Análise do Desempenho de Inibidores de Corrosão à Base de Misturas de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ZnSO_4 e Uréia na Proteção do Aço-Carbono

João P. Pina, Kenia F. Barbosa*, Leonardo R. Almeida, Rafaella S. Costa, Tatiane P. Cardoso & Valéria C. Silva

A corrosão é uma reação de oxi-redução que causa alterações indesejáveis nos elementos industriais. Para reduzir o efeito corrosivo são utilizados os inibidores que, em concentração adequada, reduzem o processo corrosivo. O presente trabalho tem como finalidade verificar a melhor combinação de inibidores para o aço-carbono, em solução de NaCl 3% e HCl 3mol/L. Os testes foram conduzidos durante sete dias em três etapas distintas, com o uso de misturas de inibidores anódico, catódico e adsorção. Durante o período considerado verificou-se que as misturas de inibidores, em meio salino e ácido, apresentaram uma eficiência pouco significativa nas amostras de aço-carbono.

Palavras-chave: *Corrosão, Inibidores, Aço-carbono.*

Corrosion is an oxidation-reduction reaction that causes undesirable changes in the industrial elements. To reduce the corrosion inhibitors that are used in proper concentration, reduce the corrosive process. This study aims to determine the best combination of inhibitors for carbon steel in 3% NaCl solution and HCl 3mol/L. Tests were conducted for seven days in three distinct stages, with the use of mixtures of inhibitors anode, cathode and adsorption. During the period considered to be mixtures of inhibitors, and acid in saline, showed a minor efficiency in carbon steel samples.

Keywords: *Corrosion, Inhibiting, carbon steel.*

Introdução

A corrosão é um processo espontâneo e resulta na real tendência dos metais reverterem para sua forma mais estável, normalmente óxidos. A maioria dos metais é encontrada na natureza na forma de minérios (óxidos, sulfetos, silicatos), e estes minérios passam por um processo de absorção de calor através de processos metalúrgicos - para serem transformados em metais. Portanto para retornar do estado inicial os metais sofrem oxidação. Dentre as muitas maneiras de definição de corrosão, pode-se dizer que, a corrosão é uma reação de oxi-redução que gera desgaste de um material que mantém contato com diferentes meios, formando um produto de corrosão (GENTIL, 2007).

Nos setores industriais o processo corrosivo causa problemas ligados à custos de manutenção, forçando a troca de equipamentos devido ao desgaste ou paralisação inesperada do equipamento, causando transtornos no planejamento de produção, perda de um produto por contaminação com os resíduos da corrosão, impactos ambientais decorrentes de vazamento em tanques e tubulações corroídas e principalmente as vidas humanas colocadas em riscos de acidente, seguido de incêndio de grandes proporções ou explosões (MERÇON *et al*, 2004).

Um dos grandes problemas associados ao processo de corrosão está presente na indústria de petróleo, pois o ataque das superfícies metálicas de tanques de armazenamento, tubulações e outros equipamentos ocasionam um acúmulo de substâncias sólidas que obstruem os espaços porosos e canais da matriz rochosa, o que dificulta a capacidade do fluxo de gás ou óleo (NETO *et al*, 2005). Uma solução ácida, normalmente o ácido clorídrico é usado para dissolver as substâncias sólidas (minerais) presentes na formação rochosa (CARDOSO *et al*, 2005).

A presença elevada de sais em estruturas submersas apresenta elevada taxa de corrosão, com a alta movimentação da água do mar pode ocorrer mais concentração de oxigênio acelerando o processo corrosivo (DUTRA, 2006). A solução salina presente na água do mar é a única responsável pelo processo corrosivo, podendo encontrar também outros constituintes como matéria orgânica e gases dissolvidos. Nos aços e ligas de

ferro em geral, o ataque é mais agressivo, danificando a estrutura do material (NUNES, 2007).

Os aços-carbono são ligas metálicas de ferro e carbono com teor de carbono inferior a 2%. Além de ferro e carbono, pode conter pequenas quantidades de manganês, enxofre, silício dentre outros (NUNES, 2007). É um dos materiais de construção industrial de maior importância, sendo empregado na maioria dos equipamentos industriais e, além de ser um material de fácil manuseio, de boa soldabilidade, é um material metálico de menor preço em relação a sua resistência mecânica. Os aços-carbono em contato, principalmente com soluções ácidas ou salinas em temperatura ambiente sofrem corrosão (ROSSI *et al*, 2007).

Nas indústrias a utilização de materiais metálicos em equipamentos é de extrema importância, justificando a necessidade de estudos sobre o processo corrosivo, tendo como objetivo principal conhecer e caracterizar os meios agressivos que são responsáveis pelas reações químicas e eletroquímicas causadas em materiais de elevada importância industrial. Para reduzir este efeito corrosivo são utilizados os agentes antioxidantes chamados de inibidores de corrosão (GENTIL, 2007).

De uma forma geral Gentil (2007) define inibidor de corrosão como uma substância ou mistura de substâncias que quando presentes em concentrações adequadas no meio corrosivo reduzem a corrosão. É importante salientar que os inibidores são específicos em termos de metal a proteger, do meio corrosivo, da temperatura e da sua faixa de concentração. É essencial usar uma quantidade adequada de inibidor, já que muitos agentes inibidores podem acelerar a corrosão provocando em especial um ataque localizado, como corrosão por pontos, se a concentração for abaixo da correta (FREIRE, 2005).

O objetivo deste trabalho foi analisar o desempenho de combinações de inibidores de corrosão em diferentes proporções, visando a proteção do aço-carbono em meio ácido e salino.

Materiais e Métodos

Este trabalho constitui em três etapas distintas:

- 1) Preparo de soluções e amostras de aço-carbono com comprimento 35mm x 2,5mm de largura;
- 2) Teste com amostras de aço-carbono em meios

ácidos e salinos com misturas de inibidores anódico (Molibdato de Sódio 10%), catódico (Sulfato de Zinco 10%) e por adsorção (Uréia 0,1g);

3) Análises dos resultados obtidos.

PREPARO DE SOLUÇÕES E AMOSTRAS DE AÇO-CARBONO

Neste trabalho todos os reagentes utilizados foram empregados sem purificação prévia. Foram preparadas as seguintes soluções: cloreto de sódio 3%, ácido clorídrico 3mol/L, sulfato de zinco 10%, molibdato de sódio 10% e utilizou-se o reagente uréia PA. Os aços-carbono foram pesados individualmente antes de serem colocados em solução.

Tabela 1. Proporção de inibidores anódico e catódico utilizado nos meios NaCl 3% e HCl 3mol/L.

NaCl			
Anódico (molibdato de sódio)		Catódico (sulfato de zinco 10%)	
100%	2,0 mL	0%	0,0 mL
80%	1,6 mL	20%	0,4 mL
50%	1,0 mL	50%	1,0 mL
20%	0,4 mL	80%	1,6 mL
0%	0,0 mL	100%	2,0 mL
HCl			
Anódico (molibdato de sódio)		Catódico (sulfato de zinco 10%)	
100%	2,0 mL	0%	0,0 mL
80%	1,6 mL	20%	0,4 mL
50%	1,0 mL	50%	1,0 mL
20%	0,4mL	80%	1,6 mL
0%	0,0mL	100%	2,0 mL

Testes com amostras de aço-carbono em meios ácidos e salinos com mistura de inibidores anódico, catódico e por adsorção.

Para comparação dos resultados dos experimentos realizados em laboratório as amostras de aço-carbono foram colocadas em contato com os meios (ácido clorídrico 3mol/L e cloreto de sódio 3%) sem a presença de inibidores, verificando as suas respectivas eficiências.

Foram feitos três experimentos em combinações diferentes de inibidores. Em cada experimento utilizou-

se 10 béqueres, sendo que em cinco béqueres o meio utilizado foi o cloreto de sódio 3% e nos outros cinco o meio utilizado foi ácido clorídrico 3mol/L com a respectiva combinação de inibidores, conforme Tabelas 1, 2 e 3. Em cada béquer foi adicionado a peça de aço carbono e os sistemas foram mantidos à temperatura ambiente durante 7 dias.

Tabela 2. Proporção de inibidores anódico e adsorção utilizado nos meios NaCl 3% e HCl 3mol/L.

NaCl			
Anódico (molibdato de sódio 10%)		Adsorção (uréia)	
100%	2,0 mL	0%	0,00 g
80%	1,6 mL	20%	0,02 g
50%	1,0 mL	50%	0,05 g
20%	0,4 mL	80%	0,08 g
0%	0,0 mL	100%	0,10 g
HCl			
Anódico (molibdato de sódio 10%)		Adsorção (uréia)	
100%	2,0 mL	0%	0,00 g
80%	1,6 mL	20%	0,02 g
50%	1,0 mL	50%	0,05 g
20%	0,4 mL	80%	0,08 g
0%	0,0 mL	100%	0,10 g

ANÁLISES DOS RESULTADOS OBTIDOS

Os aços-carbono utilizados nos experimentos em meio ácido e salino sofreram corrosão parcial, conforme dados da Tabela 4, 5 e 6. Após uma semana houve formação de incrustação sobre os aços-carbono em meio salino, que é um indício de corrosão no sistema, conforme a Equação 1,

O produto dessa reação é o cloreto de ferro III que é o responsável pelas incrustações sobre as amostras.

Observou-se que o aço carbono com a combinação de inibidores na proporção de 50% anódico (molibdato de sódio) e 50% catódico (sulfato de zinco) em meio salino foi o sistema que obteve maior índice de incrustação, ou seja, o que sofreu maior corrosão,

constatando que essa combinação não é eficaz para o sistema proposto. Nesse sistema a combinação de 20% anódico (molibdato de sódio) e 80% catódico (sulfato de zinco) é o que apresentou menor índice de corrosão, considerando assim o sistema de maior eficiência de inibição.

Os aços carbono presentes na solução de ácido clorídrico sofreram maior desgaste com deformação em toda à superfície, obtendo uma coloração grafite, devido ao meio ser agressivo, conforme a Equação 2,

O produto formado (cloreto de ferro II) é responsável pelo início de corrosão. À medida que foi diminuindo a proporção de inibidor anódico (molibdato de sódio) e aumentando a proporção de inibidor catódico (sulfato de zinco) a cor da solução foi clareando de marrom para verde claro.

Tabela 3. Proporção de inibidores catódico e adsorção utilizado nos meios NaCl 3% e HCl 3mol/L.

NaCl			
Catódico (sulfato de zinco 10%)		Adsorção (uréia)	
100%	2,0 mL	0%	0,00 g
80%	1,6 mL	20%	0,02 g
50%	1,0 mL	50%	0,05 g
20%	0,4 mL	80%	0,08 g
0%	0,0 mL	100%	0,10 g
HCl			
Catódico (sulfato de zinco 10%)		Adsorção (uréia)	
100%	2,0 mL	0%	0,00 g
80%	1,6 mL	20%	0,02 g
50%	1,0 mL	50%	0,05 g
20%	0,4 mL	80%	0,08 g
0%	0,0 mL	100%	0,10 g

A combinação de inibidores 20% anódico (molibdato de sódio) e 80% catódico (sulfato de zinco), foi a proporção que obteve maior índice de corrosão nos aços carbono, portanto a proporção de inibidores 100% anódico (molibdato de sódio) e 0% catódico (sulfato

de zinco) foi considerada a melhor combinação para o sistema em estudo.

No decorrer de uma semana de observação constatou-se a presença de incrustações sobre os aços-carbono em meio salino, sendo que a combinação de inibidores com proporção de 80% anódico (molibdato de sódio) e 20% adsorção (uréia) foi a que apresentou maior índice de corrosão, sendo assim essa combinação não é adequada para o sistema proposto.

Em contrapartida a melhor combinação de inibidores foi na proporção 0% anódico (molibdato de sódio) e 100% adsorção (uréia), no qual resulta uma eficiência maior de inibição. No sistema os aços-carbonos utilizados na solução de ácido clorídrico sofreram deformação em toda superfície com uma coloração gráfica.

Tabela 4. Variação da massa das amostras durante a realização do experimento, catódico (sulfato de zinco) e anódico (molibdato de sódio).

NaCl				
Pregos	Peso inicial	Peso final	Peso s/ inc.	Variação s/ inc.
1	1,4421 g	1,4437 g	1,4371g	-0,0050g
2	1,4417 g	1,4480 g	1,4406g	-0,0011g
3	1,4395 g	1,4448 g	1,3900g	-0,0495g
4	1,4107 g	1,4154 g	1,4106g	-0,0001g
5	1,4354 g	1,4341 g	1,4306g	-0,0048g
HCl				
Pregos	Peso inicial	Peso final	Variação de peso	
1	1,4413 g	0,4609 g	-0,9804 g	
2	1,4163 g	0,2611 g	-1,1552 g	
3	1,4462 g	0,2526 g	-1,1936 g	
4	1,4413 g	0,2200 g	-1,2213 g	
5	1,4267 g	0,2647 g	-1,1620 g	

Determinou-se que a combinação de inibidores em meio ácido com proporção 20% anódico (molibdato de sódio) e 80% adsorção (uréia) não possui uma boa eficiência, entretanto não é interessante para o processo de inibição. Portanto a melhor combinação desse sistema foi a proporção 100% anódico (molibdato de sódio) e 0% adsorção (uréia), considerando-a eficaz para o sistema proposto.

Após uma semana observou-se que os aços-carbono presentes na solução de cloreto de sódio apresentaram incrustações, sendo que a combinação de inibidores com proporção 20% catódico (sulfato de zinco) e 80% adsorção (uréia) resultou-se em um elevado índice de corrosão, portanto pode-se dizer que essa combinação não é viável para o sistema realizado. Na combinação de inibidores cuja proporção de 0% catódico (sulfato de zinco) e 100% adsorção (uréia) foi o sistema que obteve menor índice de corrosão.

Tabela 5. Variação da massa das amostras durante a realização do experimento, anódico (molibdato de sódio) e adsorção (uréia).

NaCl				
Pregos	Peso inicial	Peso final	Peso s/ inc.	Variação s/ inc.
1	1,4027 g	1,4033 g	1,3990 g	-0,0037 g
2	1,4392 g	1,4364 g	1,4325 g	-0,0067 g
3	1,4388 g	1,4380 g	1,4340 g	-0,0048 g
4	1,4370 g	1,4392 g	1,4315 g	-0,0055 g
5	1,4357 g	1,4377 g	1,4324 g	-0,0033 g
HCl				
Pregos	Peso inicial	Peso final	Variação de peso	
1	1,4324 g	0,3523 g	-1,0801 g	
2	1,3757 g	0,2751 g	-1,1006 g	
3	1,3899 g	0,2800 g	-1,1099 g	
4	1,4559 g	0,2735 g	-1,1824 g	
5	1,3997 g	0,2401 g	-1,1596 g	

Os aços-carbono em meio ácido apresentaram os mesmos indícios de corrosão dos sistemas anteriores, a combinação de inibidores com proporção de 0% catódico (sulfato de zinco) e 100% adsorção (uréia) atuaram com menor proteção sobre o aço carbono, não sendo adequado para o teste realizado. Entretanto a melhor combinação de inibidores foi a com proporção de 20% catódico (sulfato de zinco) e 80% adsorção (uréia), apresentando para o sistema um maior nível de eficiência de inibição.

De acordo com a Tabela 7 verificou-se que o aço-carbono presente em meio ácido sem a presença de inibidores apresentou deformação em toda superfície e uma variação brusca em seu peso, em contrapartida o aço-carbono em meio salino apresentou incrustação e uma pequena variação de peso, como mostra a Figura 1.

Tabela 6. Variação da massa nas amostras durante a realização do experimento, catódico (sulfato de zinco) e adsorção (uréia).

NaCl				
Pregos	Peso inicial	Peso final	Peso s/ inc.	Variação s/ inc.
1	1,4339g	1,4359g	1,4332g	+0,0003g
2	1,4319g	1,4325g	1,4323g	+0,0004g
3	1,4530g	1,4545g	1,4531g	+0,0011g
4	1,4518g	1,4549g	1,4485g	-0,0033g
5	1,4445g	1,4402g	1,4388g	-0,0027g
HCl				
Pregos	Peso inicial	Peso final	Variação de peso	
1	1,4420g	0,1605g	-1,2815g	
2	1,4352g	0,1212g	-1,3140g	
3	1,4675g	0,1899g	-1,2776g	
4	1,4503g	0,1843g	-1,2660g	
5	1,4409g	0,1051g	-1,3358g	

Ao se comparar os resultados dos experimentos realizados em diferentes combinações de inibidores com a amostra branco, verificou-se que o segundo experimento (Tabela 2) foi o sistema que houve uma melhor eficiência da ação dos inibidores anódico (molibdato de sódio) e adsorção (uréia) em meio ácido, conforme a Figura 2.

Já o terceiro experimento (Tabela 3), foi o sistema onde o inibidor catódico (sulfato de zinco) e adsorção (uréia), atuaram com maior eficiência em meio salino.

Pode-se dizer que os inibidores molibdato de sódio, sulfato de zinco e uréia utilizados neste sistema não apresentaram concentrações adequada para proteção das amostras de aços-carbono em meio salino, as concentrações utilizadas de inibidores em meio salino aceleram o processo corrosivo.

Conclusão

Considerando os resultados apresentados no artigo pode-se concluir que a corrosão é uma reação química de oxi-redução que causa a deterioração de um material, apresentando alterações indesejáveis tais como o desgaste, variação de massa, e modificação estrutural, tornando-o inadequado para o uso. Para reduzir o processo corrosivo são utilizados inibidores, compostos químicos que em concentração adequada formam uma película protetora aumentando a resistência do material.

Tabela 7. Variação da massa nas amostras de aço-carbono em meio ácido e salino sem adição de inibidores (Amostra Branco).

Meio	Peso inicial	Peso final	Variação de peso
HCl	1,4254 g	0,2329 g	-1,1925 g
NaCl	1,4185 g	1,4186 g	+0,0001 g

Com relação aos experimentos realizados pode-se dizer que o emprego dos inibidores (molibdato de sódio, sulfato de zinco e uréia) nas concentrações utilizadas não apresentou eficiência desejada nas amostras de aço-carbono, tornando o método pouco viável para a utilização em indústrias petrolíferas. É de fundamental importância a continuidade de estudos sobre o processo corrosivo buscando a melhoria na aplicação dos inibidores nos processos industriais.

Referências Bibliográficas

- Cardoso, S. P.; Reis, F. A.; Massapust, F., C.; Costa, J. F.; Tebaldi, L. S.; Araújo, L. F. L.; Silva, M. V. A.; Oliveira, T.S. Avaliação de Inibidores de uso diverso como Inibidores de corrosão. *Quim. Nova*, v. 28, n. 5, 756-760, **2005**.
- Dutra, A. C. Proteção Catódica: Técnica de combate a corrosão. 4ª ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, **2006**.
- Freire, K.R.R. Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto. 2005. 211 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, **2005**.
- Gentil, V. **Corrosão**. 5ªed. Rio de Janeiro: LTC Editora, **2007**.
- Merçon, F.; Guimarães, P. I. C.; Mainier, F. B. Corrosão: Um exemplo usual de fenômeno químico. *Quim. Nova*. v. 19, **2004**.
- Neto, A. O. W.; Vale, T. Y. F.; Dantas, T. N. C.; Moura, E. F.; Neto, A. A. D. Novo Inibidor de corrosão para aplicação em oleodutos. 2005. Trabalho apresentado ao 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador, **2005**.
- Nunes, L. P. Fundamentos de Resistência à corrosão. Rio de Janeiro: Editora Interciência, **2007**.
- Rossi, C. G. F. T.; Júnior, H. S.; Maciel, M. A. M. Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionados na inibição da corrosão de aço-carbono. *Quim. Nova*. v. 30, n. 5, 1128-1132, **2007**.

João P. Pina, Kenia F. Barbosa*,
Leonardo R. Almeida, Rafaella S.
Costa, Tatiane P. Cardoso & Valéria
C. Silva

Faculdade de Tecnologia Senai Roberto Mange, Anápolis, GO.

*e-mail: keniafb.senai@sistemafieg.org.br