

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Formulação e Estudo Comparativo da Eficiência do Molibdato de Sódio e Tungstato de Sódio como Inibidor de Corrosão para aço 1010 em meio ácido e meio neutro.

Victor C. Moreira^a, Glorys V. Bueno^b, Isabel C. Guedes^c

Abstract

The aim of this study is to compare the efficiency of a formulation prepared with Na_2MoO_4 (sodium molybdate) and Na_2WO_4 (sodium tungstate), as a corrosion inhibitor for mild steel ABNT 1010 in two distinct environments: hydrochloric acid 2.0 mol.L^{-1} and water in a cooling system of an industrial unit situated at Suzano – São Paulo (pH = 6.9). In both cases tests were made in the absence of the such compounds; in presence of sodium molybdate alone; in presence of sodium tungstate alone; and in a mixture of both. The compounds concentration used in the study was $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. The techniques used were: corrosion potential measures, electrochemical impedance spectroscopy and cathodic and anodic polarization curves. The highest efficiency was obtained in presence of both compounds in the cooling system water environment (98%). The polarization curves in this environment were anodically polarized, indicating that both sodium molybdate and sodium tungstate form a film over the steel surface in the anodic range. The highest efficiency in acidic environment was 58%, which is not a significant result in terms of corrosion inhibition.

Keywords: mild steel, acidic middle, cooling water system, corrosion inhibitors, formulation.

Resumo

O objetivo deste trabalho é comparar a eficiência de uma formulação preparada com Na_2MoO_4 (molibdato de sódio) e Na_2WO_4 (tungstato de sódio) como inibidora de corrosão para aço carbono ABNT 1010 em dois meios distintos: ácido clorídrico $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e em meio de uma água usada no sistema de refrigeração de uma unidade industrial situada em Suzano-São Paulo (pH = 6,9). Em ambos os casos foram realizados ensaios na ausência dos compostos estudados; apenas em presença de molibdato de sódio; apenas na presença de tungstato de sódio, e por fim com a mistura de molibdato de sódio e tungstato de sódio. A concentração utilizada dos compostos foi de $5.10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. As técnicas utilizadas foram medidas de potencial de corrosão, espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização potenciostáticas anódicas e catódicas. Os resultados mostram que a maior eficiência, 98%, foi obtida em meio neutro e na presença das duas substâncias. As curvas de polarização neste meio foram todas polarizadas anodicamente, mostrando que molibdato de sódio e tungstato de sódio, em meio neutro agem como formadores de filme anódico. Em meio ácido, a máxima eficiência foi de 58%, logo, não tão significativa quanto a obtida em meio neutro.

^a Engenheiro Metalurgista - EPUSP

^b Mestre em Engenharia- EPUSP

^c Professora – DEQ-EPUSP

Palavras-chave: aço carbono, meio ácido, água de refrigeração industrial, inibidores de corrosão, formulação.

Introdução

Os aços carbono constituem uma importante categoria dos materiais metálicos, tendo seu uso é destacado para construção de máquinas, equipamentos, estruturas e veículos, além de componentes diversos de sistemas mecânicos (1-3).

Os aços, quando sofrem processo de laminação à quente, apresentam na sua superfície uma camada de óxidos que é normalmente chamada de carepa de laminação. Devido à necessidade de se ter uma superfície limpa, esses produtos são removidos usando o processo de decapagem com soluções ácidas. Os ácidos mais usados para remoção da carepa de laminação são: ácido sulfúrico e ácido clorídrico (3-5). No entanto, o aço carbono comum, em meio ácido, sofre desgaste por corrosão, causando perda de material. Assim, o estudo da dissolução desses aços é importante tanto do ponto de vista do consumo de ácido, como do desgaste do próprio metal e da ocorrência de fragilização por hidrogênio. Para minimizar esses efeitos, é comum a adição de inibidores de corrosão aos banhos de decapagem ou às soluções de limpeza com o objetivo de minimizar tais inconvenientes (2-5). Também 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 (6-11).

Até a década de 1980, as substâncias usadas para a inibição da corrosão foram àquelas formadas por sais de cromatos (cromo hexavalente). O uso destas substâncias esteve atrelado a sua excelente relação de custo / benefício para diferentes substratos metálicos e em diferentes meios aquosos. Entretanto, em virtude da sua alta toxidez, o uso destes compostos vem sendo cada vez mais restrito pelas legislações ambientais (11-13).

Os compostos molibdato e tungstato de sódio agem como inibidores de corrosão através do mecanismo da reação dos íons com os produtos de corrosão, que pode produzir um filme passivo sobre a superfície do metal (18). Este filme pode inibir tanto as reações de dissolução do metal como as reações da espécie oxidante e ainda há a possibilidade de inibir as duas reações ao mesmo tempo. Os íons MoO_4^{4-} e WO_4^{2-} são semelhantes em tamanho e em propriedades químicas, apresentam baixa toxidez e vem sendo estudados como inibidores de corrosão em substituição a outros produtos com alto grau de toxicidade. O conceito de se usar misturas de substâncias que ajam como inibidores de corrosão é citado por Sastri (2001) e foi usado neste trabalho.

Metodologia

Para este estudo foi empregado aço carbono ABNT 1010, cuja composição é: 0,010%C, 0,3%Mn; 0,05%Al; 0,01%P; 0,011%S; 0,010%Cr; 0,002%Ni e 99,42%Fe. Como meios corrosivos foram usados água de alimentação do sistema de resfriamento da Oxiteno, cujo pH e condutividade foram em torno de (6,9 e 1100) $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, respectivamente, e solução de HCl 2,0 mol.L⁻¹. As substâncias testadas como inibidores de corrosão foram: Molibdato de sódio e Tungstato de sódio, ambos de origem PA.

As medidas foram obtidas com as amostras de aço em forma de disco e tratadas superficialmente com lixas d'água de grana 320, 400, e 600, lavadas com água destilada, álcool e acetona e secas com corrente ar quente. A área exposta foi de 1 cm². As técnicas

empregadas foram: medidas de potencial de corrosão, E_{corr} , espectroscopia de impedância eletroquímica, EIE; e curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas, C_{pol} . Como eletrodo de referência foi usado um eletrodo de prata/cloreto de prata saturado ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$) e como contra-eletrodo foi usada uma folha de platina com área plana exposta à solução de 15 cm^2 . O eletrodo de trabalho, aço carbono ABNT 1010, foi montado em um porta-eletrodo constituído de polivinilideno difluorado com contato interno de aço inoxidável. Todos os experimentos foram realizados com o uso de um Potenciostato/Galvanostato EG&G Princeton Applied Research (PAR modelo 273) acoplado ao analisador de frequências SOLARTON 1255. O tempo para estabilizar o potencial de corrosão em meio neutro foi de três horas e em meio ácido foi de uma hora. Os diagramas de impedância foram obtidos em uma faixa de frequência entre 50 kHz a 0,100 Hz, foram realizadas 10 leituras por década de frequência e foi aplicada uma perturbação em potencial de 10 mV em relação ao potencial de corrosão. As curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas foram obtidas em uma faixa de potencial $-0,1 \text{ V}$ a $+0,1 \text{ V}$, em relação ao potencial de corrosão e a velocidade de varredura de $1,0 \text{ mV/s}$.

Para cada meio estudado os ensaios foram realizados na ausência de Na_2MoO_4 e Na_2WO_4 , em presença de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2MoO_4 , em presença de $5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de Na_2WO_4 e por fim com a mistura destes, nas mesmas concentrações citadas (Tabela 1). Ao longo de todos os ensaios foi mantida temperatura ambiente, meio não agitado e naturalmente aerado. Finalmente, a eficiência de cada composto para os dois meios estudados foram comparados entre si.

Tabela 1 – Formulações usadas nos ensaios nos meios ácido e neutro.

Conc. Na_2MoO_4 (mol.L^{-1})	Conc. Na_2WO_4 (mol.L^{-1})
0,00	0,00
5×10^{-4}	0,00
0,00	5×10^{-4}
5×10^{-4}	5×10^{-4}

Resultados e discussão

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica, apresentados na Figura 1a e 1b, foram obtidos em meio de ácido clorídrico e água de refrigeração industrial respectivamente.

Analisando qualitativamente as Figuras 1a e 1b pode-se observar uma nítida diferença entre os dois meios em que os compostos Na_2MoO_4 e Na_2WO_4 foram estudados, o que pode ser visualizado pelos valores de impedância real. Em meio neutro, observa-se nos diagramas de Nyquist a nítida capacidade que estes compostos possuem para formar filmes protetores, o que está de acordo com a literatura (14). Também os diagramas de Bode mostram valores de módulo de impedância e ângulo de fase superiores àqueles observados em meio ácido (14). Uma possível explicação para os resultados obtidos é que Na_2MoO_4 e Na_2WO_4 são inibidores de corrosão formadores de filmes, ou seja, esses compostos reagem com o produto de corrosão do ferro.

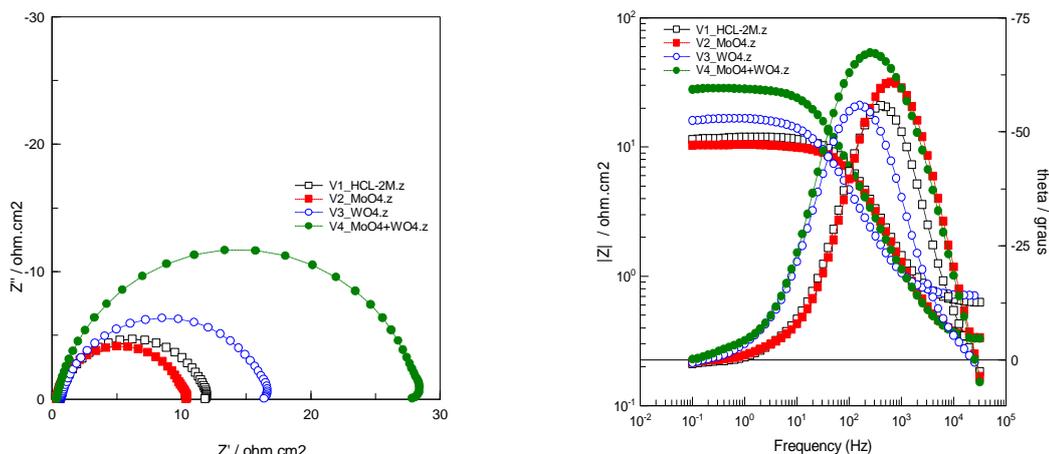


Figura 1a - Espectroscopia de impedância eletroquímica do aço ABNT 1010 obtidos em meio de ácido clorídrico 2,0 mol.L⁻¹ na ausência e presença da formulação estudada.

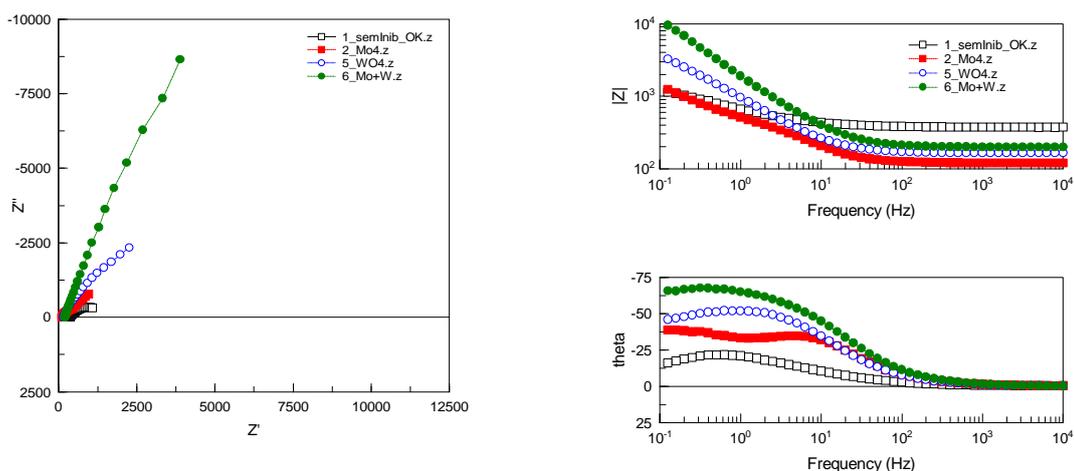


Figura 1b- Espectroscopia de impedância eletroquímica do aço ABNT 1010 obtidos em meio de água de refrigeração industrial na ausência e presença da formulação estudada.

Em meio ácido a cinética de dissolução do ferro é rápida, logo os produtos de corrosão gerados devem ser em quantidade compatível com a cinética de dissolução, e assim, não havendo tempo suficiente para os compostos estudados reagirem com o produto de corrosão e formarem filmes protetores. Ao contrário, se pode observar em meio neutro, onde a cinética é mais lenta e provavelmente há tempo para os compostos reagirem com o produto de corrosão e formar filmes protetores na superfície do aço carbono (15).

Também se observa que os resultados obtidos com a mistura dos dois compostos, Na₂MoO₄ e Na₂WO₄, isto é, a resistência à transferência de carga, R_{tc}, o módulo de impedância |Z| e o ângulo de fase, θ são valores superiores àqueles obtidos com os compostos estudados individualmente. Esses resultados foram observados também em meio ácido

(Tabela 2). Portanto, pode-se concluir que há sinergismo entre os dois compostos estudados, Na_2MoO_4 e Na_2WO_4 (16).

Para avaliar quantitativamente, os resultados obtidos foram ajustados ao circuito equivalente da Figura 2.

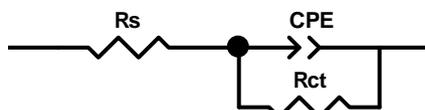


Figura 2 - circuito equivalente.

Tabela 2 - parâmetros de EIE obtidos dos diagramas de impedância.

		<i>Resultados obtidos em meio de ácido clorídrico</i>			
Conc. Na_2MoO_4 / mol.L^{-1}	Conc. Na_2WO_4 / mol.L^{-1}	Ecorr / mV	$ Z /\text{Ohm.cm}^2$	Rtc/ Ohm.cm^2	η %
0,00	0,00	-415	12,4	11,72	0,0
5×10^{-4}	0,00	-356	10,3	9,91	-18
0,00	5×10^{-4}	-355	16,0	15,88	26
5×10^{-4}	5×10^{-4}	-351	28,4	28,04	58
		<i>Resultados obtidos em meio de água de refrigeração industrial</i>			
Conc. Na_2MoO_4 / mol.L^{-1}	Conc. Na_2WO_4 / mol.L^{-1}	Ecorr / mV	$ Z /\text{Ohm.cm}^2$	Rtc/ Ohm.cm^2	η %
0,00	0,00	-750	1131	1204	0,0
5×10^{-4}	0,00	-692	4887	3089	61,0
0,00	5×10^{-4}	-532	1956	8812	86,0
5×10^{-4}	5×10^{-4}	-280	7690	73764	98,0

A Figura 3a e 3b apresentam as curvas de polarização que foram obtidas em meio de ácido clorídrico $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e em meio de água de refrigeração industrial, respectivamente.

Na Figura 3a os resultados confirmam aqueles que foram obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica, isto é, somente a curva obtida com a presença da mistura, isto é, com $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de MoO_4 + $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ de WO_4 a curva apresenta-se mais polarizada em relação aquela obtida na ausência do inibidor. Também se chama a atenção para o fato de que a polarização anódica atinge uma pequena faixa de potencial, em torno de 100 mV, enquanto que a curva de polarização catódica atinge uma faixa de potencial em torno de 200 mV. Portanto, os resultados demonstram que a eficiência desses compostos é muito baixa, podendo-se concluir que não devem ser usados como inibidores de corrosão para aço carbono ABNT 1010 em meio de ácido clorídrico $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

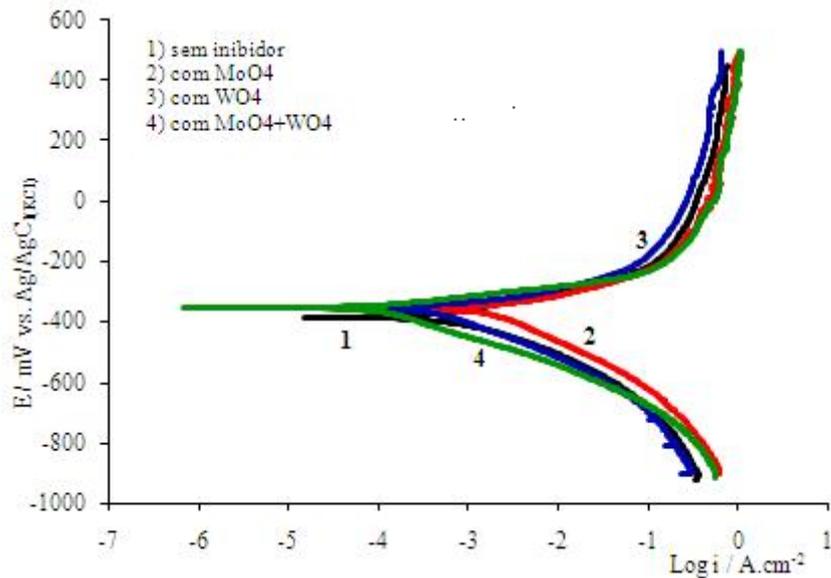


Figura 3a- Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas para o aço ABNT 1010 obtidos em meio de ácido clorídrico $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e presença da formulação estudada.

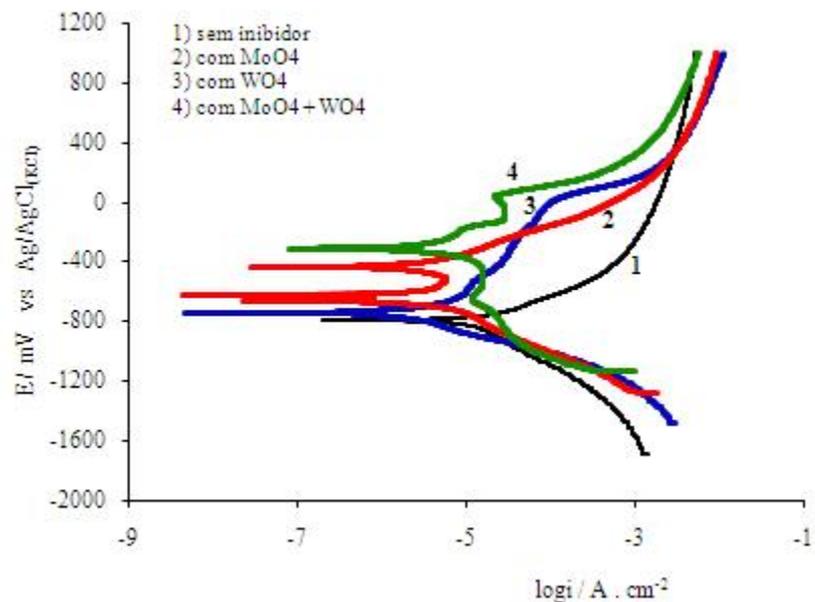


Figura 3b- Curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas para o aço ABNT 1010 obtidos em meio de água de refrigeração industrial na ausência e presença da formulação estudada.

As curvas de polarização anódicas e catódicas obtidas em meio de água de refrigeração industrial são apresentadas na figura 3b e revelam que a presença dos compostos estudados eleva os potenciais de corrosão para valores mais positivos em relação ao valor obtido na ausência de qualquer um dos compostos, principalmente da mistura destes, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 + \text{Na}_2\text{WO}_4$, enquanto os valores de densidade de corrente de corrosão tornam-se menores. Observa-se também que a presença do tungstato de sódio é decisiva na formação de uma barreira de passivação.

Conclusões

Com os resultados obtidos neste trabalho é possível tirar as seguintes conclusões:

- em meio ácido, os resultados obtidos tanto por espectroscopia de impedância como pelas curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas mostram que os compostos estudados não agem como inibidores de corrosão para aço carbono 1010 em meio de ácido clorídrico 2,0 mol.L⁻¹. Ainda assim, quando utilizada a formulação com os dois compostos os resultados são superiores aos obtidos para cada um deles individualmente.
- em meio neutro, todos os resultados obtidos demonstram uma nítida capacidade que estes compostos possuem para formar filmes protetores sob o aço carbono 1010, principalmente com a formulação de molibdato de sódio com o tungstato de sódio.
- foi observado sinergismo de molibdato de sódio com tungstato de sódio em ambos os meios estudados;
- a formulação com molibdato de sódio e tungstato de sódio pode ser utilizada como inibidor de corrosão de baixa toxidez para o aço carbono 1010 em meio neutro.

Referências bibliográficas

- (1) Chiaverini, V. Aços-carbono e Aços-liga: Características Gerais, Tratamentos Térmicos, Principais Tipos. São Paulo: Associação Brasileira de Metais. 1971.
- (2) Gentil, V. Corrosão. Rio de Janeiro: Editora LTC – Livros Técnicos e Científicos SA. 5ª ed. 2007. p 11.
- (3) TrabANELLI, G. Corrosion Inhibitors in: Mansfeld, F. Corrosion mechanism, New York, Marcel Dekker , 1987 p.119-142.
- (4) Rozenfeld, I.L. Corrosion Inhibitors; Mac Graw Hill, cap.2 pp 27-68, cap. 5 pp.155-157, 1981.
- (5) Sastri, V. S, Corrosion Inhibitors, Principles and Applications, John Wiley and Sons Ltd, cap. 3, 6 e 8. (2001).
- (6) Ochoa, N.; Barril, M.G.; Moran, F.; Pèbère, N. “Study of the properties of a multi-component inhibitor used for water treatment in cooling circuits”. Journal of Applied Electrochemistry, 32, 497-504 (2002).
- (7) Saremi, M.; Dehghanian, C.; Sabet, M. “The effect of Molybdate concentration and hydrodynamic effect on mild steel corrosion inhibition in simulates cooling water”. Corrosion Science, 48, 1404-1412 (2006).
- (8) 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).
- (9) Vukasovich, M.S.; Robitaille, D.R. “Corrosion Inhibition by Sodium Molybdate”. Journal of less common Metals. 54 437-448 (1977).
- (10) Farr, JPG.; Saremi, M. “Molybdate in aqueous corrosion Inhibition. Effects of Molybdate on the potentiodynamic behavior of steel and some other metal”. Surface technology,19,37-144, (1983).

-
- (11) Marim-Cruz, L.; Cabrera-Sierra, R. Pech-Canul, M.A. A.; Gonzales, I. "EIS study on corrosion and scales processes and their inhibition in cooling system media". *Electrochimica Acta*, 51 No. 8-9,1847-1854 (2004).
 - (12) Diamatino, T.V.; Guilherme, L.; Almeida, E.; Soares, M.V.M. "Toxicity of Sodium Molybdate and Sodium Dichromate to *Daphnia magna* Straus Evaluated in Acute, Chronic, and Acetyl-cholinesterase Inhibition Tests". *Eco-toxicology and Environmental Safety*. 45, 253-259(2000).
 - (13) Bentley, A. J.; Earwaker, L. G.; Farr, J.P.G.; Saremi, M.; Seeney, A. M. "Molibdates in aqueous corrosion inhibition – III. Effects of molybdate in the anodic filming of steel". *Polyhedron*, 5, No. 1/2 547-550, (1986).
 - (14) Mansfeld, F, Kendeig, M.W., Tsai, S. "Corrosion kinetics in low conductivity media. Iron in natural waters". *Corrosion science*, 22 No.5 455-471 (1982)
 - (15) El Kader , J.M. ABD.; El Warraky, A.; El Aziz, A.M. "Corrosion inhibition of mild steel by sodium tungstate in neutral solution. Part III: Co inhibitors and synergism". *British Corrosion Journal*, 33, No.2 152-157 (1998b).
 - (16) Shibli, S.M.A., Saji, V.S. "Co-inhibition characteristics of sodium tungstate with potassium iodate on mild steel corrosion". *Corrosion Science*, 47, 2213-2224 (2005).
 - (17) Robertson, W. D. "Molybdate and Tungstate as Corrosion Inhibitors and the mechanism of inhibition". *Journal of the Electrochemical Society*, 98, No 3, 94-100 (1950).