

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CONTROLE DA VOLATILIZAÇÃO DE INIBIDORES VOLÁTEIS DE  
CORROSÃO ATRAVÉS DE SUPORTE DE ALUMINA.**

**Luciana Paula Panza**

**SÃO CARLOS – SP  
2000**



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

**CONTROLE DA VOLATILIZAÇÃO DE INIBIDORES VOLÁTEIS DE  
CORROSÃO ATRAVÉS DE SUPORTE DE ALUMINA.**

**Luciana Paula Panza**

**Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação  
em Ciência e Engenharia de  
Materiais como requisito  
parcial à obtenção do título de  
MESTRE EM ENGENHARIA DE  
MATERIAIS.**

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri

Agência Financiadora: CAPES

**SÃO CARLOS – SP  
2000**

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

P199cv

Panza, Luciana Paula.

Controle da volatilização de inibidores voláteis de  
corrosão através de suporte de alumina / Luciana Paula  
Panza. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

114 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São  
Carlos, 2000.

1. Corrosão. 2. Inibidores. 3. Nitrito. 4. Amina secundária.  
5. Alumina. I. Título.

CDD: 620.11223 (20<sup>ª</sup>)

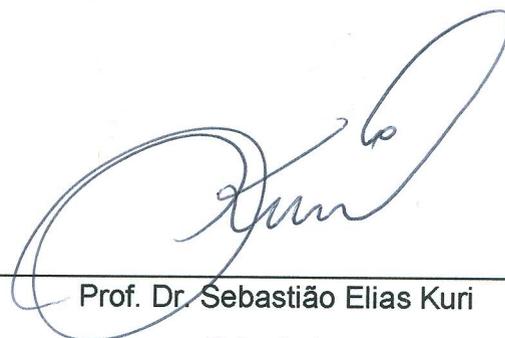
MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DE

**LUCIANA PAULA PANZA**

---

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 20 DE OUTUBRO DE 2000.

BANCA EXAMINADORA:



---

Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri

Orientador

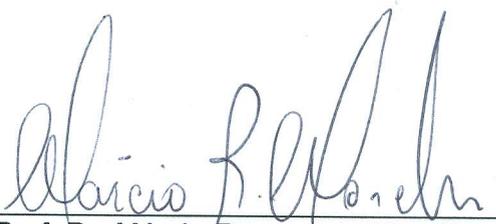
PPG - CEM



---

Profa. Dra. Neide A. Mariano

CCDM – UFSCar/UNESP



---

Prof. Dr. Márcio Raymundo Morelli

PPG - CEM

## **DEDICATÓRIA**

Aos meus pais André e Flora, meus irmãos Juliana, Dannel e Érik, pelo amor, carinho e incentivo eternos.

## **VITAE DO CANDIDATO**

Bacharel em Química pela Universidade Federal de São Carlos em 1998.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO  
DE

**LUCIANA PAULA PANZA**

APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E  
ENGENHARIA DE MATERIAIS, UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO  
CARLOS, EM 20 DE OUTUBRO DE 2000.

BANCA EXAMINADORA:

---

Prof. Dr. SEBASTIÃO ELIAS KURI  
ORIENTADOR  
PPG - CEM

---

Profa. Dra. NEIDE A. MARIANO  
CCDM – UFSCar/UNESP

---

Prof. Dr. MARCIO RAYMUNDO MORELLI  
PG - CEM



## **AGRADECIMENTOS**

Ao Prof. Dr. Sebastião Elias Kuri, pela orientação e incentivo.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais e à Universidade Federal de São Carlos pela oportunidade do Mestrado.

A Maria Aparecida Tommaselli pela amizade e ajuda na realização de alguns ensaios.

A Neide Mariano pelo apoio e colaboração na discussão de trabalhos.

Aos amigos do laboratório, May, Marcos, Renato e Cida por todos os cafés e reuniões informais às terças.

A Malú pela amizade e colaboração.

Aos técnicos da Metalurgia e da Cerâmica pela colaboração.

A minha amiga de infância Silvia Cristina Mari Noda pelo amor, carinho e compreensão durante toda a vida.

A todos os amigos que contribuíram direta ou indiretamente para realização deste trabalho.

A CAPES e a FAPESP (projeto temático: Transformações de fase em nanoestruturas e desenvolvimento de nanocompósitos cerâmicos e metálicos – Processo nº 97/0309-7) pelo apoio financeiro.



## RESUMO

Inibidores voláteis de Corrosão são utilizados para proteger equipamentos metálicos durante o processo de fabricação, armazenamento e transporte. Estes inibidores são, em geral, sais orgânicos provenientes de ácidos fracos e bases moderadamente fortes e possuem, como principal característica, alta pressão de vapor, o que lhes conferem grande volatilidade. Entretanto, a maioria dos inibidores voláteis utilizados contém em sua composição, o íon nitrito que, segundo a nova legislação ecológica, é um agente nocivo à natureza e ao homem. Este trabalho discute as principais polêmicas geradas devido ao surgimento da ISO-14000. Fez-se ainda um comparativo entre inibidores tradicionalmente utilizados e novos inibidores isentos de íon nitrito. Além disso, verificou-se a influência da alumina, utilizada como suporte, no comportamento de diferentes inibidores voláteis de corrosão. Para isso, inibidores voláteis de diferente composição química e suportados em diferentes quantidades de alumina foram submetidos a ensaios termogravimétricos verificando-se a perda de massa com a variação da temperatura. Em seguida, foram realizados ensaios isotérmicos e calculadas as constantes de velocidade de volatilização e as energias de ativação aparentes de volatilização para cada inibidor suportado ou não em alumina. A eficiência dos inibidores foi verificada através de sistemas contendo os diferentes IVCs e o acompanhamento da corrosão foi feito por microscopia óptica. Concluiu-se que o íon nitrito pode ser substituído por outros íons ou substâncias sem alterar, significativamente, a eficiência da inibição contra corrosão e que a alumina influencia na volatilização de inibidores voláteis que contém íons nitrito.



## **ABSTRACT**

### **VOLATILIZATION CONTROL OF VOLATILE CORROSION INHIBITORS BY ALUMINA SUPPORT**

During the process of the fabrication, storage and transport of equipments, the control of metallic corrosion can make though vapor phase corrosion inhibitors (VCI). These inhibitors are, generally, organic salts deriving from powerless acids and moderate powerful bases and posses, how principal characteristic, high vapor pressure, that for them confer great volatility. Meantime, the majority of the volatile inhibitors utilized contain in these compositions nitrite ion that accordant the new ecologic legislation, is a harmful agent to nature and human. This work discusses the principals polemics created to ISO 14000 and propose a comparative study between traditionally and news inhibitors free of nitrite ion. So, the VCIs were submitted to the thermogravimetric analysis tests and were verify the mass detriment with the changes of the temperature. Following, isothermic tests was realized and was computed the linear volatization velocity constants to the different inhibitors. The efficiency of the inhibitors was verified through the systems containing the different VCIs and the accompanying of the corrosion happened since the beginning for the optical microscopy.



## PUBLICAÇÕES

Panza, L. P.; Kuri, S. E., - “Avaliação da Eficiência de Inibidores de Corrosão em fase vapor”, anais da VIII JORNADAS DE Jovens Pesquisadores do Grupo Montevideo”, São Carlos, SP, Setembro., 2000..

Panza, L. P.; Mariano, N. A.; Kuri, S. E. – “Utilização da Alumina para Controle da Velocidade Volatilização de Inibidores Voláteis de Corrosão”, anais do 44<sup>º</sup> Congresso Brasileiro de Cerâmica, São Pedro, SP, maio, 2000.

Panza, L. P.; Kuri, S. E., - “Avaliação da eficiência de Inibidores Voláteis de Corrosão”, anais do Simpósio sobre Ciência e Engenharia de Materiais no Mercosul, São Carlos, SP, outubro., 1998.

Panza, L.P.; Santos J. A.; Neves E.A; - ”Método Alternativo para Determinação de Constantes de Formação dos Complexos de Cd-MS e Cd-Cl”, anais do V Congresso de Iniciação Científica da UFSCar, São Carlos, SP, 1997.

Panza, L.P.; Santos J. A.; Neves E.A.; - ”Comportamento de Sn(II), Cu(II) e Zn(II) em Meios Complexantes” – anais do XXXVI Congresso Brasileiro de Química, São Paulo, SP, setembro, 1996.

Panza, L.P.; Santos J. A.; Neves E.A. Título: “Dissolução Anódica de Cobre, Estanho e Zinco em Eletrólito contendo Íon Metanossulfonato”, anais do IV Congresso de Iniciação Científica da UFSCar, São Carlos, SP, 1996.



## SUMÁRIO

BANCA EXAMINADORA.....	i
AGRADECIMENTOS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
PUBLICAÇÕES.....	iv
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xv
ÍNDICE DE TABELAS.....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Importância da proteção contra corrosão.....	1
1.2. Métodos de Inibição da Corrosão.....	3
1.3. Inibidores de Corrosão.....	4
1.4. Classificação dos Inibidores.....	5
2. INIBIDORES VOLÁTEIS DE CORROSÃO.....	7
2.1. Histórico.....	7
2.2. Embalagens utilizadas para proteção com <i>IVCs</i> .....	10
2.3. Polêmicas envolvendo <i>IVCs</i> .....	13
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	17
3.1. Termodinâmica da Corrosão.....	17
3.2. Fundamentos Eletroquímicos.....	21
3.2.1. Potencial de Corrosão.....	21
3.2.2. Cinética de Corrosão.....	23
3.3. Ação de Inibidores Anódicos.....	25
3.4. Ação de Inibidores Catódicos.....	27
3.5. Ação de Inibidores Mistos.....	28
3.6. Pressão de Vapor.....	30
3.7. Adsorção.....	33

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	37
4.1. Mecanismo de ação dos <i>IVCs</i> .....	37
4.2. Pressão de Vapor.....	39
4.3. Velocidade de Volatilização dos <i>IVCs</i> .....	43
4.4. Controle da Velocidade de Volatilização dos <i>IVCs</i> .....	43
4.5. Adsorção.....	47
4.6. Influência da Estrutura Molecular dos <i>IVCs</i> na Eficiência.....	49
5. MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
5.1. Matérias Primas.....	51
5.1.1. Inibidores Voláteis Utilizados.....	51
5.1.2. Suporte.....	52
5.2. Preparação das Amostras.....	53
5.2.1. Incorporação dos <i>IVCs</i> ao Suporte.....	53
5.2.2. Preparação dos Sachês.....	53
5.2.3. Preparação dos Corpos de Prova.....	54
5.3. Análise Termogravimétrica.....	54
5.4. Ensaio de Eficiência na Proteção contra Corrosão.....	57
5.4.1. Ensaio para Verificação da Eficiência dos <i>IVCs</i> .....	57
5.4.2. Microscopia Ótica.....	58
5.4.3. Ensaio de Eficiência para diferentes Composições de <i>IVCs</i> .....	59
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	61
6.1. Análise Comparativa entre os <i>IVCs</i> Utilizados.....	61
6.1.1. Análise Térmica.....	61
6.1.2. Ensaio de Eficiência para os <i>IVCs</i> puros. ....	62
6.2. Ensaio Comparativo para diferentes Composições <i>IVCs</i> /suporte.....	65
6.2.1. Análise Termogravimétrica (ATG) do DICHAN.....	65
6.2.2. Ensaio de Eficiência para o DICHAN.....	77

6.2.3. Análise Termogravimétrica (ATG) para o Inibidor Isento de Íon Nitrito (Inibidor A).....	80
6.2.4. Ensaios de Eficiência para o Inibidor A.....	86
6.2.5. Análise Termogravimétrica para o Inibidor Isento de Amina Secundária (Inibidor B) .....	89
6.2.6. Ensaios de Eficiência para o Inibidor B.....	100
6.3. Possível Mecanismo de atuação da Alumina como Suporte. ....	103
7. CONCLUSÕES.....	105
8. SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1- Representação da estrutura química do nitrito de Diciclohexilamina .....	8
Figura 2.2 - Representação da estrutura química do nitrito de diisopropilamina.....	8
Figura 2.3 - Caixa de madeira para embalagem de transporte, revestida internamente com papel impregnado com <i>IVCs</i> .....	11
Figura 2.4- Saquinho de papel impregnado com <i>IVCs</i> para embalagens de ferramentas e peças menores.....	11
Figura 2.5- Exemplo de embalagem com materiais impregnados com <i>IVCs</i> .....	12
Figura 2.6 - Barra metálica enrolada com papel tratado com <i>IVC</i> .....	12
Figura 3.1 - Representação esquemática da variação de energia livre de processo de corrosão.....	18
Figura 3.2 - Representação de uma célula simples para medição de potencial.....	22
Figura 3.3 - Diagrama de polarização de um metal em solução ácida.....	23
Figura 3.4 - Curvas de Tafel: variação do potencial com a corrente.....	24
Figura 3.5 - Diagrama de polarização para inibidores anódicos.....	26
Figura 3.6 - Diagrama de polarização para inibidores catódicos.....	28
Figura 3.7- Diagrama de polarização para inibidores mistos.....	29
Figura 3.8 - Influência da temperatura na pressão de vapor.....	31

Figura 3.9 - Relação entre pressão de vapor e tempo de eficácia de um <i>IVC</i> .....	33
Figura 4.1 - Mecanismo de ação de inibidores proposto por Balezin.....	38
Figura 4.2- Representação esquemática do modelo utilizado por Rozenfeld para determinar a pressão de vapor de inibidores orgânicos...	40
Figura 4.3- Dependência de $\log p$ e $\xi_R$ de compostos líquidos de fórmulas gerais $C_3H_7COO-R$ e b) $C_3H_7COOCH_2-R$ .....	42
Figura 4.4 - Relação entre o nível de aplicação e duração da ação para um inibidor convencional e o mesmo inibidor com velocidade de volatilização controlada.....	44
Figura 4.5 - Método de polímero encapsulado.....	45
Figura 4.6 - Método de matriz polimérica .....	45
Figura 4.7 - Curvas de perda de massa do DICHAN.....	46
Figura 4.8 - Adsorção de HEDP ( $3 \times 10^{-4}$ ) marcado e zinco sobre a superfície do aço como função da razão molar de Zn/HEDP em solução de baixa dureza, pH=7,5 e T=25°C.....	47
Figura 4.9 - Adsorção de Carbono $^{14}$ marcado e Ca vs. a razão molar, em $NaClO_4$ .....	48
Figura 4.10 - Modelo esquemático de adsorção de HEDP sobre a superfície de um metal corroído.....	49
Figura 5.1- Representação da estrutura molecular do nitrito de diciclohexilamina utilizado como inibidor volátil de corrosão.....	51
Figura 5.2- Superfície polida de aço AISI 1020. Ampliação: 50x.....	54
Figura 5.3- Equipamento utilizado para os ensaios termogravimétricos.....	56
Figura 5.4- Representação esquemática do sistema de termoanálise apresentado na Figura 5.3.....	57
Figura 5.5-Representação esquemática do sistema utilizado para verificação da eficiência dos inibidores voláteis de corrosão.....	58
Figura 5.6- Sistema típico de analisador de imagem.....	59

Figura 6.1: Dados experimentais de ensaios termogravimétricos de perda de massa em função da temperatura para os inibidores A, B e DICHAN puros.....	61
Figura 6.2: Condição superficial dos corpos de prova após primeiro ciclo de exposição aos IVCs. Ampliação: 50x.....	63
Figura 6.3: Condição superficial dos corpos de prova após terceiro ciclo de exposição aos IVCs. Ampliação: 50x.....	64
Figura 6.4: Condição superficial dos corpos de prova após quinto ciclo de exposição aos IVCs. Ampliação: 50x.....	65
Figura 6.5: Curvas de perda de massa do inibidor DICHAN puro e em diferentes proporções de alumina.....	66
Figura 6.6: Dados experimentais dos ensaios isotérmicos para o DICHAN puro.	68
Figura 6.7: Dados experimentais dos ensaios isotérmicos para o DICHAN 75% em peso.....	68
Figura 6.8: Dados experimentais dos ensaios isotérmicos para o DICHAN 50% em peso.....	69
Figura 6.9: Dados experimentais dos ensaios isotérmicos para o DICHAN 25% em peso.....	69
Figura 6.10: Perda de massa, $\Delta m$ , em função do tempo, correspondente a 1 <sup>o</sup> região da isoterma para o DICHAN puro.....	72
Figura 6.11: Perda de massa, $\Delta m$ , em função do tempo, correspondente a 1 <sup>o</sup> região da isoterma para o DICHAN 75% em peso.....	72
Figura 6.12: Perda de massa, $\Delta m$ , em função do tempo, correspondente a 1 <sup>o</sup> região da isoterma para o DICHAN 50% em peso.....	73
Figura 6.13: Perda de massa, $\Delta m$ , em função do tempo, correspondente a 1 <sup>o</sup> região da isoterma para o DICHAN 25% em peso.....	73
Figura 6.14: Gráfico de Arrhenius de $\ln k_l$ em função de $1/T$ . A inclinação da reta representa a energia de ativação aparente para a cinética linear para o DICHAN puro e nas proporções de 25, 50 e 75.....	76
Figura 6.15: Comparação visual de eficiência do inibidor DICHAN nas diferentes proporções de suporte.....	79
Figura 6.16: Curvas termogravimétricas de perda de massa do inibidor A puro e em diferentes proporções de alumina.....	80

Figura 6.17: Dados experimentais obtidos para os ensaios isotérmicos para o Inibidor A puro.....	82
Figura 6.18: Perda de massa, $\Delta m$ , em função do tempo, correspondente a 1 <sup>o</sup> região da isoterma para o Inibidor A puro.....	84
Figura 6.19: Gráfico de Arrhenius de $\ln k_i$ em função de $1/T$ . A inclinação da reta representa a energia de ativação aparente para a cinética linear do Inibidor A puro.....	86
Figura 6.20: Comparação visual de eficiência do inibidor A nas diferentes proporções de suporte.....	88
Figura 6.21: Curvas de perda de massa do inibidor B puro e nas diferentes proporções $IVC/Alumina$ .....	90
Figura 6.22: Dados experimentais dos ensaios isotérmicos para o Inibidor B puro.....	93
Figura 6.23: Dados experimentais dos ensaios isotérmicos para o Inibidor B 75% em peso.....	93
Figura 6.24: Dados experimentais dos ensaios isotérmicos para o Inibidor B 50% em peso.....	94
Figura 6.25: Dados experimentais dos ensaios isotérmicos para o Inibidor B 25% em peso.....	94
Figura 6.26: Perda de massa, $\Delta m$ , em função do tempo, correspondente a 1 <sup>o</sup> região da isoterma para o Inibidor B puro.....	96
Figura 6.27: Perda de massa, $\Delta m$ , em função do tempo, correspondente a 1 <sup>o</sup> região da isoterma para o Inibidor B 75% em peso.....	96
Figura 6.28: Perda de massa, $\Delta m$ , em função do tempo, correspondente a 1 <sup>o</sup> região da isoterma para o Inibidor B 50% em peso.....	97
Figura 6.29: Perda de massa, $\Delta m$ , em função do tempo, correspondente a 1 <sup>o</sup> região da isoterma para o Inibidor B 25% em peso.....	97
Figura 6.30: Gráfico de Arrhenius de $\ln k_i$ em função de $1/T$ . A inclinação da reta representa a energia de ativação aparente para a cinética linear para o Inibidor B puro e nas proporções de 25, 50 e 75%.....	100
Figura 6.31: Comparação visual de eficiência do inibidor B puro e nas diferentes proporções de suporte.....	101

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades de alguns <i>IVCs</i> .....	10
Tabela 3.1 - Principais diferenças do processo de adsorção física e química.....	35
Tabela 4.1 - Comparação entre valores experimentais e calculados para alguns compostos utilizados como <i>IVCs</i> .....	42
Tabela 5.1: Principais funções químicas características de cada inibidor	52
Tabela 5.2: Composição química nominal da Alumina A-1000.....	52
Tabela 5.3: Relação suporte $Al_2O_3$ / <i>IVC</i> obtida para os inibidores A, B e DICHAN em % em peso.....	53
Tabela 5.4: Condições dos ensaios termogravimétricos.....	55
Tabela 5.5: Massas utilizadas na realização dos ensaios termogravimétricos.....	55
Tabela 5.6: Temperatura, em $^{\circ}C$ , de cada isoterma para os diferentes inibidores voláteis de corrosão.....	56
Tabela 6.1: Variação da massa de DICHAN na temperatura de $150.4^{\circ}C$ e temperaturas iniciais da faixa de maior volatilização ( $m = 0,88$ mg) .....	66
Tabela 6.2: Variação da temperatura durante maior volatilização do DICHAN.....	67
Tabela 6.3: Variação de perda massa do DICHAN nas composições de 25%, 50%, 75% 100% em peso.....	70
Tabela 6.4: Valores das constantes de velocidades lineares de volatilização $k_l$ e respectivos coeficientes de correlação para o DICHAN puro.....	74
Tabela 6.5: Valores das constantes de velocidades lineares de volatilização $k_l$ e respectivos coeficientes de correlação para o DICHAN 75% em peso.....	74
Tabela 6.6: Valores das constantes de velocidades lineares de volatilização $k_l$ e respectivos coeficientes de correlação para o DICHAN 50% em peso.....	74

Tabela 6.7: Valores das constantes de velocidades lineares de volatilização $k_l$ e respectivos coeficientes de correlação para o DICHAN 25% em peso.....	75
Tabela 6.8: Valores de energia de ativação aparente, $\Delta Q^*$ , para a volatilização, e coeficientes de correlação para o DICHAN puro e suas demais composições.....	77
Tabela 6.9: Classificação visual da intensidade de corrosão observada nos corpos de prova submetidos aos diversos sistemas utilizados.....	78
Tabela 6.10: Variação de perda de massa do inibidor A puro.....	83
Tabela 6.11: Valores das constantes de velocidades lineares de volatilização, $k_l$ , e respectivos coeficientes de correlação para o Inibidor A puro.....	85
Tabela 6.12: Valor da energia de ativação aparente, $\Delta Q^*$ , para a volatilização e coeficiente de correlação para o Inibidor A puro.....	85
Tabela 6.13: Classificação visual da intensidade de corrosão observada nos corpos de prova submetidos aos diversos sistemas utilizados.....	87
Tabela 6.14: Variação da massa de Inibidor B na temperatura de 384,1 <sup>o</sup> C e temperatura inicial de maior volatilização (m=2,32 mg). .....	90
Tabela 6.15: Variação de massa do Inibidor B durante ensaios termogravimétricos.....	91
Tabela 6.16: Variação de perda massa do Inibidor B nas composições de 25%, 50%, 75% 100% em peso.....	92
Tabela 6.17: Valores das constantes de velocidades lineares de volatilização $k_l$ e respectivos coeficientes de correlação para o Inibidor B puro.....	98
Tabela 6.18: Valores das constantes de velocidades lineares de volatilização $k_l$ e respectivos coeficientes de correlação para o Inibidor B 75% em peso.....	98
Tabela 6.19: Valores das constantes de velocidades lineares de volatilização $k_l$ e respectivos coeficientes de correlação para o Inibidor B 50% em peso.....	98

Tabela <b>6.20</b> : Valores das constantes de velocidades lineares de volatilização $k_l$ e respectivos coeficientes de correlação para o Inibidor B 25% em peso.....	<b>99</b>
Tabela <b>6.21</b> : Valores de energia de ativação aparente, $\Delta Q^*$ , para a volatilização e coeficientes de correlação para o Inibidor B puro e suas demais composições.....	<b>99</b>
Tabela <b>6.22</b> : Classificação visual da intensidade de corrosão observada nos corpos de prova submetidos aos diversos sistemas utilizados.....	<b>102</b>
Tabela <b>6.23</b> : Funções conhecidas presentes em cada inibidor estudado..	<b>103</b>



# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 Importância da proteção contra corrosão

Não se sabe ao certo quando surgiram as primeiras preocupações com a corrosão metálica. Referências sobre o fenômeno da corrosão são, provavelmente, tão antigas quanto às referências sobre o aproveitamento dos metais nos minérios. Na literatura técnica, estas referências também surgiram muito cedo. Entretanto, a avaliação e caracterização da corrosão deve ter sido feita apenas no final do século XVIII [1].

Os primeiros trabalhos publicados sobre meios de proteção contra corrosão surgiram no início do século XIX. Um bom ponto de partida é a proteção catódica utilizando-se ânodos de sacrifício, realizada por Sir Humphrey Davy em 1824. Mas, não há artigos paralelos ao trabalho de Humphrey que tenha avaliado os inibidores de corrosão por ele utilizados.

Outros métodos de proteção contra a corrosão já eram conhecidos de longa data, como melaço, ovos e todos os tipos de gomas naturais com os quais os metais eram recobertos, na tentativa de aumentar o tempo de vida útil dos materiais metálicos [1].

Atualmente, o controle da corrosão metálica é de fundamental importância, principalmente em países industrializados. Isto porque ela atinge praticamente todos os setores industriais, tais como: a indústria química, petrolífera, petroquímica, automobilística, naval, de construção civil, meio de transporte (aéreo, marítimo, ferroviário, metroviário), meios de comunicação (sistema de telecomunicações), odontologia (restaurações metálicas, aparelhos de correção), medicina (ortopedia) e até mesmo museus e obras de arte (esculturas e monumentos).

Conseqüentemente, a corrosão acarreta grandes perdas econômicas, pois o custo de reposição de peças e manutenção de processos de proteção é, quase sempre, muito alto. Em 1973, a NCMP (National Commission on Materials Policy, USA) estimou que o custo direto da corrosão estava entre 5 e

20 bilhões de dólares por ano nos Estados Unidos. Em 1982, a estimativa do Departamento de Comércio já atingia 120 bilhões de dólares por ano, que equivale a 3,5% do PIB (Produto Interno Bruto) [2- 5].

Além dos custos de reposição de material corroído existem vários fatores, decorrentes do fenômeno da corrosão, que podem causar a queda da produtividade de uma indústria como: tempo de equipamentos parados durante a troca ou manutenção de peças corroídas; vazamentos causados por oxidação de containeres, tanques e oleodutos; contaminação de materiais e substâncias pela solubilização de produtos da corrosão (tintas, sabões, produtos farmacêuticos e alimentícios).

Por ocasionarem queda na produtividade industrial estes fatores representam, muitas vezes, perdas ainda maiores que o custo direto e é chamado de custo indireto da corrosão.

Sobretudo, há ainda a preocupação em conservar as reservas minerais, pois, ainda hoje, cerca de 30% da produção mundial de aço é destinada à reposição de peças corroídas [3].

Assim, pelos danos e prejuízos causados pela corrosão, grande esforço tem sido realizado para o desenvolvimento de técnicas cada vez mais sofisticadas para prevenir e reduzir a velocidade de corrosão. Isto significa que o controle e a prevenção da corrosão é um ponto de enorme significado tecnológico.

## 1.2 Métodos de Inibição da Corrosão

A maior parte dos processos de corrosão é de natureza eletroquímica. Assim, para que a corrosão ocorra é necessário e suficiente um sistema composto por: ânodo (metal), cátodo (oxigênio, hidrogênio ou outros), eletrólito (meio condutivo) e conexão elétrica. Isto quer dizer que o controle de qualquer um destes componentes pode reduzir ou aumentar o processo eletrolítico.

Com base nesta afirmação existem diversos métodos conhecidos e utilizados para reduzir a velocidade de corrosão. Levando-se em consideração o fator econômico pode-se utilizar caminhos que vão desde a modificação estrutural do metal até a aplicação de revestimentos protetores.

Algumas vezes a opção é modificar as propriedades do material metálico. Isto pode ser feito através de tratamento térmico ou, dependendo do metal, aumentar a pureza para eliminar agentes oxidantes nele contidos ou ainda, adicionar a ele elementos de liga.

Em indústrias químicas é muito comum modificar-se o processo de fabricação de substâncias. Por exemplo, na síntese da uréia (através de dióxido de carbono e amônia:  $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_2\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), costuma-se adicionar uma pequena quantidade de ar ao meio reacional com a finalidade de passivar o aço do reator.

Outros métodos, também muito utilizados, são baseados na modificação do meio corrosivo através da redução ou controle da umidade relativa, da adição de inibidores ou da deaeração de soluções (para materiais submersos).

Além destes, existem os métodos que se baseiam no revestimento do material através de tintas, resinas, polímeros, esmaltes, cimento, produtos a base de óleos ou ceras, inibidores voláteis ou revestimentos com produtos de reação (tratamento químico ou eletroquímico da superfície metálica) [1-3, 6].

### 1.3 Inibidores de Corrosão

Todo processo de redução da velocidade de corrosão é um processo de inibição. Entretanto, o termo inibidor de corrosão é quase sempre utilizado quando a redução da velocidade de corrosão é proporcionada pela adição de substâncias químicas ao meio corrosivo. Então, através de reações eletroquímicas na superfície do material, estas substâncias são capazes de retardar a oxidação do metal.

Desta forma, dentre os métodos de proteção citados anteriormente, os inibidores de corrosão são utilizados para modificar o meio corrosivo ou como substâncias adsorventes que formam películas protetoras.

Generalizando, os inibidores de corrosão são definidos como substâncias, ou misturas de substâncias que, quando inseridas em proporções adequadas ao meio corrosivo, promovem a redução da velocidade de corrosão. São utilizados em muitos sistemas. Alguns deles incluem tratamento de água, produção de óleos e gases, refinarias, sistemas de refrigeração, caldeiras, transporte, sistemas de armazenamento entre muitos outros. Podem ser passivadores, precipitadores, de fase vapor, catódicos, anódicos, neutralizantes e absorventes [1, 6, 7].

Segundo Thomas [8]; o papel do inibidor é:

- reduzir a taxa de dissolução do óxido passivante;
- repassivar a superfície do metal consertando ou melhorando o filme óxido;
- “consertar” o filme óxido pelo preenchimento de poros na superfície metálica com compostos insolúveis;
- proteger o filme formado de ânions agressivos.

## 1.4 Classificação dos Inibidores

Os inibidores podem interferir no processo corrosivo de diversas maneiras. Em consequência, existem várias maneiras de classificá-los, mas de acordo com alguns autores como Meder e Cavallaro [6], nenhuma é inteiramente satisfatória, posto que não são mutuamente excluentes e, além disso, não estão sempre de acordo com a localização de um inibidor em um grupo determinado.

Entre as classificações conhecidas estão [6]:

- Natureza química da molécula utilizada como inibidor, distinguindo compostos orgânicos (aminas, benzoatos, etc.) de inorgânicos (nitritos e cromatos, por exemplo).
- Oxidantes e não-oxidantes, baseando-se na capacidade que certos inibidores (oxidantes) têm em passivar o material metálico, sem precisar de oxigênio dissolvido na fase líquida para manter a película de óxido passivo. Para os inibidores não-oxidantes a presença do oxigênio é fundamental.
- Seguros e perigosos, em função das concentrações mínimas necessárias para que sua ação seja eficaz. Segundo esta classificação, um inibidor seguro é aquele que em baixa concentração permitirá apenas um tipo uniforme de corrosão, sem que esta seja maior que em um sistema desinibido. Um inibidor perigoso, quando concentração insuficiente, pode acelerar o processo de corrosão localizada (pites, etc). Como exemplos deste tipo de inibidor podem ser citados aqueles que atuam anodicamente como cromatos.
- Campo tecnológico de aplicação como citados anteriormente no item 1.3.
- Mecanismo de ação, diferenciando dois tipos principais: inibidores de adsorção onde se enquadram a maioria dos inibidores e os que atuam por formação de películas protetoras. Estes se subdividem ainda em passivantes (formadores de película passiva) e inibidores por precipitação

(capazes de formar uma película tridimensional sobre a superfície metálica, como silicatos e fosfatos).

- Natureza eletroquímica, isto é, baseada no comportamento da substância inibidora. Esta classificação é uma das mais consideradas (e também será a utilizada durante este estudo), pois relaciona a interação da molécula usada como inibidor com as reações ou semi-reações catódicas, anódicas ou mistas (quando atua sobre ambas). Os *IVCs* possuem a capacidade de interferir tanto nas áreas catódicas quanto anódicas, sendo assim, são classificados como inibidores mistos [3, 9] e são utilizados, essencialmente, para proteção contra corrosão atmosférica.

A principal proposta deste trabalho é estudar a cinética da inibição contra corrosão utilizando-se *IVCs* e controlar a velocidade de volatilização destes inibidores através da adição de alumina como suporte. Por atuarem através da fase vapor os inibidores voláteis de corrosão também são conhecidos como inibidores em fase vapor, *IFVs*.

Por serem voláteis são utilizados como método de proteção temporário, isto é, principalmente durante o armazenamento ou transporte de materiais metálicos.

## 2. INIBIDORES VOLÁTEIS DE CORROSÃO

### 2.1 Histórico

Em certos ambientes, a corrosão pode se originar ainda durante o processo de fabricação do material metálico, ou seja, antes da sua utilização. Assim, mesmo utilizando-se métodos de proteção posteriores (como pintura, por exemplo), o material já poderá ter perdido propriedades mecânicas, reduzindo seu tempo de vida útil, ainda que a corrosão durante a fabricação tenha sido muito pequena.

Em decorrência disto, por muitos anos, durante o processo de fabricação ou durante o armazenamento de peças metálicas, a proteção contra a corrosão foi feita através de compostos a base de óleos e ceras que recobriam a superfície do material [1].

Mas, durante a Segunda Guerra Mundial, ocorreram muitos incêndios causados por bombardeios. Então, para diminuir os riscos de explosões e incêndios, os fluídos hidráulicos à base de petróleo foram substituídos por fluídos hidráulicos aquosos, gerando graves problemas de corrosão. Assim, tornou-se necessário o desenvolvimento de inibidores capazes de proteger tanto materiais metálicos em ambientes com altíssima umidade (ou até mesmo molhadas) como superfícies expostas à fase gasosa presente nas tubulações [10, 11].

Além disso, naquela época, durante o transporte e armazenamento dos armamentos e demais equipamentos militares, a proteção era feita com produtos oleosos. Quando a temperatura nos campos de batalha atingia valores muito baixos (muitas vezes valores negativos), os inibidores oleosos tornavam-se muito viscosos e sua remoção era muito difícil. Para se resolver este problema optou-se inicialmente pelo uso de dessecantes, mas o teor de umidade era muito alto e não havia eficiência alguma.

Assim, uma nova classe de inibidores surgiu: os inibidores voláteis de corrosão, *IVCs*. Nesta categoria, os primeiros compostos utilizados foram os

nitritos de dicitclohexilamina [12] e diisopropilamina, cujas estruturas químicas estão representadas pelas Figuras 1 e 2 [10, 13-14].

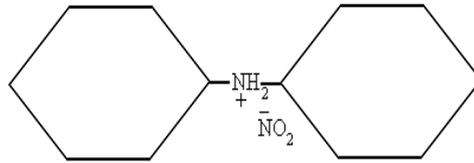


Figura 2.1: **Representação da estrutura química do nitrito de dicitclohexilamina.**

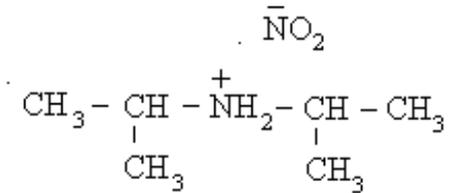


Figura 2.2: **Representação da estrutura química do nitrito de diisopropilamina.**

Atualmente, existe uma variedade de inibidores voláteis de corrosão. Em geral, são sais orgânicos pesados derivados de bases moderadamente fortes e ácidos fracos. São amplamente utilizados por indústrias metalúrgicas para proteger, principalmente durante o armazenamento e transporte, partes críticas de máquinas e peças em geral, além de equipamentos eletrônicos, peças de reposição, peças de museus, caldeiras paradas, etc.

Segundo Desai [15], um *IVC* deve possuir as seguintes características:

- 2 estabilidade sob as condições de uso;
- 3 solubilidade em água;
- 4 volatilidade suficiente para manter a concentração adequada de inibidor e característica de difusão satisfatória no estado gasoso.

Como principal característica, possuem alta pressão de vapor, que varia entre  $10^{-2}$  e  $10^{-7}$  mmHg, o que lhes confere grande volatilidade. Assim, quando confinados, saturam o meio com seus vapores que posteriormente se condensam e se adsorvem sobre a superfície do material a ser protegido, formando uma película protetora [10, 16].

Devido à alta volatilidade que possuem, para que se obtenha uma proteção efetiva, é necessário que os locais de armazenamento (caixas e caixotes) ou transporte (caminhões, trens, navios) estejam sempre bem fechados para que não haja perda da substância inibidora para o meio externo [17]. Tendo esta condição obedecida, os *IVCs* possuem muitas vantagens em relação aos demais inibidores e, segundo Miksic [4], representam a mais econômica e poderosa ferramenta contra os prejuízos causados pela corrosão atmosférica de metais e ligas.

Uma das principais vantagens dos *IVCs* é que são transferidos à superfície metálica através da fase gasosa, permitindo a penetração em regiões de difícil acesso. Outra grande vantagem é que, por ser volátil, assim que o material é retirado do confinamento, os vapores do inibidor misturam-se com o ar, dispensando etapas de limpeza. Deste modo, tempo e mão de obra são economizados e como consequência, os custos da corrosão são reduzidos.

Os mais conhecidos e eficientes inibidores desta categoria são [18]: DICHAN (nitrito de diciclohexilamina), DIPAN (nitrito de diisopropilamina), CHC (carbonato de ciclohexilamina), BTA (benzotriazol) e TTA (toliltriazol ou metilbenzotriazol), sendo os três primeiros para materiais ferrosos e os dois últimos para materiais não-ferrosos, cujas propriedades estão representadas na tabela 2.1. São utilizados ainda:

- *nitritos* de isopropilamina [10, 13], diisopropilamina, ciclohexilamina, diisobutilamina, trietilamina, dibenzilamina e dietilaminopropil [19-20]
- *carbonatos* de diciclohexilamina, etilamina e guanidina [21];
- *benzoatos* de amilamina, isopropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, ciclohexilamina, etilamina, trietilamina, dietilamina, naftilamina, dibenzilamina e morfolina [22];

- *cromatos* de ciclohexilamina e dicitlohexilamina.

Em geral, os ânions, ou seja, radicais ácidos, nitritos, cromatos e outros, possuem propriedades inibidoras, enquanto os cátions orgânicos (que geralmente possuem alto peso molecular) são responsáveis pelo arraste destes ânions até a superfície a ser protegida. Em suma, os cátions são responsáveis pela alta volatilidade do inibidor desta categoria [9, 23].

**Tabela 2.1:** Propriedades de alguns *IVCs* [18].

<b>Propriedade</b>	<b>DICHAN</b>	<b>DIPAN</b>	<b>CHC</b>	<b>BTA</b>	<b>TTA</b>	<b>Pyrazol</b>
<b>Aparência</b>	Branco cristalino	Branco cristalino	Branco cristalino	Branco cristalino	Grão amarelo pálido	Branco cristalino
<b>Odor</b>	Inodoro	desprezível	Amina	Desprezível	Inodoro	Inodoro
<b>Peso molec.</b>	228,3	148,2	242	119,1	133,2	98,1
<b>P. Fusão</b>	176	129 - 130	85 - 87	98 - 99	Incerto	215
<b>pH (0,1%)</b>	6,5 - 8,5	6,5 - 7,0	9,0 - 10,0	5,5 - 6,5	6,0 - 7,0	5,6 - 5,7
<b>Fórmula molecular</b>	(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> NH.HNO	[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> NH.HNO <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> NH <sub>3</sub> O OCNHC <sub>6</sub> H <sub>11</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (CH <sub>3</sub> )N <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub> O

2

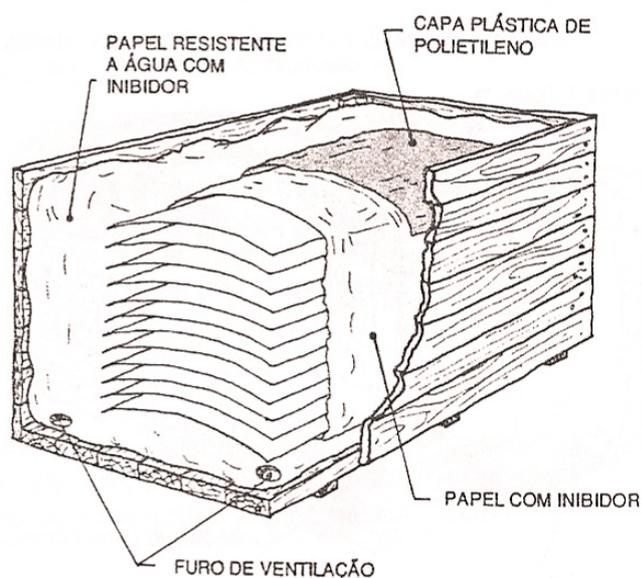
A eficiência da proteção dos materiais com *IVC* é determinada basicamente por três fatores [24]:

- 2 pressão de vapor saturada
- 3 capacidade de adsorção na superfície metálica
- 4 propriedades passivadoras dos grupos funcionais.

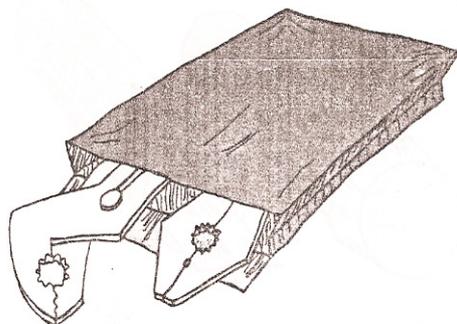
## 2.2 Embalagens utilizadas para proteção com *IVCs*.

Os inibidores voláteis de corrosão podem ser inseridos dentro das embalagens de diversas maneiras. São utilizados na forma de pó, tabletes

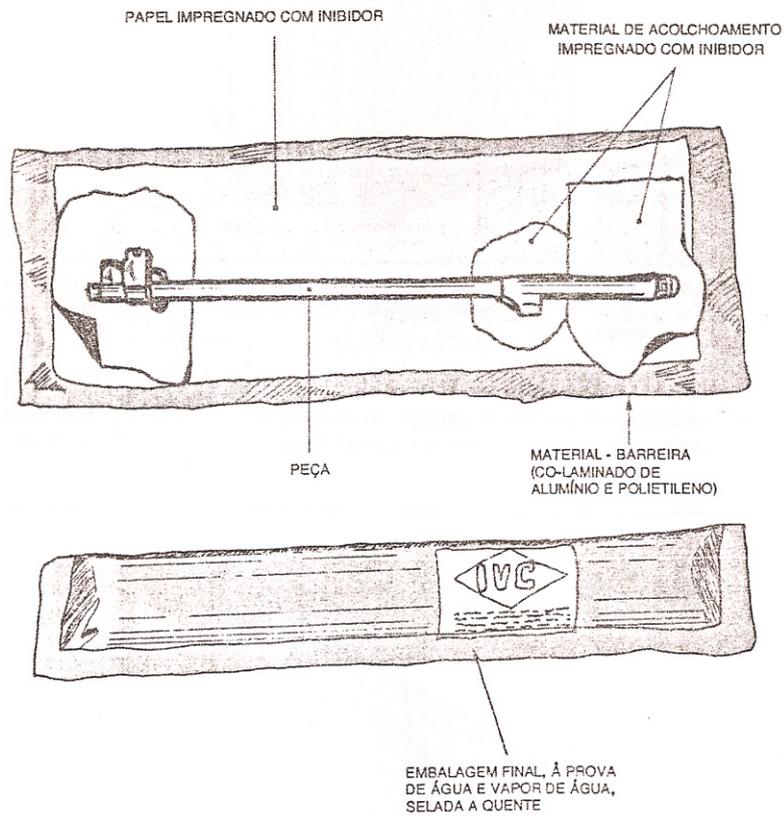
ou pastilhas, saches, spray ou podem ainda ser processados juntamente com filmes plásticos ou papel. A escolha do tipo de embalagem dependerá da volatilidade do inibidor e do meio ao qual o material será submetido. O tempo de atuação varia entre seis meses e três anos e a eficiência da proteção depende da atmosfera a qual o metal e o inibidor são submetidos [11]. As Figuras 2.3 a 2.6 [23] ilustram alguns exemplos de embalagens de transporte e armazenamento impregnadas com *IVCs*.



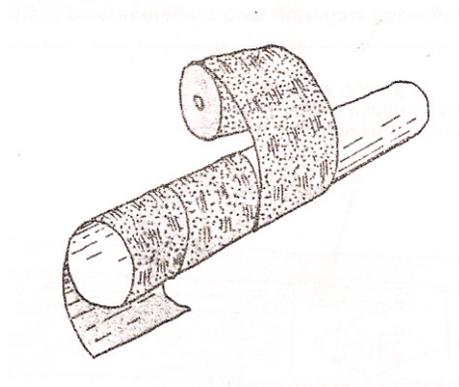
**Figura 2.3:** Caixa de madeira para embalagem de transporte, revestida internamente com papel impregnado com *IVCs* [23].



**Figura 2.4:** Saquinho de papel impregnado com *IVCs* para embalagens de ferramentas e peças menores [23].



**Figura 2.5:** Exemplo de embalagem com materiais impregnados com *IVCs* [23].



**Figura 2.6:** Barra metálica enrolada com papel tratado com *IVCs* [23].

Os *IVCs* podem ser divididos em dois grupos conforme a pressão de vapor: *IVCs* com alta pressão de vapor ( $\approx 0.4$  mmHg à  $25^{\circ}\text{C}$ ) sublimam-se

mais rapidamente e saturam o volume atmosférico num tempo menor, o que pode ser uma vantagem considerando que a proteção se dará mais rapidamente. Entretanto, há maior facilidade para o rápido escoamento do vapor do interior da embalagem se esta não estiver hermeticamente fechada, podendo resultar na não uniformidade da película protetora.

Os inibidores que possuem pressão de vapor baixa ( $\approx 10^{-4}$  mmHg à  $25^{\circ}\text{C}$ ) devem ser colocados mais próximos à superfície que se quer proteger para assegurar uma concentração inicial de vapor efetiva, impedindo que o material fique desprotegido [9].

Por isso, Rozenfeld [10] estabeleceu que inibidores voláteis eficientes devem apresentar pressão de vapor entre  $10^{-4}$  e  $10^{-2}$  mmHg.

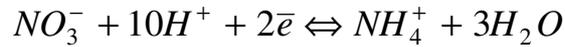
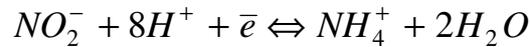
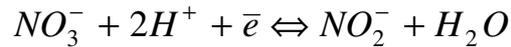
Embora a pressão de vapor possua tamanha importância, a eficiência da proteção dependerá também de outros fatores como: Volume total do meio, área da superfície metálica, umidade relativa e arejamento.

### **2.3 Polêmicas envolvendo IVCs**

Embora muito eficientes, os inibidores voláteis de corrosão até recentemente utilizados, estão sendo substituídos devido a algumas polêmicas que envolvem a composição destes protetores.

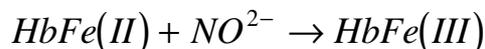
Uma delas, é a nova legislação ecológica, ISO14. 000. Praticamente todos os inibidores voláteis que atuavam no mercado continham nitrito em sua composição. Este ânion, assim como nitratos, sulfatos, cromatos, fosfatos, boratos, silicatos e sais de zinco utilizados em menores escalas, acarretam em sérias implicações ambientais [25].

O nitrito é um intermediário do sistema redox entre a amônia e o íon nitrato [26]:



O íon nitrito, em algumas superfícies aquosas ou em terrenos úmidos tem representado grande problema em regiões agrícolas, contaminando plantações e o gado.

Este íon, quando presente em concentrações superiores a 0.1g/m<sup>3</sup>, é altamente tóxico. Ele afeta a hemoglobina, responsável pelo transporte de oxigênio no corpo. A hemoglobina contém ferro no seu estado de oxidação II. O nitrito oxida o ferro, levando-o a ferro (III), criando a meta-hemoglobina, uma substância inefetiva no transporte de oxigênio nos tecidos.



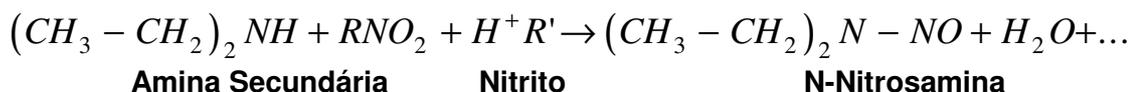
A condição resultante do excesso de produção de meta-hemoglobina é chamada de meta-hemoglobinemia e ocorre em maior frequência em crianças com menos de seis meses de idade, causada pela ingestão de íons nitrato presentes nos alimentos, que se reduz a nitrito; ou ainda pela ingestão direta deste, quando em quantidades elevadas na atmosfera, sendo absorvido pelo sangue, impedindo a eficiência no transporte de oxigênio, podendo causar até mesmo a morte.

Em maio de 1978, especialistas do Instituto Chinês do Câncer, em Pequim, correlacionaram altos teores de nitrato e nitrito com a grande incidência de Câncer no esôfago na China. Em algumas regiões chinesas, a incidência era de 150 para 150.000 pessoas por ano. Mesmo assim, o nitrito pode ser utilizado por indústrias alimentícias, de forma limitada, como agente conservante [26-27].

Com base nesta última informação, algumas indústrias produtoras de IVCs tentam provar que a quantidade de nitrito presentes nestes inibidores é

pequena, não causando maiores danos ecológicos. Os argumentos, além da utilização como conservante, baseiam-se no fato de que, mesmo não sendo produto final de reações biológicas, os nitritos estão presentes no solo e na água do solo como produtos intermediários de sínteses orgânicas e químicas [28].

Há, porém, outro fator agravante relacionado à utilização de nitrito como componente dos inibidores voláteis de corrosão, sendo esta uma outra polêmica. Os cátions dos sais voláteis são os responsáveis pela alta pressão de vapor do inibidor e auxiliam no arraste do inibidor à superfície do material metálico, funcionando como verdadeiros “para-quedas”. Entretanto, a maioria dos cátions utilizados são aminas secundárias que em meio ácido, reagem com o nitrito produzindo uma substância chamada nitrosamina (conforme a reação abaixo [28]), que é ainda mais tóxico que o ânion nitrito.



Diante deste fato, algumas empresas, ao invés de substituir o íon nitrito contido nos *IVCs*, optaram por substituir os cátions derivados de aminas secundárias, preservando a alta eficiência na proteção contra corrosão proporcionada pelas propriedades inibidoras do íon nitrito.

Além destas, outras atitudes estão sendo tomadas por outros fabricantes de inibidores voláteis, como a substituição por inibidores a base de etanolaminas [29], toluilalanina [30] e molibidatos [25], por exemplo.



### 3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

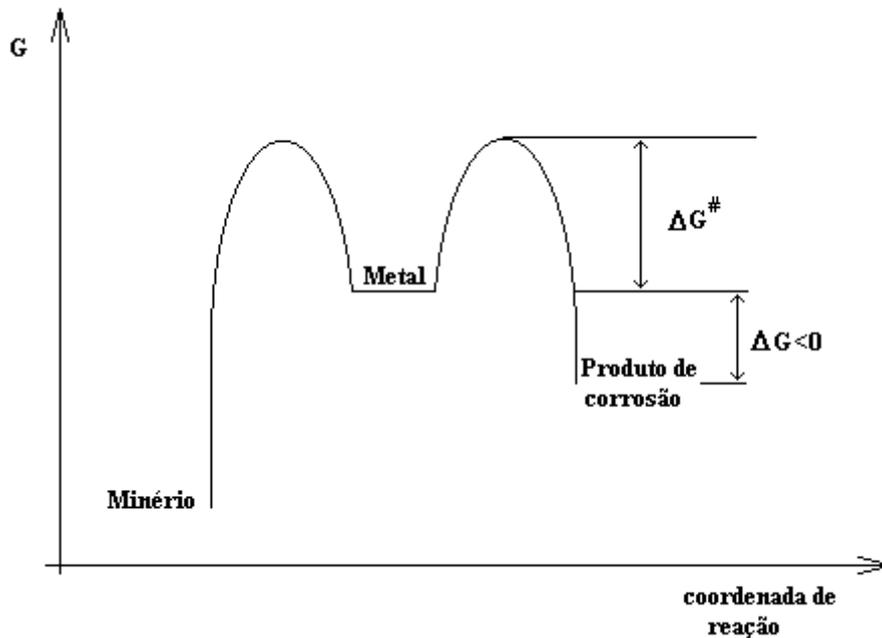
Para compreender o mecanismo de ação de inibidores voláteis de corrosão faz-se necessário estudar inicialmente os fundamentos termodinâmicos do fenômeno da corrosão e os fundamentos eletroquímicos dos inibidores de corrosão, de acordo com a natureza eletroquímica de cada um, como citado anteriormente.

#### 3.1 Termodinâmica da Corrosão

A corrosão é um processo termodinamicamente favorável para a grande maioria dos materiais metálicos produzidos industrialmente nas condições atmosféricas normais. Isto ocorre porque a transformação do minério em material metálico requer grande energia, ou seja,



Assim, quando reduzidos, os metais encontram-se num nível energético superior ao do composto que lhe deu origem. Portanto, a energia livre é maior para o metal reduzido do que para o minério. Isto quer dizer que, a corrosão ocorre porque o metal tende a voltar ao nível de menor energia, que lhe proporciona maior estabilidade termodinâmica, conforme se observa na representação da Figura 3.1 onde:  $\Delta G^\#$  é a energia de ativação, isto é, a energia necessária para que a transformação ocorra, e  $\Delta G$  é a energia livre.



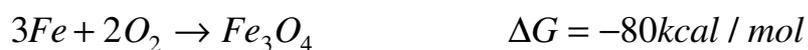
**Figura 3.1:** Representação esquemática da variação de energia livre de um processo de corrosão.

#### Em uma reação do tipo:



a energia total da reação de oxidação (corrosão) de um metal é a soma da energia de ativação do metal,  $\Delta G^\#$ , com a energia livre restante para a formação do produto de corrosão. Quando a variação de energia livre é inferior à zero ( $\Delta G < 0$ ) a reação de oxidação metálica é espontânea, como ocorre na maioria dos metais (são exceções Au e Pt), como indicado na reação 1.

Um exemplo clássico é a oxidação do ferro, cuja energia livre para formação do óxido, nas condições normais de temperatura e pressão, é negativa:

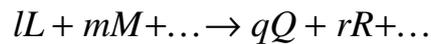


A corrosão metálica é, portanto, inevitável em ambientes onde se observa a presença de oxidantes, como por exemplo, o oxigênio sendo esta a

condição em que se encontram os materiais metálicos na atmosfera terrestre. Daí a importância dos processos de proteção contra a corrosão.

Entretanto, através dos fundamentos da termodinâmica, pode-se apenas prever a ocorrência ou não da corrosão, de acordo com a energia livre do sistema que varia com o potencial de oxidação de um material metálico (eletrodo) [3, 31].

Para a reação:



onde l, m, q e r são as quantidades molares das substâncias L, M, Q e R; a energia livre total é obtida pela equação:

$$\Delta G = (qG + rG + \dots) - (lG + mG + \dots)$$

Se  $a$  é a atividade dada pela correção da concentração ou pressão de cada substância ( $a = \gamma \cdot M$ , onde  $\gamma$  é o coeficiente de atividade e M é a concentração), a equação de energia livre será:

$$\Delta G - \Delta G^0 = RT \ln \left( \frac{a_Q \cdot a_R \dots}{a_L \cdot a_M \dots} \right) \quad (I)$$

onde:  $\Delta G^0$  = energia livre padrão (T=298K e P=1 atm)

R = constante dos gases ideais

T = temperatura em Kelvin.

Quando a reação encontra-se no equilíbrio, não há tendência de formação de quaisquer produtos, então  $\Delta G = \text{zero}$ . Se:

$$\left( \frac{a_Q \cdot a_R \dots}{a_L \cdot a_M \dots} \right) = K \quad (II)$$

sendo  $K$  = constante *de* equilíbrio da reação, então, substituindo *II* em *I*:

$$\Delta G - \Delta G^0 = TR \ln K \quad (\text{III})$$

que é equivalente à:

$$E - E^0 = -\frac{RT}{nF} \ln K \quad (\text{IV})$$

que é a equação de Nerst, onde:

$E$  = potencial de oxidação observado,

$E^0$  = potencial padrão,

$n$  = número de elétrons envolvidos na reação,

$F$  = constante de Faraday + 96.485 Coulombs.

Portanto,

$$nF(E - E^0) = RT \ln K \quad (\text{V})$$

Finalmente, através das equações *III* e *IV* obtem-se:

$$\Delta G = -nFE \quad \text{e} \quad \Delta G^0 = nFE^0 \quad (\text{VI})$$

que é a associação da variação de energia livre,  $\Delta G$ , com o potencial eletroquímico,  $E$ , em equilíbrio.

Através desta relação, conclui-se que a energia livre está relacionada com a quantidade máxima de energia elétrica que se pode obter numa transformação química. Portanto,

$E < 0 \rightarrow \Delta G^0 > 0$  (reação não-expontânea)

$E > 0 \rightarrow \Delta G^0 < 0$  (reação espontânea).

Entretanto, através dos fundamentos da termodinâmica pode-se prever apenas a ocorrência ou não do fenômeno da corrosão, dependendo do sinal da variação de energia livre do sistema ou do potencial de oxidação do material metálico, conforme a equação VI.

Informações sobre a cinética do processo corrosivo podem ser obtidas através dos fundamentos eletroquímicos, a partir da densidade de corrente de corrosão. Além disso, a velocidade da corrosão depende de vários fatores como: umidade relativa, temperatura, substâncias poluentes (particulados e gases) e tempo de exposição do metal a uma atmosfera corrosiva. As condições ambientais que causam alterações no meio e no material metálico, provocando deformações ou inclusões, também devem ser consideradas [32].

### **3.2 Fundamentos Eletroquímicos**

O conhecimento dos fundamentos eletroquímicos é de grande importância para o controle da velocidade de corrosão. Em 1905, Tafel [3, 10, 30] estabeleceu a relação entre potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão correspondente, tornando possível controlar a velocidade de corrosão.

#### **3.2.1 Potencial de Corrosão**

Quando um metal se encontra imerso em uma solução que contém seus próprios íons e não há reações que interferem no meio, ele adquire um potencial  $E$ . Quando uma corrente circula por este sistema, o potencial sofre uma variação conhecida como sobrepotencial. Isto quer dizer, portanto, que o potencial depende do fluxo de corrente no sistema.

Um metal corroendo (M), apresenta um potencial de superfície que pode ser medido através de um eletrodo de referência. Assim, em uma célula

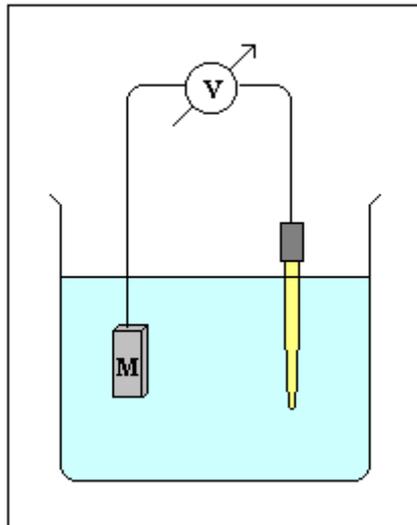
simples como representado na Figura 3.2, utilizando-se solução ácida, por exemplo, as reações:



ocorrerão simultaneamente. Assim, a medida do potencial deste sistema é conhecida como potencial de corrosão,  $E_{corr}$ , que é a diferença entre os potenciais de equilíbrio do eletrodo para  $e_{M/M^+}$  e  $e_{H^+/H_2}$ , isto é:

$$E = e_a + e_c$$

onde:  $e_a$  é o potencial de equilíbrio para o anodo e  $e_c$  é o potencial de equilíbrio para cátodo.



**Figura 3.2:** Representação de uma célula simples para medição do potencial de corrosão.

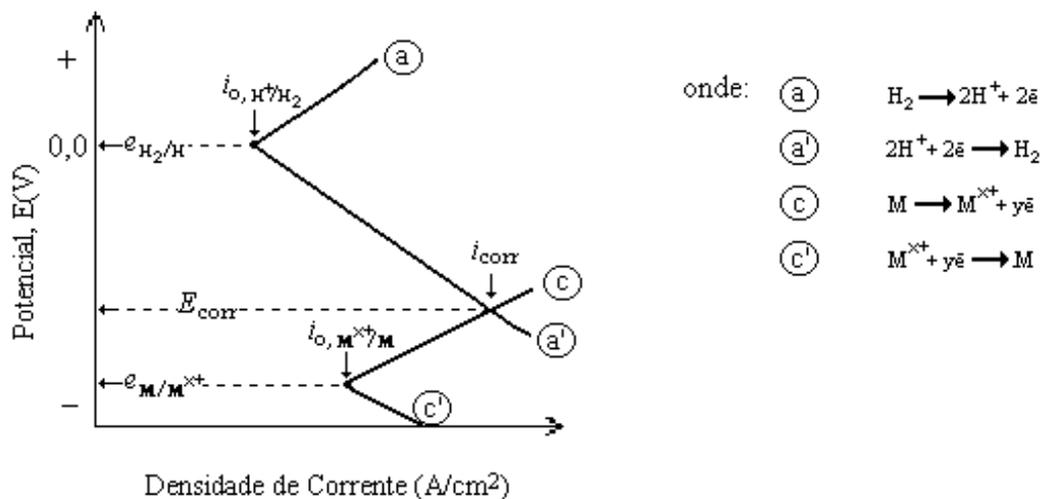
É importante enfatizar que o potencial de corrosão não é o potencial de equilíbrio de uma reação, mas a combinação entre duas ou mais reações de equilíbrio que são polarizadas, ou seja, deslocadas do seu potencial de equilíbrio para o potencial de corrosão. O valor exato deste potencial depende da cinética de variação das reações de equilíbrio.

### 3.2.2 Cinética de Corrosão ( $E_{corr}$ x $i_{corr}$ )

Um metal corroendo apresenta áreas anódicas, onde há a dissolução do metal, e áreas catódicas, onde reações catódicas ocorrem. Nestas regiões, as reações catódicas e anódicas acontecem simultaneamente e cada uma delas apresenta mesmo potencial de eletrodo e densidade de corrente de troca devido à polarização. Esta é uma lei fundamental para que o fenômeno de corrosão ocorra, isto quer dizer que as velocidades totais de oxidação e redução são iguais.

Assim, as reações anódicas e catódicas são polarizadas na mesma superfície, modificando o potencial de equilíbrio do eletrodo até que se tornam iguais ao potencial de corrosão.

Ao medir o potencial de um metal corroendo, o potencial obtido estará entre o potencial padrão de oxidação do metal e o potencial de redução do hidrogênio ou oxigênio, por exemplo; como representado pela Figura 3.3.



**Figura 3.3:** Diagrama de polarização de um metal em solução ácida [10].

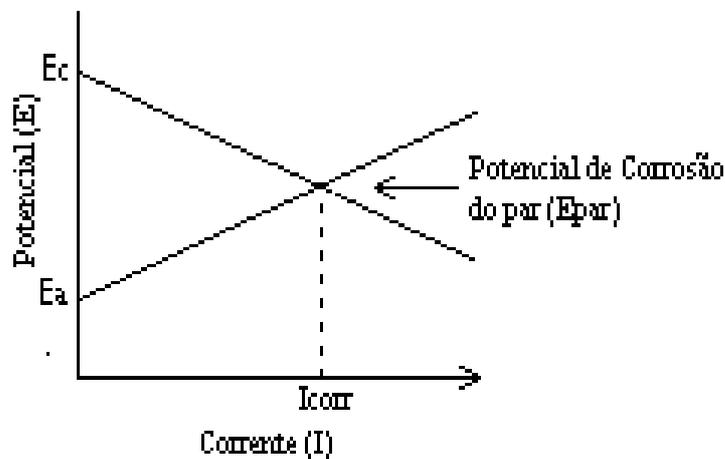
A literatura apresenta diagramas esquemáticos de potencial x corrente, com curvas de polarização catódica e anódica retas, mas em quase todos os casos estas curvas divergem da linearidade.

A Figura 3.4 mostra curvas de polarização – ativação combinadas para uma reação anódica e catódica sobre uma amostra corroendo. Representa ainda, o potencial de corrosão e a densidade de corrente de corrosão “ $i_{corr}$ ”. Aplicando-se a relação de Tafel para dissolução de metais, tem-se:

$$\eta_a = \beta \log\left(\frac{i_a}{i_0}\right)$$

$$\eta_c = \beta \log\left(\frac{i_c}{i_0}\right)$$

Onde:  $\eta_a$  e  $\eta_c$  representam as sobretensões anódica e catódica, respectivamente, beta é uma constante (inclinação de Tafel) e,  $i_a$  e  $i_c$  são as densidades de corrente anódica e catódica, respectivamente. As medidas de densidade de corrente,  $i$ , realizadas em laboratório correspondem sempre ao  $i_{total}$ .



**Figura 3.4:** Curvas de Tafel: variação do potencial em função da corrente [32].

Conforme a representação de Tafel, durante o processo de corrosão, os potenciais catódicos e anódicos variam e a diferença entre eles tende a diminuir na medida em que o fluxo de corrente aumenta, até que, para uma determinada corrente aplicada (que varia para cada sistema), os potenciais

anódico e catódico são iguais. Este ponto é determinado potencial de corrosão do par  $E_{par}$ , conforme a Figura 3.4.

Quando o potencial de corrosão do par é atingido, o sistema atinge o equilíbrio caracterizado pelas sobrevoltagens anódica ( $E_{par} - E_{anodo} > 0$ ) e catódica ( $E_{par} - E_{catodo} < 0$ ).

Quando a sobrevoltagem é igual a zero as reações anódicas e catódicas ocorrem no mesmo potencial. Portanto, o fluxo de carga é, também, igual a zero. Entretanto, quando se estabelece uma sobrevoltagem anódica ou catódica, o fluxo de carga adquire valores significativos (corrente anódica ou catódica) ocorrendo preferencialmente reações de oxidação ou redução, respectivamente.

O combate à corrosão através do uso de inibidores baseia-se na diminuição do fluxo de corrente de corrosão através da adição de compostos que retardam ou impedem as reações anódicas, catódicas ou ambas, nas superfícies dos materiais metálicos. Isto porque, reduzindo-se a corrente de corrosão, a corrente de dissolução metálica (corrente anódica) e a corrente para reação catódica também serão reduzidas. Portanto, se a corrente é menor, as reações anódicas, catódicas ou ambas serão reduzidas, dependendo das características do inibidor adicionado ao meio.

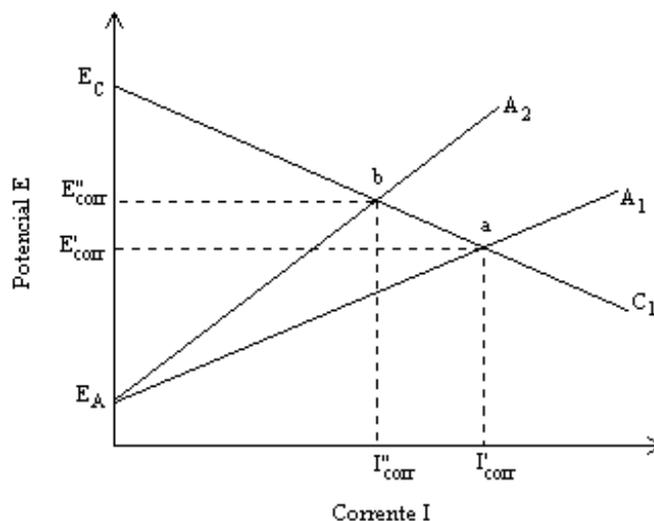
### **3.3 Ação de Inibidores Anódicos**

Os inibidores anódicos atuam retardando ou impedindo a reação anódica. Em geral, reagem com o produto da corrosão formado inicialmente, gerando um filme de óxido (invisível e muito delgado), aderente e insolúvel que protegerá os locais da superfície metálica onde os cátions metálicos são formados, ou seja, no ânodo[33, 34].

Quando inibidores anódicos são adicionados ao sistema, a curva de Tafel de polarização anódica sofre deslocamento, acarretando na diminuição

da corrente de corrosão do par e, conseqüentemente, na redução da velocidade de corrosão.

A Figura 3.5 [3, 9] representa a influência de um inibidor anódico na velocidade de corrosão. As curvas  $A_1$  e  $C_1$  representam as curvas de polarização anódica e catódica, respectivamente, para sistemas originais, isto é, sem inibidor. O ponto  $a$  é a interseção destas duas curvas, ou seja, o potencial de corrosão do par ânodo/cátodo. Quando o inibidor anódico está presente no meio, a curva de polarização anódica  $A_1$  é deslocada para  $A_2$  e o valor da corrente de corrosão obtido é menor.



**Figura 3.5:** Diagrama de polarização verificando a influência de inibidores anódicos na Corrente e no Potencial de corrosão: a) sem inibidor, b) com inibidor [9].

Entre os inibidores anódicos estão incluídos ânions oxidantes como cromatos, alguns ânions não oxidantes contendo oxigênio como benzoatos, carbonatos, nitritos, molibdatos, silicatos e hidróxidos, pois reagem com os íons metálicos produzidos no ânodo formando então películas protetoras insolúveis como produto [6, 9].

O método de escolha entre inibidores oxidantes ou não oxidantes está condicionado às características do meio em que o metal é submetido, considerando-se, principalmente, a concentração de oxigênio e o pH.

### 3.4 Ação de Inibidores Catódicos

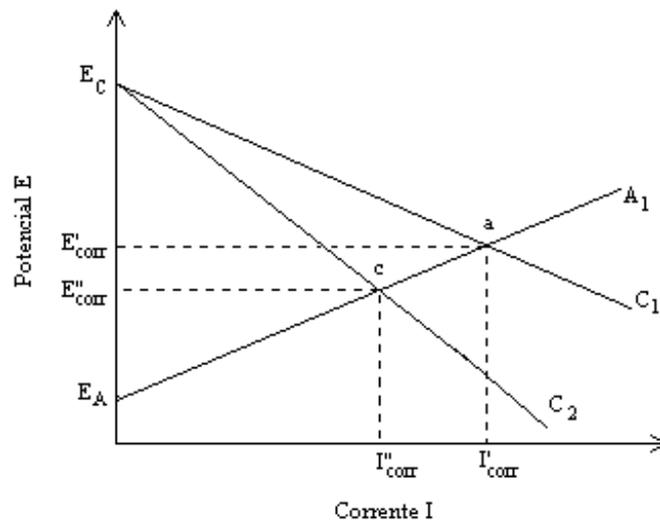
Os inibidores catódicos atuam restringindo as reações catódicas. Estas substâncias fornecem íons metálicos que reagem com os ânions do meio, ou seja, com a alcalinidade catódica, formando uma película espessa, visível e insolúvel. A superfície catódica é coberta por esta película, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons.

Então, quando adicionados ao meio, ocorre a polarização catódica, e a curva de polarização de Tafel sofre deslocamento diminuindo a corrente de corrosão e reduzindo a velocidade de corrosão.

A Figura 3.6 [3, 9] representa a influência de um inibidor catódico na velocidade de corrosão. As curvas  $A_1$  e  $C_1$  representam as polarizações anódicas e catódicas, respectivamente, para sistemas originais, isto é, sem inibidor. O ponto  $a$  é a interseção destas duas curvas, ou seja, o potencial de corrosão do par ânodo/cátodo. Quando o inibidor catódico está presente no meio, a curva de polarização catódica  $C_1$  é deslocada para  $C_2$  e o valor da corrente de corrosão obtido é menor.

Em geral, são utilizados como inibidores catódicos sais de zinco, níquel, cálcio e magnésio, pois formam hidróxidos insolúveis que recobrem a área catódica, impedindo ou retardando a redução do oxigênio, responsável pela formação do produto de corrosão (óxido).

Outros inibidores muito utilizados são cátions orgânicos como morfolina, ciclohexilamina e hidrazina em caldeiras de geração de vapor. Sais de arsênio, em meio ácido, inibem catodicamente impedindo a evolução de hidrogênio e, conseqüentemente, a oxidação do metal.



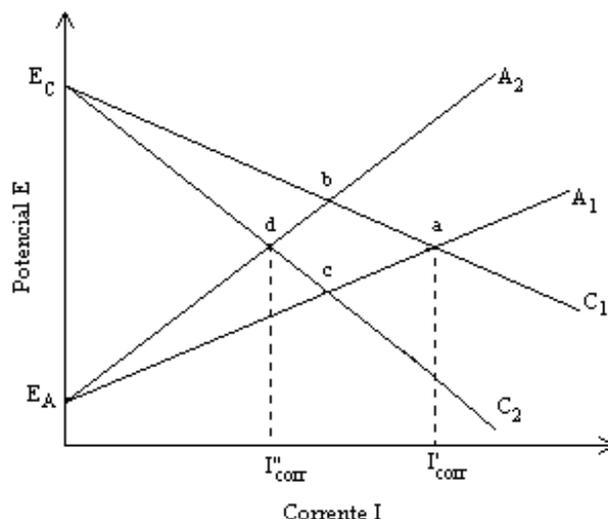
**Figura 3.6:** Diagrama de Polarização verificando a influência de inibidores catódicos na Corrente ou no Potencial de Corrosão: a) sem inibidor, c) com inibidor [9].

### 3.5 Ação de Inibidores mistos

Conhecidos também como inibidores de adsorção, são substâncias que agem combinando inibidores anódicos e catódicos, e têm a capacidade de formar películas que são adsorvidas sobre as áreas catódicas e anódicas.

Na representação da Figura 3.7 [3, 9], tanto a curva de polarização catódica quanto a anódica são alteradas e, assim a corrente de corrosão atinge valores significativamente baixos, principalmente quando comparados aos inibidores anódicos ou catódicos agindo isoladamente.

As curvas  $A_1$  e  $C_1$ , quando inibidores deste tipo atuam, são deslocadas para as posições  $A_2$  e  $C_2$  e a interseção delas, ocorrerá em um valor de corrente de corrosão mais baixo, ilustrado pelo ponto  $d$ , conforme a Figura 3.7, reduzindo a velocidade de corrosão.



**Figura 3.7:** Diagrama de Polarização verificando a influência de inibidores mistos na Corrente de Corrosão: a) sem nenhum inibidor, b) com inibidor anódico, c) com catódico, d) com inibidor misto [9].

Neste grupo de inibidores estão incluídas substâncias orgânicas de alta polaridade e as películas são formadas por adsorção. São conhecidos os colóides e sais provenientes de bases fortes e ácidos fracos como substâncias orgânicas contendo átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, podendo-se citar as aminas, aldeídos, compostos heterocíclicos nitrogenados, uréia e tiuréia substituídas e também polifosfatos [6, 9].

Determinadas circunstâncias podem afetar a película protetora. Então, a escolha do inibidor misto dependerá de diversos fatores como a concentração e o volume do inibidor, temperatura do meio, tipo de adsorção que o inibidor promove, tempo que ficará sobre o material a ser protegido, etc.

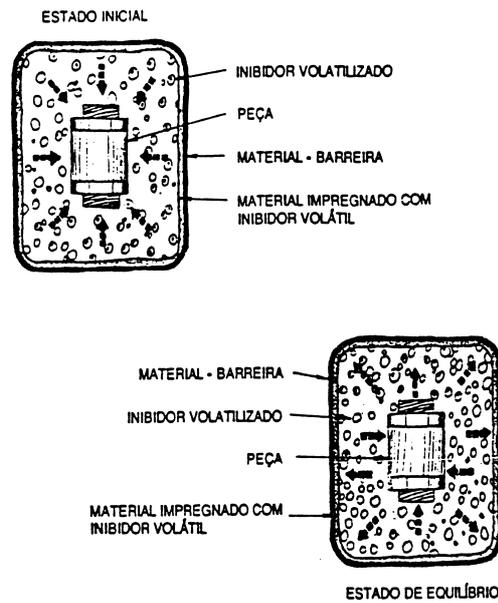
Alguns inibidores mistos possuem grande volatilidade e por isto, não precisam, necessariamente estar em solução. Eles são transferidos à superfície metálica por difusão da fase gasosa e são adsorvidos na forma de microcristais, ou ainda, são dissolvidos nos filmes de umidade condensada, gerando uma forte atividade iônica [31]. Para se utilizar estes inibidores (mistos-voláteis) o tempo de proteção deve ser considerado (temporário ou

permanente), assim como o volume do espaço em que o material se encontra a corrente de ar que nele circula.

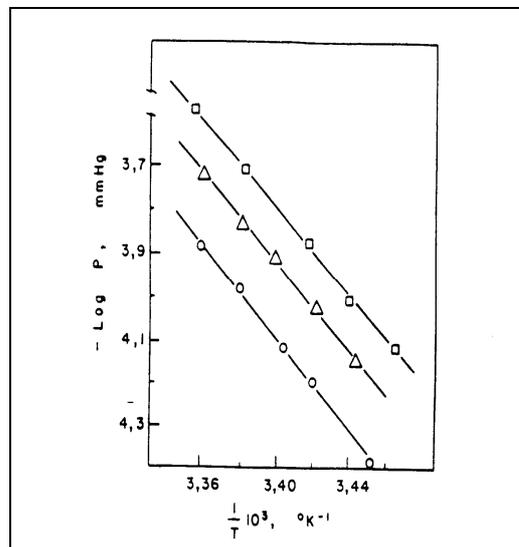
### **3.6 Pressão de Vapor (Inibidores Voláteis de Corrosão)**

Pressão de vapor de uma determinada substância é o equilíbrio da sua fase vapor com sua fase condensada em uma temperatura específica. Os inibidores voláteis de corrosão que serão estudadas durante o desenvolvimento deste trabalho possuem, como principal característica, alta pressão de vapor. Em geral, estes inibidores são sólidos que se transformam diretamente para o estado gasoso num processo de sublimação. Tal processo ocorre porque, em qualquer temperatura, uma fração de moléculas na superfície de um cristal se move com energia suficiente para escapar. A velocidade de sublimação pode ser aumentada ou diminuída através da modificação da pressão externa sobre o inibidor sólido.

Quando o inibidor estiver contido em um recipiente fechado, torna-se possível a redeposição de moléculas de gás em uma peça ou material que também esteja contido no recipiente, alcançando um estado de equilíbrio. Isto quer dizer que quando a concentração de vapores dentro da embalagem atinge certos níveis, estabelece-se um equilíbrio e o inibidor começa a se depositar na superfície metálica tão rápido quanto sua volatilização. Deste modo, a pressão de vapor é responsável pela saturação do meio e pela difusão do *IVC*. A Figura 3.8 [23] ilustra como isto acontece. A pressão de vapor, ou de sublimação pode ser modificada através da variação da temperatura ou da mistura do inibidor com outras substâncias, por exemplo. A Figura 3.9 [16] representa esquematicamente a influência da temperatura na pressão de vapor para alguns sais inibidores.



**Figura 3.8:** Influência da pressão de vapor dos IVCs na saturação do meio a ser protegido [23].



**Figura 3.9:** Influência da temperatura na pressão de vapor para (o) benzoato de ciclohexilamina; ( $\Delta$ ) nitrito de dicroexilamina; ( ) nitrito de diisopilamina [16].

A diferença entre a pressão de vapor de substâncias sólidas e a pressão de vapor que envolve a fase líquida é que a entalpia de sublimação  $\Delta_{sub}H$  é muito maior que a entalpia de vaporização  $\Delta_{vap}H$  [31,35]. Conseqüentemente, a pressão de vapor de substâncias sólidas voláteis, pode ser estimada pela aproximação de Clausius-Clapeyron:

$$\frac{d \ln p}{dT} \approx \frac{\Delta_{sub}H}{RT^2}$$

Sendo,

$$p = p^* e^{-x} \quad \text{e} \quad x = \frac{\Delta_{sub}H}{R} \times \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^*} \right)$$

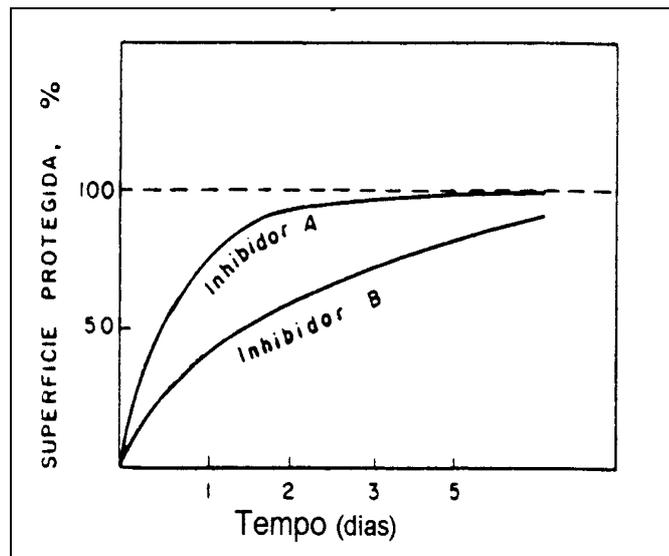
onde:  $p^*$  = pressão de vapor na temperatura  $T^*$

$p$  = pressão de vapor na temperatura  $T$ .

Os inibidores voláteis de corrosão podem ser divididos em dois grupos:

- Alta pressão de vapor: os inibidores desta categoria sublimam-se mais rapidamente e saturam o volume atmosférico num tempo menor, o que pode representar uma vantagem considerando que a proteção se dará mais rapidamente. Entretanto, há uma maior facilidade para o rápido escoamento do interior da embalagem se esta não estiver hermeticamente fechada, podendo resultar na não uniformidade da película protetora.
- Baixa pressão de vapor: estes inibidores não são esgotados rapidamente assegurando uma proteção duradoura. Mas, devem ser colocados mais próximos ao material metálico para que se obtenha uma concentração inicial de vapor efetiva, impedindo que a corrosão se inicie antes que o inibidor atinja a superfície [4, 9].

A Figura 3.10 [4, 16] relaciona a pressão de vapor com o tempo de eficácia de um inibidor volátil. Embora possua tamanha importância, a eficiência na proteção dependerá também de outros fatores, como volume total do meio, área da superfície metálica, umidade relativa e arejamento.



**Figura 3.10:** Relação entre a pressão de vapor e o tempo na eficácia de um inibidor volátil. Pressão de vapor saturado do inibidor: A = 0,1mmHg e B =  $0.4 \times 10^{-5}$ mmHg [4, 16].

### 3.7 Adsorção

Na proteção contra corrosão metálica através de inibidores voláteis, tão importante quanto a pressão de vapor do *IVC* é a natureza do filme protetor que o inibidor é capaz de formar na interface do metal. Este filme é formado através do acúmulo de partículas inibidoras na superfície do material. Este fenômeno é conhecido como adsorção e pode ser de dois tipos: química ou física.

A adsorção física é, em geral, um conjunto de interações relativamente fracas, porém de longo alcance, como força de Van der Waals, por exemplo. Assim, pode-se dizer que é o resultado das forças atrativas eletrostáticas entre os íons (ou dipolos) orgânicos do inibidor e a carga elétrica da superfície do metal [36].

Por ser constituída de interações fracas, a energia necessária para que uma partícula seja adsorvida fisicamente é da mesma ordem da entalpia de sublimação (ou condensação) atingindo valores baixos, em geral, próximos a 20 kJ/mol [31].

A adsorção química representa o mais importante tipo de interação entre um inibidor e a superfície metálica. Neste caso, as espécies adsorventes, ou seja, as partículas inibidoras, estão em contato com a superfície do material protegido. Em geral, assume-se que este processo de adsorção envolve o compartilhamento ou a transferência de carga das moléculas do inibidor para o metal, formando um tipo coordenado de ligação. Mas, segundo alguns autores [36], não é necessário haver uma ligação química entre o inibidor e o metal para que esta adsorção aconteça.

A adsorção química é um processo que ocorre mais lentamente que a adsorção física e possui uma alta energia de ativação, atingindo valores próximos a 200 kJ/mol [31]. Além disso, depende da temperatura, de modo que maior eficiência na inibição deve ser esperada em temperaturas mais elevadas.

A adsorção química é específica para certos metais e não é completamente reversível. Uma ligação com transferência de carga dependerá, certamente, da natureza do metal e do íon orgânico do inibidor, ou seja, do cátion. Em geral, a transferência de carga é típica para interações entre metais de transição que possuem vacâncias e orbitais com elétrons de baixa energia, além de moléculas inibidoras com múltiplas ligações ou anéis aromáticos.

A Tabela 3.1 apresenta algumas diferenças principais entre adsorção física e química no processo de inibição da corrosão.

**Tabela 3.1:** Principais diferenças do processo de adsorção física e química [6].

<b><i>Propriedades</i></b>	<b><i>Características da ligação de adsorção</i></b>	
	<b><i>Adsorção física</i></b>	<b><i>Adsorção química</i></b>
<b><i>Reversibilidade</i></b>	Espécies adsorvidas facilmente quitadas através da lavagem	Adsorção permanente, quase sempre irreversível.
<b><i>Energia</i></b>	Baixa energia de ativação (baixo calor de adsorção)	Alta energia de adsorção (alto calor de adsorção)
<b><i>Cinética</i></b>	Adsorção rápida. Relativamente independente da temperatura.	Processo quase sempre lento.
<b><i>Especificidade</i></b>	As espécies adsorvidas são quase independentes da natureza do adsorvente.	Interação específica. Forte dependência da natureza do adsorvente.
<b><i>Tipo de interação eletrônica</i></b>	Forças eletrostáticas ou de Van der Waals.	Transferência de carga ou compartilhamento de elétrons.



## 4 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

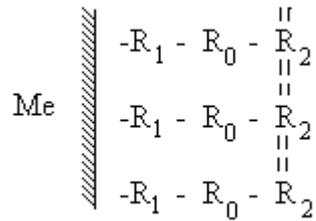
### 4.1 Mecanismo de Ação dos Inibidores Voláteis de Corrosão

Do momento em que o inibidor é adicionado ao meio até a proteção efetiva do material metálico, uma série de fenômenos físico-químicos ocorrem. O conjunto destes fenômenos é chamado de mecanismo de ação dos *IVCs*. Assim, inicialmente ocorre a volatilização do inibidor que é transportado à superfície metálica através de difusão, sendo finalmente adsorvido sobre o material, onde se forma a película protetora de cristais. Quando há a presença de umidade os cristais se dissolvem gerando, imediatamente uma forte atividade iônica [11].

De acordo com Balezin e Putilova [4-6, 16], um inibidor de corrosão deve ser capaz de fixar-se na superfície metálica mediante uma ligação estável formando uma capa impenetrável aos íons agressivos existentes no meio.

O mecanismo de corrosão proposto por Balezin está representado pela Figura 4.1, onde um grupo funcional  $R_1$  ligado ao núcleo  $R_0$  da molécula de inibidor é responsável pela adsorção do *IVC* em um certo metal num dado meio. Um grupo funcional  $R_2$ , também ligado ao núcleo  $R_0$ , é responsável pela espessura da película formada pelo inibidor num determinado ambiente.

Deste modo, o primeiro passo para assegurar a inibição é variar o grupo funcional  $R_1$  até que se obtenha uma substância capaz de se adsorver firmemente sobre o material metálico. Tendo determinado  $R_1$ , varia-se  $R_2$  até que se encontre uma resistência satisfatória aos íons agressivos ao metal. Estes princípios possibilitam o desenvolvimento de inibidores de corrosão efetivos para uma variedade de metais e ambientes.



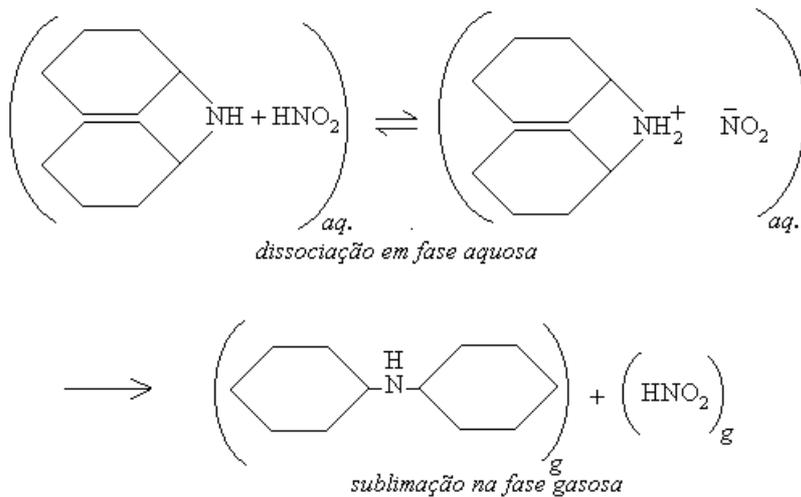
**Figura 4.1:** Mecanismo de ação de IVCs proposto por Balezin [4, 16, 37].

Entretanto, um mecanismo mais detalhado descrevendo a ação dos inibidores voláteis gera controvérsias. Um exemplo foi mostrado por Rozenfeld [4, 13], onde o mecanismo de transporte para o nitrito de dicitloexilamina envolve a vaporização do inibidor na forma molecular não-dissociada, seguida pela hidrólise na superfície do metal.



O produto desta hidrólise possibilita a inibição catódica e anódica, ou seja, o inibidor possui característica mista. Além disso, para este caso, o grupo protetor é formado na superfície a ser protegida.

Outros autores, como Fiaud [38] e Baker [4], não concordam com este mecanismo sugerindo um mecanismo de transporte dissociativo como representado pelo modelo de inibição com nitrito de dicitloexilamina:



Existem diversos fatores que influenciam no mecanismo de inibição, como pressão de vapor, difusão, estrutura molecular e tipo de adsorção na interface inibidor / metal.

## 4.2 Pressão de Vapor

Um inibidor volátil alcança a superfície que deve ser protegida através da fase vapor. Este mecanismo de transporte requer que o *IVC* tenha uma pressão de vapor “ótima”, isto é, nem muito alta e nem muito baixa. Assim, Rozenfeld [39] estabeleceu que a pressão de vapor ótima para um inibidor volátil deve estar situada entre  $10^{-4}$  e  $10^{-2}$  mmHg.

Poucos métodos experimentais são conhecidos para determinar a pressão de vapor saturada. Um deles, foi obtido por Rozenfeld-Markin-Knutsen, conhecido como método de efusão. Esta técnica é utilizada para medir pressões de vapor muito menores que 1mmHg, um valor característico de inibidores voláteis de corrosão [33].

O método consiste em medir a velocidade de efusão do gás através de um pequeno orifício. Tem-se um espaço fechado (um recipiente), contendo uma substância evaporando, escapando por um orifício muito menor que a área da superfície da substância e o equilíbrio entre a fase condensada e a fase vapor é praticamente estável. Neste caso, a pressão de vapor dentro do recipiente pode ser considerada como a pressão verdadeira da substância. A velocidade da efusão do gás no recipiente é proporcional ao número de moléculas colidindo em uma unidade de superfície  $S$  em um tempo  $t$ , ou seja, é proporcional à pressão de vapor do gás.

Ao mesmo tempo, o fator de proporção  $k$  não depende apenas da área do orifício, mas também da espessura da parede, devido ao fato de que a velocidade de efusão não depende somente do número de moléculas colidindo com as paredes do recipiente. Assim, a velocidade de efusão do gás varia com a pressão de vapor de acordo com a equação [33]:

$$P = \frac{\Delta G}{kSt} \sqrt{\frac{T}{M}}$$

Onde: p = pressão de vapor em mmHg do composto estudado,

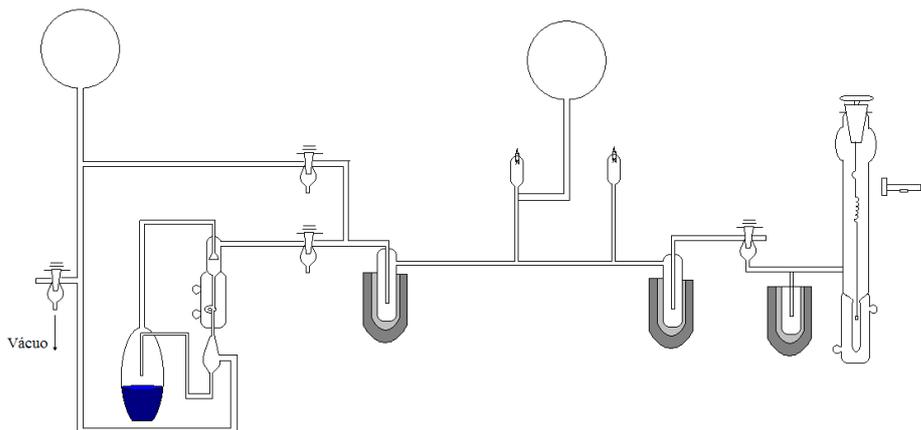
T = temperatura do experimento,

M = peso molecular,

T = tempo ,

G = massa de substância evaporada.

A Figura 4.2 ilustra o esquema utilizado por Rozenfeld [33].



**Figura 4.2:** Representação esquemática do modelo utilizado por Rozenfeld para determinar a pressão de vapor de inibidores orgânicos de corrosão [33].

Existem também outros métodos conhecidos para determinar a pressão de vapor. Entretanto, para qualquer método, a reprodutibilidade dos dados dependem dos parâmetros experimentais, pois comparando-se dados de diversos autores, observa-se uma certa inconsistência dos resultados [41]. Para o DICHAN (nitrito de diciclohexilamina), por exemplo, Rozenfeld obteve, à 25<sup>o</sup>C, p=0,00001 mmHg, enquanto que Wachter [12], utilizando-se das

mesmas condições, obteve  $p=0,0001$  mmHg, um valor dez vezes maior que o encontrado pelo primeiro.

Assim, devido à dificuldade de reprodução dos dados experimentais, Andreev [41] fez uma estimativa quantitativa da pressão de vapor de inibidores voláteis de corrosão, baseando-se no princípio da linearidade da energia livre e na constante  $\xi_R$  que reflete a contribuição de um substituinte R, como foi representado na Figura 4.1, na variação da energia livre de vaporização  $\Delta G_{vap}$ . Esta estimativa é adotada na elaboração e no desenvolvimento prático de inibidores voláteis de corrosão com pressão de vapor ótima.

Andreev desenvolveu algumas técnicas para estimativa da pressão de vapor:

a) Técnica de correlação básica, concluindo que valores para  $\log \rho$  (onde  $\rho$  é a pressão de vapor) de *IVCs* orgânicos e líquidos podem ser preditos pela técnica de correlação baseada no princípio da linearidade da energia livre (FEL), a partir da equação:

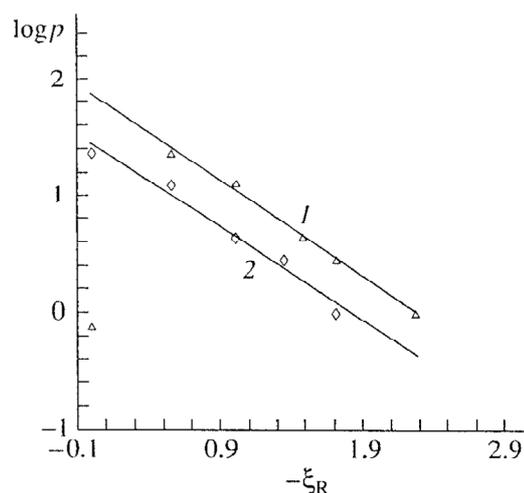
$$\xi_R = \log \rho^R - \log \rho^H = - \frac{(\Delta G_{vap}^{0,R} - \Delta G_{vap}^{0,H})}{2.3RT}$$

onde R e H referem-se aos compostos originais não-substituídos e substituídos, respectivamente; ou seja,  $\xi_R$  é a diferença entre a pressão de vapor inicial e a mesma do composto substituído.

Utilizando-se estas constantes, Andreev pôde estimar, quantitativamente, valores para  $\log \rho$  para uma ampla classe de compostos orgânicos líquidos. A Tabela 4.1 compara valores de  $\log \rho$  experimentais e calculados por Andreev para diversos *IVCs* e a Figura 4.3 mostra a dependência de  $\log \rho$ , em mmHg, e  $\xi_R$  de dois compostos orgânicos substituídos estudados por ele.

**Tabela 4.1:** Comparação entre valores experimentais e calculados para alguns compostos utilizados como *IVCs* [41].

<i>Composto</i>	$\sum \xi_R$	$\log \rho_{exp.}$	$\log \rho_{calculado}$
<b>Amilamina</b>	-2,43	1,00	0,83
<b>Dietilamina</b>	-2,02	2,07	1,56
<b>Dietilaminaetanol</b>	-4,98	0,18	-0,21
<b>Benzilamina</b>	-3,57	-0,24	-0,28
<b>Dibenzilamina</b>	-7,14	-3,03	-3,28
<b>terc-isobutila</b>	-5,16	-0,36	-0,38



**Figura 4.3:** Dependência de  $\log p$  e  $\xi_R$  de compostos líquidos de fórmulas gerais: a)  $C_3H_7COO-R$  e b)  $C_3H_7COOCH_2-R$  [41].

b) Técnica de estimativa indireta de  $\xi_R$ . A existência de limites para determinar a constante  $\xi_R$  para um grande grupo de compostos, levou à extensão da técnica de correlação básica para qualquer análise, através da correlação da temperatura de ebulição com  $\xi_R$ .

### 4.3 Velocidade de volatilização dos IVCs

A velocidade de volatilização dos inibidores voláteis depende diretamente da pressão de vapor que possuem. Assim, a efetividade na proteção de materiais metálicos é amplamente associada ao tempo que o IVC leva para atingir a superfície metálica durante a difusão espontânea. Se este tempo é demasiadamente longo (várias horas ou mais), o processo de corrosão pode ter início antes que o inibidor atinja a superfície.

Polteva [42] examinou o processo de difusão do momento em que o IVC é introduzido ao meio até o momento que ele alcança o mais remoto ponto deste espaço. Desta maneira, analisou o processo de mobilidade da difusão, utilizando-se da 2ª lei de Fick, quando o coeficiente de difusão,  $D$ , não é função da concentração  $C$ ,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

A solução desta equação requer condições de início e limite, que satisfazem a concentração do inibidor difundido. Estas condições são determinadas com base na análise do processo de difusão em um volume fechado onde é introduzido o inibidor, e a temperatura é constante para todo volume.

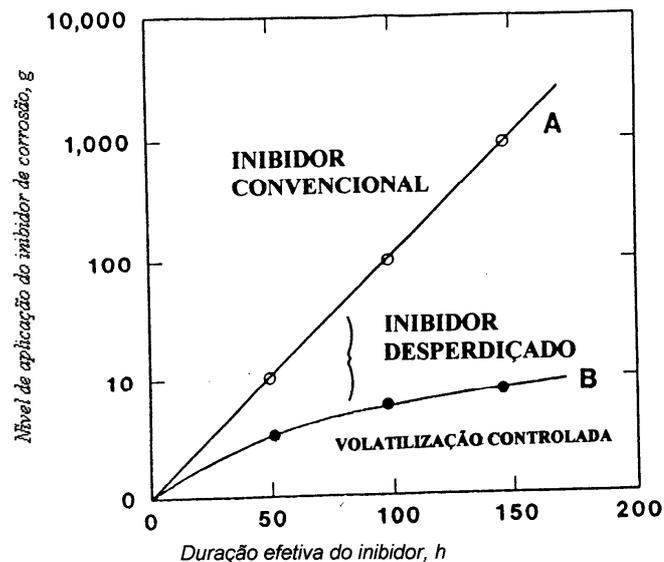
Num volume fixo, que continha um pequeno orifício lateral, Polteva introduziu um certo inibidor de concentração  $C=C_0$ , num tempo  $t=0$ , examinando a difusão do inibidor no interior do volume,  $c$ .

### 4.4 Controle da Velocidade de Volatilização de IVCs

Sendo a pressão de vapor e a velocidade de volatilização tão importantes, diversos trabalhos foram desenvolvidos na tentativa de controlar a

volatilidade obtendo-se, para diversos tipos de *IVCs*, as pressões de vapor “ótimas” consideradas por Rozenfeld.

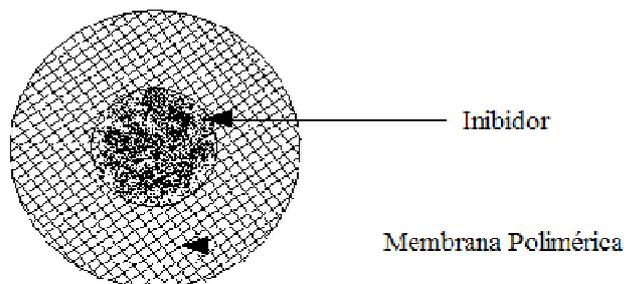
Gupta [7], através da Figura 4.4, compara o uso convencional de *IVCs* com o uso de um mesmo *IVC* hipotético, cuja velocidade de volatilização é controlada, evitando um possível desperdício de inibidor.



**Figura 4.4:** Relação entre o nível de aplicação e duração de ação para um inibidor convencional e o mesmo inibidor com velocidade de volatilização controlada [7].

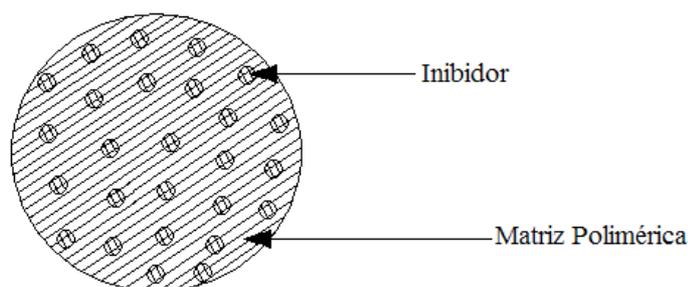
Diversos conceitos e métodos têm sido desenvolvidos e utilizados para controlar a velocidade de volatilização dos inibidores voláteis. Dois deles foram sugeridos por Gupta. Um deles, através do uso de uma membrana polimérica que envolve o inibidor, como representado pela Figura 4.5, e outro através de uma matriz polimérica, representado pela Figura 4.6. No primeiro, uma membrana envolve completamente uma cavidade que contém um agente ativo apropriado dispersado ou em solução. Este sistema tem sido referido como "dispositivo de depósito". A membrana pode ser porosa ou não porosa. Na situação mais útil, o reservatório contém uma suspensão do agente ativo no fluido, desde que a constante de atividade do reagente no reservatório seja

mantida até que o excesso seja removido. Esta situação cria um estado de equilíbrio, moderando a velocidade de volatilização através da membrana.



**Figura 4.5:** Método de polímero encapsulado [7].

O segundo método proposto por Gupta sugere uma matriz polimérica. Neste sistema não há uma membrana mas, preferencialmente, o agente ativo é dispersado num transportador, usualmente um polímero. O controle da liberação do inibidor pode, por meio desta matriz, ocorrer por difusão de agente ativo que terá sempre mobilidade dentro deste "suporte".



**Figura 4.6:** Método de Matriz [7].

Estevão e Lima [31,22] controlaram a velocidade de volatilização através do uso de suportes inorgânicos como zeólitas e terras diatomáceas. A avaliação da velocidade "ótima" de volatilização, foi feita através de ensaios termogravimétricos, determinando-se a temperatura de maior velocidade de perda de massa, para diferentes porcentagens

de suporte. Concluíram que o uso do suporte melhora sensivelmente a capacidade de volatilização de inididores de corrosão e que o aumento da volatilidade é inversamente proporcional ao teor ao teor de inibidor sobre o suporte. Portanto, sugerem que as interações intermoleculares *IVC - IVC* são substituídas por interações mais fracas entre *IVC* e suporte. A Figura 4.7 mostra a temperatura de máxima volatilização em testes de corrosão acelerados para o nitrito de dicicloexilamônio a 60% em diferentes suportes, obtidas por Estevão [10].

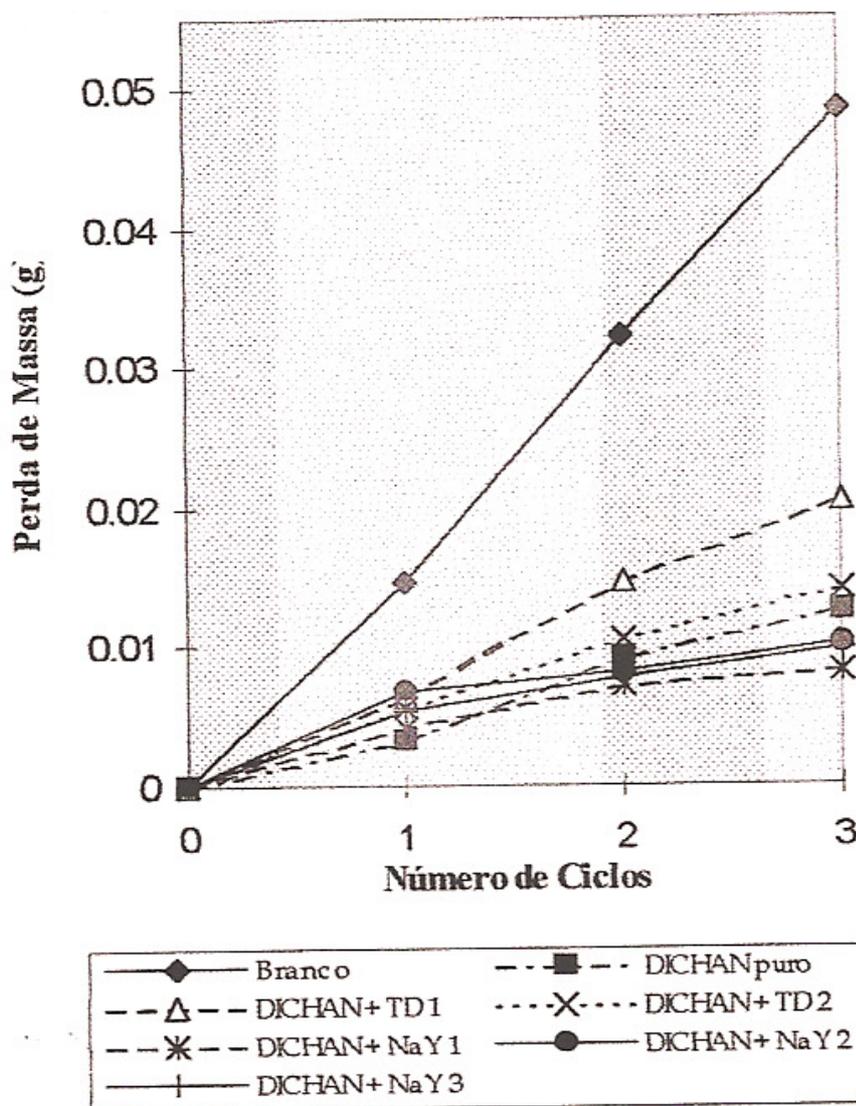
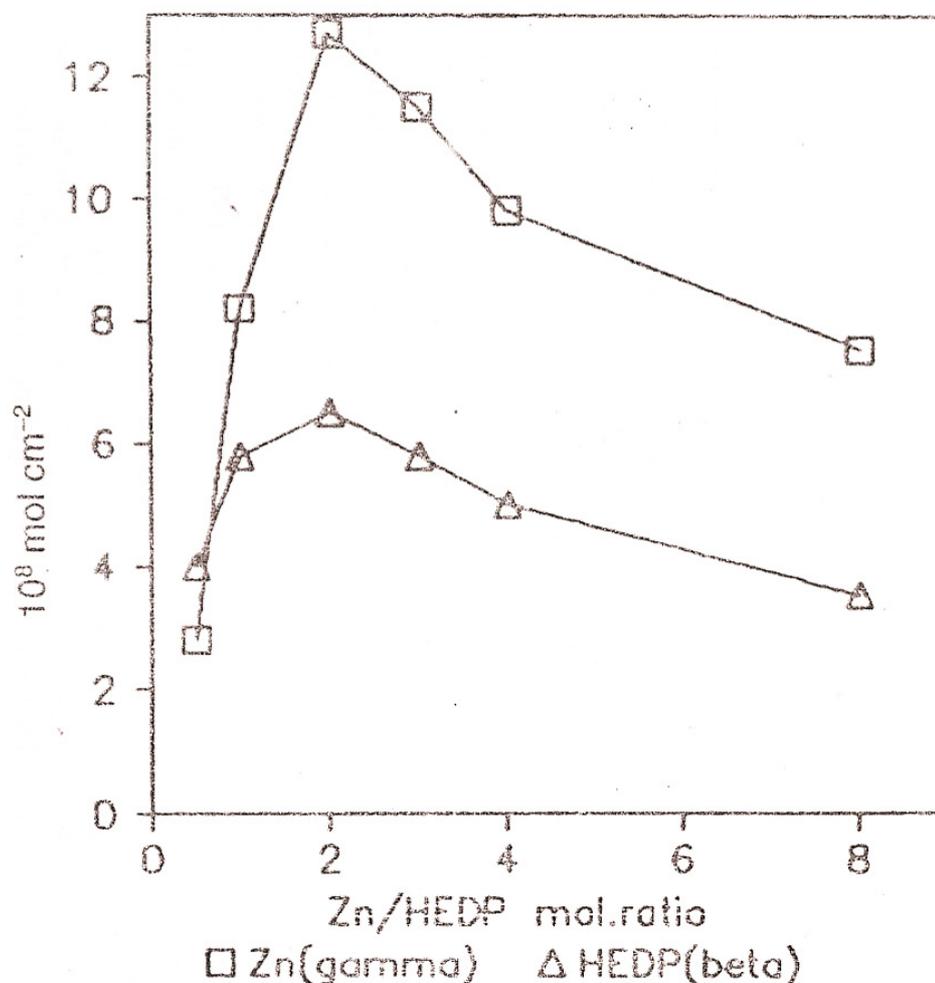


Figura 4.7: Curvas de perda de massa do DICHAN [10].

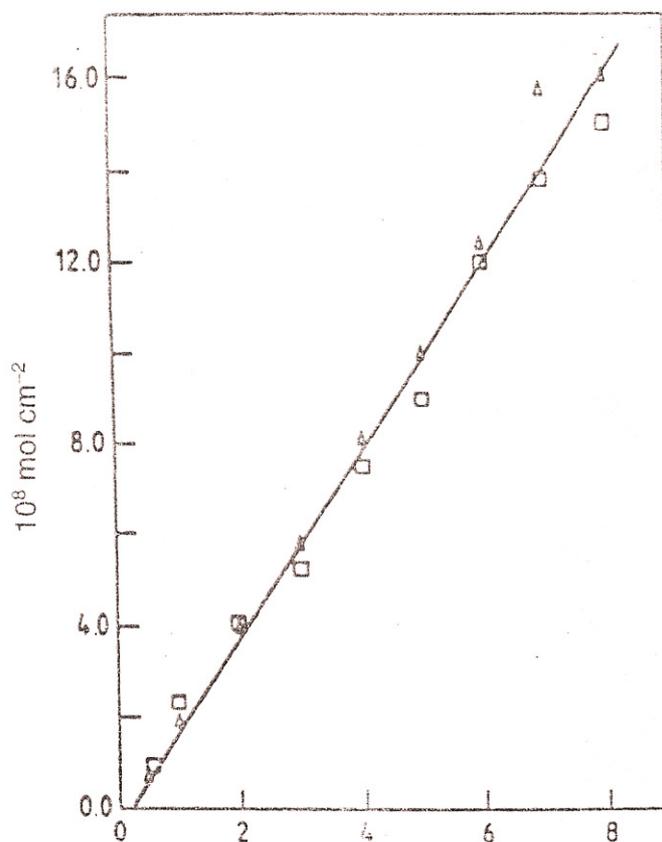
## 4.5 Adsorção

Kálmán [43] desenvolveu um novo método experimental para estudar a adsorção de inibidores de corrosão em eletrodos de ferro-carbono em solução neutra que permite a determinação simultânea de parâmetros de razão molar e eletroquímicos. As Figuras 4.8 e 4.9 apresentam os resultados obtidos com carbono 14 marcado em HEDP (ácido hidroxietano-1,1 difosfônico) para Zn e Ca mostrando que HEDP forma, por si só uma camada adsorvida, “sem fronteiras”, sobre a superfície oxidada do metal e que a presença de íons zinco ou cálcio em solução induz o aumento de adsorção de moléculas deste inibidor.

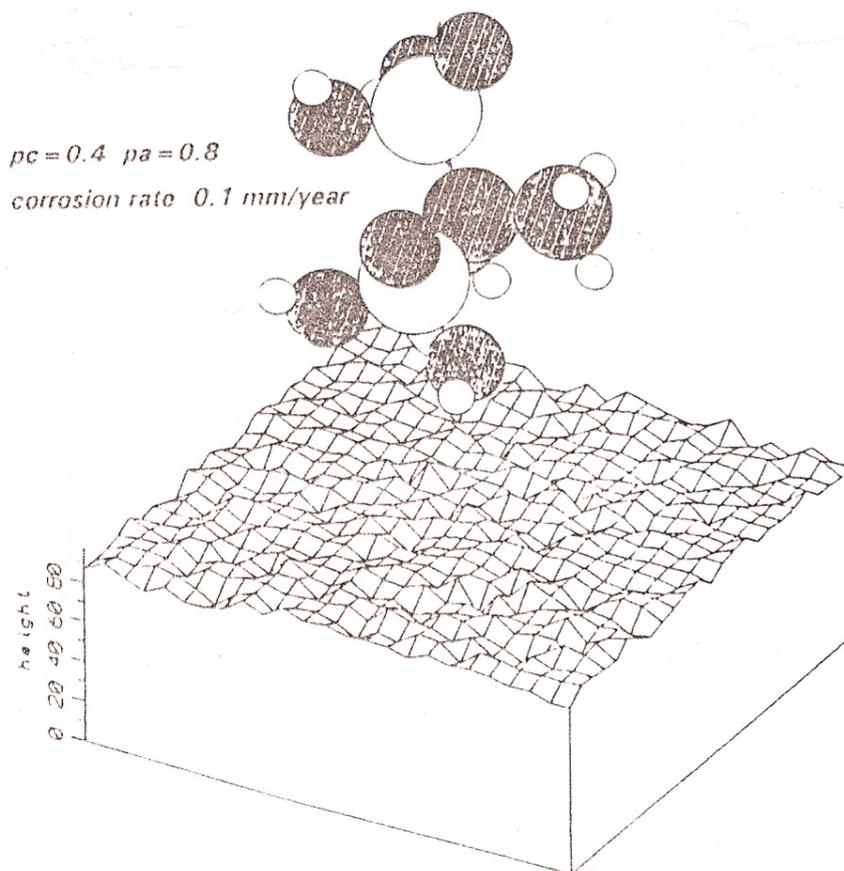


**Figura 4.8:** Adsorção de HEDP ( $3 \cdot 10^{-4} \text{M}$ ) marcado e zinco sobre a superfície do aço como função da razão molar de Zn/HEDP em solução de baixa dureza,  $\text{pH}=7,5$  e  $T=25^\circ\text{C}$  [43].

A adsorção do HEDP, segundo Kálmán, é invariavelmente aumentada com o acréscimo de íons  $\text{Ca}^{+2}$  na solução, isto é, a razão  $\text{Ca}/\text{HEDP}$  na superfície do metal é unitária. Estes resultados indicam um mecanismo de precipitação em ambos os casos, ou seja, a formação de uma fina camada solúvel de complexos de  $\text{Zn}^{+2}$  e  $\text{Ca}^{+2}$  com HEDP na superfície metálica. A Figura 4.10 representa esquematicamente o modelo de adsorção do HEDP.



**Figura 4.9:** Adsorção de carbono 14 marcado e Ca vs. a razão molar, em  $\text{NaClO}_4$  (0,5 M). □ HEDP; △ Ca [43].



**Figura 4.10:** Modelo esquemático de adsorção de HEDP sobre a superfície de um metal corroído.

#### 4.6. Influência da estrutura química dos IVCs na proteção contra corrosão

Em geral, os inibidores voláteis de corrosão são sais provenientes de bases voláteis moderadamente fortes e ácidos voláteis fracos. Considerações como a importância do grupo funcional, densidade eletrônica e eletronegatividade são de fundamental importância na eficiência do inibidor no combate à corrosão.

A estrutura da molécula pode influenciar na disponibilidade do elétron e, conseqüentemente a força das ligações na adsorção. Segundo Hackerman e Trabanelli [36], quanto maior a porcentagem de orbitais  $\pi$  com elétrons livres num átomo de nitrogênio, por exemplo, maior a efetividade da ação inibidora.

Deste modo, o comportamento das iminas cíclicas (como nonametilenoimina e dacetilenoimina) estudadas por eles, tem alto poder de inibição na corrosão ácida do ferro, quando comparada com as correspondentes iminas alifáticas, pois em anéis com nove ou dez átomos o ângulo de  $109^\circ$ , característico das ligações C-N-C, aumenta para valores próximos à  $120^\circ$ . Assim, o par de elétrons livres, torna-se mais disponível.

Mudanças regulares e sistemáticas na estrutura molecular, como a introdução de substituintes em várias posições nos compostos aromáticos e heterocíclicos, podem influenciar na densidade eletrônica e na disponibilidade dos compostos em inibir a corrosão.

Além destes, outros parâmetros estruturais podem exercer influência na eficiência da corrosão. Entre eles podem ser citados: área molecular, peso molecular e configuração molecular.

A influência do peso molecular tem sido avaliada pelo estudo do comportamento de séries homólogas de compostos orgânicos. Trabanelli relatou que trabalhos com aminas, nitrilas e mercaptanas mostram que há um aumento na eficiência quanto maior a cadeia carbônica.

A importância da configuração molecular enfatizou-se através do estudo de sulfidas, onde o ferro em solução de ácido sulfúrico, em presença da sulfida, demonstrou um decréscimo na eficiência quando o número de carbonos era superior seis.

Rozenfeld [16] estudou o efeito da estrutura e a influência de substituintes OH, NO<sub>2</sub> e NH<sub>2</sub> na efetividade dos inibidores. Observou que para metais ferrosos, bases aromáticas contendo nitrogênio são inefetivas como *IVCs*, exceto quando introduzidos grupos hidroxila ou grupos nitro. A maioria das bases de compostos alifáticos a alicíclicos são inibidores voláteis efetivos.

Rozenfeld observou ainda que substâncias como ciclihexilamina, hexametilenoamina, piperidina, morfina e benzilamina são bases muito efetivas na proteção contra o fenômeno corrosivo. Com isto, mostrou-se que a eficiência de benzoatos pode ser aumentada pela introdução de um grupo nitro, altamente eletrofílico na posição orto, ou dois grupos nitro na posição meta, com o respectivo grupo carboxila.

## 5. MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Matérias Primas

#### 5.1.1 Inibidores Voláteis utilizados

Foram utilizados três inibidores sólidos com a finalidade de verificar a eficiência e o comportamento de cada um quando puros e quando incorporados ao suporte em diferentes proporções.

O comportamento do nitrito de dicitclohexilamina (Aldirch), conhecido como DICHAN e cuja estrutura molecular está representada pela Figura 5.1 foi estudado principalmente para comparação entre outros dois IVCs de uso comercial.

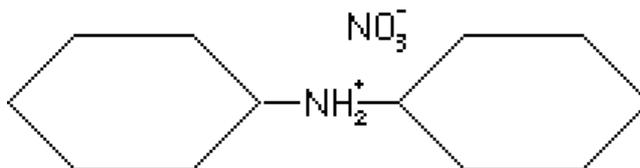


Figura 5.1: Representação da estrutura molecular do nitrito de dicitclohexilamina utilizado como inibidor volátil de corrosão.

Outros dois inibidores, cedidos por fabricantes em escala comercial, foram estudados e avaliados por possuírem características de grande interesse para verificação da influência dos íons nitrito e amina secundária na proteção contra o processo corrosivo. O primeiro deles, chamou-se convenientemente de inibidor A, cuja estrutura química não apresenta o íon nitrito. O outro IVC utilizado foi chamado de B, tendo como principal característica, a presença do íon nitrito e a ausência de aminas secundárias em sua estrutura. A Tabela 5.1 indica as principais semelhanças e diferenças entre os inibidores estudados.

**Tabela 5.1:** Principais funções químicas características de cada inibidor.

<i>IVC</i>	<i>Nitrito</i>	<i>Amina secundária</i>
<i>A</i>	<b>Ausente</b>	<b>Presente</b>
<i>B</i>	<b>Presente</b>	<b>Ausente</b>
<i>DICHAN</i>	<b>Presente</b>	<b>Presente</b>

### 5.1.2 Suporte

Como suporte, foi utilizado pó de alumina de alta pureza, do tipo A-1000, fornecida pela ALCOA, apresentando granulometria média de 0,38 $\mu$ m, área específica em torno de 8,6 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> e composição química nominal conforme a Tabela 5.2, segundo o fornecedor.

**Tabela 5.2:** Composição química nominal da Alumina A-1000.

<b><i>Composição Química</i></b>	<b><i>% em peso</i></b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,8
CaO	0,04
SiO	0,02
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
Na <sub>2</sub> O	0,05
Ba <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,002

## 5.2 Preparação das amostras

### 5.2.1 Incorporação do *IVC* ao suporte

Os inibidores voláteis A, B e o DICCHAN, foram incorporados à alumina, em diferentes proporções em peso (25, 50 e 75%), através da dissolução completa, à quente, dos *IVCs* em etanol. Em seguida, adicionou-se o suporte. Formou-se uma mistura pastosa que foi levada à estufa termostaticada à 70°C até a eliminação total do solvente. Isto pode ter causado alguma perda de inibidor. Mas, devido ao pequeno intervalo de tempo ao qual a mistura foi submetida à estufa, esta perda de massa pode ser considerada próxima a zero. A tabela 5.3 apresenta as relações aproximadas entre inibidor e suporte obtidas após a incorporação.

**Tabela 5.3:** Relação suporte  $Al_2O_3$ /*IVC* obtida para os inibidores A, B e DICCHAN em % em peso.

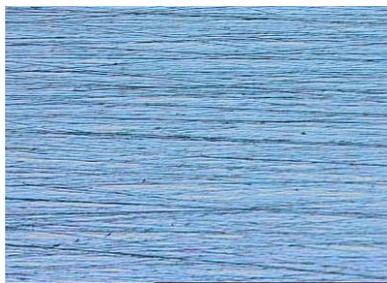
$Al_2O_3$	<i>Inibidor Volátil de Corrosão</i>
00	100
25	75
50	50
75	25

### 5.2.2 Preparação dos saches

Foram confeccionados saches contendo os diferentes inibidores de corrosão nas variadas proporções alumina/*IVC*, em tecido poroso. Os inibidores foram triturados em almofariz com pistilo e adicionados aos saches que foram devidamente costurados para que não houvesse perda de material.

### 5.2.3 Preparação dos corpos de prova

Para realização de ensaios visuais de eficiência dos inibidores foram confeccionados corpos de prova de aço carbono AISI 1020 com dimensões: 30x40x4mm que foram polidos, superficialmente, com lixas de carbetto de silício granas #180, #320, #400 e #600. A Figura 5.2 mostra a superfície do aço AISI 1020 polido, registrada por microscópio ótico com ampliação de 50 vezes.



**Figura 5.2:** Superfície polida de aço AISI 1020. Ampliação: 50x.

### 5.3 Análise Termogravimétrica

Os ensaios termogravimétricos foram realizados em um aparelho da NETZCH, modelo STA 409C, conforme a Figura 5.3 e a representação esquemática da Figura 5.4.

As amostras dos inibidores suportados ou puros foram submetidas aos ensaios termogravimétricos nas condições descritas pela Tabela 5.4, procurando-se manter sempre a mesma massa de inibidor para tornar possível a comparação entre as diversas análises termogravimétricas. Desta forma, a massa de inibidor utilizada foi mantida em, aproximadamente, 15 mg para todos os ensaios. A Tabela 5.5 apresenta as massas utilizadas para as variações de porcentagem de inibidores voláteis em peso.

**Tabela 5.4:** Condições dos ensaios termogravimétricos

<i>Atmosfera</i>	<b>Fluxo</b>	<b>Cadinho</b>
argônio	20cm <sup>3</sup> /min	Platina

**Tabela 5.5:** Massas utilizadas na realização dos ensaios termogravimétricos.

<b>% de IVC</b>	25	50	75	100
<b>Massa (mg)</b>	60	30	20	15

Inicialmente, foram realizados ensaios termogravimétricos monitorados pela perda de massa com a temperatura nas seguintes condições:

- 1- Temperatura inicial de 28<sup>0</sup>C
- 2- Taxa de aquecimento de 5<sup>0</sup>C/min até 35<sup>0</sup>C
- 3- Isoterma por 5 minutos
- 4- Taxa de aquecimento de 10<sup>0</sup>C/min até 300<sup>0</sup>C para o DICHAN, 350<sup>0</sup>C para o inibidor A e 550<sup>0</sup>C para o inibidor B.
- 5- Taxa de resfriamento de 20<sup>0</sup>C/min até 100<sup>0</sup>C.

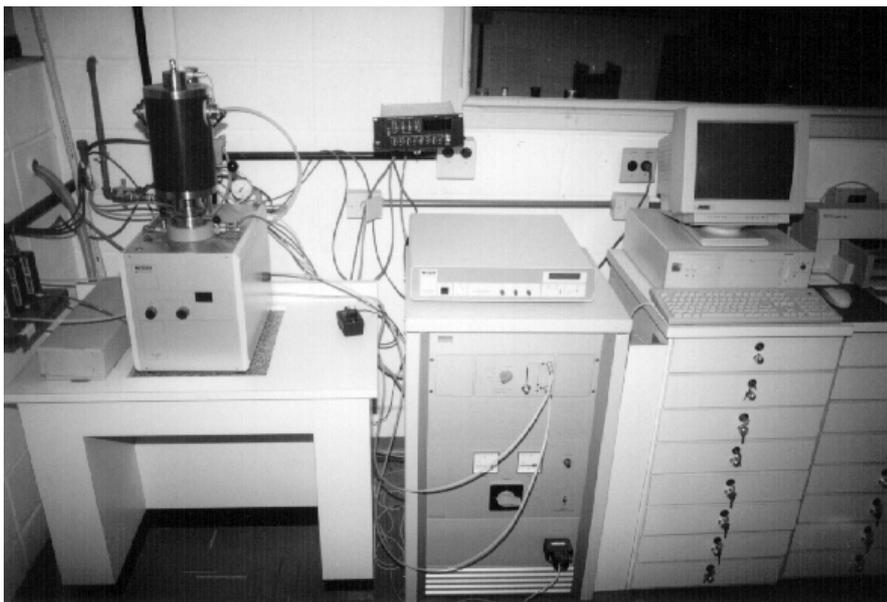
Estes ensaios foram realizados para avaliar o comportamento dos inibidores em diferentes porcentagens do suporte e para estabelecer as temperaturas para os ensaios isotérmicos realizados nas seguintes condições:

- 1- Temperatura inicial de 28<sup>0</sup>C,
- 2- Taxa de aquecimento de 5<sup>0</sup>C/min até 35<sup>0</sup>C
- 3- Isoterma por 5 minutos
- 4- Taxa de aquecimento de 10<sup>0</sup>C/ min até a temperatura da isoterma
- 5- Isoterma, na temperatura desejada, por 60 minutos.
- 6- Taxa de resfriamento de 20<sup>0</sup>C até 100<sup>0</sup>C.

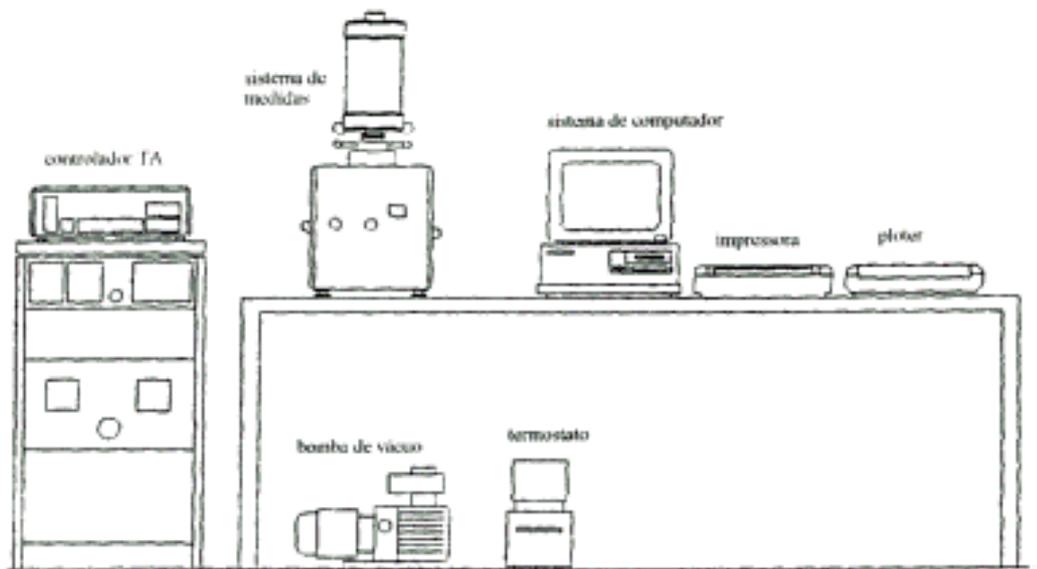
As temperaturas das isotermas foram determinadas a partir da região de maior perda de massa para cada inibidor em todas as proporções IVC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e estão descritas na Tabela 5.6.

**Tabela 5.6:** Temperatura, em  $^{\circ}\text{C}$ , de cada isoterma para os diferentes inibidores voláteis de corrosão.

<i>Inibidor</i>	<i>% de inibidor</i>	<i>Isoterma 1</i>	<i>Isoterma 2</i>	<i>Isoterma 3</i>
<b>A</b>	100	220	253	286
	25			
	50	411	421	431
	75			
	100			
<b>DICHAN</b>	25			
	50	148	181	220
	75			
	100			



**Figura 5.3:** Equipamento experimental utilizado para os ensaios termogravimétricos [44].



**Figura 5.4:** Representação esquemática do sistema de termoanálise apresentado na Figura 5.3 [44].

## 5.4 Ensaios de eficiência na proteção contra corrosão

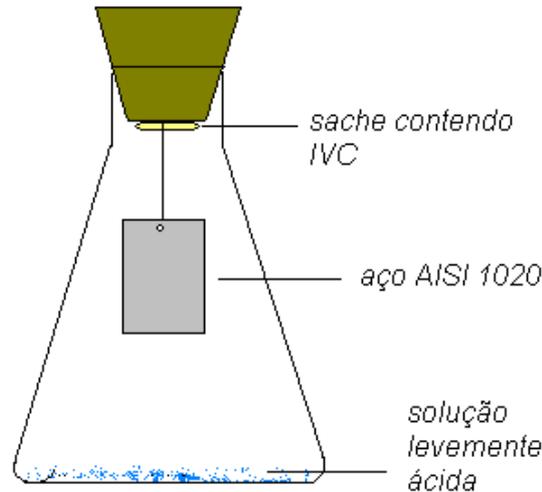
### 5.4.1 Ensaios para verificação da eficiência dos IVCs

Foram utilizados quatro sistemas:

- Sem inibidor
- Com DICHAN
- Com inibidor contendo amina secundária (inibidor A)
- Com inibidor a base de nitrito (inibidor B)

Na preparação dos sistemas foram utilizados como recipientes erlenmeyers de um litro tampados com rolhas de borracha, onde foram fixados sachês contendo 1,000g de inibidor. Dentro de cada recipiente foi adicionado 1,00 mL de solução levemente ácida ( $\text{pH} \approx 5$ ).

Os corpos de prova foram introduzidos aos recipientes contendo inibidor A, B ou DICHAN, e cada sistema foi submetido à 1h de climatização ambiental, conforme a ilustração da Figura 5.5.



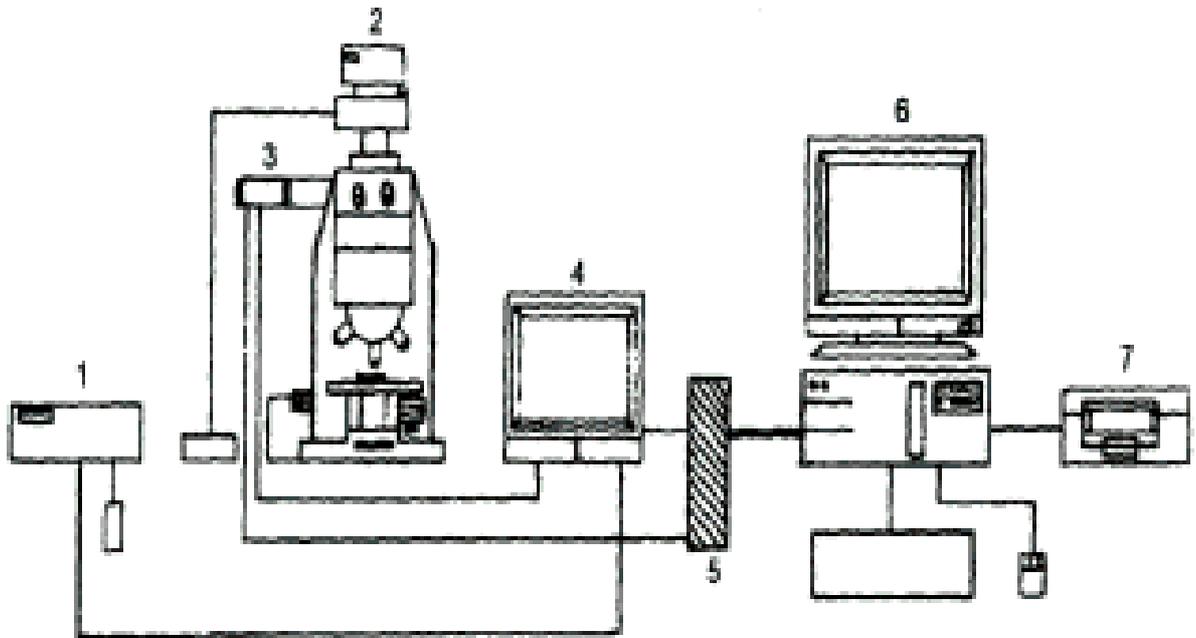
**Figura 5.5:** Representação esquemática do sistema utilizado para verificação da eficiência dos IVCs.

Os corpos de prova foram submetidos a vários ciclos de exposição com intervalos de tempo diferentes totalizando oito ciclos e 128 horas. Os dois primeiros ciclos tiveram duração de quatro horas, com objetivo de acompanhar a corrosão desde o início e o tempo que cada inibidor necessita para saturar o meio. O terceiro e quarto ciclos foram de doze horas e os demais ciclos de vinte e quatro horas de duração. Todos os ensaios foram realizados em triplicata, a uma temperatura de 30<sup>o</sup>C. Após cada ciclo, os corpos de prova foram submetidos a ensaios de microscopia ótica com 50 vezes de aumento e a documentação foi feita através de um analisador de imagens.

#### 5.4.2 Microscopia Ótica com captura de imagens

Foi utilizado um microscópio ótico da marca OLYMPUS, modelo BX60M. A avaliação dos corpos de prova através da microscopia, foi realizada após cada ciclo, com a finalidade acompanhar o processo corrosivo desde o início e verificar a evolução de pontos de corrosão na presença dos inibidores voláteis de corrosão. O sistema utilizado consiste, basicamente de um microscópio ótico ao qual está acoplado a uma câmera de vídeo, transferindo imagens para

um monitor. O nível de resolução da imagem é determinado pelo número pixels e pelo nível de intensidade de cada pixel. Esta imagem é digitalizada e armazenada no computador. A Figura 5.6 representa um sistema típico de um analisador de imagens.



onde:

1-impressora do vídeo    2-microscópio ótico    3-Câmera De vídeo    4-monitor de vídeo    5-digitalizador    6-computador    7-impressora

**Figura 5.6:** Sistema típico de analisador de imagem [44].

#### 5.4.3 Ensaios de eficiência para as diferentes composições *IVC* / suporte

Os ensaios de eficiência foram realizados para as diferentes proporções de *IVC*/alumina com a finalidade de verificar, visualmente, o comportamento dos inibidores quando suportados em alumina. Da mesma forma que para os ensaios termogravimétricos, as composições de inibidor e suporte utilizadas foram de 25, 50, 75 e 100%. Um quinto sistema não continha quaisquer *IVC* com a finalidade de compará-lo aos demais. O registro foi realizado através de microscópio ótico, acoplado ao analisador de imagens, após dois ciclos de exposição. O primeiro deles, após 30 horas e o segundo após 120 horas.

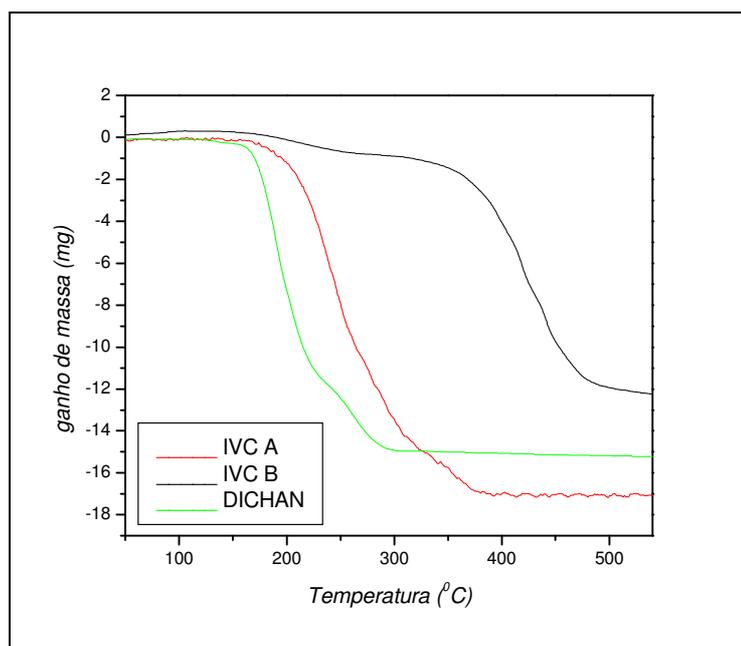


## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 Análise comparativa entre os IVCs utilizados

#### 6.1.1 Análise térmica

Inicialmente, foram realizados ensaios termogravimétricos de perda de massa utilizando-se os inibidores puros, comparando-se a faixa de temperatura de maior perda de massa de cada inibidor. A partir destes dados foram fixadas as temperaturas dos ensaios para todas as proporções IVC/suporte. A Figura 6.1 apresenta os dados experimentais da análise termogravimétrica.



**Figura 6.1:** Dados experimentais de ensaios termogravimétricos de perda de massa em função da temperatura para os inibidores A, B e DICHAN puros.

Através da Figura 6.1 observa-se que o inibidor B, isto é, o inibidor que contém nitrito, mas é isento de amina secundária sofre pequena perda de massa devido à volatilização entre 200 e 300°C, enquanto os inibidores A e

DICHAN sofrem grande volatilização neste mesmo intervalo de temperatura. Isto significa que o inibidor B necessita de um tempo maior para saturar o meio onde se encontra confinado, sugerindo, portanto, um tempo maior de climatização, ou seja, o material a ser protegido só deve ser inserido ao recipiente de armazenamento após a saturação de meio com o IVC.

### 6.1.2 Ensaio de eficiência para os inibidores puros

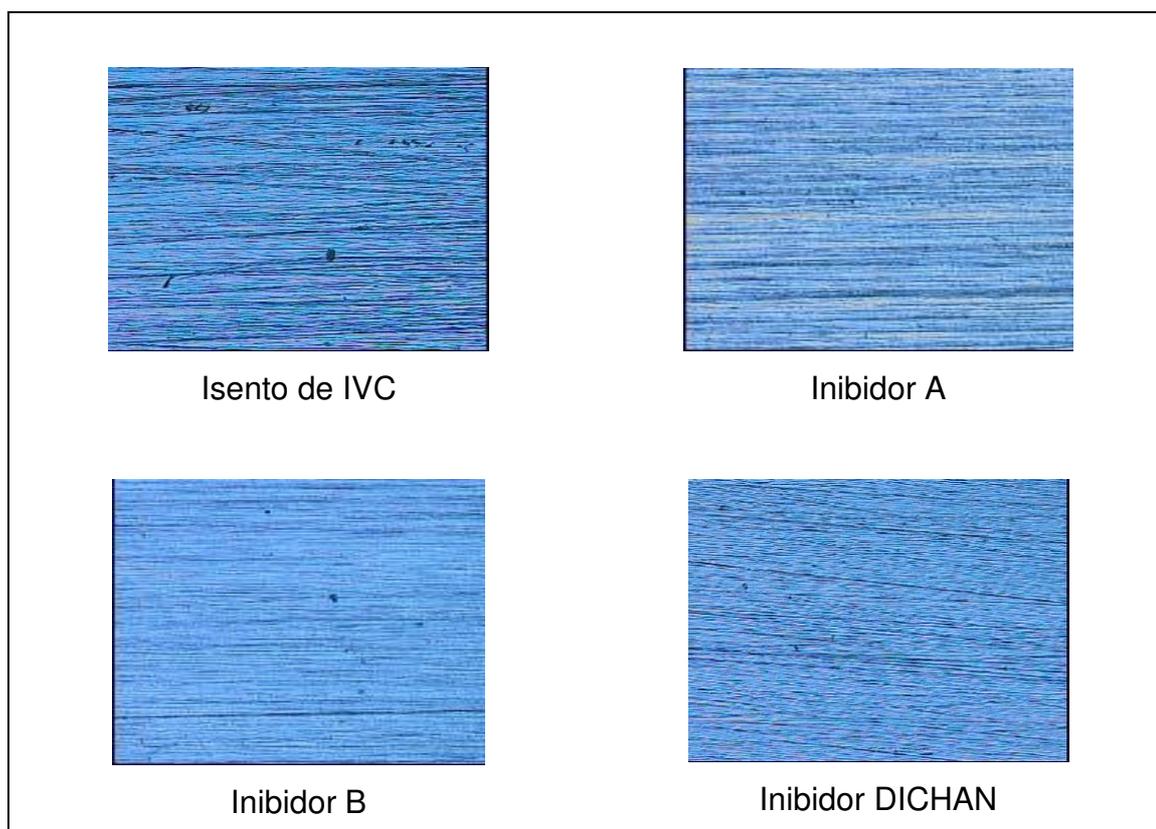
Após os primeiros ensaios termogravimétricos, foram realizados ensaios de eficiência para os inibidores voláteis puros. As Figuras 6.2, 6.3 e 6.4 ilustram os resultados obtidos após o 1<sup>o</sup>, 3<sup>o</sup> e 5<sup>o</sup> ciclos de exposição. O primeiro ciclo teve duração de 6 horas com a finalidade de acompanhar o processo corrosivo desde o início. Os registros do terceiro e quinto ciclos foram realizados após 54 e 102 horas de exposição. O 2<sup>o</sup> e 4<sup>o</sup> ciclos não estão ilustrados, pois não apresentaram mudanças significativas quando avaliados.

Através das Figuras pode-se observar que a evolução da corrosão no corpo de prova exposto ao sistema isento de IVC aconteceu de maneira intensa e gradual, desde os primeiros ciclos de exposição, ou seja, os pontos de corrosão cresceram atingindo toda a superfície do material metálico, conforme ilustrado na Figura 6.4.

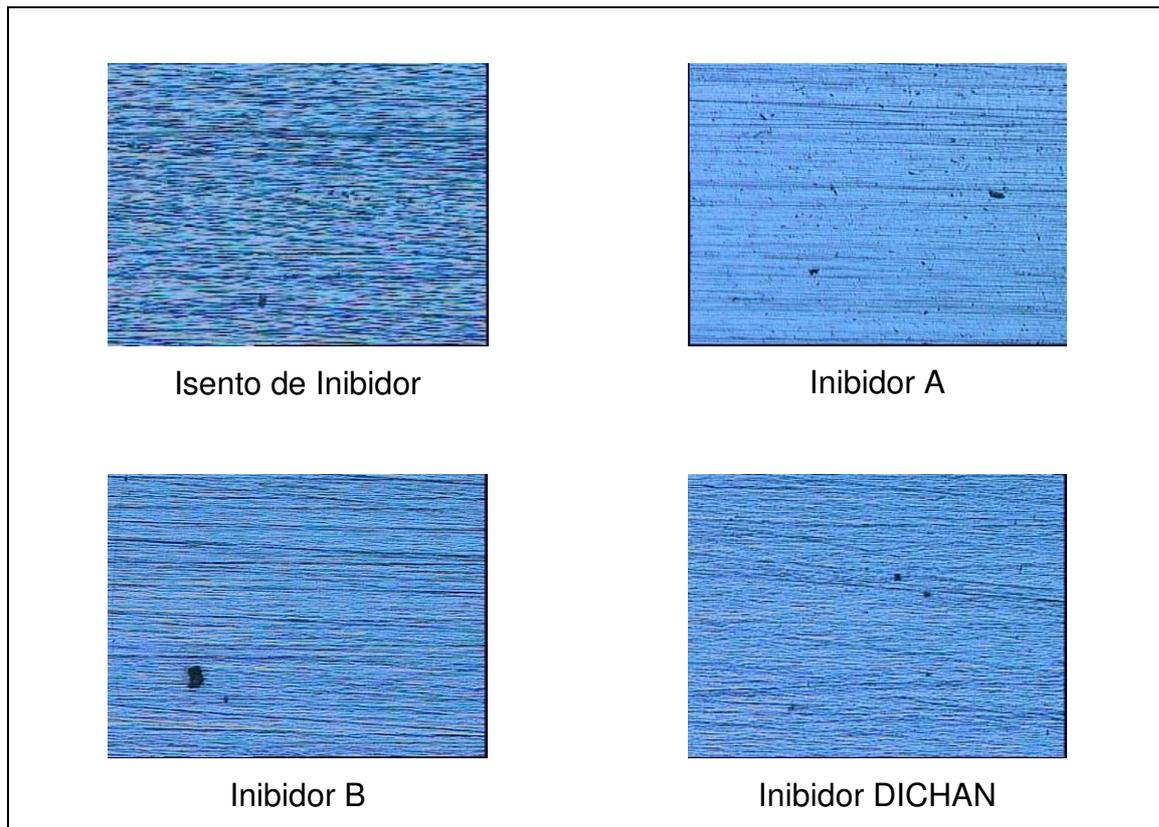
A Figura 6.2 ilustra, ainda, a superfície do corpo de prova exposto ao inibidor A. Observou-se que, neste caso, praticamente não houve evolução do processo de corrosão. Os pequenos pontos de corrosão observados não apresentaram crescimento significativo, como pode ser observado nas Figuras 6.3 e 6.4, o que indica que este inibidor tem a característica de evitar o crescimento de pontos de corrosão já existentes. O inibidor DICHAN apresentou comportamento muito semelhante.

A seqüência de imagens obtidas para o sistema onde se utilizou o inibidor B, mostrou que após o primeiro ciclo de exposição o corpo de prova apresentou pequenos pontos de corrosão, seguido de um comportamento semelhante ao do sistema isento de IVC, embora numa escala muito menor.

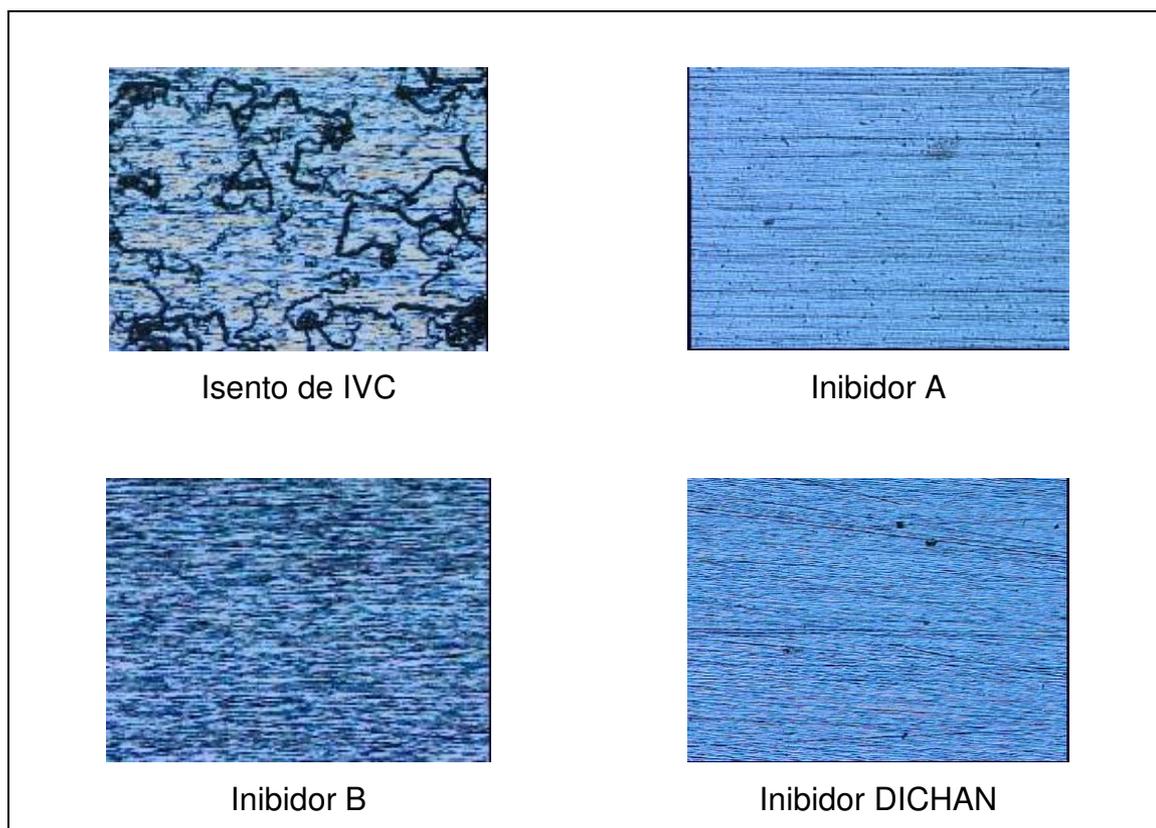
Coerentemente aos ensaios termogravimétricos de perda de massa, o inibidor B mostrou-se menos eficiente quando comparado com os demais. Isto indica que, embora o íon nitrito seja um excelente inibidor de corrosão, tem sua eficiência muito reduzida quando estão ausentes as funções voláteis da estrutura molecular, ou seja, as funções orgânicas voláteis responsáveis por transportar a função inibidora até a superfície metálica. Ao mesmo tempo, o inibidor A, embora não contenha o íon nitrito, apresenta em sua composição tolyltriaazol, conforme informações do fabricante, um inibidor que, embora não tão eficiente, tem seu transporte a superfície metálica assegurado pela amina secundária, garantindo a saturação do meio e uma proteção efetiva. O nitrito de dicicloexilamina, DICCHAN, apresentou praticamente a mesma eficiência que o inibidor A, o que indica que ambos necessitam do mesmo intervalo de tempo para que a saturação do meio ocorra.



**Figura 6.2:** Condição superficial dos corpos de prova após primeiro ciclo de exposição aos IVCs. Ampliação: 50x.



**Figura 6.3:** Condição superficial dos corpos de prova após terceiro ciclo de exposição aos IVCs. Ampliação: 50x.



**Figura 6.4:** Condição superficial dos corpos de prova após quinto ciclo de exposição aos IVCs. Ampliação: 50x.

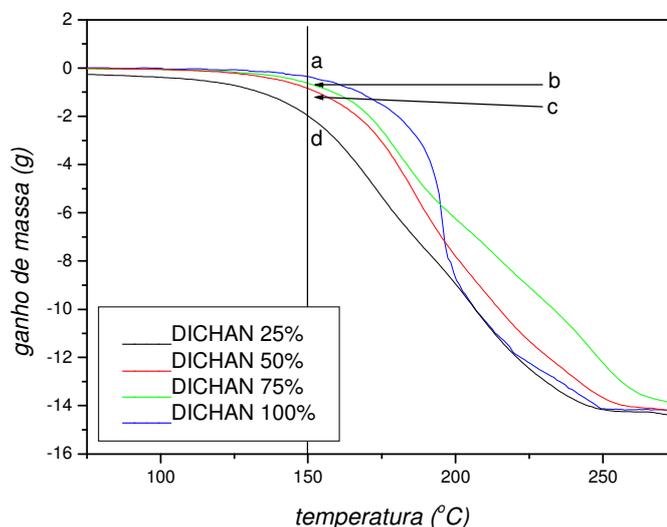
## 6.2 Ensaio comparativos para as diferentes composições IVC/suporte

### 6.2.1 Análise Termogravimétrica (ATG) do DICHAN

Após a incorporação do suporte aos inibidores foram realizados ensaios termogravimétricos de perda de massa para cada inibidor em todas as composições de IVC/suporte.

A Figura 6.5 apresenta os dados experimentais dos ensaios termogravimétricos obtidos para o nitrito de dicitloexilamina, DICHAN, monitorados pela variação da massa com o aumento da temperatura. Neste caso, observou-se que o aumento do teor de suporte provocou a diminuição da temperatura inicial de perda de massa nos ensaios termogravimétricos,

indicando que a alumina catalisa a volatilização deste inibidor. Pois, como indicado pelos pontos a, b, c e d no gráfico da Figura 6.5, quando atingida uma temperatura próxima a 150°C, quanto maior a quantidade de alumina, maior a perda de massa de DICHAN. Se for fixado um valor de perda de massa, obtém-se as diferentes temperaturas atingidas quando modificadas as porcentagens de inibidor na amostra. A Tabela 6.1 apresenta os valores de perda de massa do DICHAN na temperatura de 150,4°C, onde se inicia a perda significativa de massa e os valores das diferentes temperaturas quando a perda de massa é de 0,88 mg.



**Figura 6.5:** Curvas de perda de massa do inibidor DICHAN puro e em diferentes proporções de alumina.

**Tabela 6.1:** Variação da massa de DICHAN na temperatura de 150,4°C e temperaturas iniciais da faixa de maior volatilização ( $m = 0,88$  mg).

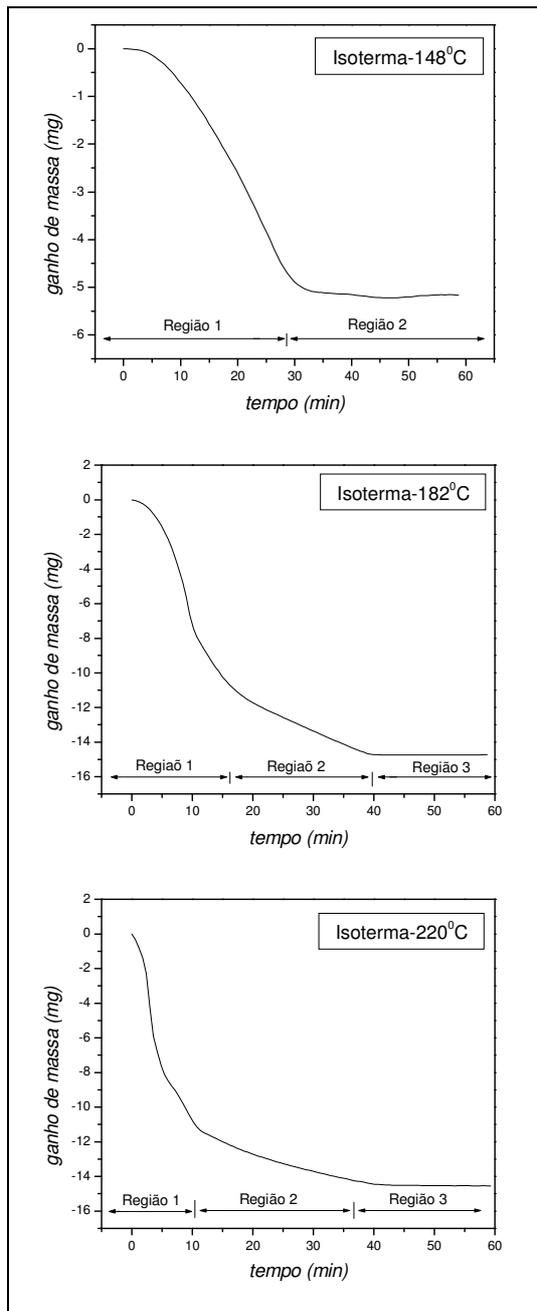
<b>% de DICHAN</b>	<b>Ponto equivalente</b>	<b>Variação de massa (mg)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
100	a	0,36	165,4
75	b	0,65	156,0
50	c	0,86	151,1
25	d	2,01	130,4

Para todos os casos, a perda de massa do inibidor DICHAN foi praticamente completa. Observou-se ainda, que quanto maior o teor de alumina no inibidor, maior a faixa de temperatura onde a volatilização ocorre, ou seja, o suporte provocou a perda gradual de massa enquanto que, para este mesmo inibidor puro, analisando a curva correspondente no gráfico da Figura 6.5, observa-se uma queda brusca na curva de ganho de massa. Isto indica que, embora a incorporação do suporte provoque a diminuição da temperatura inicial de perda de massa, o esgotamento do inibidor não acontece anteriormente quando comparado ao inibidor puro. Desta forma, quanto maior a porcentagem de suporte em relação ao *IVC*, mais cedo a sublimação ocorre. Entretanto, o tempo de volatilização é maior, o que possibilita que a exposição do material a ser protegido ao DICHAN seja prolongada. A Tabela 6.2 apresenta as variações da temperatura na faixa de maior perda de massa para cada porcentagem de inibidor DICHAN.

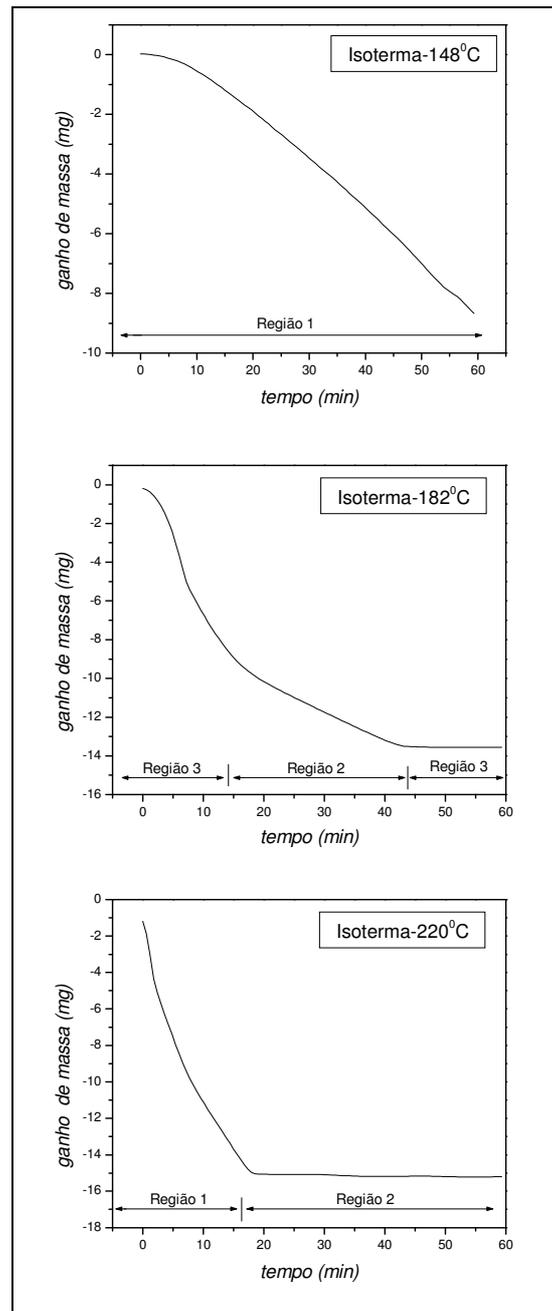
**Tabela 6.2:** Variação da temperatura durante maior volatilização do DICHAN.

<i>% de DICHAN</i>	<i>Variação da Temperatura (°C)</i>
100	93
75	114
50	122
25	134

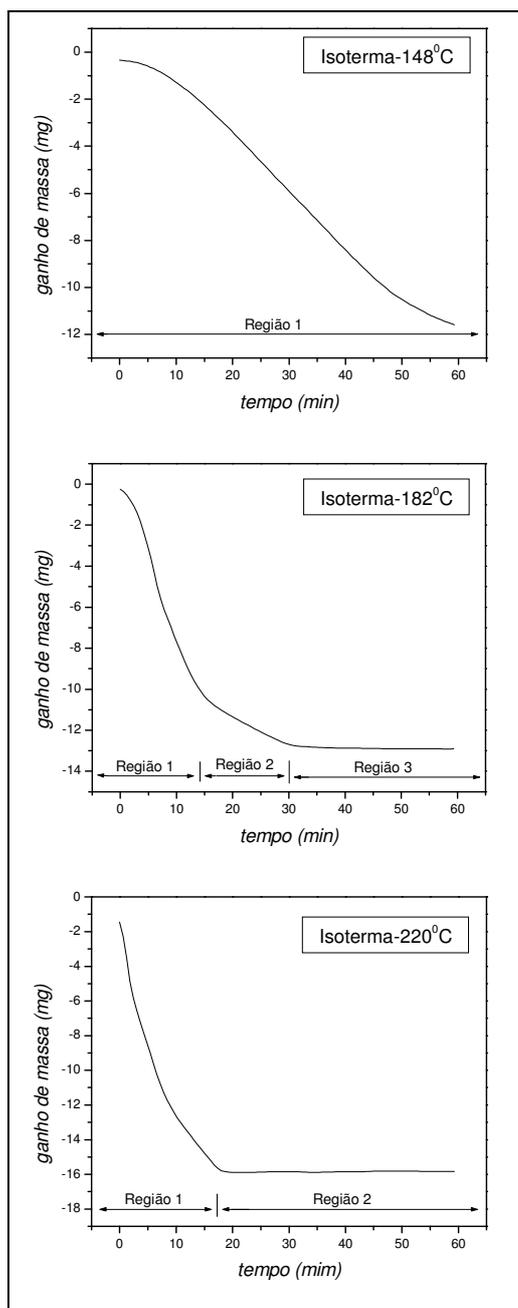
Em seguida foram realizados ensaios isotérmicos para o DICHAN para todas as relações *IVC/Alumina*, monitorados pela perda de massa em função do tempo. As temperaturas fixadas para estes ensaios compreendem a região de maior perda de massa, as quais foram de 148, 182 e 220°C. As Figuras 6.6, 6.7, 6.8 e 6.9 apresentam as curvas isotérmicas obtidas nestas temperaturas para o DICHAN nas proporções de 100, 75, 50 e 25% em peso respectivamente.



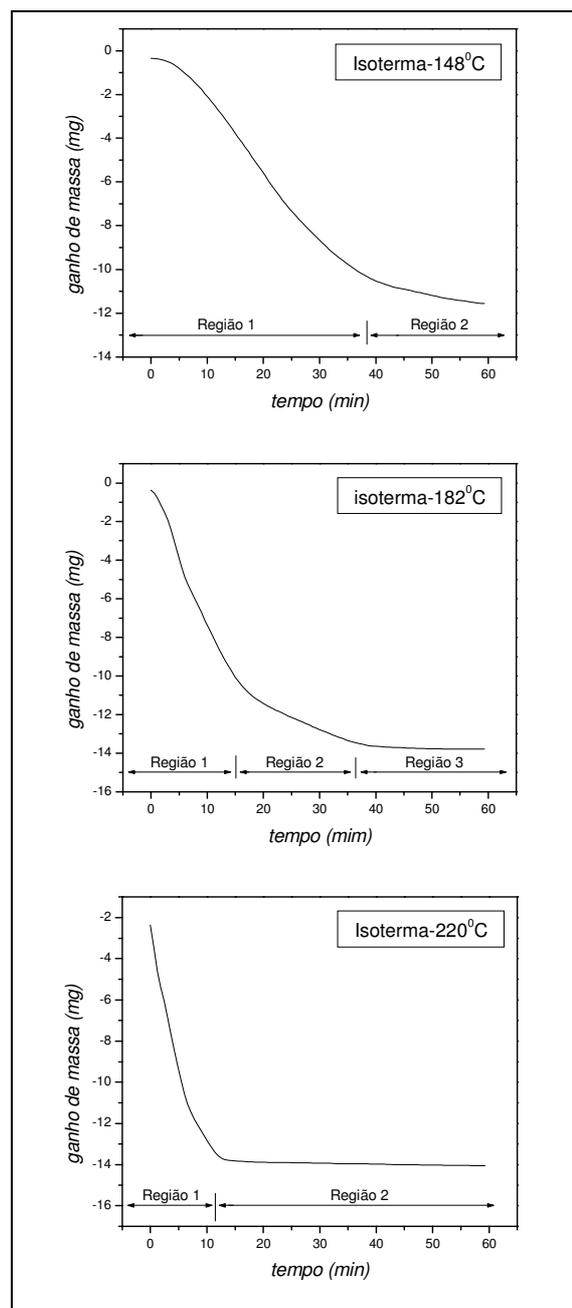
**Figura 6.6:** Dados experimentais dos ensaios isotérmicos para o DICHAN puro.



**Figura 6.7:** Dados experimentais dos ensaios isotérmicos para o DICHAN 75% em peso.



**Figura 6.8:** Dados experimentais dos ensaios isotérmicos para o DICHAN 50% em peso.



**Figura 6.9:** Dados experimentais dos ensaios isotérmicos para o DICHAN 25% em peso.

A variação de perda de massa para o inibidor DICHAN em suas diversas composições, de acordo com os dados obtidos pelas isotermas, estão relacionadas na Tabela 6.3. Observou-se que, para as primeiras isotermas, a variação de perda de massa aumenta com a diminuição da porcentagem deste inibidor, o que pode ser mais uma indicação de que a alumina utilizada como suporte, antecipa a volatilização do DICHAN. A partir dos dados obtidos para as demais isotermas, a variação de massa entre cada relação IVC/suporte não apresenta diferenças significativas indicando que, embora a volatilização se inicie mais cedo para maiores porcentagens de suporte, durante o restante do processo de volatilização os valores de perda de massa com o tempo são semelhantes.

**Tabela 6.3:** Variação de perda massa do DICHAN nas composições de 25%, 50%, 75% 100% em peso.

<b>% de DICHAN</b>	<b>Variação de massa (mg)</b>		
	<b>Isoterma ( 148<sup>0</sup>C)</b>	<b>Isoterma (182<sup>0</sup>C)</b>	
		<b>Isoterma ( 220<sup>0</sup>C)</b>	
<b>25</b>	11,25	13,42	11,72
<b>50</b>	11,22	12,64	14,38
<b>75</b>	8,7	13,36	14,02
<b>100</b>	5,16	14,74	14,54

Analisando-se as isotermas, verificou-se que cada uma apresenta uma taxa diferente de perda de massa em função do tempo e por isso foram divididas em duas ou três regiões principais, indicadas nos gráficos obtidos para cada isoterma, onde a última região foi descartada por não apresentar variação de massa. Em alguns casos, as isotermas apresentaram apenas duas regiões principais, uma de perda gradual e total de massa e outra paralela ao eixo do tempo, indicando a eliminação completa de inibidor na fase sólida. Por este motivo foram utilizadas apenas a primeira região de cada isoterma para comparação das velocidades de volatilização do inibidor em cada proporção.

Com o intuito de verificar a relação entre a perda de massa e o tempo , tentou-se linearizar os dados de obtidos para a primeira região de cada isoterma, onde foi verificada maior variação de massa. Verificou-se que apresentam uma relação do tipo:

$$\Delta m = k_1 \cdot t$$

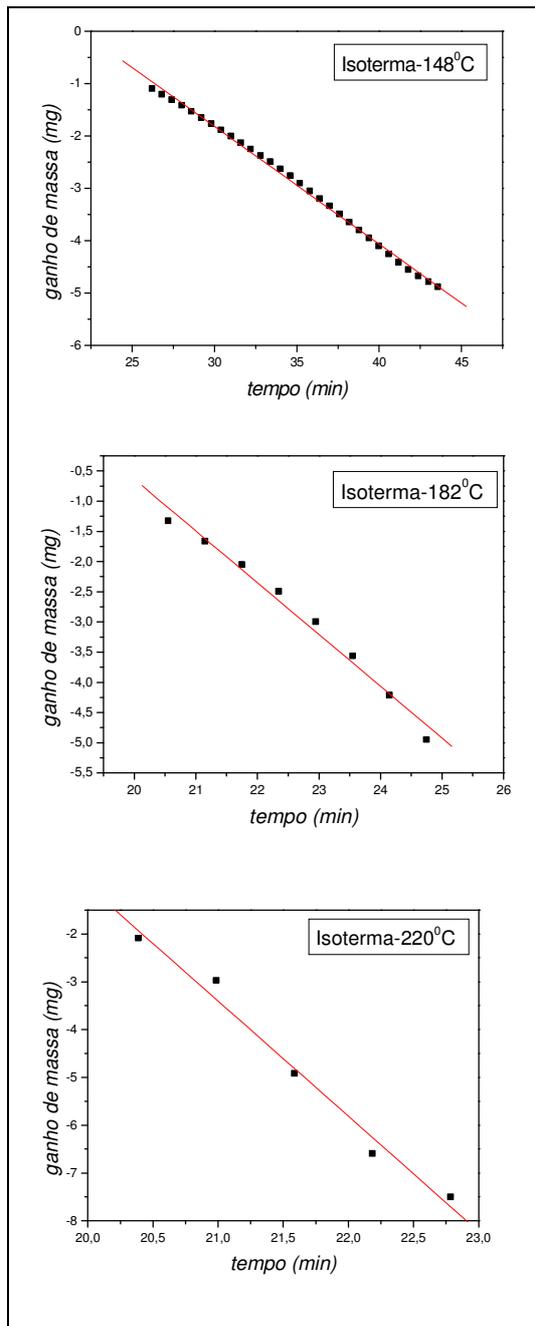
onde:  $\Delta m$  = perda de massa do inibidor dada em miligramas,

$t$  = tempo em minutos e

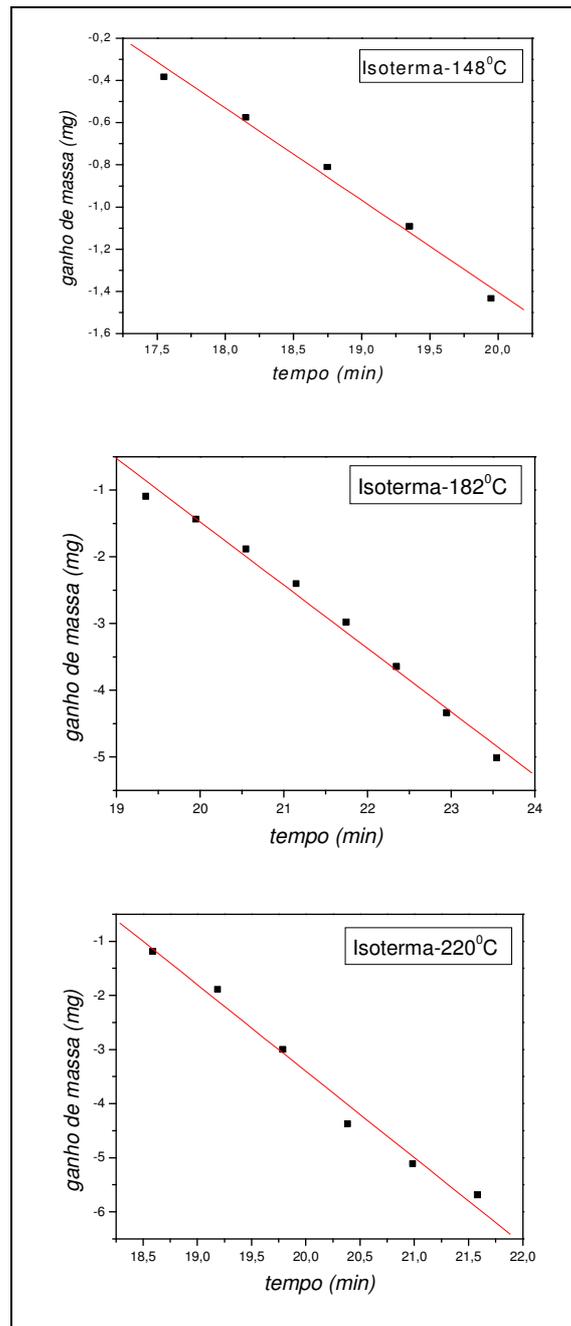
$k_1$  = constante linear de velocidade de volatilização.

As Figuras de 6.10 a 6.13 contém os gráficos linearizados para a primeira região de cada curva isotérmica, ou seja, do início da isoterma, para todas as composições estudadas.

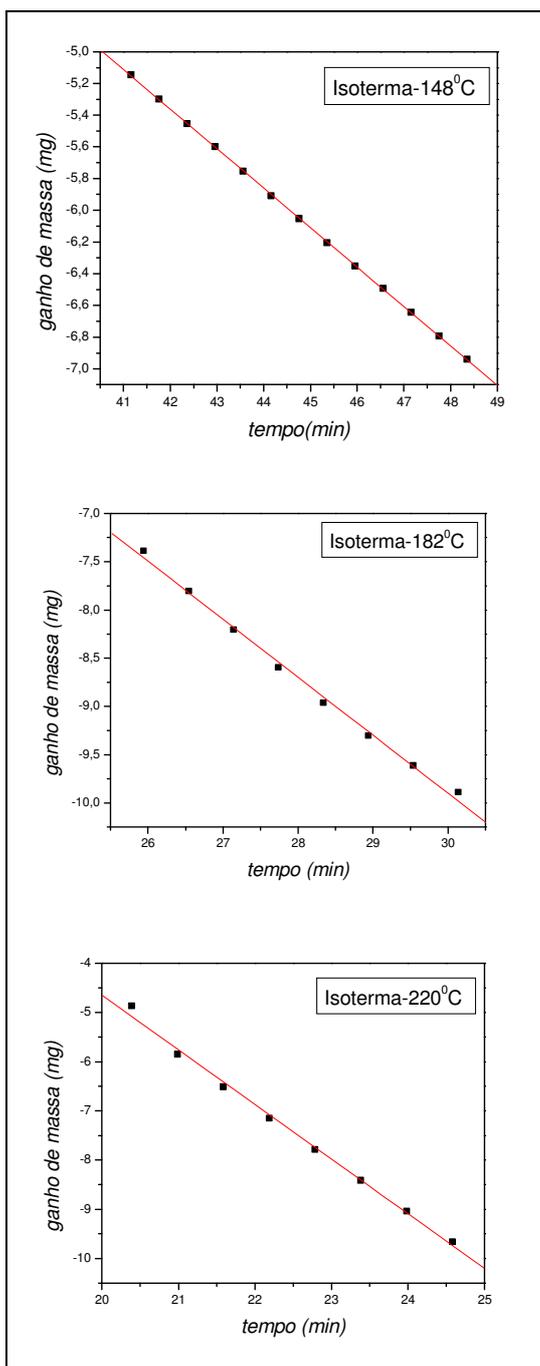
Através das curvas linearizadas, observou-se que os valores das constantes de velocidades lineares de volatilização aumentam com a temperatura. Pode-se dizer que a constante de velocidade é diretamente proporcional à velocidade de volatilização. Assim, quando a temperatura aumenta, a velocidade de volatilização também aumenta. Os valores das constantes obtidas pelo coeficiente angular da primeira região de cada isoterma estão apresentados nas Tabelas de 6.4 a 6.7. Observou-se também, comparando-se as Tabelas, que embora a volatilização se inicie mais cedo para o inibidor DICCHAN suportado, a velocidade de volatilização não aumenta consideravelmente para todas as proporções. Para o inibidor 75% em peso a velocidade praticamente dobrou para as duas primeiras isotermas. Entretanto, manteve-se estável quando utilizados 50 ou 25% de inibidor, o que pode ser consequência de uma interação entre o íon nitrito deste inibidor e o suporte de alumina. Os coeficientes de correlação, também apresentados nas tabelas, indicam a aproximação dos dados experimentais a uma relação linear entre a perda de massa,  $\Delta m$ , e o tempo,  $t$ .



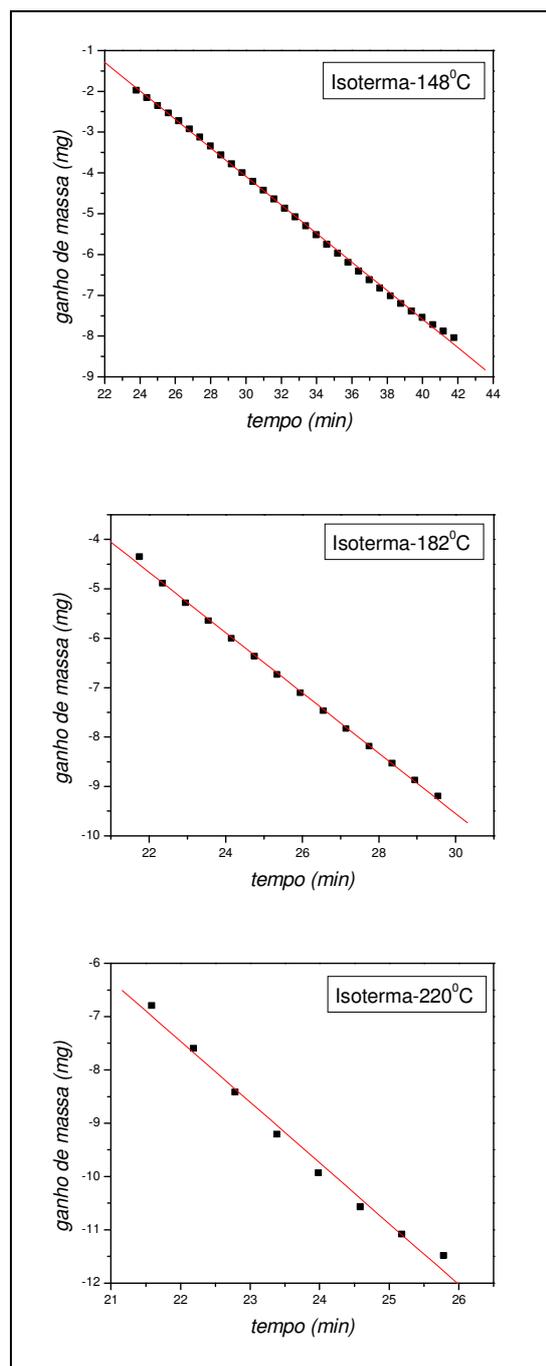
**Figura 6.10:** Perda de massa,  $\Delta m$ , em função do tempo, correspondente a 1<sup>o</sup> região da isoterma para o DICHAN puro.



**Figura 6.11:** Perda de massa,  $\Delta m$ , em função do tempo, correspondente a 1<sup>o</sup> região da isoterma para o DICHAN 75% em peso.



**Figura 6.12:** Perda de massa,  $\Delta m$ , em função do tempo, correspondente a 1<sup>o</sup> região da isoterma para o DICAN 50% em peso.



**Figura 6.13:** Perda de massa,  $\Delta m$ , em função do tempo, correspondente a 1<sup>o</sup> região da isoterma para o DICAN 25% em peso.

**Tabela 6.4:** Valores das constantes de velocidades lineares de volatilização  $k_l$  e respectivos coeficientes de correlação para o DICHAN puro.

<b>Temperatura da Isoterma (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b><math>k_l</math> (mg/min)</b>	<b>Coefficientes de correlação</b>
148	0,225	0,99854
182	0,857	0,99187
220	2,410	0,99169

**Tabela 6.5:** Valores das constantes de velocidades lineares de volatilização  $k_l$  e respectivos coeficientes de correlação para o DICHAN 75% em peso.

<b>Temperatura da Isoterma (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b><math>k_l</math> (mg/min)</b>	<b>Coefficientes de correlação</b>
148	0,437	0,99372
182	0,949	0,99436
220	1,599	0,99213

**Tabela 6.6:** Valores das constantes de velocidades lineares de volatilização  $k_l$  e respectivos coeficientes de correlação para o DICHAN 50% em peso.

<b>Temperatura da Isoterma (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b><math>k_l</math> (mg/min)</b>	<b>Coefficientes de correlação</b>
148	0,249	0,99997
182	0,601	0,99791
220	1,110	0,99781

**Tabela 6.7:** Valores das constantes de velocidades lineares de volatilização  $k_l$  e respectivos coeficientes de correlação para o DICHAN 25% em peso.

<i>Temperatura da Isoterma (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</i>	<i><math>k_l</math> (mg/min)</i>	<i>Coefficientes de correlação</i>
148	0,350	0,99950
182	0,611	0,99933
220	1,141	0,99428

Admitindo que a volatilização é um processo ativado termicamente, a constante de velocidade pode ser expressa através de uma equação de Arrhenius,

$$k = k_0 \exp(-\Delta Q/RT)$$

onde:  $k$  = constante de velocidade de volatilização dos inibidores,

$k_0$  = fator pré-exponencial,

$\Delta Q$  = energia de ativação para volatilização,

$R$  = constante dos gases e

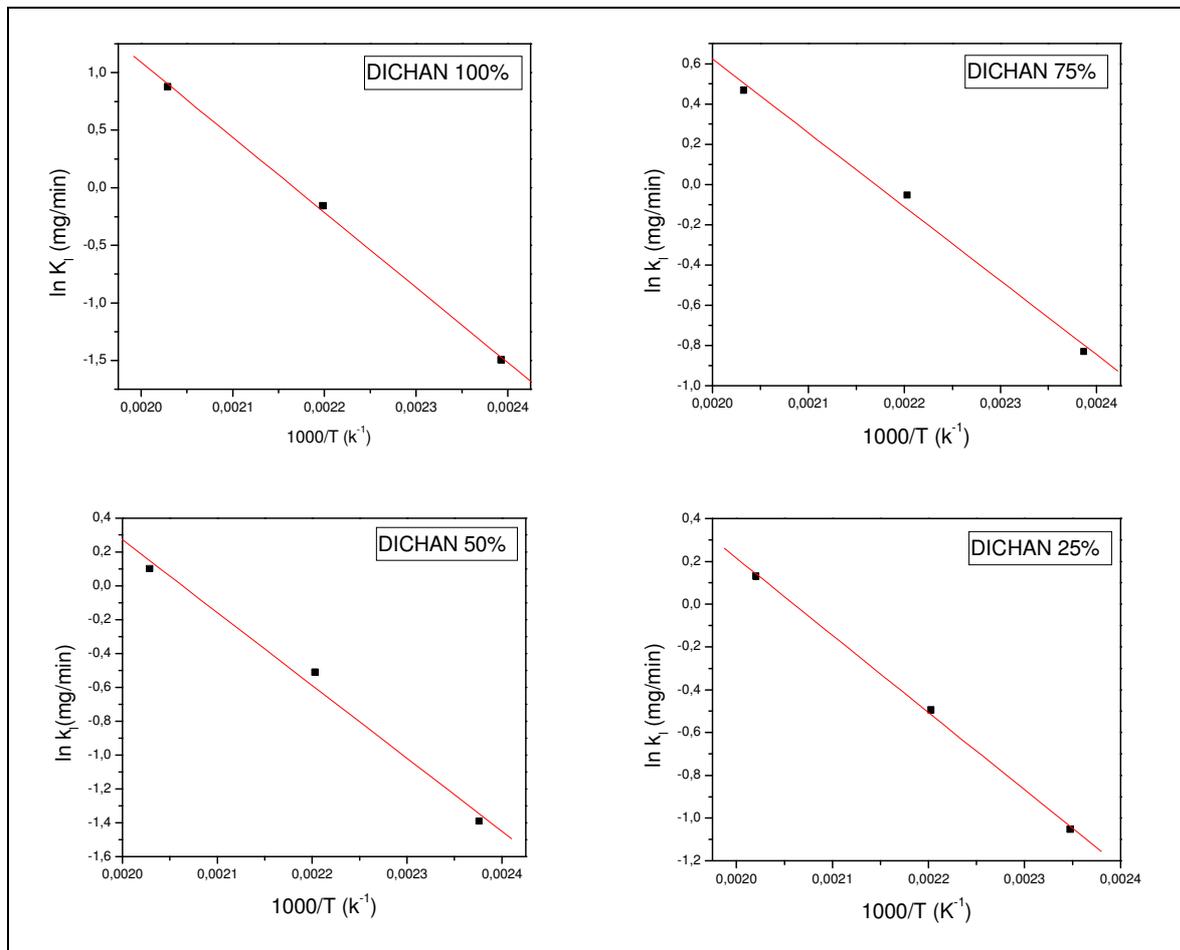
$T$  = temperatura absoluta.

Assim, a partir dos valores obtidos para as constantes de velocidade de volatilização, foram construídos gráficos de  $\ln k$  em função do inverso da temperatura com a finalidade de calcular as energias de ativação aparente de volatilização para cada inibidor nas diferentes proporções. Desta forma, a energia de ativação é obtida pela inclinação da reta e o fator pré-exponencial é dado pelo coeficiente linear.

A energia de ativação de volatilização encontrada para os inibidores, chamou-se de energia de ativação aparente,  $\Delta Q^*$ , que é a energia necessária para que a volatilização ocorra. Trata-se de uma energia de ativação aparente porque a volatilização envolve diferentes mecanismos e etapas que são termicamente ativadas, por exemplo, a volatilização, propriamente dita e a adsorção do inibidor na superfície metálica. A Figura 6.14 apresenta os

gráficos obtidos a partir da equação de Arrhenius para o inibidor DICHAN em todas as composições e a Tabela 6.8 mostra os valores obtidos para as energias de ativação aparente,  $\Delta Q^*$ . Observou-se que, quanto maior a porcentagem de inibidor maior é a energia de ativação aparente obtida. Os coeficientes de correlação indicam a aproximação dos dados experimentais da relação entre  $\ln k_i$  em função do inverso da temperatura.

Observou-se que os valores das energias de ativação aparente de volatilização encontrados para os inibidores suportados em alumina são relativamente próximos, enquanto que, para o inibidor puro o valor desta energia é praticamente dobrado, o que é mais uma indicação de que a alumina realmente influencia no comportamento do inibidor.



**Figura 6.14:** Gráfico de Arrhenius de  $\ln k_i$  em função de  $1/T$ . A inclinação da reta representa a energia de ativação aparente para a cinética linear para o DICHAN puro e nas proporções de 25, 50 e 75%.

**Tabela 6.8:** Valores de energia de ativação aparente,  $\Delta Q^*$ , para a volatilização, e coeficientes de correlação para o DICCHAN puro e suas demais composições.

<b>% de DICCHAN</b>	<b><math>\Delta Q^*</math> (kJ/mol)</b>	<b>Coefficiente de correlação</b>
<b>100</b>	54,2	0,99942
<b>75</b>	30,5	0,99591
<b>50</b>	35,8	0,99445
<b>25</b>	30,0	0,99942

### 6.2.2 Ensaios de eficiência para o DICCHAN

A partir dos ensaios acelerados de eficiência para verificar visualmente a eficiência do nitrito de dicioexilamina, observou-se que os corpos de prova expostos ao meio contendo 75% em peso de DICCHAN, apresentaram maior eficiência na proteção contra a corrosão, o que pode ser explicado pela antecipação da volatilização devido a incorporação do suporte, como ilustrado pelo gráfico da Figura 6.5. Assim, o inibidor atingiu mais rapidamente a superfície metálica, proporcionando a proteção mais rapidamente.

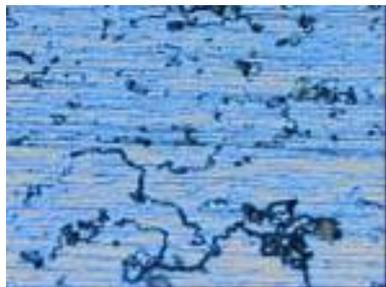
Observou-se que a superfície dos corpos de provas expostos ao sistema contendo 25% de DICCHAN em peso apresentou maior corrosão que os demais sistemas contendo o IVC, conforme ilustrado na Figura 6.15. Isto pode ter ocorrido devido a uma possível interação entre o íon nitrito presente no inibidor DICCHAN e a alumina. Deste modo, quanto maior a quantidade de suporte incorporado, maior também a quantidade de nitrito que fica incorporado ao suporte, prejudicando a inibição. Portanto, mesmo ocorrendo a antecipação da volatilização do inibidor a proteção não se torna eficiente devido ao nitrito que fica retido no suporte.

Os sistemas com 50 e 100% de DICCHAN em peso apresentaram resultados muito semelhantes observando-se as ilustrações da Figura 6.15. A

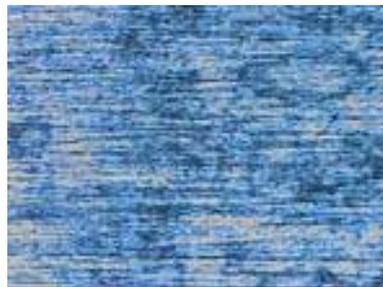
possível interação entre o íon nitrito e o suporte, não é tão evidente para o sistema contendo 50% de DICCHAN em peso quanto para o sistema que com 25% de inibidor, mas também provocou, embora em menor intensidade a ocorrência de pequenos pontos de corrosão. O sistema contendo 100% de DICCHAN em peso tem a ocorrência de pequenos pontos de corrosão justificada pelo tempo que o inibidor, nestas condições, leva para atingir o corpo de prova. Para este caso, recomenda-se um tempo maior de climatização antes de inserir o material a ser protegido ao meio. A Tabela 6.9 apresenta uma classificação qualitativa da corrosão de acordo com observações visuais dos corpos de provas submetidos aos diversos sistemas de avaliação.

**Tabela 6.9:** Classificação visual da intensidade de corrosão observada nos corpos de prova submetidos aos diversos sistemas utilizados.

<b>% de DICCHAN</b>	<b>Classificação</b>
<b>100</b>	incipiente
<b>75</b>	ausente
<b>50</b>	incipiente
<b>25</b>	pouco intensa
<b>0</b>	intensa



Corpo de prova não protegido



Corpo de prova exposto ao sistema  
contendo 25% de DICHAN em peso.



Corpo de prova exposto ao sistema  
contendo 50% de DICHAN em peso.



Corpo de prova exposto ao sistema  
contendo 75% de DICHAN em peso.

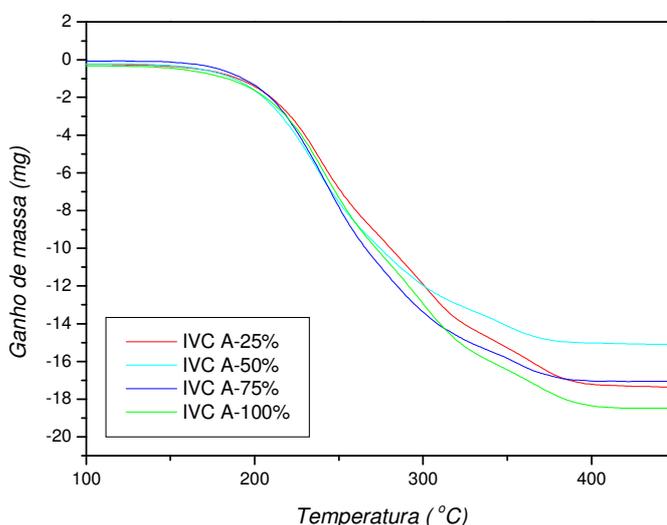


Corpo de prova exposto ao sistema  
contendo DICHAN puro.

**Figura 6.15:** Comparação visual de eficiência do inibidor DICHAN nas diferentes proporções de suporte.

### 6.2.3 Análise Termogravimétrica (ATG) para o Inibidor isento de íon Nitrito (Inibidor A)

Os ensaios termogravimétricos realizados com o Inibidor A nas diferentes proporções foram monitorados pela variação da massa com o aumento da temperatura. Observou-se que para todas as composições, este inibidor comportou-se de maneira muito semelhante, não ocorrendo mudanças significativas com a incorporação da alumina, como aconteceu para o inibidor DICHAN. A Figura 6.16 apresenta os resultados obtidos para o inibidor A.



**Figura 6.16:** Curvas termogravimétricas de perda de massa do inibidor A puro e em diferentes proporções de alumina.

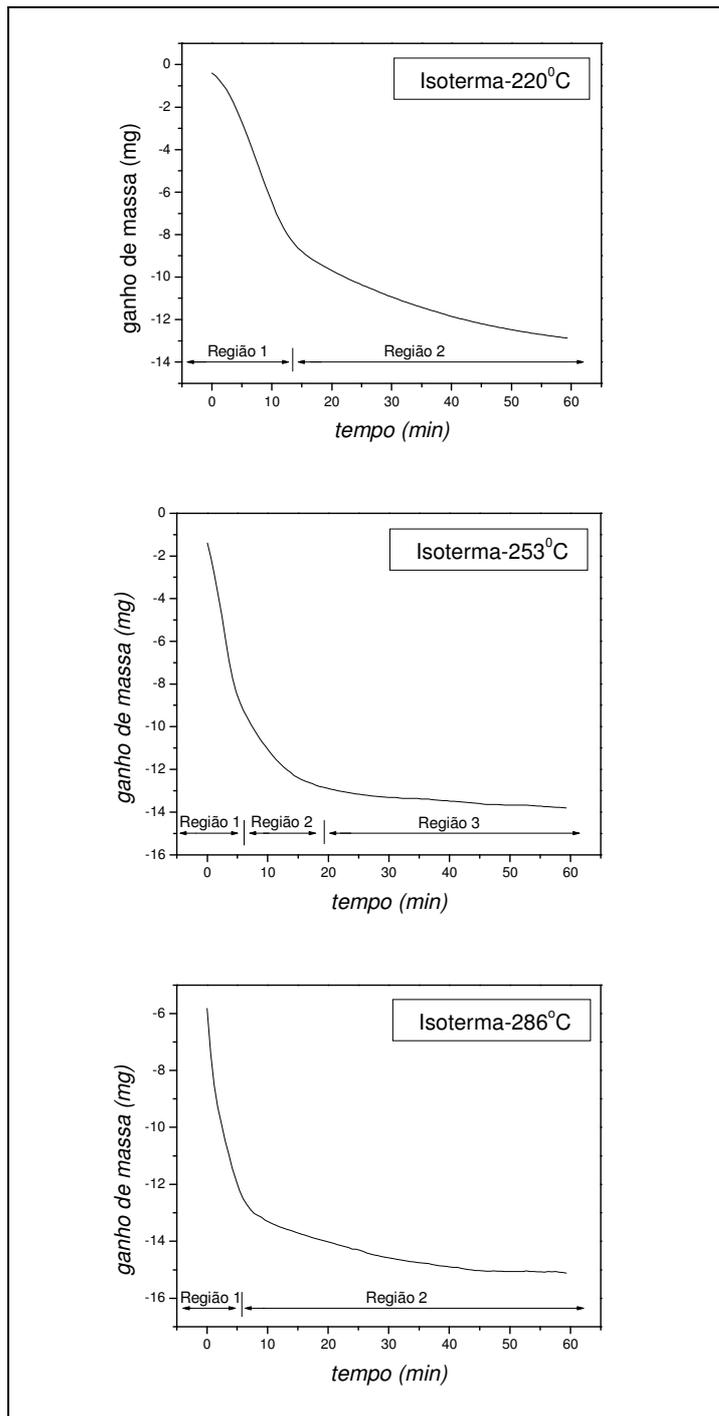
Como para o inibidor DICHAN, praticamente toda a massa do inibidor A foi volatilizada durante o ensaio para todas as proporções IVC/alumina. Entretanto, não foi observada qualquer interferência do suporte utilizado na velocidade de volatilização do Inibidor A. Foi este fato que levou à suposição da interação entre o nitrito e a alumina no inibidor DICHAN, uma vez que, este inibidor não contém o íon nitrito. Assim, se não há interação entre o inibidor A e o suporte de alumina, não há alteração no comportamento deste inibidor em qualquer relação IVC/suporte. Com este resultado, não houve a necessidade

de realizar ensaios isotérmicos para todas as composições, optando-se por realizá-los apenas para o inibidor puro.

Os ensaios isotérmicos para o inibidor A puro foram monitorados pela perda de massa em função do tempo e as temperaturas foram fixadas em 220,253 e 286<sup>0</sup>C. A Figura 6.17 apresenta as curvas isotérmicas obtidas para este inibidor.

Observou-se que para a isoterma realizada em menor temperatura, 220<sup>0</sup>C, a volatilização foi mais lenta que em maiores temperaturas. Entretanto, a perda de massa aproximou-se da totalidade do inibidor A utilizado para o ensaio, o que não foi observado para o inibidor DICHAN puro. Na isoterma realizada a 283<sup>0</sup>C a variação de massa foi menor pois, até que a temperatura estipulada fosse atingida, grande quantidade do inibidor A (5,83 mg) já havia sido volatilizada, como pode ser observado na Figura 6.17. A massa do inibidor volatilizada antes da temperatura da isoterma, somada a massa perdida na temperatura de 286<sup>0</sup>C, resulta em 15,12 mg, o que representa a totalidade de massa utilizada neste ensaio. A Tabela 6.10 apresenta os dados de perda de massa obtidos para cada isoterma.

A perda extremamente rápida de massa ao se atingir temperaturas superiores à 250<sup>0</sup>C, para este inibidor, representou uma grande dificuldade na obtenção de dados experimentais. A mesma dificuldade foi encontrada para os demais inibidores ao atingirem as temperaturas de alta volatilização: 180<sup>0</sup>C para o DICHAN e 400<sup>0</sup>C para o inibidor B, aproximadamente.



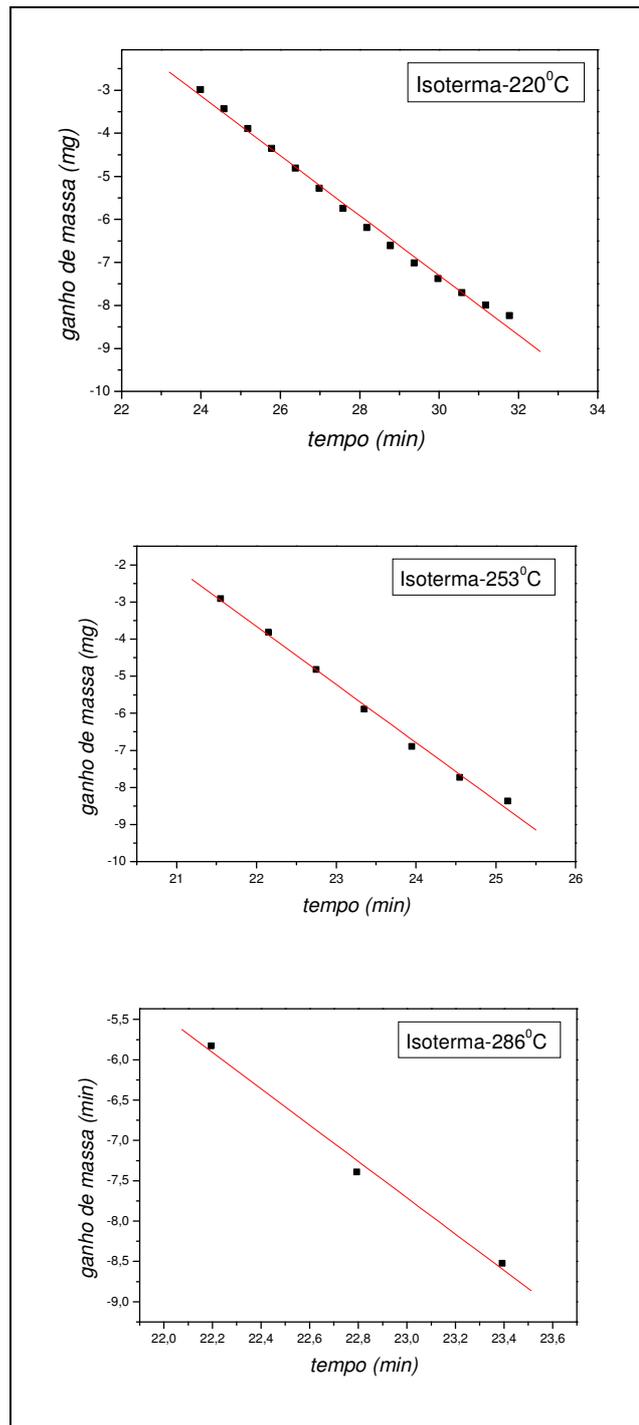
**Figura 6.17:** Dados experimentais obtidos para os ensaios isotérmicos para o Inibidor A puro.

**Tabela 6.10:** Variação de perda de massa do inibidor A puro.

<i>Temperatura da Isoterma (°C)</i>	<i>Variação de massa (mg)</i>
220	12,46
253	12,41
286	9,29

A Figura 6.18 apresenta os gráficos linearizados para a primeira região de cada curva isotérmica, onde a velocidade de volatilização do inibidor volátil A é maior.

A partir das curvas isotérmicas linearizadas, foram obtidas as constantes de velocidades de volatilização,  $k_i$ , observando-se que os valores aumentam com a temperatura. Os valores destas constantes estão representados na Tabela 6.11, e os valores correspondentes aos coeficientes correlação indicam a aproximação dos dados experimentais a uma relação linear entre a perda de massa,  $\Delta m$ , e o tempo.



**Figura 6.18:** Perda de massa,  $\Delta m$ , em função do tempo, correspondente a 1ª região da isoterma para o Inibidor A puro.

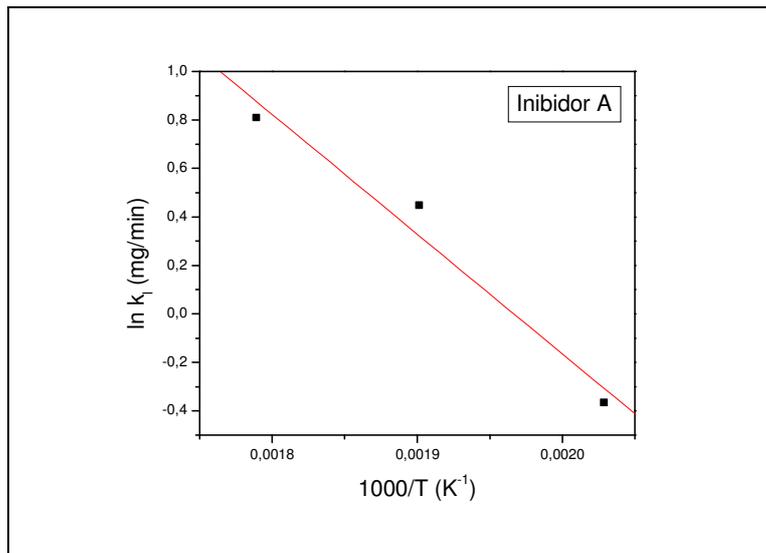
**Tabela 6.11:** Valores das constantes de velocidades lineares de volatilização,  $k_i$ , e respectivos coeficientes de correlação para o Inibidor A puro.

<i>Temperatura da Isoterma (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</i>	<i><math>k_i</math> (mg/min)</i>	<i>Coefficientes de correlação</i>
220	0,695	0,99705
253	1,566	0,99779
286	2,249	0,99579

A partir da equação de Arrhenius foi construído um gráfico de  $\ln k_i$  em função do inverso da temperatura com a finalidade de calcular a energia de ativação de volatilização aparente,  $\Delta Q^*$ , para o inibidor A. A Figura 6.19 apresenta o gráfico construído para este inibidor e a Tabela 6.12 mostra o valor obtido para  $\Delta Q^*$ , a partir do coeficiente angular da reta encontrada. Através dos dados nela contidos, observou-se que o valor de energia de ativação aparente de volatilização obteve, para este inibidor, um valor menor quando comparado ao valor de 54,2 kJ/mol obtido para o inibidor DICCHAN, conforme a Tabela 6.7.

**Tabela 6.12:** Valor da energia de ativação aparente,  $\Delta Q^*$ , para a volatilização e coeficiente de correlação para o Inibidor A puro.

<i><math>\Delta Q^*</math> (kJ/mol)</i>	<i>Coefficiente de correlação</i>
41,04	0,98357



**Figura 6.19:** Gráfico de Arrhenius de  $\ln k_i$  em função de  $1/T$ . A inclinação da reta representa a energia de ativação aparente para a cinética linear do Inibidor A puro.

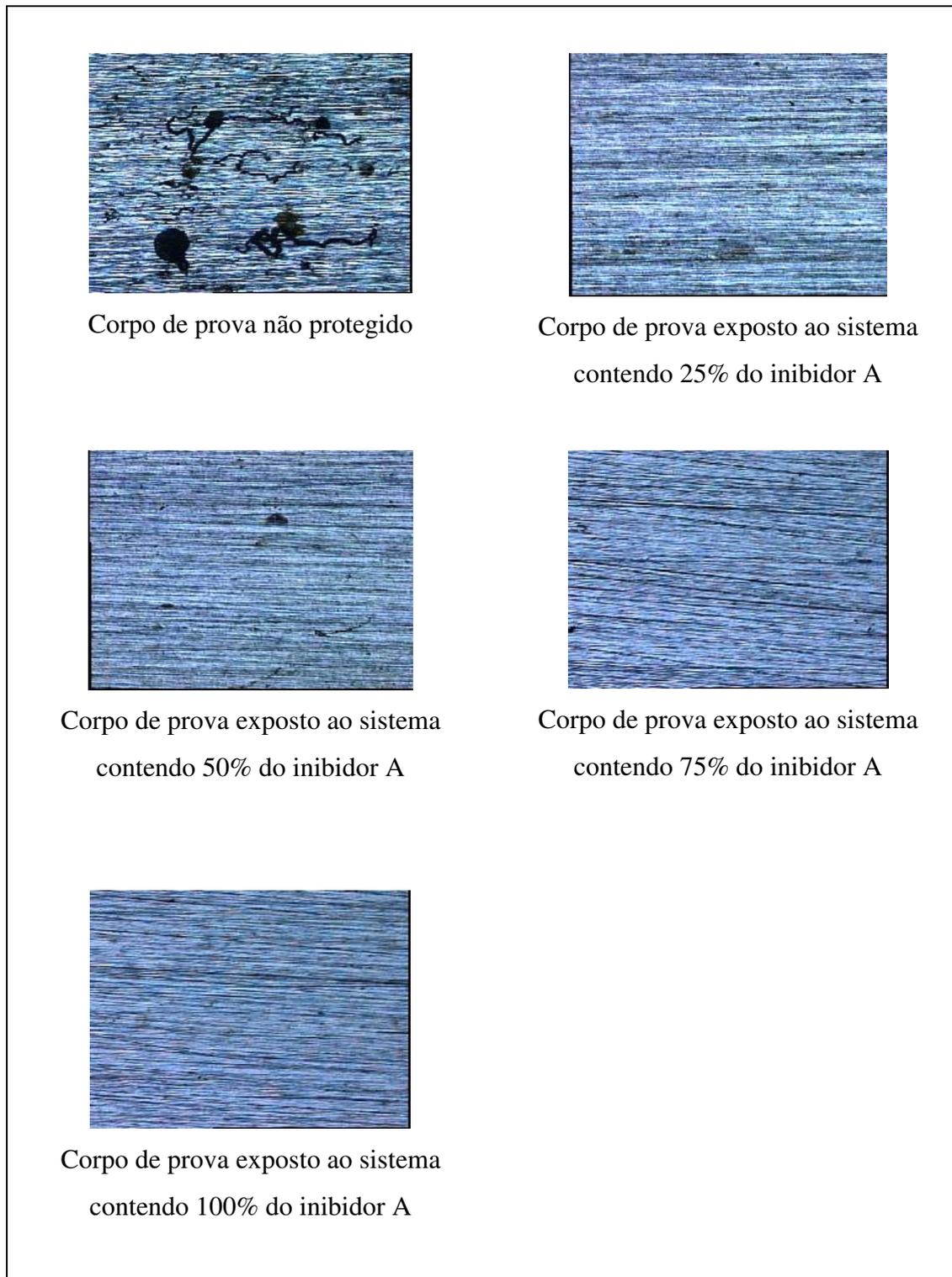
#### 6.2.4 Ensaio de eficiência para o Inibidor A

Embora os ensaios termogravimétricos não tenham apresentado diferenças significantes devido à incorporação da alumina, foram realizados ensaios acelerados de eficiência para todas as composições inibidor/suporte. A Figura 6.20 ilustra a superfície dos corpos de prova após 128 horas de exposição ao Inibidor A nas diferentes porcentagens em peso. Observou-se que praticamente não houve diferença visual entre os corpos de prova protegidos pelo Inibidor A. Alguns corpos de prova apresentaram pequenos pontos de corrosão em decorrência do tempo que o inibidor leva para atingir os corpos de prova. Os corpos de prova submetidos ao sistema que não continha qualquer inibidor apresentaram grandes pontos de corrosão, incluindo pites. Observou-se, ainda, que os resultados visuais são coerentes com os resultados obtidos pela análise térmica, ou seja, se não há interferência do suporte no mecanismo ou na cinética de volatilização não deve haver

diferenças significativas entre os corpos de prova submetidos ao inibidor A puro e este mesmo inibidor suportado em alumina. A Tabela 6.13 apresenta uma classificação qualitativa da corrosão de acordo com observações visuais dos corpos de provas submetidos aos diversos sistemas de avaliação.

**Tabela 6.13:** Classificação visual da intensidade de corrosão observada nos corpos de prova submetidos aos diversos sistemas utilizados.

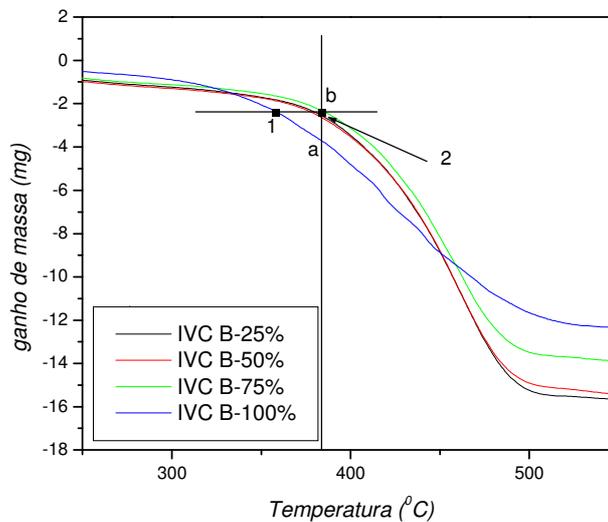
<b>% de Inibidor A</b>	<b>Classificação</b>
<b>100</b>	ausente
<b>75</b>	ausente
<b>50</b>	incipiente
<b>25</b>	incipiente
<b>0</b>	intensa



**Figura 6.20:** Comparação visual de eficiência do inibidor A nas diferentes proporções de suporte.

### 6.2.5 Análise Termogravimétrica (ATG) para o Inibidor isento de Amina Secundária (Inibidor B)

Os ensaios termogravimétricos realizados com o Inibidor B nas proporções de 25, 50, 75 e 100% de *IVC* em peso foram monitorados pela variação da massa com a temperatura. Observou-se que o aumento do teor de suporte provocou um aumento da temperatura inicial de volatilização para este inibidor, conforme indicado pelo ponto b na Figura 6.21, que evidencia uma variação de massa menor do que o inibidor B puro na mesma temperatura, representado pelo ponto a. Portanto, quando suportado em alumina, este inibidor apresenta um comportamento contrário ao Inibidor DICHAN que teve sua volatilização antecipada pela incorporação da alumina. A Tabela 6.14 apresenta os valores de perda de massa para o inibidor B na temperatura de 384,1<sup>0</sup>C, ou seja, quando se inicia a faixa de maior volatilização . Os pontos 1 e 2 representam a diferença de temperatura de início de maior volatilização para o inibidor puro e nas diferentes porcentagens, respectivamente. A variação de temperatura atingiu, entre os pontos designados 26,8<sup>0</sup>C. A Tabela 6.14 apresenta, ainda, os diferentes valores de temperatura para todas as relações *IVC*/suporte quando a perda de massa atinge o valor de 2,32 mg .



**Figura 6.21:** Curvas de perda de massa do inibidor B puro e nas diferentes proporções IVC/Alumina.

**Tabela 6.14:** Variação da massa de Inibidor B na temperatura de 384,1<sup>o</sup>C e temperatura inicial de maior volatilização (m=2,32 mg).

<b>% de Inibidor B</b>	<b>Ponto equivalente</b>	<b>Variação de massa (mg)</b>	<b>Temperatura (°C)</b>
100	a	3,73	357,8
75	b	2,31	384,7
50	b	2,32	384,6
25	b	2,32	384,6

Diferente do comportamento dos outros inibidores, não houve volatilização completa de inibidor B para todas as composições, como pode-se observar na Figura 6.21. Observou-se que quanto maior a quantidade de alumina no Inibidor B, maior foi a perda de massa. Entretanto, para qualquer porcentagem de suporte incorporada ao inibidor ocorre ligeiro aumento (de aproximadamente 26,8<sup>o</sup>C) na temperatura de volatilização. A Tabela 6.15 mostra a variação de massa para cada relação Inibidor/suporte.

**Tabela 6.15:** Variação de massa do Inibidor B durante ensaios termogravimétricos.

<i>% de Inibidor B</i>	<i>Variação da massa (mg)</i>
100	-12,47
75	-13,93
50	-15,49
25	-15,69

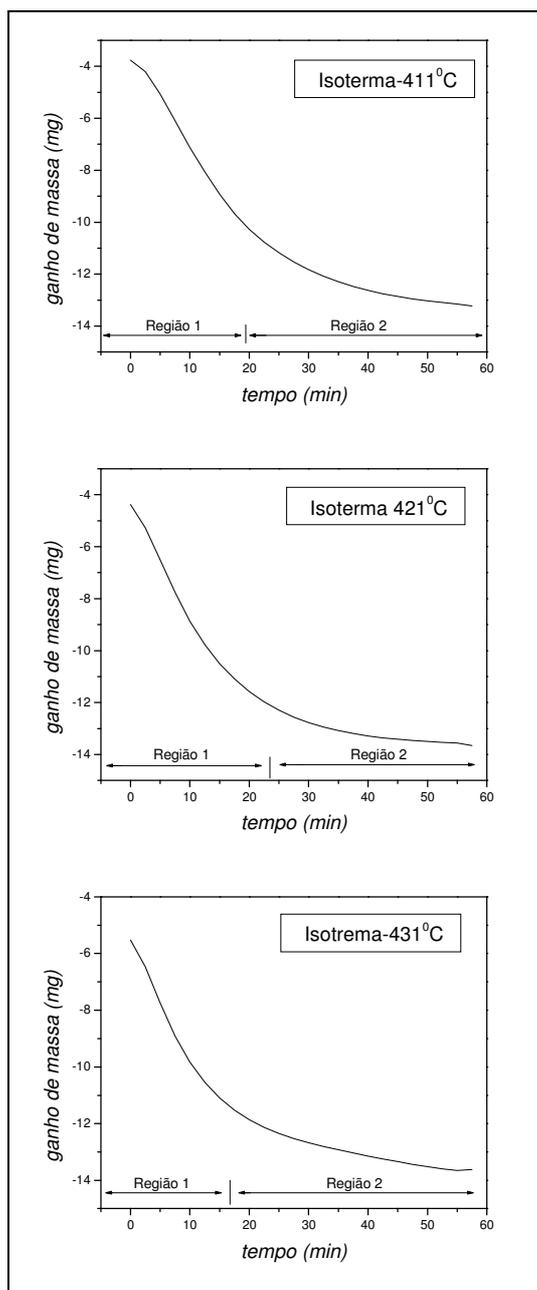
Outra importante diferença deste inibidor quando comparado ao DICHAN e ao Inibidor A é a temperatura inicial de volatilização que é muito superior. Enquanto a 250<sup>0</sup>C o inibidor DICHAN foi praticamente todo volatilizado, a 350<sup>0</sup>C, aproximadamente, o inibidor B inicia sua volatilização, o que indica que este inibidor é menos volátil que os demais necessitando de um tempo muito maior para atingir a superfície do material a ser protegido. A ordem de início de volatilização observada foi:

DICHAN ( $\approx 150^{\circ}\text{C}$ ) – Inibidor A ( $\approx 200^{\circ}\text{C}$ ) – Inibidor B ( $\approx 350^{\circ}\text{C}$ )

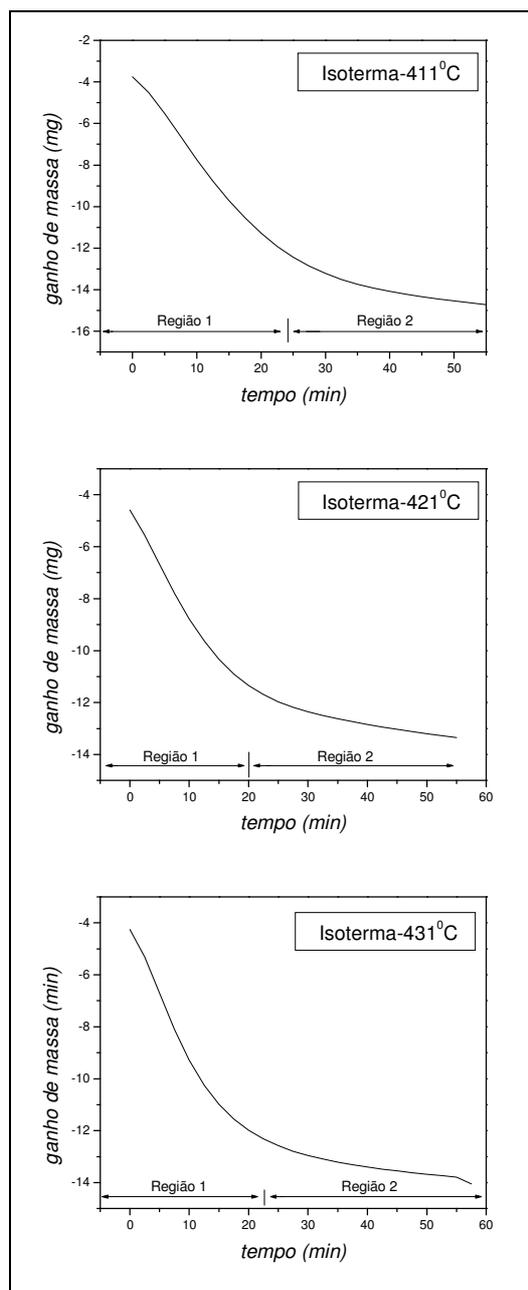
Os ensaios isotérmicos para o Inibidor B em todas as suas composições, foram monitorados pela perda de massa em função do tempo. As temperaturas fixadas para estes ensaios compreendem a região de maior perda de massa, as quais foram de 411, 421 e 431<sup>0</sup>, respectivamente. As Figuras 6.22, 6.23, 6.24 e 6.25 apresentam as curvas isotérmicas obtidas para este inibidor nas proporções de 25, 50, 75 e 100% e a Tabela 6.16 mostra a variação de massa para cada isoterma em todas as composições.

**Tabela 6.16:** Variação de perda massa do Inibidor B nas composições de 25%, 50%, 75% 100% em peso.

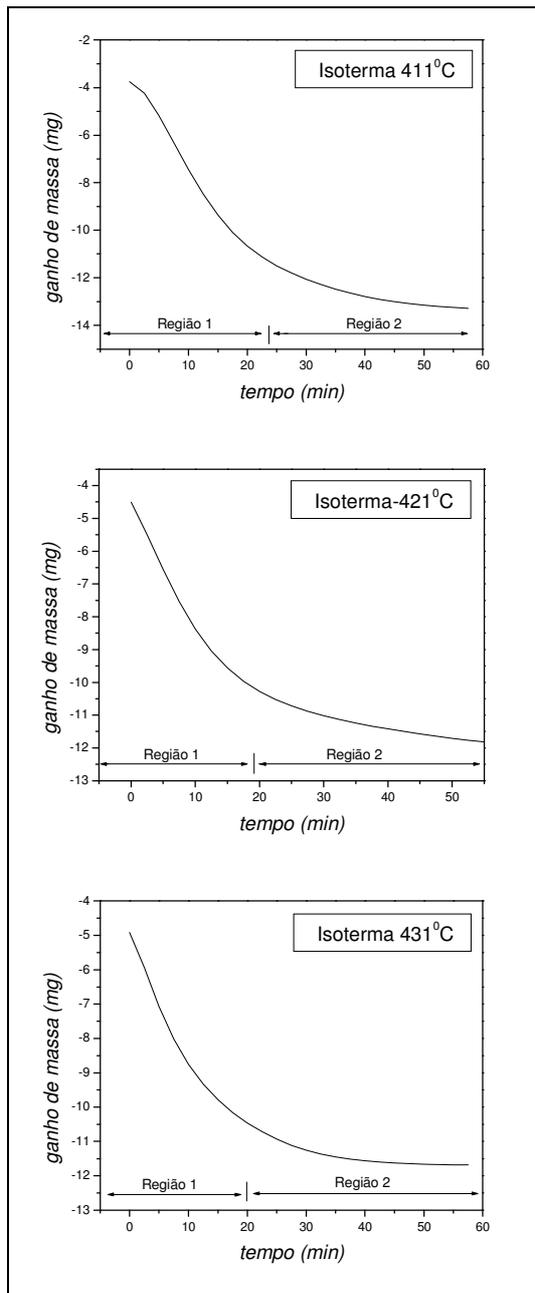
<b>% de Inibidor B</b>	<b>Variação de massa (mg)</b>		
	<b>Isoterma 411<sup>o</sup>C</b>	<b>Isoterma 421<sup>o</sup>C</b>	<b>Isoterma 431<sup>o</sup>C</b>
<b>25</b>	8,79	6,92	7,30
<b>50</b>	9,54	6,11	6,77
<b>75</b>	10,47	8,76	9,79
<b>100</b>	9,46	9,28	8,10



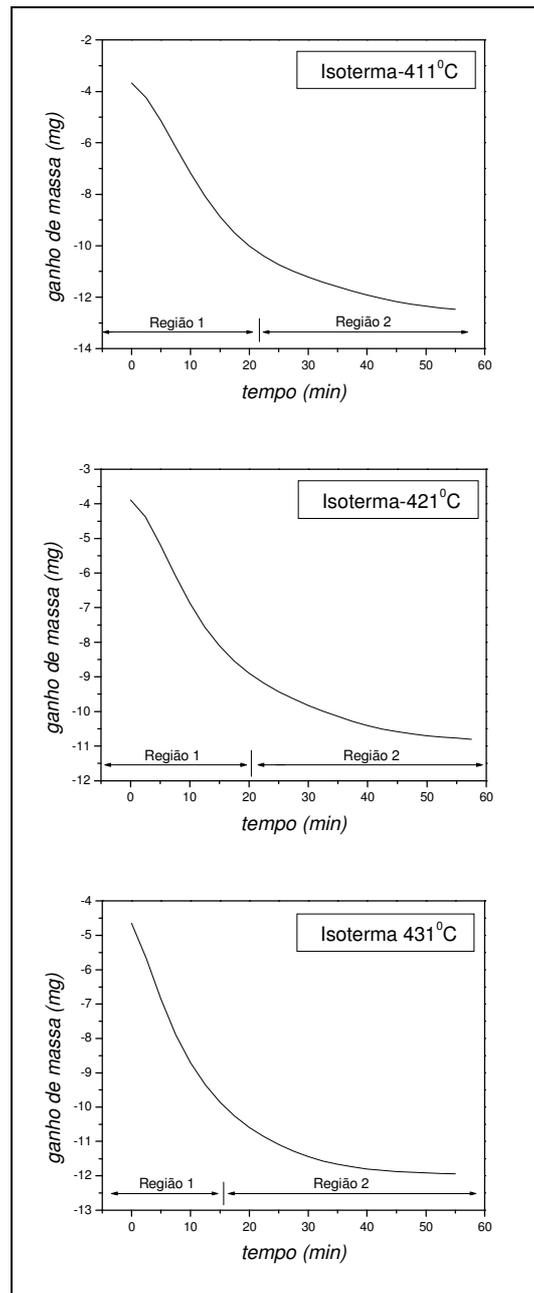
**Figura 6.22:** Dados experimentais dos ensaios isotérmicos para o Inibidor B puro.



**Figura 6.23:** Dados experimentais dos ensaios isotérmicos para o Inibidor B 75% em peso.



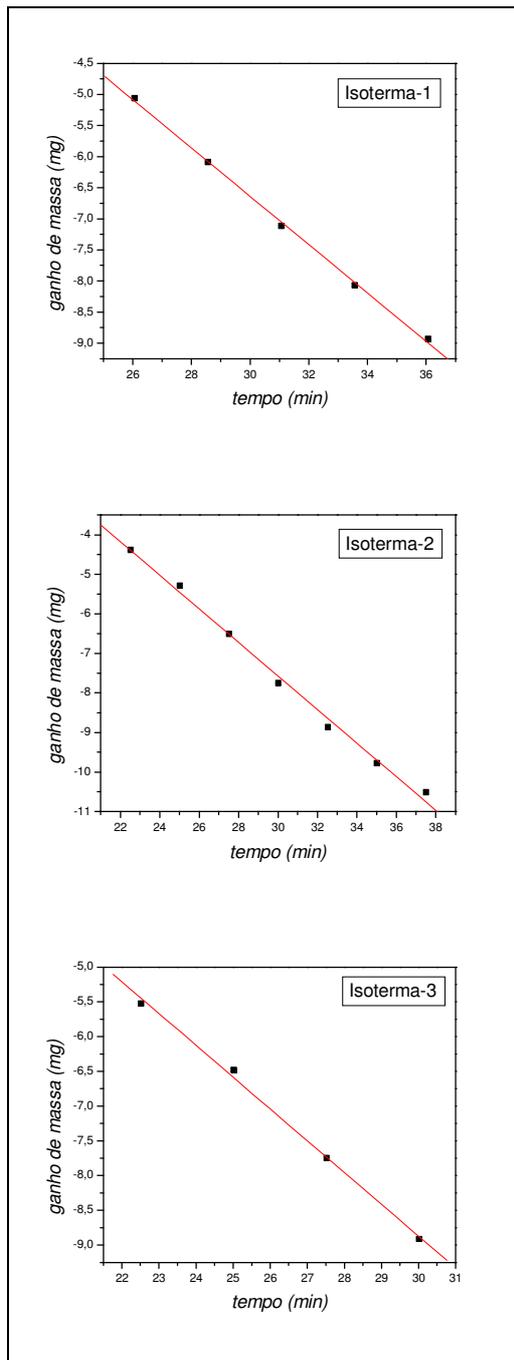
**Figura 6.24:** Dados experimentais dos ensaios isotérmicos para o Inibidor B 50% em peso.



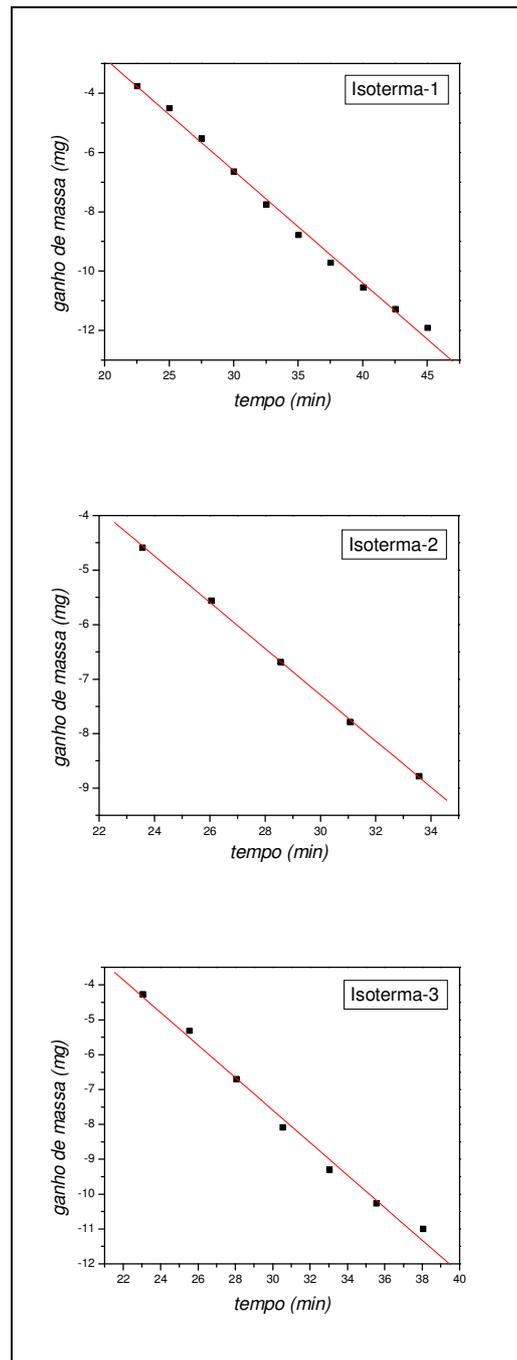
**Figura 6.25:** Dados experimentais dos ensaios isotérmicos para o Inibidor B 25% em peso.

As isotermas obtidas foram divididas em duas ou três regiões principais, indicadas nos gráficos das Figuras 6.22 a 6.25 . As Figuras 6.26 a 6.29 contém os gráficos linearizados para a região de maior volatilização que corresponde a primeira região de cada isoterma.

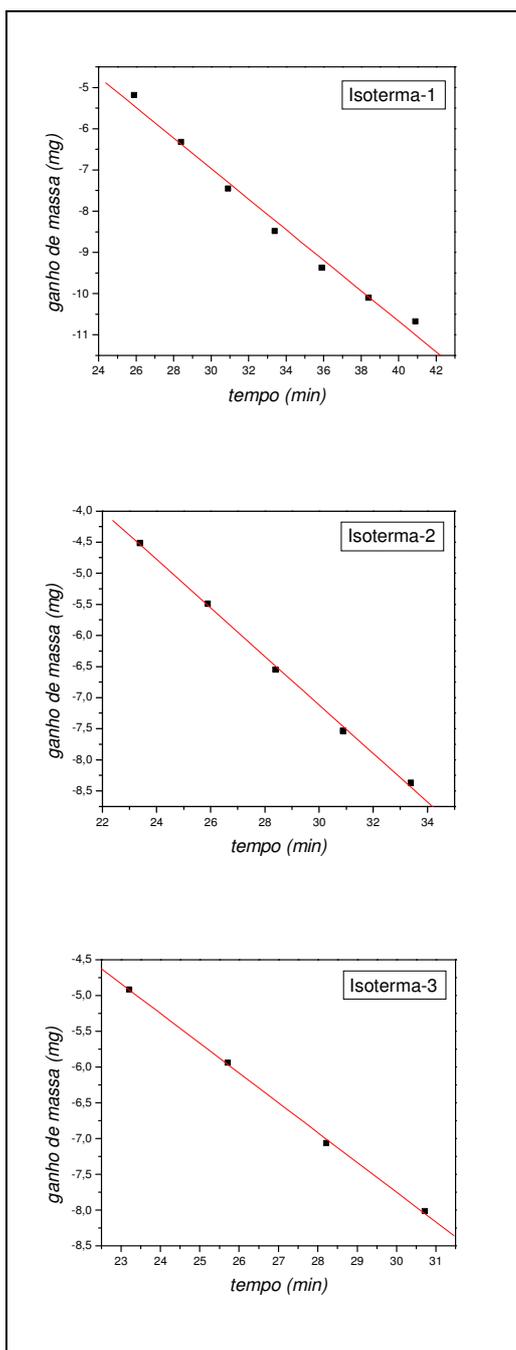
A partir das isotermas linearizadas foram obtidos valores das constantes de velocidades lineares em cada temperatura e para cada composição com a finalidade de encontrar valores de energia de ativação aparente de volatilização para cada composição. As Tabelas 6.17 a 6.20 apresentam os valores das constantes de velocidade,  $k_i$ , para o Inibidor B.



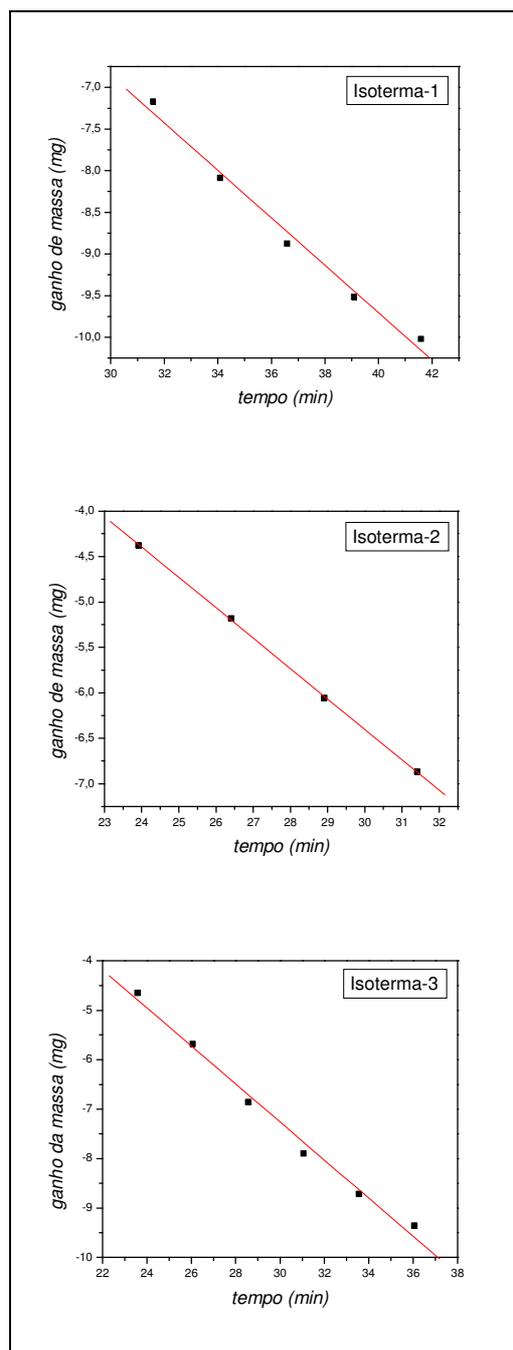
**Figura 6.26:** Perda de massa,  $\Delta m$ , em função do tempo, correspondente a 1<sup>o</sup> região da isoterma para o Inibidor B puro.



**Figura 6.27:** Perda de massa,  $\Delta m$ , em função do tempo, correspondente a 1<sup>o</sup> região da isoterma para o Inibidor B 75% em peso.



**Figura 6.28:** Perda de massa,  $\Delta m$ , em função do tempo, correspondente a 1<sup>o</sup> região da isoterma para o Inibidor B 50% em peso.



**Figura 6.29:** Perda de massa,  $\Delta m$ , em função do tempo, correspondente a 1<sup>o</sup> região da isoterma para o Inibidor B 25% em peso.

**Tabela 6.17:** Valores das constantes de velocidades lineares de volatilização  $k_1$  e respectivos coeficientes de correlação para o Inibidor B puro.

<b>Temperatura da Isoterma (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b><math>k_1</math> (mg/min)</b>	<b>Coefficientes de correlação</b>
411	0,389	0,99935
421	0,425	0,99716
431	0,457	0,99847

**Tabela 6.18:** Valores das constantes de velocidades lineares de volatilização  $k_1$  e respectivos coeficientes de correlação para o Inibidor B 75% em peso.

<b>Temperatura da Isoterma (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b><math>k_1</math> (mg/min)</b>	<b>Coefficientes de correlação</b>
411	0,379	0,99715
421	0,425	0,99970
431	0,466	0,99597

**Tabela 6.19:** Valores das constantes de velocidades lineares de volatilização  $k_1$  e respectivos coeficientes de correlação para o Inibidor B 50% em peso.

<b>Temperatura da Isoterma (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b><math>k_1</math> (mg/min)</b>	<b>Coefficientes de correlação</b>
411	0,371	0,99973
421	0,390	0,99922
431	0,417	0,99357

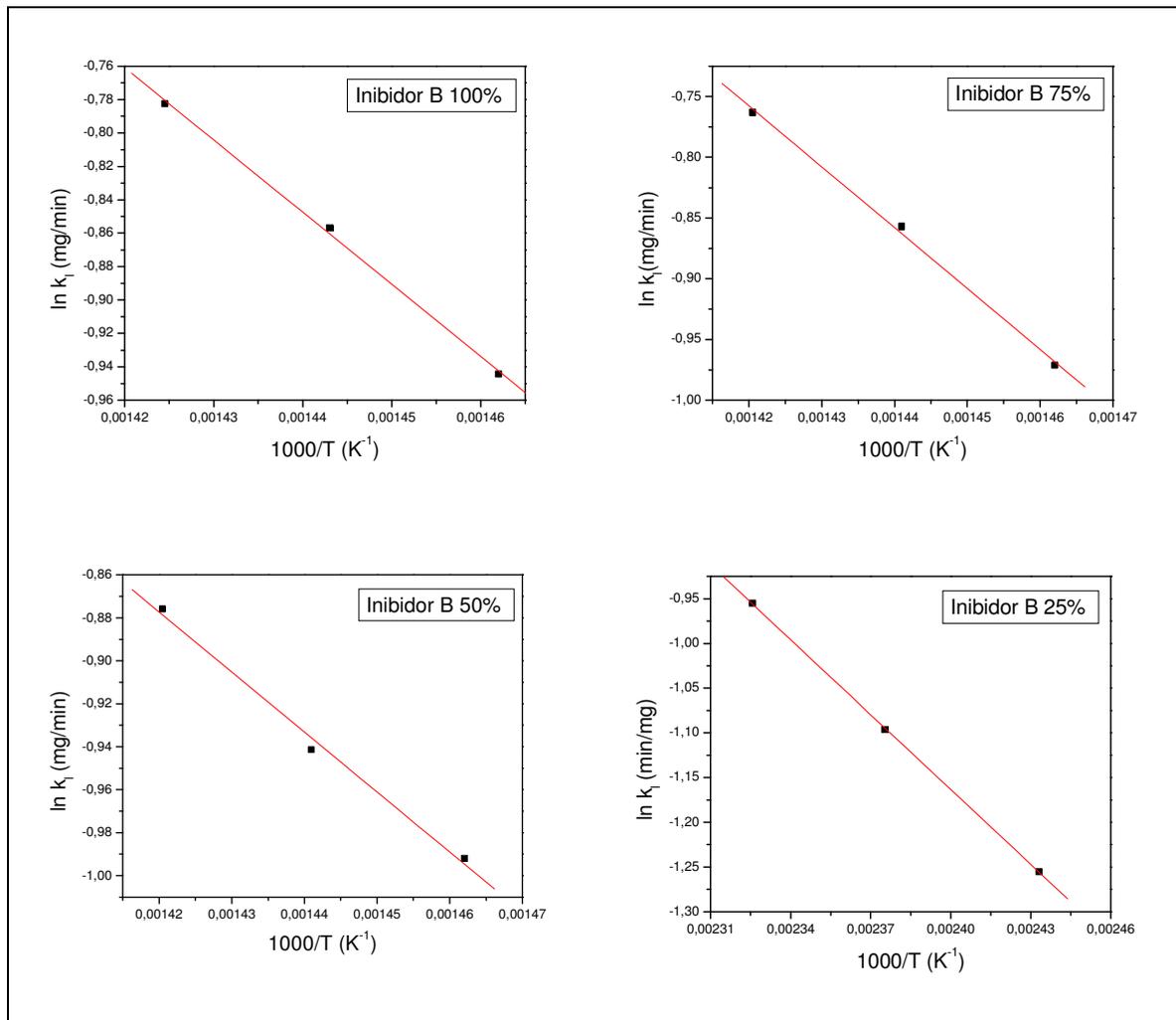
**Tabela 6.20:** Valores das constantes de velocidades lineares de volatilização  $k_l$  e respectivos coeficientes de correlação para o Inibidor B 25% em peso.

<b>Temperatura da Isoterma (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>	<b><math>k_l</math> (mg/min)</b>	<b>Coefficientes de correlação</b>
411	0,285	0,99347
421	0,334	0,99988
431	0,385	0,99517

A partir da equação de Arrhenius e dos valores obtidos para as constantes de velocidade de volatilização, foram construídos gráficos de  $\ln k$  em função do inverso da temperatura com a finalidade de calcular as energias de ativação aparentes,  $\Delta Q^*$ , para o Inibidor B nas diferentes proporções. A Figura 6.30 apresenta os gráficos obtidos para o Inibidor B em todas as composições e a Tabela 6.21 mostra os valores obtidos para as energias de ativação aparente,  $\Delta Q^*$ . Os coeficientes de correlação indicam a aproximação dos dados experimentais da relação entre  $\ln k$  em função do inverso da temperatura.

**Tabela 6.21:** Valores de energia de ativação aparente,  $\Delta Q^*$ , para a volatilização e coeficientes de correlação para o Inibidor B puro e suas demais composições.

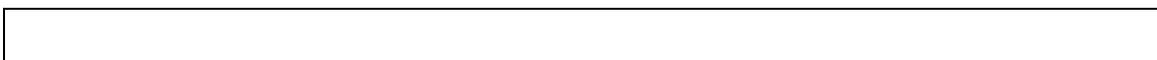
<b>% de inibidor B</b>	<b><math>\Delta Q^*</math> (kJ/mol)</b>	<b>Coefficiente de correlação</b>
<b>100</b>	35,9	0,99919
<b>75</b>	41,7	0,99878
<b>50</b>	64,9	0,99662
<b>25</b>	23,2	0,99995

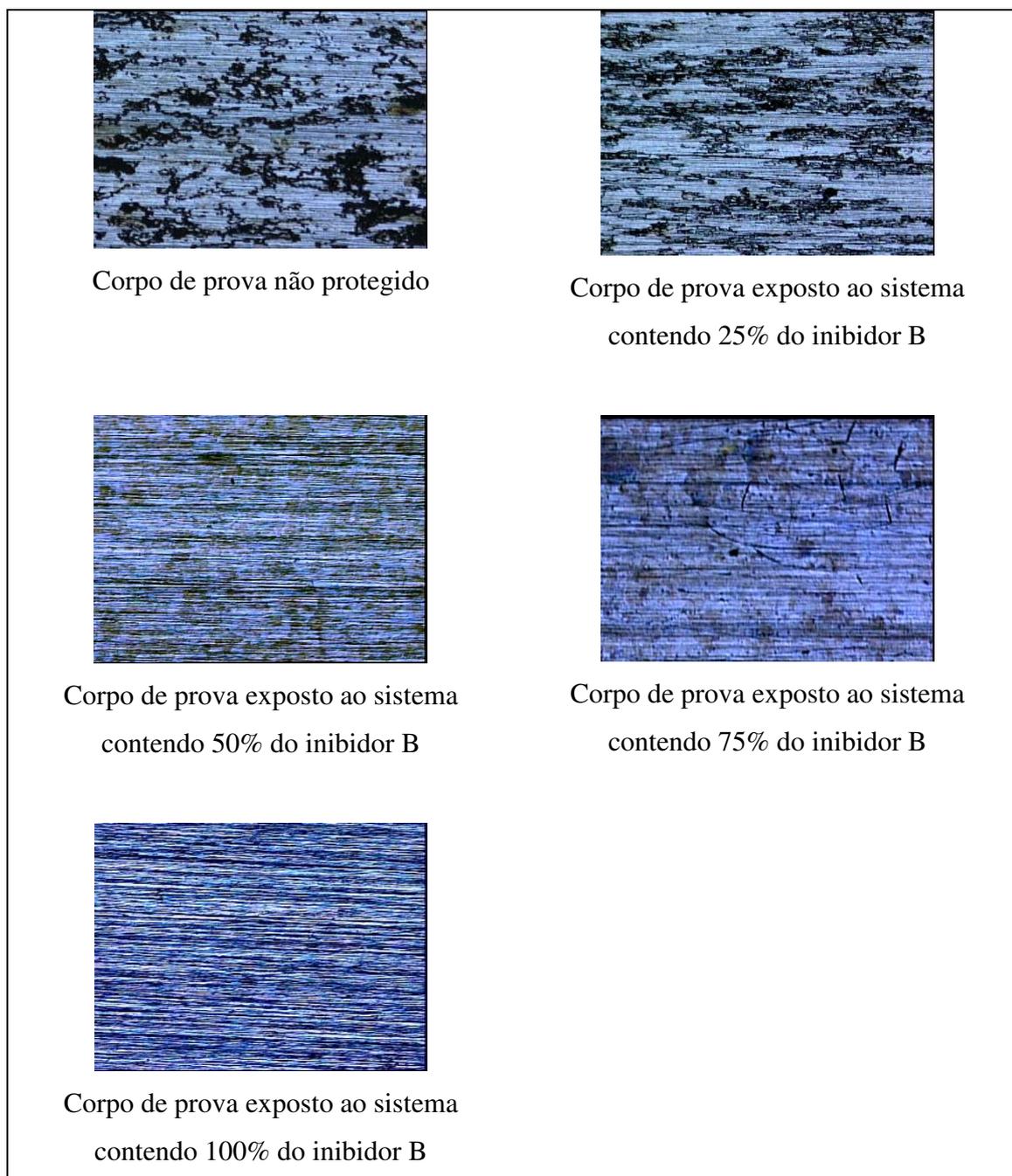


**Figura 6.30:** Gráfico de Arrhenius de  $\ln k_i$  em função de  $1/T$ . A inclinação da reta representa a energia de ativação aparente para a cinética linear para o Inibidor B puro e nas proporções de 25, 50 e 75%.

### 6.2.6 Ensaios de eficiência para o Inibidor B

Após os ensaios termogravimétricos foram realizados ensaios acelerados de eficiência para verificar visualmente a eficiência para o Inibidor B em todas as composições. A Figura 6.31 apresenta as imagens capturadas neste ensaio.





**Figura 6.31:** Comparação visual de eficiência do inibidor B puro e nas diferentes proporções de suporte.

Observou-se que, para este inibidor, o suporte de alumina não influencia de maneira positiva na proteção da peça metálica. O corpo de prova exposto ao sistema contendo 25% de inibidor B em peso apresentou corrosão intensa. Isto pode ser devido a interação do nitrito presente neste inibidor com a alumina, impedindo que os íons responsáveis pela inibição atingissem a superfície metálica. Para os sistemas contendo 50 e 75% de *IVC* os corpos de prova apresentaram resultados semelhantes. Neste caso a corrosão foi intensa porém, não houve o aparecimento de pites. O corpo de prova submetido ao sistema contendo inibidor B puro apresentou apenas alguns pequenos pontos de corrosão devido à dificuldade do inibidor de atingi-lo. Isto ocorre porque este *IVC* não contém as funções voláteis responsáveis pelo transporte do nitrito a superfície como foi observado pelos ensaios termogravimétricos de perda de massa do item 6.1. A Tabela 6.22 apresenta uma classificação qualitativa da corrosão de acordo com observações visuais dos corpos de provas submetidos aos diversos sistemas de avaliação.

**Tabela 6.22:** Classificação visual da intensidade de corrosão observada nos corpos de prova submetidos aos diversos sistemas utilizados.

<b>% de Inibidor B</b>	<b>Classificação</b>
<b>100</b>	incipiente
<b>75</b>	pouco intensa
<b>50</b>	pouco intensa
<b>25</b>	intensa
<b>0</b>	intensa

### 6.3 Possível mecanismo de atuação da Alumina como suporte

A partir dos ensaios termogravimétricos e de eficiência observou-se que a alumina se comporta de maneira diferente para cada inibidor utilizado. Embora não se tenha conhecimento da estrutura química de cada um, foram observadas algumas das funções conhecidas dos inibidores, fornecidas pelos respectivos fabricantes, relacionadas na Tabela 6.23, e sugeriu-se um possível mecanismo de atuação para a alumina quando utilizada como suporte de inibidores voláteis de corrosão.

**Tabela 6.23:** Funções conhecidas presentes em cada inibidor estudado.

<i>DICHAN</i>	<i>Inibidor A</i>	<i>Inibidor B</i>
Amina Secundária	Amina Secundária	Nitrito
Nitrito	Tolyltriazol	-

Os ensaios termogravimétricos mostraram que para o Inibidor A, que não contém nitrito em sua composição, não houve modificação significativa na volatilização quando incorporado ao suporte de alumina, ou seja, para todas as composições inibidor A/suporte a volatilização ocorreu, praticamente, na mesma temperatura e na mesma velocidade, como pode ser observado na Figura 6.16. Isto indica que a alumina não exerce influencia significativa na volatilização deste inibidor, o que sugere que a interação entre a alumina e os demais inibidores, B e DICHAN, é causada pelo íon nitrito através de uma adsorção física, pois se observou modificação do comportamento destes inibidores quando incorporados a este suporte.

Observou-se, ainda, que o inibidor B não possui funções orgânicas com alta volatilidade pois a perda de massa nos ensaios termogravimétricos iniciou-se a uma temperatura relativamente alta quando comparada aos demais inibidores (Figura 6.1). Quando incorporado ao suporte, este inibidor teve o início da sua volatilização retardada, sugerindo, novamente, a ocorrência de uma interação física entre íon nitrito e a alumina. Deste modo, o íon nitrito fica adsorvido ao suporte, prejudicando a volatilização (observado na Figura 6.21)

e, conseqüentemente a eficiência deste inibidor. Ocorrendo a interação entre a alumina e o íon nitrito, a volatilização do Inibidor B será dificultada reduzindo a eficiência da inibição.

O DICCHAN, único inibidor estudado cuja estrutura era conhecida, apresenta a função inibidora, amina, muito volátil. A interação entre a alumina e o íon nitrito, que embora muito eficiente como inibidor de corrosão não apresenta alta volatilidade, facilitará a volatilização da função orgânica, saturando mais rapidamente o meio e a superfície a ser protegida, aumentando a eficiência deste inibidor. Neste caso a eficiência é aumentada porque, embora haja a interação, ainda há íons nitrito livres o suficiente para serem transportados à superfície pelas funções voláteis.

## 7. CONCLUSÕES

- 1- A evolução da corrosão mostrou que os IVC atuam efetivamente só após a saturação do meio. Após este período, os inibidores DICCHAN e A apresentaram resultados satisfatórios.
- 2- O inibidor B não se mostrou tão eficiente quanto os demais IVCs avaliados. Isto sugere que, embora o nitrito seja um excelente inibidor de corrosão, não é suficientemente volátil para atingir a superfície do material metálico antes que o processo de corrosão se inicie, como foi observado pelos ensaios termogravimétricos.
- 3- É viável a substituição de inibidores voláteis de corrosão tradicionais por inibidores isentos de íons nitrito.
- 4- Os valores das constantes de velocidades lineares de volatilização obtidos para o DICCHAN e o inibidor A foram muito superiores aos encontrados para o inibidor B, o que indica que a velocidade de volatilização destes inibidores também é superior. Isto sugere um tempo muito maior de climatização para o inibidor B ou a incorporação de moléculas orgânicas voláteis em sua composição capazes de arrastar o inibidor até a superfície do material a ser protegido.
- 5- A alumina utilizada como suporte exerce uma influencia significativa na volatilização de inibidores que contém íons nitrito, sugerindo uma interação física entre este íon e o suporte. Entretanto, para inibidores isentos de nitrito em sua composição, não há qualquer mudança no comportamento do IVC.
- 6- O mecanismo de volatilização linear para os inibidores DICCHAN, A e B apresentaram valores de energia de ativação aparente,  $\Delta Q^*$ , de 54,2; 41,0 e 35,9 kJ/mol respectivamente para os inibidores puros. Os valores

relativamente próximos indicam que o mecanismo de volatilização é semelhante para os três inibidores.

- 7- A utilização da alumina como suporte é viável para inibidores que contém nitrito auxiliando no controle da volatilização tanto para saturar o meio com maior velocidade, como para retardar a volatilização de inibidores com pressão de vapor muito alta.

## 8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1- Estudo da influência de diferentes tamanhos de grãos de suporte na volatilização de inibidores de corrosão.
- 2- Estudo de diferentes suportes, como zeólitas e terras diatomáceas.
- 3- Estudo da adsorção dos inibidores voláteis de corrosão sobre a superfície metálica.
- 4- Desenvolvimento de um método prático para calcular a pressão de vapor de sólidos.



## 9 – REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- HACKERMAN, N. – “Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology  
“ – Historical Perspectives - NACE, 1989, p. I-1-1 a I-1-15.
- 2- FODOR, G.E., - “ The Inhibition of Vapor-Phase Corrosion: A Review”,  
Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology - NACE, 1989,  
p. II-17-1 a II-17-41.
- 3- GENTIL, V. “Corrosão” – capítulo 19 - Editora Guanabara Dois S.A., 3<sup>a</sup>  
edição, Rio de Janeiro, 1996.
- 4- MIKSIC, B.A. – “Use of Vapor Phase Inhibitors for Corrosion Protection of  
Metal Products”. Reviews on Corrosion Inhibitor Science and  
Technology - NACE, 1989, p. II-16-1 à II-16-13.
- 5- MIKSIC, B. A – “Volatile Corrosion- Inhibitors Find a New Home”. Materials  
Engineering Forum, (NACE), p. 115 - 117.
- 6- DAMBORENEA, J. de; - “Inhibidores Orgánicos de Corrosión”. Rev. Metal. -  
Madrid, 1987, v.23, nº 5, p. 347-364.
- 7- GUPTA, D.V.S. – “Encapsulated Corrosion Inhibitors” - Reviews on  
Corrosion Inhibitor Science and Technology - NACE, 1989, p. II-15-1 a  
II-15-15.
- 8- THOMAS, J.G.N, “Corrosion”, L. L. Sheir (ed.) Newnes-Butterworths,London,  
1976, 2, 18.
- 9- TANAKA, D. “Proteção e Proteção contra Corrosão”, IPT, 1983, p. 258 -278.

- 10- ESTEVÃO, L. R. M. e NASCIMENTO, R.S.V. – “Utilização de Sistemas Hóspede-Hospedeiro para Controle da Velocidade de Volatilização de Inibidores Voláteis de Corrosão”. Anais do 13<sup>o</sup> Congresso Brasileiro de Eng. e Ciência dos Materiais, Curitiba, Brasil, 1998, p.491-500.
- 11-SUBRAMANIAN, A; NATESAN, M.; MURALIDHARAN, V. S., BALAKRISHNAN e VASUDEVAN, T. – “An overview: Vapor Phase Corrosion Inhibitors” Corrosion, February, 2000, v. 56, n<sup>o</sup> 2, p. 144-155.
- 12- WACHTER, A; SKEL, T. and STILLMAN, N. – “Dicyclohexylammonium Nitrite, A Volatile Inhibitor for Corrosion Preventive Packaging”. Corrosion, Sep., 1951, v. 7, p. 284 – 294.
- 13- BAKER, H. R. – “Volatile Rust Inhibitors”. Industrial and Engineering Chemistry, Dec. 1954, v. 46, n. 12, p. 2592 – 2598.
- 14- SINGH, D. D. N., BANERJEE, M. K. – “Vapour Phase Corrosion Inhibitors”. Anti- Corrosion, June, 1984; p. 4 -7.
- 15- DESAI, M. N., THANKI, G. H., GANDHI, M. H. - “Vapor Phase Corrosion Inhibitors - A Review”. Australian Corrosion Engineering, **October**, 1969, p. 19 - 21.
- 16- BASTIDAS, J. M.; MORA, E. M. – “Inhibidores de Corrosión em Fase Vapor”. Rev. Metal. Madrid, 1987, v. 23, n<sup>o</sup> 4, p. 273 - 281.
- 17- EVANS, E. H. “Prevention of corrosion Packaging and storage” Chemistry and Industry, London, March, 1957, n<sup>o</sup> 9, p. 242-248.
- 18- FUJITA, T.; - “The Present Situation of a Volatile Corrosion-Inhibiting Material”. Corrosion Engineering, 1994, v.43, p. 563 - 578.

- 19- DORFMAN, A M., KUZNETSOV, Y. I.; - "N,N-Diethylaminopropionitrile as a Volatile Inhibitor of Atmospheric Corrosion of Metals". Protection of Metals, 1995, v. 31, nº 6, p. 511 - 515.
- 20- ANDREEVA, N. P., DORFMAN, A M., KUZNETSOV, Y. I. and LYAKHOVICH, A. M.; - "On the Adsorption of Volatile Corrosion Inhibitor N,N-Diethylaminopropionitrile on Iron". Protection of Metals, 1996, v. 32, n. 4, p. 403 - 406.
- 21- SHEIR; - "Corrosion"- v. 2., Institute for Verktadsteknisk Forsning, 1971, p. 18:3 a 18:7.
- 22- MAYNE, J.E.O and PAGE, C. L. – "Inhibition of the Corrosion of Iron by Benzoate and Acetate Ions". Br. Corrosion Journal, (quaternaly), 1974, v. 9, n. 4, p. 223 - 226.
- 23- WEXLER, S.B. de, FELINE, C. e WOLYNEC,S. - "Proteção contra a corrosão durante armazenamento e transporte" - IPT, 1992.
- 24- ROZENFELD, I. L., PERSIANTSEVA, V. P. and POLTEVA, M. N. – "Some Theoretical Aspects of Metal Protection Against Corrosion by Volatile Inhibitors". Corrosion- Institute of Physical Chemistry of the USSR. Moscow, 1964, p. 606 – 609.
- 25- KUNZELMANN, U; REINHARD, G – "Examination of the Influence of Vapour Phase on the Wettability of the Iron Surface by Contact angle Measurements". Werkstoffe und Korrosion, 1989, v. 40, p. 437 a 440.
- 26- MANAHAN, S. E. – "Fundamentals of Enviromental Chemistry". Editora Lewis, 1993.

- 27- MANAHAN, S. E. – “Environmental Chemistry”. 4ª edição, University of Missouri, P.W.S Publishers Brooks, 1984.
- 28- SPIEGELHALDER – “Filme VCI e o Problema das Nitrosaminas”. RWTUV, Alemanha, 1997.
- 29- ANDREEV, N. N., ANDREEVA, N. P.; - “Volatile Corrosion Inhibitors Based on Ethanolamines”. Protection of Metals, Sep.-Oct., 1997, v. 33, nº5, p.470-475.
- 30- SAURBIER, K., MENDORF, V.; - “Toluyllanine as an Inhibitor of Atmospheric Corrosion”. Corrosion Science, 1992, v. 33, n. 9, p. 1351 - 1369.
- 31- ATKINS, P. W. - Physical Chemistry - 5ª ed.- ed. Oxford - 1995.
- 32-BOCKRIS, J. O'M; Reddy, A K. N. - Modern Eletrochemistry, Plenum/Rosetta edition1973, v. 2.
- 33-ROZENFELD, I. L., PERSIANTSEVA, V. P.; POLTEVA, M.N. – “Investigation of the Mechanism of Protection of Metals from Corrosion by the Means of Volatile Inhibitors”. Symposium European sur les Inhibiteurs de Corrosion Ferrara, Universita. Degli studi di Ferrara, 1961, p. 329 - 358.
- 34- KRIVIAN, L. – “Meaning and Measurement of Corrosion Potential”. Br. Corrosion Journal, v.26, nº 3, pp. 191-194, 1991.

- 35- AGRES, E.M. - "Prediction of the Efficiency of Volatile Inhibitors of Atmospheric Corrosion". Scientific - Research Institute of Petrochemical Processes, St. Petersburg, May, 1993, v.66, n<sup>o</sup> 5, p. 1044-1047.
- 36- TRABANELLI, G. – "Fundamental and General Aspects of Inhibition Science". Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology - NACE, 1989, p. I-2-1 à I-2-11.
- 37- DRAZIC, D. M.; DRAZIC, V.J. and VRACAR, L.; - "Inhibitor Adsorption on Corroding Surfaces". Models in Chemistry, 1995, v. 132, n<sup>o</sup>4, p. 539-550.
- 38- FIAUD, C., - "Theory and Practice of Vapour Phase Inhibitors". A working Party Report on Corrosion Inhibitors – EFC, 1994, p. 1-11, n<sup>o</sup> 11.
- 39- ROZENFELD, I. L.; SAMOILENKO, N.G.; MUDZHIRI, Y. N. - Protection of Metals, v.17, n<sup>o</sup> 3, pp. 309-317, 1981.
- 40- GOLYANITSKII, O. I.; - "Saturated Vapor Pressures of Volatile Corrosion Inhibitors". Translated from Zashchita Metallov, Sep.- Oct, 1977, v.13, n. 5, p.542 - 548.
- 41- ANDREEV, N. N. - " To the Quantitative Estimation of the Vapor Pressure of Volatile Corrosion Inhibitors". Protection of Metals, 1998, v. 34, n<sup>o</sup>2, p.123-133.
- 42- POLTEVA, M. N.; PERSIANTSEVA, V.P. – "Computing the Time Required for Volatile Corrosion Inhibitors to Reach the Surface of a Metal". Protection of Metals, March-April, 1988, v. 24, n<sup>o</sup>2, p.249-254.

- 43- KÁLMÁN, E. – “Routes to the Development of Low Toxicity Corrosion Inhibitors for Use in Neutral Solutions”. – A working Party Report on Corrosion Inhibitors - EFC, nº 11, 1994, p. 12-38.
- 44- MARIANO, N. A.; KURI, S. E.; LAUREANO, P. S. – “Mapping of Metallic Inclusions Distribution in Ceramic Matrix”, Materials Science Forum, 1999, v.299-399, p. 29-34.