INTERCORR2008_075

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).

Efeito sinergístico entre o molibdato e a cisteína na inibição da corrosão do zinco em meio de cloreto.

Regilany Paulo Colares[1], Régis Lopes Melo[2], Roger Almeida Gomes[3], Adriana Nunes Correia[4], Pedro de Lima- Neto[5].

Abstract

The present work aims to study the individual and sinergic effects between the molybdate and the cysteine in the corrosion of the zinc in middle of chloride. Aqueous solutions of 10^{-1} mol.dm^{-3} NaCl were used with the concentrations 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} and 10^{-4} mol.dm^{-3} molybdate, fastening the concentration in 10^{-2} mol dm^{-3} cysteine. The efficiency of these regarding the corrosion of Zn was evaluated by testing linear potenciodinamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy techniques. The characterization of the surface of Zn after the rehearsals was made by SEM and EDX. The electrochemical rehearsals showed that this happens the sinergistic effect, which increases the inhibition of the corrosion of Zn. To the characterization of the surface of Zn after the immersion, it was possible to observe that the presence of the cysteine increases the formation speed of the molybdate film, occouring their formation in the first hours of immersion. It was possible to observe although those films are uniform and homogeneous.

Keywords: corrosion, sinergistic effect, inhibitors, amino acids.

Resumo

O presente trabalho objetiva estudar o efeito individual e sinérgico entre o molibdato e a cisteína na corrosão do zinco em meio de cloreto. Foram utilizadas soluções aquosas de NaCl 10^{-1} mol.dm^{-3} com as concentrações 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} e 10^{-4} mol dm^{-3} de molibdato, fixando a concentração de cisteína em 10^{-2} mol dm^{-3}. A eficiência destes com relação à corrosão do Zn foi avaliada empregando-se curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. A caracterização da superfície do Zn após os ensaios foi feita por MEV e EDX. Os ensaios eletroquímicos mostraram que ocorre o efeito sinergístico, o que aumenta a inibição da corrosão do Zn. Pela caracterização da superfície do Zn após a imersão, foi possível observar que a presença da cisteína aumenta a velocidade de formação do filme de molibdato, ocorrendo à formação do mesmo nas primeiras horas de imersão. Foi possível observar ainda que esses filmes são uniformes e homogêneos.

Palavras-chave: corrosão, efeito sinergístico, inibidores, aminoácidos**.**

[1] Doutoranda, Química Industrial – Universidade Federal do Ceará.
[2] Mestrando, Químico – Universidade Federal do Ceará.
[3] Mestrando, Químico Industrial - Universidade Federal do Ceará.
[4] Doutora, Química Industrial - Universidade Federal do Ceará.
[5] Doutor, Químico - Universidade Federal do Ceará.

1. Introdução

A corrosão é um permanente desafio ao homem, pois quanto mais a ciência cria e evolui, mais ela encontra espaço e maneiras de se fazer presente. Assim, existe uma busca permanente de materiais que possam minimizar ou inibir futuros processos corrosivos. Os cromatos são amplamente utilizados como camadas de conversão e inibidores de corrosão[(1)]. No entanto, são altamente tóxicos e carcinogênicos[(2)], o que tem levado pesquisadores a desenvolver formulações inibidoras que estejam centradas no futuro ao ser compatível com os segmentos industriais, com o homem, com o meio ambiente e que sejam de baixos custos. Dentre estes, molibdato e cisteína surgem como potenciais candidatos por apresentarem propriedades inibidoras e serem atóxicos. Por outro lado, existem poucas informações da proteção destes íons como inibidores. Deste modo, este trabalho tem como objetivo estudar o efeito individual e sinérgico entre o molibdato e a cisteína na corrosão do zinco em meio de cloreto.

2. Procedimento Experimental

2.1. Soluções

Foram utilizadas soluções aquosas preparadas com reagentes de pureza analítica de NaCl 10^{-1} mol dm^{-3} com as concentrações 10^{-1}, 10^{-2}, 10^{-3} e 10^{-4} mol.dm^{-3} de molibdato (Na_2MoO_4), fixando a concentração de cisteína em 10^{-2} mol.dm^{-3}. Todas as soluções tiveram o pH ajustado com HCl (P.A) para 2,3. A água utilizada no preparo das soluções foi previamente destilada e purificada por sistema de Milli-Q.

2.2. Eletrodos

Foram confeccionados eletrodos de trabalho a partir do embutimento de cilindros de Zn (99,9%) em resina epóxi, expondo uma face circular de aproximadamente 1,13 cm^2 para os ensaios de curvas de Polarização Linear Potenciodinâmicas (PLP) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).
Todos os eletrodos foram polidos com lixas de granulometria de 400 e 600, lavados com álcool etílico, com água destilada e secos antes dos ensaios.

2.3. Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP)

As curvas de polarização linear potenciodinâmica do eletrodo de Zn foram obtidas na presença e na ausência dos ânions, a temperatura ambiente e a 1 $mV \cdot s^{-1}$, utilizando um potenciostato/galvonostato AUTOLAB modelo PGSTAT 30 acoplado a um computador e controlado pelo programa GPES 4 para aquisição e tratamento dos dados.

2.4. Espectroscopia de Impedância eletroquímica (EIE)

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi utilizada com o objetivo de estudar a influência de cada inibidor e do efeito cinergístico sobre a resistência à polarização da superfície de Zn exposta aos diferentes meios. Para a obtenção dos espectros de impedância foi utilizado um potenciostato/galvanostato PGSTAT30, da Autolab, através da interface USB – IF030 e do programa FRA.EXE. A freqüência foi variada entre 40 kHz e 6,0 mHz. Os espectros de impedância foram obtidos no potencial de circuito aberto sobrepondo a este uma perturbação senoidal de amplitude igual a 0,01 V.

2.4. Caracterização Morfológica dos Revestimentos

A morfologia superficial dos revestimentos, foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) utilizando microscópio PHILIPS modelo XL-30. As micrografias superficiais foram feitas sem que as amostras sofressem qualquer tipo de tratamento anterior como polimento ou ataque químico superficial.

2.5. Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)

A composição química das ligas foi determinada através de energia dispersiva de raios-X (EDX) utilizando um microanalisador de raios X acoplado ao MEV. Esta análise foi feita numa área correspondente a uma ampliação de 100 vezes.

3. Resultados e Discussão

3.1. Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP)

Para estudar o processo de corrosão do zinco imerso nos diferentes meios estudados foram obtidas curvas de PLP. A Figura 1 mostra as curvas de PLP do eletrodo de Zn imerso na solução de NaCl 0,1 $mol \cdot dm^{-3}$ aerada na presença e na ausência dos inibidores em diferentes concentrações e misturas.

A Figura 1 mostra às curvas de polarização para o Zn imerso na ausência e na presença dos diferentes inibidores. Como pode ser visto, a presença da cisteína pouco influenciou no deslocamento do Potencial de Corrosão (Ecorr), sendo as curvas semelhantes as do Zn obtidas na ausência do inibidor. No entanto, os valores de corrente catódica e anódica apresentaram-se menores em relação ao branco. O molibdato diferentemente da cisteína influenciou no processo de corrosão do Zn, resutando no deslocamento do Ecorr para valores mais nobres. Em adicional, a Figura mostra que o molibdato juntamente com a cisteína promove um efeito sinergístico de inibição da corrosão Zn, apresentando o maior Ecorr e menores valores de densidade de corrente anódica.

Pode ser observado que a adição dos inibidores suprimiu tanto o processo catódico como anódico do Zn. O Ecorr desloca-se para valores mais nobres com o aumento da concentração de molibdato, Figura 2. Destacando ainda, que foi observada uma maior eficiência de proteção no processo anódico do Zn para as amostras imersas nas soluções de molibdato, 10^{-1} $mol.dm^{-3}$ e 10^{-2} $mol.dm^{-3}$. Aramaki (1), em estudos envolvendo diversos ânions como inibidores para eletrodos de Zn, também verificou que íons molibdatos deslocam o Ecorr do Zn e que o aumento da concentração de molibdato no sistema estimula o processo catódico atribuído à redução de molibdato no eletrodo.

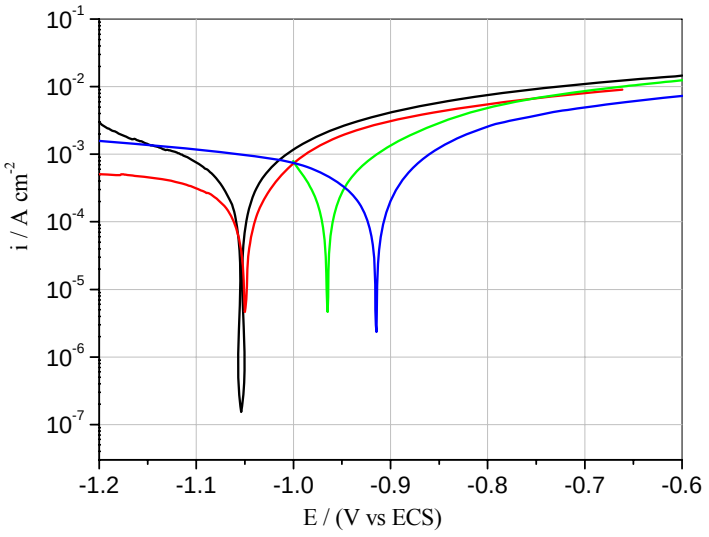


Figura 1. Curva de Polarização Potenciodinâmica do eletrodo de zinco imerso nas soluções de NaCl 10^{-1} mol·dm^{-3}, contendo diferentes inibidores, onde (□) 0; (□) Cisteína 10^{-2} mol dm^{-3}; (□) Molibdato 10^{-1} mol dm^{-3}; (□) Molibdato 10^{-1} mol dm^{-3} + Cisteína 10^{-2} mol·dm^{-3}.

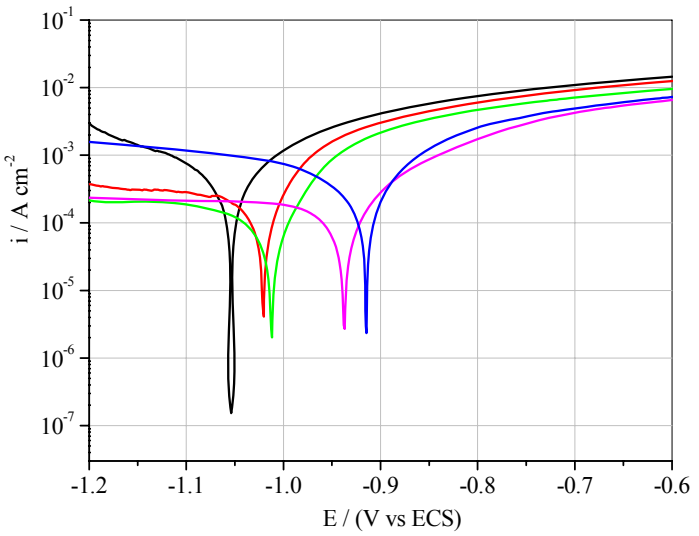


Figura 2. Curva de Polarização Potenciodinâmica do eletrodo de Zn imerso nas soluções de NaCl 10^{-1} mol·dm^{-3}, contendo diferentes concentrações de molibdato com cisteína 10^{-2} mol dm^{-3}; onde (□) 0; (□) 10^{-4} mol dm^{-3}; (□) 10^{-3} mol·dm^{-3}; (□) 10^{-2} mol dm^{-3}; (□) 10^{-1} mol dm^{-3}.

Uma vez que a concentração de cisteína foi mantida constante, 10^{-2} mol dm^{-3} e considerando as concentrações de molibdato estudadas neste trabalho; observa-se que a 0,1 mol dm^{-3} é a concentração que apresenta um maior efeito sinergístico na inibição do processo de corrosão do Zn. Assim, esta concentração foi a escolhida para os demais ensaios.

3.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A Figura 3 mostra os resultados de impedância sob a forma de gráficos de Nyquist para o Zn exposto à solução de NaCl, na ausência e na presença de molibdato 10^{-1} mol dm^{-3}; cisteína 10^{-2} mol $dm^{-3,}$ bem como a mistura entre eles, objetivando avaliar o desempenho de cada inibidor e o efeito sinérgico.

As amostras imersas na ausência de inibidor e na presença de cisteína apresentaram somente um arco capacitivo em altas freqüências. Entretanto, aquelas imersas nas soluções contendo molibdato apresentaram dois arcos capacitivos, sendo que o primeiro arco pode estar associado ao processo de transferência de carga referente à formação do filme protetor sobre a superfície do metal, enquanto que o segundo arco pode sugerir um processo no filme formado. De acordo com o texto apresentado, ocorre o efeito sinérgico entre o molibdato e a cisteína, uma vez que, os dois processos, caracterizados pela presença de dois arcos capacitivos, foram deslocados para valores mais elevados.

Quando o arco capacitivo intercepta o eixo da parte real da impedância (Z_{Re}) a um ângulo de 90º, o valor da impedância nas intersecções fornecem, respectivamente, a resistência da solução entre os eletrodos de trabalho e auxiliar (R_s - intersecção em altas freqüências) e o valor da resistência a polarização (Rs + Rt = Rp - intersecção em baixas freqüências). O diâmetro do arco = [Rp – Rs] = Rt, em que Rp é a resistência à polarização e Rt é a resitência de transferência de carga (resistência equivalente de todas as contribuições ôhmicas que ocorrem na interface eletrodo / solução). Sendo assim, quanto maior o diâmetro do arco capacitivo, maior a resistência à corrosão (3, 4).

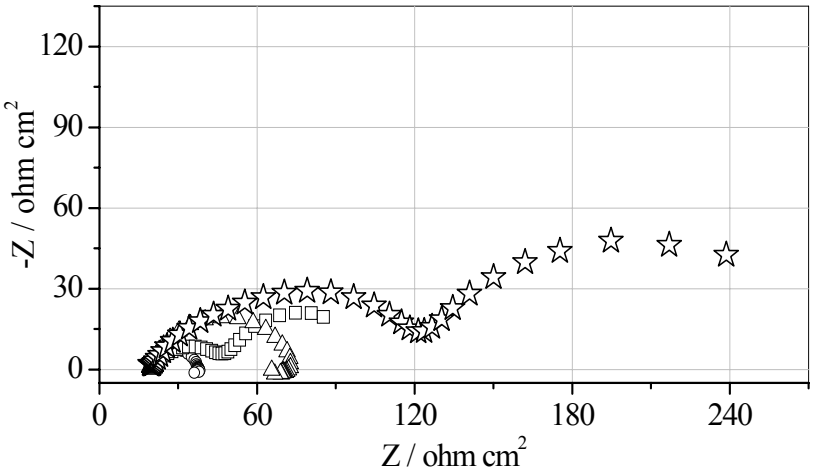


Figura 3. Diagramas de Nyquist para o zinco imerso nas soluções de NaCl 10^{-1} mol·dm^{-3}, contendo diferentes inibidores, onde (–) 0; (8) Cisteína 10^{-2} mol dm^{-3}; (□) Molibdato 10^{-1} mol dm^{-3}; (ψ) Molibdato 10^{-1} mol dm^{-3} + Cisteína 10^{-2} mol·dm^{-3}.

A resistência de transferência de carga (R_t) está relacionada com o desempenho dos compostos como inibidores do processo corrosivo do zinco, enquanto que, a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) fornece indícios do fluxo de carga na interface eletrodo / solução. Os valores de capacitância foram obtidos por meio da seguinte equação:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi R_t f} \qquad (1)$$

em que, C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica, Rt é a resistência de transferência de carga e f é a freqüência do ponto de máximo do arco capacitivo.

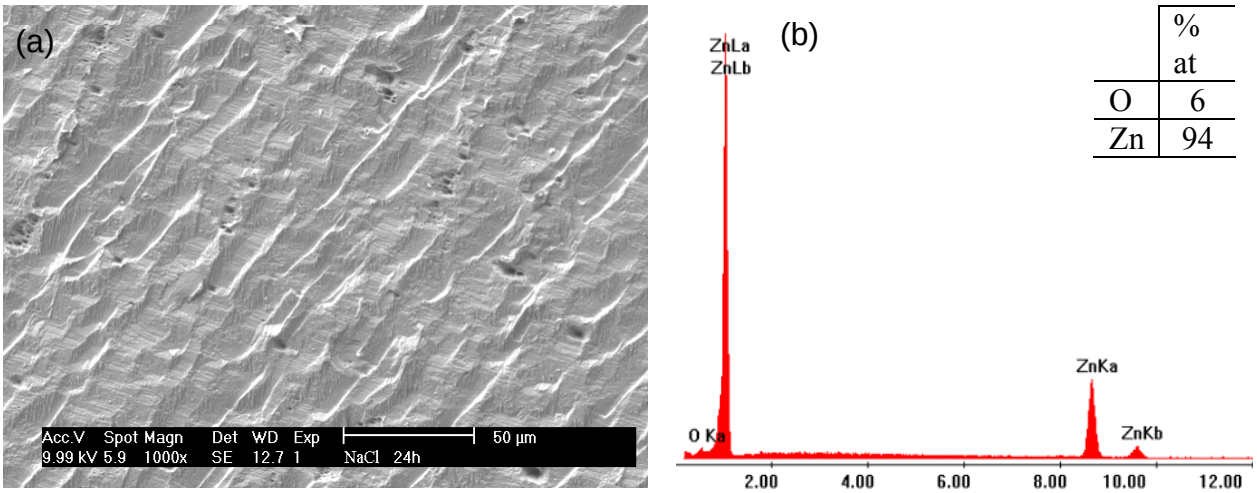
A Tabela 1 mostra os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos diagramas de Nyquist. Pode-se observar por meio dos valores de resistência de transferência de carga a existência do fenômeno sinergístico entre a cisteína e o molibdato, uma vez que, o Zn imerso nesta solução obteve uma resistência de transferência de carga superior ao Zn imerso nas soluções contendo somente cisteína e molibdato, mostrando assim, uma evolução no desempenho da inibição à corrosão destes compostos quando utilizados juntos em solução.

Tabela 1. Parâmetros eletroquímicos obtidos dos diagramas de Nyquist.

Compostos	E / V	Rt / Ω cm^2	C_{dl} / F cm^{-2}
NaCl	-1,02	57,8	1,29 e-5
Mo-1	-1,015	67,9	8,3 e-5
Cis-2	-1,03	92,7	4,05 e-5
Mo-1 +Cis-2	-0,998	158,1	1,19 e-4

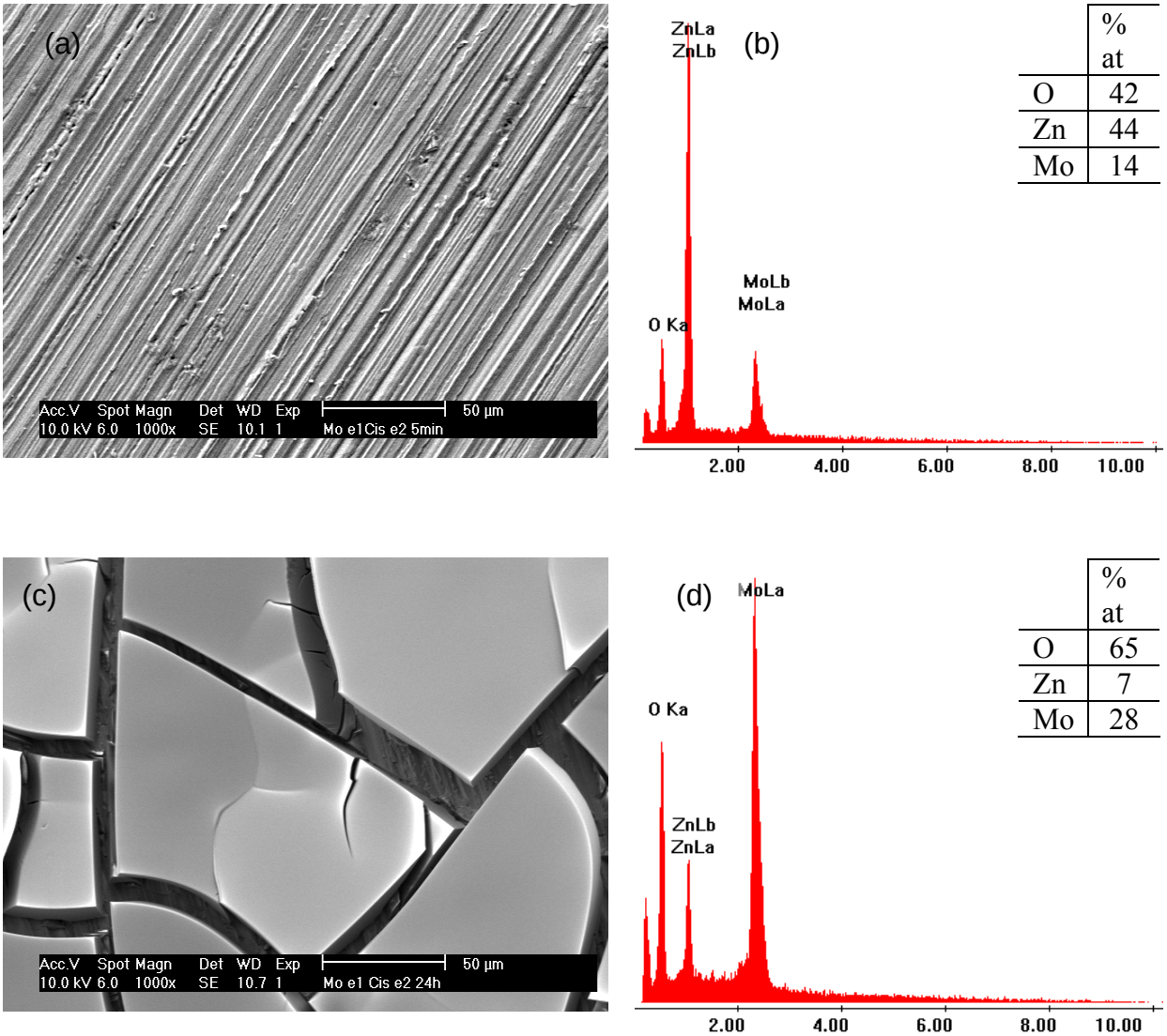
3.3. Análise morfológica

A Figura 4 mostra a micrografia obtida por MEV e o espectro de EDX correspondente a superfície do Zn após 24 horas de imersão na solução de NaCl 0,1 mol dm^{-3}. A Figura 5 apresenta as micrografias obtidas por MEV e os espectros de EDX correspondentes da superfície do Zn após 5 minutos e após 24 horas de imersão na solução de Molibdato 10^{-1} mol dm^{-3}.+ Cisteína 10^{-2} mol dm^{-3}.A micrografia da amostra imersa em solução de NaCl sem inibidor (Figura 4) revela um produto de corrosão granular distribuído na superfície do zinco. Os elementos Zn e O foram detectados pela análise de EDX. Em todos os casos estudados o sinal de Zn foi atribuído ao substrato e aos possíveis filmes e/ou produtos de corrosão formados. Observando a Figura 5 verifica-se que o filme formado na superfície do Zn forma-se rapidamente, em 5 minutos, e o mesmo mostra uma tendência a aumentar com o aumento do tempo de imersão, o que pode ser comprovado pelo aumento no percentual de Molibdênio no filme obtido por EDX. Adicionalmente verifica-se o aumento do teor de oxigênio no filme formado com o tempo de imersão, no entanto de acordo com a literatura, óxidos e hidróxidos de Zn são filmes solúveis em meios contendo íons cloreto, ou seja, não caracterizam a corrosão do substrato(Zn)[2].



	% at
O	6
Zn	94

Figura 4. (a) Micrografias obtidas por MEV e (b) Espectro de EDX da superfície do Zn exposta por 24 horas à solução de NaCl 0,1 mol dm^{-3}.



	% at
O	42
Zn	44
Mo	14

	% at
O	65
Zn	7
Mo	28

Figura 5. (a) e (c) Micrografias obtidas por MEV. da superfície do Zn exposta por 5 min e por 24 horas à solução de Mo^{-1} + Cis^{-2}; (b) e (d) Espectros de EDX da superfície do Zn exposta por 5 min e por 24 horas à solução de Mo^{-1} + Cis^{-2}.

4. Conclusões

Os ensaios eletroquímicos mostraram que ocorre o efeito sinergístico entre o molibdato e a cisteína, o que aumenta a inibição da corrosão do zinco. Pela caracterização da superfície do zinco após a imersão, foi possível observar que a presença da cisteína aumenta a velocidade de formação do filme de molibdato, ocorrendo à formação do mesmo nas primeiras horas de imersão. Foi possível observar ainda que esses filmes são uniformes e homogêneos.

5. Referências bibliográficas

(1) K. ARAMAKI, The inhibition effects of chromate-free, anion inhibitors on corrosion of zinc in aerated 0.5M NaCl.***Corrosion Science,*** v. 43, p. 591-604, 2001.

(2) BASTOS, A.C.; FERREIRA, M.G.S.; SIMÕES, A.M, Comparative electrochemical studies of zinc chromate and zinc phosphate as corrosion inhibitors for zinc. ***Progress in Organic Coattings,*** v. 52, p. 339-350, 2005.

(3) NAVARRO-LABOULAIS, J.; TRIJUEQUE, J.; GARCÍA-JAREÑO, J.J., Electrochemical impedance spectroscopy of conductor-insulator composite electrodes: properties in the blocking and diffuse regimes. ***Journal of Electroanalytical Chemistry***, v. 444, p.173-186, 1998.

(4) MCINTYRE, J.M.; PHAM, H.Q., Electrochemical impedance spectroscopy; a tool for organic coatings optimizations. ***Progress in Organic Coattings,*** v. 27, p. 201-207, 1996.