



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

# **AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE INIBIDORA DA CORROSÃO DE AMINAS A PARTIR DO ASPECTO MOLECULAR**

**EDUARDO GALDINO ALVES LIMA**  
**Dow Brasil Sudeste Indl. Ltda.**

Dissertação apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do título de  
MESTRE EM QUÍMICA, área de  
concentração: QUÍMICA TECNOLÓGICA

Orientador: Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda

Co-orientador: Dr. Abel de Oliveira

São Carlos – SP

2015

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L732a Lima, Eduardo Galdino Alves  
Avaliação da capacidade inibidora da corrosão de  
aminas a partir do aspecto molecular / Eduardo  
Galdino Alves Lima. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
76 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2015.

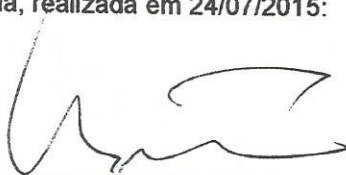
1. Corrosão. 2. Inibidores. 3. Aminas. 4. Aço  
carbono. 5. Meio ácido clorídrico. I. Título.

---

**Folha de Aprovação**

---

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Eduardo Galdino Alves Lima, realizada em 24/07/2015:



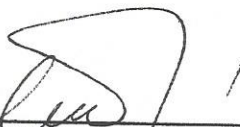
---

Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda  
UFSCar



---

Prof. Dr. Edward Ralph Dockal  
UFSCar



---

Profa. Dra. Iris Raquel Maia Tébeka  
Dow Brasil

## AGRADECIMENTO

Seria impossível listar todos aqueles a quem gostaria de agradecer nesta caminhada continua em busca de desenvolvimento intelectual e pessoal, mas espero conseguir expressar, ainda que de maneira genérica, todos que fazem parte e são importantes em minha vida.

Agradeço o Prof. Dr. Mitsukimi Tsunoda por ter aceitado assumir a orientação desta dissertação, assim como ao Dr. Abel de Oliveira pela orientação sobre as implicações tecnológicas do projeto e pelo companheirismo no cotidiano empresarial. Desejo aqui agradecer o Prof. Dr. Milton Duffles Capellato pelo apoio sobre os aspectos analíticos do tema.

Aos meus pais e irmãs, que com muita paciência me apoiaram e incentivaram a nunca desistir de meus sonhos, por mais distantes e difíceis que pudessem parecer.

A pessoas especiais que estão em nossas vidas e que são fundamentais para que o sucesso seja presente.

Por fim que me seja permitido reconhecer a orientação DELE. Pois mesmo nas horas mais difíceis, firmes ou trêmulas, pude sentir sua mão na minha, dando-me o apoio necessário para enfrentar com coragem e perseverança o caminho e seguir.

## LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - Proposta para execução dos experimentos de corrosão por colorimetria e gravimetria. ....	17
TABELA 4.2 - Preparação da Solução Estoque de Inibidor 5,0% .....	20
TABELA 4.3 - Preparação das Soluções de Referência .....	21
TABELA 4.4 - Referência de mmol/ L da concentração de cada inibidor .....	21
TABELA 5.1 - Resultados dos experimentos gravimétricos e colorimétricos com os inibidores de corrosão e taxas de tratamento propostas. ....	28

## LISTA DE ABREVIATURAS

ABRACO	Associação Brasileira de Corrosão
AMP-95	2-amino-2-metil-1-propanol 95%
BZT	Benzotriazol
CP	Corpo de prova(s)
EPC	Equipamento de proteção coletiva
EPI	Equipamento de proteção individual
HSD	Diferença Honestamente Significativa
MBT	Mercaptobenzotriazol
TEA	Trietanolamina 99%

## LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1.1 - Ilustração de célula de corrosão do Ferro. ....	2
FIGURA 3.1 - Curva de polarização anódica. ....	9
FIGURA 3.2 - (A) Curva de polarização catódica e anódica e (B) Curva anódica mostrando região de passivação.....	9
FIGURA 3.3 - Ilustração da relação de tempo para decagem pela concentração de ácido clorídrico .....	15
FIGURA 4.1 - Estrutura molecular da 2-amino-2-metil-1-propanol.....	19
FIGURA 4.2 - Estrutura molecular do 1,2,3-benzotriazol .....	19
FIGURA 4.3 - Estrutura molecular da Trietanolamina .....	20
FIGURA 4.4 - Espectro de absorção molecular do Ferroina $5,16 \times 10^{-5}$ mol/L em tampão acetato 0,2 mol/L pH 6,0 .....	23
FIGURA 4.5 - Esquema geral para os ensaios de corrosão em tempo real.....	24
FIGURA 4.6 - Fotos dos ensaios de corrosão em tempo real .....	26
FIGURA 5.1 - Análises para 0,2% de Inibidor da corrosão pelo método colorimétrico. ....	29
FIGURA 5.2 - Análises para 0,2% de Inibidor da corrosão pelo método gravimétrico. ....	30
FIGURA 5.3 - Análises para 0,4% de Inibidor da corrosão pelo método colorimétrico. ....	31
FIGURA 5.4 - Análises para 0,4% de Inibidor da corrosão pelo método gravimétrico. ....	32
FIGURA 5.5 - Análises para 0,8% de Inibidor da corrosão pelo método colorimétrico. ....	33
FIGURA 5.6 - Análises para 0,8% de Inibidor da corrosão pelo método gravimétrico. ....	34
FIGURA 5.7 - Análises para 1,0% de Inibidor da corrosão pelo método colorimétrico. ....	35
FIGURA 5.8 - Análises para 1,0% de Inibidor da corrosão pelo método gravimétrico. ....	36
FIGURA 5.9 - Análise do Método por Inibidor e diferentes percentuais de o AMP-95 pelo Método Colorimétrico.....	37
FIGURA 5.10 - Análise do Método por Inibidor e diferentes percentuais de AMP-95 pelo Método Gravimétrico. ....	38

FIGURA 5.11 - Análise do Método por Inibidor e diferentes percentuais de BZT pelo Método Colorimétrico. ....	39
FIGURA 5.12 - Análise do Método por Inibidor e diferentes percentuais de BZT pelo Método Gravimétrico. ....	40
FIGURA 5.13 - Análise do Método por Inibidor e diferentes percentuais de BZT pelo Método Colorimétrico. ....	41
FIGURA 5.14 - Análise do Método por Inibidor e diferentes percentuais de BZT pelo Método Gravimétrico. ....	42
FIGURA 5.15 - Gráfico dos resultados da médias das triplicatas para análises de corrosão gravimétrica e colorimétrica com AMP-95. ....	43
FIGURA 5.16 - Gráficos dos resultados das médias das triplicatas para análises de corrosão gravimétrica e colorimétrica com BZT. ....	44
FIGURA 5.17 - Gráficos dos resultados da média das triplicatas para análises de corrosão gravimétrica e colorimétrica com TEA. ....	45
FIGURA 5.18 - Gráficos dos resultados das triplicatas para análises de corrosão gravimétrica entre os diferentes inibidores e porcentagens. ....	46
FIGURA 5.19 - Gráficos dos resultados das triplicatas para análises de corrosão colorimétrica entre os diferentes inibidores e porcentagens.....	48
FIGURA 5.20 - Gráficos dos resultados comparativo das médias das triplicatas para análises de corrosão via colorimétrica e gravimétricas entre os diferentes inibidores e porcentagens.....	50
FIGURA 5.21 - Gráficos dos resultados das triplicatas para análises de corrosão por colorimetria com AMP-95. ....	52
FIGURA 5.22 - Gráficos dos resultados das triplicatas para análises de corrosão por gravimetria com AMP-95. ....	53
FIGURA 5.23 - Gráficos dos resultados das triplicatas para análises de corrosão por colorimetria com BZT. ....	54
FIGURA 5.24 - Gráficos dos resultados das triplicatas para análises de corrosão por gravimetria com BZT. ....	55
FIGURA 5.25 - Gráficos dos resultados das triplicatas para análises de corrosão por gravimetria com TEA. ....	56
FIGURA 5.26 - Gráficos dos resultados das triplicatas para análises de corrosão por colorimetria com TEA. ....	57
FIGURA 5.27 - Gráficos dos resultados das médias das triplicatas para análises de corrosão por colorimetria e gravimetria com AMP-95, BZT e TEA, relacionando a mol/ L de concentração dos inibidores de corrosão aplicados. ....	58
FIGURA 6.1 - Ilustração do posicionamento de moléculas inibidoras de corrosão adsorvidas sobre uma superfície metálica anódica. ....	60



FIGURA 6.2 - Ilustração da proteção de uma superfícies de uma liga de alumínio em meio ácido por moléculas de Hexafluorofosfato poli(1-vinil-3-alkil -imidazolina).....61

## RESUMO

AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE INIBIDORA DE CORROSÃO DE AMINAS A PARTIR DO ASPECTO MOLECULAR. Este projeto visa avaliação de algumas aminas como inibidores de corrosão em ligas de aço carbono na presença de ácido clorídrico. Para tal, foram considerados os aspectos reacionais e comportamentais, e os resultados foram interpretados considerando a interação molecular com a superfície metálica.

**Palavras-chave:** corrosão, inibidores, aminas, aço carbono, meio ácido clorídrico.

## **ABSTRACT**

ASSESSMENT OF AMINES AS CORROSION INHIBITION CAPACITY FROM A MOLECULAR ASPECT. This project aims the evaluation of some amines as corrosion inhibitors in carbon steel alloys amid hydrochloric acid (pickling bath). For that, analytical aspects of corrosion process has been considered and the results were interpreted considering the molecular interaction with the metal surface.

**Key words:** corrosion inhibitors, amines, carbon steel, pickling process.

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	1
2 OBJETIVO.....	4
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
3.1 REVISÃO DE CONCEITOS .....	5
3.1.1 Corrosão.....	5
3.1.2 Mecanismo químico da corrosão.....	5
3.1.3 Formas de Corrosão.....	6
3.1.4 Conceito de inibidores de corrosão .....	6
3.1.5 Classificação de inibidores de corrosão .....	8
3.1.6 Proteção anódica.....	9
3.1.7 Proteção catódica.....	11
3.1.8 Critérios de proteção .....	11
3.1.9 Mecanismos de inibição da corrosão em solução ácida.....	11
3.1.10 Inibidores em meio ácido.....	13
3.1.11 Ensaio de corrosão.....	13
3.1.12 Decapagem ou processo de limpeza ácida.....	14
3.1.13 Variáveis do processo .....	15
3.1.14 Finalidade do processo .....	16
3.1.15 Decapagem com ácido clorídrico .....	16
4 PARTE EXPERIMENTAL.....	17
4.1 Fundamentação aos ensaios de corrosão.....	18
4.2 Corpos de prova .....	20
4.3 Meio corrosivo .....	20
4.4 Ensaio por colorimetria.....	22
4.4.1 Análise química .....	22
4.4.2 Etapas dos procedimentos analíticos .....	22
4.4.3 Espectro de absorção (Colorimetria) .....	22

4.4.4 Esquema geral para os ensaios de corrosão em tempo real .....	24
4.4.5 Ensaio .....	25
4.5 Ensaio por gravimetria.....	26
4.5.1 Análise de perda de massa em tempo real .....	26
5 RESULTADOS .....	27
5.1 Resultados por Tipo e % de Inibidor pelo Método .....	29
5.2 Análise do Método por Inibidor e %.....	37
5.3 Análises via Gráficos do Excel .....	43
5.3.1 Média dos resultados da AMP-95 por gravimetria (Grav) e colorimetria (Color) .....	43
5.3.2 Média dos resultados do BZT por gravimetria (Grav) e colorimetria (Color) ....	44
5.3.3 Média dos resultados da TEA por gravimetria (Grav) e colorimetria (Color) ....	45
5.3.4 Comparativo entre os inibidores AMP-95 – BZT – TEA por gravimetria (Grav) .....	46
5.3.5 Comparativo entre os inibidores AMP – BZT – TEA por colorimetria (Color) ..	48
5.3.6 Comparativo entre Inibidores, taxa de tratamento e metodologias.....	50
5.3.7 Resultados Individuais nas triplicatas para AMP-95 por colorimetria .....	52
5.3.8 Resultados Individuais nas triplicatas para AMP-95 por gravimetria .....	53
5.3.9 Resultados Individuais nas triplicatas para BZT por colorimetria .....	54
5.3.10 Resultados Individuais nas triplicatas para BZT por gravimetria .....	55
5.3.11 Resultados Individuais nas triplicatas para TEA por gravimetria .....	56
5.3.12 Resultados Individuais nas triplicatas para TEA por colorimetria .....	57
5.3.13 Desempenho do Inibidor por percentual e g/ Mol de inibidor .....	58
6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....	59
7 CONCLUSÃO.....	65
APÊNDICES.....	66
REFERÊNCIAS .....	74

## 1 INTRODUÇÃO

O interesse pelo problema de corrosão tem sido crescente por muitos anos. Isto tem inspirado investigadores e autores a tal ponto que agora é difícil seguir a volumosa literatura técnica sobre este assunto e selecionar o que é útil. O desperdício de metais devido à corrosão tornou-se um importante problema de engenharia. Provavelmente, nenhuma outra fonte de resíduos, exceto as que afetam a vida humana, é de maior preocupação para todos.

Nos últimos anos o aço produzido foi cerca de dezoito vezes a tonelagem total de todos os metais não ferrosos. Nesta base, é evidente que uma grande proporção e aumento da produção anual pode ter obrigado a substituir os que se tornaram inutilizáveis pela corrosão. É verdade que uma grande parte do metal corroído é recuperada como sucata, mas, por outro lado, em estruturas onde o metal não é facilmente acessível o custo total incidental à substituição muitas vezes é o custo do novo material necessário. Às vezes, a redução da área transversal e força de ferro e aço estrutural, devido à corrosão, leva a sério enfraquecimento ou fracasso.<sup>1</sup>

A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para uso.<sup>2</sup>

Sendo a corrosão um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e o desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam, no seu todo esse fenômeno assume que a importância transcendental na vida moderna, não pode prescindir dos metais e suas ligas.

Algumas dessas ligas estão presentes: nas estruturas metálicas enterradas e submersas, nos meios de transporte, nas estruturas metálicas sobre o solo ou aéreas, em equipamentos eletrônicos, reatores, trocadores de calor e caldeiras.<sup>2</sup>

Os gastos envolvidos devido à corrosão e sua prevenção atingiram a cifra de US\$ 276 (duzentos e setenta e seis) bilhões somente nos Estados Unidos (2008)<sup>3</sup>. Dados mais recentes mostram, segundo a ABRACO, que estas cifras alcançaram 3% do Produto Interno Bruto (PIB) Brasileiro, ou US\$15 bilhões como custo total anual da corrosão e custo direto anual dos meios de combate à corrosão de 1,38%

do PIB ou US\$ 6,9 bilhões. Adotando-se prática conhecidas e adequadas ao controle e combate à corrosão, podem ser economizados anualmente 1% do PIB ou US\$5 bilhões.<sup>4</sup>

Por outro lado, a corrosão, além dos problemas associados com deterioração ou destruição dos materiais, apresenta, sob determinado ponto de vista, não só esse lado negativo, mas também um lado positivo. Como exemplo pode-se citar a fosfatização de superfícies metálicas para permitir uma melhor aderência da pintura, proteção anódica como anodos de sacrifício ou mesmo para aspecto decorativo de monumentos e esculturas.

Considerando-se como oxidação-redução todas as reações químicas que envolvem transferência ou recepção de elétrons, os processos de corrosão são reações de oxidação dos metais. Logo, a corrosão é um modo de “destruição” oxidativa do metal, que progride superficialmente.<sup>2</sup>

Processo de corrosão química são aqueles em que o metal reage com um não eletrólito e processo de corrosão eletroquímica, em que o metal dissolve em um eletrólito formando cátions metálicos o que implica na transferência de carga elétrica através da interface metal/ ambiente.<sup>5</sup>

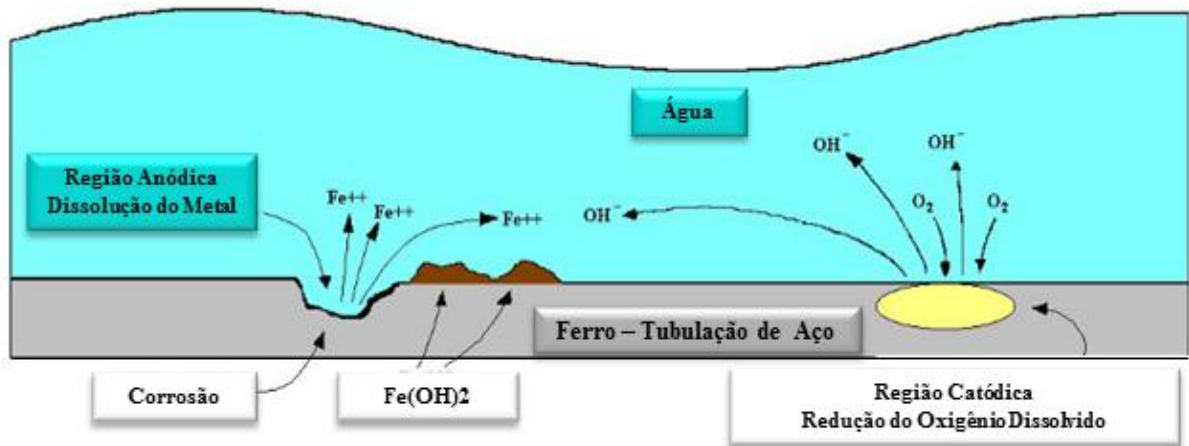


FIGURA 1.1 – Ilustração de célula de corrosão.<sup>6</sup>

Tomando o que foi considerado anteriormente, na busca da preservação dos metais ferrosos, são utilizados diversos métodos e técnicas, dentre eles o uso de compostos químicos considerados inibidores de corrosão. Esta busca da preservação e/ou controle dos efeitos do ambiente ao qual o metal está exposto, faz-

se necessário o uso de métodos experimentais para determinar o melhor caminho à prevenção do fenômeno da corrosão, assim como para avaliar o desempenho dos inibidores aplicados.

De forma geral, a seleção de inibidores da corrosão é baseada no conhecimento empírico e histórico dos profissionais que atuam, assim como dos testes laboratoriais utilizados na avaliação da capacidade de tais compostos químicos de prevenir a corrosão e preservar a integridade do metal ferroso que está sendo submetido às condições diversas de processo ou ambientais.

Buscando aprimorar a seleção de inibidores da corrosão no processo de decapagem ácida, foram utilizados uma variedade de compostos químicos em diferentes concentrações, de forma a constatar os mecanismos que envolvem avaliação da capacidade inibidora da corrosão de aminas em banho de limpeza ácida base ácido clorídrico.



## **2 OBJETIVO**

O objetivo deste trabalho de mestrado foi a avaliação do potencial de amins como inibidores de corrosão em sistema de limpeza ácida, utilizando o ácido clorídrico como sistema de decapagem.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente proposta de estudo foi desenvolvida a partir do estudo focado em fluídos de usinagem combinados com etanolaminas e alcoolaminas de alto peso molecular e elevada capacidade de inibição da corrosão, assim como outros estudos envolvendo moléculas similares ou derivadas das alcoolaminas que apresentaram elevado desempenho como sequestrante de oxigênio e agente passivante de metais para tratamento de águas de caldeiras, por exemplo.

Como base de metodologia, foi considerada a norma ASTM G31-04<sup>7</sup> que é a norma que aborda práticas em laboratório de teste de corrosão por imersão de metais. ASTM A380/ A380M-13<sup>8</sup>, que é a norma técnica americana que aborda a avaliação da passivação em sistemas de limpeza ácida em aço ou peças em aço.

Outro aspecto foi o uso de conceitos analíticos colorimétricos de avaliação da presença de ferro na solução de limpeza ácida, na qual a referência base foi VOGEL, Química Analítica Qualitativa para *orto*-fenantrolina como reagente revelante de ferro na forma Fe(II)<sup>9</sup>.

#### 3.1 REVISÃO DE CONCEITOS

##### 3.1.1 Corrosão

Corrosão é definida como uma reação química ou eletroquímica em materiais, normalmente um metal ou uma liga. Esse processo pode ser interno ou pode envolver o ambiente em que se encontra o material. O processo corrosivo promove uma deterioração das propriedades do material.

O fenômeno da corrosão pode ser classificado de maneira geral em: galvanostática, puntiforme ou pite, por placas, intergranular, intragranular, influenciada por microrganismos, por erosão, por *stress corrosion cracking* (corrosão sob tensão) e por fadiga.<sup>5</sup>

##### 3.1.2 Mecanismo químico da corrosão

O campo abrangido pela corrosão química é bem restrito à corrosão eletroquímica, e se compõe principalmente da oxidação, mais amplamente envolvendo as reações conhecidas como oxirredução, destacando-se a corrosão em alta temperatura. Não obstante, a corrosão química pode ocorrer também à temperatura ambiente, em meio gasoso e, ainda, em alguns meios líquidos.

O mecanismo da corrosão química é caracterizado por uma reação química do metal com o agente corrosivo, sem que haja deslocamento dos elétrons envolvidos em direção a outras áreas. O produto da corrosão forma-se na superfície do metal com interface com o meio circundante, podendo constituir uma película que, dependendo do metal, do meio e das condições em que se processa a reação, pode apresentar diferentes propriedades. Em certos casos, esta película pode ter propriedades protetoras e chegar a bloquear, por completo, as reações subsequentes no meio considerado.<sup>10</sup>

### **3.1.3 Formas de Corrosão**

No estudo dos processos corrosivos devem ser sempre consideradas as variáveis dependentes do material metálico, do meio corrosivo e das condições operacionais. Entre essas variáveis devem se consideradas:

- Material metálico – composição química, presença de impurezas, processo de obtenção, histórico de vida do material, tratamentos térmicos e mecânicos, estados de superfície, forma, união de materiais (solda, rebites, etc.), contato com outros materiais;
- Meio corrosivo – composição química, concentração, impurezas, pH, temperatura, teor de oxigênio, pressão, sólidos suspensos;
- Condições operacionais – solicitação mecânica, movimento relativo entre material metálico e meio, condições de imersão no meio (total ou parcial), meios de proteção contra corrosão, operação contínua ou intermitente.

Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo.<sup>2</sup>

### **3.1.4 Conceito de inibidores de corrosão**

Os inibidores de corrosão são compostos químicos que, adicionados ao meio corrosivo, diminuem ou mesmo eliminam a sua agressividade. Os principais tipos de inibidores de corrosão são os anódicos, catódicos e os formadores de película. Os inibidores anódicos são compostos que inibem as reações anódicas, pela formação

de compostos insolúveis nestas áreas, modificando-lhes o potencial, que é deslocado no sentido nobre, tornando a superfície passivada.

Os inibidores catódicos são compostos que inibem os processos catódicos, como resultado da formação de produtos insolúveis nestas áreas. Em consequência da inibição das reações catódicas, as reações anódicas ficam bloqueadas. São exemplos destes inibidores os sulfatos de Zinco, Magnésio, e Níquel. Os inibidores formadores de película são compostos que têm a propriedade de formar películas por adsorção à superfície metálica, criando um filme simultaneamente sobre as áreas anódicas e catódicas, impedindo assim a ação do meio sobre o metal. Como exemplo, citam-se os sabões de metais pesados, aminas e ureia.<sup>10</sup>

Substâncias com essas características têm sido muito usadas como um dos melhores métodos para proteção contra corrosão, e muitas pesquisas, visando a utilização de novos compostos com esse objetivo, têm sido estimuladas por diversas indústrias.

Para que a utilização dos inibidores seja satisfatória, é preciso considerar, fundamentalmente, quatro aspectos descritos a seguir.

O primeiro corresponde às **causas da corrosão no sistema**, a fim de identificar os problemas que podem ser solucionados com o emprego de inibidores de corrosão.

Em segundo lugar, vem o **custo de sua utilização**, para verificar se excede ou não o das perdas originais pelo processo corrosivo. Nesta avaliação deve-se levar em conta, evidentemente, fatores como:

- Aumento da vida útil do equipamento;
- Perda de propriedades mecânicas;
- Eliminação de paradas não programadas;
- Prevenção de acidentes resultantes de faturas por corrosão;
- Aspecto decorativo de superfícies metálicas;
- Ausência de contaminação de produtos, etc.

Em seguida, vêm as **propriedades e os mecanismos de ação dos inibidores** a serem usados, a fim de verificar sua compatibilidade com o processo em operação e com os materiais metálicos usados. Tal compatibilidade tem por objetivo evitar efeitos secundários prejudiciais como, por exemplo:

- Redução de ação de catalisadores devido à possibilidade de os inibidores ficarem adsorvidos nesses catalisadores;
- Queda de eficiência térmica;
- Possibilidade de um inibidor proteger um material metálico e ser corrosivo para determinado metal, como ocorre com as aminas, que protegem aço mas atacam cobre e suas ligas.<sup>11</sup>

O uso de inibidores químicos para diminuir a taxa dos processos de corrosão é bastante variado. Na extração de petróleo e processos industriais, os inibidores têm sido sempre considerados produtos de primeira linha na defesa contra corrosão.

Entretanto, muito do que se conhece tem crescido a partir de experimentos de tentativa e erro, ambos no laboratório e em campo. Normas, equações e teorias para guiar o desenvolvimento e o uso dos inibidores são muito limitadas.<sup>12</sup>

### 3.1.5 Classificação de inibidores de corrosão

Inibidores foram classificados diferentemente por vários autores. Alguns autores preferem agrupar os inibidores por sua funcionalidade química, como a seguir:

- **Inibidores inorgânicos.** Comumente sais cristalinos como o cromato de sódio, fosfato, ou molibdato. Somente os ânions desses compostos são envolvidos na redução da corrosão do metal. Quando o zinco é usado ao invés do sódio, o cátion do zinco pode adicionar alguns efeitos benéficos. Estes compostos de zinco adicionado são chamados de inibidores de carga mista (*mixed-charge inhibitors*).
- **Aniônicos orgânicos.** Sulfonatos de sódio, fosfonatos ou mercaptobenzotriazol MBT são usados comumente em água para refrigeração e soluções anticongelantes.
- **Catiônicos orgânicos.** Em suas formas concentradas, estes podem ser ambos líquidos ou sólidos cerosos. Suas porções ativas são geralmente grandes compostos alifáticos ou aromáticos com grupos aminas positivamente carregados.

No entanto, notavelmente o esquema da organização mais popular consiste em reagrupar inibidores de corrosão em um esquema de funcionalidade.<sup>10</sup>

### 3.1.6 Proteção anódica

É um método de controle de corrosão, que consiste em se impor a superfície que se deseja proteger um potencial anódico, dentro do domínio de passividade do metal no meio em causa. A FIGURA 3.1 mostra, numa curva de polarização anódica, a faixa aproximada de potenciais que se pode adotar para proteção anódica. O potencial adequado depende de cada sistema específico.

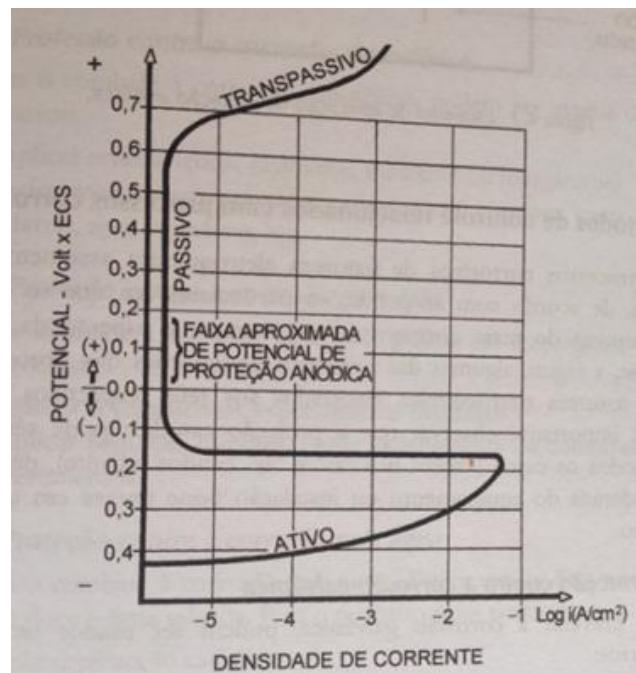


FIGURA 3.1 - Curva de polarização anódica.<sup>10</sup>

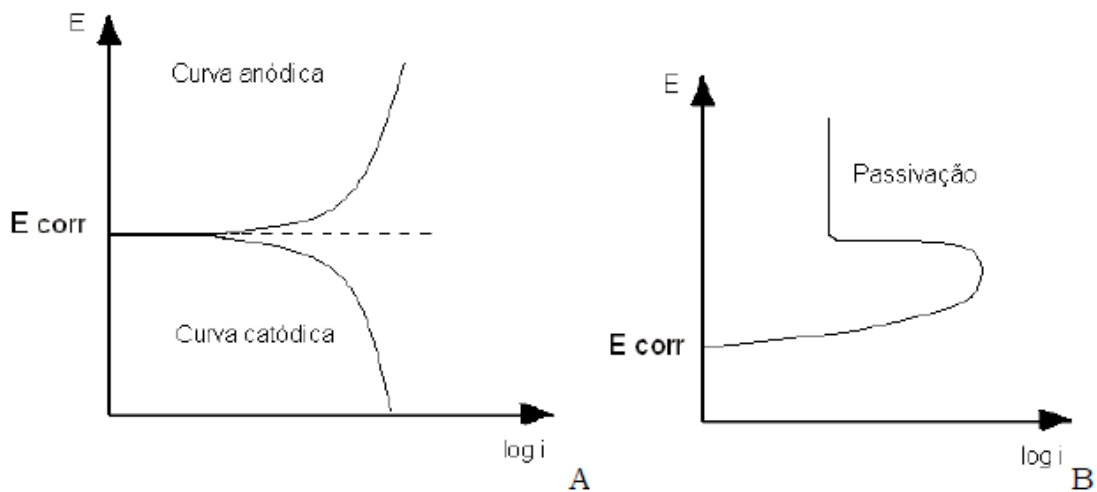


FIGURA 3.2 - (A) Curva de polarização catódica e anódica e (B) Curva anódica mostrando região de passivação.<sup>13</sup>

Essas curvas dão indicação da formação de películas protetoras quando o metal sofre passivação de algum tipo (exemplo: aço inox, alumínio em alguns meios). Quando há formação de película protetora, a corrente fica extremamente baixa, seguindo quase paralela ao eixo y.<sup>13</sup>

Deste modo, através das curvas de polarização pode-se verificar a formação de filmes protetores, dissolução ativa do metal no meio e, em alguns casos a corrente de corrosão.<sup>2</sup>

A proteção anódica só pode ser empregada para sistemas que apresentem a transição ativo/passivo, ou seja, materiais passiváveis no meio considerado tendo, no domínio de passividade, uma corrente extremamente baixa. Um exemplo típico é o sistema aço inoxidável austenítico/ ácido sulfúrico. O seu emprego encontra maior interesse para eletrólitos de alta agressividade (eletrólitos fortes), como, por exemplo, em tanques metálicos para armazenar ácidos e em digestores das fábricas de celulose.

A proteção anódica não só propicia a formação da película protetora mas, principalmente, mantém a estabilidade desta película. O emprego da proteção anódica é ainda muito restrito no Brasil, porém, em outros países ela tem sido aplicada na indústria química e petroquímica.<sup>10</sup>

A passivação ou inibidores por passivação causa uma grande mudança anódica do potencial de corrosão, forçando a superfície metálica adentrar a faixa de passivação. Há dois tipos de inibidores por passivação: ânions oxidantes, tais como o cromato, nitrito e nitrato, que podem passivar o aço na ausência de oxigênio e os íons não oxidáveis, como o fosfato, tungstato e molibdato, que requerem a presença de oxigênio para passivar o aço.

Em geral, inibidores por passivação podem causar corrosão oposta e acelerada quando as concentrações caem abaixo dos limites mínimos. Por esta razão é essencial que a monitoração da concentração do inibidor de corrosão seja realizada.

Um aumento na temperatura de um meio eletrólito pode ter vários efeitos. Um aumento na temperatura pode tornar mais difícil a passivação, reduzir o intervalo de potencial no qual um metal é passivado, e aumentar a densidade da corrente, ou a taxa de corrosão durante passividade.<sup>12</sup>

### 3.1.7 Proteção catódica

A proteção catódica não é uma técnica recente, sendo utilizada há muitos anos em países desenvolvidos, depois de ter sido experimentada pela primeira vez, na Inglaterra, em 1824, por um cientista, Sir Humphrey Davy, que realizou um estudo extraordinário no campo da eletroquímica. Esse cientista fixou pequenos pedaços de outros materiais, como ferro, estanho e zinco, nas chapas de cobre que revestiam os cascos de madeira dos navios, para retardar a sua corrosão.<sup>10</sup>

Tem como princípio básico da proteção catódica ser simples. Através da aplicação de uma corrente catódica sobre uma estrutura protegida, a dissolução anódica é minimizada. A proteção catódica é muitas vezes aplicada a estruturas já revestidas, com este revestimento proporciona a principal forma de proteção contra a corrosão.<sup>12</sup>

Para a obtenção da proteção catódica, dois métodos podem ser empregados: **proteção catódica galvânica** e a **proteção catódica por corrente impressa**. Ambos os métodos apresentam o mesmo princípio de funcionamento, que é o de injeção de corrente elétrica na estrutura através do eletrólito. A escolha, na prática, do método a ser utilizado, depende da análise de várias considerações técnicas e econômicas, sendo que cada um tem vantagens e desvantagens.<sup>14</sup>

### 3.1.8 Critérios de proteção

Em termos práticos, uma decisão tem de ser feita a respeito do nível de corrente de proteção catódica que é aplicado. Muito pouca corrente vai levar a danos excessivos à corrosão, enquanto corrente excessiva (ou "superproteção") pode levar ao desligamento, de revestimentos e fragilização por hidrogênio. Além disso, as estruturas de corrosão não tem potenciais de corrosão uniformes ou requisitos de proteção ao longo de toda sua superfície.<sup>12</sup>

Ainda que não tenha sido contemplada neste estudo, a temperatura aumenta a corrosão para quase todas as reações químicas.<sup>15</sup>

### 3.1.9 Mecanismos de inibição da corrosão em solução ácida

A corrosão dos metais em solução ácida pode ser inibida por uma ampla faixa de substâncias, tais como íons haleto, monóxido de carbono, e muitos compostos orgânicos, particularmente aqueles elementos que estão contidos no Grupo V e VI da Tabela Periódica (Nitrogênio, Fósforo, Arsênio, Oxigênio, Enxofre e Selênio).



Compostos orgânicos que contêm múltiplas ligações, especialmente triplas ligações, são inibidores efetivos. O passo primário na ação dos inibidores em soluções ácidas é em geral combinado para ser adsorvido na superfície do metal, o qual é costumeiramente livre de óxidos na solução ácida. O inibidor adsorvido então age para retardar o processo de corrosão eletroquímica catódica e/ou anódica.

Inibidores de corrosão em solução ácida podem interagir com metais e afetar a reação de corrosão de diferentes maneiras, alguns dos quais podem ocorrer simultaneamente, de forma que pode ser possível atribuir não apenas um único mecanismo geral de ação de um inibidor que varia com fatores tais como concentração de sal, pH do ácido, natureza do anión do ácido, presença de outras espécies na solução, a extensão da reação para formar inibidores secundários, e a natureza do metal. O mecanismo de ação dos inibidores com o mesmo grupo funcional podem adicionalmente variar com fatores como o efeito da estrutura molecular na densidade eletrônica do grupo funcional e o tamanho da porção de hidrocarbonetos da molécula.

A informação de adsorção do inibidor derivou da medição direta e da medição de eficiência de inibição, considerada em conjunção com conhecimentos gerais de adsorção a partir da solução indica que inibidores de adsorção em metais são influenciada pelos seguintes recursos.

- Carga de superfície do metal;
- O grupo funcional e a estrutura do inibidor;
- Interação do inibidor com as moléculas de água;
- Interação de espécies de inibidores adsorvidos;
- Reação de inibidores adsorvidos.

Muitos dos inibidores corriqueiramente usados na produção de poços de petróleo são compostos orgânicos nitrogenados. Muitos ácidos carboxílicos são usados para formar sais destas aminas ou imidazolinas. Inibidores em produção de petróleo geral podem ser classificados como a seguir:

- Amidas/ Imidazolinas;
- Sais de moléculas de nitrogênios com ácidos carboxílicos;
- Sais de nitrogênios quaternários;
- Aminas polioxialquiladas, amidas e imidazolinas;
- Heterocíclicos de nitrogênio e compostos contendo P, S, O.<sup>12</sup>

### **3.1.10 Inibidores em meio ácido**

Durante a decapagem se produz também a dissolução do metal. Por isto se recorre a diferentes aditivos para diminuir a corrosão do aço em meio ácido. No geral se recorre a compostos orgânicos, como tiourea, gelatina, formaldeído, etc. A maioria dos inibidores em meio ácido atuam por adsorção à superfície metálica. Alguns deles retardam a reação catódica de desprendimento de hidrogênio, outros interferem na dissolução anódica do ferro, como se há encontrado exemplos nos que a interferência parece produzir em ambas reações.

Os inibidores em meio ácido não alcançaram a eliminação total da corrosão, como com os inibidores descritos acima, mas se observa uma importante redução na reação. A reação final pode chegar a ser 10% da reação sem inibidor.<sup>16</sup>

### **3.1.11 Ensaios de corrosão**

Para caracterizar a agressividade de um determinado meio corrosivo e fornecer fundamentos básicos para o controle da corrosão, realizam-se os ensaios chamados ensaios de corrosão.

A corrosão de materiais metálicos é influenciada por vários fatores que modificam o ataque químico ou eletroquímico, não havendo, portanto, um único método de ensaio de corrosão; na prática fenômenos de corrosão se multiplicam, obrigando a variedade de ensaios.

Para satisfazer exigências de reprodutibilidade de resultados, os ensaios de corrosão só devem ser efetuados após consideradas as suas exatas possibilidades e desenvolvimento do processo corrosivo. Para evitar conclusões errôneas, e visando dar certa uniformidade à execução dos ensaios de corrosão, criaram-se especificações detalhadas de processamento.

Os ensaios de corrosão podem ser feitos no laboratório ou em campo, neste trabalho, o foco será em técnicas analíticas de determinação de corrosão em laboratório.

Nos ensaios de laboratório, usam-se pequenos corpos de prova bem definidos, a composição do meio corrosivo é fixada com exatidão, podem-se manter constantes as condições do ensaio, a fim de reproduzir o mais fielmente possível as condições ambientais às quais o material sob estudo estará submetido.

Os ensaios de laboratório são úteis para:

- Estudar mecanismo de processo corrosivo;
- Indicar o material metálico mais adequado para determinado meio corrosivo;
- Determinar os efeitos que os materiais metálicos podem ocasionar às características de um determinado meio corrosivo, como, por exemplo, contaminação por produtos de corrosão em processamento, transporte e armazenamento;
- Ensaio de controle para se fabricar um material metálico resistente à corrosão em determinados meios corrosivos;
- Determinar o efeito do processo de fabricação, das impurezas ou elementos de liga, do tratamento térmico e mecânico e do estado da superfície sobre o comportamento do material metálico em determinado meio corrosivo.

Os ensaios de laboratório se realizam sob condições variadas, visando reproduzir as de utilização dos materiais. Entre eles, citam-se:

- Imersão contínua;
- Imersão alternada;
- Imersão contínua, com agitação;
- Ensaio com fluxo contínuo;
- Ensaio com líquidos em ebulição;
- Ensaio com líquidos a temperaturas elevadas e pressões elevadas;
- Ensaio de corrosão conjugados às solicitações mecânicas;
- Ensaio de corrosão conjugados a pressões elevadas e altas velocidades de corrente;
- Cabine de umidade, podendo-se combiná-la com variações de temperaturas;
- Cabine de umidade com dióxido de enxofre;
- Cabine de névoa salina (“*salt spray*”).<sup>2</sup>

### **3.1.12 Decapagem ou processo de limpeza ácida**

A palavra “decapagem” significa remoção intencional de qualquer camada depositada numa superfície metálica.<sup>17</sup>

O processo de decapagem de aços consiste basicamente em remover a camada de óxidos, formada sobre a superfície metálica, através da ação de uma solução ácida diluída a temperaturas entre 80 e 90 °C.

O ataque ácido ocorre através dos poros existentes na camada de oxidação, até atingir o substrato FeO, promovendo a sua dissolução e proporcionando o destacamento da camada de óxido. Ocorre a geração do hidrogênio nesta reação que, se por um lado auxilia mecanicamente a remoção da camada, por outro, dissolve-se no ferro base promovendo o fenômeno indesejável chamado fragilização.<sup>18</sup>

### 3.1.13 Variáveis do processo

O tipo e a concentração do ácido, sua temperatura e o tempo de tratamento, variam com a classe e a quantidade de óxido que se vai limpar.<sup>19</sup>

É reforçada a afirmação que a velocidade da decapagem depende da temperatura e concentração de ácido. A FIGURA 3.3 ilustra a dependência que tempo de decapagem tem com a concentração de ácido clorídrico.

Outras variáveis também podem ser consideradas, tais como: tipo de ácido, variações da concentração de ferro e de ácido na solução, utilização e tipo de inibidor da corrosão, variação de temperatura, entre outros.<sup>20</sup>

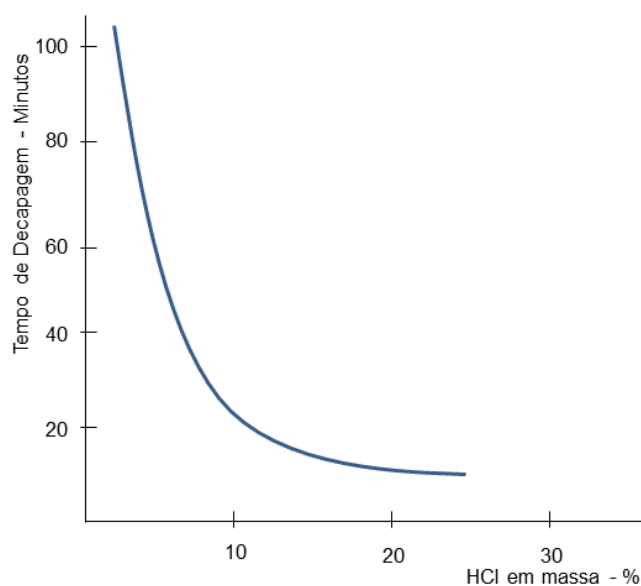


FIGURA 3.3 – Ilustração da relação de tempo para decapagem pela concentração de ácido clorídrico.<sup>20</sup>

### **3.1.14 Finalidade do processo**

A decapagem de superfícies metálicas é feita como pré-tratamento, a fim de se obter uma superfície metalicamente limpa, isenta de impurezas e óxidos. Tem como finalidade remover a casca de fundição ou laminação, camadas de óxidos, ferrugem ou carepa, através de soluções ácidas ou alcalinas apropriadas.<sup>21</sup>

A decapagem é levada a cabo, na maioria dos casos, quimicamente por imersão das peças em soluções ácidas, podem também ser feitas em soluções alcalinas e separação eletrolítica.<sup>20</sup>

### **3.1.15 Decapagem com ácido clorídrico**

A decapagem com ácido clorídrico é utilizada em grande parte das instalações galvânicas. Para a remoção preliminar da carepa, é de suma importância a grande velocidade de decapagem em temperaturas baixas, e a obtenção de superfícies limpas, isentas de resíduos.

Para obter essas vantagens, não são considerados certos aspectos negativos como, por exemplo, o preço mais elevado e maior perigo de corrosão das instalações. Em virtude da formação de vapores venenosos e corrosivos, faz-se o aquecimento do ácido clorídrico somente em casos especiais.<sup>21</sup>

## 4 PARTE EXPERIMENTAL

Os experimentos foram realizados nos laboratórios da Dow, em sua sede da América Latina na cidade de São Paulo, a qual conta com laboratórios focados em pesquisa e desenvolvimentos e projetos de aplicação técnica.

As metodologias experimentais foram baseadas em ensaios de corrosão do aço carbono em tempo real pela técnica da imersão, avaliando a liberação de ferro nos banhos e monitoramento por espectrofotometria, assim com determinação padrão da perda de peso (gravimetria).

Foram propostos os seguintes passos para concretização:

- 1 - Gravimetria (perda de massa) – Metodologia padrão base ASTM G31-04 e ASTM A380 / A380M-13 como referência;<sup>7;8</sup>
- 2 - Colorimetria (UV Visível).<sup>9</sup>

No presente estudo foi usado o teste de gravimetria como a metodologia padrão e como metodologia complementar a colorimetria – UV Visível, como ferramentas para validação dos aspectos teóricos abordados neste trabalho de mestrado.

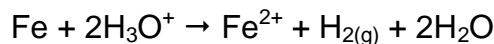
Foram testados no seguinte desenho de experimentos:

TABELA 4.1 - Proposta para execução dos experimentos de corrosão por colorimetria e gravimetria.

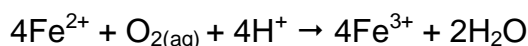
Nº de Repetições	Inibidor	Método	% do Inibidor (m/m)
3	AMP-95	Colorimétrico e Gravimétrico	0,0
			0,2
			0,4
			0,8
			1,0
3	BZT	Colorimétrico e Gravimétrico	0,0
			0,2
			0,4
			0,8
			1,0
3	TEA	Colorimétrico e Gravimétrico	0,0
			0,2
			0,4
			0,8
			1,0

## 4.1 Fundamentação aos ensaios de corrosão

Fundamentalmente nos ensaios de corrosão do aço carbono em meio ácido, o ferro se oxida a ferro(II):



Eventualmente após os ensaios de corrosão e durante a manipulação e preparação das soluções para a análise química do ferro total, parte do Fe(II) pode ser oxidado pelo oxigênio atmosférico absorvido pela soluções.



Esse aspecto será levado em conta no dimensionamento dos procedimentos analíticos.

### Inibidores de corrosão que serão avaliados:

- AMP-95
- TEA
- BZT

Foi incluído nas avaliações deste trabalho o composto BZT e TEA, por tratam-se de compostos amplamente conhecido, de ampla aplicação pelos formuladores de inibidores de corrosão e outros fluidos utilizados na indústria metalúrgica.

Como uma referência secundária, foi utilizado o 2-amino-2-metil-1-propanol, por tratar-se também de uma amina aplicada com propriedades inibidoras da corrosão bem conhecidas, contudo com maior proposta de produto bio-resistente em fluidos de usinagem, onde a quantidade de água está entre 5 e 10%, e o ambiente é mais favorável a contaminação microbológica, que não é o caso exatamente aplicado ao sistema de banho de decapagem ácida.

A seguir são descritas as características físico-químicas básicas intrínsecas às moléculas que serão utilizadas nos estudos:

### 2-amino-2-metil-1-propanol, comercialmente chamado de AMP-95

Fórmula = C<sub>4</sub>H<sub>11</sub>NO

Peso Molecular = 89,1

p<sub>Ka</sub> (@ 25°C) = 9,72

pH (1,0% solução aquosa) = 9,82

Gravidade específica (@ 25°C) = 0,942

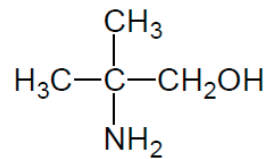


FIGURA 4.1 - AMP-95 (estrutura molecular)

### **Benzotriazol (1,2,3-Benzotriazol), BZT**

O BZT é consagrado como inibidor de corrosão para o cobre. Nos últimos anos, nota-se o aumento do número de trabalhos empregando o BZT como inibidor para ligas de cobre, como latão e ligas cupro-níquel<sup>22</sup>. Trabalhos recentes têm mostrado a eficiência do benzotriazol, tanto para o ferro e suas ligas, como para o aço inoxidável em meio ácido.<sup>23</sup>

Fórmula = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>

Peso Molecular = 119,13

p<sub>Ka</sub> (@25°C) = 8,20

pH (0,1% solução aquosa) = insolúvel em água

Gravidade específica (@25°C) = 1,36

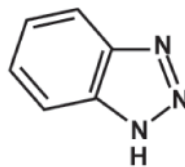


FIGURA 4.2 - 1,2,3-Benzotriazol (estrutura molecular)

### **Trietanolamina, TEA-99**

Fórmula = C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>

Peso Molecular = 149,19

p<sub>Ka</sub> (@25oC) = 7,86

pH (1,0% solução aquosa) = 10,3

Gravidade específica (@25oC) = 1,126



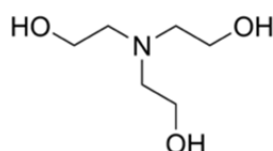


FIGURA 4.3 – TEA-99 (estrutura molecular)

## 4.2 Corpos de prova

Os corpos de prova recomendados usam a liga de aço carbono AISI1020, nas seguintes dimensões gerais:

- Espessura: aproximada de 1,5 mm
- Comprimento: aproximada de 75 mm
- Largura: aproximada de 12,7 mm

### Preparação dos corpos de prova

1. Medir as dimensões com paquímetro;
2. Lavar e polir com palha de aço;
3. Desengordurar com detergente e lavar com água destilada;
4. Secar com papel absorvente;
5. Imergir em acetona por 2 minutos;
6. Deixar o corpo de prova secar em estufa a 60 °C por 10 minutos;
7. Medir a massa do cupom em balança analítica.

## 4.3 Meio corrosivo

O Ácido Clorídrico (ácido utilizado em banho de limpeza e decapagem química), considerando “HCl livre” 2,0 mol/ L de uma solução de ácido concentrada e padronizada à 12.2 mol/ L.

TABELA 4.2 - Preparação da Solução Estoque de Inibidor 5,0%

<b>Solução Estoque de Inibidor 5,0% (m/v) em 2 mol/L de HCl</b>			
	<b>AMP-95</b>	<b>TEA-99</b>	<b>BZT-100</b>
Massa de inibidor (g)	5,26	5,05	5,00
Volume de HCl 12,12 mol/L (mL)	17,00	16,80	16,90
Inibidor de Corrosão (mol/L)	0,561	0,335	0,420
Volume de H <sub>2</sub> O (mL)	Quantidade para 100 mL totais de solução		

TABELA 4.3 - Preparação das Soluções de Referência

<b>Soluções de Referência</b>				
<b>Concentração de inibidor (%)</b>	<b>0,2%</b>	<b>0,4%</b>	<b>0,8%</b>	<b>1,0%</b>
Volume de Solução-estoque do inibidor (mL)	4,0	8,0	16,0	20,0
Volume de HCl 2,0 mol/L	96,0	92,0	84,0	80,0

TABELA 4.4 - Referência de mmol/ L da concentração de cada inibidor

<b>Inibidor</b>	<b>Concentração (mmol/L)</b>			
AMP-95 (89,138 g/mol)	0,224	0,449	0,898	1,122
TEA-99 (149,19 g/mol)	0,135	0,268	0,536	0,670
BZT-100 (119,12 g/mol)	0,168	0,336	0,672	0,839

A informação da massa foi registrada nos diferentes corpos de prova e para análise final, foi feita a média com os inibidores propostos, nas diferentes concentrações.

NOTA: seguindo as recomendações de Saúde Segurança e Meio Ambiente da Dow, foi realizada a leitura prévia da FISPQ referente aos compostos químicos utilizados, assim como realizados os testes utilizando EPC e EPI adequados.

Eficiência da inibição da corrosão em %:

$$IE = \left( \frac{M_0 - M_{in}}{M_{in}} \right)$$

Onde:

IE = eficiência da inibição corrosão (%)

M<sub>0</sub> = redução de massa sem inibidor (g)

M<sub>in</sub> = redução de massa com inibidor (g)

Os melhores inibidores chegam, por esta fórmula, a uma inibição entre 95 e 99%. Os produtos orgânicos usados como inibidores devem ser resistentes aos ácidos também em alta concentração e temperatura elevada.<sup>17</sup>

## 4.4 Ensaio por colorimetria

- Preparação e padronização de soluções auxiliares;
- Estabelecer a rotina da análise espectrofotométrica utilizando o equipamento disponível no laboratório: Marca: Hatch / Modelo: DR2800;
- Efetuar ensaios de corrosão em HCl 2,0mol/L em função da concentração dos inibidores;
- Estabelecer o cronograma da rotina de ensaios.

### 4.4.1 Análise química

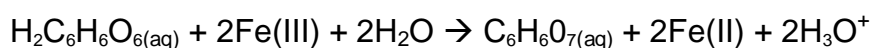
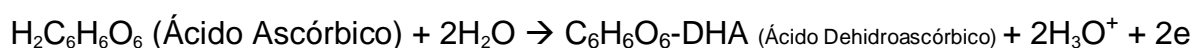
A determinação do ferro total liberado pelos corpos de prova de aço carbono nos banhos ou nos meios corrosivos, foi realizada por espectrofotometria de absorção na região do visível, mediante a formação do quelato solúvel intensamente colorido de Fe(II) com a 1,10-Fenantrolina,  $[\text{Fe}(1,10\text{-Fen})_3]^{2+}$ , complexo este, denominado de Ferroina.

### 4.4.2 Etapas dos procedimentos analíticos

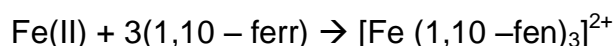
- **Meio:** tampão acetato (pH 5.5 – 6.0)

Nesse meio ambos os íons  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$  estão na forma dos respectivos acetatos complexos solúveis.

- **Redução do Fe(III) a Fe (II) pelo ácido ascórbico:**



- **Formação do quelato Ferroina:**



### 4.4.3 Espectro de absorção (Colorimetria)

Para se determinar as melhores condições experimentais para determinação ferro total liberado nos ensaios de corrosão por imersão, obteve-se o espectro de

absorção molecular na região do visível do quelato  $[\text{Fe} (1,10\text{-Fen})_3]^{2+}$ . Para isso preparou-se uma solução contendo  $5,16 \times 10^{-5} \text{ mol/L}^{-1}$  do quelato  $[\text{Fe} (1,10\text{-Fen})_3]^{2+}$  em tampão acetato  $0,2 \text{ mol/L}$  pH  $6,0$ . Para o preparo desta solução, procedeu-se da seguinte maneira: em um balão volumétrico de  $50 \text{ mL}$  introduziu-se nessa ordem:

1.  $1 \text{ mL}$  de tampão acetato  $2 \text{ mol/L}$  (pH  $5,5 - 6,0$ );
2.  $2 \text{ mL}$  de ácido ascórbico  $0,01 \text{ mol/L}$ ;
3.  $2 \text{ mL}$  de  $1,10$  orto-fenantrolina  $0,2\%$  ( $0,010 \text{ mol/L}$ );
4.  $2 \text{ mL}$  de solução padronizada de  $\text{Fe(II)}$   $1,29 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ .

Finalmente completou-se o volume com água destilada até a marca e homogeneizou-se. O branco de ajuste ( $A_b=0$ ) foi preparado exatamente da mesma maneira, porém sem a adição da solução padrão de  $\text{Fe(II)}$ .

Utilizando um espectrofotômetro manual traçou-se o espectro de absorção na região do visível. Como ilustra a FIGURA 4.4, o máximo de absorção se dá em  $510 \text{ nm}$  e a absorvidade molar da Ferroína se situa entre  $1,06 - 1,10 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

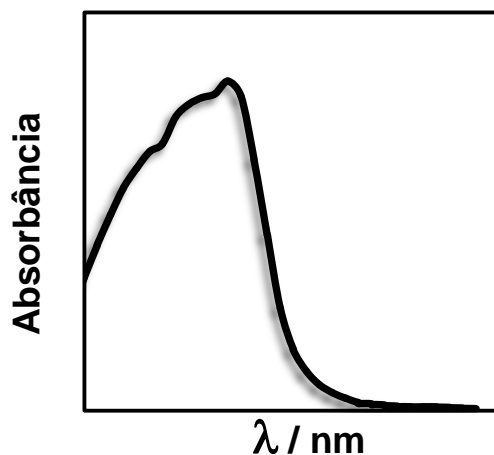


FIGURA 4.4 - Espectro de absorção molecular da Ferroína  $5,16 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$  em tampão acetato  $0,2 \text{ mol/L}$  pH  $6,0$ .

#### 4.4.4 Esquema geral para os ensaios de corrosão em tempo real

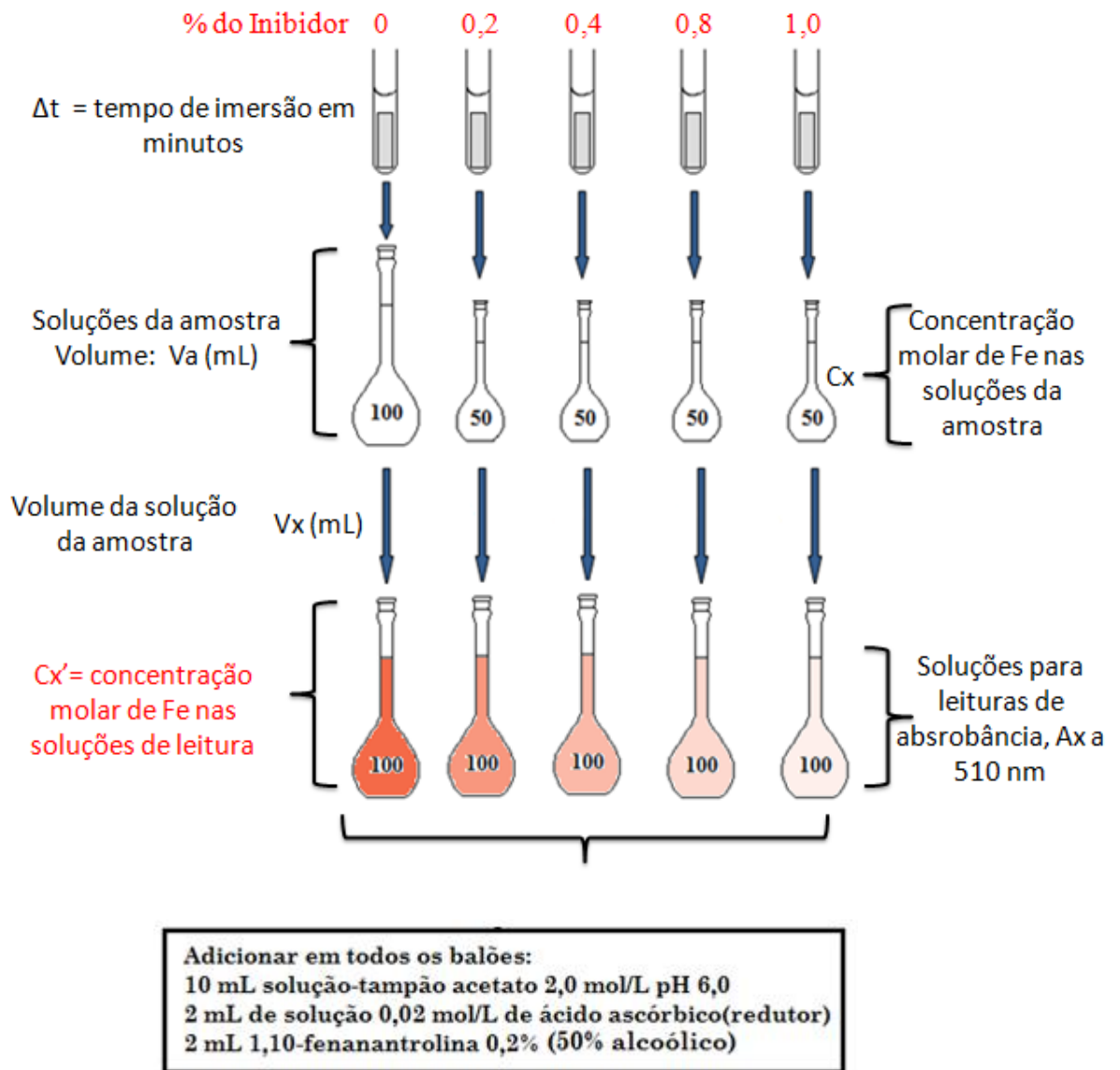


FIGURA 4.5 - Esquema geral para os ensaios de corrosão em tempo real

Obs.:

- (a) Deve-se considerar para 15 mL de volume para o banho de imersão da corrosão;
- (b) Tempo de imersão de 10 minutos;
- (c) 1 mL de alíquota para preparação da solução de leitura de absorbância.

Para determinação da concentração do ferro nas soluções foi utilizado As absorvâncias  $A_x$ , medidas a  $\lambda = 510$  nm, de cada solução de leitura dada por:

$$A = (\epsilon b)c$$

$(\epsilon b)$  = constante espectrofotométrica determinada utilizando-se uma solução de referência de Fe(II) preparada exatamente nas mesmas condições experimentais das amostras da Ferroina;

$C$  = concentração do elemento que absorve, na solução, expresso em mol L<sup>-1</sup>.

Os valores obtidos foram extraídos a partir das leituras realizadas, conforme valores na TABELA 5.1, utilizando a metodologia padronizado no equipamento Hatch DR2800.

Foi utilizando a mesma equação para determinação do grau de inibição (IE) aplicada à análise por gravimétrica, descrita nas Seção 4.3, contudo não considerando a redução do peso com inibidor, mas sim a diferença em mg Fe/ L resultantes.

#### **4.4.5 Ensaio**

Os corpos de prova foram colocados em imersão nos tubos de ensaio, pelo tempo pré-estabelecido. Após esta etapa os corpos de prova foram retirados, imediatamente limpos, secos e armazenados.

A solução gerada foi diluída e alíquotas foram preparadas para análise espectrofotométrica conforme descrito anteriormente.

A partir das medidas de absorvâncias das soluções convertidas em mg Fe/ L, foi aplicada a mesma equação utilizada para determinação do Grau de Inibição conforme FIGURA 4.4, tomando como referência 0,0% de adição de inibidor para cálculo do mesmo.

A determinação da quantidade de ferro liberada será feita pela metodologia da comparação a um padrão.

- Volume da solução corrosiva = 15 mL (em tubo de ensaio de 13 mm diâmetro x 100 mm)
- Tempo de ensaio = 10 minutos;
- Temperatura = 25 °C;

- Faixa de concentração de inibidores = 0,2-1,0%;
- Concentrações do meio corrosivo = HCl 2 mol/ L.



FIGURA 4.6 - Fotos dos ensaios de corrosão em tempo real.

## 4.5 Ensaio por gravimetria

### 4.5.1 Análise de perda de massa em tempo real

Foram determinadas as massas dos corpos de provas utilizados para os testes para determinação do Fe (por colorimetria), antes e após o tempo de imersão, considerando-se as diferentes concentrações dos inibidores da corrosão (0 – 0,2 – 0,4 – 0,8 - e 1,0% em temperaturas ambiente). Este método gravimétrico foi realizado baseado na norma ASTM G31-04.<sup>7</sup>

1. Preparar e proceder os testes de corrosão conforme descrito na Seção 4.4 – Ensaio por Colorimetria;
2. Executar a limpeza apropriada dos corpos de prova seguindo as seguintes etapas: imergir primeiramente com etanol e depois com acetona e finalmente secar com papel absorvente;
3. Quantificar a massa do corpo de prova em balança analítica;
4. Utilizar a equação conforme Seção 4.4.

## 5 RESULTADOS

Os resultados e discussões da avaliação das propriedades inibidoras da corrosão em banho de limpeza ácida (HCl) foram apresentados considerando a utilização das diferentes aminas propostas AMP-95, TEA e o BZT (como padrão de química já utilizada nesta indústria). A partir desta avaliação obteve-se os resultados finais a serem avaliados.

Também foi feita a adequação das condições de testes e parâmetros que incluem: concentração do ácido, taxa de tratamento do inibidor da corrosão, tempo de corrosão e diluições para o teste colorimétrico. Foi feita a avaliação comparativa considerando as variáveis dos testes e metodologias.

A avaliação final dos resultados foi feita utilizando o programa computacional Microsoft Excel e/ ou JMP (versão 11 pro da *SAS Institute Inc.*). JMP é um programa largamente utilizado no departamento de pesquisa e desenvolvimento da empresa *The Dow Chemical Company* no planejamento de experimentos, avaliação e tratamento de dados obtidos em processos experimentais e avaliação crítica de resultados, usando o teste Tukey que é a análise estatística de resultados, conhecido como análise da diferença honestamente significativa - HSD. Este teste permite estabelecer a diferença mínima significativa, ou seja, a menor diferença de médias de amostras que deve ser tomada como estatisticamente significante, em determinado nível de confiança, com a avaliação das eficiências médias num intervalo de confiança de 95%.<sup>24;25</sup> O uso dessa ferramenta, possibilitou a avaliação das diferenças significativas entre os resultados obtidos nos ensaios realizados com os diferentes inibidores de corrosão propostos.



Tabela 5.1 - Resultados dos experimentos gravimétricos e colorimétricos com os inibidores de corrosão e taxas de tratamento propostas.

		Medidas do Corpo de Prova							Experimentos por Gravimetria				Experimentos por Colorimetria				
		C <sub>in</sub> /%	CP	C <sub>in</sub> /%	h/cm	b/cm	e/cm	D/cm	Mi/g	Mf/g	Δm	Taxa de Inibição	Abs	mg Fe/L	Real	Taxa de Inibição	Fator de diluição
1X	AMP	0	1	0	75,08	12,67	1,51	6,06	10,59134	10,57285	0,01849	0	660	3,35	6,7	0	100
		0,2	2	0,2	75,11	12,67	1,5	6,11	10,59741	10,58016	0,01725	6,7	672	3,41	3,41	49,10448	50
		0,4	3	0,4	75,09	12,73	1,51	6,18	10,61323	10,59611	0,01712	7,41	664	3,37	3,37	49,70149	50
		0,8	4	0,8	75,11	12,67	1,51	6,11	10,58263	10,57119	0,01144	38,13	440	2,23	2,23	66,71642	50
		1,0	5	1,0	75,14	12,65	1,5	6,1	10,50895	10,49285	0,0161	12,92	616	3,13	3,13	53,28358	50
	BZT	0	1	0	75,11	12,7	1,51	6	10,56395	10,54323	0,02072	0	414	2,11	4,22	0	100
		0,2	2	0,2	75,1	12,67	1,51	6	10,53309	10,53044	0,00265	87,21	104	0,53	0,53	87,44076	50
		0,4	3	0,4	75,07	12,67	1,5	6,04	10,53501	10,53323	0,00178	91,41	69	0,35	0,35	91,70616	50
		0,8	4	0,8	75,11	12,67	1,51	6,11	10,51713	10,51545	0,00168	91,89	60	0,3	0,3	92,891	50
		1,0	5	1,0	75,15	12,7	1,51	6,1	10,60400	10,60249	0,00151	92,71	51	0,26	0,26	93,83886	50
	TEA	0	1	0	75,04	12,67	1,48	6,04	10,51438	10,49295	0,02143	0	428	2,18	4,36	0	100
		0,2	2	0,2	75,08	12,64	1,52	6,03	10,55401	10,54073	0,01328	38,03	566	2,88	2,88	33,94495	50
		0,4	3	0,4	75,07	12,67	1,51	6,11	10,58005	10,5702	0,00985	54,04	388	1,97	1,97	54,81651	50
		0,8	4	0,8	75,15	12,69	1,52	6,03	10,60141	10,59347	0,00794	62,95	315	1,6	1,6	63,30275	50
		1,0	5	1,0	75,11	12,69	1,52	6,12	10,58093	10,57375	0,00718	66,49	281	1,43	1,43	67,20183	50
2X	AMP	0	1	0	75,09	12,64	1,52	5,98	10,59825	10,57799	0,02026	0	409	2,08	4,16	0	100
		0,2	2	0,2	75,09	12,69	1,51	6,14	10,59772	10,58173	0,01599	21,08	580	2,94	2,94	29,32692	50
		0,4	3	0,4	75,08	12,71	1,51	6,01	10,58299	10,56964	0,01335	34,11	534	2,71	2,71	34,85577	50
		0,8	4	0,8	75,09	12,71	1,49	5,98	10,55328	10,55047	0,00281	86,13	108	0,55	0,55	86,77885	50
		1,5	5	1,5	75,16	12,69	1,5	6,08	10,54061	10,52848	0,01213	40,13	483	2,45	2,45	41,10577	50
	BZT	0	1	0	75,04	12,65	1,49	6,02	10,49732	10,47226	0,02506	0	489	2,49	4,98	0	100
		0,2	2	0,2	75,11	12,63	1,51	6,12	10,57053	10,56616	0,00437	82,56	184	0,93	0,93	81,3253	50
		0,4	3	0,4	75,05	12,68	1,48	6,08	10,52132	10,51849	0,00283	88,71	107	0,54	0,54	89,15663	50
		0,8	4	0,8	75,08	12,68	1,5	6,03	10,54422	10,54239	0,00183	92,69	68	0,35	0,35	92,97189	50
		1,0	5	1,0	75,08	12,67	1,5	6,05	10,55261	10,55077	0,00184	92,66	65	0,33	0,33	93,37349	50
	TEA	0	1	0	75,04	12,67	1,48	6,04	10,51438	10,49295	0,02143	0	428	2,18	4,36	0	100
		0,2	2	0,2	75,09	12,65	1,51	1,51	10,57751	10,56298	0,01453	32,2	569	2,89	2,89	33,7156	50
		0,4	3	0,4	75,05	12,66	1,49	1,49	10,53026	10,51903	0,01123	47,6	427	2,17	2,17	50,22936	50
		0,8	4	0,8	75,1	12,67	1,5	1,5	10,56294	10,55519	0,00775	63,83	297	1,51	1,51	65,36697	50
		1,0	5	1,0	75,15	12,68	1,51	1,52	10,59985	10,59323	0,00662	69,11	251	1,27	1,27	70,87156	50
3X	AMP	0	1	0	75,07	12,66	1,52	6,08	10,51334	10,50146	0,01188	0	231	1,17	2,34	0	100
		0,2	2	0,2	75,08	12,68	1,49	6,15	10,50135	10,49601	0,00534	55,05	211	1,07	1,07	54,2735	50
		0,4	3	0,4	75,07	12,64	1,47	6	10,44716	10,44524	0,00192	83,84	78	0,4	0,4	82,90598	50
		0,8	4	0,8	75,04	12,69	1,5	6,07	10,52302	10,51908	0,00394	66,83	150	0,76	0,76	67,52137	50
		1,5	5	1,5	75,08	12,67	1,51	6,08	10,55647	10,54735	0,00912	23,23	356	1,81	1,81	22,64957	50
	BZT	0	1	0	75,04	12,65	1,49	6,02	10,49732	10,47226	0,02506	0	489	2,49	4,98	0	100
		0,2	2	0,2	75,07	12,67	1,49	6,07	10,5236	10,51925	0,00435	82,64	174	0,88	0,88	82,32932	50
		0,4	3	0,4	75,08	12,57	1,5	6,09	10,39645	10,39426	0,00219	91,27	90	0,46	0,46	90,76305	50
		0,8	4	0,8	75,07	12,58	1,5	6,07	10,46564	10,46368	0,00196	92,18	70	0,36	0,36	92,77108	50
		1,0	5	1,0	75,06	12,63	1,5	6,13	10,53780	10,53633	0,00147	94,13	49	0,25	0,25	94,97992	50
	TEA	0	1	0	75,04	12,65	1,49	6,02	10,49732	10,47226	0,02506	0	489	2,49	4,98	0	100
		0,2	2	0,2	75,02	12,68	1,48	6,01	10,57311	10,56065	0,01246	50,28	488	2,48	2,48	50,2008	50
		0,4	3	0,4	75,11	12,7	1,51	6,03	10,57804	10,56761	0,01043	58,38	401	2,04	2,04	59,03614	50
		0,8	4	0,8	75,09	12,68	1,52	6,04	10,59302	10,58406	0,00896	64,24	345	1,75	1,75	64,85944	50
		1,0	5	1,0	75,08	12,68	1,5	6,09	10,57773	10,57081	0,00692	72,38	252	1,28	1,28	74,29719	50

## 5.1 Resultados por Tipo e Percentual de Inibidor pelo Método

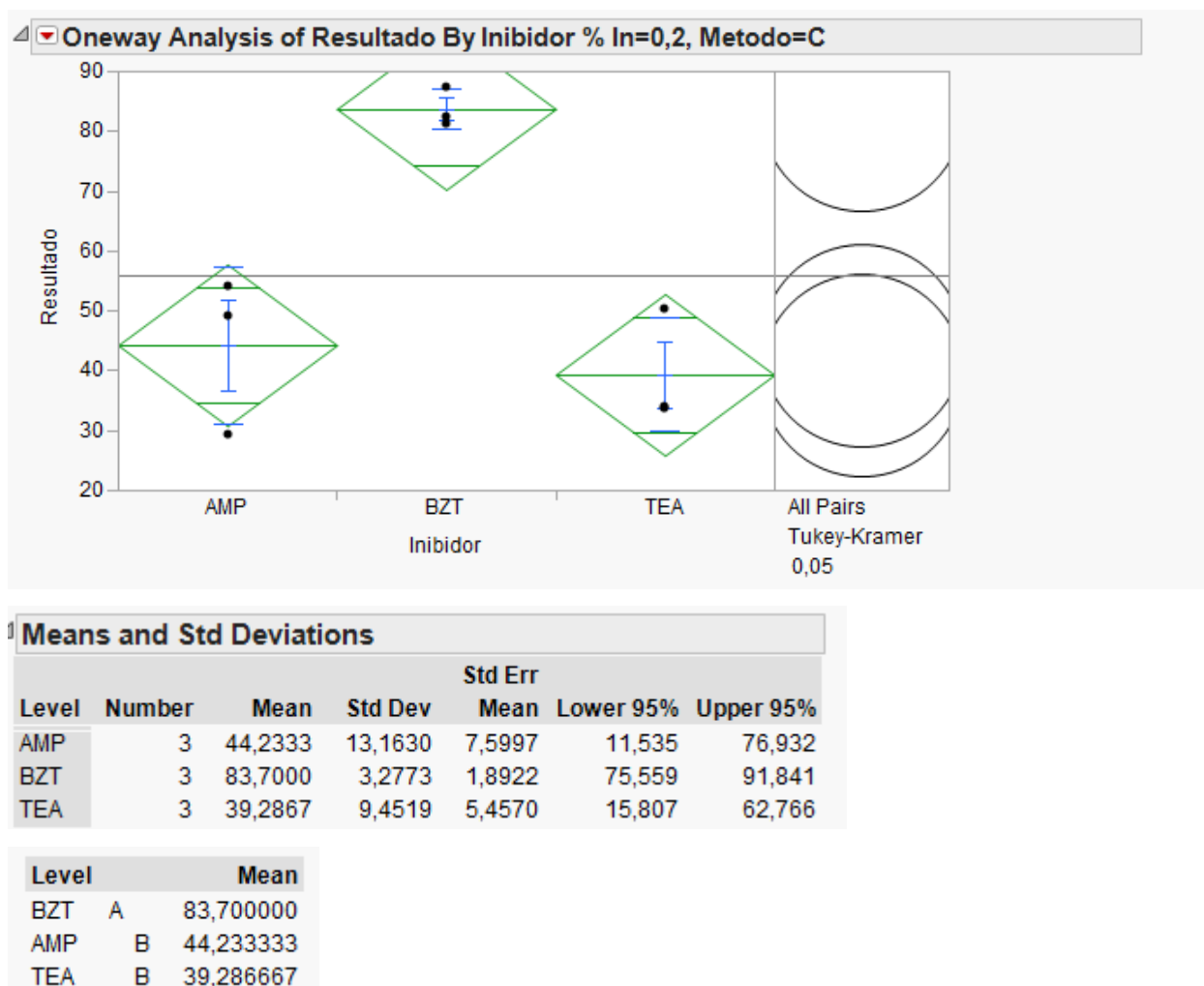
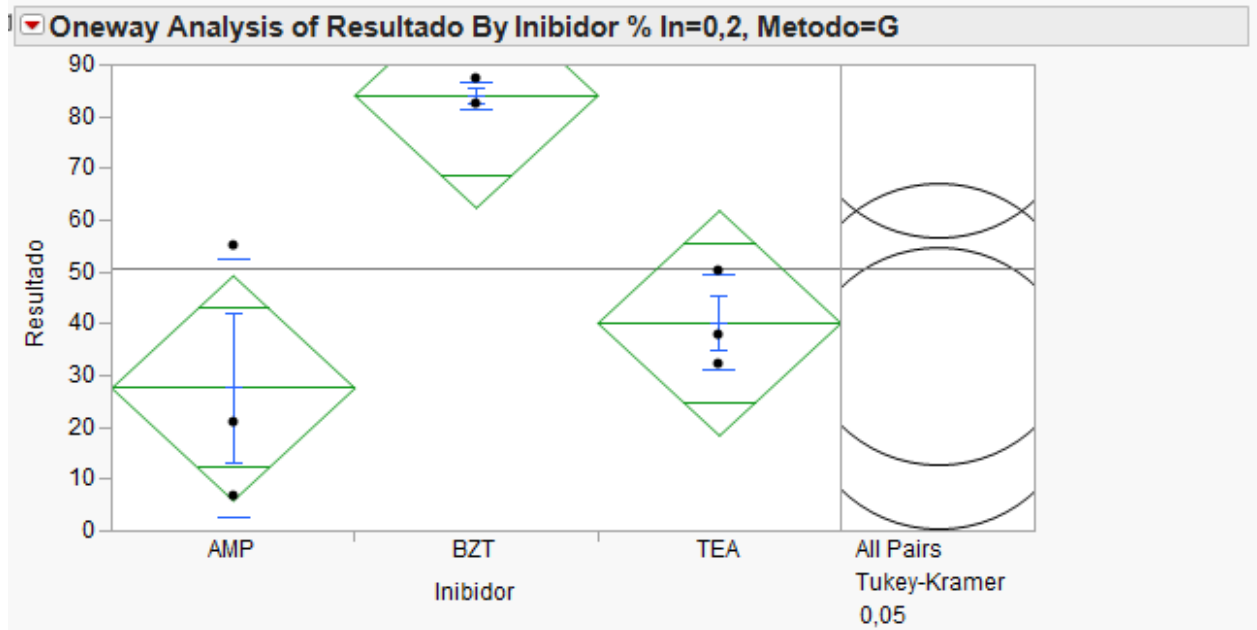


FIGURA 5.1 - Análises para 0,2% de Inibidor da corrosão pelo método colorimétrico.

A FIGURA 5.1 mostra que na concentração de 0,2% de inibidor da corrosão, existe diferença significativa para o BZT. Havendo a formação de dois grupos estatísticos. O desvio padrão para todos é elevado, mas aceitável, no contexto.



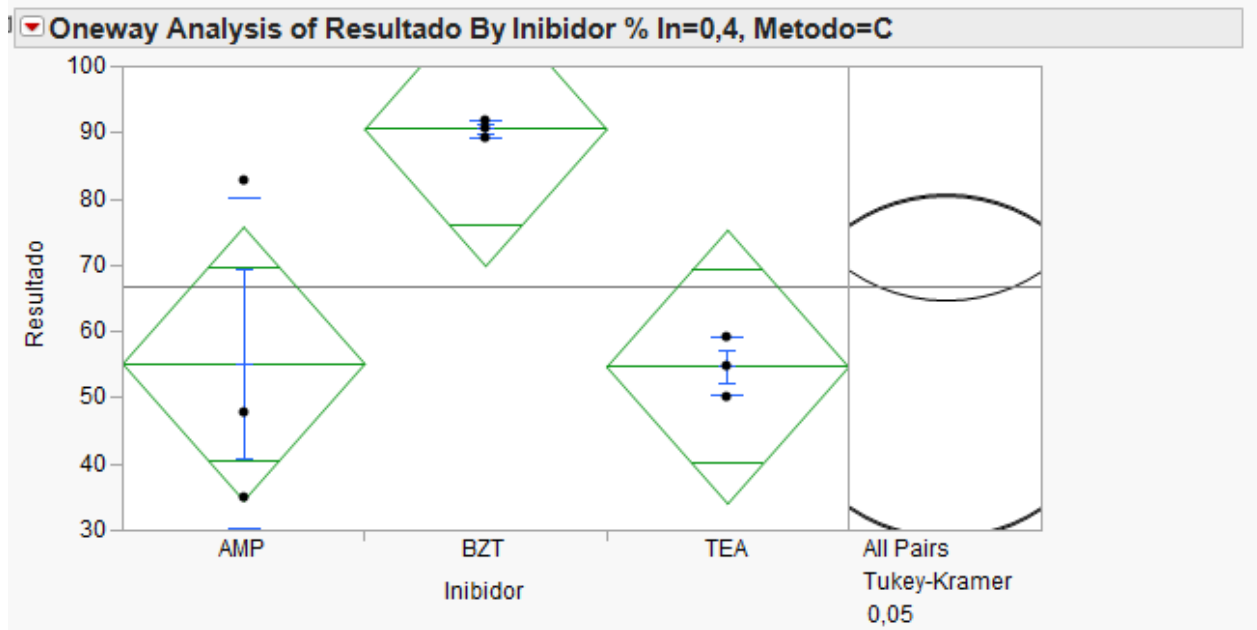
**Means and Std Deviations**

Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
AMP	3	27,6100	24,8276	14,334	-34,07	89,285
BZT	3	84,1367	2,6619	1,537	77,52	90,749
TEA	3	40,1700	9,2280	5,328	17,25	63,094

Level	Mean
BZT A	84,136667
TEA B	40,170000
AMP B	27,610000

FIGURA 5.2 - Análises para 0,2% de Inibidor da corrosão pelo método gravimétrico.

A FIGURA 5.2 mostra que na concentração de 0,2% de inibidor da corrosão, existe apenas diferença significativa para o BZT. Havendo a formação de dois grupos estatísticos. Apresentando elevado desvio padrão para todos, com maior evidência para o AMP-95.



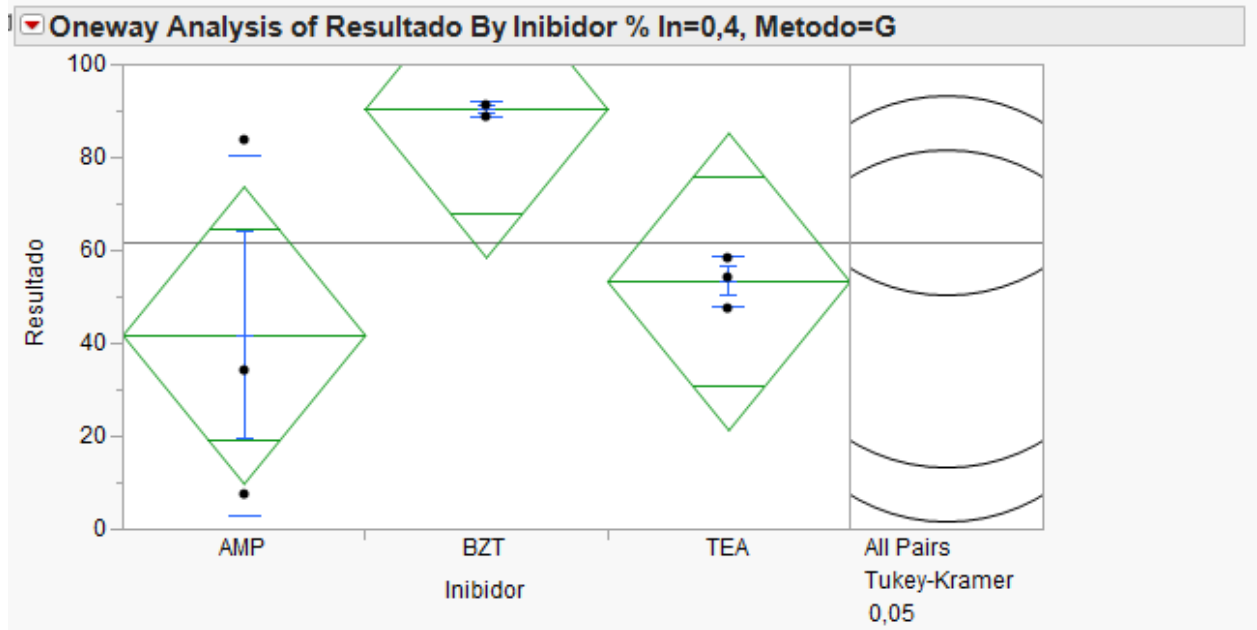
**Means and Std Deviations**

Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
AMP	3	55,1567	24,8777	14,363	-6,64	116,96
BZT	3	90,5433	1,2887	0,744	87,34	93,74
TEA	3	54,6967	4,4063	2,544	43,75	65,64

Level	Mean
BZT A	90,543333
AMP A	55,156667
TEA A	54,696667

FIGURA 5.3 - Análises para 0,4% de Inibidor da corrosão pelo método colorimétrico.

A FIGURA 5.3 mostra que na concentração de 0,4% de inibidor da corrosão, houve formação de apenas um grupo estatístico, atribuído à elevada variação dos resultados da triplicata do AMP-95. Apresentando elevado desvio padrão para todos, com maior evidência para o AMP-95.



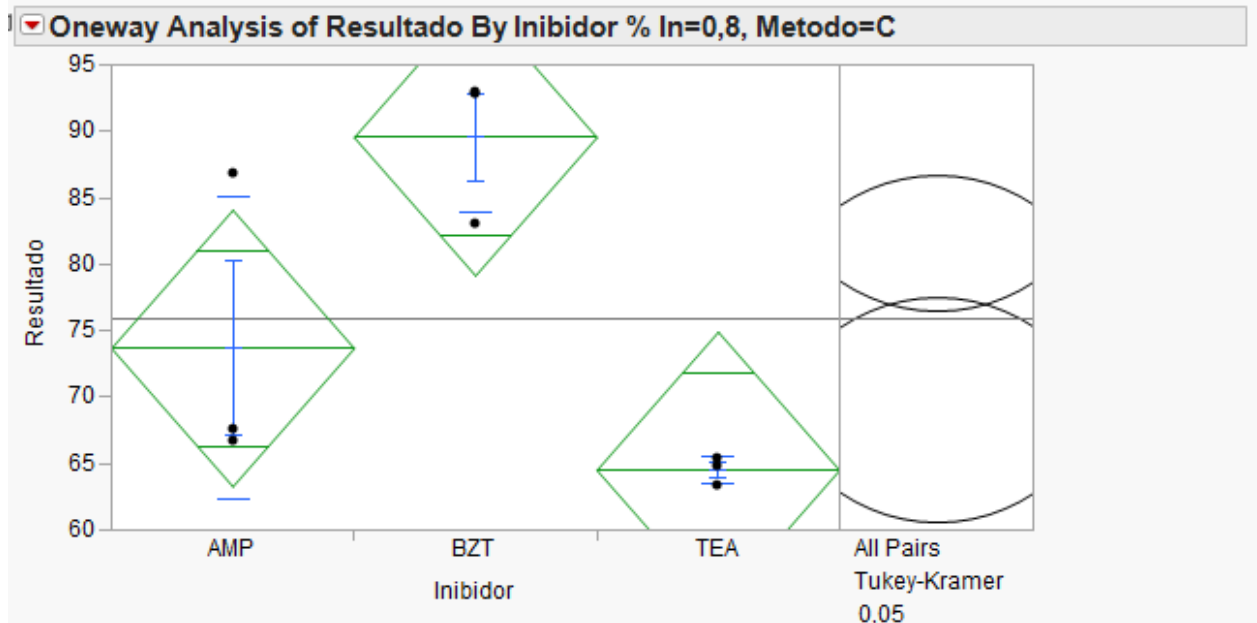
**Means and Std Deviations**

Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
AMP	3	41,7867	38,7890	22,395	-54,57	138,14
BZT	3	90,4633	1,5200	0,878	86,69	94,24
TEA	3	53,3400	5,4240	3,132	39,87	66,81

Level	Mean
BZT A	90,463333
TEA A	53,340000
AMP A	41,786667

FIGURA 5.4 - Análises para 0,4% de Inibidor da corrosão pelo método gravimétrico.

A FIGURA 5.4 mostra que na concentração de 0,4% de inibidor da corrosão, havendo a formação de apenas um grupo estatístico, atribuído à elevada variação dos resultados da triplicata do AMP-95. Elevado desvio padrão para todos, mas com maior evidência para o AMP-95.



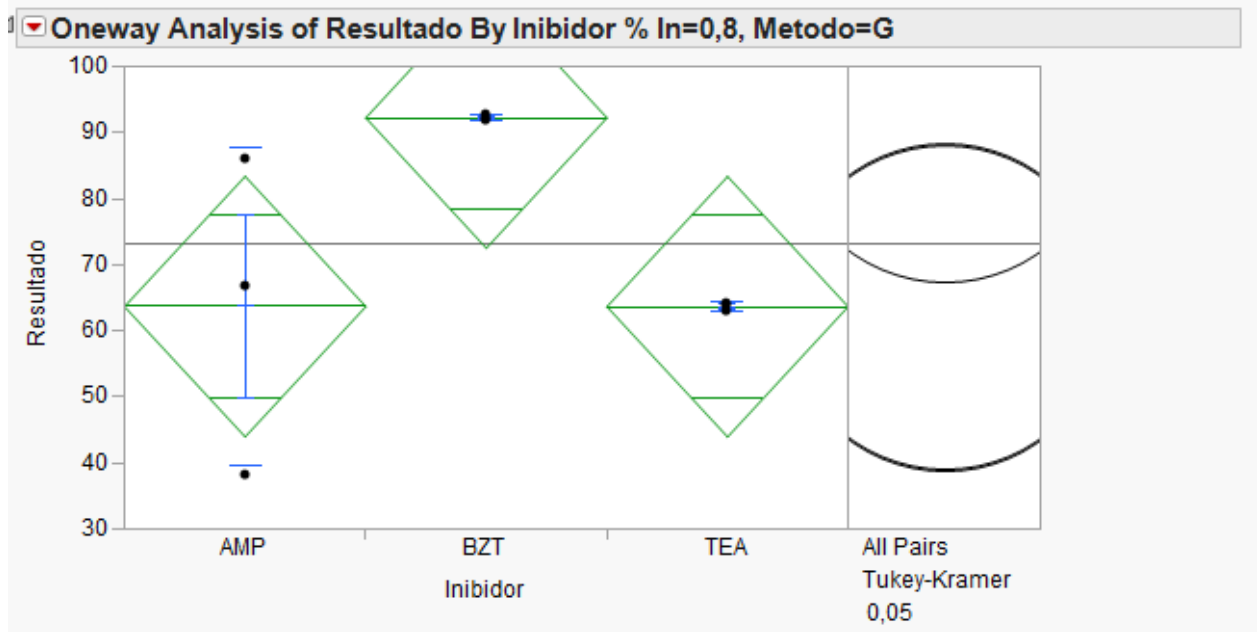
#### Means and Std Deviations

Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
AMP	3	73,6733	11,3578	6,5574	45,459	101,89
BZT	3	89,5433	5,6930	3,2868	75,401	103,69
TEA	3	64,5100	1,0785	0,6227	61,831	67,19

Level		Mean
BZT	A	89,543333
AMP	A B	73,673333
TEA	B	64,510000

FIGURA 5.5 - Análises para 0,8% de Inibidor da corrosão pelo método colorimétrico.

A FIGURA 5.5 mostra que na concentração de 0,8% de inibidor da corrosão, havendo a formação de dois grupos estatísticos, atribuído a elevada variação dos resultados da triplicata apresentadas com o uso de AMP-95.



**Means and Std Deviations**

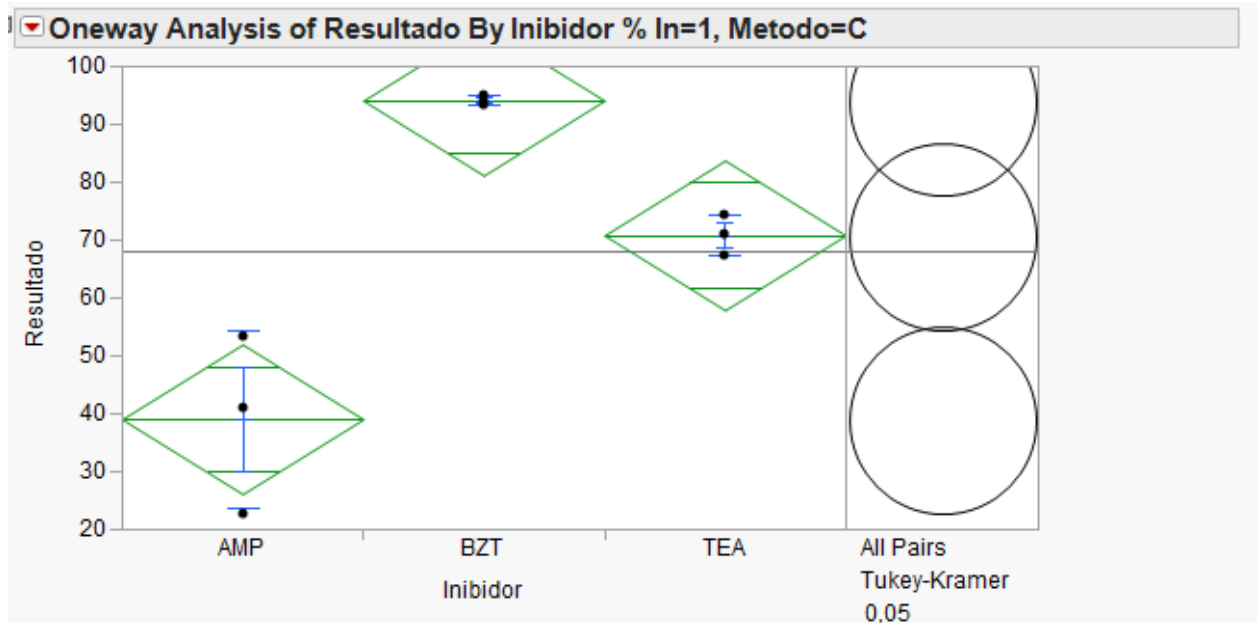
Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
AMP	3	63,6967	24,1529	13,945	3,697	123,70
BZT	3	92,2533	0,4050	0,234	91,247	93,26
TEA	3	63,6733	0,6591	0,381	62,036	65,31

Level	Mean
BZT A	92,253333
AMP A	63,696667
TEA A	63,673333

FIGURA 5.6 - Análises para 0,8% de Inibidor da corrosão pelo método gravimétrico.

A FIGURA 5.6 mostra que na concentração de 0,8% de inibidor da corrosão, havendo a formação de apenas um grupo estatístico considerado, contudo com um menor desvio padrão do BZT no contexto.



2 Means and Std Deviations

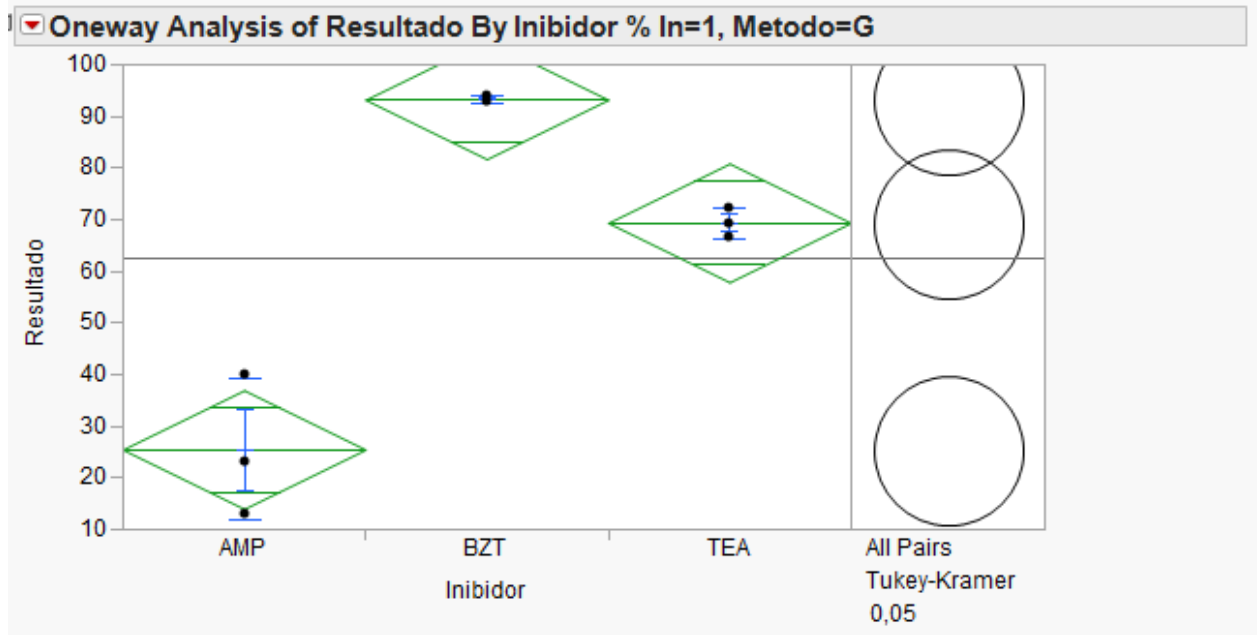
Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
AMP	3	39,0133	15,4223	8,9040	0,702	77,324
BZT	3	94,0633	0,8279	0,4780	92,007	96,120
TEA	3	70,7900	3,5507	2,0500	61,970	79,610

Level	Mean
BZT A	94,063333
TEA B	70,790000
AMP C	39,013333

FIGURA 5.7 - Análises para 1,0% de Inibidor da corrosão pelo método colorimétrico.

A FIGURA 5.7 mostra que para concentração de 1,0% de inibidor da corrosão houve a formação de três grupos estatísticos, com maior diferenciação entre os tipos de inibidores, assim como menor desvio padrão para o BZT.





#### Means and Std Deviations

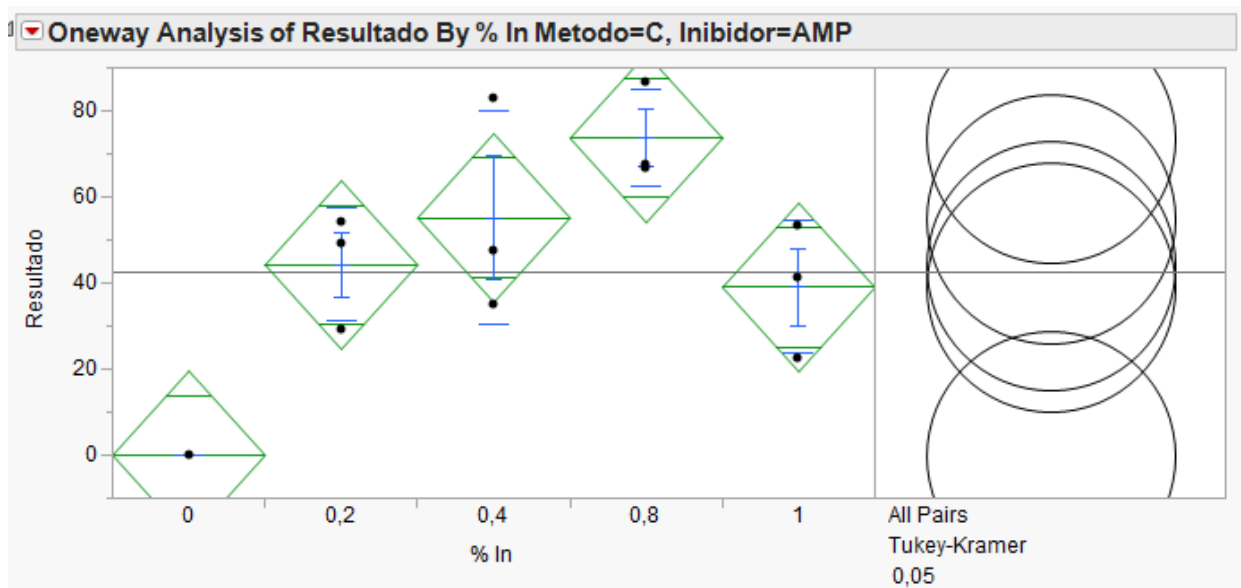
Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
AMP	3	25,4267	13,7374	7,9313	-8,70	59,552
BZT	3	93,1667	0,8346	0,4819	91,09	95,240
TEA	3	69,3267	2,9510	1,7037	62,00	76,657

Level	Mean
BZT A	93,166667
TEA B	69,326667
AMP C	25,426667

FIGURA 5.8 - Análises para 1,0% de Inibidor da corrosão pelo método gravimétrico.

A FIGURA 5.8 mostra que pra concentração de 1,0% de inibidor da corrosão, houve a formação de três grupos estatísticos, com maior diferenciação entre os tipos de inibidores, assim como menor desvio padrão para o BZT, seguindo resultados similares à avaliação anterior.

## 5.2 - Análise do Método por Inibidor e Percentual

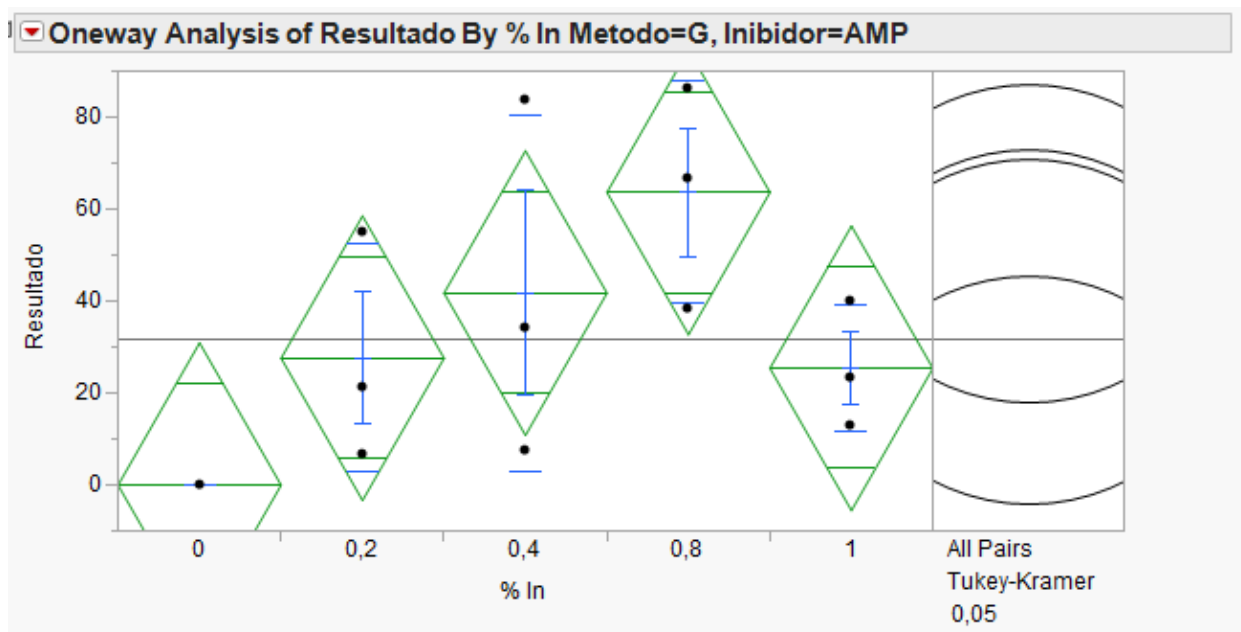


Means and Std Deviations						
Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
0	3	0,0000	0,0000	0,000	0,00	0,00
0,2	3	44,2333	13,1630	7,600	11,53	76,93
0,4	3	55,1567	24,8777	14,363	-6,64	116,96
0,8	3	73,6733	11,3578	6,557	45,46	101,89
1	3	39,0133	15,4223	8,904	0,70	77,32

Level		Mean
0,8	A	73,673333
0,4	A	55,156667
0,2	A	44,233333
1	A B	39,013333
0	B	0,000000

FIGURA 5.9 - Análise do Método por Inibidor e diferentes percentuais para o AMP-95 pelo Método Colorimétrico.

A FIGURA 5.9 mostra que a formação de dois grupos, não havendo diferença estatística entre as dosagens e desconsiderando zero de taxa de tratamento. Nota-se que na concentração de 0,8% de inibidor alcançou o melhor desempenho na média para AMP-95.



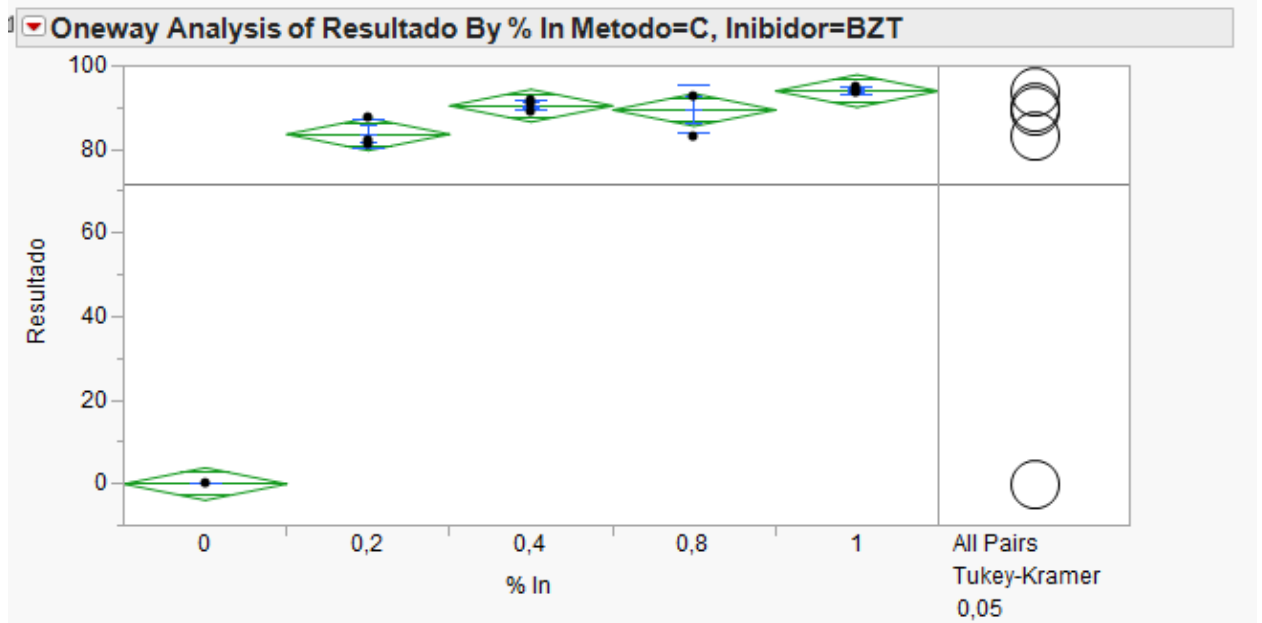
Means and Std Deviations

Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
0	3	0,0000	0,0000	0,000	0,00	0,00
0,2	3	27,6100	24,8276	14,334	-34,07	89,29
0,4	3	41,7867	38,7890	22,395	-54,57	138,14
0,8	3	63,6967	24,1529	13,945	3,70	123,70
1	3	25,4267	13,7374	7,931	-8,70	59,55

Level	Mean
0,8	A 63,696667
0,4	A 41,786667
0,2	A 27,610000
1	A 25,426667
0	A 0,000000

FIGURA 5.10 - Análise do Método por Inibidor e diferentes percentuais para AMP-95 pelo Método Gravimétrico.

A FIGURA 5.10 mostra a formação de apenas um grupo estatístico, não havendo diferença entre as dosagens e desconsiderando zero de taxa de tratamento. Nota-se que na concentração de 0,8% de inibidor repetiu-se a obtenção de um melhor desempenho na média de AMP-95, semelhante aos resultados obtidos pelo método colorimétrico visto acima.



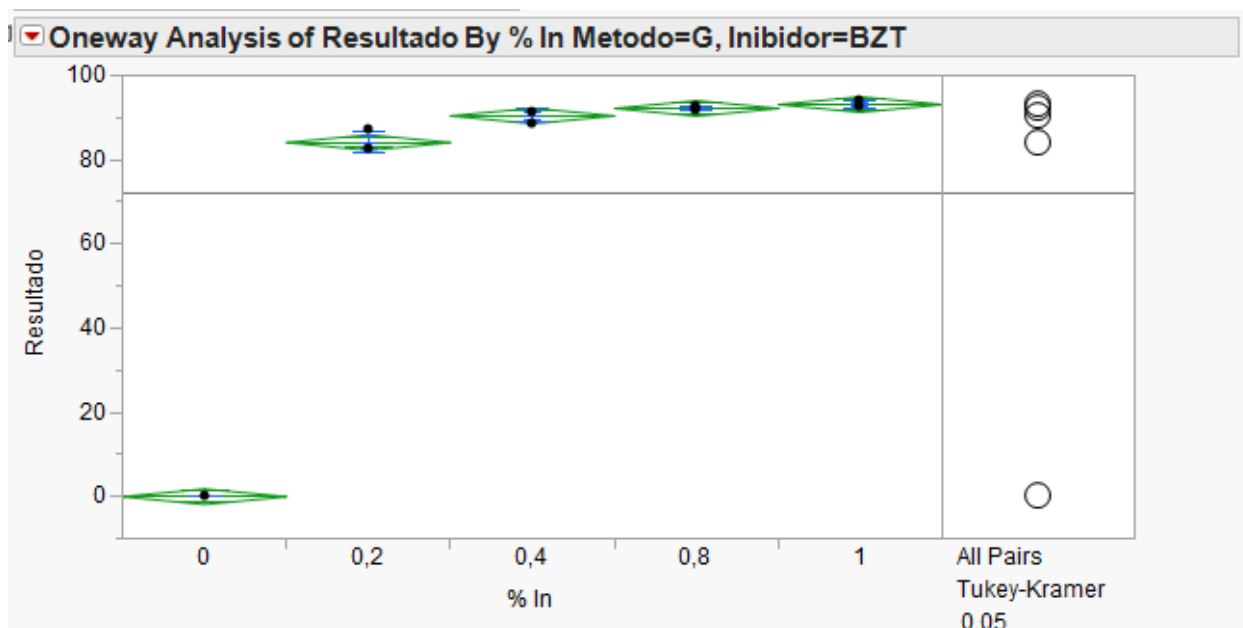
#### Means and Std Deviations

Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
0	3	0,0000	0,00000	0,0000	0,000	0,00
0,2	3	83,7000	3,27730	1,8922	75,559	91,84
0,4	3	90,5433	1,28873	0,7441	87,342	93,74
0,8	3	89,5433	5,69299	3,2868	75,401	103,69
1	3	94,0633	0,82791	0,4780	92,007	96,12

Level	Mean	
1	A	94,063333
0,4	A B	90,543333
0,8	A B	89,543333
0,2	B	83,700000
0	C	0,000000

FIGURA 5.11 - Análise do Método por Inibidor e diferentes percentuais para BZT pelo Método Colorimétrico.

A FIGURA 5.11 mostra que a formação de três grupos estatísticos, havendo diferença significativa entre 0,2% e 1%, e não havendo tal diferença para as dosagens 0,4 e 0,8%, desconsiderando zero de taxa de tratamento. Nota-se que na concentração de 1,0% de inibidor foi onde obteve-se o melhor desempenho na média do BZT.



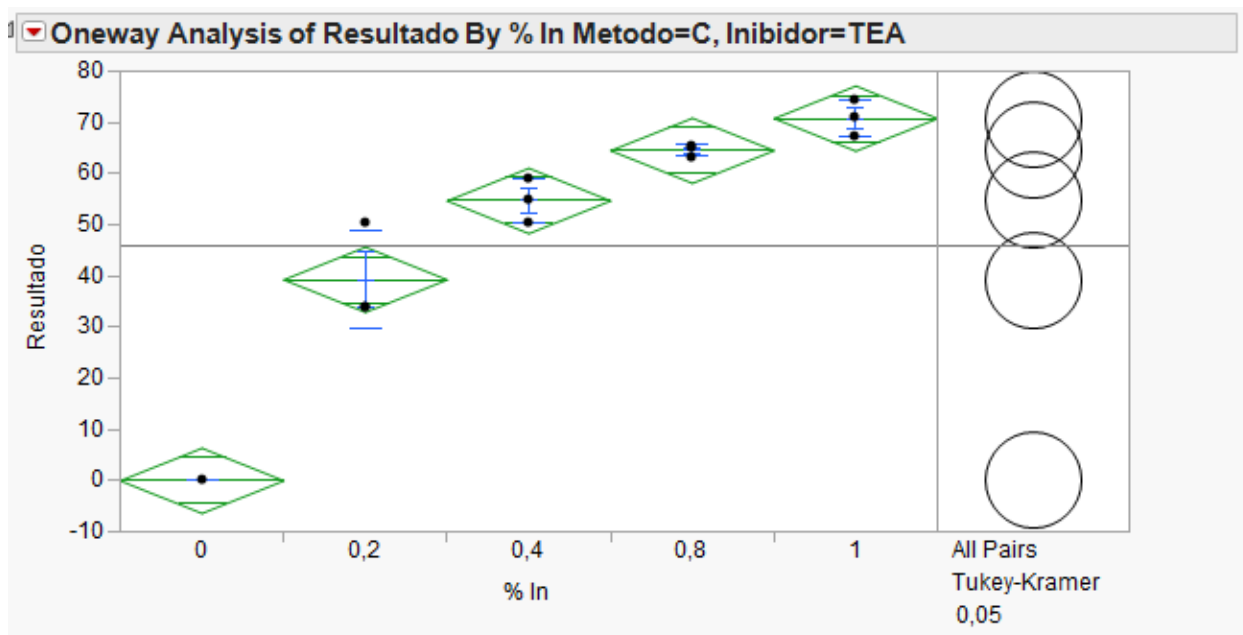
### Means and Std Deviations

Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
0	3	0,0000	0,00000	0,0000	0,000	0,000
0,2	3	84,1367	2,66189	1,5368	77,524	90,749
0,4	3	90,4633	1,52004	0,8776	86,687	94,239
0,8	3	92,2533	0,40501	0,2338	91,247	93,259
1	3	93,1667	0,83465	0,4819	91,093	95,240

Level		Mean
1	A	93,166667
0,8	A	92,253333
0,4	A	90,463333
0,2	B	84,136667
0	C	0,000000

FIGURA 5.12 - Análise do Método por Inibidor e diferentes percentuais para BZT pelo Método Gravimétrico.

A FIGURA 5.12 mostra que a formação de três grupos estatísticos, havendo diferença estatística entre da 0,2% e as demais dosagens, não havendo tal diferença para as dosagens 0,4 – 0,8% e 1,0%, desconsiderando zero de taxa de tratamento, onde tiveram desempenhos semelhantes e ficaram dentro do mesmo grupo estatístico, não havendo diferenciação estatística entre os mesmos.



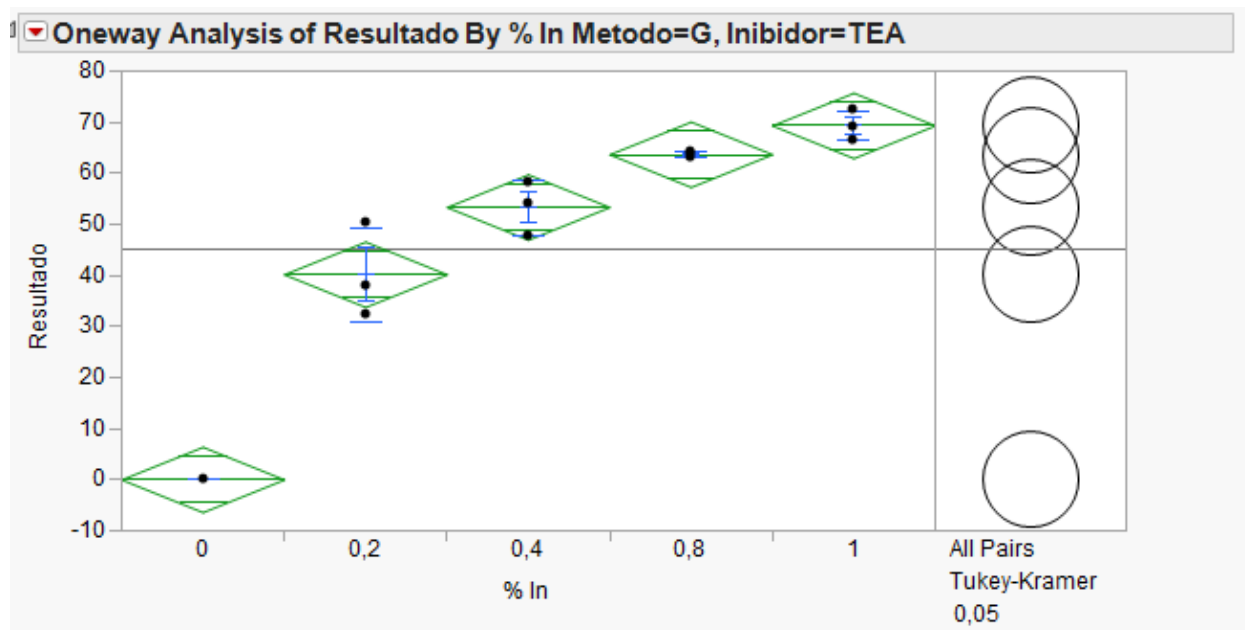
**Means and Std Deviations**

Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
0	3	0,0000	0,00000	0,0000	0,000	0,000
0,2	3	39,2867	9,45186	5,4570	15,807	62,766
0,4	3	54,6967	4,40629	2,5440	43,751	65,643
0,8	3	64,5100	1,07847	0,6227	61,831	67,189
1	3	70,7900	3,55068	2,0500	61,970	79,610

Level	Mean
1 A	70,790000
0,8 A B	64,510000
0,4 B	54,696667
0,2 C	39,286667
0 D	0,000000

FIGURA 5.13 - Análise do Método por Inibidor e diferentes percentuais para BZT pelo Método Colorimétrico.

A FIGURA 5.13 mostra a formação de três grupos estatísticos, havendo diferença entre da 0,2 e 0,4% e as demais dosagens, não havendo tal diferença para as dosagens 0,8 e 1,0%, desconsiderando zero de taxa de tratamento, onde tiveram desempenhos semelhantes e ficaram dentro do mesmo grupo estatístico.



Means and Std Deviations

Level	Number	Mean	Std Dev	Std Err		
				Mean	Lower 95%	Upper 95%
0	3	0,0000	0,00000	0,0000	0,000	0,000
0,2	3	40,1700	9,22802	5,3278	17,246	63,094
0,4	3	53,3400	5,42398	3,1315	39,866	66,814
0,8	3	63,6733	0,65912	0,3805	62,036	65,311
1	3	69,3267	2,95097	1,7037	61,996	76,657

Level		Mean
1	A	69,326667
0,8	A B	63,673333
0,4	B C	53,340000
0,2	C	40,170000
0	D	0,000000

FIGURA 5.14 - Análise do Método por Inibidor e diferentes percentuais para BZT pelo Método Gravimétrico.

A FIGURA 5.14 mostra a formação de três grupos estatísticos, havendo diferença estatística entre as dosagens de 0,2 e 0,4% e as demais dosagens, 0,4 e 0,8 e demais dosagens 0,8 e 1,0% e demais dosagens, desconsiderando zero de taxa de tratamento. De forma crescente na adição destes inibidores ocorre a intersecção entre os grupos. Havendo diferenças estatísticas consideráveis fora de cada uma das intersecções.

### 5.3 Análises via Gráficos do Excel

#### 5.3.1 Média dos resultados da AMP-95 por gravimetria (Grav) e colorimetria (Color)

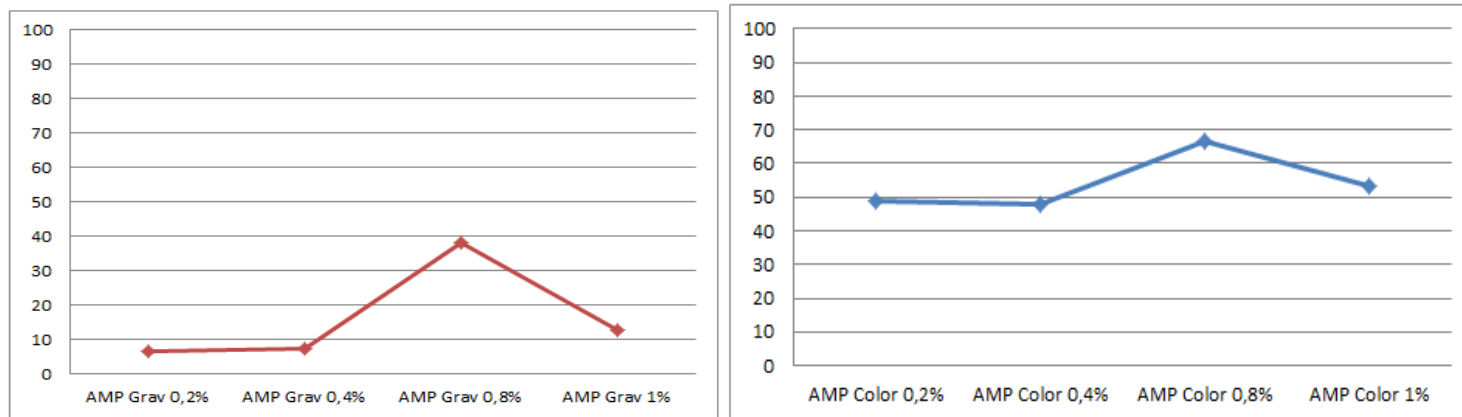


FIGURA 5.15 - Gráfico dos resultados da médias das triplicatas para análises de corrosão gravimétrica e colorimétrica com AMP-95.

A FIGURA 5.15 mostra o perfil das triplicatas das corrosões de forma que é possível verificar um menor desvio entre as diferentes porcentagens para a metodologia colorimétrica (à esquerda).



### 5.3.2 Média dos resultados do BZT por gravimetria (Grav) e colorimetria (Color)

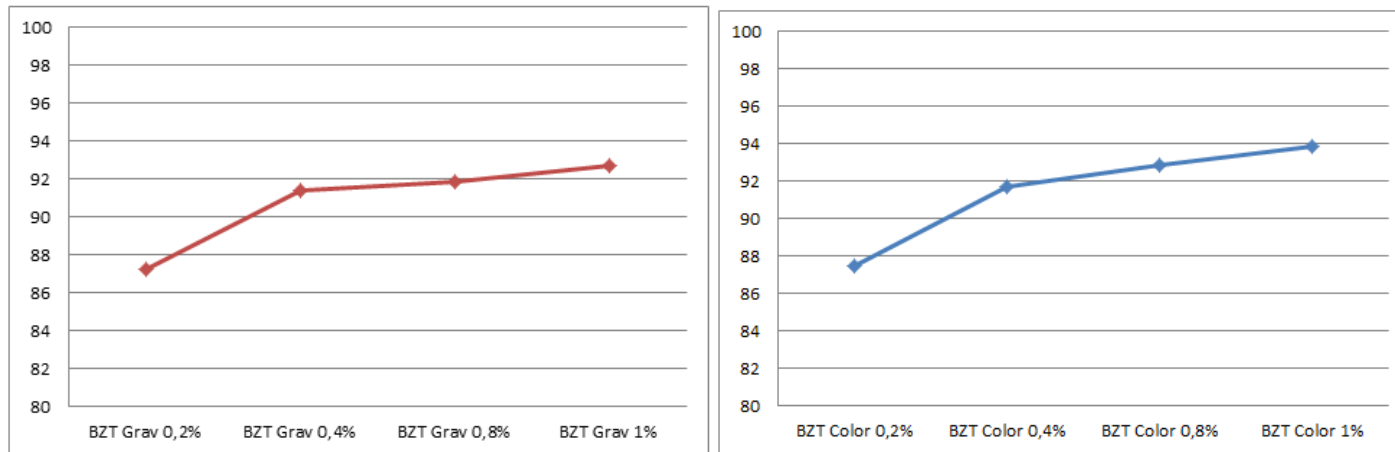


FIGURA 5.16 - Gráficos dos resultados das médias das triplicatas para análises de corrosão gravimétrica e colorimétrica com BZT.

A FIGURA 5.16 mostra o perfil das triplicatas das corrosões de forma que é possível verificar um perfil similar para ambas as metodologias aplicadas.

### 5.3.3 Média dos resultados da TEA por gravimetria (Grav) e colorimetria (Color)

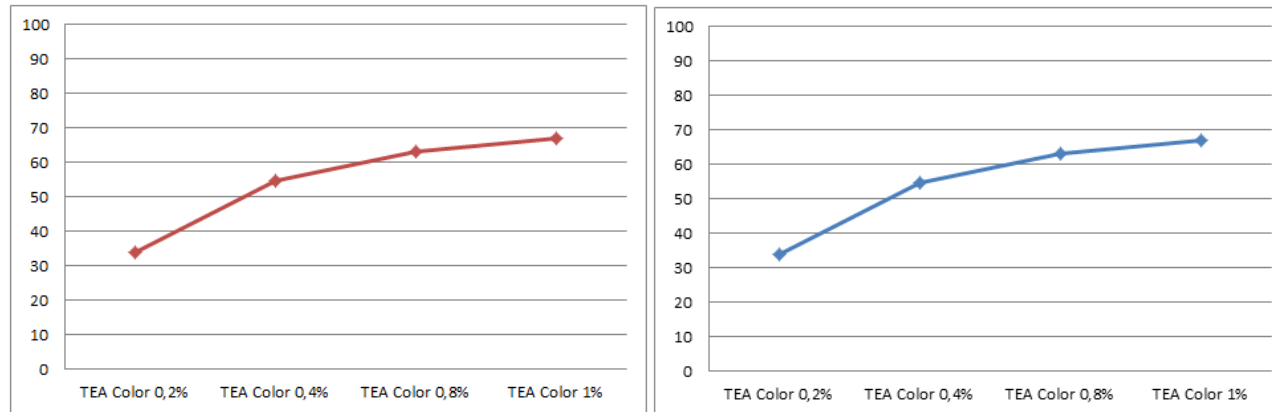


FIGURA 5.17 - Gráficos dos resultados da média das triplicatas para análises de corrosão gravimétrica e colorimétrica com TEA.

A FIGURA 5.17 mostra o perfil das triplicatas das corrosões de forma que é possível verificar um perfil similar para ambas as metodologias aplicadas.

### 5.3.4 Comparativo entre os inibidores AMP-95 – BZT – TEA por gravimetria (Grav)

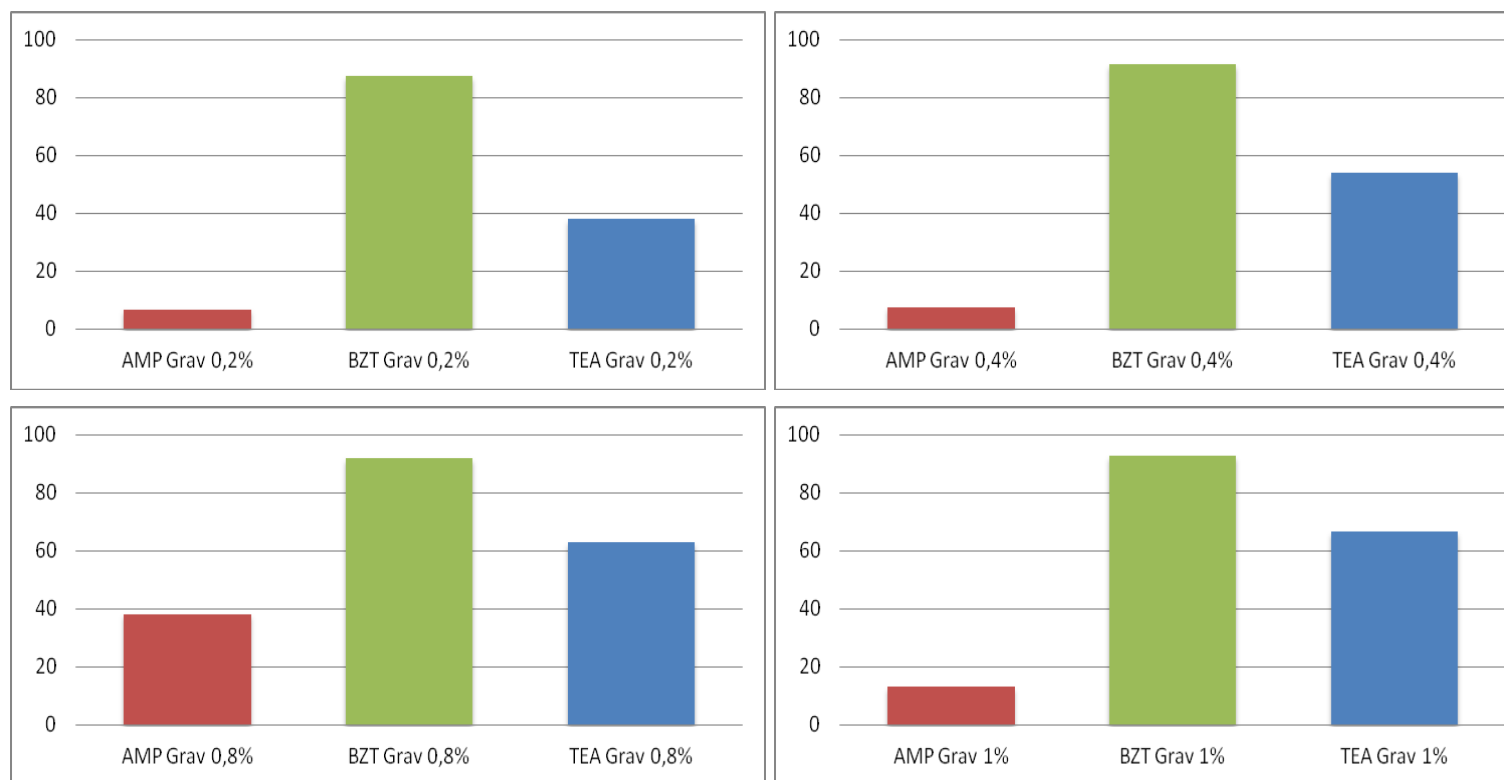


FIGURA 5.18 - Gráficos dos resultados das triplicatas para análises de corrosão gravimétrica entre os diferentes inibidores e porcentagens.

A FIGURA 5.18 mostra maior oscilação e um menor desempenho para AMP-95, onde houve uma elevação do desempenho em 0,8% e uma queda para 1% de AMP-95. Com relação à TEA e o BZT é possível observar uma maior

linearidade nos resultados e uma crescente do desempenho conforme elevação da porcentagem, com melhor desempenho observado para o BZT.

### 5.3.5 Comparativo entre os inibidores AMP-95 – BZT – TEA por colorimetria (Color)

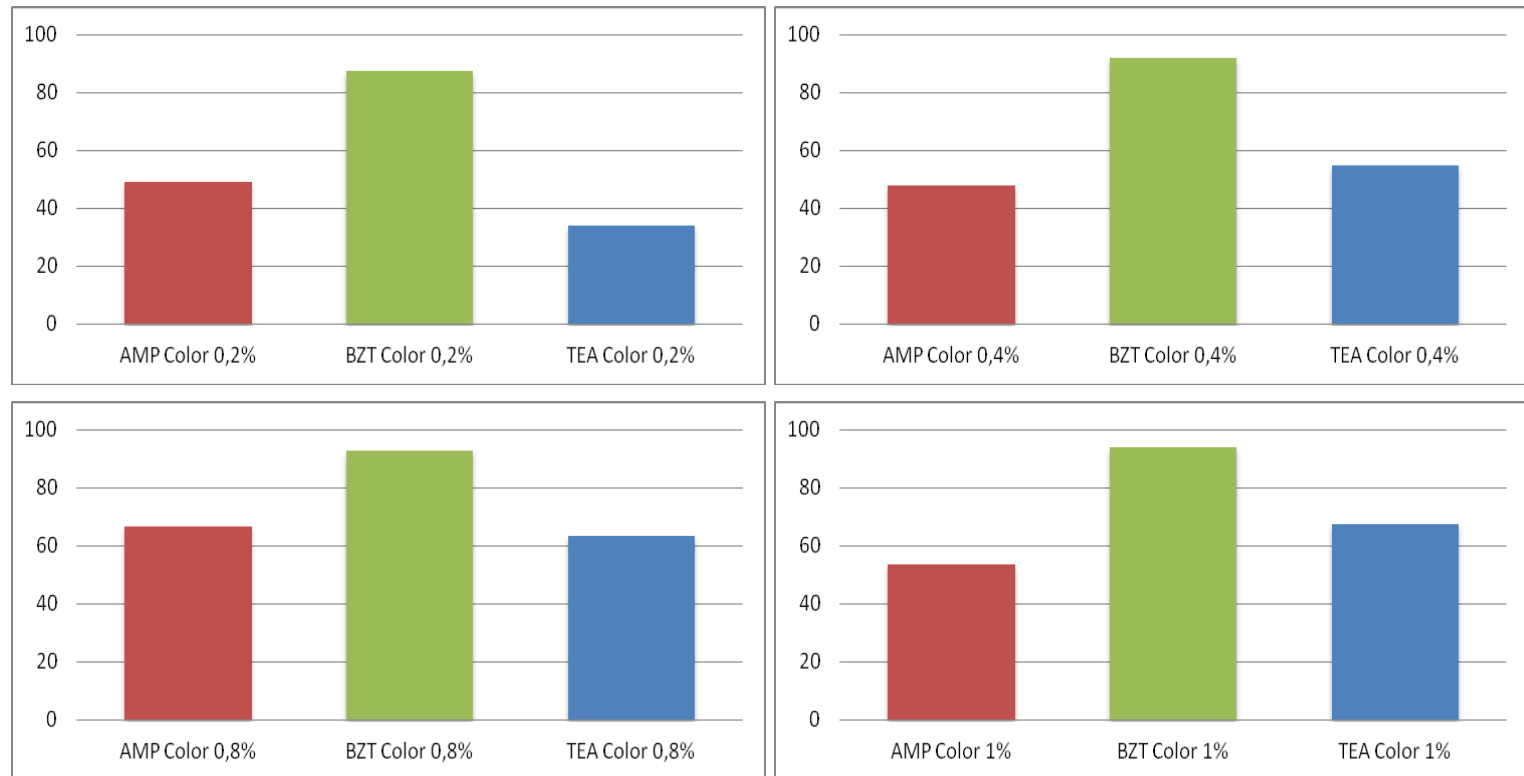


FIGURA 5.19 - Gráficos dos resultados das triplicatas para análises de corrosão colorimétrica entre os diferentes inibidores e porcentagens.

A FIGURA 5.19 mostra menor linearidade para os resultados com AMP-95, contudo não na mesma proporção que foi observado para a metodologia gravimétrica. Com relação à TEA e o BZT é possível observar uma maior

linearidade nos resultados e uma crescente do desempenho conforme elevação da porcentagem, com melhor desempenho observado para o BZT.

### 5.3.6 Comparativo entre Inibidores, taxa de tratamento e metodologias

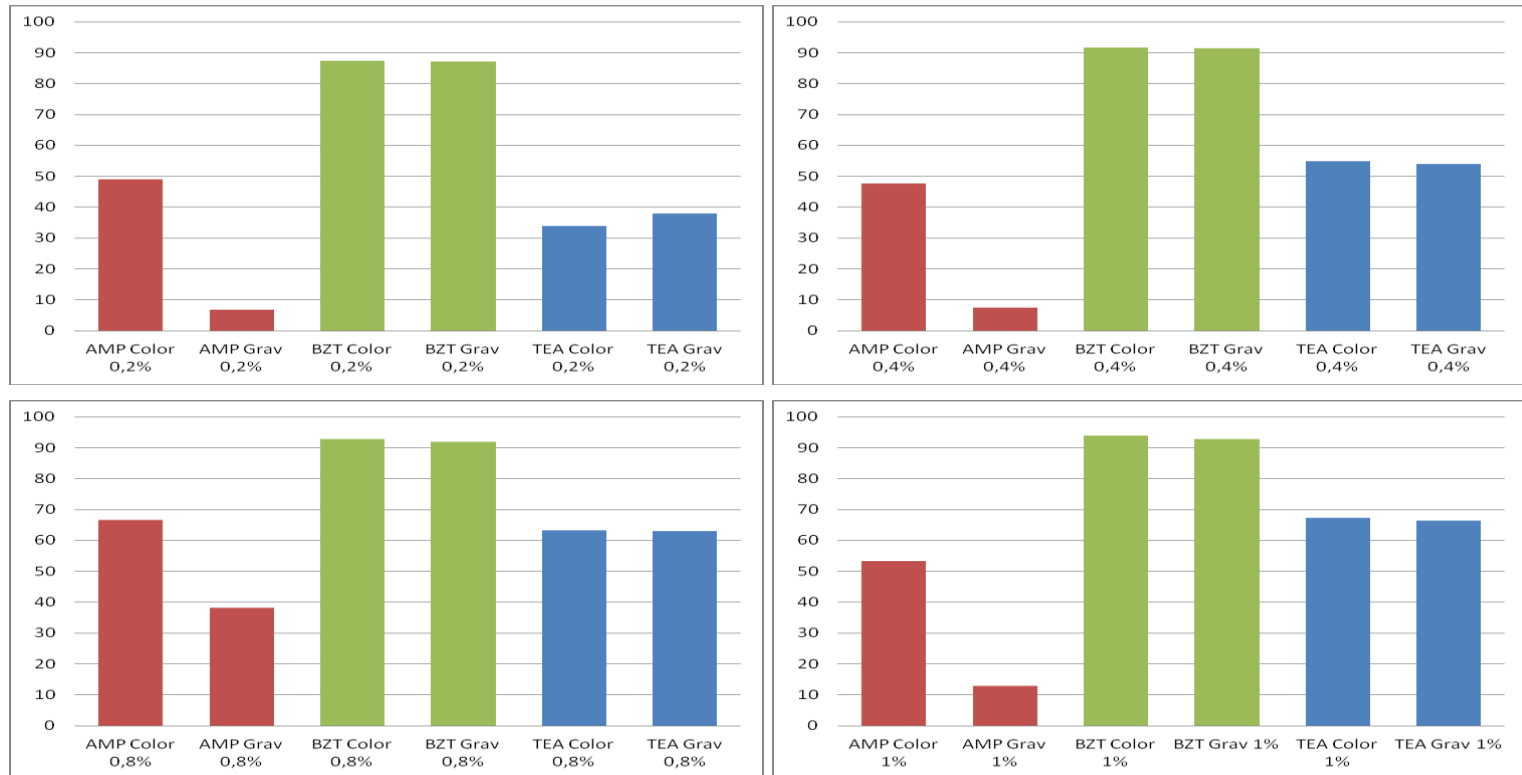


FIGURA 5.20 - Gráficos dos resultados comparativos das médias das triplicatas para análises de corrosão via colorimétrica e gravimétrica entre os diferentes inibidores e porcentagens.

A FIGURA 5.20 mostra maior menor linearidade para os resultados com AMP-95, por gravimetria, contudo um perfil mais linear para gravimetria. Os resultados comparativos pelos métodos e porcentagens para a TEA a BZT foram

similares e mantiveram a linearidade considerando a porcentagem crescentes dos inibidores de corrosão e melhor desempenho observado para o BZT em ambas as metodologias e para todas a porcentagens.



### 5.3.7 Resultados Individuais nas triplicatas para AMP-95 por colorimetria

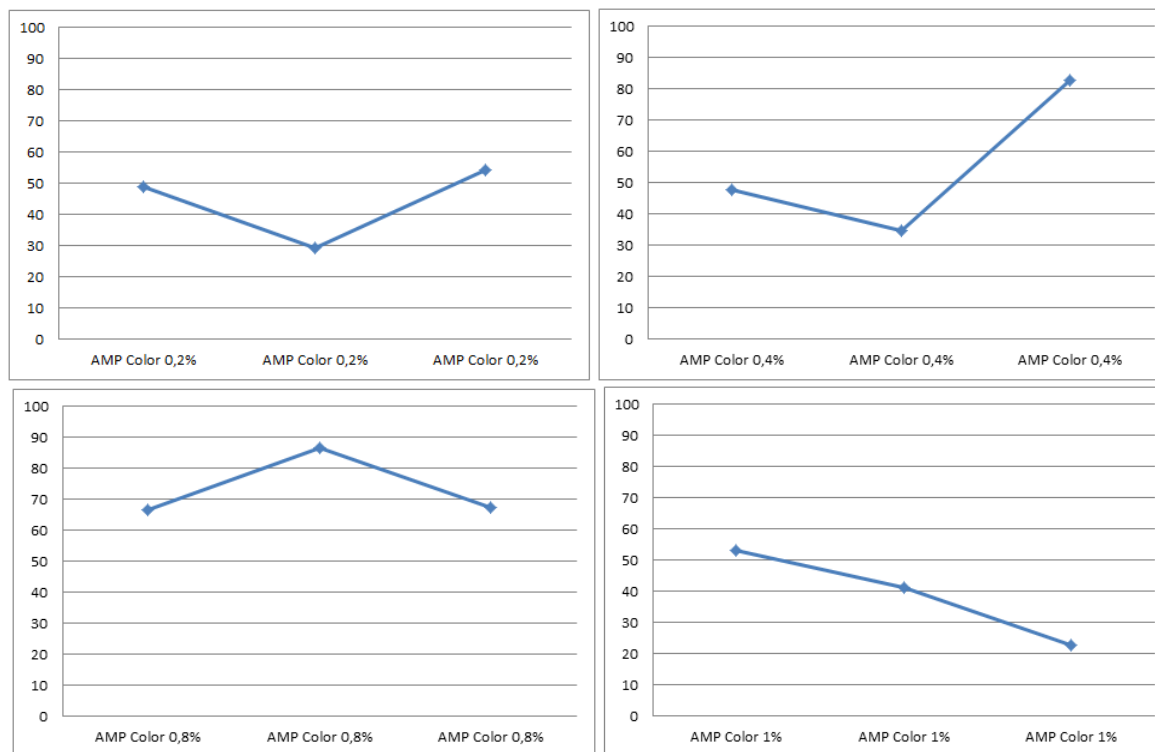


FIGURA 5.21 - Gráficos dos resultados das triplicatas para análises de corrosão por colorimetria com AMP-95.

A FIGURA 5.21 mostra o perfil das triplicatas das corrosões bastante oscilante em todas as concentrações testadas, confirmando maiores desvios vistos nas avaliações estatística por meio do Software Jump pro11 anteriormente feita.

### 5.3.8 Resultados Individuais nas triplicatas para AMP-95 por gravimetria

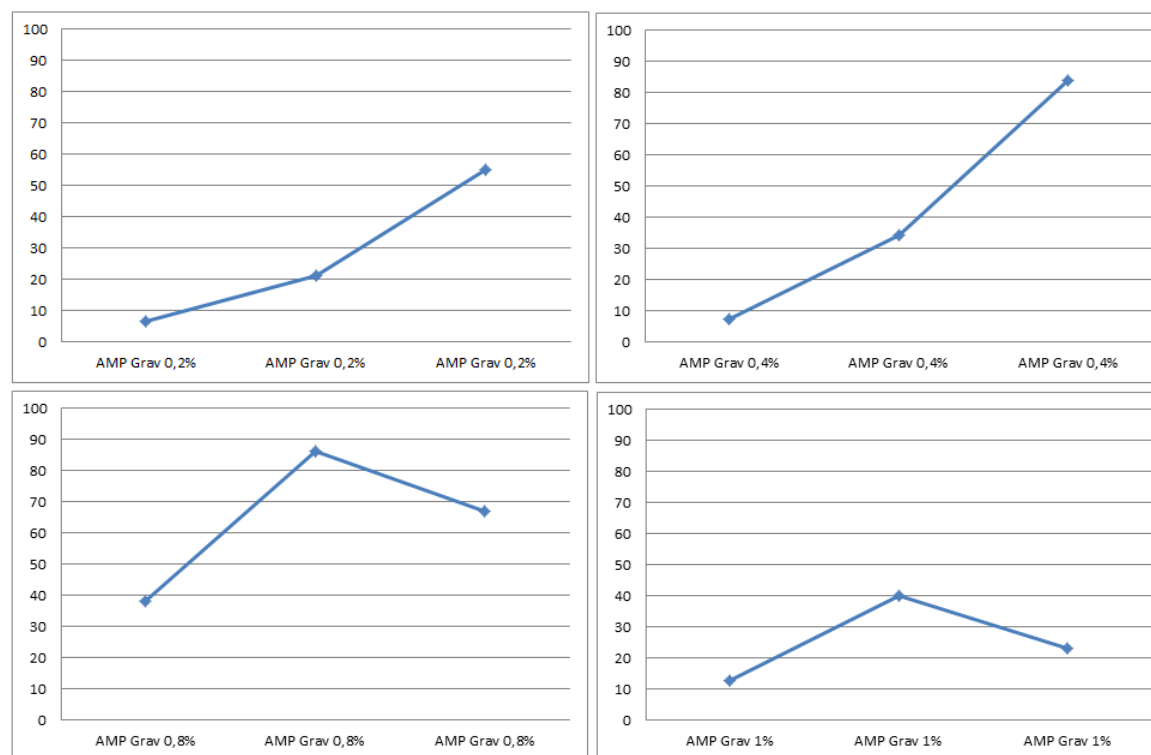


FIGURA 5.22 - Gráficos dos resultados das triplicatas para análises de corrosão por gravimetria com AMP-95.

A FIGURA 5.22 mostra o perfil das triplicatas das corrosões bastante oscilante em todas as concentrações testadas, confirmando maiores desvios vistos na avaliação estatística por meio do Software Jump pro11 feita anteriormente.

### 5.3.9 Resultados Individuais nas triplicatas para BZT por colorimetria

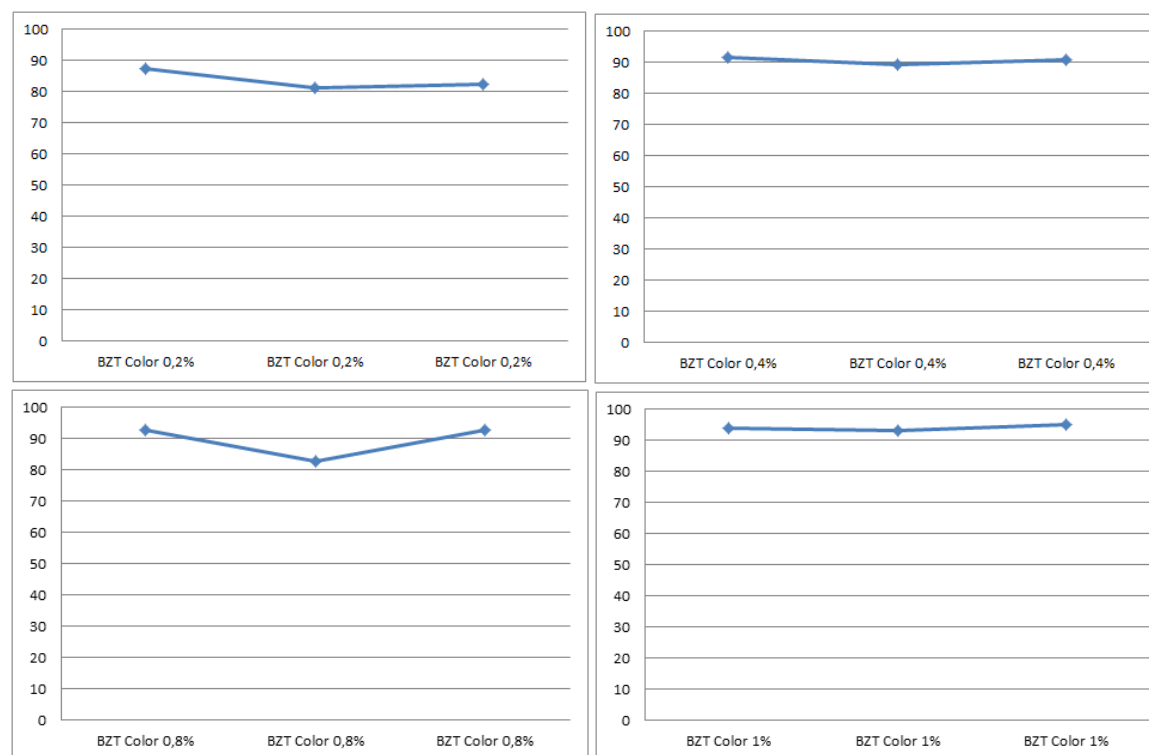


FIGURA 5.23 - Gráficos dos resultados das triplicatas para análises de corrosão por colorimetria com BZT.

A FIGURA 5.23 mostra o perfil das triplicatas das corrosões um pouco mais oscilante que a metodologia gravimétrica para todas as concentrações testadas, confirmando menores desvios vistos nas avaliações estatísticas por meio do Software Jump pro11 feita anteriormente, também comparada com os outros inibidores testados.

### 5.3.10 Resultados Individuais nas triplicatas para BZT por gravimetria

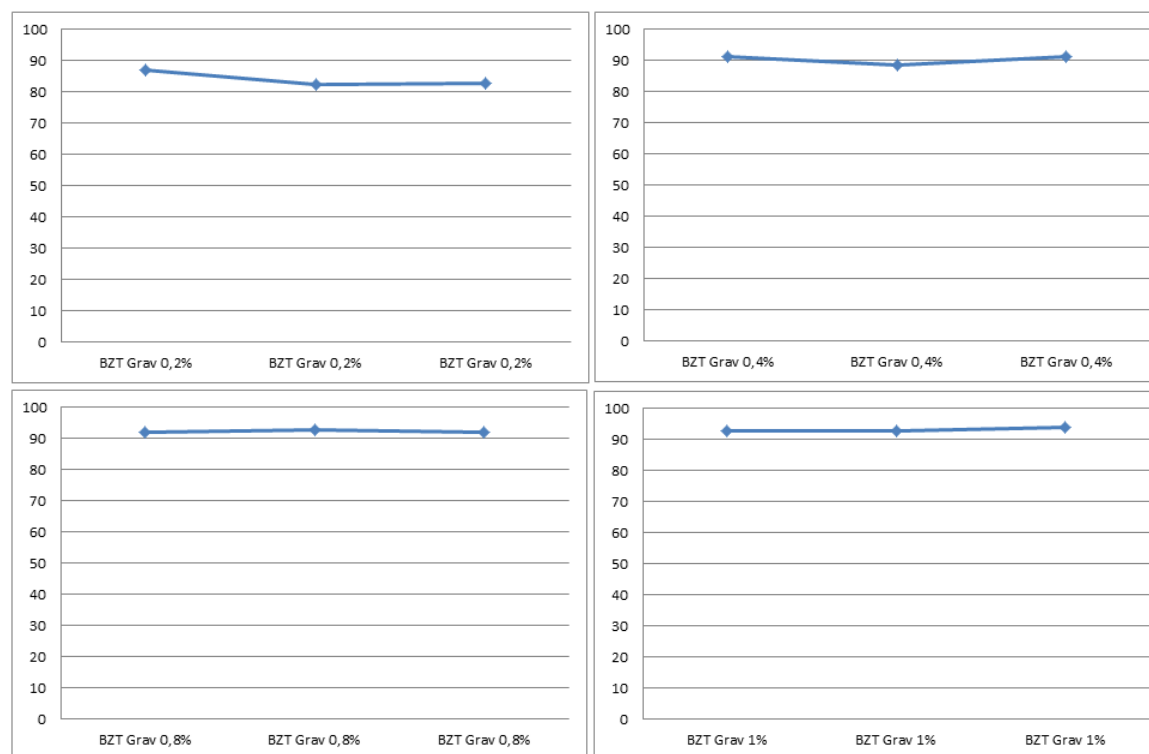


FIGURA 5.24 - Gráficos dos resultados das triplicatas para análises de corrosão por gravimetria com BZT.

A FIGURA 5.24 mostra o perfil das triplicatas das corrosões pouco oscilante em todas as concentrações testadas, confirmando menores desvios vistos nas avaliações estatísticas feitas por meio do Software Jump pro11 feita anteriormente, comparada com os outros inibidores testados.

### 5.3.11 Resultados Individuais nas triplicatas para TEA por gravimetria

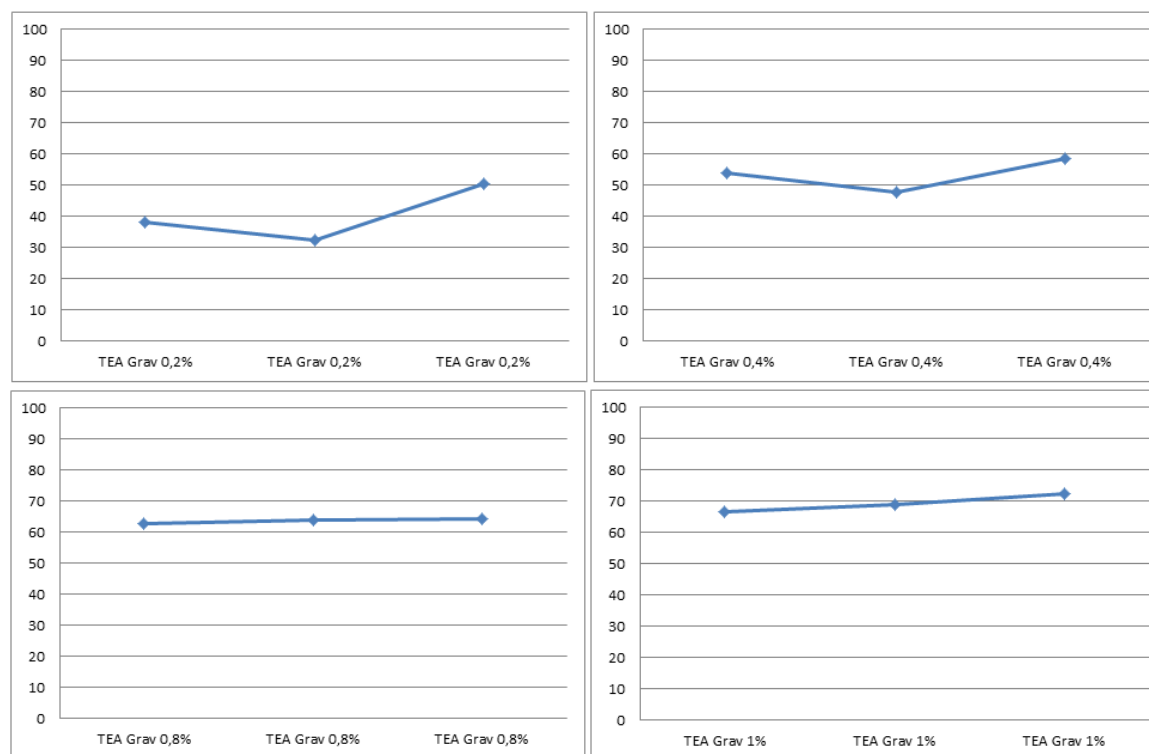


FIGURA 5.25 - Gráficos dos resultados das triplicatas para análises de corrosão por gravimetria com TEA.

A FIGURA 5.25 mostra o perfil das triplicatas das corrosões uma baixa oscilação para todas as concentrações testadas, confirmando valores de desvios intermediários, dentro do contexto, entre AMP-95 e BZT, observados nas avaliações estatísticas feitas por meio do Software Jump pro11 feita anteriormente. Maior oscilação observada para análises com 0,2 e 0,4% de TEA.

### 5.3.12 Resultados Individuais nas triplicatas para TEA por colorimetria

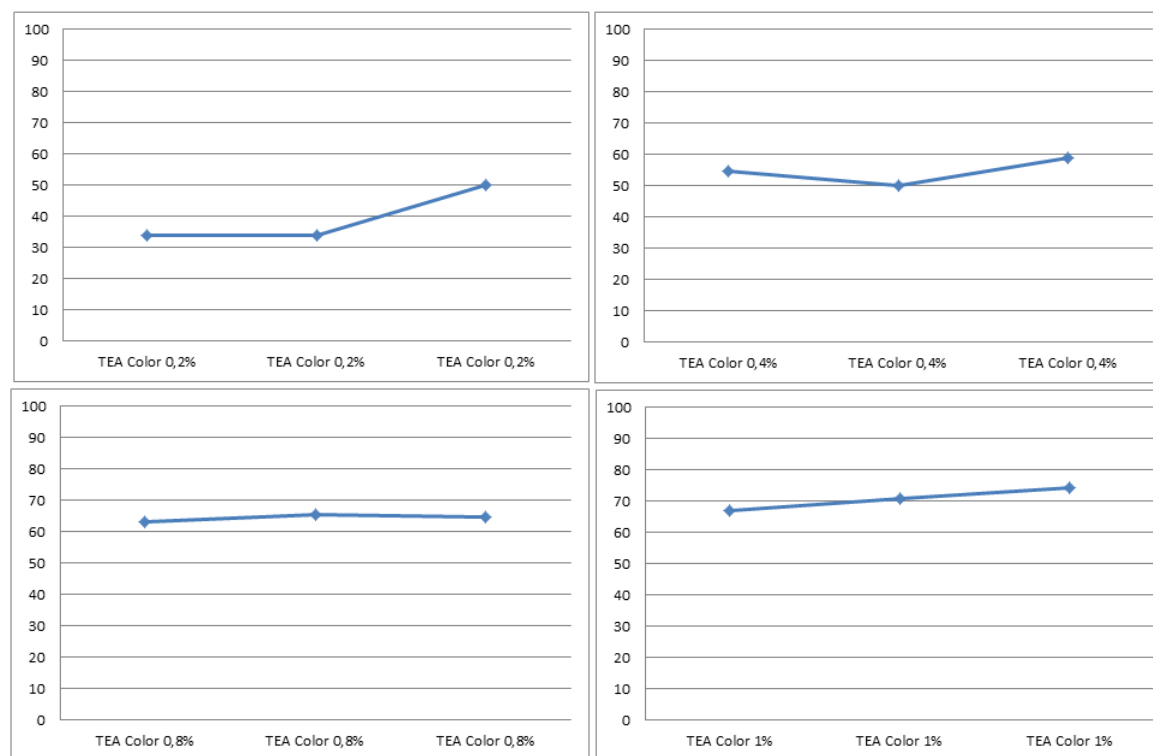


FIGURA 5.26 - Gráficos dos resultados das triplicatas para análises de corrosão por colorimetria com TEA.

A FIGURA 5.26 mostra nos resultados das triplicatas das corrosões baixa oscilação para todas as concentrações testadas, confirmando valores de desvios intermediários dentro do contexto, entre AMP-95 e BZT, observados na avaliação estatísticas, por meio do Software Jump pro11 feita anteriormente. Maior oscilação observada para análises com 0,2 e 0,4% de TEA, similar à avaliação feita nos resultados por gravimetria.

### 5.3.13 Desempenho do Inibidor em percentual e g/ Mol de Inibidor

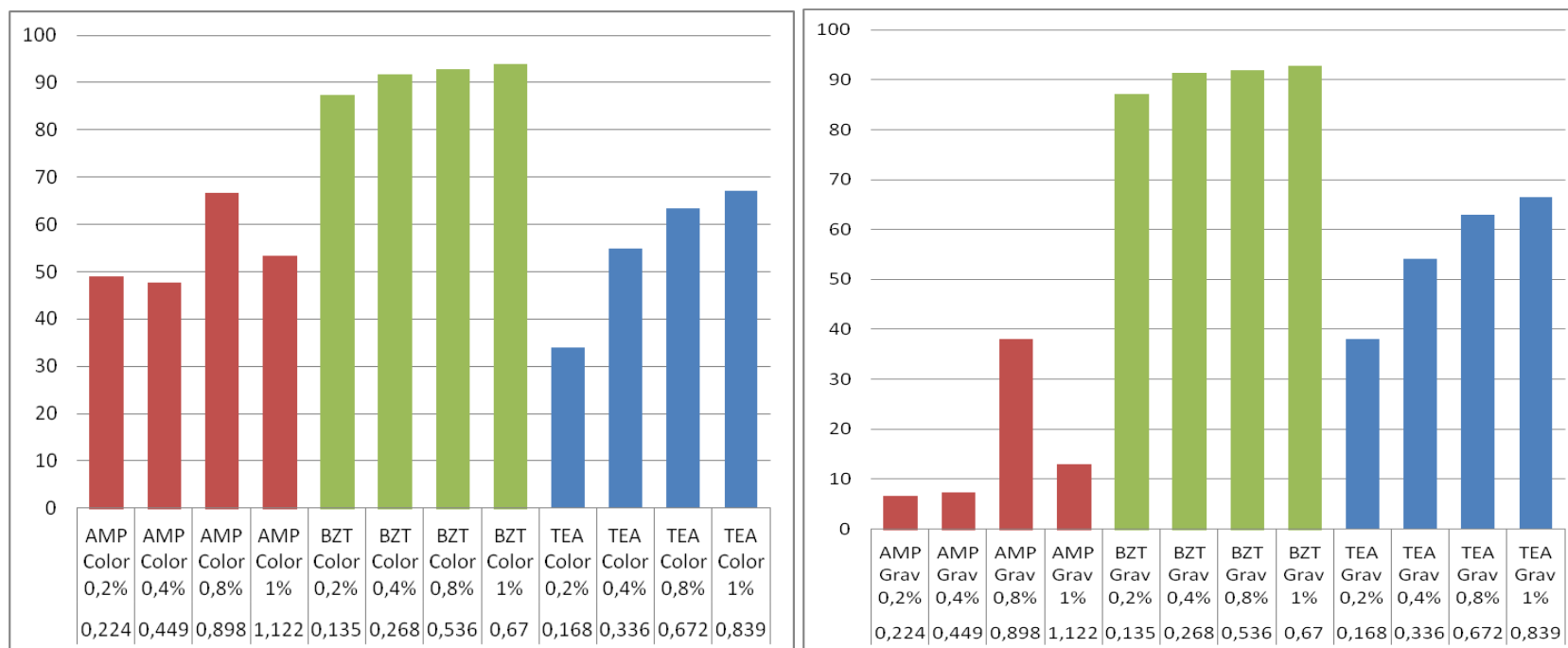


FIGURA 5.27 - Gráficos dos resultados das médias das triplicatas para análises de corrosão por colorimetria e gravimetria com AMP-95, BZT e TEA, relacionando a mol/ L de concentração dos inibidores de corrosão aplicados.

A FIGURA 5.27 mostra um menor desempenho e resultados que oscilaram mais para o AMP-95, com maior diferença para os resultados por gravimetria e resultados gerais mais similares e lineares para BZT e TEA, observando-se um desempenho superior, no contexto, do BZT, mesmo considerando uma menor concentração molar do mesmo.

## 6 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados analíticos, apresentados na Seção 5 - RESULTADOS podem ser interpretados em termos de adsorção e interação molecular.

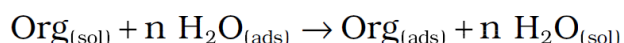
A **adsorção/ quimissorção** na superfície de um eletrodo podem ocorrer dois tipos de processos distintos. Uma envolve transferência de carga através da interface metal-solução e tem como consequência a oxidação ou a redução e que obedece a lei de Faraday (proporcionalidade entre o efeito químico e a quantidade de eletricidade).

O segundo processo envolve fenômenos que não seguem a lei de Faraday. O controle da corrosão passa por este tipo de processo que envolve a adsorção ou a desorção de moléculas que provocam alterações na estrutura da interface metal-solução (alterações de potencial ou de concentração). Embora os dois processos ocorram em sistema corrosivo, o segundo processo é de interesse no nosso estudo.

Adsorção é a adesão de moléculas de um fluido a uma superfície sólida onde as forças que atraem o adsorvato podem ser químicas ou físicas.

A adsorção química, também chamada quimissorção, nela as moléculas (ou átomos) unem-se à superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas e tendem a se acomodar em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o substrato.<sup>26</sup>

Adsorção física e quimissorção são os dois tipos principais de adsorção, amplamente utilizadas para descrever os comportamentos de adsorção de compostos orgânicos sobre sólidos. Ambas são influenciadas pela característica eletrônica de moléculas orgânicas, no meio de corrosão, a natureza e a carga de metais, e a temperatura reacional. Existe um processo substitucional de adsorção entre as moléculas orgânicos na solução (Org [Sol]) e as moléculas de água na superfície do metal (H<sub>2</sub>O [ads]):



onde n é o número de moléculas de água substituídas por uma moléculas orgânicas adsorvidas.<sup>27</sup>



**Inibidores de adsorção** funcionam como películas protetoras. Os compostos desta classe de inibidores adsorvem tanto na superfície metálica quanto na película passivadora, formando uma camada contínua apta a proteger as áreas catódicas e anódicas.<sup>28</sup>

Os inibidores de adsorção comumente são constituídos por moléculas que possuem longa cadeia carbônica (apolar) e são funcionalizadas na extremidade por grupos polares.

A estratégia de base do processo de proteção consiste no bloqueio físico do fluxo de íons ou moléculas da ou para superfície suscetível de corrosão ou então na modificação da dupla camada elétrica da superfície metálica como meio de influir negativamente no processo corrosivo seja anódico ou catódico.

O mecanismo de inibição constitui no alinhamento paralelo destas cadeias carbônicas perpendicularmente à superfície metálica, formando uma monocamada impermeável ao contato por água e oxigênio conforme demonstrado abaixo na FIGURA 6.1. Os grupos polares presentes na extremidade são responsáveis pela interação com a superfície metálica e a capacidade destes grupos em doar e receber elétrons depende da diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO.<sup>29</sup>

Geralmente estes grupos são constituídos por elementos representativos de alta densidade eletrônica, como N, O, P e S.<sup>30</sup>

O mecanismo do processo de proteção da superfície metálica / ferro pode ser complicado por diferentes fatores físicos e químicos como material metálico, condições ambientais, meio corrosivo, condições operacionais, temperatura, tratamentos térmicos, presença de fadigas ou soldas, entre outros.<sup>2</sup>

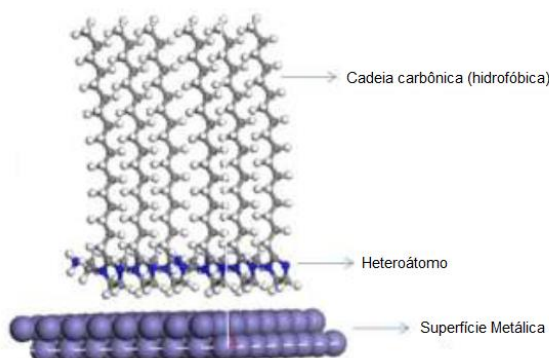


FIGURA 6.1 – Ilustração do posicionamento de moléculas inibidoras de corrosão adsorvidas sobre uma superfície metálica anódica.<sup>25</sup>

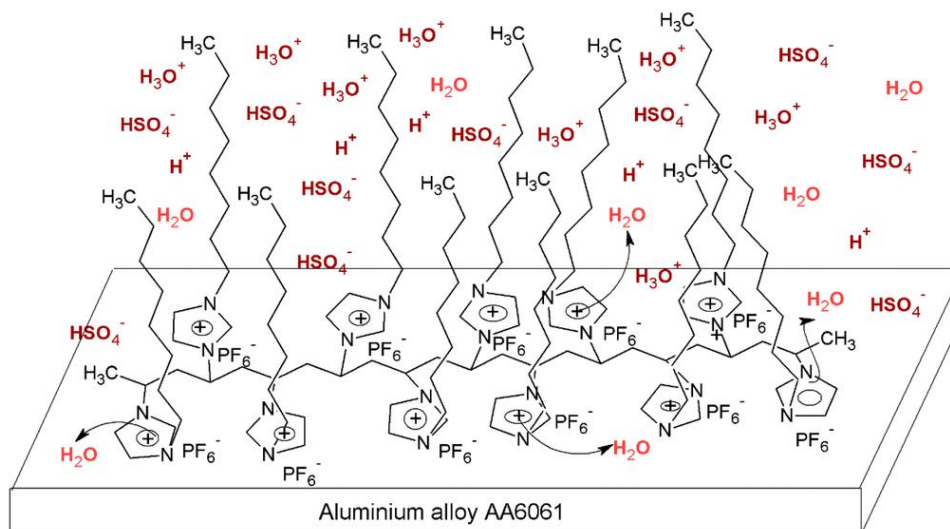


FIGURA 6.2 – Ilustração da proteção de uma superfície de uma liga de alumínio em meio ácido por moléculas de Hexafluorofosfato poli(1-vinil-3-alkil-imidazolinina).<sup>31</sup>

Estes compostos orgânicos cujas moléculas contêm átomos de N, O, S e P e/ou ligações insaturadas, são utilizados como os inibidores através da formação de interações fortes de curta distância em combinação com átomos de Fe da superfície metálica. Especialmente, compostos orgânicos de nitrogênio, tais como as imidazolininas, amidas, amido-aminas, e os seus sais têm sido utilizados com sucesso como inibidores de corrosão em aplicações como campo petrolífero, banhos de decapagem ácida, fluidos de usinagem, tintas arquitetônicas, sistemas de caldeiras, entre outros.<sup>27</sup>

Alcanolamidas e imidazolininas são as principais moléculas utilizadas nesta classe de inibidores de corrosão. As principais vantagens em sua utilização são: biodegradabilidade, baixa toxicidade e facilidade na formação de filmes protetivos devido à presença de heteroátomos em sua estrutura.<sup>32</sup>

A eficiência destes inibidores pode ser avaliada através de métodos gravimétricos e eletroquímicos. Outro método de análise da corrosão para comprovação deste fenômeno é proposto nesta dissertação por meio de método colorimétrico, apresentados na Seção 4 – PARTE EXPERIMENTAL.

As diferenças na eficiência dos inibidores de corrosão podem ser atribuídas à habilidade de cada inibidor em se adsorver à superfície metálica, o que depende da estrutura e posicionamento dos grupos funcionais e da densidade eletrônica dos átomos doadores de elétrons presentes na molécula inibidora.<sup>30</sup>

Para avaliação do desempenho das aminas, propõem-se a análise da diferença entre médias dos resultados, chamada de Tukey's HSD (Diferença Honestamente Significativa), na qual a avaliação e resultados são comparados considerando o desvio padrão de cada medida. Os resultados destas avaliações podem ser observados na Seção 5 - RESULTADOS.

Como já mencionado neste trabalho o conhecimento tecnológico sobre os processos de proteção de superfícies ferrosas contra a corrosão parecem ser essencialmente empíricos no cotidiano industrial. Uma pesquisa bibliográfica mostra existência de inúmeros estudos sobre os aspectos fundamentais dos processos de interação da superfície ferrosa com os filmes protetores. Todavia a indicação de um processo protetor de superfície ferrosa no cotidiano industrial carece de um melhor conhecimento das implicações das alterações eletrônicas dos átomos metálicos assim como dos aspectos estruturais e das características ácido base das moléculas orgânicas utilizadas ou com potencial de aplicação sobre o processo de formação de filmes inibidores do processo corrosivo.

Este estudo foi desenvolvido para permitir ao Autor adquirir um conhecimento básico dos aspectos fundamentais, ainda que em termos qualitativos, dos processos eletrônicos e moleculares envolvidos nesse processo de formação de filmes protetores.

A base do problema corrosivo provém da existência de locais com densidades eletrônicas diferentes na peça ferrosa originados de vacâncias estruturais, impurezas e defeitos físicos. Essa desuniformidade na distribuição eletrônica na peça ferrosa resulta em pontos anódicos e catódicos que na presença de um solvente adequado gera o processo corrosivo eletroquímico.

Também convém lembrar que o baixa energia de ionização dos metais. Por exemplo, a do ferro = 7,87 volts. Este valor a exemplo de comparação é próximo a do magnésio = 7,646 volts, cálcio = 6.113 volts. Portanto a superfície ferrosa é reativa.

Na superfície ferrosa em meio ácido clorídrico podem ocorrer os seguintes processos:

1. Nos pontos anódicos da superfície ocorre a liberação do ferro oxidado, inicialmente a Fe(II) é oxidado a Fe(III) pelo oxigênio presente. No processo o contra íon é o cloreto. Sendo solúvel o cloreto de ferro(III) permanece

dissociado em  $\text{Fe}^{3+}(\text{aq})$  e  $\text{Cl}^{-}(\text{aq})$ . Aqui deve se ter em mente a formação do íon complexo hexaaquoferro(III),  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , que sofre hidrólise formando  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-x}(\text{OH})_x]^{3-x}$ . A hidrólise libera hidrônios tornando o meio ácido;

2. Outro processo é a formação eletroquímica do óxido de ferro (oxidação do ferro + redução do Oxigênio) que se deposita formando uma película passivadora;

3. Com a oxidação a superfície ferrosa se torna positiva portanto ácido de Lewis que atrai o grupo hidrofóbico contendo um átomo base de Lewis formando um filme via interação do tipo íon<>dipolo induzido.

No presente estudo o resultado analítico aponta para terceira hipótese se consideramos a estrutura da molécula protetora.

Esta hipótese é corroborada quando o processo é analisado do ponto de vista de teoria de Pearson<sup>33</sup>. Os átomos de ferro superficiais se tornam “duras” pela oxidação, portanto interagem com átomos “duros” presentes em moléculas protetoras como as aminas. Esta hipótese é consistente com as ideias expostas no início deste capítulo.

O mesmo argumento permite compreender o processo de absorção do íon cloreto na superfície visto que este ânion é uma base “dura” para gerar  $\text{FeCl}_3$  que é formado pela oxidação do  $\text{Fe}(\text{II})$  para  $\text{Fe}(\text{III})$  pelo oxigênio dissolvido no solvente. Em segundo lugar o oxigênio presente na forma de solução também induz a descloração gerando simultaneamente Oxocloreto de Ferro(III) e óxidos do tipo  $\text{FexOy}$ .<sup>34</sup>

Estes processos resultam em uma camada protetora na superfície do metal que confere uma resistência mais elevada contra meios agressivos.<sup>29</sup>

Uma visão mais sofisticada do processo aparece quando além da presença de um elemento representativo básico na molécula protetora, esta contiver um grupo cíclico insaturado. Neste caso existe a possibilidade da ocorrência de interações fracas do tipo  $\pi$  entre o orbital  $p_z$  de carbono ou de outro elemento representativo no estado de hibridização  $sp^2$  com o átomo metálico.<sup>35</sup> Este tipo de interação certamente está presente na interação de uma amina aromática plana como a benzilamina e que explica a eficiência de aminas aromáticas como moléculas protetoras (R) quando comparadas com aminas alifáticas.<sup>36</sup>

Um meio de proteção inverso da proteção de pontos anódicos é pelo recobrimento de pontos catódicos.<sup>37</sup>

## 7 CONCLUSÃO

Comparando-se as duas metodologias aplicadas, foi possível criar uma correlação da capacidade inibidora da corrosão das moléculas propostas. A repetição em triplicata e as diversas taxas de tratamento do inibidor da corrosão possibilitou averiguar a melhoria da taxa de corrosão com o uso de maiores concentrações de inibidor. Com o objetivo de direcionar os estudo e criar uma base comparativa consistente de resultados, o presente estudo foi direcionado ao uso de BZT, AMP-95 e TEA como inibidores de corrosão.

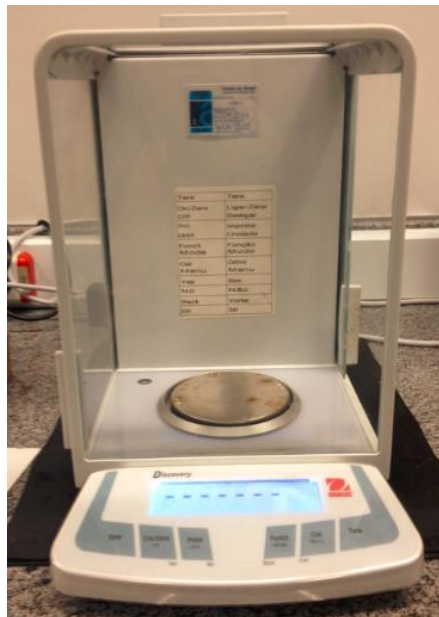
O BZT apresentou resultados superiores quando comparados aos resultados apresentados para AMP-95 e TEA, podendo considerar-se que as mesmas, para uso em decapagem ácida, são mais limitadas quanto à propriedade de inibir a corrosão, contudo tais amins podem apresentar benefícios menos limitados em outros campos de aplicação por se tratarem de amins com alta capacidade de tamponação e neutralização de ácidos, além de não serem precursoras na formação de nitrosaminas e ainda apresentarem excelente bio resistência, onde a concentração e o uso permitem tal constatação, como visto na revisão bibliográfica.

A explicação, razoável, da superioridade do BZT como inibidor de corrosão provém dos argumentos apresentado no capítulo anterior Seção 6 – DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.

## APÊNDICES



Equipamento Espectrofotômetro de Bancada Hatch Modelo DR2800



Balança Analítica OHAUS Discovery

## Preparação das soluções

### HCl<sub>(aq)</sub> diluído padronizado

Esta solução foi preparada para padronizar a solução de NaOH.

Diluiu-se 2,0 mL (com pipeta volumétrica) da solução padronizada comercial de HCl 2 mol/L ( $f = 0,9808$ ) VETEC para um balão volumétrico de 250 mL:

$$C_{\text{HCl}} = \frac{2,0 \text{ mL} \cdot 2 \text{ mol L}^{-1} \cdot 0,9808}{250 \text{ mL}} = 0,0157 \text{ mol L}^{-1}$$

### NaOH<sub>(aq)</sub> ~ 0,015 mol/L

Foi necessário preparar esta solução visando utilizá-la para padronizar uma solução estoque de Fe(II).

Em um béquer de 50 mL seco pesou-se diretamente cerca de 0,15 g de NaOH *pa* (40,0 g/mol) da VETEC na forma de grânulos finos (micropérolas) e transferiu-se o conteúdo para um béquer de 400 mL contendo 250 mL de água destilada. Utilizando um bastão de vidro, agitou-se a solução até a completa dissolução da base. Em seguida, a solução foi armazenada em um frasco de polietileno e rotulada. Obs. Não é necessário preparar a solução em balão volumétrico, uma vez que será padronizada por titulação com o HCl<sub>(aq)</sub> diluído padronizado.

### Fenolftaleína 0,1%(m/v) alcoólica

Esta solução do indicador foi utilizada nas titulações ácido-base tendo como titulante a solução padronizada de NaOH<sub>(aq)</sub>.

### Solução estoque de Fe(II) ~1,5x10<sup>-3</sup> mol/L

Foi utilizada para determinar a constante espectrofotométrica e programar o espectrofotômetro para a determinação do ferro total liberado nos ensaios de corrosão.

Em um béquer de 100 mL limpo e seco, pesou-se cerca de 0,11 g de FeSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O *pa* (278,02 g/mol) da Mallinckrodt. Acrescentou-se 40 mL de água



destilada e após completa dissolução, transferiu-se para um balão volumétrico de 50 mL, completou-se o volume com água destilada até a marca e homogeneizou-se.

### **Solução-tampão acetato 2,0 mol/L – pH 6,0**

Foi utilizada para ajustar o pH entre 5,0 – 6,0 das soluções a serem aplicadas na análise espectrofotométrica do ferro total liberado nos ensaios de corrosão.

Foi preparada pela reação entre o ácido acético e o hidróxido de sódio. As quantidades de ambos os reagentes foram calculadas de modo a produzir a razão correta entre o íon acetato e o ácido acético para se obter o pH desejado. Para isso utilizou-se as duas relações fundamentais que definem uma solução-tampão envolvendo um ácido monoprótico fraco, o ácido acético, e a sua base conjugada, o íon acetato, ambos simbolizados respectivamente por HAc e  $\text{Ac}^-$ . Prepararam-se 250 mL desta solução. Os cálculos das respectivas quantidades foram feitos da seguinte forma: a concentração do tampão e o pH são dados pelas seguintes relações:

$$C = [\text{HAc}] + [\text{Ac}^-]$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]}$$

onde [HAc] e  $[\text{Ac}^-]$  são as concentrações das espécies conjugadas que devem figurar no equilíbrio e  $\text{p}K_a$  é o cologarítmo da constante de ionização do ácido acético, que a 25 °C é igual a 4,75. Substituindo os valores numéricos:

$$[\text{HAc}] + [\text{Ac}^-] = 2,0$$

$$4,75 + \log \frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 6,0$$

Resolvendo a expressão logarítmica, obtém-se a razão entre as espécies conjugadas que devem permanecer no equilíbrio para fixar o pH estabelecido:

$$\frac{[\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = 17,8$$

Combinado com a expressão que define a concentração da solução tampão, obtêm-se as concentrações de equilíbrio das espécies conjugadas:

$$[\text{HAc}] = 0,106 \text{ mol/L e } [\text{Ac}^-] = 2,0 - 0,106 = 1,894 \text{ mol/L}$$

O íon acetato é formado a partir da reação do HAc com o íon  $\text{OH}^-$  proveniente do hidróxido de sódio.

O próximo passo foi determinar o número de moles de HAc e de NaOH que devem ser postos a reagir para formar os 250 mL de solução.

A quantidade molar de cada componente em equilíbrio nos 250 mL deve ser:

$$n_{\text{HAc}} = 0,25 \text{ L} \times 0,106 \text{ mol L}^{-1} = 0,0265 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Ac}^-} = 0,25 \text{ L} \times 1,894 \text{ mol L}^{-1} = 0,4735 \text{ mol}$$

Como deve sobrar HAc, então o reagente limitante é o hidróxido de sódio. Então, deverão ser postos a reagir  $(0,0265 + 0,4735) = 0,5$  mol de HAc com 0,4735 mol de NaOH. A reação de formação da solução tampão é:

$\text{HAc}_{(aq)} + \text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{Na}^+ + \text{Ac}^- + \text{H}_2\text{O}$		
Mistura inicial	0,5	0,4735
Mistura final	0,0265	0,4735

As massas que deverão ser postas a reagir são:

$$m_{\text{HAc}} = 0,5 \text{ mol} \times 60,0 \text{ g mol}^{-1} = 30,00 \text{ g}$$

$$m_{\text{NaOH}} = 0,4735 \text{ mol} \times 40,0 \text{ g mol}^{-1} = 18,94 \text{ g}$$

Pesar o NaOH é trivial pois este é sólido. No caso do ácido acético que é fornecido na forma de solução aquosa concentrada, é necessário conhecer a sua concentração molar, determinando-a por titulação ácido-base a partir das informações fornecidas no rótulo contendo as informações técnicas. Daí determina-se o volume equivalente à massa (ou moles) calculada para ser utilizada na reação. No caso utilizou-se o ácido acético glacial (60,05 g/mol) da VETEC contendo 99,7% em massa de HAc e a densidade da solução expressa como 1,05 kg/L (ou g/cm<sup>3</sup>). Com esses dados, estima-se a concentração molar do HAc nesta solução concentrada aplicando a expressão geral:

$$C_{\text{HAc}}^{\text{glacial}} = \frac{\%(\text{m}) \cdot d \cdot 10}{M} = \frac{99,7 \cdot 1,05 \cdot 10}{60,05} = 17,43 \text{ mol L}^{-1}$$

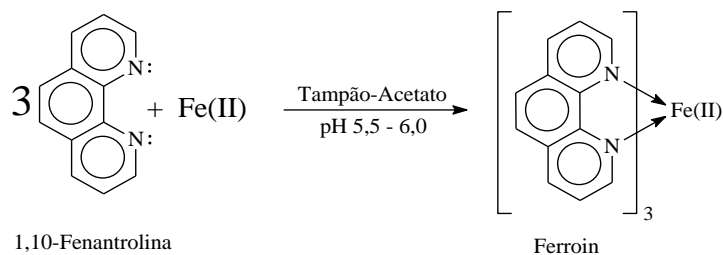
Portanto, o volume de solução concentrada de ácido acético glacial equivalente ao número de moles calculado para a reação é facilmente determinado:

$$v = \frac{0,5 \text{ mol}}{17,43 \text{ mol L}^{-1}} 1000 \text{ mL L}^{-1} \approx 28,7 \text{ mL}$$

Preparando a solução-tampão: em um béquer de 500 mL limpo contendo cerca de 150 mL de água destilada colocado num banho de gelo, dissolveram-se 19 g de NaOH. Após a completa dissolução, acrescentaram-se 29 mL (medidos com proveta) de ácido acético glacial lentamente e sob agitação contínua, pois a reação é bastante exotérmica. Concluída a adição e após a temperatura ter atingido a ambiente, completou-se o volume a 250 mL com água. Para conferir, mediu-se o pH utilizando um pH-metro previamente calibrado que indicou o valor de 5,84. Introduziu-se uma barrinha magnética e sob agitação acrescentou-se com uma espátula, pequenas porções de NaOH sólido até atingir pH 6,00. Finalmente a solução tampão foi armazenada em um frasco de polietileno e devidamente rotulada.

### Solução de 1,10-Fenantrolina 0,2%(m/v) 50% alcoólico

Esta solução foi utilizada na análise espectrofotométrica do ferro total liberado nos ensaios de corrosão. Após ajuste do pH e a redução de eventuais traços de íons Fe(III) com ácido ascórbico, todos os íons Fe(II) são complexados pela 1,10-Fenantrolina, formando o quelato Ferroina intensamente vermelho:



Em um béquer de 120-150 mL limpo e seco, pesou-se diretamente 0,2 g de 1,10-Fenantrolina VETEC e acrescentaram-se 50 mL de etanol *pa* VETEC. Após a completa dissolução do sólido, acrescentou-se 50 mL de água destilada e

homogeneizou-se. A solução límpida e incolor assim preparada foi transferida para um frasco de vidro limpo, seco e devidamente rotulado.

### **Solução de Ácido Ascórbico 0,02 mol/L**

Esta solução foi utilizada na determinação espectrofotométrica do ferro total nas soluções das amostras oriundas dos ensaios de corrosão. Deve ser preparada no momento da análise, uma vez que o ácido ascórbico é um redutor moderado e é passível de oxidação pelo oxigênio atmosférico. Daí, preparar a quantidade necessária de solução a ser usada na análise. A função do ácido ascórbico é a de reduzir eventuais traços de Fe(III) que podem se formar durante a preparação das soluções das amostras para análise espectrofotométrica.

Em um béquer de 100 mL limpo e seco, pesou-se 0,18g de ácido ascórbico *pa* (176,12g/mol) acrescentar 25-30 mL de água destilada, dissolver todo o sólido. Finalmente transferir quantitativamente para um balão volumétrico de 50 mL, completar o volume até a marca com água destilada e homogeneizar. Se utilizar água destilada previamente fervida para eliminar o oxigênio dissolvido aumentará o tempo de estabilidade do ácido.

### **Padronizações-Procedimentos gerais**

#### **Solução de NaOH~0,015 mol/L**

Colocar esta solução numa bureta de 10 mL limpa e desengordurada previamente pré-condicionada com a própria solução. Em um erlenmeyer de 125 – 150 mL, colocar com pipeta volumétrica limpa e desengordurada previamente ambientada com a própria solução, 5,0 mL da solução padronizada de HCl 0,0157 mol/L. Acrescentar cerca de 50 mL de água destilada e 2-3 gotas de fenolftaleína 0,1% alcoólico. Iniciar a titulação sob agitação contínua e quando perceber que o ponto de equivalência está próximo, adicionar o titulante gota-a-gota até a transição do incolor para rosa claro. Efetuar mais duas determinações, determinar o volume de equivalência médio, e finalmente calcular a concentração molar real da base. A reação de neutralização é:



Os volumes de equivalência obtidos foram: 4,65; 4,75 e 4,70 mL. Considerando o volume médio de 4,70 mL determina-se a concentração real da solução de NaOH:

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{5,0\text{mL} \cdot 0,0157 \text{ molL}^{-1}}{4,70\text{mL}} = 0,0167 \text{ molL}^{-1}$$

### **Solução de HCl concentrado da VETEC**

Esta solução foi utilizada na preparação das soluções de HCl mais diluídas para os ensaios de corrosão. Os valores rotulados das propriedades concentrativas da solução indicam 37% em massa de HCl e a densidade da solução igual a 1,19 Kg/L. Com esses valores estima-se a concentração nominal da solução concentrada:

$$C_{\text{HCl}}^{\text{vetec}} = \frac{37 \cdot 1,19 \cdot 10}{36,46} = 12,1 \text{ mol L}^{-1}$$

Como a solução é concentrada, se faz necessário preparar uma solução diluída a partir de uma alíquota bem definida e procede-se a titulação desta solução diluída com a solução de NaOH previamente padronizada. *Procedimento:* em um balão volumétrico de 100 mL, acrescentar cerca de 50 mL de água destilada. Em seguida mediante uma pipeta volumétrica limpa previamente condicionada com própria solução, transferir 0,50 mL da solução concentrada para o balão volumétrico, completar o volume até a marca com água destilada e homogeneizar. Nesse caso o fator de diluição é 1/200. *Titulações:* em três erlenmeyers identificados contendo cerca de 50 mL de água destilada, transferir para cada um deles mediante uma pipeta limpa e pré condicionada, 2,0 mL da solução diluída do HCl. Acrescentar 2-3 gotas de solução a 0,1% de fenolftaleína e titular com a solução padronizada de NaOH. Os volumes de equivalência obtidos foram respectivamente: 7,30; 7,30 e 7,25 mL. Volume de equivalência médio = 7,28 mL. A concentração da solução diluída é calculada da seguinte forma:

$$2,0\text{mL} \cdot C_{\text{HCl}}^{\text{dil}} = 7,28\text{mL} \cdot 0,0167\text{molL}^{-1}$$

$$C_{\text{HCl}}^{\text{dil}} = 6,08 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$$

Portanto a concentração molar da solução concentrada da VETEC é dada por:

$$C_{\text{HCl}}^{\text{vetec}} = 200 \times 6,08 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1} = 12,16 \text{ molL}^{-1}$$

Considerando 3 (três) algarismos significativos, arredonda-se para 12,2 mol/L. Bem próximo à concentração nominal, indicando que os dados rotulados pelo fabricante estão compatíveis com a concentração real da solução.

## REFERÊNCIAS

- 1 <http://corrosion-doctors.org/Corrosion-History/Introduction.htm> . Acesso em 23 Outobri 2011.
- 2 GENTIL, V. Corrosão. LTC. Rio de Janeiro, 2011. p. 1, 6, 45, 52, 310, 311
- 3 [www.corrosioncost.com/news/2002/corrosioncosts.htm](http://www.corrosioncost.com/news/2002/corrosioncosts.htm). Acesso em 23 Fevereiro 2011.
- 4 <http://www.abraco.org.br/NAbracoP/slide18.htm#MARCA>. Acesso em 14 Julho 2013.
- 5 YANG, L. “Techniques for corrosion monitoring”. Woodhead, Publishing Limited. Cambridge, 2008. p. 6.
- 6 <http://www.zoombd24.com/corrosion/>. Acesso em 27 Maio 2015.
- 7 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G31-04: Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. West Conshohocken, PA. USA, 2012.
- 8 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM A380 / A380M-13, Standard Practice for Cleaning, Descaling, and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipment, and Systems , ASTM International, West Conshohocken, PA, (2013), [www.astm.org](http://www.astm.org).
- 9 VOGEL, A. I. Química Analítica Qualitativa. Mestre Jou. São Paulo, 1981.
- 10 DUTRA, A. C.; NUNES, L. P. Proteção Catódica. 5. ed. Interciência ABRACO IBP. Rio de Janeiro , 2011. p. 32-56.
- 11 <http://www.scribd.com/doc/53336439/inibidores-co-corrosao>. Acesso em: 15 de Julho 2013.
- 12 ROBERGE, P. R. “Handbook of Corrosion Engineering”. McGraw Hill. New York, 1999. p. 271, 836, 838, 848, 863, 866, 921, 924, 937
- 13 NUNES, L.P., Fundamentos de Resistência à Corrosão, Interciência, Rio de Janeiro, 2007.
- 14 GALVÃO, M. M., Efeito do potencial de proteção catódica na corrosão microbiologicamente induzida - UFRJ, 2008. Dissertação de Mestrado.
- 15 FONTANA, M. G.; GREENE, N. D. “Corrosion Engineering”. McGraw Hill, New York, 1967. p.14-21.
- 16 GALVENE, J. R. “Corrosion”. McGraw-Hill. New York, 1979. p. 75-76

- 17 FOLDES, A. G. (editor). Corrosão e tratamentos superficiais dos metais. Associação Brasileira de Metais. São Paulo, 1971. p.184, 186, 190.
- 18 GUESSER, W. L. Fragilização por hidrogênio em ferros fundidos nodulares e maleáveis pretos - EPUSP, 1993. Tese de Doutorado.
- 19 BLUM, W., "Galvanotecnia y galvanoplastia". Cia. Editorial Continental. Mexico D.F. 1982. p. 261
- 20 BERTORELLE, E. "Trattato di Galvanotecnica". Hoepli. Milão, 1974, p. 310-318.
- 21 FÖLDES, P. A. (tradutor). Galvotécnica Prática, EDUSP. São Paulo, 1973. p. 122, 123, 124.
- 22 CUNHA, M. T; Estudo comparativo dos inibidores benzotriazol e tolitriazol na oxidação de materiais ferrosos em meio de ácido sulfúrico, dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Química da USPSP,2003.
- 23 ANDRADE, A. H. P., RODRIGUES, P. R. P., AGOSTINHO, S. M. L. Caracterização do benzotriazol como inibidor para o aço inoxidável ferrítico. Acta Microscópica, 4, 1995. p. 39-40
- 24 EDWARDS, L. "Applied Analysis of Variance in Behavioral Science". CRC Press. New York, 1993.
- 25 LUIZ, R. W., Síntese enzimática e caracterização de alcanolamidas a partir de aminoálcoois e posterior avaliação de sua aplicação como inibidor de corrosão de aço carbono AISI em fluidos de corte semissintéticos - USP, 2015. Dissertação de Mestrado.
- 26 <https://pt.wikipedia.org/wiki/Adsor%C3%A7%C3%A3o>. Acesso em 05 Julho 2015.
- 27 JIANG, Y.Y., CHEN, Y., YE, Z.Y., CHEN, H., ZHANG, Z., ZHANG,J.Q., & CAO, C.N. "Inhibition of iron corrosion in HCl solutions by N-[2-[(2-Aminoethyl) Amino] Ethyl]-9- Octadecenamide", Corrosion Science Section, p.672-680, 2013.
- 28 BYERS, J. P., Metalworking Fluids., CRC Press, New York, 2006.
- 29 ZHANG, J.; QIAO, G.; HU, S.; YAN, Y.; REN, Z.; YU, L., "Theoretical evaluation of corrosion inhibition performance of imidazoline compounds with different hydrophilic groups". Corrosion Science, 53, 2011, p. 147-152.
- 30 XOMETL, O.; LIKHANOVA, M. A.; AGUILAR, D.; HALLEN, J. M.; ZAMUDIO, E. A. "Surface analysis of inhibitor films formed by imidazolines and amides on mild steel in an acidic environment". Applied Surface Science", 252, 2006 p. 2139-2152.
- 31 ARELLANES-LOZADA, P., OLIVARES-XOMETL, O., GUZMÁN-LUCERO, D., Likhanova , N. V., DOMÍNGUEZ-AGUILAR, M. A., LIJANOVA, I. V., ARCE-



- ESTRADA, E., "The Inhibition of Aluminum Corrosion in Sulfuric Acid by Poly(1-vinyl-3-alkyl-imidazolium Hexafluorophosphate), *Materials*", 8, 2014 p. 5711-5734.
- 32 FINSGAR, M.; JACKSON, J. "Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review". *Corrosion Science*, 86, 2014 p. 17-41.
- 33 WULFSBERG, G., *Inorganic Chemistry*, University Science Books, Sausalito CA, 2000, p. 200-214; WALTERS, F.H., *J.Chem.Educ.*, 68, 1991 p. 29-31.
- 34 HENDERSON, A. W.; CAMPBELL, T. T.; BLOCK, F.E., *Metallurgical Transactions*, (3):10, 1972 , p. 2579-2583.
- 35 MANN, C. A.; LAUER, B. E.; HULTIN, C.F., *Ind.Eng.Chem.*, (28):2, 1936 159-163.
- 36 DE DAMBORENEA, J.; BASTIDAS, J.; VÁZQUES, A. J., *Electrochimica Acta*, (42):3, 1997 455-459.
- 37 CLUBEY, B.G. (editor), "Chemical Inhibitors for Corrosion Control", Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1990.
- 38 PAUNOVIC, M.; SCHLESINGER, M. "Fundamentals of Electrochemical Deposition". Wiley. New York, 1998.
- 39 LEITE, F., *Validação em Análise Química*. Átomo, Campinas, 2008.
- 40 <http://www.greensun.com.br/lcor.pdf>. Acesso em 20 Junho 2013.
- 41 PAVIA, D. L.; LAPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. *Introdução à Espectroscopia*. CENGAGE Learning. São Paulo, 2010.
- 42 CABRAL, E. R., *Galvanização: sua aplicação em equipamento elétrico*. Ao Livro Técnico. Rio de Janeiro, 1979.
- 43 ANDRADE, A. H. P., RODRIGUES, P. R. P., AGOSTINHO, S. M. L. *Caracterização do benzotriazol como inibidor para o aço inoxidável ferrítico*. *Acta Microscópica*, 4, 1995. p. 39-40
- 44 [http://www.cimm.com.br/portal/material\\_didatico/6314-decapagem-quimica](http://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6314-decapagem-quimica). Acesso em: 22 Fevereiro 2015.
- 45 ATKINS, P.; JONES, P. *Físico-Química*. LTC. Rio de Janeiro, 2008.
- 46 MAGNE, K.; BILKOVA, K.; GULBRANDSEN, E.; CARLSEN, P.; SJOBLUM, J. *Langmuir- "Blogett films of dococyltriethylammonium bromide and octadecanol on iron"*. *Deposition and corrosion inhibitor performance in CO<sub>2</sub> containing brine*. *Corrosion Science*, 48, 2006 p. 2592-2613.