

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

*Estudo da Transição de Fase Sólido-Vapor e da Eficiência de Inibidores
Voláteis de Corrosão quando Incorporados em Matrizes Poliméricas*

Luciana Paula Panza

São Carlos

2005

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

*Estudo da Transição de Fase Sólido-Vapor e da Eficiência de Inibidores
Voláteis de Corrosão quando Incorporados em Matrizes Poliméricas*

Luciana Paula Panza

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais como requisito parcial à obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS E ENGENHARIA DE MATERIAIS.

Orientador: Dr. Sebastião Elias Kuri

São Carlos

2005

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

P199et

Panza, Luciana Paula.

Estudo da transição de fase sólido-vapor e da eficiência de inibidores voláteis de corrosão quando incorporados em matrizes poliméricas / Luciana Paula Panza. -- São Carlos : UFSCar, 2010.

85 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Corrosão. 2. Inibidores. 3. Pressão de vapor. 4. Transição de fase. I. Título.

CDD: 620.11223 (20^a)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, André e Flora, pelo amor, carinho e incentivo eternos.

VITAE DO CANDIDATO

Mestre em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal de São Carlos em 2000.

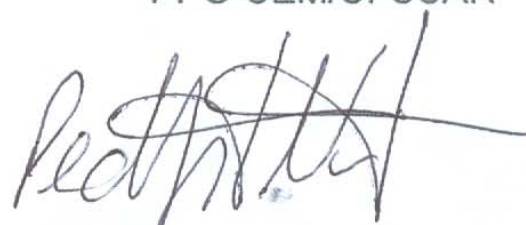
Bacharel em Química pela Universidade Federal de São Carlos em 1998.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA DA TESE DE DOUTORADO DE
LUCIANA PAULA PANZA
APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO
CARLOS, EM 05 DE AGOSTO DE 2005

BANCA EXAMINADORA:



SEBASTIÃO ELIAS KURI (Orientador)
PPG-CEM/UFSCAR



PEDRO A. DE PAULA NASCENTE
PPG-CEM/UFSCAR



ALBERTO MOREIRA JORGE JR
PPG-CEM/UFSCAR



ANA RITA MORALES
DPT-FEQ/UNICAMP



FERNANDO FUZINATTO DALL'AGNOL
DFIS -CEDETEG/UNICENTRO

AGRADECIMENTOS

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

Ao Fernando Fuzinato Dall’Agnol, por toda ajuda, dicas e soluções para os problemas que julguei impossíveis, mas mostrou-me que para tudo há uma solução. Além disso, por todo amor, carinho e dedicação.

À Ana Rita Morales, pelo incentivo, patrocínio, lições de vida e pela frase que jamais esquecerei: “A melhor maneira de nos tornarmos eternos é por meio do que ensinamos”.

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

Ao José Antônio Pires pela grande amizade, apoio profissional e confiança em meu trabalho.

Ao Juliano Barbosa, amigo dedicado, que me ajudou muito na realização de vários ensaios.

Ao May, por toda ajuda que deu quando mandei corpos de prova pra fotografar...

Ao Anderson Maia que sempre me ajudou nos momentos difíceis.

À Maria Aparecida Tommaselli por toda ajuda de sempre.

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

À Cromex S.A. pelo patrocínio de ensaios, liberação para realização de disciplinas e ensaios e complementação da minha formação.

Índice

RESUMO	IX
ABSTRACT	XI
LISTA DE FIGURAS.....	XIII
LISTA DE TABELAS.....	XVII
LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS	XIX
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Objetivos do trabalho desenvolvido	3
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1. Polêmicas ambientais envolvendo inibidores de corrosão	5
2.2. Importância da pressão de vapor na eficiência de inibidores.....	5
2.3. Metodologias já desenvolvidas para cálculo da pressão de vapor.....	7
2.4. Controle da velocidade de volatilização de IVCs.....	10
3. PROPOSTA DE UM MODELO PARA CÁLCULO DA PRESSÃO DE VAPOR DE SÓLIDOS VOLÁTEIS	17
3.1. Introdução.	17
3.2. Sólidos, líquidos, gases e transições de fase.	18
3.3. O mecanismo de evaporação e sublimação.....	19
3.4. Gás ideal.....	20
3.5. Modelo para o sistema termodinâmico	22
3.6. Relação entre pressão e energia cinética das moléculas	23
3.7. Distribuição de energia nas moléculas de um gás ideal.....	25

3.8. Barreira de potencial entre as fases sólido e vapor	28
3.9. A probabilidade de uma molécula transpor W_{VS}.....	31
3.10. Processos termicamente ativados e a equação de Arrhenius	32
3.11. Modelo matemático para determinação da pressão de vapor.....	34
3.11.1. Relação entre pressão de vapor e densidade de um gás	34
3.11.2. Relação entre a pressão e taxa de efusão de massa	35
3.11.3. Evolução temporal da pressão em uma cavidade.....	38
3.12. Relação entre β e a taxa de efusão de massa.....	40
3.13. Estimativa do valor de β para a água.....	41
3.14. Simulações sobre o comportamento da pressão de vapor	41
3.14.1. Pressão na cavidade em função do tamanho do furo e do parâmetro β	41
3.14.2. Pressão em função do tempo	43
3.14.3. Pressão em função da temperatura	45
4. MATERIAIS E MÉTODOS	47
4.1. Introdução.....	47
4.2. Inibidores voláteis utilizados	47
4.3. Medidas das taxas de efusão de massa do DICHAN e do inibidor A	48
4.3.1. Procedimento para a determinação da pressão no interior de um recipiente	51
4.4. Escolha do inibidor A para estudos de campo.....	51
4.5. Desenvolvimento das embalagens contendo inibidores de corrosão	52
4.5.1. Desenvolvimento da mistura concentrada do Inibidor A em matriz polimérica....	52
4.5.1.1 Polímeros utilizados	52
4.5.1.1.1 Polietileno de baixa densidade (PEBD)	52
4.5.1.1.2 Etil Vinil Acetato (EVA)	53
4.5.2. Utilização de suporte cerâmico	53
4.5.3. Incorporação do IVC à matrizes poliméricas	53
4.5.5. Confecção dos Filmes	56
4.6. Ensaio acelerados e de campo com as embalagens contendo o Inibidor A.	57
4.6.1. Preparação de corpos de prova para realização dos ensaios de eficiência.....	57
4.6.2. Testes acelerados de eficiência na proteção contra corrosão	58
4.6.3. Ensaio de corrosão em campo	59
4.7. Análise da corrosão	60

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1. Introdução	61
5.2. Medidas da taxa de efusão de massa.....	61
5.3. Cálculo de β e W_{VS}.....	65
5.4. Resultados da taxa de volatilização α_n em ambiente aberto	67
5.4.1. Valores estimados para β a partir de α_n	67
5.4.2. Estimativa do tempo de climatização.	68
5.5. Desenvolvimento e estudo de embalagens contendo inibidor comercialmente viável	69
5.6 ENSAIOS DE CAMPO INIBIDOR A (tolyl)	72
6. CONCLUSÕES	79
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	81
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83

Resumo

Neste trabalho é desenvolvido um modelo de interação molecular entre as fases. Este trabalho trata mais especificamente as fases sólido e vapor, mas pode ser estendido para outras fases. Também é desenvolvido um método para determinar pressões de vapor muito baixas, da ordem de 10^{-5} Pa. A idéia considera um sistema termodinâmico que consiste de uma cavidade com um pequeno furo. Dentro da cavidade é colocada a substância que se deseja medir a pressão parcial do vapor saturado. A pressão na cavidade é proporcional à taxa de efusão de massa através do furo. São desenvolvidas as equações que descrevem a pressão de vapor em função da taxa de evaporação em ambiente aberto e a taxa de efusão através do furo em ambiente fechado. Estas quantidades podem ser facilmente determinadas experimentalmente com pequeno erro experimental. O modelo para a pressão na cavidade é um modelo para a interação entre as moléculas das fases sólido e vapor. É considerado que há uma barreira de potencial entre a fase vapor e a fase sólida. Comparando os resultados deste trabalho com a pressão de vapor obtida de outros autores obtém-se o valor da barreira de potencial em função da temperatura. Aplicamos a técnica para medição da pressão de vapor do DICHAN®, um IVC conhecido. Nos IVC's a pressão de vapor é extremamente baixa e está relacionada com a eficiência na proteção contra corrosão.

Foi estudado o comportamento de um inibidor comercializado no Brasil, cuja pressão de vapor não foi possível determinar devido aos direitos reservados e desconhecimento do peso molecular do mesmo. Este inibidor difere do DICHAN pela ausência do íon nitrito e pelo baixo custo. Desta forma, este estudo teve dois objetivos principais: Primeiro, o desenvolvimento de uma nova metodologia para determinação de pressão de vapor de sólidos voláteis. Segundo, o desenvolvimento e acompanhamento de embalagens poliméricas, comercialmente viáveis, e com grupo ativo principal o triazol.

Studies on the Solid-Vapor Phase Transition and Efficiency of Volatile Corrosion Inhibitor When Added to Polymer Matrix

Abstract

In this work it is proposed a potential barrier model between solid and vapor phases. As a consequence of this model it is developed a method to measure vapor pressure as low as 10^{-5} Pa. A thermodynamic system consisting of a cubic cavity with a small hole is considered (Knudsen cell). The cavity contains a sample, which the partial vapor pressure is desired to evaluate. The pressure in the cavity is proportional to the rate of mass effusion throughout the hole. The equations describing the vapor pressure as a function of the evaporation rate and the rate of mass effusion is developed. These quantities can be easily evaluated experimentally with small errors. This technique is applied to measure the vapor pressure of DICHANTM, a commercial volatile corrosion inhibitor (VCI). The model for the vapor pressure requires a model for the phase transition interface between the solid and vapor states. It is assumed a potential barrier separating the vapor from the solid state. Comparing the results obtained in this work, with the vapor pressure obtained by other authors it can be evaluated the potential barrier as a function of the temperature. Although VCIs have vapor pressure extremely small, this faint vapor gas is expected to be sensibly related to the efficiency against corrosion.

It was studied the inhibitor behavior of an VCI commercialized in Brazil, which vapor pressure and molecular weight are unknown. This inhibitor differs from DICHAN for being free from nitrite ion and its lower cost. So, this study has two main objectives: first, its scientific contribution, with the development of a new method to obtain the vapor pressure of volatile solids; second, the development of a new commercial VCI.

Lista de Figuras

Figura 2.1: Influência da pressão de vapor dos IVCs na saturação do meio a ser protegido.....	6
Figura 2.2: Relação entre a pressão de vapor e o tempo na eficácia de um inibidor volátil. Pressão de vapor saturado do inibidor: $A = 0.1 \text{ mmHg}$ e $B = 4 \times 10^{-6} \text{ mmHg}^{\square}$	7
Figura 2.3: Ilustração do aparato experimental utilizado por Rozenfeld.....	8
Figura 2.4: Relação entre o nível de aplicação e duração de ação para um inibidor convencional e o mesmo inibidor com velocidade de volatilização controlada.	11
Figura 2.5: Método da Membrana Polimérica.	11
Figura 2.6: Método de Matriz.	12
Figura 2.7: Curvas de perda de massa do inibidor DICHAN puro e em diferentes proporções de alumina.....	13
Figura 3.1: Representação esquemática da distribuição de energia das moléculas na superfície de um sólido fictício em duas temperaturas. W é a função trabalho da amostra. A área em azul sob a curva à direita do ponto W representa as moléculas da superfície que possuem energia suficiente para sublimar.	20
Figura 3.2: Diagrama de compressibilidade	22
Figura 3.3: Sistema termodinâmico para a determinação da pressão de vapor nos sólidos voláteis.	23
Figura 3.4: Distribuição de energia das moléculas de um gás ideal para as temperaturas de 300 e 1000 K.....	26

- Figura 3.5: Comparação entre as distribuições da energia cinética total (em cinza), e parcial (em vermelho), correspondente a um grau de liberdade em um sistema tridimensional. 28
- Figura 3.6: Diagrama esquemático da barreira de potencial entre as fases sólido e vapor saturados. ‘r’ representa a distância a partir da superfície da fase sólida. ‘r’ é também a direção normal à barreira..... 29
- Figura 3.7: Colisão de uma molécula contra uma barreira de potencial. A molécula só pode vencer a barreira se a velocidade na direção perpendicular à ela for tal que $E_r = \frac{mv_r^2}{2} \geq W_{VS}$ 31
- Figura 3.8: Probabilidade média, β , da molécula condensar a cada colisão com a superfície sólida em função de W_{VS} para três temperaturas. 32
- Figura 3.9: Comparação hipotética entre as curvas de Arrhenius para β e a dependência para β obtida independentemente para um gás ideal em função da temperatura para três valores de W_{VS} 34
- Figura 3.10: O número de moléculas que atravessam o furo de área F é igual ao número de moléculas contidas no interior da região em vermelho. 36
- Figura 3.11: Gráfico da pressão e do fator de compensação em função de F/A_{IVC} para $\beta = 10^{-5}$ 42
- Figura 3.12: Pressão parcial em função do tempo para furos de diferentes tamanhos. Furos grandes fazem a pressão chegar ao estado estacionário mais rápido. No entanto, a pressão é menor em qualquer tempo. 44
- Figura 3.13: Gráfico de Arrhenius para a pressão de vapor da água mostrando que o termo \sqrt{T} na equação (3.37) não altera significativamente o comportamento tipo Arrhenius, como esperado. 46
- Figura 4.1: Representação da estrutura molecular do nitrito de diciclohexilamina–DICHAN utilizado como inibidor volátil de corrosão..... 47
- Figura 4.2: Equipamento experimental utilizado para os testes termogravimétricos. 49

Figura 4.3: Representação esquemática do TG apresentado na Figura 4.2.	49
Figura 4.4: Configuração esquemática dos segmentos de rosca nos varões da extrusora.	55
Figura 4.5: Superfície polida de aço AISI 1020 com ampliação de 4 vezes.	58
Figura 4.6: Representação esquemática do sistema utilizado para verificação da eficiência dos IVCs.	59
Figura 4.7: Sistema típico de analisador microscópico.	60
Figura 5.1: Taxa de perda de massa para temperaturas entre 80 e 120 °C. Nos tempos iniciais a taxa é máxima e diminui à medida que o IVC no cadinho acaba. As curvas em preto são os ajustes lineares sobre os primeiros pontos.	62
Figura 5.2: Gráfico de Arrhenius da perda de massa com a temperatura para o DICHAN. Pela extrapolação da reta obtemos a taxa de perda de massa a temperatura ambiente 25 °C, correspondendo a uma pressão de vapor de 0.012 Pa.	63
Figura 5.3: Pressão de vapor no cadinho em função da temperatura inferido pela efusão de massa. Em vermelho a comparação com os valores estimados por Wachter et al.	65
Figura 5.4: gráfico de β e de W_{VS} em função da temperatura. As curvas cheias são para guiar os olhos através dos pontos.	66
Figura 5.5: Taxa de perda de massa de DICHAN para três medições sob as mesmas condições experimentais de umidade e temperatura. A taxa média resulta em $\alpha_n = (5.4 \pm 0.4) \times 10^{-9} \text{ mol/m}^2\text{s}$	68
Figura 5.6: Área superficial de DICHAN por m^3 necessária para proteção das peças no interior de um recipiente em função do tempo de tolerância das peças.	69
Figura 5.7: Resultados de TG com os diversos IVCs estudados.	70
Figura 5.8: Resultados dos ensaios acelerados para escolha do Inibidor utilizado nos ensaios de campo.	71

Figura 5.9: Evolução da corrosão com os corpos de prova completamente expostos.	73
Figura 5.10: Evolução da corrosão com os corpos de prova dentro da embalagem de PE sem IVC.	74
Figura 5.11: Evolução da corrosão com os corpos de prova dentro de embalagens de PE com concentração de 0,3% de IVC.	75
Figura 5.12: Evolução da corrosão com os corpos de prova dentro de embalagens de PE com concentração de 0,5% de IVC.	76
Figura 5.13: Evolução da corrosão com os corpos de prova dentro de embalagens de PE com concentração de 0,7% de IVC.	77

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Comparação entre valores experimentais e calculados para alguns compostos utilizados como IVCs.	10
Tabela 2.2: Variação da massa de DICHAN na temperatura de 150.4 °C e temperaturas iniciais da faixa de maior volatilização (m = 0.88 mg).	13
Tabela 2.3: Variação da temperatura durante maior volatilização do DICHAN.	14
Tabela 2.4: Valores de energia de ativação aparente, ΔQ^* , para a volatilização do DICHAN puro e suas demais composições.	14
Tabela 2.5: Classificação visual da intensidade de corrosão observada nos corpos de prova submetidos aos diversos sistemas utilizados.	15
Tabela 3.1: Valores dos parâmetros fixados na simulação da Figura 3.11.	43
Tabela 3.2: Valores dos parâmetros fixos usados na Figura 3.12.	44
Tabela 4.1: Principais funções químicas características de cada inibidor.	48
Tabela 4.2: Principais funções químicas características de cada inibidor.	48
Tabela 4.3: Condições dos ensaios termogravimétricos	50
Tabela 4.4: Tempo de evaporação para as diferentes temperaturas.	50
Tabela 4.5: Composição química nominal do CaCO ₃	53
Tabela 4.6: Características de processamento.	56
Tabela 4.7: Condições de processamento do filmes para confecção das embalagens.	57
Tabela 5.1: Pressão parcial de vapor saturado do DICHAN para temperaturas iguais ou abaixo de 70 °C.	64

Tabela 5.2: Fator f e os correspondentes valores de β_D e W_{VS} em função da temperatura.	66
Tabela 5.3: Parâmetros fixados nas curvas da Figura 5.6.	69
Tabela 5.4: Inibidores estudados	70

Lista de símbolos e siglas

E_C → Energia cinética total de uma molécula.

\bar{E}_C → Energia cinética média de uma molécula.

E_{Cxi} → Energia cinética na direção correspondente a velocidade na direção do eixo x da *i*ésima molécula de um sistema.

E_{Cyi} → Energia cinética na direção correspondente a velocidade na direção do eixo y da *i*ésima molécula de um sistema.

E_{Czi} → Energia cinética na direção correspondente a velocidade na direção do eixo z da *i*ésima molécula de um sistema.

E_P → Energia potencial de uma molécula.

E_r → Energia cinética na direção correspondente a velocidade em uma dada direção 'r' para uma molécula de um sistema.

W → Função trabalho.

W_{VS} → Barreira de energia potencial entre as fases vapor e sólido.

W_{SV} → Barreira de energia potencial entre as fases sólido e vapor.

N → Número de moléculas em um sistema.

N' → Número de moléculas contidas em uma fração do volume do sistema.

V' → Fração do volume de um sistema.

N_A → Número de Avogadro.

k_B → Constante de Boltzmann.

k → Fator de correção no modelo de Rosenfeld *et al.*

R → Constante dos gases ideais.

T → Temperatura.

T_c → Temperatura crítica.

T_r → Temperatura reduzida.

p → Pressão parcial de uma substância no interior de uma cavidade.

p_0 → Pressão de vapor de uma substância.

p_i → Pressão média devido à uma molécula na cavidade.

p_c → Pressão crítica.

p_r → Pressão reduzida.

Z → Fator de compressibilidade.

A_{IVC} → Área superficial da amostra de IVC.

V → Volume.

F → Área do furo da cavidade.

\mathbf{v}_i → Vetor velocidade da i ésima molécula de um sistema.

v_{xi} → Componente da velocidade na direção **i** da *i*ésima molécula de um sistema.

v_{yi} → Componente da velocidade na direção **j** da *i*ésima molécula de um sistema.

v_{zi} → Componente da velocidade na direção **k** da *i*ésima molécula de um sistema.

v_r → Velocidade quadrática média na direção normal à superfície.

m → Massa de uma molécula.

M → Massa de vapor que escapa através do furo na cavidade.

M_m → Massa molar.

S → Taxa de perda de massa através do furo na cavidade.

Δp_{xi} → Variação da quantidade de movimento na direção do eixo x da *i*ésima molécula ao colidir com a parede do recipiente.

L → Aresta da cavidade considerada para o cálculo da pressão.

Δt → Intervalo de tempo médio entre duas colisões de uma molécula com a mesma face de uma cavidade cúbica.

$\bar{\mathbf{F}}$ → Força média de uma molécula sobre uma superfície na cavidade.

\mathbf{n} → Versor normal à superfície.

n → Número de moles.

A → Área da superfície interna da cavidade.

ρ → Número de moléculas por unidade de volume.

$n(E_C)$ → Distribuição de Maxwell para E_C . Número de moléculas com energia entre E_C e $E_C + dE_C$.

$n(E_r)$ → Distribuição de Maxwell para E_r .

α → Número de moléculas evaporadas por unidade de área de superfície da amostra.

α_n → Número de moles evaporados por unidade de área de superfície da amostra.

β → Probabilidade de uma molécula do vapor de IVC condensar após uma colisão com a superfície da amostra sólida de IVC; probabilidade da molécula vencer a barreira de potencial W_{VS} .

C → Número de colisões por unidade de área e por unidade de tempo sobre qualquer superfície interna ao recipiente

τ → Tempo característico de saturação da pressão no interior de uma cavidade.

f → Fator que relaciona a pressão em uma cavidade, com um orifício de área F , com a pressão de vapor na cavidade.

IVC → Inibidor volátil de corrosão.

DICHAN® → Nitrito de diciclohexilamina.

TG → Equipamento de análise termogravimétrica.

PEBD → Polietileno de baixa densidade.

EVA → Etil vinil acetato.

MB → Masterbatch.

1. Introdução

São muitos os custos da corrosão. Além dos custos de reposição de material corroído existem vários outros decorrentes da corrosão, que podem causar a queda da produtividade de uma indústria como: equipamentos parados durante a troca ou manutenção de peças corroídas; vazamentos causados por oxidação de containeres, tanques e oleodutos; contaminação de materiais e substâncias pela solubilização de produtos da corrosão. Estes prejuízos são contabilizados como custos indiretos da corrosão e são, na maioria das vezes, maiores que os gastos com substituição de peças. Devido a isto, grandes esforços têm sido realizados para o desenvolvimento de técnicas sofisticadas para prevenir e reduzir a velocidade de corrosão. O controle e a prevenção da corrosão é um grande desafio tecnológico.

Há ainda, a preocupação em conservar as reservas minerais, pois cerca de 30% da produção mundial de aço é destinada à reposição de peças corroídas^[1].

Por muitos anos, a proteção contra a corrosão durante o processo de fabricação ou armazenamento de peças metálicas, foi feita por meio de compostos a base de óleos e ceras que recobriam a superfície do material^[2,3]. Mas, em meados de 1940, estas técnicas já se apresentavam inadequadas, pois a remoção destas substâncias era difícil, principalmente em ambientes com baixas temperaturas. Desta forma, durante a Segunda Guerra Mundial, foram desenvolvidos inibidores que atuavam em fase vapor^[4]. Estes inibidores, conhecidos como *inibidores voláteis de corrosão* (IVC), têm como principal característica, alta pressão de vapor, o que lhes conferem grande volatilidade. Assim, quando confinados, saturam o meio com seu vapor e são adsorvidos sobre a superfície do material a ser protegido, formando uma película protetora^[3,5]. São para uso durante o armazenamento e transporte de peças metálicas, onde é comum o processo de corrosão se iniciar. Assim, mesmo

utilizando-se métodos de proteção posteriores como pintura, por exemplo, o material já poderá ter perdido propriedades mecânicas, reduzindo seu tempo de vida útil.

Uma das principais vantagens dos IVCs é que são transferidos à superfície metálica através da fase gasosa, permitindo a penetração em regiões de difícil acesso, como peças de equipamentos eletrônicos, por exemplo. Outra vantagem é que, por ser volátil, assim que o material é retirado do confinamento ele evapora em pouco tempo, dispensando etapas de limpeza.

Os mais conhecidos e eficientes inibidores voláteis são: DICHAN (nitrito de dicitlohexilamina)^[6], DIPAN (nitrito de diisopropilamina)^[7], CHC (carbonato de ciclohexilamina)^[8], BTA (benzotriazol)^[9] e TTA (toliltriazol ou metilbenzotriazol)^[8 10]. São utilizados na forma de pellets, pó, tabletes, pastilhas, sachês, spray, incorporados em papel ou em filmes plásticos.

A eficiência dos IVCs está relacionada às suas propriedades de volatilização e pressão de vapor. Para que se obtenha uma proteção efetiva, é necessário que os recipientes de armazenamento ou transporte sejam suficientemente fechados para manter a pressão de vapor, garantindo o recobrimento das superfícies a serem protegidas. Se o recipiente não for hermético, mesmo assim, o vapor pode ser suficiente para garantir a proteção contra corrosão. Neste trabalho foi feito um modelo matemático para determinação da pressão em cavidades não herméticas, contendo IVCs. Com este modelo pode-se obter o tempo de saturação da cavidade e sua pressão final. Além disso, pode-se prever, sob quais circunstâncias, um recipiente é fechado o suficiente para garantir a proteção contra corrosão. Apesar de possuírem pressões de vapor consideradas altas para sólidos, estas pressões variam entre 10^{-2} e 10^{-7} mmHg, o que torna muito difícil sua determinação precisa. Neste trabalho foi elaborada um modelo teórico para determinar a pressão de vapor dos IVCs. Esta técnica é uma simplificação da técnica proposta por Rosenfeld et al que permite calcular a pressão de vapor em um recipiente pela efusão de massa através de um pequeno orifício.

1.1. Objetivos do trabalho desenvolvido

Esta tese tem duas partes bem distintas. Uma descreve a técnica de obtenção da pressão parcial em uma cavidade não hermética. A outra parte descreve e discute os testes de eficiência, acelerados e de campo, de dois tipos de IVCs, um dos quais foi sintetizado durante este trabalho e é comercialmente viável.

A tese está apresentada na seguinte seqüência: No capítulo 2 será feita uma introdução sobre os IVCs, suas propriedades químicas gerais e seu princípio de atuação contra corrosão; seus problemas ambientais e toxicológicos. Em seguida, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre os métodos de determinação da pressão de vapor obtida por vários autores e será discutida a concordância dos resultados. No capítulo 3 será feita uma descrição detalhada do sistema termodinâmico que será considerada no cálculo da pressão em uma cavidade. Será feita uma revisão da teoria cinética onde serão deduzidas as principais equações para a obtenção da pressão parcial de uma substância em uma cavidade. Serão mostradas simulações para o comportamento da pressão em função de diversos parâmetros como temperatura, área do furo na cavidade, tempo, etc. No capítulo 4 faz-se uma descrição detalhada das amostras utilizadas. São descritos procedimentos para os testes de eficiência de dois tipos de IVCs em diferentes ambientes. Descrevem-se os ambientes de corrosão e a forma de exposição das amostras à eles. Ainda neste capítulo é descrito o procedimento experimental para determinação da pressão parcial do DICHAN. O capítulo 5 trata dos resultados. Neste capítulo, compara-se a pressão obtida pela técnica desenvolvida neste trabalho com a de outros autores. Discute-se a viabilidade e as dificuldades da técnica apresentada. Também são mostrados e discutidos os resultados dos testes de corrosão entre o DICHAN e o IVC escolhido para este trabalho. O capítulo 6 conclui a tese discutindo o sucesso do modelo teórico. São colocadas perspectivas de trabalhos futuros baseados nos resultados mostrados aqui e de implementação à técnica experimental para obtenção da pressão de vapor de sólidos voláteis. Conclui-se sobre a possibilidade de comercialização de um IVC, sintetizado no decorrer deste trabalho e isento de qualquer íon ou substância nociva a natureza e ao homem. As sugestões para trabalhos futuros estão contidas no capítulo 7.

2. Fundamentação teórica e revisão bibliográfica

2.1. Polêmicas ambientais envolvendo inibidores de corrosão

Mesmo apresentando alta eficiência no combate à corrosão, muitos inibidores voláteis até recentemente utilizados foram substituídos devido a algumas polêmicas que envolvem a composição química destes protetores. Uma delas é que estes inibidores voláteis continham nitrito em sua composição. Os nitritos (NO_2^-), assim como nitratos, sulfatos, cromatos, fosfatos, boratos, silicatos, etc, são tóxicos^[11]. O íon nitrito, quando presente em concentrações superiores a 0.1g/m^3 , causa meta-hemoglobinemia, uma intoxicação que torna a hemoglobina ineficiente no transporte do oxigênio^[12]. Há, ainda, outro agravante relacionado à utilização de nitrito como componente dos inibidores voláteis de corrosão. Os cátions dos sais voláteis são os responsáveis pela alta pressão de vapor do inibidor e auxiliam no transporte do inibidor à superfície do material metálico. Entretanto, a maioria dos cátions utilizados são aminas secundárias, que em meio ácido reagem com o nitrito produzindo uma substância chamada nitrosamina, que é altamente tóxica^[12]. Devido a isto, algumas empresas, ao invés de substituir o íon nitrito contido nos IVCs, optaram por substituir os cátions derivados de aminas secundárias, preservando a alta eficiência na proteção contra corrosão proporcionada pelas propriedades inibidoras do íon nitrito.

2.2. Importância da pressão de vapor na eficiência de inibidores.

Os inibidores voláteis de corrosão que serão estudados durante o desenvolvimento deste trabalho possuem alta pressão de vapor. Em geral, estes inibidores são sólidos que sublimam. Tal processo ocorre porque, em qualquer temperatura, uma fração de moléculas na superfície adquire energia suficiente para escapar. Esta energia é

provida pelas flutuações térmicas do meio. A velocidade de sublimação pode ser alterada pela incorporação do inibidor a matrizes poliméricas.

Quando o inibidor estiver contido em um recipiente fechado, as moléculas vaporizadas do inibidor depositam-se sobre as superfícies dos materiais que estejam contidos, ao mesmo tempo em que saturam o volume do recipiente com vapor. A Figura 2.1 ilustra como isto acontece e a Figura 2.2 apresenta a influência da pressão de vapor na rapidez da proteção de uma superfície.

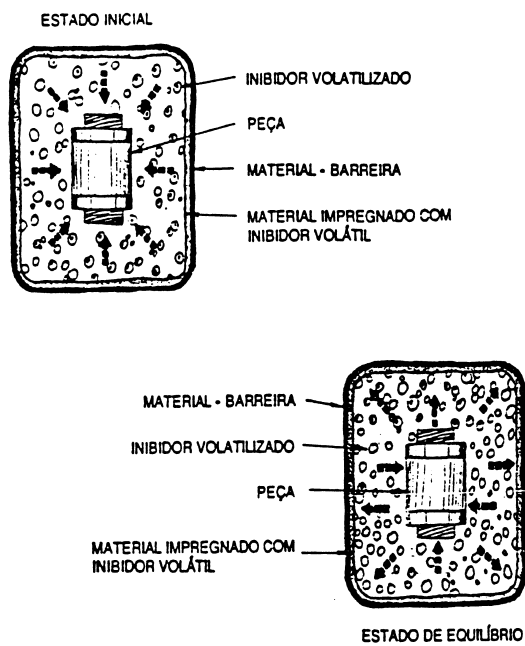


Figura 2.1: Influência da pressão de vapor dos IVCs na saturação do meio a ser protegido.

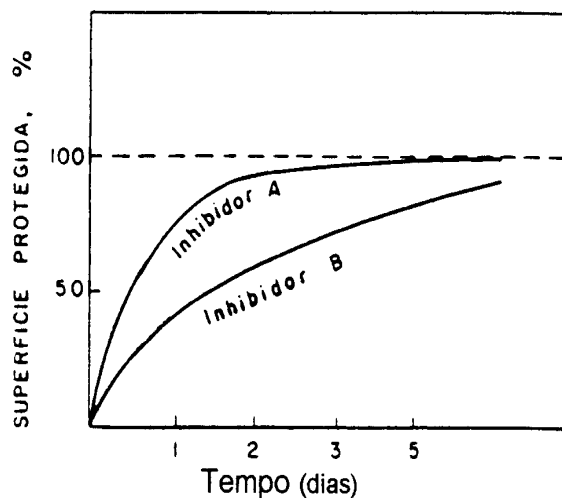


Figura 2.2: Relação entre a pressão de vapor e o tempo na eficácia de um inibidor volátil. Pressão de vapor saturado do inibidor: A = 0.1 mmHg e B = 4×10^{-6} mmHg^[13].

2.3. Metodologias já desenvolvidas para cálculo da pressão de vapor

Poucos métodos experimentais são conhecidos para determinar a pressão de vapor saturada. Um deles foi obtido por Rozenfeld-Markin-Knudsen^[14], conhecido como método de efusão. Esta técnica foi desenvolvida por eles para determinar pressões de vapor menores que 1 mmHg, característicos de inibidores voláteis de corrosão^[15].

O método consiste em medir a velocidade de efusão do gás através de um pequeno orifício. Tem-se um recipiente fechado, contendo uma substância evaporando, escapando por um orifício muito menor que a área da superfície da substância e o equilíbrio entre a fase condensada e a fase vapor é praticamente estável. Neste caso, a pressão de vapor dentro do recipiente pode ser considerada como a pressão verdadeira da substância. A velocidade da efusão do gás no recipiente é proporcional ao número de moléculas colidindo em uma unidade de superfície S em um tempo t, ou seja, é proporcional à pressão de vapor do gás. Esta idéia foi utilizada para os estudos realizados neste trabalho. Uma representação do aparato utilizado por Rozenfeld é mostrado na Figura 2.3.

A velocidade de efusão do gás varia com a pressão de vapor de acordo com a equação^[14]:

$$p_0 = \frac{S}{kF} \sqrt{\frac{T}{M_m}}, \quad (2.1)$$

onde p_0 é a pressão de vapor, T é a temperatura, M_m é o peso molecular, S é a massa de substância evaporada por unidade de tempo, k é um fator de correção. O fator k leva em conta que o orifício através do qual a massa efunde tem um certo comprimento, como um pequeno cano, cuja colisão das moléculas com as paredes deste cano altera a taxa de efusão.

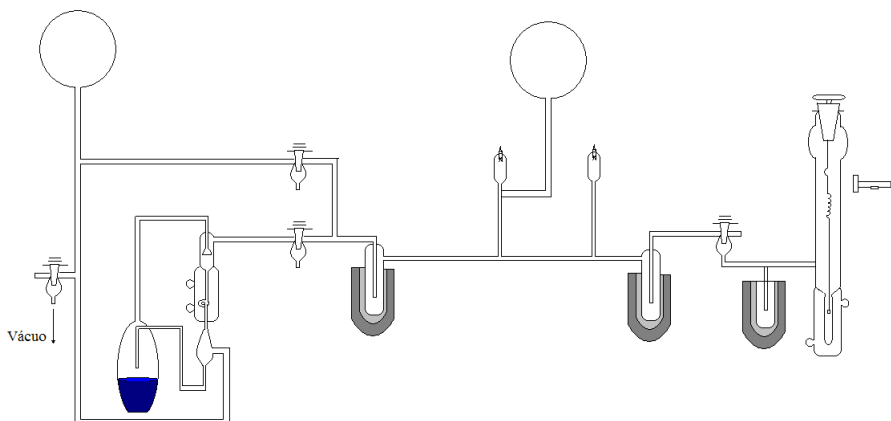


Figura 2.3: Ilustração do aparato experimental utilizado por Rozenfeld

Existem também outros métodos conhecidos para determinar a pressão de vapor. Entretanto, para qualquer método, a reprodutibilidade dos dados depende dos parâmetros experimentais, pois se comparando dados de diversos autores, observa-se uma certa inconsistência dos resultados^[16]. Para o DICHAN, por exemplo, Rozenfeld obteve, à 25 °C, 10^{-5} mmHg, enquanto que Wachter, utilizando-se das mesmas condições, obteve 10^{-4} mmHg.

Assim, devido à dificuldade de reprodução dos dados experimentais, Andreev^[17] fez uma estimativa quantitativa da pressão de vapor de inibidores voláteis de corrosão, baseando-se no princípio da linearidade da energia livre e na constante ξ_R que

reflete a contribuição de um substituinte R, como representado por Drazic *et al*^[18] na Figura 2.4, na variação da energia livre de vaporização ΔG_{vap} . Esta estimativa é adotada na elaboração e no desenvolvimento prático de inibidores voláteis de corrosão com pressão de vapor ótima.

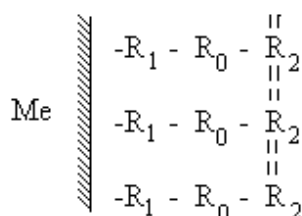


Figura 2.4: Mecanismo de ação de IVCs proposto por Balezin.

Andreev desenvolveu algumas técnicas para estimativa da pressão de vapor. A principal delas ele chamou de “técnica de correlação básica”, concluindo que valores para $\log(\rho)$, de IVCs orgânicos e líquidos podem ser preditos por esta técnica, baseada no princípio da linearidade da energia livre (FEL), a partir da equação:

$$\xi_R = \log \rho^R - \log \rho^H = -\frac{(\Delta G_{\text{vap}}^{0,R} - \Delta G_{\text{vap}}^{0,H})}{2.3RT}, \quad (2.2)$$

onde R e H referem-se aos compostos originais não-substituídos e substituídos, respectivamente; ou seja, ξ_R é a diferença entre a pressão de vapor inicial e a mesma do composto substituído. Utilizando estas constantes, Andreev pôde estimar, quantitativamente, valores para $\log \rho$ para uma ampla classe de compostos orgânicos líquidos. A Tabela 2.1 compara valores de $\log \rho$ experimentais e calculados por Andreev para diversos IVCs. A Figura 2.5 mostra a dependência de $\log \rho$, em mmHg, e ξ_R de dois compostos orgânicos substituídos estudados por ele.

Tabela 2.1: Comparação entre valores experimentais e calculados para alguns compostos utilizados como IVCs.

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

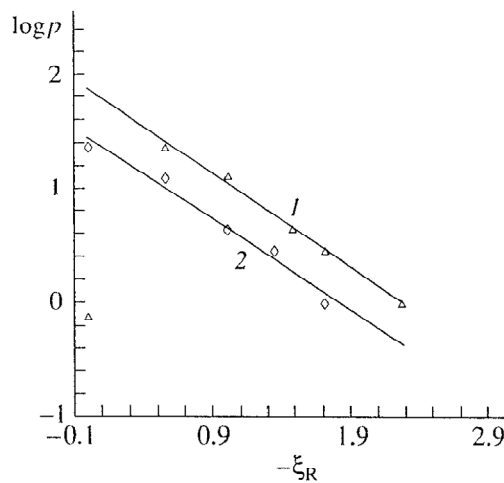


Figura 2.5: $\log p$ versus ξ_R para dois compostos orgânicos

2.4. Controle da velocidade de volatilização de IVCs

Sendo a pressão de vapor e a velocidade de volatilização tão importantes, diversos trabalhos foram desenvolvidos na tentativa de controlar a volatilidade obtendo-se, para diversos tipos de IVCs, as pressões de vapor ótimas consideradas por Rozenfeld.

Gupta^[19], compara o uso convencional de IVCs com o uso de um mesmo IVC hipotético, cuja velocidade de volatilização é controlada. Seus resultados estão mostrados na Figura 2.4. Com o controle da volatilização dos inibidores, Gupta propõe, por meio do gráfico hipotético representado pela figura, evitar desperdícios e aumentar o tempo de proteção do equipamento ou peça.

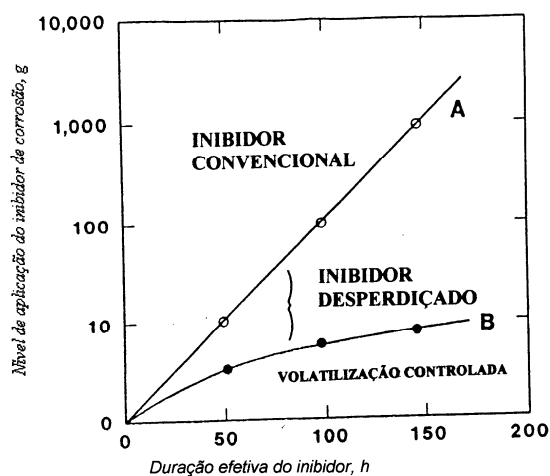


Figura 2.4: Relação entre o nível de aplicação e duração de ação para um inibidor convencional e o mesmo inibidor com velocidade de volatilização controlada.

Diversos conceitos e métodos já foram desenvolvidos e utilizados para controlar a velocidade de volatilização dos inibidores voláteis. Gupta sugeriu a utilização de uma membrana polimérica que envolve o inibidor, como representado pela Figura 2.5. Neste método, uma membrana envolve completamente uma cavidade que contém um agente ativo apropriado dispersado ou em solução. A membrana pode ser porosa ou não porosa. Na situação mais útil, o reservatório contém uma suspensão do agente ativo no fluido, desde que a constante de atividade do reagente no reservatório seja mantida até que o excesso seja removido. Esta situação cria um estado de equilíbrio, moderando a velocidade de volatilização através da membrana. Este sistema tem sido referido como "dispositivo de depósito".

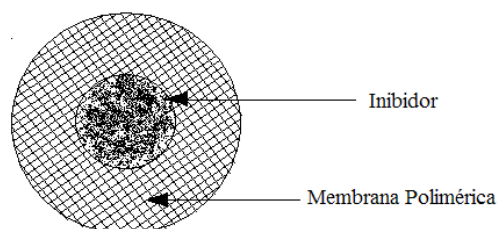


Figura 2.5: Método da Membrana Polimérica.

Em outro método, também desenvolvido por Gupta, o controle da volatilização é conseguido por meio da utilização de uma matriz polimérica, representado pela Figura 2.6. Neste sistema não há uma membrana, mas preferencialmente, o agente ativo é disperso num transportador, usualmente um polímero. O controle da liberação do inibidor pode, por meio desta matriz, ocorrer por difusão de agente ativo que terá sempre mobilidade dentro deste "suporte". Neste trabalho, este conceito foi utilizado para desenvolver as embalagens poliméricas que inibem a corrosão.

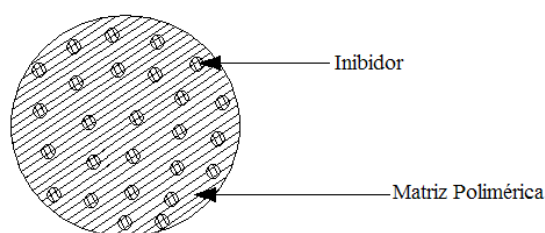


Figura 2.6: Método de Matriz.

Estevão e Lima^[20] controlaram a velocidade de volatilização através do uso de suportes inorgânicos como zeólitas e terras diatomáceas. A avaliação da velocidade “ótima” de volatilização foi feita através de ensaios termogravimétricos, determinando-se a temperatura de maior velocidade de perda de massa, para diferentes porcentagens de suporte. Concluíram que o uso do suporte melhora sensivelmente a capacidade de volatilização de inibidores de corrosão e que o aumento da volatilidade é inversamente proporcional ao teor de inibidor sobre o suporte. Portanto, sugerem que as interações intermoleculares IVC – IVC são substituídas por interações mais fracas entre IVC e suporte.

Panza^[21] desenvolveu um método de redução do tempo de volatilização através da utilização de suportes de alumina em inibidores voláteis contendo íons nitrito. A averiguação deste controle foi realizada por meio de análises termogravimétricas com diferentes proporções entre IVCs e o suporte. A Figura 2.7 apresenta os dados experimentais dos ensaios termogravimétricos obtidos para o DICHAN, monitorados pela variação da massa com o aumento da temperatura. Neste caso, observou-se que o aumento

do teor de suporte provocou a diminuição da temperatura inicial de perda de massa nos ensaios termogravimétricos, indicando que a alumina catalisa a volatilização deste inibidor. Foi fixado um valor de perda de massa, obtendo-se diferentes temperaturas quando modificadas as porcentagens de inibidor na amostra. A Tabela 2.2 apresenta os valores de perda de massa do DICHAN na temperatura onde se inicia a perda significativa de massa e os valores das diferentes temperaturas quando a perda de massa foi pré-determinada.

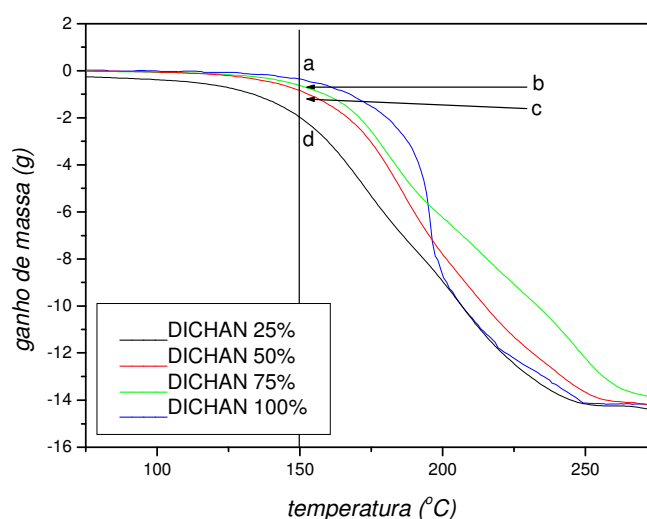


Figura 2.7: Curvas de perda de massa do inibidor DICHAN puro e em diferentes proporções de alumina.

Tabela 2.2: Variação da massa de DICHAN na temperatura de 150,4 °C e temperaturas iniciais da faixa de maior volatilização (m = 0,88 mg).

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

Para todos os casos, a perda de massa do inibidor foi praticamente completa. Observa-se na Figura 2.7 que a alumina induz a volatilização em temperaturas mais baixas comparado com o DICHAN puro, mas ao mesmo tempo, retarda a volatilização em temperaturas mais altas, tal que a taxa de perda de massa é mais suave. Entretanto, o tempo de volatilização é maior, o que possibilita que a exposição do material a ser protegido pelo

DICHAN, seja prolongada. A Tabela 2.3 apresenta as variações da temperatura na faixa de maior perda de massa para cada porcentagem de inibidor.

Tabela 2.3: Variação da temperatura durante maior volatilização do DICHAN.

% de Inibidor	Variação da Temperatura (°C)
100	93
75	114
50	122
25	134

Panza e Kuri realizaram, ainda, ensaios isotérmicos para o DICHAN para diversas proporções IVC/Alumina e calcularam as energias de ativação aparente de volatilização, como apresentados na Tabela 2.4.

Tabela 2.4: Valores de energia de ativação aparente, ΔQ^* , para a volatilização do DICHAN puro e suas demais composições.

% de Inibidor	ΔQ^* (kJ/mol)	Coeficiente de correlação
100	54,2	0,99942
75	30,5	0,99591
50	35,8	0,99445
25	30,0	0,99942

No decorrer deste trabalho, foi observado que estes dados referem-se as energias aparentes de ativação para a degradação do IVC e não de volatilização. Isto será retratado na sessão de resultados onde foram observados grandes desvios nas curvas para cálculo da pressão de vapor e visualmente nos cadinhos depois de realizados os ensaios.

A partir de ensaios acelerados de eficiência, Panza e Kuri verificaram que corpos de prova expostos aos meios contendo diferentes proporções IVC/Alumina apresentaram variações de eficiência na proteção contra a corrosão. A Tabela 2.5 apresenta uma classificação qualitativa da corrosão de acordo com observações visuais dos corpos de provas submetidos aos diversos sistemas de avaliação.

Tabela 2.5: Classificação visual da intensidade de corrosão observada nos corpos de prova submetidos aos diversos sistemas utilizados.

<i>% de Inibidor</i>	Classificação
100	incipiente
75	ausente
50	incipiente
25	pouco intensa
0	intensa

3. Proposta de modelo para cálculo da pressão de vapor de sólidos voláteis

3.1. Introdução.

Neste capítulo será deduzida a evolução temporal da pressão de vapor em um recipiente contendo uma amostra de IVC. Esta dedução é relativamente simples. No entanto, a introdução de um termo, levando em conta a conversão de uma molécula do vapor à fase sólida, requer uma justificativa detalhada. Para dar esta justificativa é necessária a introdução a diversos tópicos de termodinâmica que serão expostos no nível necessário ao entendimento do modelo.

A equação para a pressão do vapor no interior de uma cavidade será considerada como a pressão de um gás ideal. Na seção 3.4 são colocados os argumentos para a suposição de que o vapor dos IVCs são, como boa aproximação, gases ideais. Como as moléculas deste vapor estão em constante troca de estado com a amostra sólida, considerou-se os mecanismos de sublimação e condensação das moléculas. Este mecanismo consiste na transposição de barreiras de energia potencial entre as fases sólido e vapor. Na seção 3.7, consta introdução sobre a distribuição de energia das moléculas de um gás e, a descrição detalhada, da possibilidade das moléculas ultrapassarem as barreiras entre as fases. A partir da seção 3.8 inicia-se o desenvolvimento do modelo proposto. Defini-se a probabilidade β de uma dada molécula do vapor aderir à fase sólida ao colidir com a superfície. A existência desta probabilidade é provada pela comparação entre a pressão de vapor da água e a sua taxa de evaporação à temperatura ambiente. Para explicar por que nem sempre que uma molécula de vapor se liga ao sólido ao colidir nele, será proposta uma barreira de potencial entre as fases. A probabilidade β está intimamente relacionada a esta barreira, assim como a pressão na cavidade e a pressão de vapor. Na seção 3.10 faz-se a

análise crítica da equação obtida para β , observando que este possui uma dependência tipo Arrhenius como esperado. Na subseção 3.11.2 é deduzida a relação entre a pressão em uma cavidade e a taxa de efusão de massa através de um orifício nesta cavidade, sendo a taxa de efusão medida experimentalmente. Na subseção 3.11.3 deduz-se, finalmente, a pressão do vapor na cavidade levando-se em conta todas as idéias das seções anteriores. Nas seções seguintes faz-se a análise crítica e da equação obtida para a pressão e são demonstradas simulações para o comportamento da pressão em função de diversos parâmetros.

A introdução do parâmetro β é um dos pontos mais importantes deste trabalho, pois relaciona a pressão, mensurável experimentalmente, com a barreira de potencial entre as fases, que é uma importante propriedade da superfície.

3.2. Sólidos, líquidos, gases e transições de fase.

Para os propósitos deste trabalho, serão definidos materiais sólidos, líquidos e gasosos nos termos da relação entre as energias cinéticas e de ligação entre as moléculas. A energia cinética média é representada por E_C e a energia de ligação por E_P . Foi adotado o índice 'P' pois a energia de ligação é usualmente denominada por energia potencial e é sempre negativa. Tem-se um sólido sempre que $E_C < |E_P|$, um líquido quando $E_C \cong |E_P|$ e um gás quando $E_C > |E_P|$. Esta definição pode não ser muito rigorosa, mas é conveniente para uma compreensão fisicamente intuitiva dos processos envolvendo mudanças de fase.

Dada uma substância no estado sólido, à medida que se acrescenta calor mantendo a pressão constante, E_C aumenta sem que E_P se altere. Quando E_C for comparável a $|E_P|$ a substância se liquefaz. Para E_C maior que $|E_P|$ ela evapora. Sob condições de pressão adequadas, algumas substâncias podem sublimar. É o caso dos IVCs à pressão atmosférica.

Nas próximas seções, o mecanismo microscópico de transição de fase será descrito.

3.3. O mecanismo de evaporação e sublimação.

Materiais sólidos ou líquidos perdem moléculas através da superfície sempre que alguma molécula desta superfície adquiere energia suficiente para vencer a ligação com o material. Esta energia mínima é chamada *função trabalho*, W , e depende o material. Via de regra, quanto maior for $|E_p|$, maior é W . No entanto, $W > |E_p|$, ou seja, a energia de ligação entre duas moléculas é, naturalmente, menor que a energia de ligação de uma molécula com toda a amostra. O produto entre W e o número de Avogadro, N_A , é o *calor latente de evaporação por mol*.

Dado um corpo à temperatura T , a energia cinética média de cada molécula é dada por $3/2 k_B T$, onde $k_B = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J/K}$ é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Este é um resultado do *princípio de equipartição da energia*^[22]. Por este princípio, a energia de qualquer entidade física em equilíbrio térmico com o ambiente a uma temperatura T possui uma energia média de $1/2 k_B T$ para cada grau de liberdade. A translação de uma molécula possui três graus de liberdade, uma para cada dimensão do espaço. A translação das moléculas é o movimento que confere a elas as suas energias cinéticas, portanto, a energia cinética média de uma molécula é dada por $3/2 k_B T$. Além dos três graus de liberdade de translação, as moléculas ainda possuem mais três graus de liberdade de rotação e ainda graus de liberdade de vibração, mas estas não influenciam na energia cinética. Cada molécula pode ter uma energia instantânea muito diferente desta média. Em qualquer estado físico, as moléculas possuem uma distribuição de energia, sendo que, moléculas com energias muito altas ou muito baixas são poucas. A maioria possui energia próxima do valor médio. As moléculas de um sistema podem trocar energia entre si ou com o meio, mantendo sempre a distribuição inalterada. A Figura 3.1 mostra esquematicamente a distribuição de energia das moléculas, N , de uma amostra sólida para duas temperaturas. As curvas nesta figura representam o número de moléculas com energia dentro de um intervalo de energias entre E e $E + \Delta E$.

Quanto maior a função trabalho do material, menor é a quantidade de moléculas que possuem energia suficiente para evaporar, portanto, menos volátil. Em materiais como o tungstênio, por exemplo, esta energia é tão alta que a sua evaporação não pode ser

detectada à temperatura ambiente. Em temperaturas maiores, a distribuição se desloca para a direita, fazendo com que mais moléculas adquiram energias maiores ou iguais à função trabalho. Pode-se ver pela Figura 3.1 que objetos que não são voláteis à temperatura ambiente (T_1) podem se tornar voláteis à temperaturas elevadas (T_2). Ainda no exemplo anterior, o tungstênio sublima lentamente a 3000 °C, sendo a principal razão por que as lâmpadas incandescentes não duram indefinidamente. As distribuições da Figura 3.1 tendem rapidamente a zero, portanto, quando a função trabalho é muito maior que a energia média das moléculas do sólido, este é considerado não volátil.

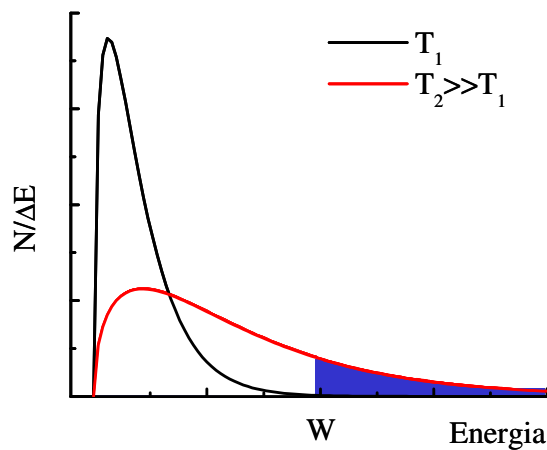


Figura 3.1: Representação esquemática da distribuição de energia das moléculas na superfície de um sólido fictício em duas temperaturas. W é a função trabalho da amostra. A área em azul sob a curva à direita do ponto W representa as moléculas da superfície que possuem energia suficiente para sublimar.

3.4. Gás ideal

Um gás ideal pode ser definido com sendo um sistema em que as partículas não interagem entre si, apenas com as paredes do recipiente que as contém. As moléculas neste sistema executam movimentos balísticos (em linha reta) até colidirem elasticamente com as paredes do recipiente. Pode-se obter uma boa aproximação de um gás ideal em três casos^[23]:

- a) Quando a pressão for suficientemente baixa: Neste caso, o gás está rarefeito e a distância média entre as moléculas é grande, de modo que a energia de interação, mesmo havendo, é desprezível.
- b) Quando a temperatura for suficientemente alta. Neste caso, as energias de interações são desprezíveis comparadas com a energia cinética média.
- c) Quando a densidade do gás é baixa: Este caso é equivalente aos dois anteriores, pois as moléculas estão distantes umas das outras e a interação entre elas é desprezível.

Grosso modo, considera-se temperatura suficientemente alta quando ela for maior ou igual à *temperatura crítica*, T_c , da substância. O mesmo vale para a pressão, considerada baixa se for da ordem de décimos da *pressão crítica*, p_c , da substância. A temperatura crítica é aquela acima da qual não ocorre mudança de fase, qualquer que seja a pressão. A pressão crítica é aquela, acima da qual não há mudança de fase qualquer que seja a temperatura. A razão entre a temperatura e a temperatura crítica é denominada *temperatura reduzida*, $T_r = T/T_c$. A razão entre a pressão e a pressão crítica é denominada *pressão reduzida*, $p_r = p/p_c$. Assim, podemos ter um gás ideal quando $T_r > 1$ ou $p_r \ll 1$. Entretanto, estas condições definem mal um gás ideal em muitas situações, por exemplo: altas temperaturas e altas pressões, ou baixas temperaturas e baixas pressões, ou altas temperaturas e altas densidades.

A condição sobre quão ideal é um gás é bem definida por um parâmetro denominado *fator de compressibilidade*, Z ^[23]. Para um gás ideal $Z = 1$. Quanto mais próximo for Z da unidade mais a substância se aproxima de um gás ideal. A Figura 3.2 mostra um diagrama do fator de compressibilidade em função da pressão reduzida para várias temperaturas reduzidas.

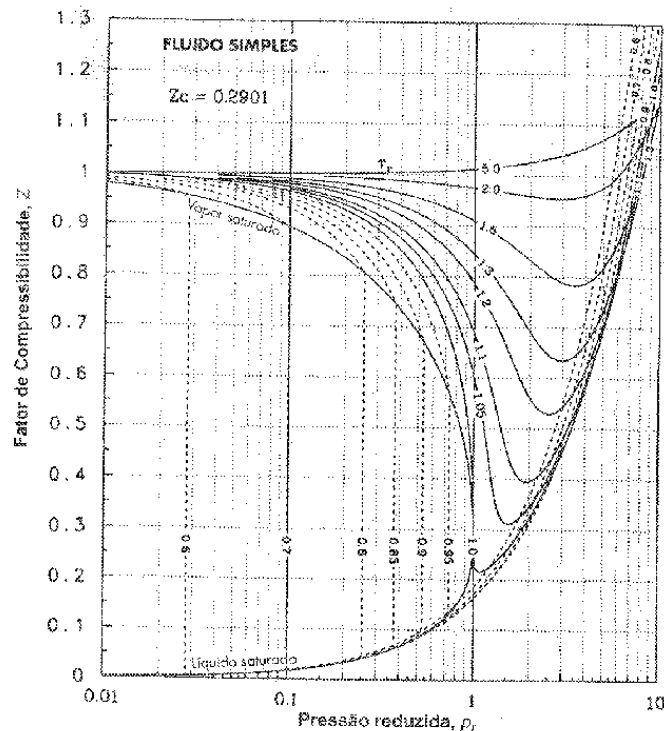


Figura 3.2: Diagrama de compressibilidade.

Dados a temperatura e a pressão, através do diagrama da figura acima se obtém uma medida quantitativa do quão ideal é o gás que se está tratando, desde que sejam conhecidas a temperatura e a pressão crítica. Devido à baixa pressão de vapor dos IVC's, espera-se que seus p_r sejam menores que 0.01, onde se conclui pela Figura 3.2 que Z é muito próximo de 1 para qualquer temperatura. Assim, é razoável supor que os vapores dos IVC's, são gases ideais.

3.5. Modelo para o sistema termodinâmico

Para o cálculo da densidade de moléculas em função da temperatura em um recipiente fechado, considerou-se um recipiente como mostrado na Figura 3.3. O recipiente possui volume, V , contendo uma amostra de uma substância volátil. Esta substância possui um volume desprezível comparado com o V . Denominou-se por A_{IVC} a área superficial da amostra. Para efeito de cálculo considerou-se uma cavidade cúbica, mas os mesmos valem para cavidades de qualquer formato. Considerou-se uma cavidade não hermética, com um

furo de área F , através do qual o vapor efunde. F foi colocado no sistema para representar um sumidouro de moléculas. Ele pode ser interpretado como um buraco propriamente, ou como uma cavidade de paredes permeáveis como plástico ou papelão, ou como um meio absorvente de moléculas do vapor. A exemplo dos IVCs, as superfícies metálicas entre outras, adsorvem parte do vapor até saturarem, comportando-se como um furo. Neste caso, F é uma função do tempo, tendendo a zero à medida que as superfícies saturam com o IVC.

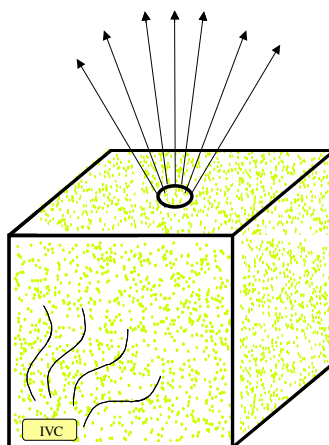


Figura 3.3: Sistema termodinâmico para a determinação da pressão de vapor nos sólidos voláteis.

3.6. Relação entre pressão e energia cinética das moléculas

A pressão de um gás pode ser entendida como sendo o resultado da colisão das moléculas com as superfícies. Este é um resultado da teoria cinética dos gases^[24]. Uma molécula aprisionada em um recipiente como o da Figura 3.3 possui uma velocidade da forma:

$$\mathbf{v}_i = v_{xi}\mathbf{i} + v_{yi}\mathbf{j} + v_{zi}\mathbf{k}, \quad (3.1)$$

onde o índice ‘i’ indica que a velocidade é devido à iésima molécula do gás.

Para efeito de cálculo, a face lateral esquerda do recipiente é posicionada no plano $x = 0$. Desta forma, quando a molécula colidir com esta face, a variação da quantidade de movimento será:

$$\Delta\mathbf{p}_{xi} = 2mv_{xi}\mathbf{i}, \quad (3.2)$$

onde Δp_{xi} é a variação da quantidade de movimento da i -ésima molécula na direção x , m é a massa de uma molécula e v_{xi} é a componente da velocidade da i -ésima molécula na direção x . Disto segue que a força média de uma molécula sobre a face em $x = 0$ é a variação da quantidade de movimento pelo intervalo de tempo entre duas colisões desta molécula com esta face. Este tempo é dado por:

$$\Delta t = \frac{2L}{v_{xi}}, \quad (3.3)$$

onde L é largura do recipiente. Assim, a força média devido a uma molécula é dada pela segunda lei de Newton na forma:

$$\bar{\mathbf{F}} = -\frac{\Delta \mathbf{p}_{xi}}{\Delta t} = -\frac{mv_{xi}^2}{L} \mathbf{i}. \quad (3.4)$$

O sinal negativo na equação acima foi colocado porque interessa apenas a força sobre a parede, que é a reação da força sobre a molécula, portanto tem direção contrária. Este sinal foi acrescentado para o rigor dos cálculos, mas será eliminado ao final. A pressão é dada pela componente da força no sentido normal à superfície dividido pela área da superfície:

$$p_i = \frac{\bar{\mathbf{F}} \cdot \mathbf{n}}{A}, \quad (3.5)$$

onde, p_i é a pressão devido a uma molécula colidindo com a parede, $\mathbf{n} = \mathbf{i}$ é o versor normal à superfície. O produto escalar é negativo, já que $\bar{\mathbf{F}}$ e a normal à superfície têm sentidos contrários. A é a área da face do cubo e é dada por L^2 . A equação (3.5) resulta em:

$$p_i = \frac{mv_{xi}^2}{2}, \quad (3.6)$$

onde foi substituído $V = L^3$. Apesar da equação (3.6) ter sido obtida para uma cavidade cúbica, ela é válida para cavidades de qualquer formato. A mesma análise feita para a direção x vale para as outras direções, de forma que se pode escrever:

$$3p_i = \frac{mv_{xi}^2}{V} + \frac{mv_{yi}^2}{V} + \frac{mv_{zi}^2}{V}. \quad (3.7)$$

Assim, a pressão em função da energia cinética pode ser obtida:

$$p_i = \frac{2 E_{Cxi}}{3 V} + \frac{2 E_{Cyi}}{3 V} + \frac{2 E_{Czi}}{3 V} = \frac{2 E_{Ci}}{3 V}, \quad (3.8)$$

onde E_i é a energia cinética de uma molécula. Somando a contribuição de todas as moléculas para a pressão obtém-se:

$$p = \sum_i^N p_i = \frac{2N}{3V} \sum_i^N \frac{E_{Cxi} + E_{Cyi} + E_{Czi}}{N}, \quad (3.9)$$

onde N é o número total de moléculas no gás. Na equação acima, a somatória de cada termo resulta na energia média do sistema devido aos movimentos nas direções x , y e z , onde:

$$p = \frac{2}{3} \rho (\bar{E}_{Cx} + \bar{E}_{Cy} + \bar{E}_{Cz}) = \frac{2}{3} \rho \bar{E}_C. \quad (3.10)$$

onde $\rho = N/V$ é a densidade de moléculas, \bar{E}_{Cx} é a energia cinética média das moléculas devido às suas velocidades na direção x .

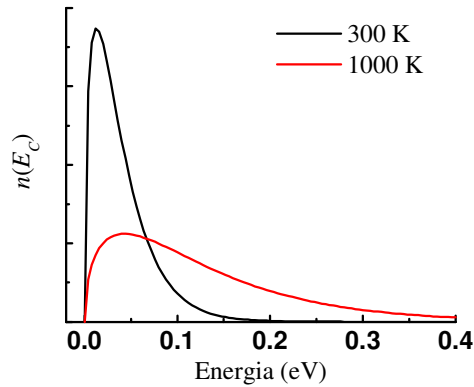
A conclusão dos cálculos feitos até aqui é que a energia cinética total das moléculas é uma somatória de três parcelas, uma para cada coordenada. Em outras palavras tem-se uma parcela para cada grau de liberdade. Esta observação será importante para a abordagem das idéias da seção 3.9 que trata da energia necessária para transpor barreiras de potencial. Será evidenciado que, não basta a molécula ter energia cinética maior que a barreira. É necessário que a parcela da energia cinética, devido à velocidade na direção normal à barreira, seja maior que a barreira de potencial. Ou seja, a energia cinética de cada parcela mostrada na equação (3.10) deve ter energia maior que a barreira.

3.7. Distribuição de energia nas moléculas de um gás ideal

Na condição de gás ideal, a energia das moléculas é descrita por uma distribuição de Maxwell^[24] dada pela equação:

$$n(E_C) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(k_B T)^{3/2}} \sqrt{E_C} e^{-\frac{E_C}{k_B T}} N, \quad (3.11)$$

onde $n(E_C)$ é a distribuição: $n(E_C)dE_C$ é o número de moléculas que possuem energia entre E_C e $E_C + dE_C$.



A

Figura 3.4 mostra um gráfico da equação (3.11) para duas temperaturas. Maxwell obteve a equação (3.11) a partir de um cálculo estatístico de um grande número de moléculas em equilíbrio térmico com as paredes do recipiente. Observa-se que $n(E_C)$ não depende da massa molecular do gás, de modo que esta distribuição é universal para os gases ideais.

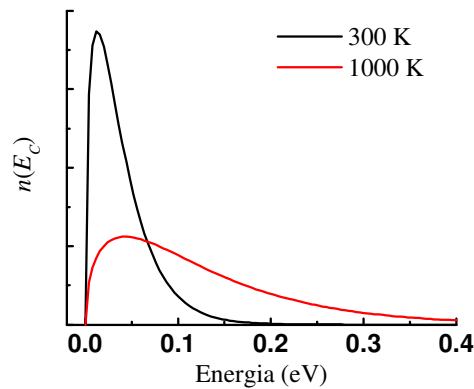


Figura 3.4: Distribuição de energia das moléculas de um gás ideal para as temperaturas de 300 e 1000 K.

A distribuição da Figura 3.1 possui as mesmas características gerais que a distribuição da Figura 3.4. Ambas valem zero na origem e tendem rapidamente a zero para

energias altas, mas são distribuições diferentes. A energia média da distribuição da equação (3.11) é obtida pela integral:

$$\bar{E}_C = \int_0^{\infty} E_C n(E_C) dE_C = \frac{3}{2} k_B T, \quad (3.12)$$

em concordância com o princípio da equipartição da energia.

A distribuição dada pela equação (3.11) dá o número de moléculas com energia cinética total entre E_C e $E_C + dE_C$. Assim, tem-se que:

$$dN = n(E_C) dE_C. \quad (3.13)$$

Para considerar a distribuição de energia cinética correspondente a uma coordenada, faz-se a substituição de variável $E_C = 3E_r$, onde o índice 'r' pode ser a coordenada x , y , z ou qualquer outra direção em um sistema de coordenadas tridimensionais. Nas seções seguintes a coordenada 'r' será atribuída à direção normal à superfície da amostra. Com esta substituição, os diferenciais de energia ficam relacionados por $dE_C = 3dE_r$, e a equação (3.13) pode ser escrita como:

$$dN = 3n(3E_r) dE_r. \quad (3.14)$$

Desta forma, o número de moléculas com energia entre E_r e $E_r + dE_r$ é dado por:

$$n_r(E_r) = 3n(3E_r) = 6 \sqrt{\frac{3}{\pi}} \frac{1}{(k_B T)^{3/2}} \sqrt{E_r} e^{-\frac{3E_r}{k_B T}} N \quad (3.15)$$

O fator '3' na função exponencial da equação acima faz com que esta distribuição tenda mais rapidamente a zero. A Figura 3.5 mostra uma comparação entre as distribuições das equações (3.11) e (3.15) para um mol de gás ideal a 300 K. As áreas hachuradas representam o número de moléculas com energia cinética maior que uma dada quantidade W_{VS} . A área em cinza, referente à energia cinética total e em vermelho à energia cinética devido à uma componente da velocidade. Os cálculos das próximas seções levam em conta a distribuição dada pela equação (3.15) ao invés da (3.11).

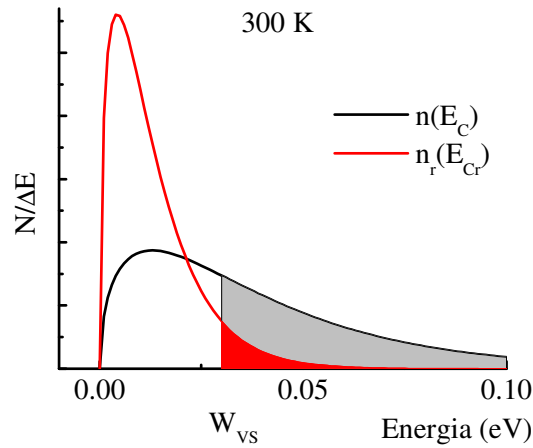


Figura 3.5: Comparação entre as distribuições da energia cinética total (em cinza), e parcial (em vermelho), correspondente a um grau de liberdade em um sistema tridimensional.

A integral sobre o domínio da equação (3.15) é igual ao número total de moléculas, N , como esperado. E o valor médio de E_r sobre esta distribuição é igual a $\frac{1}{2} k_B T$ em acordo com a equi-partição de energia^[22]. Com isto, verifica-se a coerência da equação (3.15).

3.8. Barreira de potencial entre as fases sólido e vapor

Nesta seção será discutido detalhadamente o processo de colisão das moléculas com as paredes do recipiente. Será abordada a idéia de que as moléculas não colidem instantaneamente com as paredes como bolas de bilhar nas bordas da mesa. Este processo será analisado como sendo devido a uma interação eletrostática.

Na seção 3.3 foi discutido que as moléculas de um material sólido só podem sublimar se adquirirem energia maior que a função trabalho, W_{sv} . Mas, uma vez vaporizadas, as moléculas não retornam facilmente à fase sólida como discutido na seção anterior. Neste trabalho, a dificuldade de retorno do vapor ao sólido é interpretada como devido a uma barreira de potencial separando as fases, como esquematizado na Figura 3.6.

Por este modelo, é necessário que uma dada molécula do vapor tenha energia cinética mínima igual a W_{VS} para transpor a barreira.

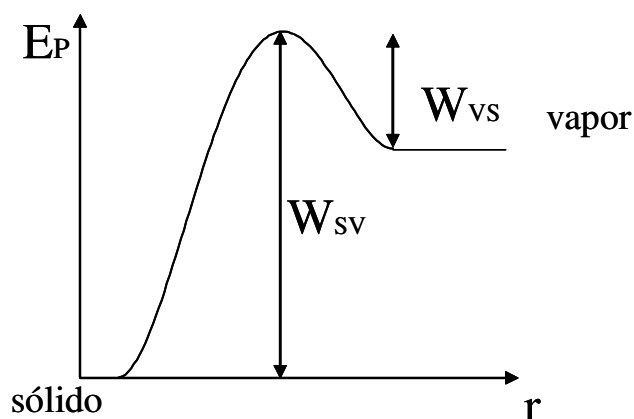


Figura 3.6: Diagrama esquemático da barreira de potencial entre as fases sólido e vapor saturados. 'r' representa a distância a partir da superfície da fase sólida. 'r' é também a direção normal à barreira.

A barreira de energia W_{VS} é um artifício para explicar por que as moléculas do vapor devem colidir tantas vezes contra a superfície da fase sólida ou líquida para se ligar a ela. No caso da água, são mais de 10^5 de colisões à temperatura ambiente, como será mostrado na seção 3.13.

A origem microscópica de W_{VS} é um problema complicado e não é bem compreendido. Neste trabalho, propõe-se que W_{VS} surge como consequência das moléculas serem revestidas por nuvens eletrônicas. A distâncias muito curtas estas nuvens não podem se sobrepor devido a repulsão eletrostática, formando a barreira de potencial. Outra possibilidade é que as moléculas possuem momentos de dipolo, sejam eles permanentes ou induzidos. Se na colisão com a superfície da fase sólida, a molécula estiver alinhada antiparalela (em sentidos opostos) com o dipolo de alguma outra molécula desta fase, ela será atraída mais fortemente para a fase sólida e será capturada. No entanto, moléculas possuem liberdade de rotação, cuja energia associada é de $3/2 k_B T$ [#] de forma que o

[#] Pelo princípio da equi-partição da energia.

alinhamento é difícil a altas temperaturas devido as suas grandes velocidades de rotação e curto tempo de colisão. Nesta hipótese, as moléculas retornam mais facilmente à fase sólida em baixas temperaturas. Este é o caso que se verificou no estudo da pressão de vapor do DICHAN, cujos resultados serão mostrados no capítulo 5. Pelas hipóteses colocadas acima, tem-se que: por um lado altas temperaturas facilitam o retorno ao estado sólido, pois aumentam a energia cinética das moléculas; por outro a dificulta, pois aumenta a energia de rotação e dificulta o alinhamento dipolo – dipolo. Ambas hipóteses são necessárias para explicar a pressão de vapor da água e a dependência da pressão de vapor do DICHAN com a temperatura. As hipóteses são conciliadas fazendo W_{VS} uma função decrescente com a temperatura. A transposição de uma barreira de potencial só depende da energia das moléculas, mas a interação de uma molécula com a superfície sólida depende da sua velocidade. Nos gases ideais, a velocidade média das moléculas é inversamente proporcional a raiz quadrada da massa molecular, de modo que moléculas massivas têm menor velocidade. Com isto espera-se que haja uma tendência de aumento do valor de β (diminuição de W_{VS}) com o aumento da massa molar para uma dada temperatura. Neste trabalho foi obtido que β_{DICHAN} é cerca de três ordens de grandeza maior de β_{H_2O} , como será mostrado nos resultados. Isto corrobora com a hipótese deste trabalho.

Em dada temperatura T , as moléculas do vapor só podem aderir a fase sólida se a sua componente da velocidade v_r , na direção normal à barreira (direção 'r'), implicar em uma energia $E_r = mv_r^2/2$ maior ou igual a $W_{VS}(T)$; onde E_r é a energia cinética devido a velocidade na direção normal a superfície. Na seção 3.7, foi visto que esta energia tem uma distribuição dada pela equação (3.15) e que a área em vermelho na Figura 3.5, mostrada na mesma seção, é o número de moléculas que possuem esta energia. A Figura 3.7 mostra esquematicamente a situação durante a colisão com uma superfície.

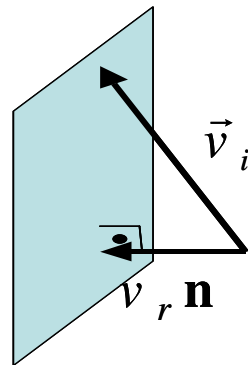


Figura 3.7: Colisão de uma molécula contra uma barreira de potencial. A molécula só pode vencer a barreira se a velocidade na direção perpendicular à ela for tal que $E_r = \frac{mv_r^2}{2} \geq W_{VS}$.

Uma vez transposta a barreira, as moléculas do vapor dissipam seu excesso de energia por colisões e se acomodam no meio sólido, mantendo-se ligadas por forças de Van der Waals.

3.9. A probabilidade de uma molécula transpor W_{VS}

Seja β a probabilidade das moléculas aderirem à fase sólida ao colidir com a superfície. Então, β é igual à fração das moléculas que têm energia cinética na direção normal à barreira maior ou igual W_{VS} , ou seja, é a razão entre a área em vermelho na Figura 3.5 dividido pela área total sob a distribuição $n_r(E_r)$. Calcula-se β por meio da integral:

$$\beta = \frac{\int_{W_{VS}}^{\infty} n_r dE_r}{\int_0^{\infty} n_r dE_r} = \operatorname{erfc} \left[\sqrt{\frac{3W_{VS}}{k_B T}} \right] + \sqrt{\frac{12}{\pi}} \frac{W_{VS}}{k_B T} e^{-\frac{3W_{VS}}{k_B T}}. \quad (3.16)$$

onde $\operatorname{erfc}(x)$ é a função erro complementar definida pela integral:

$$\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-x^2} dx. \quad (3.17)$$

A equação (3.16) mostra que β tem uma dependência complicada com W_{VS} . Mas, felizmente, β só depende de W_{VS} e da temperatura. Desta forma, ao determinar o valor de β , pode-se determinar numericamente o valor de W_{VS} , que é uma importante característica das superfícies dos materiais. A Figura 3.8 mostra o comportamento de β em função de W_{VS} para três valores de temperatura.

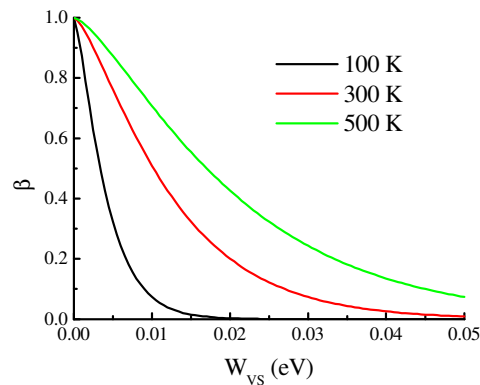


Figura 3.8: Probabilidade média, β , da molécula condensar a cada colisão com a superfície sólida em função de W_{VS} para três temperaturas.

Mesmo que W_{VS} varie com a temperatura, dado um valor de W_{VS} mostrado na abscissa, β aumenta com a temperatura como mostrado na seqüência de curvas: preto, vermelho e verde.

3.10. Processos termicamente ativados e a equação de Arrhenius

Na seção 3.8 foi discutido o mecanismo através do qual moléculas devem vencer barreiras de potencial para condensar ou evaporar, onde a energia para isso é provida por um meio termodinâmico a uma temperatura T . Em sistemas deste tipo, onde há a necessidade da energia térmica para a transposição de barreiras de potencial, quanto maior a temperatura, maior é a taxa com que os processos ocorrem. Alguns exemplos são: as reações químicas ^[25], taxa de isomerização ^[26], taxa de evaporação, etc. Estes processos são difíceis de tratar teoricamente sob o rigor da mecânica quântica. Entretanto, pôde-se

obter uma relação empírica relativamente simples para descrevê-los matematicamente. Por exemplo, para a taxa de evaporação por unidade de área α , temos:

$$\alpha(T) = \alpha_0 e^{-\frac{E_a}{k_B T}}, \quad (3.18)$$

onde α_0 é a taxa de evaporação para temperatura tendendo a infinito. E_a é denominada *energia de ativação*, tem dimensão de energia e pode ser interpretada aproximadamente como a altura da barreira de energia que deve ser transposta para a evaporação acontecer. No entanto, é apenas uma aproximação para a ordem de grandeza da altura da barreira. Sendo a equação de Arrhenius uma equação empírica, E_a não possui uma interpretação física precisa. É um parâmetro ajustável que, na equação de Arrhenius, prevê o comportamento de α dentro de uma faixa de temperatura. O mesmo vale para α_0 , que também é um parâmetro ajustável. A equação acima tem as características esperadas para os processos que devem transpor barreiras de potencial por meio da energia térmica. A equação envolve a razão entre a energia da barreira e energia térmica, tal que, quanto maior a energia térmica maior a taxa α . α diminui exponencialmente com o aumento de E_a , como ocorre nos processos quânticos de transposição de barreiras. α tende a um valor máximo para T tendendo ao infinito, como ocorre quando a energia da partícula passa por uma barreira com energia muito maior que a barreira. Os processos que ocorrem, vencendo barreiras de potenciais via energia térmica são denominados *processos termicamente ativados*. A equação (3.18) foi sugerida primeiramente por Arrhenius em 1889 para descrever a taxa de reações químicas^[25] e tem sido aplicada com sucesso em centenas de outros fenômenos termodinâmicos envolvendo barreiras de potencial.

Geralmente, a equação de Arrhenius aparece na forma:

$$\ln\left(\frac{\alpha}{\alpha_0}\right) = -\frac{E_a}{k_B} \frac{1}{T}. \quad (3.19)$$

A equação acima é conveniente, pois o gráfico de $\ln(\alpha/\alpha_0) \times 1/T$ é uma reta com coeficiente $-E_a/k_B$ de onde se pode obter o valor da energia de ativação.

Já que fenômenos envolvendo barreiras de potencial via energia térmica devem ter um comportamento tipo Arrhenius, β também deve ter um comportamento tipo Arrhenius. No entanto, a função de β com a temperatura já foi obtida independentemente na seção 3.9 e é bem diferente da equação (3.19). Mas, observe na Figura 3.9 a comparação entre gráfico de Arrhenius para β com a real função de β dada pela equação (3.16). Pode-se observar um comportamento aproximadamente linear em ambos os casos, mostrando que a função de Arrhenius prevê muito bem o comportamento de β em função da temperatura para uma larga faixa de temperatura e de valores de W_{VS} . O valor de E_a que melhor ajusta a curva em preto é 2,254 vezes maior que W_{VS} . Este fator foi mantido no ajuste das outras curvas para efeito de comparação entre o modelo teórico para β e o previsto pela equação de Arrhenius. A diferença entre E_a e W_{VS} é o que justifica o uso da equação (3.16) para β apesar de ter uma dependência mais complicada com W_{VS} e a temperatura.

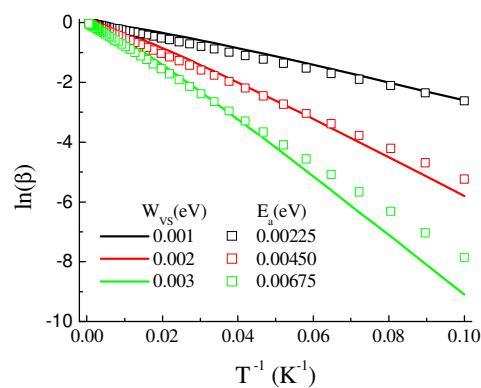


Figura 3.9: Comparação hipotética entre as curvas de Arrhenius para β e a dependência para β obtida independentemente para um gás ideal em função da temperatura para três valores de W_{VS} .

3.11. Modelo matemático para determinação da pressão de vapor

3.11.1. Relação entre pressão de vapor e densidade de um gás

De acordo com a teoria cinética dos gases, a pressão é interpretada como sendo o efeito das colisões das moléculas de um vapor sobre as superfícies^[27]. Em uma cavidade,

como a da Figura 3.3 a pressão média pode ser deduzida a partir da equação (3.10)

substituindo-se $\bar{E}_C = \frac{3}{2} k_B T$ obtém-se:

$$p = \rho k_B T \quad (3.20)$$

Na equação acima, substituindo-se $\rho = N/V$, definindo o número de moles $n_{mol} = N/N_A$, onde N_A é o número de Avogadro e definindo $R = k_B N_A$ obtém-se a *equação geral dos gases ideais*:

$$p = \frac{n_{mol} RT}{V}. \quad (3.21)$$

A equação (3.21) é uma verificação da coerência dos cálculos feitos desde a seção 3.6 até aqui.

3.11.2. Relação entre a pressão e taxa de efusão de massa

Outra relação importante neste trabalho é a que há dependência da pressão com a taxa de efusão de massa. Esta dependência é estabelecida a partir da idéia discutida na seção 3.6. O número de moléculas que atravessam a área F do furo é proporcional:

- a) À própria área F ,
- b) À densidade de moléculas, ρ ,
- c) À velocidade média das moléculas na direção de F ,
- d) Ao tempo.

A Figura 3.10 mostra que o número de moléculas N' que atravessa a área F em um intervalo de tempo Δt é igual ao número de moléculas contidas dentro do volume V' mostrado em vermelho. Assim:

$$N' = \rho V'. \quad (3.22)$$

Pela Figura 3.10 tem-se que $V' = v_r \Delta t F$. A rigor, $v_r = \sqrt{\overline{v_x^2}}$ é a velocidade quadrática média das moléculas na direção normal à área F .

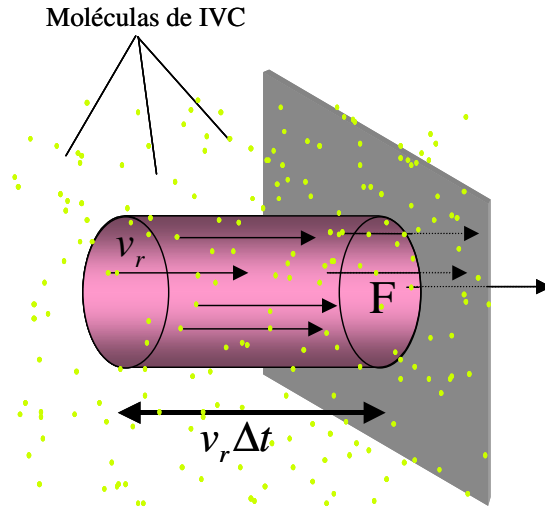


Figura 3.10: O número de moléculas que atravessam o furo de área F é igual ao número de moléculas contidas no interior da região em vermelho.

O número de moléculas que atravessam F é dado por:

$$N' = \rho v_r \Delta t F . \quad (3.23)$$

Multiplicando ambos os membros da equação (3.22) pela massa de uma molécula, pode-se escrever esta equação como:

$$\frac{\Delta M}{\Delta t} = m \rho v_r F . \quad (3.24)$$

onde M é a massa que escapa através do furo e m é a massa de uma molécula.

A velocidade, v_r , pode ser obtida pela equi-partição da energia, onde:

$$\frac{m \overline{v_x^2}}{2} = \frac{k_B T}{2} \Rightarrow v_r = \sqrt{\frac{k_B T}{m}} . \quad (3.25)$$

Isolando ρ da equação (3.20) e substituindo-o junto com v_r em (3.24), obtém-se:

$$\frac{dM}{dt} = p F \sqrt{\frac{m}{k_B T}} . \quad (3.26)$$

Na equação acima o primeiro membro é substituído foi colocado em notação diferencial, já que a perda de massa pode ser equacionada em intervalos de tempo arbitrariamente pequenos. Isolando a pressão na equação acima, tem-se:

$$p = \frac{S}{F} \sqrt{\frac{k_B T}{m}}, \quad (3.27)$$

onde, definimos a taxa de perda de massa por $S = dM/dt$. Na equação acima, multiplicando o numerador e o denominador por $\sqrt{N_A}$ obtém-se uma equação mais conveniente:

$$p = \frac{S}{F} \sqrt{\frac{RT}{M_m}}, \quad (3.28)$$

onde, M_m é a massa molar. As equações acima dão a pressão em um recipiente sabendo-se a taxa efusão de massa S , que se obtém experimentalmente. Em geral, esta pressão é menor que a pressão de vapor, já que a efusão de massa reduz a pressão no interior da cavidade. As equações (3.27) ou (3.28) mostram que a taxa S define univocamente a pressão no interior do recipiente. Esta é uma pressão que se obtém experimentalmente. A equação (3.28) é quase igual à equação (2.1) deduzida por Rosenfeld *et al* a menos e um fator k . Neste trabalho, o fator k de Rosenfeld é igual a 1 dado que neste caso a altura do furo é comparável ao seu diâmetro. Neste ponto convém fazer uma comparação com o trabalho de Rosenfeld *et al* no tocante à equação (2.1). Rosenfeld afirma que esta equação dá a pressão de vapor do IVC no interior da cavidade desde que o furo seja suficientemente pequeno. Mas não se mostra quão pequeno deve ser o furo para que ele possa ser considerado suficientemente pequeno. Neste trabalho, a relação a área do furo, a pressão na cavidade e a pressão de vapor será mostrada claramente nas próximas seções. Uma comparação mais detalhada com o trabalho de Rosenfeld será feita na seção 3.14. Na sub-seção seguinte, será deduzida teoricamente a pressão na cavidade explicitamente em função do parâmetro β , o qual poderá ser determinado a partir do valor da pressão dentro de recipiente.

3.11.3. Evolução temporal da pressão em uma cavidade

Pela equação (3.21) o cálculo da pressão de vapor depende da densidade de moléculas na cavidade. A densidade foi calculada determinando-se primeiramente o número de moléculas vaporizadas no meio. A taxa com que o número de moléculas do vapor varia deve ser tal que:

- a) Aumenta com a área superficial da amostra e com a taxa de evaporação α . Portanto, a taxa de aumento é dada por αA_{IVC} .
- b) Diminui com o número de colisões com a fase sólida, pois isto fará com que algumas moléculas retornem a esta fase. Como a probabilidade de condensação de cada molécula é dada por β , a taxa de diminuição da pressão é dada por $-\beta C A_{IVC}$, onde C é o número de colisões por unidade de área e por unidade de tempo sobre qualquer superfície interna ao recipiente. Todas as seções deste capítulo foram colocadas para justificar este termo.
- c) Diminui com a área do furo no recipiente e com o número de colisões com este furo, resultando em uma diminuição adicional dada por $-CF$.

Assim, a equação diferencial para o sistema mostrado na Figura 3.3 é dada por:

$$\frac{dN(t)}{dt} = \alpha A_{IVC} - \beta C A_{IVC} - CF. \quad (3.29)$$

Antes de resolver esta equação, faz-se necessário escrever o número de colisões com as paredes C , em função de N . Na (3.23) N' é o número de moléculas que atravessam uma área F em um intervalo de tempo Δt . Dividindo N' por F obtém-se o número de colisões por unidade de área. Assim, partindo de (3.23) determina-se C fazendo:

$$C = \frac{N'}{F\Delta t} = \rho v_r = \frac{N}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{m}}, \quad (3.30)$$

onde utilizou-se a definição de $\rho = N/V$ e substituiu-se v_r pela equação (3.25). Substituindo C em (3.29) obtém-se a equação diferencial para $N(t)$ em função dos parâmetros de interesse, dada por:

$$\frac{dN(t)}{dt} + \left(\frac{\beta}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{m}} + \frac{F}{V} \sqrt{\frac{k_B T}{m}} \right) N = \alpha A_{IVC}. \quad (3.31)$$

A equação acima é uma equação diferencial de primeira ordem linear para $N(t)$. O procedimento para obter $N(t)$ pode ser feito pela técnica de *fator integrante*. A solução para $N(t)$ com a condição inicial $N(0) = 0$ é dada por:

$$N(t) = 2\alpha \frac{V}{\beta + F/A_{IVC}} \sqrt{\frac{m}{k_B T}} \left[1 - e^{-\sqrt{\frac{k_B T}{4m}} \left(\beta \frac{A_{IVC}}{V} + \frac{F}{V} \right) t} \right]. \quad (3.32)$$

Dividindo esta equação pelo volume, tem-se a evolução temporal para a densidade de moléculas, dada por:

$$\rho(t) = 2\alpha \frac{1}{\beta + F/A_{IVC}} \sqrt{\frac{m}{k_B T}} \left[1 - e^{-\sqrt{\frac{k_B T}{4m}} \left(\beta \frac{A_{IVC}}{V} + \frac{F}{V} \right) t} \right]. \quad (3.33)$$

Substituindo a densidade na equação (3.20) obtém-se a evolução temporal da pressão dada por:

$$p(t) = 2\alpha \frac{1}{\beta + F/A_{IVC}} \sqrt{m k_B T} \left[1 - e^{-\sqrt{\frac{k_B T}{4m}} \left(\beta \frac{A_{IVC}}{V} + \frac{F}{V} \right) t} \right]. \quad (3.34)$$

A equação acima também pode ser escrita da seguinte forma:

$$p(t) = 2\alpha_n \frac{1}{\beta + F/A_{IVC}} \sqrt{M_m R T} \left[1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right], \quad (3.35)$$

onde α_n é o número de moles da amostra que sublima por unidade de tempo e τ é o tempo em que a pressão atinge aproximadamente 63% do seu valor máximo, dado pela equação:

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{\frac{RT}{4M_m} \left(\beta \frac{A_{IVC}}{V} + \frac{F}{V} \right)}}. \quad (3.36)$$

τ é denominado *tempo característico*. A definição do tempo característico é de conhecimento geral e pode ser encontrado em livros texto das disciplinas de matemática, física ou química^[27]. Não convém uma descrição a seu respeito mais extensa do que esta que foi colocada aqui.

Na equação (3.35), a pressão depende da massa molar devido à dinâmica da mudança de fase discutida neste capítulo. Como a pressão foi obtida para um gás ideal, dada uma densidade ρ de moléculas, as relações (3.10) e (3.20) continuam válidas. A pressão de vapor da amostra, denotada por p_0 é obtida da equação (3.35) fazendo $t \rightarrow \infty$ e $F = 0$, simulando uma cavidade fechada, o que resulta em:

$$p_0 = \frac{2\alpha_n}{\beta} \sqrt{M_m RT}. \quad (3.37)$$

Observa-se que na equação acima que, como α_n e β possuem um comportamento tipo Arrhenius, a razão entre eles também terá este comportamento. A pressão de vapor p_0 tem um fator \sqrt{T} a mais. A seção seguinte apresenta argumentos de que o fator \sqrt{T} desvia p_0 deste comportamento. Assim, é possível concluir que p_0 calculado em (3.37) possui um comportamento tipo Arrhenius. Isto será mostrado na subseção 3.14.3 por meio de um gráfico de Arrhenius para a pressão de vapor da água.

3.12. Relação entre β e a taxa de efusão de massa

Combinando as equações (3.35) e (3.27), obtém se uma importante relação para β :

$$\beta = \frac{2\alpha_n FM_m}{S} - \frac{F}{A_{IVC}}, \quad (3.38)$$

onde todas as variáveis do membro direito da equação são determináveis experimentalmente. Da mesma forma, combinando-se as equações (3.38) e (3.16) pode-se obter W_{VS} numericamente a partir dos parâmetros experimentais.

3.13. Estimativa do valor de β para a água

Nesta seção, será mostrado como o valor de β é determinante na pressão de vapor das substâncias. Como exemplo, será utilizado a água pura, por ser muito bem conhecida. Observe na equação (3.37) que se β_{H_2O} fosse igual a 1 para a água à temperatura de 300 K, ou seja, se todas as moléculas do vapor que colidissem com a superfície líquida aderissem a ela, seria necessário que α_n fosse igual a 234 moles/m²s. Isto implica que seria necessária uma taxa de evaporação de 4 kg por metro quadrado por segundo para manter a pressão de vapor em 3000 Pa que se mede nesta temperatura para a água. Como a taxa de evaporação à temperatura ambiente é tipicamente de 10⁻³ moles/m²s, para baixa umidade e com circulação de ar, isto implica que β_{H_2O} é da ordem de 10⁻⁵. Ou seja, são necessárias, em média, cerca de 100.000 colisões para que uma molécula do vapor se ligue à fase líquida à temperatura ambiente.

3.14. Simulações sobre o comportamento da pressão de vapor

A equação (3.35) possui vários parâmetros, alguns ajustáveis, como α e β , e outros experimentais, como F , V e T . Nas próximas subseções serão apresentadas simulações do comportamento da pressão em função de alguns destes parâmetros e estes comportamentos serão discutidos.

3.14.1. Pressão na cavidade em função do tamanho do furo e do parâmetro β

Nesta seção, será analisada a pressão em função da área do furo F e da probabilidade β em um tempo infinito. No equilíbrio, quanto maior o parâmetro, menor a pressão, como pode ser observado na equação (3.35). Mais significativo do que simular o

comportamento da pressão em função do da área F é fazê-lo em função da razão F/A_{IVC} . Desta forma, pode-se observar mais claramente, que a pressão pode ser mantida constante mesmo aumentando-se o tamanho do furo, desde que a área superficial da amostra aumente na mesma proporção. Quando $F = 0$ a pressão de equilíbrio é a pressão de vapor da amostra. Mesmo para F/A_{IVC} pequeno pode-se ter uma sensível queda na pressão de vapor medida no interior da cavidade. Isto ocorre pois os valores típicos de β à temperatura ambiente são da ordem de 10^{-5} . Com uma razão F/A_{IVC} da mesma ordem, a pressão na cavidade cai à metade da pressão de vapor. No entanto, o furo na cavidade é essencial na técnica de medida, pelo qual se mede a pressão parcial no interior da cavidade através da efusão de massa. Para inferir a pressão de vapor a partir da pressão medida devemos multiplicar esta por um fator de compensação f . Este fator de compensação é definido por:

$$f = \frac{p_0}{p(\infty)} = 1 + \frac{F}{\beta A_{IVC}}. \quad (3.39)$$

A Figura 3.11 mostra p e f em função de F/A_{IVC} .

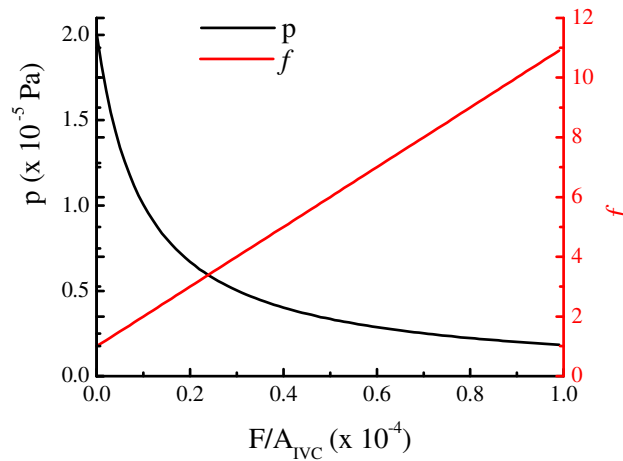


Figura 3.11: Gráfico da pressão e do fator de compensação em função de F/A_{IVC} para $\beta = 10^{-5}$.

Os valores dos parâmetros fixados na simulação da Figura 3.11 são valores típicos para os IVC's e estão apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1: Valores dos parâmetros fixados na simulação da Figura

3.11.

$\alpha_n = 4.5 \times 10^{-12}$ moles/s
$\beta = 10^{-5}$
$t \rightarrow \infty$
$M_m = 0.2$ kg/mol
$T = 300$ K

A dependência da área do furo na pressão é um importante resultado deste trabalho. No trabalho de Rosenfeld *et al* assume-se que a pressão de vapor pode ser determinada através da taxa de efusão de massa por um orifício, exatamente como no modelo desenvolvido neste trabalho. Rosenfeld assumiu que o orifício é tão pequeno que não altera a pressão de vapor dentro da cavidade. No entanto, observa-se aqui que a pressão na cavidade é sensivelmente reduzida com o furo, de modo que a pressão medida não é a pressão de vapor, como suposto por Rosenfeld. O furo é necessário para a determinação da pressão. Sem ele, não é possível inferir a pressão na cavidade. Com o furo, no entanto, a pressão medida não é a pressão de vapor que se deseja. Mas, pelo modelo apresentado neste trabalho, para obter a pressão de vapor basta multiplicar a pressão medida pelo fator f dada pela equação (3.39).

3.14.2. Pressão em função do tempo

Nesta sessão será analisada a importância de se obter a evolução temporal para a pressão através de um exemplo. A eficiência dos IVCs contra corrosão em recipientes relativamente grandes depende do tempo que o ambiente leva para saturar com o vapor. O exemplo que foi colocado é o seguinte: quantos saches de DICHAN, de 10 cm^2 cada, deve-se colocar em um container de 50 m^3 a fim de proteger as peças no seu interior em, no máximo, 12 horas? Esta análise pode ser feita através do tempo característico, simplesmente. Supondo que o container é hermético ($F = 0$), sob uma temperatura de 300 K, a pressão de vapor pode ser considerada suficientemente alta em $t = \tau = 12 \text{ h}$, o que

corresponde a $A_{IVC} \cong 2 \text{ m}^2$. O que implica que são necessários 200 sechês. Depois de saturado, apenas um sache é necessário para manter a pressão quando $F = 0$.

Observando a equação (3.36), pode parecer surpreendente que o tempo característico diminua com o tamanho do furo, mas isto é o que ocorre de fato. No entanto, a pressão parcial da amostra, em qualquer tempo, diminui com o tamanho do furo como mostrado na Figura 3.12 para furos com diferentes tamanhos.

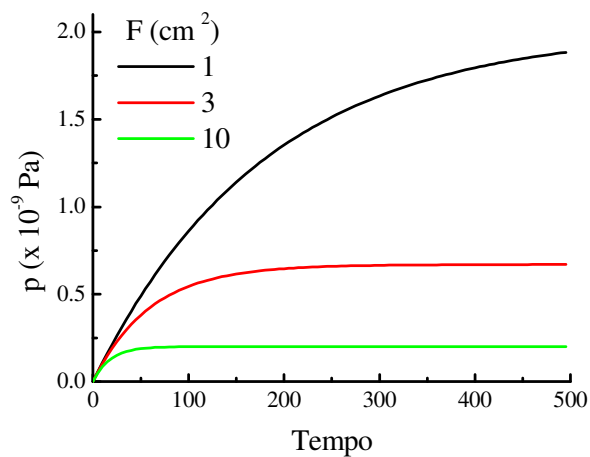


Figura 3.12: Pressão parcial em função do tempo para furos de diferentes tamanhos. Furos grandes fazem a pressão chegar ao estado estacionário mais rápido. No entanto, a pressão é menor em qualquer tempo.

Os valores dos parâmetros mantidos fixos na simulação da Figura 3.12 estão mostrados na tabela abaixo.

Tabela 3.2: Valores dos parâmetros fixos usados na Figura 3.12.

$\alpha_n = 4.5 \times 10^{-12} \text{ moles/s}$	$A_{IVC} = 10 \text{ cm}^2$
$\beta = 10^{-5}$	$M_m = 0.2 \text{ Kg/mol}$
$V = 1 \text{ m}^3$	$T = 300 \text{ K}$

3.14.3. Pressão em função da temperatura

A análise em função da temperatura é mais complicada porque α e β dependem da temperatura além da própria pressão possuir uma dependência explícita com \sqrt{T} . Mas dois casos especiais serão analisados em $t \rightarrow \infty$. O primeiro, quando $\beta \ll F/A_{IVC}$. Neste caso, pode-se desprezar β no denominador da equação (3.35). Como a pressão de vapor depende do valor de β , neste caso, a pressão de vapor fica indeterminada. Daí a necessidade do furo ser pequeno para esta determinação. O segundo caso é quando $\beta \gg F/A_{IVC}$. Neste caso, despreza-se o segundo termo e a pressão no recipiente é a própria pressão de vapor dada pela equação (3.37). Nesta equação tanto α_n quanto β possuem um comportamento tipo Arrhenius, de forma que sua razão também possui. Se E_a for a energia de ativação de α_n e E_b de β , a razão α_n/β terá uma energia de ativação $E_a - E_b$, onde E_a é sempre maior que E_b . O termo \sqrt{T} não altera pouco o comportamento tipo Arrhenius da pressão. A Figura 3.13 mostra o gráfico de Arrhenius para a água. A curva em preto é a função $\ln(p_{H_2O}) = -E_a/k_B 1/T$ e na curva em vermelho é acrescentado o termo $\ln(\sqrt{T})$ no segundo membro. O intervalo de temperaturas mostrado é de 0.01 °C a 374 °C, onde se observa que apesar da grande variação de temperatura não há mudança perceptível na linearidade da curva devido ao fator \sqrt{T} .

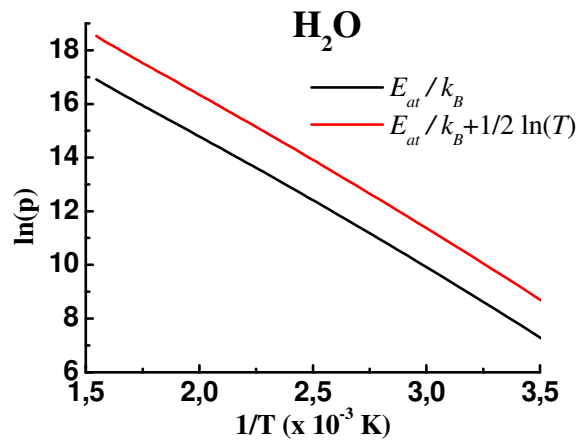


Figura 3.13: Gráfico de Arrhenius para a pressão de vapor da água mostrando que o termo \sqrt{T} na equação (3.37) não altera significativamente o comportamento tipo Arrhenius, como esperado.

4. Materiais e métodos

4.1. Introdução

Neste capítulo será descrito os materiais e o procedimento experimental para o cálculo da pressão no interior de um recipiente contendo uma amostra de IVC.

Inicialmente, estão apresentados os inibidores voláteis utilizados e o procedimento para cálculo da pressão de vapor do DICHAN. Em seguida, serão descritos os demais procedimentos para preparação das embalagens e corpos de prova para os testes de eficiência e, finalmente os procedimentos para testes acelerados e de campo, tanto para o DICHAN quanto para o inibidor baseado em Tolyltriazol (Inibidor A).

4.2. Inibidores voláteis utilizados

Foram utilizados dois inibidores sólidos com a finalidade de verificar a eficiência, o comportamento de cada um quando puros e quando incorporados a matriz polimérica em diferentes proporções.

A pressão de vapor, o fator beta e o comportamento do DICHAN cuja estrutura molecular está representada pela Figura 4.1 foram estudados.

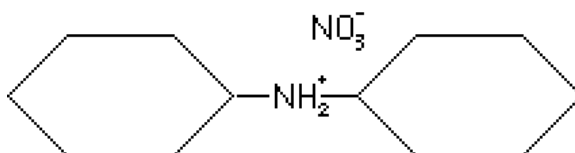


Figura 4.1: Representação da estrutura molecular do nitrito de dicitlohexilamina–DICHAN utilizado como inibidor volátil de corrosão.

Foi estudado outro inibidor, com características de interesse para verificação da volatilidade na proteção contra o processo corrosivo. Este inibidor foi chamado de inibidor A, por solicitação e proteção dos direitos de patente do fabricante. Este inibidor é isento de íons nitrito e aprovado pelas legislações ecológicas. Sua estrutura e peso molecular são desconhecidos. O inibidor A foi desenvolvido em laboratório com princípio ativo baseado em Tolyltriazol e já é comercializado.

Tabela 4.1: Principais funções químicas características de cada inibidor.

IVC	Nitrito	Amina secundária
A	Ausente	Presente
DICHAN	Presente	Presente

Tabela 4.2: Principais funções químicas características de cada inibidor.

<i>Propriedade</i>	<i>DICHAN</i>	<i>Inibidor A</i>
Aparência	Branco cristalino	Branco cristalino
Odor	Inodoro	Amina
Peso molecular	228,3	Desconhecido
P. Fusão	176	85 - 87
pH (0,1%)	6.5 - 8.5	9.0 - 10.0
Fórmula molecular	$(C_6H_{11})_2NH.HNO_2$	$C_6H_{11}NH_3OOCNHC_6H_{11}^*$

4.3. Medidas das taxas de efusão de massa do DICHAN e do inibidor A

As medidas de taxa de efusão foram feitas por análise termogravimétrica (TG). Os testes TG foram realizados em um aparelho da NETZCH, modelo TG 209/ASC, mostrado na Figura 4.2. A representação esquemática deste aparelho é mostrada na Figura 4.3.

* Fórmula química do princípio ativo. O inibidor A é uma mistura de vários compostos.



Figura 4.2: Equipamento experimental utilizado para os testes termogravimétricos.

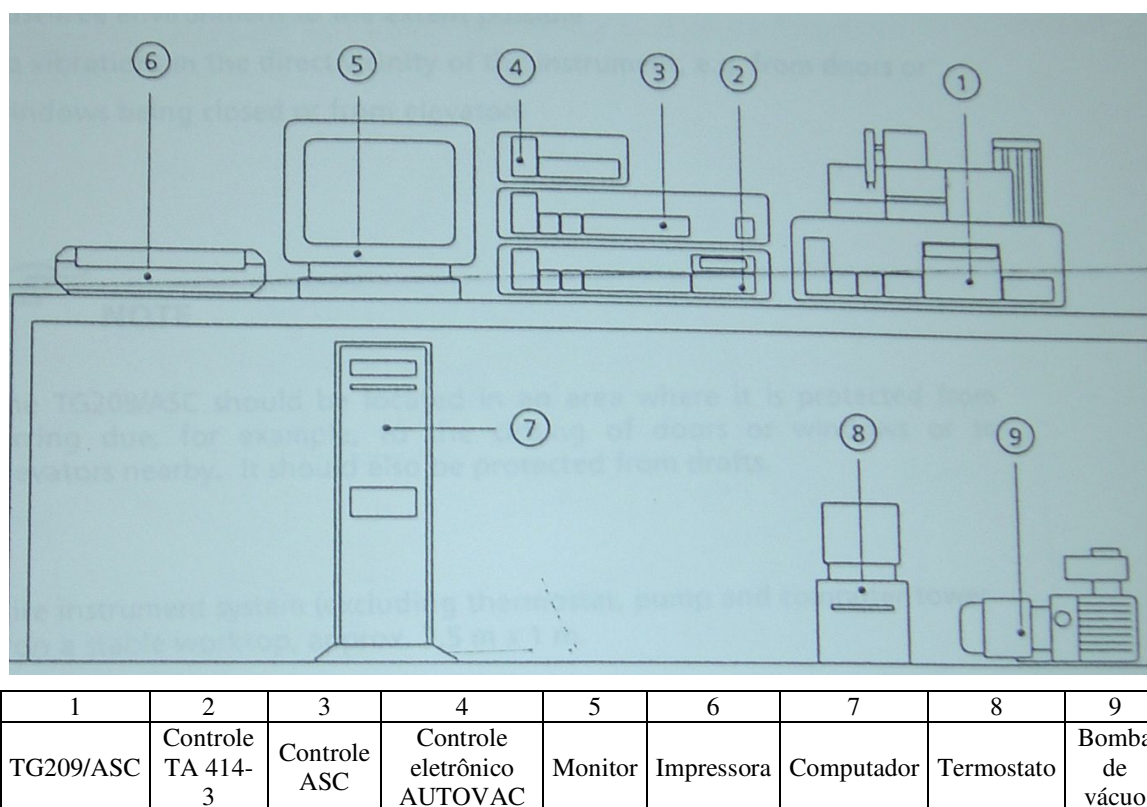


Figura 4.3: Representação esquemática do TG apresentado na Figura 4.2.

As amostras dos inibidores puros e também para os concentrados em matriz polimérica (descritos nas próximas sessões) foram submetidas aos ensaios de TG nas

condições descritas pela Tabela 4.3, procurando-se manter sempre a mesma massa de inibidor para tornar possível a comparação entre as diversas análises termogravimétricas.

Tabela 4.3: Condições dos ensaios termogravimétricos

Atmosfera	fluxo	cadinho
Nitrogênio 5.0	50 ml/min	Alumínio

Inicialmente, foram realizados ensaios termogravimétricos monitorados pela perda de massa em função da temperatura. Os ensaios foram iniciados à 298 K, taxa de aquecimento de 10 K/min, até 673 K. Estes ensaios preliminares foram realizados para estabelecer os parâmetros de temperatura e tempo de cada isoterma, durante o qual a perda de massa seria medida. O tempo está apresentado em função da temperatura na Tabela 4.4 e as condições dos ensaios realizados foram:

- a) Temperatura inicial de 298 K;
- b) Taxa de aquecimento de 10 °C/ min até a temperatura da isoterma (Tabela 4.4). Nesta fase o tempo de cada isoterma foi diferente para cada temperatura, isto é, de acordo com a perda de massa do inibidor submetido a cada variação térmica.

Tabela 4.4: Tempo de evaporação para as diferentes temperaturas.

Isoterma (°C)	Tempo (horas)
40	15
50	10
60	7
70	5
80	3
90	3
100	3
110	3
120	3
130	2
140	2

Para temperaturas abaixo de 40 °C, a perda de massa não é mensurável. Acima de 140 °C o IVC começa a apresentar sinais visíveis de degradação, pela mudança de cor, embora as temperaturas críticas de degradação estejam próximas à 200 °C.

4.3.1. Procedimento para a determinação da pressão no interior de um recipiente

Como discutido no capítulo 3, a pressão no interior de um recipiente pode ser inferida a partir da taxa de efusão de massa através de um furo na superfície do recipiente. O recipiente utilizado para esta medida consiste de um cadinho de alumínio com aproximadamente 40 µl ou $4 \times 10^{-8} \text{ m}^3$. Neste cadinho é feito um furo de 300 µm de diâmetro através do qual a amostra sublimada sai do sistema. A área superficial da amostra é a própria área do fundo do cadinho onde o pó de DICHAN é levemente compactado. O cadinho é lacrado, restando apenas o furo para efusão do DICHAN. Depois de preparado, o cadinho é colocado no analisador *termogravimétrico* (TG) que mede a taxa de efusão pela variação de massa do cadinho. O TG leva aproximadamente 50 mim para estabilizar na temperatura selecionada. Portanto, a taxa de efusão não é considerada no cálculo da pressão antes de 30 mim.

4.4. Escolha do inibidor A para estudos de campo

Para identificação do inibidor a ser estudado e avaliado em campo, foram realizados ensaios termogravimétricos dinâmicos com outros três inibidores, a fim de determinar o inibidor comercial com características mais próximas às do DICHAN. Além dos ensaios de perda de massa foram realizados ensaios acelerados em laboratório (conforme o método que será descrito na sessão 4.6).

4.5. Desenvolvimento das embalagens contendo inibidores de corrosão

O desenvolvimento das embalagens foi realizado em duas etapas. Inicialmente, o inibidor A foi incorporado a uma concentração de 10% em dois diferentes polímeros (polietileno de baixa densidade e etil vinil acetato). Após esta etapa, foram confeccionados filmes com diferentes concentrações de inibidor que, posteriormente foram utilizados como embalagens inibidoras.

4.5.1. Desenvolvimento da mistura concentrada do Inibidor A em matriz polimérica

As misturas concentradas, conhecidas comercialmente como Masterbatches, são confeccionadas em equipamentos de extrusão, com a finalidade de eliminar possíveis problemas de dispersão do princípio ativo no produto final, má homogeneização, uniformidade na distribuição do aditivo IVC e, com isso perda das propriedades mecânicas da embalagem. Para a fabricação dos concentrados, faz-se necessária a utilização de polímeros compatíveis ao da embalagem do produto final. Esta sessão descreve o procedimento para confecção destes concentrados.

4.5.1.1 Polímeros utilizados

4.5.1.1.1 Polietileno de baixa densidade (PEBD)

Na grande maioria, as embalagens plásticas contendo inibidores são confeccionadas em filmes de polietileno. Desta forma, foi desenvolvida uma mistura concentrada de inibidor em polietileno, utilizando-se PEBD 303C (Dow) de índice de fluidez médio de 30 g/10 min, previamente moído, para que a fusão ocorresse mais rapidamente, evitando maiores perdas do princípio ativo. A “mistura concentrada”, ou simplesmente, “concentrados” de IVC em polímeros é obtida na forma de pellets denominados *masterbatches* (MB).

4.5.1.1.2 Etil Vinil Acetato (EVA)

Para minimizar as perdas do princípio ativo e aumentar o desempenho do MB, foi utilizada resina EVA 3019 (Politeno), contendo aproximadamente 20% de acetato de vinila e de índice de fluidez 0.25 g/min na forma de pellets, para fabricação de uma segunda mistura. Este polímero apresenta compatibilidade com o polietileno e permite reduzir a temperatura de processamento. Isto permitiu a redução das perdas por evaporação e a degradação do inibidor volátil.

4.5.2. Utilização de suporte cerâmico

Diferentemente do DICHAN, que apresenta efeito sinérgico na volatilização quando incorporado a suporte cerâmico ^[21], o inibidor A, por não apresentar nitrito em sua estrutura, não tem a volatilização aumentada quando em suporte cerâmico. Assim, foi utilizado carbonato de cálcio (Omya), de tamanho de partícula médio de 1.8 µm. Optou-se pela utilização do suporte por dois motivos distintos: auxiliar o processamento do concentrado e reduzir o custo do produto final. A Tabela 4.5 apresenta a composição química nominal do CaCO₃ utilizado.

Tabela 4.5: Composição química nominal do CaCO₃.

Composição Química	% em peso
CaCO ₃	98
MgCO ₃	≥ 2
Fe ₂ O ₃	≤ 0,03
Insolúveis em HCl	≤ 0,3

4.5.3. Incorporação do IVC à matrizes poliméricas

Como citado anteriormente foram utilizadas resinas poliméricas diferentes no desenvolvimento dos concentrados de IVC. Inicialmente, utilizou-se PEBD e após a realização de alguns ensaios termogravimétricos optou-se pela utilização de EVA, por apresentar menor ponto de fusão, o que faz com que o processamento possa ser realizado em menores temperaturas, evitando-se assim, perdas do princípio ativo. As formulações

utilizadas no desenvolvimento dos concentrados estão apresentadas na 4.6 e 4.7, respectivamente.

Tabela 4.6: Composição nominal da formulação do concentrado de IVC em PEBD

Matéria Prima	% em peso
Inibidor A	10.0
PEBD moído	77.8
CaCO ₃	10.0
Antioxidante secundário	0.2
Lubrificante	2.0

Tabela 4.7 Composição nominal da formulação do concentrado de IVC em EVA.

Matéria Prima	% em peso
Inibidor A	10.0
EVA	77.8
CaCO ₃	10.0
Antioxidante secundário	0.2
Lubrificante	2.0

Após a fabricação dos concentrados foram realizados ensaios termogravimétricos dinâmicos para verificação de eventuais perdas durante o processamento. As curvas de perdas de massa estão apresentadas no Anexo A

4.5.4 Equipamento utilizado para fabricação das misturas polímero/IVC

Para confecção das misturas concentradas de IVC foi utilizada uma extrusora dupla rosca, marca WERNER & PFLEIDERER ZSK 25. As características deste equipamento estão descritas a seguir e a Figura 4.4 apresenta o esquema sistemático de configuração de uma dupla rosca convencional. O processo de extrusão por dupla rosca pode ser dividido nas seguintes regiões:

1. Zona de Alimentação: esta região é responsável pelo transporte da matéria prima para o interior da extrusora.
2. Zona de Fusão: esta região irá ocasionar o primeiro atrito mecânico no material plástico, a fim de fundir e quebrar as maiores partículas.

3. Alimentação Lateral: esta é uma opção de trabalho nas “Dupla Rosca”, pois este recurso pode transportar matérias primas sensíveis ao cisalhamento para o interior da extrusora, por exemplo: Fibras de vidro, pigmentos fluorescentes, aditivos, etc.

4. Zona de mistura e Homogeneização: são responsáveis pela mistura, dispersão e incorporação das matérias primas. Pode haver várias regiões de mistura ao longo da extrusora.

5. Degasagem: é a região onde parte dos gases proveniente do processo é liberada. Esta região é aberta a atmosfera.

6. Vácuo: nesta região os gases que não saíram na degasagem, são eliminados através de uma bomba de vácuo.

7. Zona de Compressão: esta é a última etapa na extrusão, nesta região o material é comprimido até que se possa extrudá-lo.

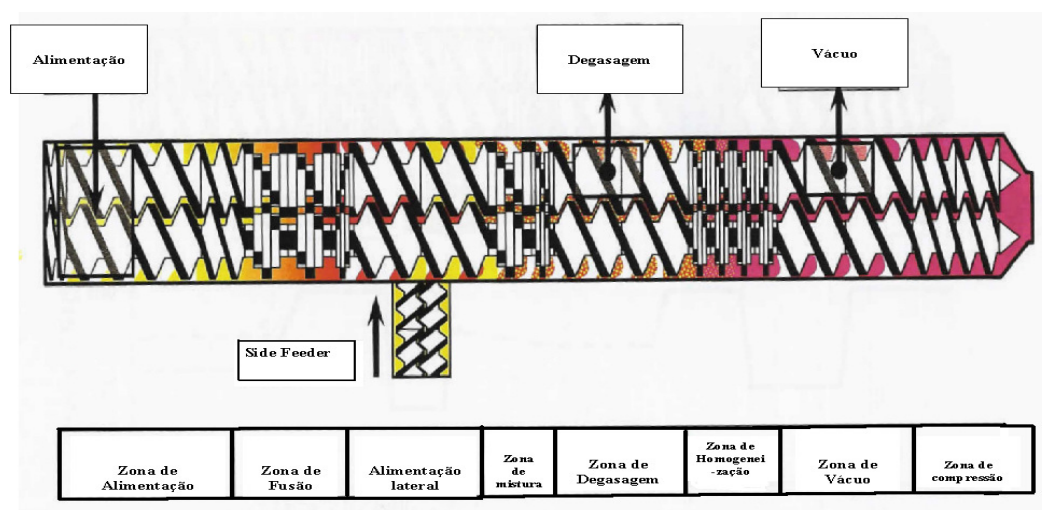


Figura 4.4: Configuração esquemática dos segmentos de rosca nos varões da extrusora.

As configurações da extrusora para confecção dos concentrados estão descritas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6: Características de processamento.

Condição de processamento	PEBD	EVA
Mistura	Tamboreamento	Tamboreamento
Velocidade do Alimentador (RPM)	2.5	2.5
Velocidade da Extrusora (RPM)	600	
Perfil de Temperatura de Extrusora (°C)	Z1 = 100	Z1 = 90
	Z2 = 120	Z2 = 110
	Z3 = 130	Z3 = 120
	Z4 = 150	Z4 = 130
	Z5 = 140	Z5 = 120
Número de furos na placa	4	4

Por se tratar de um produto volátil, cuja incorporação em matriz polimérica é realizada em alta temperatura, a configuração dos varões de segmento de rosca é de fundamental importância para evitar a perda do princípio ativo por evaporação, volatilização ou degradação. Assim, a configuração utilizada foi com segmentos de rosca geometricamente desenhados para materiais sensíveis a altas taxas de cisalhamento.

4.5.5 Confeção dos Filmes

Os filmes foram confeccionados em escala industrial em PEBD de índice de fluidez 0,5 g/10min, pela empresa CRP, em extrusora monorosca, especialmente para fusão e transporte, modelo Rully-2,5”, tubular. As embalagens foram confeccionadas de forma a obter valores nominais de 0.3 %, 0.5 % e 0.7 % nos filmes inibidores. A Tabela 4.7 apresenta as condições de processamento dos filmes.

Tabela 4.7: Condições de processamento do filmes para confecção das embalagens.

Condição de processamento	PEBD
Largura do filme (mm)	600
Espessura da parede (μm)	50
Velocidade do Alimentador (RPM)	2.5
Velocidade da Extrusora (RPM)	600
Perfil de Temperatura de Extrusora ($^{\circ}\text{C}$)	Z1 = 160
	Z2 = 160
	Z3 = 150
	Z4 = 150
	Z5 = 140
	Z6 = 162
Tamanho e abertura da Matriz (mm)	200; 1.6

4.6. Ensaios acelerados e de campo com as embalagens contendo o Inibidor A.

Depois de preparadas as embalagens, foram feitos ensaios acelerados de corrosão em laboratório, assim como ensaios preliminares de eficiência. Os materiais utilizados foram os inibidores DICHAN, A, B e C, e as próprias embalagens desenvolvidas. Em seguida, foram feitos os ensaios de campo com as embalagens contendo o inibidor A.

4.6.1. Preparação de corpos de prova para realização dos ensaios de eficiência

Para realização de ensaios visuais de eficiência dos inibidores foram confeccionados corpos de prova de aço carbono AISI 1020 com dimensões: 30x40x4mm. Estes corpos de prova foram polidos com lixas de carvão de silício de granas #180, #320, #400 e #600. A Figura 4.5 mostra a superfície do aço AISI 1020 polido, registrada por microscópio óptico com ampliação de 4 vezes.

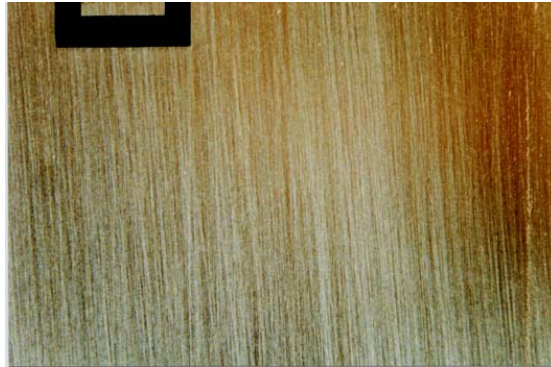


Figura 4.5: Superfície polida de aço AISI 1020 com ampliação de 4 vezes.

4.6.2. Testes acelerados de eficiência na proteção contra corrosão

Os ensaios acelerados foram realizados com a finalidade de verificar a eficiência de inibidores voláteis de corrosão em pouco tempo. Nestes ensaios, corpos de prova do metal são submetidos a condições agressivas de salinidade e acidez.

Foram utilizados três sistemas:

- a) Sem inibidor
- b) Com DICHAN
- c) Com inibidor contendo amina secundária (inibidor A)

Na preparação dos sistemas foram utilizados como recipientes elenmeyers de um litro de capacidade, tampados com rolhas de borracha. Dentro de cada recipiente foi adicionado 1.00 mL de solução levemente ácida ($\text{pH} \approx 5$). Cada sistema foi submetido à 1h de climatização ambiental.

Em seguida, os corpos de prova foram introduzidos aos recipientes, envolvidos nos filmes previamente preparados contendo ou não os inibidores DICHAN e A. Foi também utilizado um corpo de prova não envolvido no filme polimérico. A Figura 4.6

apresenta o modelo esquemático do sistema utilizado. Todos os testes foram realizados em triplicata, a uma temperatura de 35 °C.

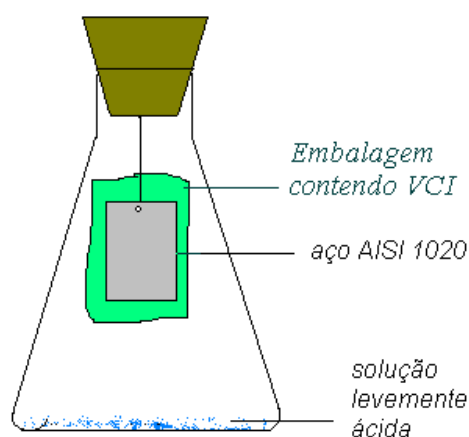


Figura 4.6: Representação esquemática do sistema utilizado para verificação da eficiência dos IVCs.

Os corpos de prova foram submetidos a vários ciclos de exposição com intervalos de tempo diferentes totalizando oito ciclos e 128 horas. Os dois primeiros ciclos tiveram duração de quatro horas, com objetivo de acompanhar a corrosão desde o início e o tempo que cada inibidor necessita para saturar o meio. O terceiro e quarto ciclos foram de doze horas e os demais ciclos de vinte e quatro horas de duração. Após cada ciclo, os corpos de prova foram submetidos a avaliações. Para isto e para documentação dos testes, foi utilizado um microscópio ótico, que será mostrado na Figura 4.7.

4.6.3. Ensaios de corrosão em campo

Devido a diferenças ambientais, foram escolhidas três localidades para realização dos ensaios de corrosão. As diferentes localidades foram escolhidas para estimar o tempo de vida útil das embalagens quando expostas em diferentes condições ambientais. Os locais escolhidos foram:

- a) Empresa Cromex SA, localizada em São Paulo, com alta concentração de agentes corrosivos e índice de poluição elevado;

- b) Porto de Santos, cuja concentração salina é alta e os gastos com reposição de peças corroídas são maiores;
- c) Universidade Federal de São Carlos, local em que o índice de poluição é considerado baixo.

Os ensaios tiveram duração de um ano. Mensalmente, as amostras foram coletadas e avaliadas por meio de microscopia ótica.

4.7. Análise da corrosão

Para a análise de corrosão tanto nos ensaios acelerados quanto nos ensaios de campo, foi utilizado um microscópio ótico da marca OLYMPUS, modelo BX60M, com câmera fotográfica acoplada. A avaliação dos corpos de prova através da microscopia foi realizada após cada mês, com a finalidade acompanhar o processo corrosivo desde o início e verificar a evolução de pontos de corrosão na presença dos inibidores voláteis de corrosão. A Figura 4.7 representa um sistema típico de um analisador microscópico.

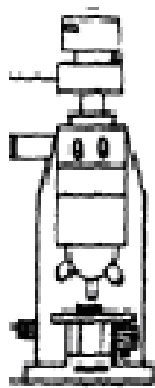


Figura 4.7: Sistema típico de analisador microscópico.

Os resultados destas análises estão mostrados no capítulo seguinte.

5. Resultados e discussão

5.1. Introdução

Neste capítulo serão apresentados os resultados das medidas de efusão de massa com as quais será inferida a pressão em função da temperatura. Em seguida, tendo-se a pressão no interior da cavidade e usando a pressão de vapor calculada por Wachter et al será possível obter o valor de β_D em função da temperatura para o DICCHAN, usando-se o modelo teórico desenvolvido. Os resultados para β_D serão mostrados assim como os valores de W_{VS} em função da temperatura, obtidos diretamente dos valores calculados para β_D .

Numa segunda etapa, serão apresentados os resultados visuais dos ensaios de corrosão acelerados para diferentes inibidores e os ensaios de campo para o inibidor A escolhido.

5.2. Medidas da taxa de efusão de massa

A Figura 5.1 mostra a perda de massa para o DICCHAN em função do tempo para várias temperaturas. O sistema através do qual a massa escapa consiste de um cadinho com um furo, como descrito na seção 4.2. Nesta figura, foi considerado a perda de massa apenas depois de 50 min, pois este é o tempo que o TG leva para estabilizar na temperatura selecionada. Observa-se pela figura que a taxa de perda de massa é constante nos tempos iniciais e tendem a diminuir. A razão disto é que quando a amostra começa a acabar, a sua área superficial fica menor, assim como a taxa de sublimação através desta superfície. Assim, a pressão parcial da amostra diminui interior do cadinho, diminuindo a taxa de efusão. Na Figura 5.1, as curvas em preto são os ajustes lineares apenas sobre os primeiros pontos, onde a taxa possa ser considerada constante.

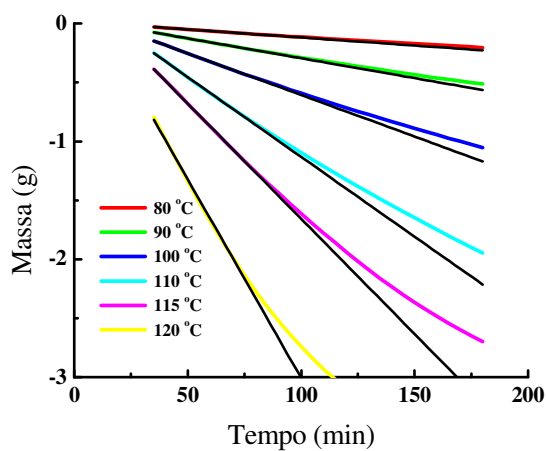


Figura 5.1: Taxa de perda de massa para temperaturas entre 80 e 120 °C. Nos tempos iniciais a taxa é máxima e diminui à medida que o IVC no cadinho acaba. As curvas em preto são os ajustes lineares sobre os primeiros pontos.

A Figura 5.1 não apresenta a medida a 70 °C pois foi feita em uma escala de tempo muito maior, já que a variação de massa nesta temperatura é muito pequena.

A Figura 5.2 mostra a uma curva de Arrhenius para a taxa de perda de massa em função da temperatura. A energia de ativação, E_a , obtida do ajuste dos pontos dá um valor de 87.7 ± 1.9 kJ/mol ou 0.91 ± 0.02 eV/molécula.

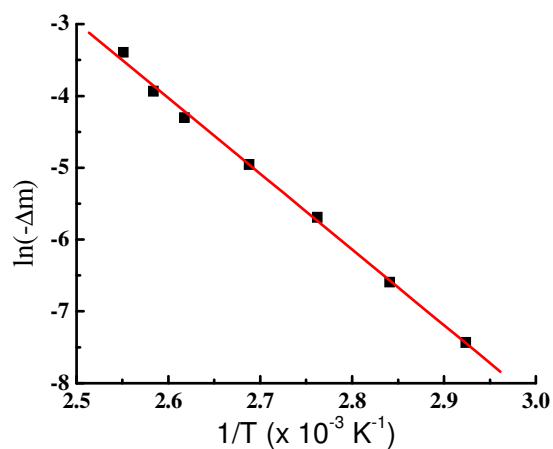


Figura 5.2: Gráfico de Arrhenius da perda de massa com a temperatura para o DICHAN. Pela extrapolação da reta obtemos a taxa de perda de massa a temperatura ambiente 25 °C, correspondendo a uma pressão de vapor de 0.012 Pa.

Através da extrapolação da reta da Figura 5.2 determinou-se a taxa de perda de massa em baixas temperaturas e pela equação (3.27) determinou-se a pressão de vapor até temperaturas tão baixas quanto 0 °C. A Tabela 5.1 mostra os valores calculados para a pressão de vapor abaixo de 70 °C.

Tabela 5.1: Pressão parcial de vapor saturado do DICHAN para temperaturas iguais ou abaixo de 70 °C.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Pressão no cadinho (Pa)</i>
70	1.00
65	0.66
60	0.42
55	0.27
50	0.17
45	0.10
40	6.3×10^{-2}
35	3.8×10^{-2}
30	2.3×10^{-2}
25	1.4×10^{-2}
20	7.7×10^{-3}
15	4.6×10^{-3}
10	2.6×10^{-3}
05	1.5×10^{-3}
00	8.1×10^{-4}

Observa-se que a técnica proposta permite medir pressões de vapor muito baixas.

A Figura 5.3 mostra a pressão de vapor no cadinho medida e estimada por extrapolação, além dos valores estimados por Wachter *et al*^[16] por outra técnica. A estimativa de Wachter foi incluída nesta figura para comparação. Nela, observa-se que a pressão de vapor estimada por Wachter é aproximadamente a pressão no cadinho inferida pela efusão de massa.

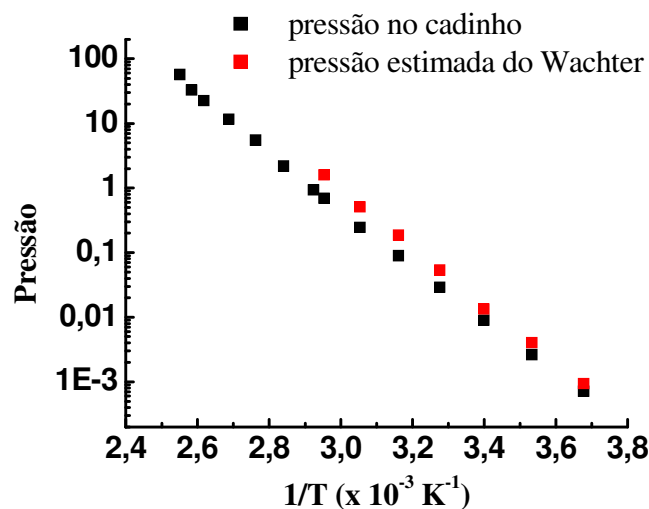


Figura 5.3: Pressão de vapor no cadinho em função da temperatura inferido pela efusão de massa. Em vermelho a comparação com os valores estimados por Wachter et al.

Na próxima seção será obtido os valores de β e W_{VS} a partir do gráfico da figura acima.

5.3. Cálculo de β e W_{VS}

Pela Figura 5.3 acima, se observa que a pressão de vapor dada pelos pontos em vermelho, difere da pressão dentro do cadinho pelo fator f dado pela equação (3.39). f pode ser obtido da Figura 5.3 dividindo se a pressão de vapor pela pressão no cadinho. A Tabela 5.2 mostra os valores de f e os valores de β_D , que se obtém diretamente de f . W_{VS} também é mostrado nesta tabela e é obtido diretamente de β_D pela equação (3.16).

Tabela 5.2: Fator f e os correspondentes valores de β_D e W_{VS} em função da temperatura.

Temperatura (K)	f	β	W_{VS} (eV)
272	1.31	0.0320	0.0345
283	1.53	0.0190	0.0406
294	1.50	0.0200	0.0415
305	1.84	0.0120	0.0481
316	2,10	0.0091	0.0525
327	2,07	0.0094	0.0541
338	2.30	0.0077	0.0580

O gráfico de β e W_{VS} estão mostrados na Figura 5.4.

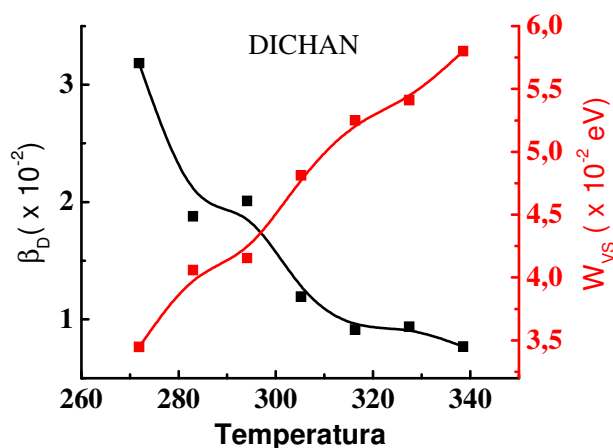


Figura 5.4: gráfico de β e de W_{VS} em função da temperatura. As curvas cheias são para guiar os olhos através dos pontos.

Pelos valores de W_{VS} da tabela acima, nota-se uma tendência sistemática de um aumento da barreira de potencial em função da temperatura. Isto requer uma discussão detalhada. Foi discutido na seção 3.8 do capítulo 3, que a barreira de potencial depende da temperatura como mostrado na Figura 5.4. Diante disto, concluí-se o seguinte: a molécula de DICHAN é uma molécula orgânica longa, com um momento de dipolo permanente. Quando em rota de colisão lenta com a superfície sólida (baixa temperatura) ela pode alinhar lado a lado com a superfície aumentando a interação dipolo–dipolo induzido entre a

molécula e a superfície. Isto é interpretado como uma barreira de potencial baixo, pois nesta configuração a molécula pode ligar-se facilmente à superfície. Em temperaturas altas, a velocidade da molécula é maior e o tempo de interação com a superfície é menor durante a colisão. A molécula não tem tempo para alinhar-se com a superfície, principalmente porque sua energia de rotação é maior em altas temperaturas. Só as moléculas que estão em rota de colisões com a superfície já alinhadas e/ou com energia de rotações baixas e/ou com velocidades suficientemente altas é que poderão ligar-se ao estado sólido.

5.4. Resultados da taxa de volatilização α_n em ambiente aberto

Com a taxa de volatilização obtêm-se diretamente o valor de α_n . Com este parâmetro e com os valores da pressão no cadinho obtidos da seção anterior, pode-se obter o parâmetro β de modo independente e também se pode obter o tempo característico, como será mostrado nas subseções seguintes.

5.4.1. Valores estimados para β a partir de α_n

A Figura 5.5 mostra a taxa de volatilização de três amostras de DICHAN em recipiente aberto. As três amostras foram postas para volatilizar em condições idênticas com $T = 23$ °C, a fim de testarmos a reprodutibilidade das medidas. Obtivemos um valor médio de $\alpha_n = 5,4 \times 10^{-9}$ mol/m²s com desvio de $0,4 \times 10^{-9}$ mol/m²s. Com este valor, e com a pressão obtida pela Tabela 5.1 obteve-se o parâmetro $\beta = 0,005$. Este valor é da ordem do valor obtido na Tabela 5.2, mas com um valor quatro vezes menor. Possivelmente esta diferença deve-se ao fato da taxa de evaporação α_n ter sido medida em ambiente sem circulação de ar, tal que muitas moléculas evaporadas retornam à amostra depois de colisões com moléculas do ar. Com isto α_n medido fica menor do que o valor real assim como β .

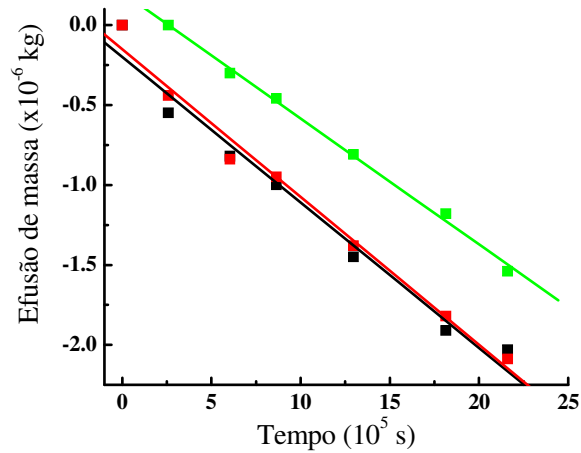


Figura 5.5: Taxa de perda de massa de DICHAN para três medições sob as mesmas condições experimentais de umidade e temperatura. A taxa média resulta em $\alpha_n = (5.4 \pm 0.4) \times 10^{-9}$ mol/m²s.

5.4.2. Estimativa do tempo de climatização.

Com o valor de α_n obtido pelo procedimento descrito na seção anterior, pode-se obter o tempo necessário para a proteção das peças metálicas em um ambiente. Supondo que seja dado o tempo de tolerância da peça à corrosão, é necessário que o tempo característico de saturação da pressão seja menor do que o tempo de tolerância. O tempo característico, dado pela equação (3.36) dependa da área de IVC por unidade de volume. A Figura 5.6 mostra a quantidade de DICHAN necessária por m³ para proteção do ambiente em função do tempo característico para três temperaturas. Os valores dos parâmetros desta figura estão mostrados na Tabela 5.3.

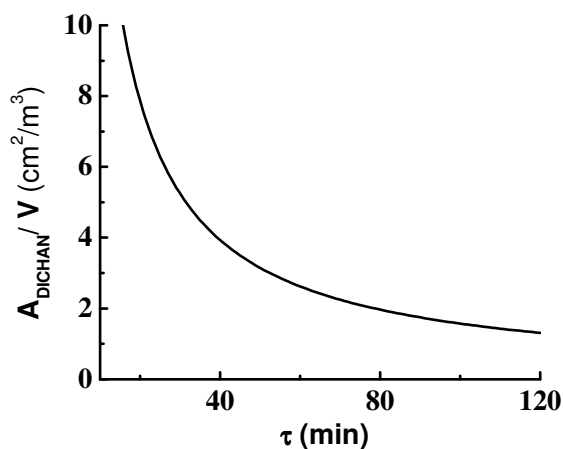


Figura 5.6: Área superficial de DICHAN por m^3 necessária para proteção das peças no interior de um recipiente em função do tempo de tolerância das peças.

Tabela 5.3: Parâmetros fixados nas curvas da Figura 5.6.

$\beta = 0.02$
$M_m = 0.2283 \text{ kg/mol}$
$\alpha_n = 5.4 \times 10^{-9} \text{ moles/m}^2\text{s}$
$F = 0$

5.5. Desenvolvimento e estudo de embalagens contendo inibidor comercialmente viável

Após o desenvolvimento do modelo matemático para a determinação da pressão de vapor de inibidores sólidos voláteis de corrosão, buscou-se estimar o tempo médio de atuação de um inibidor. Para isso foram estudados diversos inibidores de uso comercial.

A escolha do DICHAN para a metodologia e o modelo matemático propostos foi devido às características conhecidas, à alta pureza e diversos dados na literatura, embora divergentes, no que diz respeito à estimativas e determinações experimentais de pressão de vapor.

Entretanto, o DICHAN apresenta alto custo, tal que a reposição de uma peça corroída é economicamente mais viável do que a sua proteção. Assim, optou-se pelo estudo de um inibidor comercial, mas de características térmicas e de inibição similares. Para isso, três inibidores foram avaliados, até que fosse encontrado o mais adequado para a realização dos ensaios de campo.

A Figura 5.7 apresenta o gráfico de perda de massa de diversos inibidores, descritos na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Inibidores estudados

<i>Identificação</i>	<i>Principal princípio ativo</i>	<i>Característica</i>
A	Toltiltriazol e Amina secundária	Comercial
B	Nitrito e Amina Secundária	Comercial
C	Benzotriazol e Amina secundária	Comercial
DICHAN	Nitrito e Amina Secundária	PA

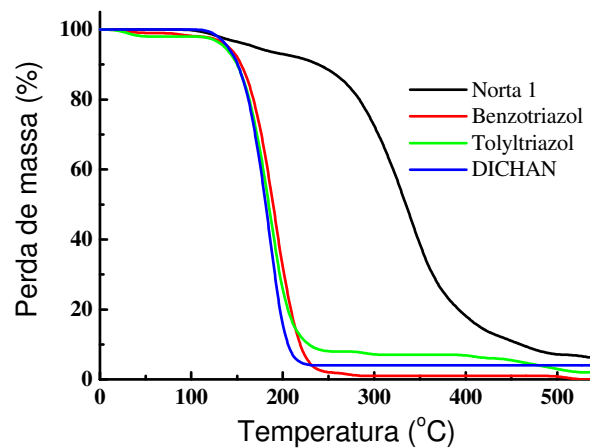


Figura 5.7: Resultados de TG com os diversos IVCs estudados.

Como observado na Figura 5.7, o inibidor A, que tem como princípio ativo principal o tolyltriazol, apresentou curvas de perdas de massa mais próximas ao DICHAN.

Após os ensaios termogravimétricos, foram realizados ensaios de eficiência para os inibidores voláteis. A Figura 5.8 ilustra os resultados obtidos após 128 horas de exposição dos corpos de prova ao meio saturados com IVC.

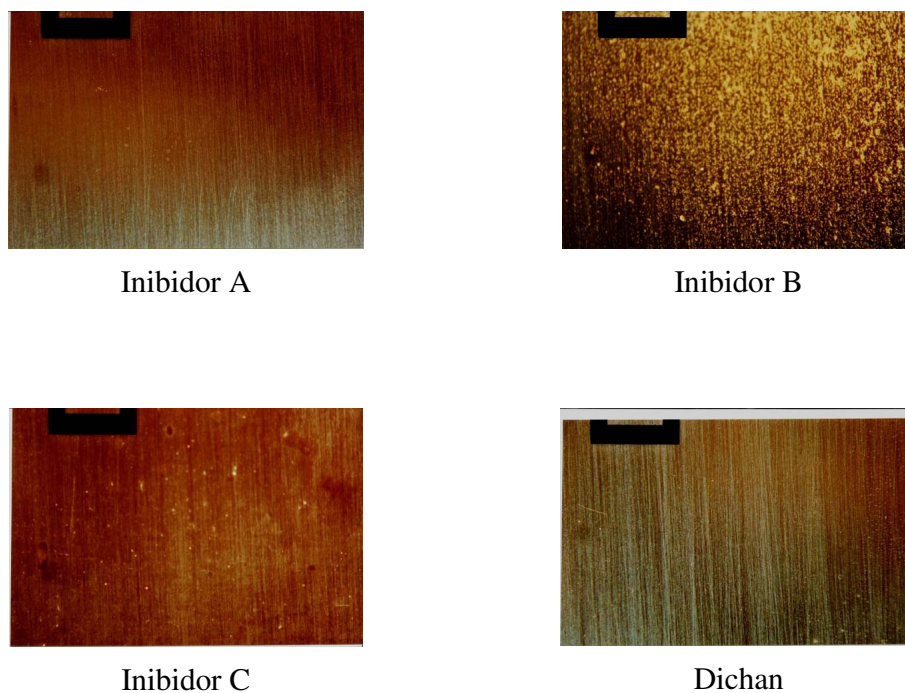


Figura 5.8: Resultados dos ensaios acelerados para escolha do Inibidor utilizado nos ensaios de campo.

Através da Figura 5.8 pode-se observar que a corrosão no corpo de prova, exposto ao sistema isento de IVC, aconteceu de maneira intensa, atingindo toda a superfície do material metálico.

A Figura 5.8 ilustra, ainda, a superfície do corpo de prova exposto ao inibidor A. Observou-se que, neste caso, praticamente não houve evolução do processo de corrosão. O DICHAN apresentou comportamento muito semelhante.

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

Coerentemente aos ensaios termogravimétricos de perda de massa, o inibidor B mostrou-se menos eficiente quando comparado com os demais. Isto indica que, embora o

íon nitrito seja um excelente inibidor de corrosão, tem sua eficiência muito reduzida quando estão ausentes as funções voláteis da estrutura molecular, ou seja, as funções orgânicas voláteis responsáveis por transportar a função inibidora até a superfície metálica. Ao mesmo tempo, o inibidor A, embora não contenha o íon nitrito em sua composição, possui tolyltriazol, conforme o fabricante, que é um inibidor satisfatório, além de moléculas orgânicas voláteis que o transportam à superfície metálica, proporcionando uma proteção adequada. O DICCHAN apresentou praticamente a mesma eficiência que o inibidor A, o que indica que ambos necessitam do mesmo intervalo de tempo para que a saturação do meio ocorra.

5.6 ENSAIOS DE CAMPO INIBIDOR A (tolyl)

Os ensaios de campo foram realizados durante 1 (um) ano e acompanhados mês a mês. As concentrações de inibidor nas embalagens poliméricas foram de 0, 0,3, 0,5 e 0,7%. Também foram avaliados corpos de prova isentos de qualquer proteção, isto é, fora da embalagem. Foram avaliados 180 corpos de prova. Esta sessão apresenta os principais resultados das análises realizadas em campo. A

As figuras abaixo mostram a evolução da corrosão com os corpos de prova dentro da embalagem de PE nas seguintes condições: sem IVC, com concentrações de 0,3, 0,5 e 0,7%.

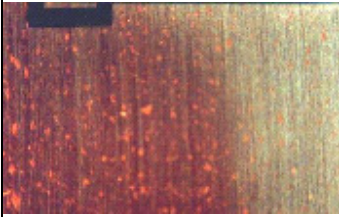
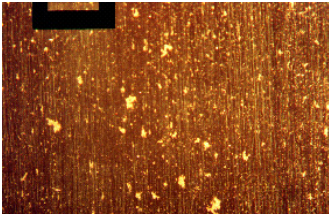


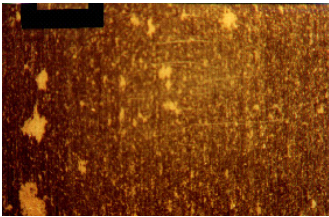
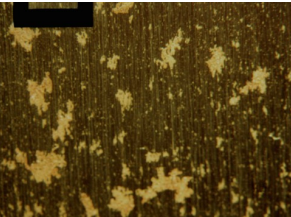
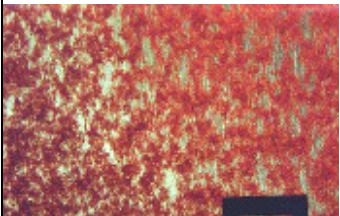
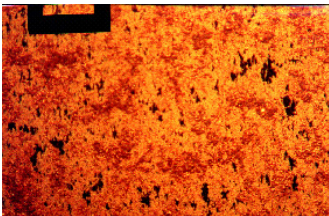
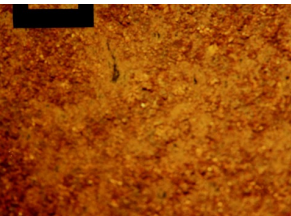
	1 mês	6 meses	12 meses
São Carlos			
São Paulo			
Santos			

Figura 5.9: Evolução da corrosão com os corpos de prova completamente expostos.

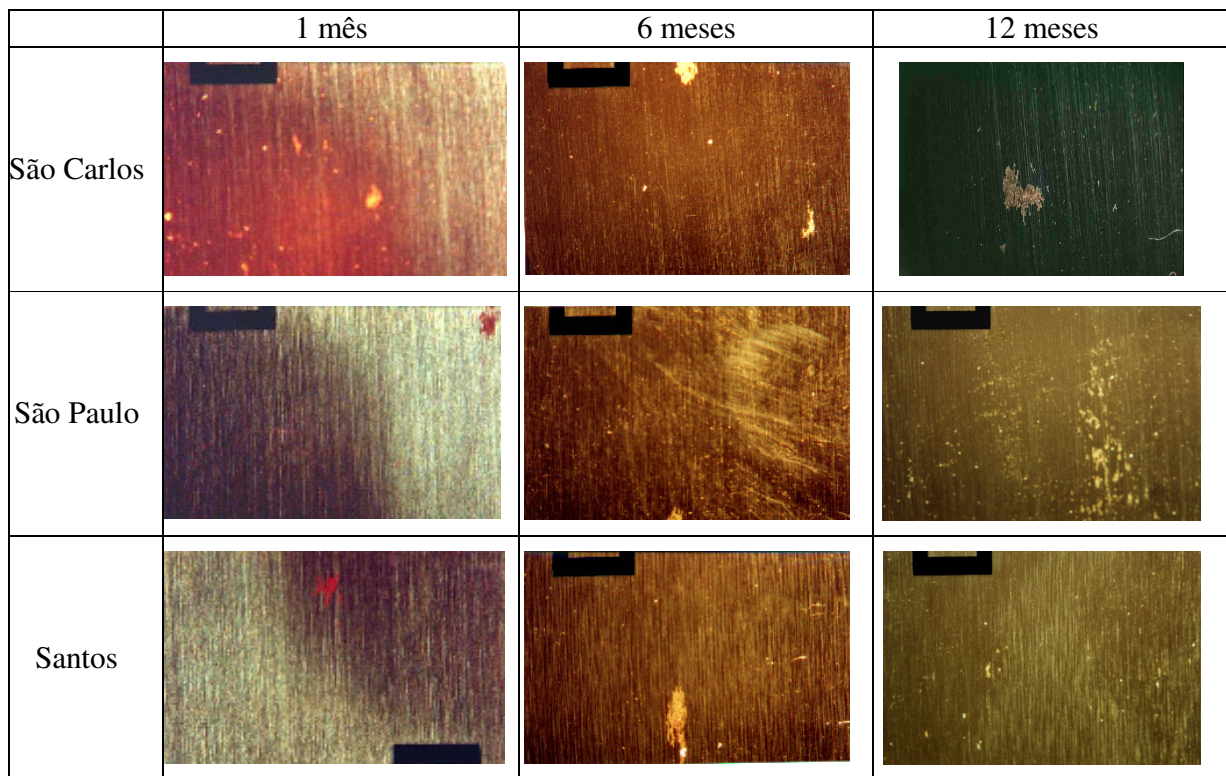


Figura 5.10: Evolução da corrosão com os corpos de prova dentro da embalagem de PE sem IVC.


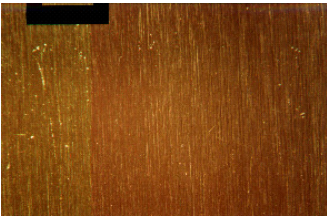


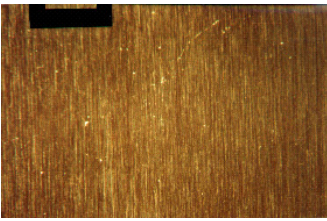
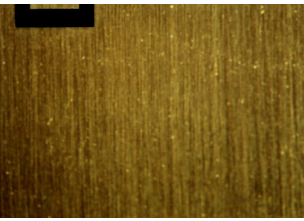
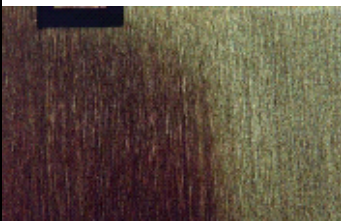
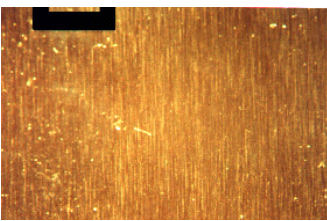
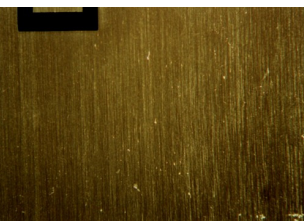
	1 mês	6 meses	12 meses
São Carlos			
São Paulo			
Santos			

Figura 5.11: Evolução da corrosão com os corpos de prova dentro de embalagens de PE com concentração de 0,3% de IVC.

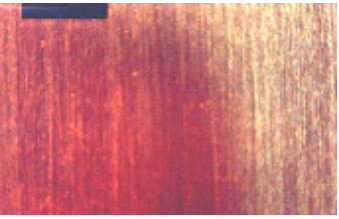
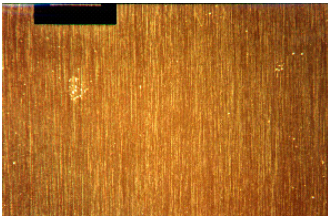

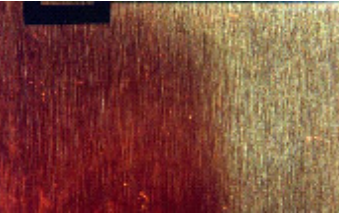
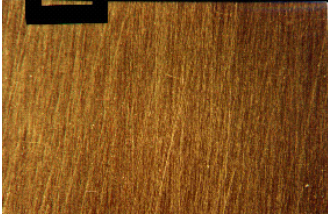
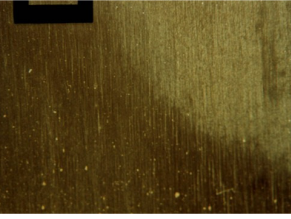
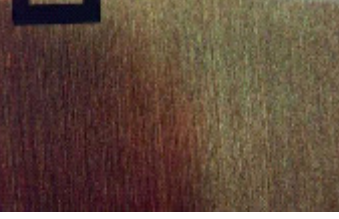
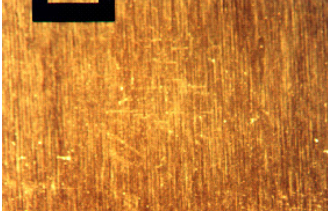

	1 mês	6 meses	12 meses
São Carlos			
São Paulo			
Santos			

Figura 5.12: Evolução da corrosão com os corpos de prova dentro de embalagens de PE com concentração de 0,5% de IVC.

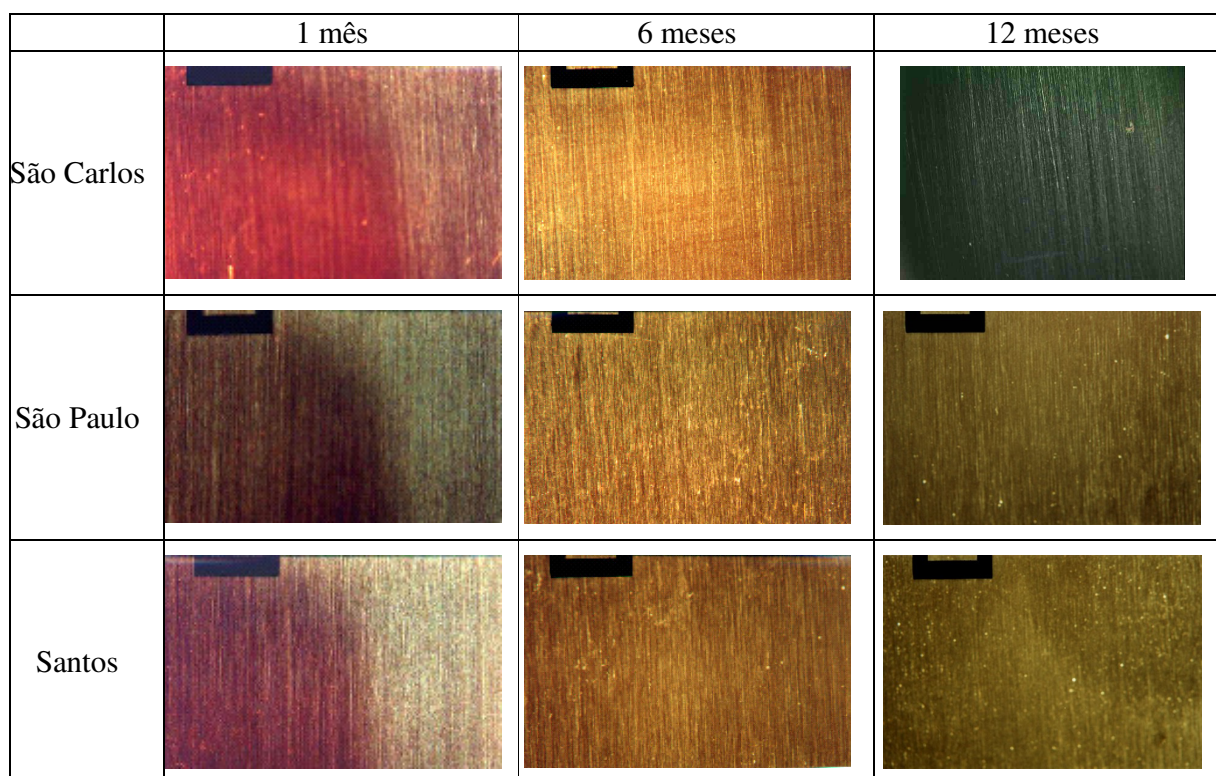


Figura 5.13: Evolução da corrosão com os corpos de prova dentro de embalagens de PE com concentração de 0,7% de IVC.

Pela Figura 5.10, pode-se observar que o polietileno sem IVC também funciona como barreira contra a corrosão. Nas Figuras seguintes observa-se que o IVC misturado ao PE bloqueia quase completamente a corrosão, mesmo em ambientes tão agressivos quanto a marina de Santos. Apesar dos corpos de prova inseridos em embalagens isentas de inibidor apresentarem menor quantidade de pontos de corrosão, muitos apresentaram pites (cavidades com o fundo em forma angular e profundidade maior que seu diâmetro), que danificaram seriamente os corpos de prova, quando expostos a meios com alta salinidade (porto de Santos). Para os corpos de prova expostos ao meio industrial, houve corrosão, porém sem a formação e pontos de pite. Os corpos de prova expostos a ambientes com baixa salinidade ou de qualquer outro poluente, a corrosão nos corpos de prova foi consideravelmente menor.

Observou-se que, após algum tempo, as embalagens contendo IVC não apresentaram evolução da corrosão, mesmo quando, nos primeiros meses, as análises

fotográficas e visuais revelaram alguns pontos de corrosão. Isso evidencia que é necessário um tempo climatização do meio onde o equipamento (ou peça) é inserido; embora menor do que quando utilizado saches para inibição, conforme estudado anteriormente por Panza e Kuri^[21]. A otimização obtida foi devido à maior superfície de contato entre a embalagem e a peça ou equipamento que se deseja proteger.

Estas imagens evidenciam que o cálculo da estimativa do tempo de climatização, proposta neste estudo, contribui para redução dos custos com proteção de peças e equipamentos contra corrosão.

Foi verificado que o meio em que o material se encontra deve ser levado em consideração quando existe a necessidade de proteção de um equipamento ou peça metálica. As avaliações com inibidor A (a base de tolyltriaazol), mostram que, quando as peças estão inseridas em embalagens poliméricas contendo IVC a evolução da corrosão ocorre mais lentamente e, em meios com alta salinidade, algum tempo de climatização é necessário. O mesmo não acontece em meios de baixa agressividade. Em ambientes industriais a agressividade mostrou-se menor que em meios com alta salinidade e umidade e maior que em regiões onde a concentração de indústrias é menor.

Em todas as condições, os corpos de prova inseridos em embalagens com 0,5 e 0,7%, apresentaram melhor eficiência quando comparados aos de 0,3%. As embalagens contendo 0,5 e 0,7% de IVC apresentam eficiências similares, de modo que 0,5% de concentração foi suficiente para proteger as peças no interior da embalagem durante o tempo de estudo.

6. Conclusões

A respeito do modelo desenvolvido para determinação da pressão de vapor pode-se tirar as seguintes conclusões:

1. Com relação a medição da pressão de vapor, a proposta inicial deste trabalho era unicamente medir esta pressão para alguns IVCs. O que parecia relativamente simples, revelou-se um complicado problema de termodinâmica. No decorrer do desenvolvimento do modelo matemático para a pressão de vapor, percebeu-se a possibilidade, na verdade a necessidade, de descrever a evolução temporal da pressão. Isto levou à definição de uma barreira de potencial efetiva W_{VS} entre as fases sólido e vapor de IVCs. Esta barreira de potencial é um importante parâmetro físico. Por meio dele, pode-se obter a evolução temporal de todos os parâmetros de estado termodinâmicos, como entropia, entalpia, calor específico, volume específico, temperatura, pressão e energia interna.

2. Em geral, processos termodinâmicos são tratados no equilíbrio, ou seja, na situação em os parâmetros de estado (pressão, entropia, temperatura, energia interna, etc) não variam com o tempo. Situações fora do equilíbrio possuem um tratamento matemático mais complicado. Neste trabalho foi proposto um modelo para a evolução temporal da pressão em uma cavidade, o que constitui uma situação fora do equilíbrio. Por isto, foi necessário definir detalhadamente o processo de sublimação e condensação, para os quais foi estabelecido um modelo, que supõe a existência de uma barreira de potencial efetiva entre a fase sólida e a de vapor. Este modelo mostra-se coerente com a teoria cinética dos gases ideais, tal que a pressão varia com os parâmetros envolvidos (massa molar, temperatura, taxa de evaporação), conforme esperado.

3. No estudo do DICHAN esta barreira pode ser determinada em função da temperatura, pois era conhecida a pressão de vapor do DICHAN dados os resultados de

Wachter *et al.* Também foi possível determinar o valor da barreira de potencial à temperatura ambiente pela medição da taxa de evaporação do DICHAM nesta temperatura. No entanto os resultados comparados divergiram num fator 10, provavelmente por causa das condições de evaporação com pouca circulação de ar.

4. Usando a mesma técnica, pode-se medir o valor da barreira efetiva W_{VS} , para substâncias com pressão de vapor bem conhecidas, como por exemplo, a água. Através do modelo proposto, o conhecimento de W_{VS} não só pode definir o estado termodinâmico de uma substância como também a dinâmica entre os estados. Isto é de grande interesse científico e pode ser obtido com um modelo relativamente simples.

5. O modelo apresentado neste trabalho é uma implementação ao trabalho de Rosenfeld et al na medida em que ele prevê a diferença entre a pressão de vapor e a pressão dentro de uma cavidade em função do tamanho do furo na cavidade.

A respeito dos testes de eficiência feitos com os IVCs conclui-se que:

6. O VCI A (cujo princípio ativo é o tolyltriazol) apresentou desempenho satisfatório para todos os meios. Entretanto, as concentrações nas embalagens devem ser levadas em consideração, de acordo com o meio ao qual a peça a ser protegida é submetida.

7. O método de obtenção de vapor é capaz auxiliar na quantificação de inibidor necessário para diferentes meios de exposição.

8. Os ensaios de perda de massa do DICHAM auxiliaram na escolha de um IVC comercialmente viável. Foram também, essenciais para confecção das embalagens. Isto, por dar parâmetros quanto ao percentual de princípio ativo, em que foi observado eficiência satisfatória.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Medir a taxa de evaporação por unidade de área α , no cadinho aberto. Nesta situação tem-se uma medida precisa de α em função da temperatura, devido à grande precisão do TG. Sendo que as medidas automáticas neste aparelho possibilitam a coleta de bastantes pontos experimentais. Em temperaturas altas, onde o IVC volatiliza completamente antes que aparelho atinja a isoterma desejada, é possível realizar medidas de outra forma: ao invés de ensaios com o cadinho aberto, pode-se fazer mais furos, ou furos de tamanhos diferentes. Com isto, pode-se relacionar a taxa de perda de massa e a área do furo com a pressão de vapor.
2. Determinar e comparar, pelo modelo matemático e metodologia proposta, a pressão de vapor de outros sólidos voláteis (a começar pelo inibidor A estudado, até a naftalina, por exemplo).
3. Desenvolvimento de embalagens poliméricas injetadas, para proteção prolongada de metais de alto custo.
4. Estudos relacionando a pressão de vapor de vários IVC's com a eficiência contra corrosão.

8. Referências bibliográficas

1 GENTIL, V. “Corrosão” – capítulo 19 - Editora Guanabara Dois S.A., 3a edição, Rio de Janeiro, 1996.

2 HACKERMAN, N. – “Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology “ – Historical Perspectives - NACE, 1989, p. I-1-1 a I-1-15.

3 ESTEVÃO, L. R. M. e NASCIMENTO, R.S.V. – “Utilização de Sistemas Hóspede-Hospedeiro para Controle da Velocidade de Volatilização de Inibidores Voláteis de Corrosão”. Anais do 13o Congresso Brasileiro de Eng. e Ciência dos Materiais, Curitiba, Brasil, 1998, p.491-500.

4 SUBRAMANIAN, A; NATESAN, M.; MURALIDHARAN, V. S., BALAKRISHNAN e VASUDEVAN, T. – “An overview: Vapor Phase Corrosion Inhibitors” Corrosion, February, 2000, v. 56, no 2, p. 144-155.

5 BASTIDAS, J. M.; MORA, E. M. – “Inhibidores de Corrosión em Fase Vapor”. Rev. Metal. Madrid, 1987, v. 23, no 4, p. 273 - 281.

6 EVANS, E. H. “Prevention of corrosion Packaging and storage” Chemistry and Industry, London, March, 1957, no 9, p. 242-248.

7 BAKER, H. R. – “Volatile Rust Inhibitors”. Industrial and Engineering Chemistry, Dec. 1954, v. 46, n. 12, p. 2592 – 2598.

8 FUJITA, T.; - “The Present Situation of a Volatile Corrosion-Inhibiting Material”. Corrosion Engineering, 1994, v.43, p. 563 - 578.

9 DORFMAN, A M., KUZNETSOV, Y. I.; - “N,N-Diethylaminopropionitrile as a Volatile Inhibitor of Atmospheric Corrosion of Metals”. Protection of Metals, 1995, v. 31, no 6, p. 511 - 515.

10 ATKINS, P. W. - Physical Chemistry - 5a ed.- ed. Oxford - 1995.

11 MANAHAN, S. E. – “Environmental Chemistry”. 4a edição, University of Missouri, P.W.S Publishers Brooks, 1984.

12 MANAHAN, S. E. – “Fundamentals of Environmental Chemistry”. Editora Lewis, 1993.

13 SPIEGELHALDER – “Filme VCI e o Problema das Nitrosaminas”. RWTUV, Alemanha, 1997

14 ROZENFELD, I. L., PERSIANTSEVA, V. P.; POLTEVA, M.N. – “Investigation of the Mechanism of Protection of Metals from Corrosion by the Means of Volatile Inhibitors”. Symposium European sur les Inhibiteurs de Corrosion Ferrara, Universita. Degli studi di Ferrara, 1961, p. 329 - 358.

15 ROZENFELD, I. L.; SAMOILENKO, N.G.; MUDZHIRI, Y. N. - Protection of Metals, v.17, n0 3, pp. 309-317, 1981.

16 WACHTER, A; SKEL, T. and STILLMAN, N. – “Dicyclohexylammonium Nitrite, A Volatile Inhibitor for Corrosion Preventive Packaging”. Corrosion, Sep., 1951, v. 7, p. 284 – 294.

17 ANDREEV, N. N. - “ To the Quantitative Estimation of the Vapor Pressure of Volatile Corrosion Inhibitors”. Protection of Metals, 1998, v. 34, no2, p.123-133.

18 DRAZIC, D. M.; DRAZIC, V.J. and VRACAR, L.; - “Inhibitor Adsorption on Corroding Surfaces”. Models in Chemistry, 1995, v. 132, no4, p. 539-550.

19 GUPTA, D.V.S. – “Encapsulated Corrosion Inhibitors” - Reviews on Corrosion Inhibitor Science and Technology - NACE, 1989, p. II-15-1 a II-15-15.

20 ESTEVÃO, L. R. M. e NASCIMENTO, R.S.V. – “Utilização de Sistemas Hóspede-Hospedeiro para Controle da Velocidade de Volatilização de Inibidores Voláteis de Corrosão”. Anais do 13o Congresso Brasileiro de Eng. e Ciência dos Materiais, Curitiba, Brasil, 1998, p.491-500.

21 PANZA LP, KURI SE, “Controle da Volatilização de Inibidores Voláteis de Corrosão Através de Suporte de Alumina”; Dissertação de Mestrado / UFSCar, 2000.

22 F. REIF; “Fundamentals of Statistic and Thermal Physics”, Chapter 7, McGraw-Hill International Edition.

23 VAN WYLEN, SONTAG, BORGNAKKE, “Fundamentos da Termodinâmica”, Tradução da sexta edição americana, Capítulo 3, Editora Edgard Blucher, 2003.

24 RESNICK, HALLIDAY, KRANE, Física 2, Capítulo 22, Quinta Edição, Editora LTC, 2003.

25 J. RUSSEL, Química Geral, Capítulo 14, Editora McGraw-Hill, 1980.

26 Z. SEKKAT et al, J. Chem. Phys. 95, 1995.

27 HALLIDAY, RESNIK, KRANE, Física 3, Quinta edição, Editora LTC.