INTERCORR2008_015

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Planejamento Estatístico fatorial como ferramenta para identificação de efeitos sinérgicos em uma mistura de inibidores de corrosão não tóxicos.

Glorys Villarroel de Bueno[1], Maria E S Taqueda[2], Isabel C Guedes[3]

Abstract

The addition of corrosion inhibitors is one of the protection methods to prevent corrosion in water-cooling systems. The aim of this paper is to identify possible synergic effects between four non-toxic substances tested as corrosion inhibitors for carbon steel ABNT 1005 in industrial water-cooling systems. The substances used were sodium molybdate, sodium tungstate, copper Phtalocyanine, and polyethylene and polydimethyl-siloxane modified copolymer. Open circuit potential, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy measurements were obtained following a design of experiments (DOE) in two levels, 2^4, or 16 experimental trials. The independent or entry variables were non-toxic substances concentrations and the response variable chosen was charge transference resistance, R_{tc}. The R_{tc} was estimated throughout equivalent circuit associated to impedance diagram. The interactions statistically meaningful identified in the response variable were between sodium molybdate in sodium tungstate. Therefore, the R_{tc} values obtained for sodium molybdate, sodium tungstate and his interaction was 7564 Ω cm^2, 11259 Ω cm^2 e 65373 Ω cm^2 respectively, showing that only these two substances have synergic effects when used as corrosion inhibitors.

Resumo

O uso de inibidores de corrosão é uma prática comum nos sistemas de resfriamento industrial. Visando contribuir com o meio ambiente, este trabalho tem como objetivo verificar a existência de sinergismo entre quatro substâncias de baixos índices de toxidez, como inibidores de corrosão para aço carbono ABNT 1005 em meio de águas de resfriamento industrial. As substâncias usadas foram: molibdato de sódio, Na_2MoO_4; tungstato de sódio, Na_2WO_4; ftalocianina de cobre, Ft-Cu e um copolímero de polioxialquileno e polidimetilsiloxano modificados, CPPM. As técnicas usadas foram: medidas de potencial de corrosão; impedância eletroquímica, EIS e curva de polarização anódicas e catódicas. Os ensaios foram realizados segundo um planejamento fatorial completo em dois níveis, 2^4, que resultou em 16 ensaios. As concentrações de inibidores são as variáveis independentes e a resistência à transferência de carga, R_{tc}, a dependente, que foi estimada com o uso de circuitos elétricos equivalentes associados aos diagramas de EIS. As interações estatisticamente significativas foram entre Na_2MoO_4 e Na_2WO_4. Considerando o efeito entre Na_2MoO_4 e Na_2WO_4 e a interação entre si, os resultados de R_{tc} foram 7564 Ω cm^2, 11259 Ω cm^2 e 65373

1 Engenheira Química, aluna de pós-graduação EPUSP.
2 Doutora, Docente Dep. Eng. Química, EPSUP
3 Doutora, Docente Dep. Eng. Química, EPUSP

Ω cm^2 respectivamente. Das quatro substâncias estudadas, Na_2MoO_4 e Na_2WO_4 apresentaram efeitos sinérgicos como inibidores de corrosão.

Palavras-chave: aço carbono, água de refrigeração, inibidores de corrosão, planejamento estatístico, efeitos sinérgicos.

1. Introdução

Nos sistemas de água de resfriamento industrial é comum o uso de substâncias específicas que ajam como inibidores de corrosão para evitar o desgaste do material e alguns efeitos prejudiciais indesejáveis nas condições de operação. Até a década de 1980, dentre as substâncias usadas para a inibição da corrosão destacam-se àquelas formadas por sais de cromatos, (cromo hexavalente), devido a sua excelente relação custo / beneficio, para diferentes substratos metálicos e em diferentes meios aquosos. No entanto, em virtude da sua elevada toxidez, o uso destes compostos vem sendo cada vez mais restrito pelas legislações ambientais [1-5].

Nesta linha de pensamento, procura-se trabalhar com substâncias que reúnam características favoráveis ao meio ambiente. Assim, pode-se observar que ás substâncias escolhidas para este estudo e testadas como inibidores de corrosão foram: o molibdato de sódio; o tungstato de sódio; a ftalocianina de cobre e um copolímero de polioxialquileno e polidimetilsiloxano modificados (CPPM), com peso molecular de 17.000g.mol^{-1}. Essas substâncias apresentam baixos índices de toxidez, de bio-acumulação e, portanto são biodegradáveis. O conjunto dessas características oferece condições que permitem desenhar substâncias inibidoras de corrosão para um material metálico em um meio agressivo que sejam amigáveis com o meio ambiente, e assim trabalhar com o objetivo de minimizar os impactos negativos, principalmente se o descarte é nos mananciais [6-10].

Na prática é comum o uso de mistura de inibidores, cujo objetivo é diminuir os custos, aumentar a eficiência, além da alteração do mecanismo de atuação de inibição, isto é, a inibição tanto da reação de dissolução do metal quanto da reação de redução da espécie oxidante. Em geral são usados dois ou três componentes com diferentes características, mas que apresentem efeitos sinérgicos entre si, ou seja, as vantagens do uso de inibidores anódicas e/ou catódicos que podem ser combinadas e otimizadas para uma melhor eficiência [7, 11-14].

Em vista do exposto, este trabalho consiste em estudar e identificar os efeitos sinérgicos entre quatro substâncias de baixos índices de toxidez como inibidores de corrosão para o aço carbono ABNT 1005 em meio de água de resfriamento industrial. O estudo foi desenvolvido mediante um planejamento fatorial completo. Com este objetivo, foram aplicadas técnicas eletroquímicas de medidas do potencial de corrosão, levantamento de curvas de polarização anódicas e catódicas e obtenção dos espectros de impedância eletroquímica.

2. Parte experimental

2.1 Materiais

Para este estudo o material metálico empregado foi o aço carbono ABNT 1005. A Tabela 1 apresenta a composição química do aço.

Tabela 1

O meio corrosivo usado foi uma água que alimenta o sistema de resfriamento da empresa Oxiteno, cujo pH era de 6,9 e condutividade igual a 1100µS.cm^{-1}. A composição química da água usada neste estudo é apresentada na Tabela 2.

Tabela 2.

As substâncias testadas como inibidores de corrosão foram:

- Molibdato de sódio, $Na_2MoO_42H_20$, PA
- Tungstato de sódio, $Na_2WO_42H_20$, PA
- Ftalocianina de Cobre, Ft-Cu, com 97% de pureza
- Copolímero de polioxialquileno e polidimetilsiloxano modificados (CPPM), com peso molecular de 17.000g.mol$^{-1,}$ de nome comercial surfactante Silwet L-7220 fornecido pela empresa General silicones**.**

2.2 Metodologia

2.2.1. Planejamento estatístico fatorial

Visando estudar os principais efeitos e interações das variáveis de entrada sobre a variável de resposta, este trabalho foi desenvolvido com o uso de um planejamento fatorial completo. Para tanto, na variável resposta podem ser avaliados os efeitos sinérgicos ou não, entre as substâncias estudadas, isto é, aquelas interações positivas entre as variáveis de entrada as quais são de especial interesse quando se trabalha com mistura de substâncias como inibidores de corrosão [15-16, 21].

As características do planejamento fatorial completo usado neste trabalho foram:

- Quatro fatores ou variáveis de entrada; onde cada fator corresponde a uma das substâncias estudadas como inibidores de corrosão.
- Dois níveis: que correspondem as concentrações para cada fator. As concentrações selecionadas foram zero e a concentração máxima considerada que foi de 1,0x10^{-3}M.
- A variável de resposta foi à resistência à transferência de carga (R_{tc}). Os valores de resistência à transferência de carga foram estimados a partir dos diagramas de impedância eletroquímica que foram ajustados a um circuito elétrico equivalente.

Essa combinação de quatro variaveis em dois niveis, ou seja 2^4, resultaram em 16 ensaios experimentais. A Tabela 3 mostra as equivalências entre as concentrações das variáveis de entrada em forma codificada e em forma real.

Tabela 3.

A Tabela 4 apresenta a matriz de ensaios em ordem padrão com as variáveis de entrada codificadas e seus valores reais. É importante lembrar que os ensaios foram realizados em ordem aleatória para garantir a independência estatística, ou seja, que a ordem na qual os ensaios são realizados não influenciem nos resultados. A análise dos resultados foi realizada com o auxílio do software Minitab.

Tabela 4.

2.2.2. Procedimento experimental

As amostras de aço carbono ABNT 1005 foram cortadas em forma de disco, tratadas superficialmente com lixas de grana 320, 400, e 600, lavadas com água destilada, álcool e acetona e posteriormente secas em corrente ar quente. As amostras tratadas foram usadas como eletrodo de trabalho e foram mantidas em uma porta-eletrodo de polivinilidenodifluorado com contato interno de aço inoxidável cuja área exposta foi de 1cm^2. Os ensaios foram realizados em uma célula de quatro bocas com capacidade para 500ml. O eletrodo de referência utilizado foi de Ag/AgCl, KCl_{sat}. e como contra-eletrodo foi usado uma folha de platina com área exposta à solução de 15 cm^2. Para este estudo foi usado um Potenciostato/Galvanostato EG&G Princeton Applied Research (PAR modelo 273) interfaciado a um analisador de freqüências Solatron 1255. Todos os ensaios foram realizados a temperatura ambiente, em meio não agitado e naturalmente aerado.

Os ensaios foram iniciados com as medidas de potencial de corrosão, E_{corr}. Para tanto, as amostras foram imersas no meio corrosivo, onde o sistema evoluiu espontaneamente durante 3 horas. A seguir foram obtidos os espectros de impedância eletroquímica EIE, cuja faixa de freqüência estudada foi de 5 KHz a 20 mHz. Foram feitas dez leituras por década de freqüência e foi aplicada uma perturbação de 10 mV em torno do potencial de corrosão. As curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas foram levantadas após os ensaios de impedância eletroquímica. A faixa de potencial estudada foi de -1000 mV a +1000 mV e a velocidade de varredura de 1 mV s^{-1}.

3. Resultados

Na Tabela 5 são apresentados os resultados da variável de resposta (resistência à transferência de carga), para cada ensaio proposto no projeto fatorial completo.

Tabela 5

Realizando-se a análise estatística por meio do software Minitab dos resultados de resistência à transferência de carga, foi possível identificar os efeitos e as interações das variáveis de entrada na variável de resposta, e também estabelecer um modelo matemático/estatístico que representa a variação da resistência à transferência de carga com a concentração molar de cada uma das substâncias estudadas como inibidor de corrosão, que foram: Na_2MoO_4 (x_1); CPPM (x_2), Na_2WO_4 (x_3), Ft-Cu (x_4).

Na Tabela 6 são apresentados os resultados da análise estatística realizada com software Minitab. Observa-se os efeitos das variáveis de entrada na variável de reposta, resistência à transferência de carga; a probabilidade de cada variável de entrada ser significativa al modelo representada pela letra “p”, é importante lembrar que para a variável ser significativa, o valor de “p” deve ser muito pequeno; os coeficientes da regressão do modelo e o desvio padrão. O grau de confiança que foi assumido como 90%.

Tabela 6.

Considerando que o objetivo principal da aplicação desta ferramenta estatística foi a identificação dos possíveis efeitos sinérgicos pela mistura das substâncias estudadas na variável de resposta, todos aqueles efeitos que signifiquem aumentos na resistência à transferência de carga são de interesse. Adicionalmente, analisando os valores de nível de

significância, p, as variáveis x_1, x_3 e a relação linear entre x_1 e x_3 são significativas para o nível de significância de 0,1 ou um nível de confiança de 90%.

Na Figura 1 é apresentado o gráfico de probabilidade normal dos efeitos e as interações significativas da variável resposta. Pode-se observar que os efeitos e interações positivas e significativas correspondem as variáveis de entrada $\mathbf{x_1}$, molibdato de sódio, $\mathbf{x_3}$ tungstato de sodio e sua interação, ou seja, $\mathbf{x_1 * x_3}$, que são os pontos mais distantes do efeito zero.

Figura 1.

O modelo matemático/estatístico obtido para estimar a resistência à transferência de carga como função das variáveis: concentração do molibdato de sódio ($\mathbf{x_1}$) e tungstato de sódio ($\mathbf{x_3}$) é representado pela equação 1:

$$R_{tc} = 18898 + 21610\ x_1 + +28939\ x_3 + 16425\ x_1 x_3 \qquad (1)$$

Na Figura 2 é apresentado o valor residual (erros) vs os valores estimados da variável de resposta (R_{tc}). Pode-se observar uma distribuição aleatória, sugerindo que o modelo é razoavelmente apropriado. Assim, as variáveis $\mathbf{x_1}$, $\mathbf{x_3}$ e sua interação $\mathbf{x_1 * x_3}$, que correspondem ao molibdato de sódio, tungstato de sódio e sua interação respectivamente, resultaram nas variáveis e nas interações estatisticamente significativas da variável resposta, resistência à transferência de carga.

Figura 2.

Para validar o estudo estatístico os resultados eletroquímicos, foram analisados em detalhe. Para tanto, na Figura 3 são apresentados os diagramas de impedância eletroquímica, que mostra o efeito de cada substância como inibidor de corrosão. Nos diagramas de Nyquist observam-se arcos capacitivos crescentes segundo a seguinte ordem das substâncias W>Mo>CPPM>Ft-Cu, indicando o caráter protetor contra a corrosão das substâncias estudadas. Os diagramas de Bode apresentam valores do módulo de impedância e do ângulo de fase também crescentes na mesma ordem, confirmando o mesmo comportamento.

Figura 3.

As Figuras 4 e 5 apresentadas a seguir, são os modelos de circuito elétrico equivalente que foram usados para simular o sistema metal/meio. O circuito equivalente da Figura 4 foi usado para representar os diagramas de impedância com uma constante de tempo. Onde R_s corresponde à resistência do eletrólito, R_{tc} a resistência à transferência de carga e CPE2, elemento de fase constante que corresponde à capacitância de dupla camada da elétrica (C_{dl}).

Figura 4

O circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 5 corresponde ao mesmo sistema metal/meio na presença e ausência das substâncias estudadas como inibidor de corrosão, quando os diagramas de impedância apresentam duas constantes de tempo, sendo a primeira em freqüências intermediária relativa ao filme formado, e a segunda em baixas freqüências relativa ao processo de transferência de carga na interface metal/solução Logo, além dos elementos anteriormente descritos para o circuito elétrico da Figura 5, estão também representadas a resistência do filme (R_f) e a capacitância do filme (C_f) como elemento de fase

constante CPE-1. Os elementos de fase constante são usados em lugar da capacitância para considerar a não homogeneidade do sistema [17-18].

Figura 5

Os valores de capacitância, tanto do filme, (C_f), quanto da dupla camada elétrica, (C_{dl}), foram calculados com o auxilio da equação

$$C = y_0 (\omega_{máx})^{n-1} . \qquad (2)$$

Onde: yo = CPE-T; e n=CPE-P. Os valores de CPE-T e CPE-P, correspondem ao elemento de fase constante; $\omega_{máx}$ correspondem à freqüência no ponto de máximo valor do eixo imaginário [4, 17].

Na Tabela 7 são apresentados os resultados do potencial de corrosão e dos ajustes dos diagramas impedância da Figura 4 usando os circuitos equivalentes. Observan-se a resistência da solução (R_s), resistência do filme, (R_f) capacitância do filme, (C_f) , resistência à transferência de carga (R_{tc}), capacitância da dupla camada elétrica, (C_{dl}). Para obter esses valores, os diagramas de impedância obtidos dos ensaios do projeto fatorial completo foram ajustados ao circuito elétrico equivalente, cujo modelo é representado na Figura 5 para o diagrama que apresenta uma constante de tempo e o da Figura 6 para o diagrama com duas constantes de tempo [17, 19].

Tabela 7

Em geral os valores do potencial de corrosão aumenta em relação aquele obtido na ausência de inibidor. Os valores da resistência do eletrolito são menores na presença das substâncias que na ausença delas debido provavelmente ao aumento da condutividade do eletrólito.

Observando os parâmetros obtidos do ajuste dos diagramns de impendância verifica-se que a resistência tranferência de carga, R_{tc} aumenta na seguinte ordem W>Mo>CCPM>Ft-Cu> sem inibidor. Observa-se também que os valores de capacitância da dupla camada elétrica, C_{dl}, são menores que aqueles obtidos na ausênça de inibidor. Ambos os resultados indicam a presença de um filme protetor sob a superficie do aço ABNT 1005 que dificulta os processos de transferência de carga na interface metal/meio [3, 17, 22].

Os diagramas obtidos na presença de molibdato de sódio e do tungstato de sódio mostram a formação de duas constantes de tempo. A constante de tempo observada em freqüência intermediária deve estar relacionada com a formação de um filme na superfície do aço carbono. Para o tungstato de sódio o valor da capacitância da dupla camada elétrica foi de 185μF.cm^{-2}, no caso do molibdato, o valor é de 821μF.cm^{-2}. Sabe-se que este último valor é elevado para um filme protetor. Assim sendo, este valor deve estar relacionado com um filme de elevada porosidade, além de haver a possibilidade dos íons de molibdato estarem incorporados ao filme aumentando a sua capacitância [17,19-20].

Na Figura 6 são apresentados os diagramas de impedância dos ensaios de N°s 1, 16 e 6, que correspondem aos ensaios realizados na ausência das substâncias, na presença de todas as substâncias e na presença da mistura do molibdato de sódio com o tungstato de sódio, respectivamente. Observa-se que os arcos capacitivos dos diagramas de Nyquist são de

diâmetros maiores na presença da mistura de molibdato com tungstato do que na presença de todas as substâncias estudadas.

Figura 6.

Na Tabela 8 são apresentados os valores de potencial de corrosão, E_{corr} e os parâmetros obtidos do ajuste dos diagramas de impedância da Figura 7. Os valores de E_{corr} são maiores que aquele obtido na ausência de inibidor. Os valores de R_{tc} são maiores no caso da presença de mistura de molibdato com tungstato mostrando que há efeito sinérgico entre elas. Portanto, a mistura dessas substâncias fornece uma proteção contra a corrosão que é superior a proteção quando as substâncias são usadas individualmente ou ainda quando usados com as demais substâncias estudadas neste trabalho. Portanto, pode-se concluir que a mistura de molibdato com tungstato possuem efeito sinérgico entre si.

Tabela 8.

4. Conclusões

Do estudo com o planejamento estatístico fatorial completo, onde foram envolvidas as quatro substâncias testadas como inibidores de corrosão para o aço carbono ABNT 1005 em meio da uma água de resfriamento industrial podem ser extraídas as seguintes conclusões:

- As quatro substâncias agem como inibidores de corrosão, sendo o efeito protetor contra a corrosão com eficiência que segue a seguinte ordem: W>Mo>CCPM>Ft-Cu.

- O estudo com o planejamento estatístico fatorial completo mostrou que para a concentração de $1{,}0 \times 10^{-3}$M de molibdato de sódio e de tungstato de sódio, os valores da resistência a transferência de carga, R_{tc} da mistura, são maiores que a soma daqueles obtidos individualmente. Portanto, há efeito sinérgico positivo entre molibdato de sódio e tungstato do sódio nas condições em que foram estudadas.

Os resultados obtidos mostram a importância do uso da ferramenta estatística quando se deseja trabalhar com projeto de mistura.

O valor do potencial de corrosão obtido com a mistura de tungstato de sódio com molibdato de sódio foi deslocado 598 mV no sentido anódico, indicando que essa mistura deve agir como formulação de inibidor anódico.

As técnicas usadas neste estudo apresentam concordância entre si.

TABELAS

C (%)	Mn (%)	Al (%)	P (%)	S (%)	Cr (%)	Ni (%)	Fe (%)
0,05	0,3	0,05	0,016	0,011	0,010	0,002	99,42

Tabela 1. Composição do Aço Carbono ABNT 1005.

Ion	Ca^{+2}	Fe^{+2}	Si	Cloro total	Cloro livre	Cl^{-}	Dureza total (Ca^{+2}, Mg^{+2})	Sólidos suspensos	Alcalinidade (KOH)
ppm	125	1,20	11,3	3,0	1,0	326	175	52,5	90

Tabela 2. Composição química da água do sistema de resfriamento usado neste estudo.

Variável de entrada codificada	**Variável real Concentração / M**
1	0
+1	$1,0x10^{-3}$

Tabela 3. Equivalência entre o valor codificado e o valor real das variáveis de entrada do planejamento fatorial completo.

Ordem		Variáveis de entrada codificadas				Variáveis de entrada com valor real / Concentração molar			
Padrão	**Exec**	**Na_2MoO_4**	**CPPM**	**Na_2WO_4**	**Ft-Cu**	**Na_2MoO_4**	**CPPM**	**Na_2WO_4**	**Ft-Cu**
1	12	-1	-1	-1	-1	0	0	0	0
2	9	1	-1	-1	-1	$1,0x10^{-3}$	0	0	0
3	3	-1	1	-1	-1	0	$1,0x10^{-3}$	0	0
4	16	1	1	-1	-1	$1,0x10^{-3}$	$1,0x10^{-3}$	0	0
5	13	-1	-1	1	-1	0	0	$1.0x10^{-3}$	0
6	2	1	-1	1	-1	$1,0x10^{-3}$	0	$1.0x10^{-3}$	0
7	4	-1	1	1	-1	0	$1,0x10^{-3}$	$1.0x10^{-3}$	0
8	8	1	1	1	-1	$1,0x10^{-3}$	$1,0x10^{-3}$	$1.0x10^{-3}$	0
9	6	-1	-1	-1	1	0	0	0	$1,0x10^{-3}$
10	7	1	-1	-1	1	$1,0x10^{-3}$	0	0	$1,0x10^{-3}$
11	1	-1	1	-1	1	0	$1,0x10^{-3}$	0	$1,0x10^{-3}$
12	11	1	1	-1	1	$1,0x10^{-3}$	$1,0x10^{-3}$	0	$1,0x10^{-3}$
13	5	-1	-1	1	1	0	0	$1,0x10^{-3}$	$1,0x10^{-3}$
14	10	1	-1	1	1	$1,0x10^{-3}$	0	$1,0x10^{-3}$	$1,0x10^{-3}$
15	14	-1	1	1	1	0	$1,0x10^{-3}$	$1,0x10^{-3}$	$1,0x10^{-3}$
16	15	1	1	1	1	$1,0x10^{-3}$	$1,0x10^{-3}$	$1,0x10^{-3}$	$1,0x10^{-3}$

Tabela 4. Matriz de ensaios do projeto fatorial completo em ordem padrão.

Variáveis de entrada codificadas					Variável de resposta
Padrão	**Na_2MoO4**	**CPPM**	**Na_2WO4**	**Ft-Cu**	**R_{tc} ($\Omega.cm^2$)**
1	-1	-1	-1	-1	1132
2	1	-1	-1	-1	7564
3	-1	1	-1	-1	2339
4	1	1	-1	-1	6107
5	-1	-1	1	-1	11259
6	1	-1	1	-1	65673
7	-1	1	1	-1	13366
8	1	1	1	-1	84176
9	-1	-1	-1	1	1580
10	1	-1	-1	1	11011
11	-1	1	-1	1	2300
12	1	1	-1	1	3393
13	-1	-1	1	1	22331
14	1	-1	1	1	33576
15	-1	1	1	1	10439
16	1	1	1	1	26422

Tabela 5. Matriz de ensaios experimentais para as variáveis de entrada codificadas, (concentração molar das substâncias) e variável resposta, R_{tc}.

Variável Entrada	Efeitos	Probabilidade (p)	Coeficiente do modelo	Desvio padrão
Termo constante	18898	0,002	18898	6,14
MnO4 (x1)	21610	0,017	10805	3,51
CPPM (x2)	-660	0,919	-330	-0,11
WO4 (x3)	28939	0,005	14470	4,70
Ft-Cu (x4)	-10033	0,164	-5016	-1,63
MnO4*CPPM (x1*x2)	1304	0,841	652	0,21
MnO4*WO4 (x1*x3)	16429	0,0044	8214	2,67
MnO4*CPPM (x1*x4)	-12171	0,105	-6086	-1,98
CPPM*WO4 (x2*x3)	1126	0,862	563	0,18
CPPM*Ft-Cu (x2*x4)	-5825	0,387	-2913	-0,95
WO4*Ft-Cu (x3*x4)	-10319	0,154	-5159	-1,68

Coeficiente de determinação R^2=73,7%

Tabela 6. Resultados da análise estatística usando o software Mintab, que mostra os valores dos efeitos individuais e as interações da variável resposta, resistência à transferência de carga, Rtc.

	E_{corr} / mV	R_s / Ω cm^2	R_f / Ω cm^2	C_f / µF.cm^2	R_{tc} / Ω cm^2	C_{dl} / µF.cm^2
Sem inibidor (1)	-750	369	-	-	$1,1x10^3$	1047
Ftalocianina de cobre (9)	-669	183	-	-	$1,6x10^3$	559
CCPM (3)	-664	238	-	-	$2,3x10^3$	298
Molibdato de sódio (2)	-698	118	209	821	$7,6x10^3$	390
Tungstato de sódio (5)	-280	134	280	185	$1,3x10^4$	306

Tabela 7. Resultados de E_{corr} e parâmetros obtidos a partir do ajuste dos resultados de impedância com e sem as substâncias testadas como inibidores de corrosão

	E_{corr} (mV)	R_s Ω cm^2	R_{tc} Ω cm^2	C_{dl} µF.cm^2
Sem inibidor (1)	-750	369	1,1x10^3	1047
Todas as substâncias (16)	-283	277	2,7x10^4	477
Tungstato e Molibdato (6)	-152	198	6,6x10^4	271

Tabela 8. Resultados de E_{corr} e parâmetros do ajuste dos resulltados de EIS. 1) sem inibidor; 16) em presença de todas as substâncias e 6) na presença de Na_2MoO_4 e Na_2WO_4

FIGURAS

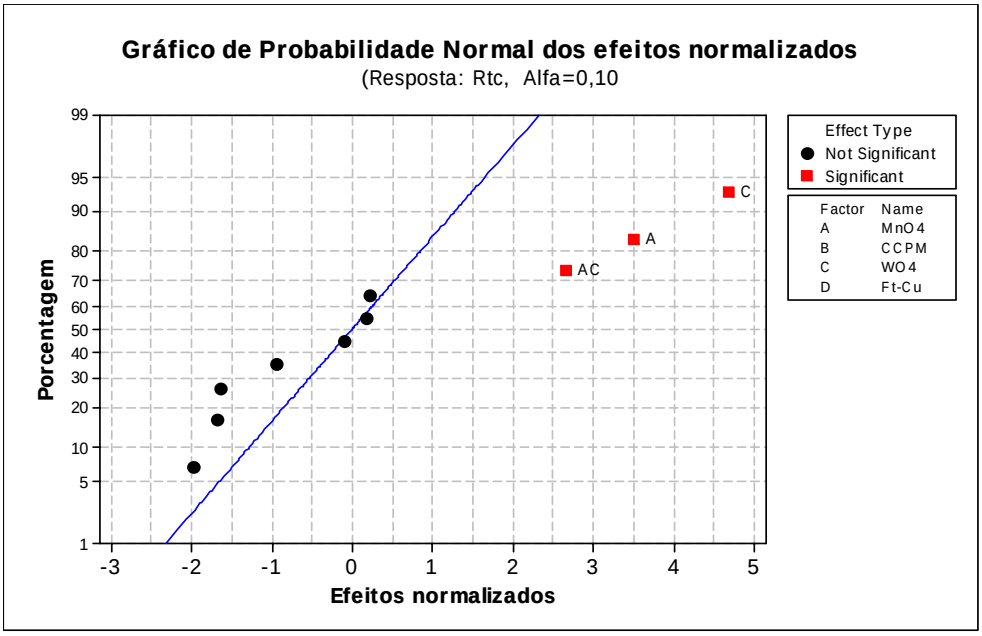


Figura 1. Gráfico de probabilidade normal para os efeitos das variáveis de entrada para cada substância estudada como inibidor de corrosão, destacando as variáveis de entrada com maior efeito de resposta, Rtc.

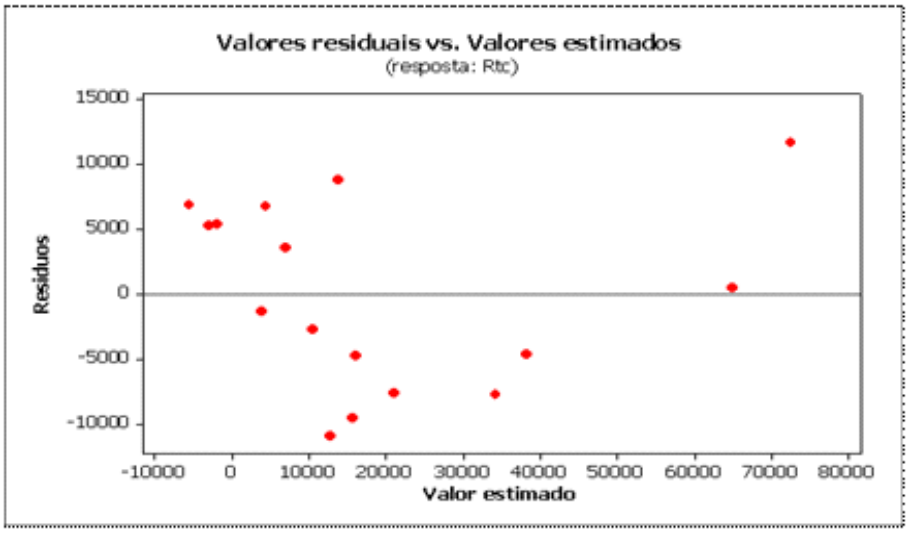
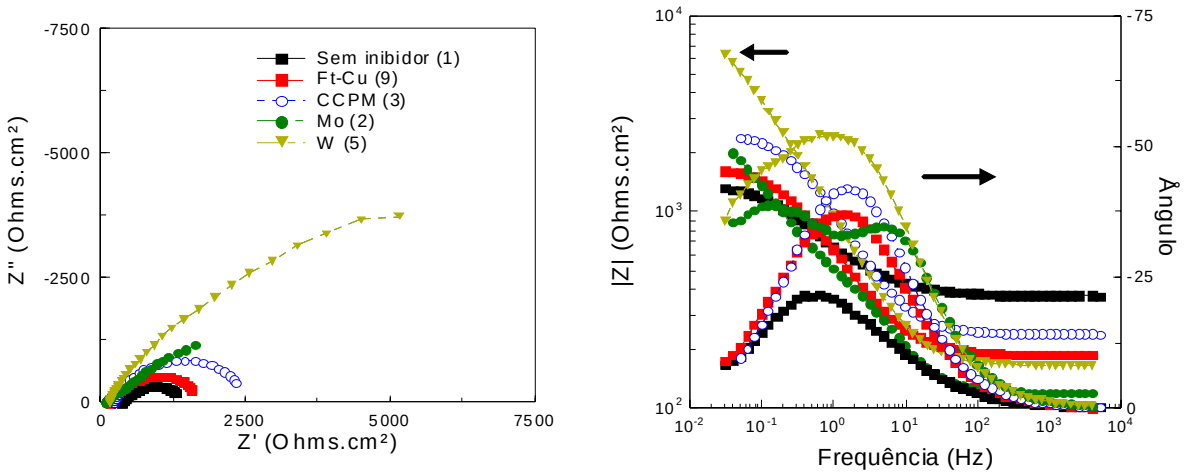


Figura 2. Gráfico dos resíduos vs valores estimados da variável de resposta, (R_{tc}).



(a) (b)

Figura 3. Diagramas de Nyquist (a) e Diagramas de Bode (b) dos ensaios na presença e na asusência das substâncias testadas individualmente como inibidores de corrosão.

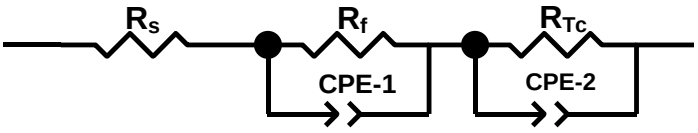


Figura 4. Circuito elétrico equivalente proposto para ajuste dos resultados de impedância obtidos para o aço carbono ABNT 1005 em água de resfriamento industrial na ausência e na presença de inibidor de corrosão.

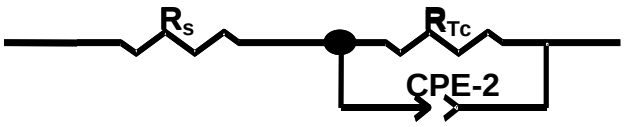
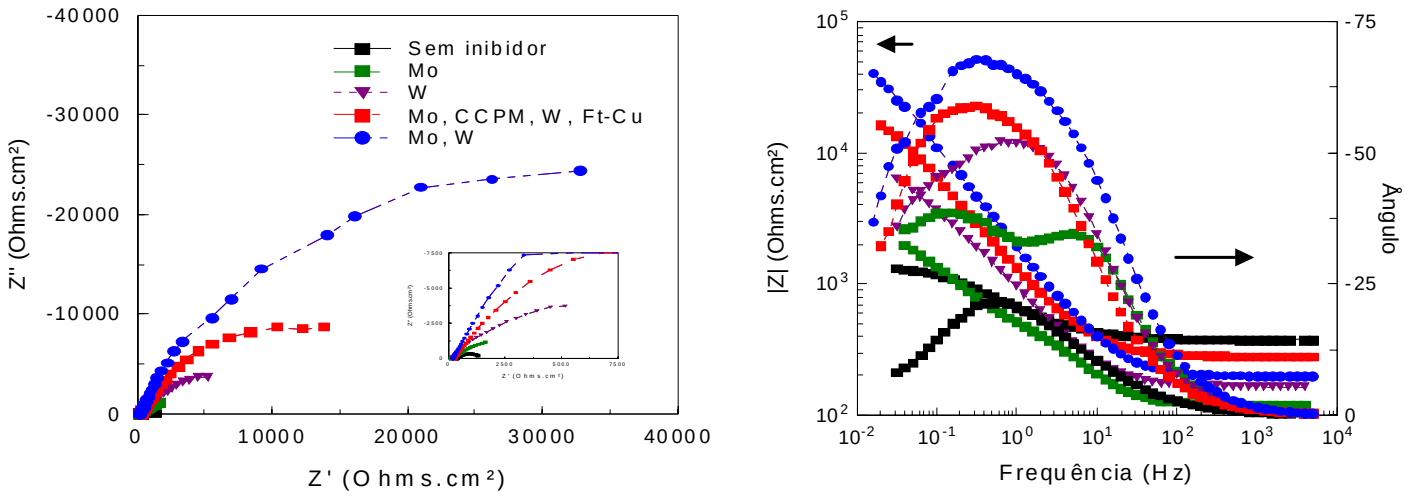


Figura 5. Circuito elétrico equivalente proposto para ajuste dos resultados cujos diagramas apresentaram-se com duas constantes de tempo.



(a) (b)

Figura 6. Diagrama de Nyquist, (b) Diagrama de Bode mostrando o efeito sinérgico entre o molibdato de sódio e o tungstato de sódio.

Referências bibliográficas

(1) VUKASOVICH, M.S, ROBITAILLE, D.R. Corrosion Inhibition by Sodium Molybdate. **Journal of less common Metals**. v. 54 p. 437-448, 1977.

(2) FARR J.P.G and SAREMI M. Molybdate in aqueous corrosion Inhibition. Effects of Molybdate on the potentiodynamic behavior of steel and some other metals, **Surface technology**, vol.19, pp.37-144, 1983.

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

(4) SCHAFTINGHEN T. LE PEN C. TERRYN H. HORZENBERGER F. Investigation of the barrier properties of silanos on cold rolled Steel. **Electrochimica Act**, v. 49, pp.2997-3004, 2004.

(5) SHIBLI S.M.A., KUMARY V. ANITA, Inhibitive effect of calcium gluconate and sodium molybdate on carbon steels, **Anti-corrosion Methods and Materials**, Vol. 51, n.4 pp. 277-281, 2004.

(6) SASTRI V. S, **Corrosion Inhibitors, Principles and Applications**, John Wiley and Songs Ltd, cap. 3, 6 e 8. 2001.

(7) DIAMATINO, T.V.; GUILHERMINO L.; ALMEIDA, E.; SOARES M.V.M.; Toxicity of Sodium Molybdate and Sodium Dichromate To Daphnia magna Straus Evaluated in Acute, Chronic, and Acetylcholinestarase Inhibition Tests. **Ecotoxicology and Environmental Safety** v. 45, p. 253-259, 2000.

(8) KOUTSISPYROS, A., BRAIDA W. CHRISTODULATOS C., DERMATAS D, STRIGUL N. A Review of Tungsten: From environmental obscurity to scrutiny, **Journal of Hazardous Materials** vol. 135 pp.-1-10, 2006.

(9) SOUZA P**. Estudo comparativo de tensoativos a base de organo–silanos como inibidores de corrosão para o Aço ABNT 1005 em meio de HCL 2M,** 2005, 95p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Univerdsidade de São Paulo. São Paulo, 2005.

(10) ULLMANNS's ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMESTRY, Vol. A20, VCH Publishers Inc, pp. 213-236, 1992.

(11) SAJI V.S., SHIBLI S.M.A., Synergistic inhibition of carbon steel corrosion by sodium tungstate and sodium silicate in neutral aqueous media, Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 49 No. 6 pp.4323-446, 2002.

(12) KUZNETSOV, YURII I, Physicochemical aspects of metal corrosion inhibition in aqueous solutions, **Russian Chemical Reviews**, vol 73 pp75-78, 2004.

(13) LAHODNY-SARC E KAPOR F.; Corrosion inhibition of carbon steel in the near neutral media by blends of tannin and calcium gluconate **Materials and Corrosion**, v 53, p. 264-268, 2002.

(14) SAJI V.S., SHIBLI S.M.A., Synergistic inhibition of carbon steel corrosion by sodium tungstate and sodium silicate in neutral aqueous media, Anti-Corrosion Methods and Materials, Vol. 49 No. 6 pp.4323-446, 2002.

(15) BRASIL J. L. C; VAGHETTI J. C. P; ROYER B; DOS SANTOS JR. A; SIMON N. M; PAVAN F. A; DIAS S. L. P; LIMA E. C; Planejamento estatístico de experimentos como uma ferramenta para otimização das condições de biossorção de Cu(II) em batelada utilizando-se casca de nozes pecã como biossorvente ; **Química. Nova,** vol.30 no. 03 2007.

(16) BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters**. New York: John Willey, 1978.

(17) MARIN-CRUZ L, CABRERA-SIERRA, R., PECH-CANUL, M.A., GONZALES, I., EIS study on corrosion and scales processes and their inhibition in cooling system media, **Electrochimica Acta**, Vol, 51 No. 8-9, pp-1847-1854, 2004.

(18) BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating under paint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, n.7/8, p. 1073-1082, 1996.
(19) SAREMI M, DEHGHANIAM, MOHAMMADI M. SABET. The effect of Molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulates cooling water. **Corrosion Science**, v. 48, p.1404-1412. 2006.
(20) DONG-JIN CHOI, SEUNG-JAE YOU AND JUNG-GU KIM, Development of an environmentally safe corrosion, scale, and microorganism inhibitor for open recirculating cooling systems, **Materials Science and Engineering: A,** vol. 335, pp 228-236, 2002.
(21) AOKI, I.V. GUEDES, I.C., TAQUEDA, M.E.S., Polarization Curves and Experiment Design as Tools in The Search of Optimized inhibitors Misture Formulation for HSLA Steel in Hydrochloric Acid. **Materials Science Forum**, V. 289-292, pp. 1237-1244.1998.
(22) AOKI, I.V, GUEDES, I.C., MARANHÃO, S.L.A. Copper Phthalocyanine as corrosion inhibitor for ASTM A606-4 steel in 16% hydrochloric acid**. Journal of Applied Electrochemistry**, v32, pp915-919, 2002.