AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E TEÓRICA DE POTENCIAIS INIBIDORES DE CORROSÃO PARA AÇOS EM ÁCIDO CLORÍDRICO

Sheila Pressentin Cardoso

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovado por:	
	Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.
	Prof. Eduardo Hollauer, D.Sc.
	Eng. Flávio Dias de Moraes, PhD.
	Prof. Luiz Eduardo Pizarro Borges, D.Sc.
	Prof ^a . Idalina Vieira Aoki, D.Sc.
	Prof. Lúcio Sathler, D. Sc

Prof. Lucio Sathler, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL JUNHO DE 2005

CARDOSO, SHEILA PRESSENTIN

Avaliação Experimental e Teórica de Potenciais Inibidores de Corrosão para Aços em Ácido Clorídrico [Rio de Janeiro] 2005

XVI, 149 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, D.Sc., Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2005)

Tese – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE

- Métodos de Proteção, 2. Inibidores de Corrosão, 3. Análise multivariada, 4. Acidificação
 - I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

A Eduardo, Leonardo e Henrique

AGRADECIMENTOS

Ao prof. José Antônio da C. Ponciano Gomes pela orientação dada durante a tese, e pela amizade desenvolvida ao longo destes quatro anos.

Ao prof. Eduardo Hollauer pela orientação.

Aos prof^{es}. Lúcio Sathler e Roberto Miranda pelos conhecimentos e experiência transmitida nas disciplinas cursadas.

Ao prof. Luiz Eduardo P. Borges pelo auxílio na análise multivariada.

Aos técnicos Alecir e Flávio pelo apoio na realização dos ensaios.

Aos amigos do laboratório que também estão juntos na "luta" para terminar suas teses, e que sempre estão prontos a auxiliar, conversar e tornar o dia mais alegre.

Ao Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais pela possibilidade de realizar este curso de doutoramento.

Ao CEFET Química por flexibilizar meu horário de trabalho de modo a permitir a realização deste curso.

Ao CENPES por financiar parte desta pesquisa.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos para a obtenção do

grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E TEÓRICA DE POTENCIAIS INIBIDORES DE

CORROSÃO PARA AÇOS EM ÁCIDO CLORÍDRICO

Sheila Pressentin Cardoso

Junho/2005

Orientadores: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Eduardo Hollauer

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A eficiência de 23 compostos orgânicos (aminas, álcoois acetilênicos, tiouréia e

derivados) como potenciais inibidores de corrosão para o aço carbono UNS-G41300, e os

aços inoxidáveis 13Cr-5Ni-2Mo (super 13% Cr) e 22Cr-7Ni-3Mo (duplex 22% Cr), em

solução de HCl 15% p/v (4,10 mol/L), foi avaliada a partir de ensaios de perda de massa

realizados a 60°C. Dentre os compostos que proporcionaram as menores taxas de corrosão,

a anilina, tributilamina, álcool propargílico e 1,3-dibutil tiouréia foram selecionados para

estudo envolvendo ensaios de polarização e impedância, além da determinação da isoterma

adsorção para a interface metal-inibidor. Análise QSPR foi desenvolvida utilizando de

como função resposta a função de Langmuir ponderada por massa e descritores moleculares

quânticos e baseados em contribuição de grupos. Os resultados são bons, com altos

coeficientes de correlação e validação para os três aços.

v

Abstract of Thesis to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the

degree of Doctor of Science (D.Sc)

EXPERIMENTAL END THEORETICAL EVALUATION OF POTENCIAL

CORROSION INHIBITOR FOR STEEL IN HYDROCHLORIC ACID

Sheila Pressentin Cardoso

June/ 2005

Advisors: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Eduardo Hollauer

Departament: Metalurgical and material Engineering

The efficiency of twenty three organic compounds, potential candidates as corrosion

inhibitors includind amines, acetylenic alchools and thiourea derivatives, have had its

corrosion efficiency evaluated for three different commertial steels, the carbon steel UNS-

G41300, and the stainsteel 13Cr-5Ni-2Mo (super 13% Cr) and 22Cr-7Ni-3Mo (duplex 22%

Cr), on HCl 15% p/v (4,10 mol/L) solution through weight loss at 60°C. Among the

compounds with the greatest corrosion efficiencies aniline, tributylamine, propargyl alcohol

and 1,3-Dibutyl thiourea were selected for polarization, impedance essays and the

determination of its metal-inhibitor adsorption isotherm. QSPR analysis has been carried

out employing the Langmuir weighted function as response function and several descriptors

based on quantum and group contributing parameters. The results have been well described

showing high corrosion and validation correlation factors.

vi

ÍNDICE

CAPITULO 1 – INTRODUÇAO	
CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	
2.1 – ESTIMULAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO	
2.1.1 – Fraturamento Hidráulico	
2.1.2 – Fraturamento Ácido	
2.1.3 – Acidificação de Matriz	
2.2 – COMPOSIÇÃO DOS AÇOS	
2.2.1 – Aços carbono	
2.2.2 – Aços-liga	
2.2.2.1 – Aços inoxidáveis	
2.3 – INIBIDORES DE CORROSÃO	
2.3.1 – Classificação dos inibidores	
2.3.2 – Inibidores em meio ácido	
2.3.2.1 – Inibidores contendo nitrogênio – Aminas	
2.3.2.2 – Inibidores acetilênicos – Álcool	
2.3.2.3 – Inibidores contendo enxofre – Tiouréia e derivados	
2.3.2.4 – Outros trabalhos	
2.3.3 – Relação entre estrutura e eficiência dos inibidores	
2.3.3.1 – Métodos teóricos	
2.3.3.2 – Trabalhos correlacionando eficiência/estrutura de inibidores	
de adsorção	
2.4 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E TEÓRICAS	
2.4.1 – Polarização	
2.4.2 – Impedância eletroquímica	
2.4.3 – Isotermas de adsorção	
2.4.4 – Técnicas de análise multivariada	
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1 – ETAPA EXPERIMENTAL E TEÓRICA	
3.2 – MATERIAIS	

3.3 – <i>MÉTODOS</i>	50
3.3.1 – Ensaios gravimétricos	50
3.3.2 – Ensaios de polarização	57
3.3.3 – Ensaios de impedância	57
3.3.4 – Isotermas de adsorção	58
3.3.5 – Análise multivariada	59
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS	64
4.1 – ETAPA EXPERIMENTAL	64
4.1.1 – Ensaios gravimétricos	64
4.1.2 – Ensaios eletroquímicos e de adsorção	69
4.1.2.1 – Anilina	72
4.1.2.2 – Tributilamina	8.
4.1.2.3 – Álcool propargílico	90
4.1.2.4 – 1,3 – dibutil tiouréia	98
4.2 – ETAPA TEÓRICA	100
4.2.1 – Análise das componentes principais (ACP)	100
4.2.2 – Análise multivariada	11
4.2.2.1 – <i>Aço carbono</i>	11
4.2.2.2 – Aço super 13% Cr	114
4.2.2.3 – <i>Aço</i> 22% <i>Cr</i>	11′
CAPÍTULO 5 – DISCUSSÃO	12
CAPÍTULO 6 – CONCLUSÕES	138
CAPÍTULO 7 – SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	140
CAPÍTULO 8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	14

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Interações por par de elétrons e hidrogênio ativo proposto por Kobayashi e Ishii.	17
Figura 2: Interações entre aminas e superfície metálica segundo Li et al. (a) adsorção química sobre a superfície metálica e (b) ligação de hidrogênio sobre a superfície do	18
filme da passivação	
Figura 3: Derivados da anilina analisados por Khaled e Hackerman	19
Figura 4: Interação entre cloretos e aminas protonadas sobre a superfície do aço carbono em solução ácida de NaCl proposta por Luo et al	21
Figura 5: Interação entre enxofre e ferro proposta por Donnelly et al	29
Figura 6: Curva de polarização anódica	39
Figura 7: Diagrama de Nyquist (a) e Bode (b)	43
Figura 8: Autoclave cilíndrica revestida internamente com teflon usada nos ensaios gravimétricos. (a) autoclave fechada, (b) autoclave aberta com suporte de teflon	
contendo os corpos de prova	55
Figura 9: Estufa de rolos usada nos ensaios gravimétricos contendo três autoclaves	55
Figura 10: Armadura de teflon usada nos ensaios gravimétricos, contendo dois	
corpos de prova	56
Figura 11: Célula utilizada nos ensaios de polarização	57
Figura 12: Diagrama de Nyquist para os aços carbono, super 13% Cr e 22%, na	
presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) a 25°C	70
Figura 13: Diagrama de Nyquist para os aços carbono, super 13% Cr e 22%, na	
presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) a 60°C	71
Figura 14: Curvas de polarização anódica e catódica dos aços carbono, super 13% Cr	
e 22% Cr, na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v +	
AN 2% p/v + FM 0.6% p/v a 60°C	72

Figura 15: Diagramas de Nyquist para os aço carbono (a), super 13% Cr (b) e 22%
Cr (c) na presença de HCl 15% p/v + AN 2% p/v + FM 0,6% p/v, a 25, 60 e
80°C
Figura 16: Isoterma de Lagmuir (a), Temkin (b), Frumkin (c) e Flory-Huggins (d)
traçadas para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr na presença de HCl 15% p/v
+ FM 0,6% p/v + AN, a 60°C
Figura 17: Curvas de polarização anódica e catódica dos aços carbono, super 13% Cr
e 22% Cr, na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v +
TB 2% p/v + FM 0,6% p/v a 60°C.
Figura 18: Diagramas de Nyquist para os aços carbono (a), super 13% Cr (b) e 22%
Cr (c) na presença de HCl 15% p/v + TB 2% p/v + FM 0,6% p/v, a 25, 60 e
80°C
Figura 19: Isoterma de Lagmuir (a), Temkin (b), Frumkin (c) e Flory-Huggins (d)
traçadas para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr na presença de HCl 15% p/v
$+ FM 0,6\% p/v + TB a 60^{\circ}C$
Figura 20: Curvas de polarização anódica e catódica do aço carbono, super 13% Cr e
22% Cr, na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v + AP
2% p/v + FM 0,6% p/v a 60°C
Figura 21: Diagramas de Nyquist para os aços carbono (a), super 13% Cr (b) e 22%
Cr (c) na presença de HCl 15% p/v + AP 2% p/v + FM 0,6% p/v, a 25, 60 e
80°C
Figura 22: Isoterma de Lagmuir (a), Temkin (b), Frumkin (c) e Flory-Huggins (d)
traçadas para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr na presença de HCl 15% p/v
+ FM 0,6% p/v + AP a 60°C
Figura 23: Curvas de polarização anódica e catódica dos aços carbono, super 13% Cr
e 22% Cr, na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v +
DB 2% p/v + FM 0,6% p/v a 60°C
Figura 24: Diagramas de Nyquist para os aços carbono (a), super 13% Cr (b) e 22%
Cr (c) na presença de HCl 15% p/v + BD 2% p/v + FM 0,6% p/v, a 25, 60 e
80°C
Figura 25: Isoterma de Lagmuir (a), Temkin (b), Frumkin (c) e Flory-Huggins (d)

traçadas para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr na presença de HCl 15% p/v	
+ FM 0,6% p/v + DB a 60°C	105
Figura 26: CP1 X CP2 com os valores (escores) dos 23 compostos	
testados	110
Figura 27: Variação de R ² e Q ² durante o processo de eliminação dos descritores	
para o aço carbono	112
Figura 28: Gráficos de calibração (a) e validação cruzada (b) para o aço	
carbono	113
Figura 29: Variação de R ² e Q ² durante o processo de eliminação dos descritores	
para o aço super 13% Cr	115
Figura 30: Gráficos de calibração (a) e validação cruzada (b) para aço super 13%	
Cr	117
Figura 31: Variação de R ² e Q ² durante o processo de eliminação dos descritores	
para o aço 22% Cr	119
Figura 32: Gráficos de calibração (a) e validação cruzada (b) para o aço 22%	
Cr	120
Figura 33: Impedimento estérico proveniente dos grupamentos CH ₃ presentes na	
isopropilamina	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Classificação dos aços carbono conforme a porcentagem de carbono e dureza
Tabela 2: Classificação dos aços carbono conforme a porcentagem de carbono
Tabela 3: Composição, características e propriedades dos aços martensítico, ferrítico e austenítico.
Tabela 4: Valores de taxa de corrosão (mpy) obtidos por Oliveira
Tabela 5: Cálculo da função resposta (Y) pelo método OLS e PLS
Tabela 6: Composição química em massa (%) dos aços utilizados contendo os principais componentes.
Tabela 7: Relação dos 23 compostos testados como inibidores
Tabela 8: Isotermas de adsorção testadas
Tabela 9: Descrição e numeração utilizadas na obtenção dos descritores de carga utilizados no cálculo QSPR
Tabela 10: Taxa de corrosão (mpy) e eficiência (%) dos 23 compostos testados para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, em solução de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco), e com 2% p/v do composto orgânico a 60° C.
Tabela 11: Propriedades físicas e toxicológicas da anilina e tributilamina
Tabela 12: Propriedades físicas e toxicológicas do álcool propargílico
Tabela 13: Propriedades físicas e toxicológicas da 1,3-dibutil tiouréia
Tabela14: Taxas de corrosão em mpy para os ensaios de perda de massa realisados com variação na concentração do inibidor
Tabela 15: Valores aproximados de R para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, na presenca de HCl 15% p/v + FM 0.6% p/v (branco) e HCl 15% p/v + AN 2%

p/v + FM 0,6% p/v com variação de temperatura
Tabela 16: Valor de E_{corr} (mV $_{ecs}$) dos aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, obtidos na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v + AN 2% p/v + FM 0,6% p/v a 25, 60 e 80 $^{\circ}$ C
Tabela 17: Concentração de anilina (% p/v e mol/L), e valores do grau de recobrimento (θ), calculados para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, a 60°C
Tabela 18: Valores dos coeficientes de determinação (R ²), coeficientes linear (A) e angular (B), obtidos a partir das isotermas para a anilina a 60°C
Tabela 19: Valores aproximados de R para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v + TB 2% p/v + FM 0,6% p/v com variação de temperatura
Tabela 20: Valor de E_{corr} (mV $_{ecs}$) dos aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, obtidos na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v + TB 2% p/v + FM 0,6% p/v a 25, 60 e 80° C.
Tabela 21: Concentração de tributilamina (% p/v e mol/L), e valores do grau de recobrimento (θ), calculados para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, a 60°C
Tabela 22: Valores dos coeficientes de determinação (R²), coeficientes linear (A) e angular (B), obtidos a partir das isotermas para a tributilamina a 60°C
Tabela 23: Valores aproximados de R para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, na presença de HCl 15% p/v + FM 06% p/v (branco) e HCl 15% p/v + AP 2% p/v + FM 0,6% p/v com variação de temperatura
Tabela 24: Valor de E_{corr} (mV $_{ecs}$) dos aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, obtidos para os ensaios na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v + AP 2% p/v + FM 0,6% p/v a 25, 60 e 80°C.
Tabela 25: Concentração de álcool propargílico (% p/v e mol/L), e valores do grau de recobrimento (θ), calculados para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, a 60°C
Tabela 26: Valores dos coeficientes de determinação (R²), coeficientes linear (A) e

angular (B), obtidos a partir das isotermas para o álcool propargílico a 60°C	95
Tabela 27: Valores aproximados de R para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v + DB 2% p/v + FM 0,6% p/v com variação de temperatura	99
Tabela 28: Valor de E_{corr} (mV _{ecs}) dos aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, obtidos na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v + BD 2% p/v + FM 0,6% p/v a 25, 60 e 80°C.	102
Tabela 29: Concentração de 1,3-dibutil tiouréia (% p/v e mol/L), e valores do grau de recobrimento (θ), calculados para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, a 60°C	103
Tabela 30: Valores dos coeficientes de determinação (R ²), coeficientes linear (A) e angular (B), obtidos a partir das isotermas para a 1,3-dibutil tiouréia a 60°C	103
Tabela 31: Descritores estruturais usados no cálculo QSPR	107 108
Tabela 33: Pesos dos descritores na primeira (CP1) e segunda (CP2) componente principal	109
Carbono	111
Cr	114
Tabela 37: Descritores utilizados nas equações de regressão para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, e seus respectivos coeficientes de regressão.	118
regressao.	こうう

LISTA DE ABREVIAÇÕES

AP – Álcool propoargílico
A1 – Número de aminas primárias
A2 – Número de aminas secundárias
A3 – Número de aminas terciárias
C – Carga do grupamento polar
C1 – Carga do sítio 1
C2 – Carga do sítio 2
C12 – Carga entre os átomos 1 e 2
C13 – carga entre os átomos 1 e 3
C14 – Carga entre os átomos 1 e 4
D – Dipolo
DB – 1,3-dibutil tiouréia
DIF – Diferença de energia entre LUMO e HOMO
ED – Energia de dimerização
EH – Energia de HOMO
EL – Energia de LUMO
FTIR – Fourier transform infraed spectrometer
HOMO – Highest occupied molecular orbital
INDO - Intermediate Neglect of Differential Overlap
LUMO – Lowest Unoccupied Molecular Orbital
M – Massa molar
MINDO/3 - Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap
MLR - Multiple Linear Regression
MNDO - Modified Neglect if Diatomic Overlap
mpy – milésimos de polegada ao ano
N – Número de mols

NB – Número de anéis benzênicos

AM1 - Austin Model 1

AN - Anilina

NC – Número de ciclos

NCR – Número de ramos

NCS – Número de ligações C-S

NDDO - Neglect of Diatomic Differential Overlap

NOH – Número de ligações O-H

NR – Número de ramos

NT – Número de ligações triplas

OLS - Ordinary Least Squares

P - Polarizabilidade

PCA – Principal Component Analysis

PCR - Principal Component Regression

PLS - Parcial Least Squares

PM3 - Parametric Method 3

QSAR - Quantitative structure-activity relationships

QSPR - Quantitative Structure-Property Relationship

SEM – Scanning electron microscope

SERS – Surface-enhanced Raman scattering

TB - Tributilamina

V – Volume molar

XPS – x-ray photoelectron spectroscpy

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico ocorrido no último século veio acompanhado de uma maior utilização de peças e estruturas metálicas em todos os setores de nossa sociedade. Este fato torna o estudo da corrosão, particularmente no que diz respeito ao seu controle, fundamental para preservar a vida útil destes materiais, além de minimizar gastos oriundos dos processos corrosivos. Segundo estudo realizado nos Estados Unidos entre 1999 e 2001, estimou-se em US\$ 276 bilhões (3,1% PIB americano) o custo total da corrosão por ano, sendo que deste valor, US\$ 69 a 82 bilhões (1% PIB) poderiam ser economizados se todas as medidas viáveis de prevenção e controle de corrosão fossem postas em prática [1]. No Brasil, a estimativa de gastos relativos a processos corrosivos situa-se na faixa de US\$ 15 bilhões ao ano, podendo-se economizar cerca de US\$ 5 bilhões mediante o uso de métodos de prevenção e controle [2].

Dentre as várias técnicas de prevenção e controle destaca-se o emprego de inibidores de corrosão, utilizados em uma vasta gama de processos. Verifica-se o uso de inibidores na limpeza química de caldeiras, em vários setores da indústria petrolífera, sistemas de refrigeração, tubos de condensadores, salmoura de refrigeração, sistemas de geração de vapor, tubulações de água potável, tubulações de cobre para água quente, solventes clorados, polimento de metais, misturas anticongelantes, processos de decapagem ácida, minerodutos, proteção de cobre, proteção de alumínio e proteção temporária de peças ou equipamentos de aço carbono [3].

Um setor que utiliza os inibidores de corrosão em grande escala é a indústria do petróleo, onde são fundamentais na preservação da integridade das peças metálicas envolvidas desde os processos de extração até os processos de refino [5]. Na etapa de

extração destacam-se as atividades de estimulação de poços de petróleo, nas quais soluções ácidas são injetadas de modo a desobstruir os poros e canais da matriz rochosa, recuperando a vazão original do poço. O uso destas soluções impõe uma elevada taxa de corrosão às tubulações o que torna necessária a adição de inibidores. Os inibidores indicados para uso em meio ácido, classificados como inibidores de adsorção, são de natureza orgânica possuindo em sua estrutura grupamentos fortemente polares ou insaturações responsáveis pela adsorção do composto sobre a superfície metálica.

O objetivo desta pesquisa é verificar a eficiência de 23 compostos orgânicos (aminas, tiouréia e derivados e álcoois acetilênicos), como potenciais inibidores para o aço carbono UNS-G41300, o aço inoxidável martensítico 13Cr-5Ni-2Mo (super 13% Cr) e o aço inoxidável austeno-ferrítico 22Cr-7Ni-3Mo (duplex 22% Cr), em solução de HCl 15% p/v (4,10 mol/L), utilizada em operações de acidificação de matriz. A parte experimental do trabalho consiste em ensaios gravimétricos, eletroquímicos, além de ensaios visando levantar as isotermas de adsorção para estes inibidores. A pesquisa prossegue com estudos teóricos nos quais descritores moleculares das 23 substâncias são correlacionados as suas eficiências, de modo a obter um estudo quantitativo sobre a relação estrutura-propriedade inibidora (QSPR– Quantitative Structure Property Relationship).

No próximo capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre a estimulação de poços de petróleo, detalhes e características dos aços e inibidores, e correlação entre estrutura-propriedade inibidora. O capítulo 3 apresentará os materiais usados e uma descrição experimental das metodologias empregadas na pesquisa. O capítulo 4 e o capítulo 5 relatarão, respectivamente, resultados e discussões, com as conclusões da pesquisa sendo apresentadas no capítulo 6.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica acerca das operações de estimulação de poços de petróleo, detalhando a técnica de acidificação de matriz na qual são utilizados os inibidores de adsorção, seguido das características dos aços, classificações dos inibidores, características dos inibidores em meio ácido, com destaque para as famílias dos compostos orgânicos analisados, e trabalhos que relacionam estrutura/eficiência de inibidores. Ao final do capítulo, serão apresentadas as técnicas e metodologias empregadas nas etapas experimentais e teóricas.

2.1 – ESTIMULAÇÃO DE POÇOS DE PETRÓLEO

Denomina-se estimulação de poços de petróleo (rocha reservatório) as operações realizadas em jazidas portadoras de hidrocarbonetos visando aumentar sua permeabilidade, facilitando o escoamento de fluido no sistema rocha-poço. Estas operações tornam-se necessárias visto que as jazidas apresentam redução em sua porosidade e permeabilidade devido ao depósito de partículas sólidas e minerais, que obstruem parcialmente os espaços porosos e os canais nas proximidades do poço, dificultando o fluxo de gás ou petróleo, e diminuindo sua capacidade de produção [6].

As operações de estimulação podem ser classificadas em três categorias: Fraturamento hidráulico, Fraturamento ácido e Acidificação de matriz.

2.1.1 - Fraturamento Hidráulico

Na técnica de fraturamento hidráulico (estimulação mecânica), um fluido é bombeado na formação rochosa com pressão suficiente para proporcionar sua ruptura por tração, iniciando a fratura que se propagará à medida que o fluido é injetado. Junto com o fluido fraturante adiciona-se um material granular (agente de sustentação), que manterá a fratura aberta quando cessar o bombeio do fluido, criando um canal permanente por onde o hidrocarboneto escoará do depósito para o poço [7]. Estima-se que 40% dos poços de petróleo no mundo sejam estimulados por fracionamento hidráulico, sendo o método utilizado no Brasil nos arenitos da Bacia de Campos.

2.1.2 - Fraturamento Ácido

Na técnica de fraturamento ácido (estimulação químico-mecânica), uma solução ácida é injetada com pressão superior a pressão de ruptura da formação rochosa, originando uma fratura hidráulica. Normalmente utiliza-se um colchão viscoso injetado antes do ácido para iniciar a fratura. Uma segunda solução ácida gelificada, aerada ou emulsionada é então bombeada para propagação da fratura. Esta solução ácida reage com a formação rochosa criando canalizações irregulares nas faces da fratura que serão responsáveis pelo escoamento do hidrocarboneto para o poço, permanecendo abertas mesmo após o fechamento da fratura [7].

2.1.3 - Acidificação de Matriz

Na técnica de acidificação de matriz (estimulação química), a estimulação da rocha produtora deve-se à injeção de solução ácida, cujo objetivo é dissolver parte dos minerais presentes em sua composição, recuperando ou aumentando a permeabilidade ao redor do poço. Esta técnica só é indicada para estimular regiões da rocha próximas ao poço, pois o grande volume de ácido necessário para áreas maiores inviabiliza economicamente o processo [7].

O ácido a ser usado na operação de acidificação de matriz depende da composição mineralógica da rocha. No caso de formações carbonáticas, pode-se utilizar ácido clorídrico (ácido mineral), ácido acético e fórmico (ácidos orgânicos), ácido sulfônico e cloroacético (ácidos em pó). O ácido clorídrico é o mais usado, principalmente em rochas com alto teor de carbonato (maior que 20%), na forma de solução com concentração entre 15% e 28% p/v. A dissolução da rocha é proveniente da reação entre o ácido clorídrico e a calcita (reação 1) e dolomita (reação 2) [8].

$$2 \text{ HCl} + \text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
 (reação 1)

$$4\;HCl\;+\;CaMg(CO_3)_2\;\rightarrow\;CaCl_2\;+\;MgCl_2\;+\;2\;H_2O\;+\;2\;CO_2\quad(reação\;2)$$

Os ácidos orgânicos podem ser usados para remover substâncias específicas, tendo ainda a vantagem de serem menos corrosivos que o ácido clorídrico, tornando-os indicados para situações onde as perdas por corrosão possuem papel de destaque [8]. Contudo, por serem ácidos mais fracos, necessitam de maior tempo de contato com a formação rochosa. Os ácidos em pó, devido a seu alto custo, têm aplicação limitada.

Nas formações rochosas com silicatos, a mistura ácido clorídrico-ácido fluorídrico, na concentração de 12% p/v de HCl e 3% p/v de HF, é a mais indicada. Neste caso, pode ocorrer a dissolução da sílica (reações 3 e 4), silicatos (reações 5, 6 e 7), calcita (reação 8) e dolomita (reação 9) [8].

$$SiO_2 + 4 HF \rightarrow SiF_4 + 2 H_2O$$
 (reação 3)

$$SiF_4 + 2 HF \rightarrow H_2SiF_6$$
 (reação 4)

$$Na_4SiO_4 + 8 HF \rightarrow SiF_4 + 4 NaF + 4 H_2O$$
 (reação 5)

$$2 \text{ NaF} + \text{SiF}_4 \rightarrow \text{Na}_2 \text{SiF}_6$$
 (reação 6)

$$2 \text{ HF} + \text{SiF}_4 \rightarrow \text{H}_2 \text{SiF}_6$$
 (reação 7)

$$CaCO_3 + 2 HF \rightarrow CaF_2 + H_2O + CO_2$$
 (reação 8)

$$CaMg(CO_3)_2 \ + \ 4\ HF \ \rightarrow \ CaF_2 \ + \ MgF_2 \ + \ 2\ H_2O \ + \ 2\ CO_2 \qquad (reação\ 9)$$

A utilização do ácido clorídrico e da mistura ácido clorídrico-ácido fluorídrico possui como principal desvantagem a elevada taxa de corrosão que impõe as tubulações metálicas, principalmente em temperaturas elevadas. Para preservar as tubulações, torna-se necessário o uso de inibidores de corrosão, cuja natureza e concentração depende do fluido de acidificação usado, da composição do metal e da temperatura à qual são submetidos.

A última década do século XX foi marcada pelo crescimento do número de poços horizontais perfurados em todo o mundo. Estes poços são mais vantajosos, em relação aos poços verticais, pois podem aumentar a vazão de produção e reduzir o número de plataformas ou poços necessários em um reservatório, além de evitar a produção de água ou gás, minimizar os custos com operações de acidificação e contribuir para a preservação de áreas ambientais [9].

Nos poços horizontais, o fluido usado nas operações de acidificação permanece mais tempo em contato com a tubulação (em comparação aos poços verticais), pois seu retorno é mais lento, acarretando taxas de corrosão mais elevadas tornando necessário um estudo minucioso do inibidor de corrosão usado durante a operação. A solução ácida injetada no poço, chamada de ácido fresco, possui uma concentração máxima de 2% p/v de inibidor, levando entre 3 e 5 horas para atingir a matriz rochosa. Após reagir, a solução ácida passa a ser denominada de ácido gasto, com concentração de inibidor estimada em 1/10 da concentração inicial, levando aproximadamente 30 horas para seu retorno. A temperatura atingida nas operações de acidificação situa-se na faixa de 60°C a 100°C, dependendo, principalmente, da profundidade do poço.

No Brasil, a produção de petróleo é predominantemente realizada em poços "offshore" com lâmina d'água superior a 600 metros, com poços contendo equipamentos feitos de diferentes materiais, como por exemplo, os aços inoxidáveis AISI 316, 13% Cr, 13Cr-5Ni-2Mo, 22Cr-7Ni-3Mo e aço carbono [10]. A escolha do material depende das necessidades mecânicas e de resistência a corrosão. O inibidor de corrosão deve ser eficiente na proteção de todas as ligas com as quais o fluido de acidificação entrar em contato, proporcionando um valor máximo de taxa de corrosão uniforme de 100 mpy (2,5 mm/ano), e de até 200 mpy (5,0 mm/ano) quando ocorrer também algum processo de corrosão localizada [11].

2.2 - COMPOSIÇÃO DOS AÇOS

Na natureza o ferro é normalmente encontrado sob a forma de óxidos, dos quais é extraído pelo aquecimento em fornos especiais, na presença de coque ou carvão de madeira. Neste processo, o óxido é reduzido tornando-se ferro gusa, que é oxidado posteriormente dando origem ao aço [12]. Assim, ferro e carbono são os constituintes básicos dos aços, sendo os demais considerados elementos de liga.

Nos aços comuns o elemento majoritário é o ferro, possuindo diferentes quantidades de carbono e de elementos de liga que determinarão as propriedades que se deseja obter (ductilidade, dureza, tenacidade, resistência à corrosão, etc) conforme sua finalidade. Podem ser classificados em aços carbono ou aços-liga, mediante a presença ou não de elementos de liga. Há ainda aços especiais, contendo elementos adicionados em maiores teores, dentre os quais destacam-se os aços inoxidáveis.

Em nossa sociedade os aços possuem papel de destaque, sendo importantes por possuírem boa resistência mecânica, ductilidade, possibilidade de serem forjados, laminados, moldados, soldados, rosqueados e modificados em suas propriedades por meio de tratamentos térmicos, mecânicos ou químicos [12].

2.2.1 – Aços Carbono

Os aços carbono comuns são ligas de ferro-carbono que, geralmente, apresentam de 0,008 a 2% de carbono, e alguns elementos residuais (manganês, silício, fósforo e enxofre) que podem ficar retidos durante o processo de fabricação. Em geral, um aço carbono não pode conter mais de 1,65% Mn, 0,30% Si, 0,04% P e 0,05% de S, pois acima destas

concentrações passam a ser considerados elementos de liga, exercendo funções especiais no aço [13,14].

Os aços podem ser classificados conforme sua porcentagem de carbono e dureza em aço extradoce, aço doce, aço meio duro, aço duro e aço extraduro (tabela 1), ou somente pelo seu teor de carbono em aço de baixo carbono, aço de médio carbono e aço de alto carbono (tabela 2).

Seu custo é relativamente baixo, possuindo excelentes propriedades mecânicas, não requisitando de tratamentos elaborados para sua produção [13,14].

Alguns aços especiais podem ser elaborados dentro das mesmas faixas de composição química, com a utilização de processos especiais de fabricação, em especial o de laminação controlada. Uma evolução significativa dos aços de última geração tem sido possível pelo controle microestrutural feito durante o seu processamento. Desta forma, tem sido possível obter aços estruturais com baixos teores de carbono, porem com resistência mecânica elevada sem significativa redução de tenacidade. Um dos materiais a ser empregado na presente tese se enquadra nessa qualificação, como aço de nova geração. Contudo, para permitir uma maior concisão em termos de terminologia, a ele se refere ao longo do texto indistintamente como aço carbono.

Tabela 1: Classificação dos aços carbono conforme a porcentagem de carbono e dureza.

Classificação	Porcentagem de carbono	Característica
Aço extradoce	menos de 0,15%	Aços estruturais
Aço doce	entre 0,15 e 0,30%	
Aço meio duro	entre 0,30 e 0,50%	Aços estruturais de alta solicitação mecânica
Aço duro	entre 0,50 e 1,40%	Aços para ferramentas de corte e
Aço extraduro	entre 1,40 e 2,00%	outras aplicações

Tabela 2: Classificação dos aços carbono conforme o percentual de carbono.

Classificação	Porcentagem de Carbono	Características
Aço de baixo carbono	Entre 0,10 e 0,30%	Baixa resistência e dureza, alta tenacidade
		e ductilidade
Aço de médio carbono	Entre 0,30 e 0,85%	Média resistência e dureza, baixa
		tenacidade e ductilidade
Aço de alto carbono	Entre 0,85 e 1,50%	Grande resistência e dureza e pouca
		ductilidade

2.2.2 - Aços-liga

Os aços-liga possuem em sua composição, além do carbono que confere parte das propriedades mecânicas da liga, porcentagens elevadas de outros elementos químicos como o cromo, níquel, molibdênio, tungstênio, manganês, silício e cobre, pequenas quantidades de vanádio, nióbio, boro e titânio. Estes elementos aumentam e distribuem melhor as propriedades mecânicas, combinando dureza, ductilidade e tenacidade, ou melhorando a resistência da liga à corrosão e abrasão. São mais caros que os aços carbono, necessitando de cuidados durante os tratamentos térmicos [14].

2.2.2.1 - Aços inoxidáveis

Os aços inoxidáveis são ligas com alto teor de cromo, o que lhes confere grande resistência à corrosão devido à formação de uma camada estável e insolúvel de óxido sobre a superfície metálica. Concentrações de cromo entre 1% e 11% aumentam progressivamente a resistência à corrosão. Contudo, considera-se necessário um mínimo de 13% de cromo para tornar o aço resistente a corrosão em ambientes mais agressivos. Em alguns casos, adiciona-se níquel e outros elementos, como por exemplo, o manganês, molibdênio, nitrogênio, nióbio, titânio e cobre, que melhoram a resistência à corrosão ou as

propriedades mecânicas do aço. O cromo em teores iguais ou superiores a 24% também confere excelente resistência a oxidação em altas temperaturas [13,14,15].

Dependendo do teor de cromo, níquel e carbono, os aços inoxidáveis podem adquirir microestruturas diferentes, tornando-se *martensíticos*, *ferríticos* ou *austeníticos*. A tabela 3 apresenta a composição, características e propriedades desses aços.

Um aço inoxidável ferrítico pode possuir também microestrutura austenítica, devido a presença de nitrogênio, originando uma liga bifásica baseada no sistema Fe-Cr-Ni. Estes aços inoxidáveis com microestrutura austeno-ferrítica são denominados duplex, apresentando baixo teor de carbono (<0,03%) e aproximadamente a mesma proporção das fases ferrita e austenita. Busca-se para esse material a manutenção de uma mesma quantidade de ambas as fases. Possuem resistência mecânica superior em relação aos aços austeníticos e ferríticos, além de melhor soldabilidade e excelente resistência à corrosão (principalmente a corrosão por pites), devido à adição de molibdênio, nitrogênio e do elevado teor de cromo. São potencialmente mais vantajosos que os aços austeníticos pela maior resistência à corrosão sob tensão, maior limite de escoamento e boa soldabilidade, e são mais vantajosos que os aços ferríticos por terem maior tenacidade e ductilidade.

Tabela 3: Composição, características e propriedades dos aços martensítico, ferrítico e austenítico [3,13,14,15].

Aço	% p/p	Características e propriedades
Martensítico	11,5% a 18%	Aços nos quais o resfriamento rápido da austenita forma
	de Cr e 0,08%	a martensita, o que lhes confere boa resistência mecânica.
	a 1,1% de C	A martensita possui estrutura tetragonal de corpo centrado.
		São mais resistentes a corrosão em meios não atmosféricos
		(álcool, óleos, éter e outros), podendo perder a camada de
		passivação em meio alcalino ou com cloreto. Possuem
		elevada resistência mecânica e baixo custo. Ideais para
		aplicações que necessitam de moderada resistência è
		corrosão e alta dureza.
Ferrítico	15% a 30%	Aços não endurecidos por tratamento térmico com
		estrutura ferrítica estabilizada pelo cromo. A ferrita tem
	de 0,12% de	estrutura cristalina cúbica de corpo centrado, sendo
	С	magnética. Possuem pouca resistência mecânica devido à
		pequena quantidade de carbono, menor ductilidade e
		tenacidade (em comparação aos aços austeníticos), além de
		apresentarem dificuldades nos processos de soldagem. São
		mais resistentes a corrosão que os aços martensíticos (em
		geral), altamente resistentes à oxidação em altas
		temperaturas, a corrosão sob tensão e a formação de pite.
Austeníticos	16% a 26%	Aços não magnéticos com alta ductilidade e dureza,
	· ·	baixa condutividade térmica (em comparação aos aços
		carbono), nos quais a austenita é estabilizada pela presença
	0,02% a	do níquel e carbono. A austenita possui estrutura cristalina
	0,15% de C	cúbica de face centrada. São resistentes ao calor, a meios
		ácidos inorgânicos, a formação de pite, ao ácido sulfúrico e
		ácidos orgânicos a quente, não apresentando boa
		resistência à corrosão por cloreto ou sob tensão. Indicados
		para meios altamente corrosivos e altas temperaturas.

Segundo definição proposta por SHREIR [16], inibidores de corrosão são substâncias que, quando adicionadas em pequenas quantidades a um ambiente potencialmente corrosivo para um metal ou liga, efetivamente reduzem a velocidade de corrosão, diminuindo a tendência da reação do metal ou da liga com o meio. A diminuição na velocidade de corrosão está geralmente relacionada, à formação de um filme sobre a superfície metálica que impede a realização da reação anódica e/ou catódica.

2.3.1 - Classificação dos inibidores

Os inibidores podem ser classificados conforme seu comportamento em inibidores anódicos, catódicos, mistos ou de adsorção.

Os inibidores anódicos [4,17,18] têm sua eficiência baseada na polarização das regiões anódicas do metal, devido à formação de um filme aderente, contínuo, insolúvel e de alta resistividade elétrica sobre a superfície metálica, que eleva o potencial do metal para valores mais nobres. São divididos em duas classes: os agentes oxidantes que promovem a passivação do metal, como, por exemplo, os cromatos, nitratos, molibdatos e sais férricos, e os formadores de camada, que precipitam uma camada insolúvel sobre a região anódica, como por exemplo, os hidróxidos, fosfatos, silicatos e benzoatos. A utilização dos inibidores anódicos deve ser feita com cautela, pois sua concentração na solução não pode ser inferior a concentração crítica (concentração mínima necessária para ocorrer inibição), o que levaria à formação de um filme não contínuo sobre o substrato metálico. A formação deste filme descontínuo acarretaria uma elevada corrente nas regiões anódicas não protegidas, acelerando a corrosão nestes pontos.

Os *inibidores catódicos* [4,17,18] atuam polarizando as regiões catódicas do metal, reduzindo o fluxo de elétrons nestas regiões, deslocando o potencial para valores mais negativos. Em soluções neutras, estes inibidores propiciam a formação de um filme

insolúvel sobre a região catódica, como resultado da reação entre a hidroxila e íons metálicos provenientes do inibidor, ou pela precipitação de compostos insolúveis no ambiente alcalino do catodo, o que impede ou restringe a redução do oxigênio nestas regiões. Como exemplo destes inibidores temos os sulfetos de zinco, magnésio e níquel, polifosfatos, fosfonatos e sais de cálcio, etc. Já em soluções ácidas, os inibidores catódicos atuam retardando a difusão dos íons hidrogênio ou aumentando a sobretensão de hidrogênio. Como exemplo citamos os óxidos e sais de antimônio, arsênio e bismuto, que se depositam sobre as regiões catódicas.

Os *inibidores mistos* [17] são formados por misturas de inibidores anódicos e catódicos, acarretando um efeito sinérgico com a formação de filme protetor tanto nas regiões catódicas quanto anódicas da superfície metálica.

Nos inibidores de adsorção [4,17,18] ocorre a formação de um filme protetor sobre as regiões catódicas e anódicas da superfície metálica devido ao processo de adsorção entre o inibidor e o metal. Por tratar-se de um processo de adsorção, fatores como a concentração do inibidor, a temperatura, a velocidade e composição do fluido do sistema, a natureza da superfície metálica e o tempo de contato entre o inibidor e o metal, são fatores que determinam a eficiência do inibidor, que está diretamente ligada a sua capacidade de formar e manter um filme estável sobre a superfície metálica. Os inibidores de adsorção são compostos orgânicos possuidores de insaturações e/ou grupamentos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre, cuja estrutura geralmente possui partes hidrofóbicas e hidrofílicas ionizáveis. Devem ser solúveis ou facilmente dispersáveis no meio que envolve o metal. Como exemplo temos as aminas, aldeídos, mercaptanas, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos.

2.3.2- Inibidores em meio ácido

Os inibidores indicados para proteger peças metálicas em meio ácido são os inibidores de adsorção. Estes inibidores são adsorvidos sobre a superfície metálica, muito embora alguns autores considerem ser esta somente a primeira etapa do processo de proteção, sendo necessário caracterizar o tipo de interação envolvida através da análise da cinética de adsorção, do calor de adsorção ou da reversibilidade e do tipo de ligação formada [18].

O processo de adsorção pode ser de duas naturezas: física ou química. No processo físico (fisissorção), a adsorção ocorre através de interações eletrostáticas ou forças de Van der Waals, atuando em toda a superfície metálica, sendo a interação entre adsorbato e adsorvente rápida e fraca. A entalpia de adsorção física possui valores acima de –25 KJ/mol, não sendo forte o bastante para romper as ligações químicas das moléculas adsorvidas, que permanecem íntegras. São processos reversíveis. Já o processo químico (quimissorção) envolve a formação de ligações covalentes, ocorrendo lentamente e a temperaturas mais elevadas, com alto calor de adsorção. A entalpia de adsorção química possui valores abaixo de –40 KJ/mol, com as moléculas do adsorbato podendo sofrer decomposição. São processos irreversíveis [18, 19, 20].

Segundo proposta de TRABANELLI e CARASSITI [21] na adsorção química são formadas ligações dativas entre ácidos e bases de Lewis, com o inibidor doando elétrons e o metal atuando como receptor. Desta forma, os inibidores mais eficientes são os adsorvidos quimicamente, estando a interação metal/inibidor relacionada à estrutura do último, o que torna possível correlacionar características estruturais com propriedades inibidoras. Conforme teoria proposta por HACKERMAN et al [22], quanto maior a densidade eletrônica de átomos presentes em grupos funcionais na molécula do inibidor, mais intensas são as ligações entre inibidor/metal. A polarizabilidade do grupo funcional e as características do metal também influenciam na força de quimissorção.

A eficiência dos inibidores de adsorção pode ser aumentada através da combinação de dois inibidores ou pela adição de íons haletos à mistura. Este efeito sinérgico foi analisado por LOSEV [23] que estudou a influência da adição de íons cloreto, iodeto e brometo em eletrólitos contendo cátions orgânicos na presença de ácido sulfúrico. O autor verificou que a adição do tetrabutil amônio praticamente não altera a capacitância do eletrodo de ferro, indicando fraca adsorção do cátion sobre a superfície metálica. O mesmo efeito foi observado quando da adição de iodeto. Contudo, uma grande redução na capacitância foi observada quando o tetrabutilamônio e o iodeto foram adicionados ao mesmo tempo, levando o autor a concluir que os íons haletos alteram as propriedades da superfície metálica, tornando mais eficiente a adsorção do cátion orgânico. O efeito provocado pelos íons haletos aumenta segundo a ordem F < Cl < Br < I.

A seleção do inibidor a ser usado em meio ácido depende do tipo de ácido, sua concentração, temperatura e velocidade de fluxo, da presença de substâncias orgânicas e/ou inorgânicas, e da natureza do metal [24]. A relação eficiência/concentração é o critério mais importante para verificar a eficiência de um inibidor. Alta proteção com baixa concentração de inibidor é recomendada pela vantagem econômica e pela facilidade em se manter a concentração do inibidor apropriada, evitando quantidade insuficiente para inibição.

Os inibidores comerciais para meio ácido são formados a partir de um conjunto de, em alguns casos, mais de 30 substâncias, combinadas nos chamados "pacote de inibidores". Estes pacotes podem possuir, além da(s) substância(s) inibidora(s) ativa(s), um solvente e se necessário um co-solvente, e compostos cuja função é ativar a superfície metálica, como agentes umidificantes, detergentes e espumantes.

No presente trabalho analisou-se a eficiência de aminas, álcoois acetilênicos, tiouréia e derivados, como potenciais inibidores para aços em presença de ácido clorídrico. Nas próximas seções serão apresentados trabalhos encontrados na literatura sobre a utilização destes compostos como inibidores de corrosão.

2.3.2.1- *Inibidores contendo nitrogênio – Aminas*

KOBAYASHI e ISHII [25] estudaram a n-dodecilamina e N-dimetil-dodecilamina como potenciais inibidores de penetração de hidrogênio e corrosão, para o ferro em presença de ácido clorídrico 2 N a 28°C. Foram realizados ensaios de perda de massa, curvas de polarização catódica e ensaios de permeação de hidrogênio. Os resultados mostraram que a n-dodecilamina é eficiente tanto na inibição da corrosão quanto na penetração de hidrogênio. Já a N-dimetil-dodecilamina mostrou-se eficiente somente como inibidor de corrosão, não atuando na diminuição da penetração de hidrogênio. Os autores argumentam que as aminas primárias se adsorvem melhor sobre a superfície metálica em solução não aquosa do que as aminas terciárias. Este comportamento é explicado pelo fato de existirem dois tipos de sítios ativos na superfície metálica, um aceptor e outro doador de elétrons, com as aminas primárias adsorvendo-se em ambos por possuírem par de elétrons livres e hidrogênio ativo no grupo polar. As aminas terciárias somente se adsorvem através de seus pares de elétrons livres por não possuírem hidrogênio ativo. Assim, as aminas primárias são intensamente adsorvidas, formando um filme compacto e denso, impedindo a corrosão e penetração de hidrogênio. A figura 1 apresenta um esquema das possíveis interações nos sítios ativos do metal.

A análise das curvas de polarização catódica revela que a n-dodecilamina é inibidora em todas as concentrações testadas (10⁻⁶, 10⁻⁵, 10⁻⁴ e 10⁻³ mol/L), apresentando redução da corrente em relação ao ensaio em branco. A N-dimetil-dodecilamina é eficiente somente em concentração igual ou superior a 10⁻⁵ mol/L. Para os autores, este comportamento deve-se ao fato das aminas formarem o cátion amônio em meio ácido, que se adsorve fisicamente no catodo. Na N-dimetil-dodecilamina esta adsorção física é dificultada pelo impedimento estérico dos grupamentos metila. Desta forma, com a n-dodecilamina ocorre simultaneamente, no catodo, a adsorção química pelo hidrogênio ativo e a adsorção física pelo cátion amônio, dificultando a ocorrência da reação catódica e minimizando o processo corrosivo. No que se refere à permeação de hidrogênio, o cátion amônio formado pode se descarregar no catodo produzindo amina neutra e hidrogênio atômico, formando moléculas de hidrogênio ou penetrando no metal. Nas aminas primárias,

a camada de cátion amônio e aminas neutras sobre a região catódica é densa, dificultando a descarga dos cátions hidrogênio da solução, o que não se observa com a N-dimetil-dodecilamina. A n-dodecilamina inibe quase que totalmente a penetração de hidrogênio em concentração maior ou igual a 10^{-4} mol/L, já a N-dimetil-dodecilamina acelera o processo de penetração em todas as concentrações testadas.

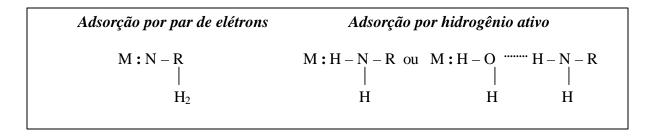


Figura 1: Interações por par de elétrons e hidrogênio ativo proposto por Kobayashi e Ishii.

LI et al [26] investigaram a correlação entre estrutura e performance da ciclohexilamina, piridina, quinolina, trietilamina e etilenodietilamina como inibidores de corrosão para o aço carbono em ácido sulfúrico (0,5 mol/L) a 25°C. Os resultados mostraram que todas as aminas estudadas apresentam boa eficiência, inibindo a reação tanto nas regiões anódicas quanto nas catódicas do metal. Os autores sugerem dois tipos de interação entre inibidor e o metal, sendo que na primeira ocorre adsorção química com formação da ligação entre átomos de nitrogênio das aminas e átomos de ferro do metal, e na segunda ocorre ligação entre o hidrogênio de grupamentos NH e átomos de oxigênios da superfície metálica. Dados de espectroscopia de infravermelho confirmam a presença destas ligações químicas, com a figura 2 apresentando as interações propostas.

Os autores concluem que nas aminas de baixo peso molecular os fatores de maior influência nas regiões ativas são o peso molecular, o pKa e o número de átomos de nitrogênio, sendo que nas regiões passivas o número de ligações NH torna-se um fator adicional. Desta forma, uma amina tende a ser inibidora se tiver um alto peso molecular (contudo mantendo-se solúvel em água), contiver um grande número de átomos de nitrogênio e ligações NH, assim como um alto valor de pKa.

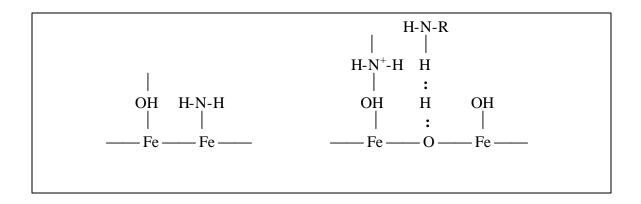


Figura 2: Interações entre aminas e superfície metálica segundo Li et al. (a) adsorção química sobre a superfície metálica e (b) ligação de hidrogênio sobre a superfície do filme da passivação.

DAMBORENEA et al [27] investigaram a eficiência da hexilamina (HXM), octilamina (OTM), decilamina (DCM) e dodecilamina (DDM), como inibidoras de corrosão do aço carbono em ácido clorídrico 2,0 mol/L, usando técnicas gravimétricas e de polarização. Os ensaios foram realizados variando a concentração dos inibidores entre 10⁻¹ e 10⁻⁶ mol/L, e utilizando as temperaturas de 278, 288, 298 e 308 K. As quatro aminas mostraram-se altamente eficientes em concentração elevada. Em soluções diluídas, o aumento na cadeia orgânica torna mais eficientes os inibidores de maior peso molecular. Os valores de resistência a polarização indicaram que eficiência diminui com o aumento da temperatura, com a variação da eficiência ocorrendo mais intensamente em baixas concentrações de inibidor. Os autores tracaram o gráfico de velocidade de corrosão pelo inverso da temperatura, para as quatro aminas, que mostraram comportamento semelhante. Pelo gráfico foi possível obter as energias de ativação do processo de dissolução, cujos valores negativos indicam a adsorção do composto orgânico sobre a superfície metálica. O aumento nestes valores pode ser interpretado como sendo uma adsorção física que ocorre no 1º estágio de adsorção, com a Ea sendo maior na presença dos inibidores (entre 75 e 90 KJ/mol) do que nos ensaios em branco (70 KJ/mol). O mecanismo de inibição das aminas primárias pode ser interpretado como proveniente da interação entre o nitrogênio da amina e o metal exposto, formando uma camada que age como barreira para a solução e aumentando a proteção da superfície metálica.

A fim de estudar a relação entre a adsorção do inibidor e a concentração dos mesmos (gráfico de isoterma), os autores calcularam o grau de recobrimento (θ), traçando o gráfico de θ x log da concentração do inibidor. A análise detalhada do gráfico revela que o processo de adsorção das aminas primárias é químico e descrito pela isoterma de Frumkim, precedido em baixa concentração por uma adsorção física. Um segundo mecanismo de inibição é consistente com adsorção ocorrendo devido a formação de ligação entre o hidrogênio da amina protonada com a superfície metálica. Os compostos orgânicos devem primeiramente substituir as moléculas da água sobre o metal (a energia de adsorção entre a água e o aço carbono é alta), com a ligação ocorrendo em uma segunda etapa. Assim, se a concentração de amina for baixa, a velocidade de corrosão pode aumentar devido a não formação do produto intermediário, fato que reduz a eficiência do inibidor.

KHALED e HACKERMAN [28] verificaram a atividade de alguns orto-derivados da anilina, o 2-cloro-anilina, 2-fluor-anilina, o-metoxianilina, 2-etoxianilina, 2-etilamina e 2-metilamina (figura 3), como inibidores de corrosão do ferro na presença de HCl (1 mol/L) a 25°C. Foram realizados ensaios de polarização anódica e catódica, impedância eletroquímica, e a determinação da isoterma do processo de adsorção, com variação da concentração dos compostos orgânicos (1X10⁻³, 5X10⁻³, 9X10⁻³ e 10⁻² mol/L).

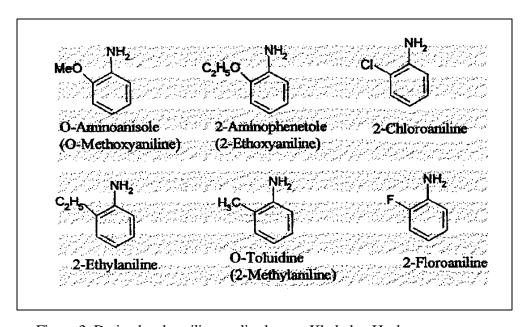


Figura 3: Derivados da anilina analisados por Khaled e Hackerman.

Os resultados de polarização indicaram que as reações anódicas e catódicas são inibidas mediante aumento da concentração dos compostos, indicando tanto a redução da dissolução anódica quanto da reação de evolução do hidrogênio. A partir dos valores de densidade de corrente (i_{corr}) os autores calcularam a eficiência dos compostos, verificando que a 2-cloro-anilina na concentração de 10⁻² mol/L é o composto que apresenta a maior eficiência. A presença dos orto-derivados levou a pequena variação no potencial de corrosão (variação máxima de 10 mV), não sendo observada correlação entre aumento de concentração com a diminuição ou com o aumento do potencial, sugerindo um comportamento de inibidores mistos para os mesmos. Não houve mudança na inclinação das retas de Tafel, indicando que os inibidores são primeiramente adsorvidos sobre a superfície metálica, bloqueando posteriormente as reações anódicas e catódicas. Os parâmetros obtidos a partir dos gráficos de impedância indicam que mediante o aumento na concentração dos compostos, ocorre aumento de eficiência com diminuição nos valores da capacitância da dupla camada elétrica. Os autores argumentam que a diminuição na capacitância pode ser o resultado de um decréscimo local da constante dielétrica, e/ou um aumento na espessura na dupla camada, significando que estes compostos atuam por adsorção na interface da solução. Os ensaios de polarização e impedância indicam que a eficiência diminui na seguência: 2-cloro-anilina, 2-fluor-anilina, o-metoxianilina, 2etoxianilina, 2-etilamina e 2-metilamina.

A isoterma de Langmuir foi traçada visando descrever o processo de adsorção das aminas, com o grau de recobrimento (θ) sendo calculado a partir dos valores de capacitância da dupla camada elétrica. Para as 6 aminas obteve-se excelente correlação $(R^2=0.99 \text{ ou } 0.98)$, para a isoterma testada. Os autores argumentam que as aminas ortosubstituídas podem se adsorver como moléculas neutras, a partir de um mecanismo de adsorção química envolvendo partilha de elétron entre N e Fe, via interação dos elétrons π do anel aromático e a superfície metálica, ou a partir da forma catiônica na qual a parte carregada positivamente (NH_3^+) é orientada no sentido das cargas negativas da superfície metálica. Os íons cloretos, adsorvidos sobre a superfície metálica, tornam possível a adsorção da forma catiônica dos compostos testados.

LUO et al [29] estudaram a corrosão do aço carbono em soluções ácidas de alquil anilinas (dodecilamina e anilina) e sais de aminas hidroclorídricas na presença de sulfato de sódio e cloreto de sódio, utilizando ensaios potenciostáticos, microscopia eletrônica de varredura (SEM), espectrometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e microscopia de força atômica (AFM). O pH foi ajustado com uso de ácido sulfúrico. Os autores comentam que o ânion cloreto em pH ácido possui um significante efeito inibidor na dissolução do ferro devido a sua adsorção na superfície metálica. Estudos revelam que a presença de cátions orgânicos (proveniente da protonação em meio ácido de inibidores como as aminas, piridinas e compostos correlatos), em conjunto com íons haletos, acarreta um grande aumento na proteção do Fe. Uma explicação para este fato está na possibilidade do inibidor protonado (cátion) se adsorver eletrostaticamente sobre a superfície metálica recoberta por haletos, a partir de seus íons hidrogênio. A adsorção do CI forma dipolos orientados na superfície metálica, facilitando a adsorção dos compostos orgânicos.

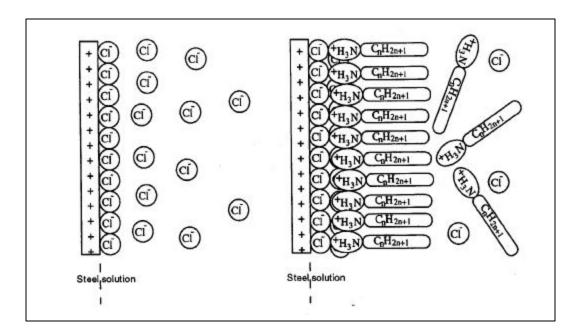


Figura 4: Interação entre cloretos e aminas protonadas sobre a superfície do aço carbono em solução ácida de NaCl proposta por Luo et al.

Os autores confirmaram estas premissas, concluindo que os compostos orgânicos são mais eficientes na proteção do Fe quando da presença de cloreto, com redução nos valores das correntes anódicas e catódicas. O E_{orr} do aço carbono torna-se mais positivo quando comparado com o valor em branco. As aminas protonadas não se adsorvem rapidamente sobre a superfície metálica, contudo, formam um filme protetor a partir das interações com o CI adsorvido sobre a superfície positivamente carregada do metal (figura 4). A eficiência dos compostos orgânicos diminui conforme o pH aumenta, devido à diminuição da densidade de carga positiva da superfície metálica. A presença de CI na superfície metálica foi confirmada a partir de análise semiqualitativa realizada com o SEM.

2.3.2.2 - Inibidores acetilênicos - Álcool

BILGIÇE e SAHIN [30] estudaram a corrosão de um aço austenítico em solução de H₂SO₄ (0,5 mol/L) na presença de álcool propargílico. Foram analisados os efeitos da concentração do álcool (1x10⁻³, 2x10⁻³, 5x10⁻³, 1x10⁻² e 2x10⁻² mol/L) e da temperatura que variou de 298 a 343K, com incremento de 15K, na eficiência do álcool propargílico como inibidor em meio ácido. Os autores traçaram curvas de polarização anódicas e catódicas, sendo observado um forte efeito inibidor em concentrações elevadas do álcool, com os potenciais de corrosão tornando-se mais positivos. As correntes anódicas e catódicas sofrem diminuição, sendo este efeito mais intenso na corrente anódica, o que levou a sua classificação como inibidor anódico.

Através do grau de recobrimento (θ) , foi possível traçar a isoterma de adsorção de Temkin. O cálculo do ΔG^{o}_{ads} . com valores negativos, indica que o processo de adsorção é espontâneo. Geralmente, ΔG^{o}_{ads} . maior que -20KJ/mol é consistente com interações eletrostáticas características dos processos de adsorção física, e valores menores que -40 KJ/mol envolvem transferência ou compartilhamento de carga com formação de ligação coordenada, característico dos processos de adsorção química. No presente trabalho os baixos valores de ΔG^{o}_{ads} . indicam adsorção química entre inibidor e metal. A ligação tripla do álcool acetilênico é considerada o centro ativo da adsorção, com os elétrons π formando ligação com os orbitais d do metal. Ensaios com variação do pH mostram que o efeito de

inibição diminui conforme o pH aumenta, tendo o álcool propargílico melhor eficiência em ambiente mais ácido.

LENDVAY-GYORIK et al [31] realizaram ensaios de impedância nas regiões de potenciais anódicos e catódicos, e voltametria cíclica para o ferro imerso em solução de H_2SO_4 0,5 mol/L e solução de HCl 1,0 mol/L, contendo 1-octin-3-ol como inibidor de corrosão. Segundo os autores, a alta eficiência dos compostos acetilênicos em meio ácido é baseada em três fenômenos diferentes: 1) adsorção ou quimiosorção do inibidor por interação da núvem π da ligação tripla como os orbitais d do metal, 2) formação de um filme polimérico sobre a superfície metálica que age com uma barreira física entre solução e metal e 3) formação de complexos quelados entre inibidor e metal. Alguns autores sugerem que primeiramente ocorre adsorção, sendo seguida da formação do filme polimérico.

Os resultados de impedância obtidos pelos autores mostram que o 1-octin-3-ol é mais efetivo na proteção do ferro em presença de HCl, visto que os íons cloreto promovem a adsorção de moléculas orgânicas. Os dados de voltametria cíclica indicam que o filme protetor formado em presença de HCl é mais estável que o formado em H_2SO_4 . Observaram que a polarização anódica auxilia na ligação inicial entre inibidor e a superfície metálica (quimiosorção), formando uma primeira camada de inibidor com ligação dativa entre o ferro e a tripla ligação. Já a polarização catódica promove o crescimento do filme inibidor, iniciando a polimerização e/ou saturação da tripla ligação. O hidrogênio nascente formado nas regiões catódicas participa da polimerização do álcool propargílico, do acetileno e do etinil-ciclohexanol. A formação do filme polimérico não é observada em metais nos quais a reação catódica $H^{\dagger} \rightarrow H \bullet$ não é possível (Cu, Ag e Pt). Últimos estudos sugerem que nos primeiros 20 minutos após a imersão do eletrodo, uma monocamada por quimiosorção é formada, seguida por um crescimento linear do filme protetor. Os autores comentam que a adição de carga positiva no metal imediatamente após a imersão promove a adsorção do álcool acetilênico.

Dados de cálculos quânticos (funcional densidade em nível B3LYP/3-21G*) realizados pelos autores indicam que o centro negativo do inibidor que melhor reage com a superfície metálica positivamente carregada é o átomo de oxigênio do grupamento OH. Contudo, este ataque direto é bloqueado pela camada de solvente. Os resultados teóricos mostram que a ligação dativa metal/ligação tripla é muito mais forte que a ligação metal/oxigênio. Consideram que a carga positiva no metal auxilia na formação do filme protetor por atrair a molécula do álcool para próximo do metal, possibilitando a formação da ligação dativa.

AKSÜT [32] analisou o efeito do toluiltriazol (TTA), fenol e da mistura fenol + álcool propargílico no processo de corrosão do ferro puro, cromo puro, ligas Fe-Cr em ácido sulfúrico e ácido clorídrico. Foram determinados os potenciais e as velocidades de corrosão, a resistência à polarização e a eficiência destes inibidores. Os autores comentam que o álcool propargílico (AP) é muito usado como inibidor de corrosão para vários metais, sendo que sua performance depende da composição do material, do meio e da temperatura. Para eles, a adsorção via elétrons π da tripla ligação é o fator predominante na eficiência do AP, sendo mais importante que a formação do filme polimérico sob a superfície metálica. Os autores concluem que a eficiência do TTA, fenol e da mistura fenol + AP depende da concentração de Cr nas ligas Fe-Cr. A habilidade em se adsorver, e a eficiência destes compostos, diminui conforme aumenta a formação de Cr₂O₃ na superfície da liga. O TTA e o fenol são inibidores mais efetivos para o Fe puro e para ligas Fe-Cr com baixo teor de Cr, nas duas soluções ácidas usadas. O PA mostrou-se eficiente na corrosão do Fe puro e das ligas Fe-Cr com baixo teor de Cr em HCl e para ligas 15%Cr-Fe em H2SO4. TTA e PA se adsorvem sobre a superfície metálica do Cr e são eficientes em HSO₄, sendo que o TTA não se adsorve em Cr₂O₃, o que ocorre com o PA. O fenol não se adsorve na superfície metálica do Cr e em Cr₂O₃, não sendo efetivo como inibidor de corrosão para o Cr puro em solução de H₂SO₄.

FRIGNANI et al [33] estudaram o efeito da substituição do hidrogênio acetilênico por iodeto, assim como a influência do aumento da cadeia carbônica na eficiência de álcool acetilênicos. Os ensaios foram realizados com o 1-butin-3-ol, 1-hexin-3-ol, 1-octin-3-ol e

seus derivados iodados em solução desaerada de HCl e H2SO₄ (1N), a 70°C. Os autores lembram que a eficiência destes compostos está relacionada a formação de um filme insolúvel sobre a superfície metálica, que ocorre em quatro etapas:

- 1) adsorção química sob a superfície do metal;
- 2) hidrogenação da ligação tripla pelo hidrogênio atômico formado na reação catódica;
 - 3) desidratação (parte alcoólica) com formação de dieno,
 - 4) polimerização.

A eficiência destes inibidores pode ser aumentada devido a mudanças em suas estruturas, como, por exemplo, a presença de grupamentos atratores de elétrons na posição α em relação à ligação tripla, o aumento no peso molecular e o aumento das cadeias alifáticas. Os autores concluem que a eficiência dos álcoois acetilênicos está relacionada a sua capacidade em retardar a redução do cátion hidrogênio nas regiões catódicas, sendo este efeito mais evidente em compostos de cadeia longa. A substituição do hidrogênio acetilênico pelo iodeto acarretou em um aumento nas características inibidoras dos compostos analisados (que por si só já possuem elevada eficiência), sendo que neste caso ocorre também um acréscimo na inibição das áreas anódicas. A alta polarizabilidade do iodeto facilita a formação das ligações químicas que ocorrem no processo de quimiosorção, originando um filme protetor composto por multicamadas e altamente eficiente.

ARAMAKI E FUJIOKA [34] investigaram o mecanismo de inibição do álcool propargílico (AP) na presença de HCl (0,5 mol/L) a 70°C utilizando técnicas espectroscópicas. Foram usadas as técnicas de fotoelétron de raio-X (XPS), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e magnificação das intensidades RAMAN por efeito de superfície (SERS). Na análise do filme de adsorção não foi identificada a presença da banda C≡C, indicando que não ocorre adsorção do AP, sendo, contudo, identificadas as bandas C=C, =C-H e C-O. A existência destas bandas está relacionada a redução catódica do AP em meio ácido originando o álcool alílico (CH₂=CHCH₂OH) conforme a reação 10, e pela polimerização do AP na superfície metálica mediante a reação 11.

CH=CCH₂OH + 2 H⁺ + 2 e⁻
$$\rightarrow$$
 CH₂=CHCH₂OH (reação 10)
n CH=CCH₂OH \rightarrow (CH=CCH₂OH)_n (reação 11)

A polimerização do AP é um processo rápido, com formação do ânion radical [•CH=CCH₂OH]⁻, confirmado pelas medidas espectroscópicas, com subsequente crescimento do filme. Os autores observaram ainda a presença de Fe⁺², O⁻² e Cl no filme de adsorção. A presença do Cl adsorvido na superfície metálica interfere no crescimento do filme protetor.

Outra reação possível de ocorrer na superfície metálica é a polimerização das espécies derivadas do AP. Os autores indicam que a desidratação do álcool alílico (AA), com posterior polimerização é uma reação possível, contudo inviável de ser confirmada mediante as técnicas empregadas devido a não existência da banda C=C=C presente no composto intermediário do processo de polimerização. A hidratação e subseqüente desidratação do AP resultando em sua polimerização também pode ocorrer, contudo esta reação foi descartada pelos autores, visto que não houve a identificação da banda C=O presente no composto intermediário deste processo. O próprio álcool alílico pode sofrer polimerização ([CH₂CHCH₂OH]_n), sendo que este processo deve ocorre em pequena escala, devido a existência das bandas C=C, =C-H e C-O. Os autores concluíram que a eficiência do álcool propargílico está relacionada a sua facilidade em sofrer polimerização em meio ácido, formando um filme protetor sobre a superfície metálica, contando ainda com a adsorção do álcool alílico via elétrons π.

2.3.2.3 - Inibidores contendo enxofre - Tiouréia e derivados

Compostos contendo enxofre como, por exemplo, a tiouréia, tioéter, sulfóxidos e mercaptanas, são frequentemente encontrados na composição de inibidores comerciais para corrosão em ácido clorídrico. Embora sejam eficientes na inibição de processos corrosivos, sua decomposição promove a formação de ácido sulfídrico, fragilizando o metal mediante a penetração de hidrogênio [35]. A fim de evitar esta fragilização, adiciona-se formaldeído à

solução ácida, promovendo sua redução pelo hidrogênio, levando a produção de metanol (reação 12).

$$H + CH_2O \rightarrow [CH_3O]^- + H^+ \rightarrow CH_4O$$
 (reação 12)

 \uparrow \uparrow

Formaldeído metanol

CHENG et al [36] estudaram o comportamento da tiouréia e feniltiouréia como inibidores de corrosão para aço inoxidável ferrítico (Cr17) e austenítico (1Cr18Ni9Ti), em presença de ácido sulfúrico 0,5 mol/dm³ a 20°C. Foram realizados ensaios de polarização e impedância em branco, e com 2 x 10⁻⁵ mol/L e 1x10⁻³ mol/L de inibidor. Os resultados de polarização mostraram que com concentração de 2 x 10⁻⁵ mol/L ocorre um aumento na corrente anódica e catódica, em relação ao ensaio em branco, nos dois aços analisados. Quando a concentração aumenta para 1x10⁻³ mol/L, a corrente anódica e catódica decrescem, com a feniltiouréia apresentando valores menores de corrente. No aço ferrítico, a corrente anódica e catódica, para a feniltiouréia 1x10⁻³ mol/L em potenciais baixos, é menor que as correntes observadas para o ensaio em branco.

Já no aço austenítico a corrente anódica e catódica, nas mesmas condições é sempre maior que as correntes observadas para o ensaio em branco, mesmo para concentrações de feniltiouréia acima de 1x10⁻³ mol/L. Os autores sugerem que este aumento na corrente pode ser proveniente de reações de decomposição da tiouréia e seus derivados, originando NH₂-CH₂-NH₂ e ácido sulfídrico (muito embora esta reação não seja de fácil ocorrência). Desta forma, os compostos orgânicos contendo enxofre podem exercer papeis opostos no processo corrosivo do ferro e aços, sendo eficientes em isolar o metal do meio corrosivo ao se adsorverem quimicamente sobre a superfície metálica, e podem sofrer decomposição formando ácido sulfídrico que acelera a dissolução anódica. Contudo, seus experimentos mostraram não existir influência evidente entre a decomposição destes compostos e o aumento das correntes anódicas e catódicas. Ensaios de impedância revelaram que a resistência à polarização e o potencial de corrosão diminuem, em relação ao branco, com 2 x 10⁻⁵ mol/L de inibidor e aumentam gradualmente conforme a concentração dos mesmos sobe até 1x10⁻³ mol/L.

DONNELLY et al [37] analisou a polarização do aço carbono em ácido clorídrico 0,1 e 1,0 mol/L na presença de tiouréia e derivados em diferentes concentrações e a 20°C. A eficiência destes compostos é descrita em função de suas propriedades físicas, sendo que as mudanças na eficiência da série estudada são provenientes da estrutura eletrônica do grupo funcional e da estrutura do filme adsorvido, sendo o fator mais importante a diferença de solubilidade entre a tiouréia e seus derivados. As curvas de polarização catódica indicam que em solução de HCl 1,0 mol/L os compostos contendo oxigênio não são efetivos como inibidores, estimulando a corrosão. Contudo, em solução de HCl 0,1 mol/L, estes compostos tornam-se levemente inibidores. Todos os compostos contendo enxofre mostraram-se eficientes nas duas concentrações de HCl, com pequena diminuição de eficiência quando a concentração do ácido aumenta por um fator de 10. O enxofre é considerado o centro ativo no processo de adsorção, mesmo na presença de nitrogênio, sendo a adsorção entre inibidor/metal considerada do tipo ácido/base.

O Fe no estado de oxidação zero é um ácido mole, e o composto contendo enxofre uma base mole. Desta forma, a interação eletrostática entre Fe e S é mais favorável que a interação entre Fe e Nitrogênio (base dura). Sendo o oxigênio uma base dura, também possui interação com o Fe menos favorecida, explicando a menor eficiência observada nos compostos contendo oxigênio, em comparação com os compostos contendo enxofre. No processo de adsorção, o inibidor introduz carga negativa no metal que, segundo o principio da eletroneutralidade, tenderá a manter seu estado de oxidação próximo de zero, através de dois processos: retrodoação de elétrons para o átomo de enxofre, ou redistribuição da carga para outras regiões do metal, como por exemplo, as regiões catódicas. No caso do enxofre, a retrodoação é favorecida visto que este elemento possui orbitais d compatíveis com os orbitais d do metal, formando uma ligação $d\pi$ - $d\pi$, reduzindo a carga residual positiva no enxofre e a carga residual negativa no ferro (figura 5).

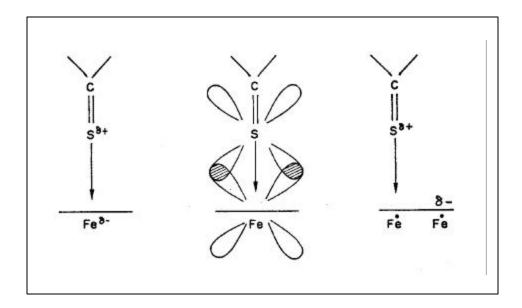


Figura 5: Interação entre enxofre e ferro proposta por Donnelly et al.

Já no caso de compostos contendo oxigênio e nitrogênio, estes elementos não possuem orbitais d compatíveis com os do metal, impedindo a retrodoação e a formação da ligação π . A redistribuição da carga residual negativa só será possível através de sua concentração nas regiões catódicas, aumentando a velocidade de redução do hidrogênio e conseqüentemente a taxa de corrosão. Assim, nos compostos contendo enxofre, além de ligações mais fortes entre inibidor/metal existe carga residual negativa menor no catodo, diminuindo a velocidade de redução do hidrogênio e a taxa de corrosão.

Os autores observaram que a tiouréia, seus derivados e a tiocarbazida, apresentam um decréscimo natural de eficiência, atribuída à presença de ácido sulfídrico na solução, devido a reação de redução destes compostos. Os íons HS e S-2 são bases fracas como o átomo de enxofre, competindo com este pelos sítios ativos da superfície metálica, comprometendo o filme de adsorção formado e aumentando a velocidade de corrosão.

GUEDES e AOKI [38] estudaram a adsorção da N-feniltiouréia (N-FTU) como inibidor de corrosão para o aço carbono em solução de H₂SO₄ 0,5 mol/L. Foram realizados ensaios de perda de massa com a concentração do inibidor variando entre 0,5 x10⁻⁵ e 1,5x10⁻³ mol/L, e ensaios de polarização anódica e catódica a 35°C. As autoras traçaram as

isotermas de Langmuir, Frumkin, Temkin e Flory-Huggins, o que levou a conclusão de que a formação do filme protetor sobre a superfície metálica obedece a isoterma de Frumkin (equação 1), com fator de interação positivo indicando atração lateral entre as moléculas adsorvidas.

$$Log θ/ (1-θ)C = log K + g θ$$
 (equação 1)

Onde θ representa o grau de recobrimento, C a concentração do inibidor, K a constante de equilíbrio de adsorção, e g o grau de interação entre as moléculas adsorvidas.

Os resultados de perda de massa mostraram que em baixa concentração, até 10⁻⁴ mol/L, a presença da N-FTU proporciona velocidade de corrosão acima dos valores em branco (sem inibidor), possuindo grau de proteção negativo indicando a aceleração do processo corrosivo. A N-FTU apresenta-se eficiente em concentrações acima deste valor. Os resultados de polarização indicam que para concentrações acima de 10⁻⁴ mol/L a N-FTU age como inibidor misto, polarizando as regiões catódicas e anódicas.

2.3.2.4. - Outros trabalhos

DOMINGUES [39] estudou o comportamento de 38 substâncias pertencentes a funções químicas diferentes, como potenciais inibidores para o aço AISI 1006, em solução de ácido clorídrico (5, 10, 15 e 20% p/v), contendo ainda etanol (0, 10, 20, 40, 60 e 80% v/v), a 65°C. Os ensaios de perda de massa foram realizados com três concentrações diferentes dos inibidores, 10⁻³, 10⁻² e 10⁻¹ mol/L. A autora observou que o aumento na concentração de etanol provoca um aumento na corrosão do aço, com os ensaios de polarização mostrando uma intensificação das reações anódicas e catódicas. O álcool propargílico foi a substância que apresentou a melhor eficiência dentre as substâncias testadas. Na concentração de 10⁻¹ mol/L, o álcool propagílico possui eficiência superior a 99,2%, independentemente da concentração de etanol. Contudo, na concentração de 10⁻² mol/L, a eficiência do álcool propargílico diminui sensivelmente mediante o acréscimo de etanol, mostrando-se ineficiente na concentação de 10⁻³ mol/L. A autora sugere que a

diminuição na eficiência do álcool propargílico pode estar relacionada a menor atividade dos íons cloreto na superfície metálica, proveniente da diminuição na dissociação do ácido à medida em que a água é substituída pelo etanol.

OLIVEIRA [40] avaliou a eficiência do álcool propargílico, dibutiltiouréia e suas respectivas misturas, como potenciais inibidores de corrosão do aço carbono API P110, e dos aços inoxidáveis 13% Cr e 22% Cr, em solução de HCl 15% p/v. Foram realizados ensaios de perda de massa com duração de 5h, ensaios de polarização anódica e impedância eletroquímica a 40, 60 e 80°C. A tabela 4 apresenta os resultados de perda de massa encontrados pela autora. Observa-se que o álcool propargílico é eficiente na inibição dos aços martensíticos P110 e 13% Cr (abaixo da taxa de 200 mpy estabelecida como limite padrão), sendo a dibutiltiouréia eficiente para o aço austeno-ferrítico 22% Cr. Dentre as misturas testadas, a mistura 10 contendo 1,8% de álcool propargílico, 0,2% de dibutiltiouréia e 0,6% de formaldeído, foi a que apresentou melhor desempenho, ficando as taxas de corrosão dos três aços abaixo dos 200 mpy. A autora observou, a partir dos ensaios de perda de massa, polarização anódica e impedância, uma diminuição no desempenho da mistura 10, mediante o aumento da temperatura.

2.3.3 – Relação entre estrutura e eficiência dos inibidores

A eficiência dos inibidores de adsorção está diretamente relacionada à formação de um filme protetor compacto e resistente sob a superfície metálica. A formação deste filme depende do tipo de interação que ocorre entre inibidor/metal, que está intimamente ligado à parâmetros estruturais do composto orgânico. Deste modo, é possível relacionar eficiência do inibidor com parâmetros estruturais visando identificar e explicar quais são os responsáveis pela eficiência de um composto, tornando viável o desenho de estruturas com elevado potencial inibidor. Os parâmetros estruturais (moleculares) são obtidos a partir de cálculos computacionais, com auxílio de programas de modelagem molecular. Nesta seção serão apresentados métodos teóricos para o cálculo de propriedades moleculares, e trabalhos encontrados na literatura sobre eficiência/estrutura de inibidores orgânicos.

Tabela 4: Valores de taxa de corrosão (mpy) obtidos por Oliveira.

	Materiais Metálicos								
Meios	22Cr			13Cr			P110		
	Taxa de corrosão		Eficiência	Taxa de corrosão		Eficiência	Taxa de corrosão		Eficiência
	mm/ano	mpy	(%)	mm/ano	mpy	(%)	mm/ano	mpy	(%)
Branco	943	3758	Nula	1908	75126	Nula	291	11652	Nula
1- álcool propargílico 2%	81,1	3195	91,40	3,4	134	99,82	2,4	94	99,19
2- dibutil-tiouréia 2%	2,5	97	99,73	42,8	1685	97,75	21,1	867	92,55
3- dibenzilsulfóxido 2%	23,1	909	97,55	38,9	1530	97,96	27,8	1095	90,60
4-álcool propargílico 1% + dibutil-tiouréia 1%	1,5	59	99,84	20,3	1599	97,87	12,4	978	91,60
5-álcool propargílico 1% + dibutil tiouréia 1% + formaldeído 0,3%	1,9	73	99,80	18,1	713	99,05	11,9	466	96,00
6-álcool propargílico 0,5% + dibutil-tiouréia 1,5% + formaldeído 0,3%	2,5	98	99,73	17,8	699	99,06	9,8	384	96,70
7- álcool propargílico 1,5% + dibutil-tiouréia 0,5% + formaldeído 0,3%	0,8	32	99,91	10,9	431	99,42	7,2	285	97,55
8- álcool propargílico1,5% + dibutil-tiouréia 0,5% + formaldeído 0,6%	0,6	26	99,93	9,6	376	99,49	2,3	90	99,22
9- álcool propargílico 1,75% + dibutil-tiouréia 0,25% + formaldeído 0,6%	2,2	86	99,76	10,3	271	99,63	2,4	93	99,20
10- álcool propargílico 1,8% + dibutil-tiouréia 0,2% + formaldeído 0,6%	3,2	125	99,66	4,8	190	99,74	3,2	127	98,91
11- álcool propargílico 2,0% + formaldeído 0,6%	115	4555	87,74	1,9	78	99,89	2,6	103	99,11
12- dibutil-tiouréia 2,0% + formaldeído 0,6%	3,9	157	99,57	20,6	812	98,91	12,4	490	95,79

Valores dentro da faixa aceita para o desempenho do sistema.

2.3.3.1 – Métodos teóricos

Os métodos teóricos para cálculo de propriedades moleculares são classificados em três tipos: *empíricos, semi-empíricos e ab initio*.

Os métodos *empíricos* [41] são baseados na mecânica clássica, sendo conhecidos como métodos de mecânica molecular ou campo de força. Nestes métodos, os graus de

liberdade molecular (estiramento/compressão de ligações, deformações angulares, ângulos torsionais, interações entre átomos não ligados, etc.) são descritos a partir de um campo de força, parametrizado de modo a ajustar as propriedades selecionadas com os dados experimentais. Um campo de força, por possuir parametrização específica, deve ser usado por um conjunto de substâncias análogas e/ou quimicamente semelhantes para as quais o campo foi desenvolvido, visto sua conexão direta com a geometria do sistema e seus dados experimentais. Como exemplo de métodos empíricos citamos o MM2, MMX e AMBER.

Os métodos semi-empíricos e ab initio são classificados como métodos quânticos, pois sua formulação está baseada em conceitos tipicamente quânticos como orbitais, aproximação Born-Oppenheimer, etc [42]. Os métodos semi-empíricos se distinguem dos ab initio por possuírem aproximações e utilizarem alguns parâmetros empíricos. Nas aproximações usadas, somente os elétrons da camada de valência são considerados no cálculo da energia do sistema, sendo representados por uma base mínima. Já os elétrons das camadas internas são tratados por meio de um potencial efetivo não polarizado. Muitas integrais são desprezadas durante o cálculo da energia ou são tratadas conforme a aproximação utilizada. Alguns dos termos da hamiltoniana são parametrizados a partir de dados experimentais. A principal vantagem dos métodos semi-empíricos, em relação aos métodos ab initio, é o menor tempo computacional necessário em seus cálculos. Dentre os métodos semi-empíricos destacamos o MNDO (Modified Neglect if Diatomic Overlap), AM1 (Austin Model 1) e PM3 (Parametric Method 3), que utilizam a aproximação NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap), e o MINDO/3 (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) com aproximação INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) [43].

Nos métodos *ab initio* [44], a hamiltoniana considera todas as integrais originadas, sendo um método não parametrizado. Permitir o controle do cálculo através da avaliação e correção de erros cometidos durante o processo. Isto ocorre devido à flexibilidade do método que permite ao usuário escolher as bases que representarão os orbitais. Estas bases vão desde a base mínima STO-3G, as estendidas como a 3-21G, as com função de polarização nos átomos pesados como a 6-31G*, as com função difusa como a 6-31+G, etc.

A principal vantagem dos métodos *ab initio* é que possuem uma margem de confiabilidade maior, pelo fato de não serem parametrizados, possuindo, contudo, a desvantagem de necessitarem de um elevado tempo computacional, que aumenta sensivelmente com o uso de bases mais sofisticadas.

2.3.3.2 – Trabalhos correlacionando eficiência/estrutura de inibidores de adsorção

STOYANOVA et al [45] relacionaram o efeito inibidor com as características moleculares de 15 compostos orgânicos contendo enxofre e grupamentos C=S e C=O (tiouréia e derivados, uréia e derivados), para o ferro em meio ácido. Os parâmetros moleculares foram obtidos teoricamente através de cálculos *ab initio* utilizando o programa TURBOMOL, sendo calculado os potenciais de ionização (PI) e as densidades eletrônicas (DE). A eficiência dos compostos foi determinada experimentalmente a partir de ensaios potenciostáticos em solução desaerada de HCl 1 mol/L. Os autores traçaram um gráfico de eficiência x PI, sendo observado que a eficiência aumenta conforme diminui o potencial de ionização. Valores de PI acima de 8,55 eV então relacionados a poder de proteção inferior a 50%. A análise da densidade eletrônica do centro primário de adsorção (átomo de S) e do segundo centro de adsorção (átomo de N), nos derivados de tiouréia, depende de seus grupamentos. Átomos de S e N apresentam sempre carga negativa, cuja redução acarreta em elevação do efeito inibidor destes compostos.

AWAD [46] analisou, a partir de um estudo semi-empírico (ASED-MO), o efeito de parâmetros estruturais na eficiência da tiouréia (TU) e alguns derivados (metil-tiouréia-MTU, fenil-tiouréia-FTU, tiosemicarbazida-TSC e tiocarbohidazida-TCH), como inibidores de corrosão para o ferro em meio ácido. O autor comenta que a TU apresenta grande eficiência quando usada em baixa concentração, com perda de eficiência mediante aumento da concentração, fato este não claramente explicado. Analisando ordens de ligação e densidades eletrônicas na molécula da TU, verificou-se que a ligação química mais fraca (ordem de ligação 0,48) é a formada por C-S, quando comparada a forte ligação C-N (ordem de ligação 0,95). O átomo de enxofre possui a maior densidade eletrônica (1,35),

com o átomo de nitrogênio apresentando densidade eletrônica de 0,11. Estes valores confirmam a premissa de que a adsorção não ocorre via átomo de nitrogênio, mas sim a partir do átomo de enxofre. O efeito da energia dos orbitais de fronteira, na eficiência dos compostos, também foi analisada. Sabe-se que a estabilidade do complexo formado é função da diferença de energia entre os orbitais HOMO e LUMO. Quanto menor a diferença, maior a interação, mais estável o complexo formado, e maior a reatividade. Para a TU, o HOMO corresponde ao par de elétrons livre do S, sendo possível a transição n $\rightarrow \pi^*$, com energia de transição de 3,87 eV. Esta energia é menor que os 4,46 eV necessários para uma possível transição n $\rightarrow \pi^*$ no átomo de N. Novamente observa-se ter o átomo de S valores preferenciais para ser considerado o centro de adsorção.

O autor considera que a diminuição na eficiência destes compostos, mediante o aumento da concentração, está relacionada a protonação dos mesmos, proveniente da interação entre os íons H⁺ com o átomo de enxofre. Os resultados semi-empíricos indicam que esta protonação é viável, com energia de 0,61 eV. Deste modo, as moléculas adsorvidas sofreriam protonação, cuja concentração aumentaria com o aumento da concentração do inibidor, tornando a superfície heterogênea com moléculas protonadas e não protonadas, sendo as primeiras não eficientes na proteção da peça metálica. Para os derivados da TU, verificou-se que fatores estéricos e eletrônicos afetam a eficiência, com os radicais alquilas tornando os compostos mais eficientes que os arila. A MTU é melhor inibidor que a TU e FTU, pois sofre menor protonação, além de adsorver-se melhor sobre a superfície metálica. O TCH foi considerado o composto com menor condição de proteção.

BOUAYED et al [47] investigaram, experimentalmente e teoricamente, a eficiência do tiofenol, fenol e anilina como inibidores para o ferro em solução de HCl 1 mol/L. Os autores argumentam que altas energias de HOMO e baixas energias de LUMO favorecem a ocorrência de fortes ligações entre inibidor/metal, levando a formação de uma camada mais protetora. Para verificar a adsorção destes compostos e a influência da energia dos orbitais de fronteira, os autores simularam a interação dos inibidores com a superfície metálica representada por um, quatro e nove átomos de ferro e por uma superfície metálica infinita 2D. Os modelos de adsorção foram calculados com e sem a presença de íons H⁺ como co-

adsorbato. O inibidor que apresentou melhor eficiência foi o tiofenol, seguido da anilina e do fenol. Através dos resultados teóricos, os autores concluíram que as eficiências dos compostos provêm da interação entre o par de elétrons livres do S, N e O, com os orbitais vazios do metal, com a facilidade de interação aumentando na seqüência O, N e S. A ligação inibidor/superfície metálica ocorre de forma perpendicular. Não foi observada a participação dos elétrons π do anel aromático no processo de adsorção, nem retrodoação Fe-inibidor envolvendo o LUMO ou outro nível desocupado do inibidor. A co-adsorção de H^+ não acarreta modificação significativa na ligação metal/inibidor.

ÕGRETIR et al [48] estudaram, com auxílio de análise univariada baseada em descritores semi-empíricos AM1, PM3, MINDO/3 e MNDO (pacote MOPAC6), a correlação entre eficiência/parâmetros moleculares de 9 derivados da piridina como inibidores de Fe em meio ácido. Os parâmetros analisados foram energia de HOMO, diferença de energia entre LUMO e HOMO, carga eletrônica do átomo de nitrogênio, potencial de ionização (PI) e afinidade por próton (PA). Os autores traçaram o gráfico da velocidade de corrosão x E_{LUMO}-E_{HOMO}, sendo possível observar a diminuição da velocidade de corrosão conforme a dferença entre a energia de LUMO e HOMO se torna menor. No caso dos gráficos de velocidade de corrosão x carga eletrônica, verificou-se que um aumento na carga eletrônica no nitrogênio resulta em diminuição na velocidade de corrosão. Os autores argumentam que os grupamentos metila são doadores de elétrons, aumentando a basicidade do anel piridínico expresso pelo aumento do pKa. Com o aumento da basicidade, a afinidade por prótons e a carga no átomo de nitrogênio irão aumentar, levando a diminuição na velocidade de corrosão. Já os gráficos de PI x velocidade de corrosão mostram que a diminuição no PI resulta em uma diminuição na velocidade e consequentemente um aumento no percentual de inibição.

BEREKET at al [49] analisaram alguns derivados imidazóis levando em consideração sua eficiência (P) x parâmetros teóricos (energia de HOMO, LUMO, diferença LUMO-HOMO e carga total da molécula), com a utilização dos métodos MINDO/3, MNDO, PM3 e AM1 (MOPAC7.0). Os autores lembram que a adsorção física é normalmente um estágio anterior a adsorção química, ocorrendo através da carga negativa

dos compostos orgânicos e a superfície do metal positivamente carregada em meio ácido. Supondo que a interação entre inibidor e o metal é paralela, torna-se possível correlacionar eficiência com a carga total da molécula (Z). Na adsorção química ocorre a formação de um complexo metal-inibidor, com o inibidor cedendo elétrons para orbitais d do metal e recebendo elétrons do metal em orbitais d antiligantes pelo fenômeno de retro-doação. Assim, alta energia de HOMO (EH) favorece a doação de elétrons para o metal tornando maior a eficiência, e baixa energia de LUMO (EL) facilita a aceitação de elétrons provenientes do metal, também acarretando aumento de eficiência. A estabilidade do complexo metal-inibidor pode ser expressa em função da diferença de energia LUMO-HOMO (EI-EH), sendo mais estável, e conseqüentemente acarretando em uma maior eficiência do inibidor, os casos onde esta diferença for pequena. Gráficos PxEH, PxEL, PxEL-EH e PxZ, confirmam estas observações. Os autores concluem que o aumento da eficiência mediante a diminuição da EL e aumento da EH, indicam a formação de retro doação, o aumento da eficiência com a diminuição da diferença EL-EH indicando estabilidade do complexo formado e adsorção química.

LAGRENÉE et al [50] investigaram a correlação entre eficiência e estrutura química de três isômeros da 2,5-bis(n-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazol (n-MOX). Estes compostos foram testados como inibidores para aço carbono em solução de HCl 1 mol/L e ácido sulfúrico 0,5 mol/L. Os resultados experimentais revelaram que o 2-MOX apresenta maior eficiência, possuindo melhor desempenho em HCl (atuando nas áreas catódicas e anódicas) do que em ácido sulfúrico (atuando somente nas áreas catódicas). Os cálculos computacionais *ab initio* em nível 3-21G*, foram realizados para determinação da energia de HOMO, LUMO, diferença HOMO-LUMO e as densidades eletrônicas dos átomos de nitrogênio e oxigênio. A análise destes valores indica que a maior eficiência do 2-MOX é proveniente da densidade eletrônica da molécula neutra e pela forma catiônica da molécula altamente estabilizada por ligações de hidrogênio.

BENTISS et al [51] realizaram uma investigação teórica acerca da eficiência do triazol e derivados do oxadiazol, como inibidores para o aço carbono em solução de HCl 1mol/L. As eficiências dos compostos foram calculadas a partir das resistências a

transferência de carga obtidas por impedância eletroquímica, sendo então correlacionadas aos momentos de dipolo e as energia de HOMO e LUMO (calculadas com a hamiltoniana AM1), através de cálculos QSAR (Quantitative structure-activity relationships) realizados com o pacote SPARTAN PRO V. 1.05. Os compostos analisados foram divididos em três grupos, conforme suas características estruturais. Para o 1º grupo, formado pelo difeniloxadiazol e derivados do difenil-triazol, o cálculo QSAR mostrou que a eficiência está relacionada a uma pequena diferença de energia entre LUMO e HOMO, a pequenas energias de LUMO e elevados valores de dipolo. Para o 2º grupo, formado por derivados do 2,5-di(n-piridil)-1,3,4-oxadiazol, os coeficientes obtidos para as energias de HOMO e LUMO são similares as do grupo 1, sendo a eficiência pouco influenciada pelo dipolo. No último grupo estão incluídos os derivados da 2,5-di(n-piridil)4-amino-1,2,4-triazol, que apresentaram baixa eficiência, fato este justificado pelo elevado valor para a diferença de energia entre LUMO e HOMO que estes compostos apresentaram. Para as autoras, a eficiência pode ser explicada através de parâmetros moleculares, com o QSAR sendo uma metodologia importante neste estudo.

2.4 – TÉCNICAS EXPERIMENTAIS E TEÓRICAS

Esta seção apresenta uma fundamentação teórica acerca das técnicas empregadas nas etapas experimentas e teóricas da pesquisa.

2.4.1 – Polarização

Quando um eletrodo metálico está em equilíbrio ou em um estado estacionário, as reações de oxidação e redução ocorrem com a mesma velocidade, com formação da dupla camada elétrica através da qual se estabelece um potencial de equilíbrio (E_e) ou um potencial de eletrodo misto (E_c) característico da interface do material. Se o potencial de equilíbrio ou o potencial de eletrodo misto sofre alteração, diz-se que o eletrodo sofreu

polarização, sendo chamada de sobretensão (η) a diferença entre o potencial inicial e o novo potencial do eletrodo. Quando a sobretensão é positiva, a polarização é chamada de anódica, enquanto que valores negativos de sobretensão geram polarização catódica. O estudo da cinética da corrosão passa pela análise da polarização dos eletrodos. Como exemplo de processos que originam sobretensão temos a polarização de ativação, polarização de concentração, polarização de cristalização e polarização de resistência [52].

Nas avaliações de processos de corrosão eletroquímica por ensaios de polarização, o potencial inicial é um potencial misto, sendo geralmente denominado de potencial de corrosão (E_{corr}). Nessa condição, há um equilíbrio em termos de carga na interface metal/solução, porem não se verifica um equilíbrio em termos de balanço de massa, havendo uma etapa de oxidação irreversível do metal que se corrói. O que os ensaios eletroquímicos buscam é a determinação da intensidade dessa oxidação irreversível. A curva de polarização (entendível através dos Diagramas de Evans) é o recurso experimental que determina a resposta a polarização (anódica ou catódica) de um eletrodo, relacionando cada potencial imposto a uma corrente associada. A partir da curva de polarização anódica verifica-se as condições de potencial nas quais determinado eletrodo sobre dissolução dita ativa, se encontra passivo ou sofre corrosão localizada (figura 6), sendo possível determinar valores característicos tais como o potencial crítico de passivação (E_{crit}), a corrente crítica de passivação (i_{crit}) e o potencial de pite (E_{pite}) [4,53]

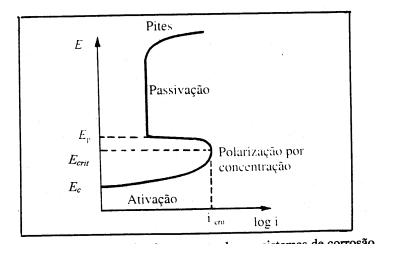


Figura 6: Curva de polarização anódica

2.4.1 – Impedância eletroquímica

Sistemas eletroquímicos também podem ser estudados a partir de métodos baseados em medidas de impedância do eletrodo de trabalho, tendo como princípio a imposição de uma perturbação de um estado estacionário, aplicando-se um sinal senoidal de pequena amplitude (aproximadamente 10 mV) de modo a permitir uma análise linear dos resultados. A relação entre a perturbação imposta e a resposta em corrente irá depender da freqüência da senoide aplicada e define uma grandeza denominada impedância, que é representada por um número complexo, contendo assim uma componente real e uma componente imaginária. A resposta senoidal em corrente pode diferir do sinal de potencial aplicado em fase e amplitude. A impedância pode ser determinada pela medida da diferença de fase e de amplitude decorrente da perturbação, ou em outras palavras, como sendo a relação entre uma perturbação do potencial ΔE e a resposta em variação de corrente ΔI. Os ensaios de impedância podem ser realizados na forma potenciostática, em torno do potencial de corrosão estacionário, por exemplo, ou de forma galvanostática, quando a perturbação imposta é em corrente.

Métodos não estacionários, como a impedância eletroquímica, podem ser empregados em estudos de caracterização de processos da interface metal/solução. Nestes estudos, alguns aspectos devem ser considerados quando ocorre formação de filme de passivação sobre o metal:

- o transporte de massa entre a interface metal/seio da solução;
- a adsorção de espécies químicas ativas na superfície do metal;
- a transferência de carga na interface metal/solução;
- a formação de filmes superficiais como filme de passivação,
- a queda ôhmica no eletrólito e/ou no filme.

Adicionalmente, é importante considerar que duas condições essenciais devem ser verificadas para validação e interpretação correta das medidas, que são:

- a) estacionariedade do sistema durante o tempo de medida,
- b) linearidade.

A análise dos gráficos de impedância permite estudar, por exemplo, fenômenos que envolvem transporte de massa e o efeito capacitivo da dupla camada, além da obtenção de valores de resistência do eletrólito e resistência a polarização [54,55].

A impedância $Z(\omega)$ da interface eletroquímica, uma vez que constitui uma grandeza complexa, pode ser representada em seu valor tanto em coordenadas polares (equação 2) quanto em coordenadas cartesianas (equação 3) [52,56]:

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\phi}$$
 (equação 2)

onde |Z| representa o módulo da impedância, ϕ a diferença de fase entre a perturbação ΔE e a resposta ΔI , sendo $j = (-1)^{1/2}$,

$$Z(\omega) = Re + JIm$$
 (equação 3)

onde Re representa a parte real da impedância e Im a parte imaginária da impedância.

O Diagrama de Nyquist e o Diagrama de Bode (figura 7) são usados para representar graficamente a impedância. O Diagrama de Nyquist relaciona a componente imaginária (Z'') versus a componente real (Z'), tendo as freqüências (ω) como parâmetro. A análise deste Diagrama permite a obtenção dos seguintes parâmentros:

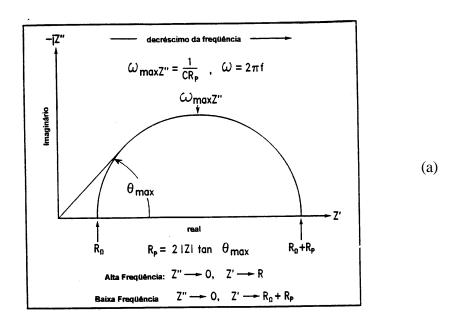
- Re, resistência do eletrólito, definida como lim _{ω→∞} Z. Pode ser interpretada como sendo a resistência a capacidade de condução iônica através da solução;
- R_t , resistência a transferência de carga, definida como $\lim_{\omega \to \infty} Z_F$. Está relacionada com a dificuldade em se polarizar o metal em condições onde predominam os fenômenos de transferência de carga;

- R_P , resistência a polarização, definida como $\lim_{\omega \to 0} Z$. Assim, quanto maior o valor de R_P , menor será a taxa de corrosão, em diversos sistemas.
- $\omega = \theta = \omega_{\text{maxZ}}$, sendo a freqüência característica do arco, ou seja, a freqüência dada pelo valor máximo da componente imaginária.

A impedância total (Z_T) está relacionada a dois componentes básicos: (1) faradaico (Z_F) - associado aos fenômenos que ocorrem na interface metal/solução que seguem as Leis de Faraday (passivação, dissolução ativa), e (2) não faradaico (Z) – associados a fenômenos que ocorrem na dupla camada ou no eletrólito e que não se relacionam com as Leis de Faraday.

Para mecanismos simples, pode-se considerar que a formação de arcos capacitivos significa a presença de um filme sobre a superfície metálica, enquanto a presença de um arco indutivo está relacionada a liberação de íons, isto é, a ocorrência de dissolução ativa do eletrodo metálico.

O Diagrama de Bode apresenta o logarítimo do módulo da impedância versus o logarítimo da freqüência (log |Z| X log ω), e a diferença de fase versus o logarítimo da freqüência (ϕ X log ω). O interessante deste diagrama é a possibilidade de se acompanhar a freqüência a cada ponto.



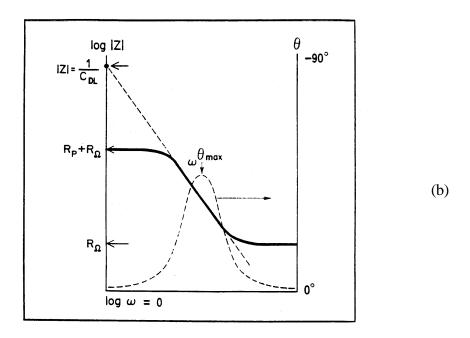


Figura 7: Diagrama de Nyquist (a) e Bode (b).

2.4.3 – Isotermas de adsorção

A variação do grau de recobrimento (θ) de uma superfície, mediante a concentração (pressão) do adsorbato, a uma temperatura constante, é denominada de isoterma de adsorção. Por definição, θ representa o grau de superfície metálica recoberta pelo adsorbato [38]. O cálculo de θ pode ser realizado a partir de valores de corrente, resistência à polarização ou capacitância [28,57]. Sua obtenção a partir de valores de velocidades de corrosão vem sendo usada por vários autores [38,58,59]. Recentemente, CHRISTOV et al [59] analisaram de forma criteriosa o uso das velocidades de corrosão no estudo dos processos de adsorção de inibidores de corrosão. Os autores concluíram que esta metodologia é eficiente e confiável na determinação de parâmetros relativos aos processos de adsorção. Como a adsorção está relacionada a natureza do adsorbato e adsorvente, diferentes tipos de interação podem ser responsáveis pelo processo de adsorção, impedindo a existência de uma única isoterma que defina todos os processos.

A isoterma mais antiga e simples é a proposta por Langmuir, em 1916, baseada nas premissas abaixo [19,61]:

- os sítios de adsorção podem estar vazios ou com apenas uma molécula de adsorbato (monocamada);
- todos os sítios possuem a mesma energia de ativação para adsorção;
- não existe interação entre as moléculas;
- o calor de adsorção é independente da cobertura da fase sólida,
- há equilíbrio dinâmico no processo de adsorção e desorção.

Em sistemas nos quais existe, por exemplo, atração ou repulsão entre as moléculas do adsorbato, assim como tipos diferentes de sítios de adsorção com conformações e energias de ligação distintas, torna-se necessário o uso de outras isotermas que descrevam o sistema em condições mais reais que a isoterma de Langmuir, como as isotermas de Frumkin, Temkin e Flory-Huggins.

A isoterma de Frumkin [62] amplia as premissas da isoterma de Langmuir, incorporando a contribuição da interação entre as partículas do adsorbato, a partir do fator de interação entre moléculas adsorvidas (g) [38]. Valores positivos para o fator de integração indicam a ocorrência de atração lateral entre as moléculas adsorvidas.

A isoterma de Temkin [19,61] parte do princípio de que a superfície do adsorvente é heterogênea, com sítios exibindo diferentes energias de ligação entre o adsorbato e o adsorvente. A energia de ligação de cada sítio é independente da cobertura da superfície metálica, com a possibilidade de formação de múltiplas camadas do adsorvente, devido a interação lateral entre sítios vizinhos.

A isoterma de Flory-Huggins [63] considera que o processo de adsorção ocorre por mera substituição de moléculas de água da superfície do adsorvente, por moléculas do adsorbato. A natureza dos sítios de adsorção, a interação lateral entre as moléculas de adsorbato presentes em sítios vizinhos não são consideradas nas premissas desta isoterma.

A partir das equações das isotermas é possível obter-se o valor da constante de equilíbrio de adsorção (K), o que leva ao cálculo da energia livre de adsorção (ΔG^{o}_{ads}), mediante a equação 4 [60].

$$K = (1/55,5) \exp(-\Delta G^{o}_{ads}/RT)$$
 (equação 4)

O valor de 55,5 refere-se a concentração da água em mol/L. Neste trabalho a constante de equilíbrio adotada no cálculo do ΔG^{o}_{ads} será proveniente da isoterma de Langmuir, visto ser esta a mais consistente com a forma usual de constante de equilíbrio.

2.4.4 – Técnicas de análise multivariada

A evolução das técnicas de regressão múltipla e da modelagem molecular possibilitaram o desenvolvimento de estudos quantitativos sobre relação estrutura-

propriedade (QSPR – Quantitative Structure-Property Relationship) e estrutura-atividade (QSAR – Quantitative Structure-Activity Relationship). A metodologia do QSAR vem sendo utilizada no planejamento de fármacos desde o início dos anos 60, com o trabalho de Hansch, Free e Wilson, tendo superado os estágios de desenvolvimento da metodologia, exploração das aplicações e uso intenso, até o atual estágio no qual sua eficiência, limitação e utilização encontram-se bem estabelecidos, tornando-se um confiável procedimento padrão na busca de correlação e cognição de dados estatísticos [64,65]. Os estudos de QSPR ganharam maior importância na última década tendo como principal interesse a obtenção de correlação entre a estrutura e as propriedades moleculares de diversas famílias.

Para o desenvolvimento do cálculo QSPR, as informações relativas a variável dependente (no caso eficiência), são organizadas em um vetor **Y**, enquanto as informações acerca das variáveis independentes (descritores moleculares) são organizadas em uma matriz **X** (n x m), contendo os valores das *m* variáveis referentes aos *n* compostos da série. Estes dados passam por um processo de calibração onde uma relação matemática entre **X** e **Y** é estabelecida, por exemplo na forma de uma equação multivariada, genericamente representada pela equação 5,

$$Y' = b_0 + b_1 X_1 + b_2 X_2 + \dots + b_k X_k$$
 (equação 5)

O valor previsto para a variável Y pode ser obtido pela relação matemática obtida na etapa de calibração, utilizando a equação 5, onde Y' representa o valor predito para a variável dependente, X_1 , X_2 ,, X_k os valores das variáveis dependentes, b_1 , b_2 ,, b_k os coeficientes de ajustes (coeficientes de regressão), e b_0 um coeficiente de ajuste de erro.

Posteriormente o modelo obtido na etapa de calibração é testado em uma etapa de validação. A validação cruzada (CV – Cross validation) é uma das técnicas utilizadas, na qual cada elemento (variável) é excluído, sendo seu valor calculado a partir da equação de regressão obtida na etapa de calibração com as outras variáveis. Este procedimento é repetido para todas as variáveis, de modo a varrer todo o universo populacional. A equação

de regressão proposta será tão melhor quanto mais próximos estiverem os valores preditos dos valores observados [66,67].

Dentre os métodos empregados para calibração em análise multivariada citamos o OLS (Ordinary Least Squares), MLR (Multiple Linear Regression), PCR (Principal Component Regression) e PLS (Parcial Least Squares). Ao contrário dos métodos clássicos (OLS e MLR), os métodos PCR e PLS permitem a análise de dados com colinearidade, forte correlação e ruído. Estes métodos utilizam todas as variáveis relevantes (a dimensionalidade não é fixada *a priori*), realizando uma calibração eficiente mesmo na presença de interferentes, com seus parâmetros praticamente não se alterando com a inclusão de novas amostras. Atualmente o PLS tem sido o mais utilizado dentre os processos de calibração, cujo método consiste em obter a descrição da variável dependente Y como uma combinação linear das variáveis independentes X, através das componentes principais (normalmente denominadas variáveis latentes) [66]. A tabela 5 apresenta um resumo para a metodologia OLS (clássica) comparada a PLS, no que se refere ao cálculo da função resposta na etapa de calibração.

Tabela 5: Cálculo da função resposta (Y) pelo método OLS e PLS.

Metodologia OLS	Metodologia PLS				
$Y = \sum c_{\substack{i\\i}} d_i$	$Y = \sum_{i} c_{i} P_{i}$				
Y = função resposta c = coeficiente de regressão d = descritor	$P_i = \sum_k w_{ik} \ d_k$ $Y = \text{função resposta}$ $c = \text{coeficiente de regressão}$ $P = \text{componente principal}$ $w = \text{peso do descritor na componente}$				

A análise das componentes principais (PCA – Principal Component Analysis) pode ser considerada, dentro das técnicas de análise multivariada, a mais antiga e bem conhecida. Foi desenvolvida por Hotelling em 1933, sendo que sua ampla utilização foi possível

somente após o advento dos computadores, estando atualmente presente em praticamente todos os pacotes estatísticos para uso em computação [68]. A idéia central de PCA baseiase na projeção linear do espaço original das variáveis X de dimensão m (cada dimensão representando uma variável), em um subespaço com dimensão K (cada dimensão representando uma componente principal), que preserve a maior variância possível do conjunto de dados. Desta forma, dados complexos são apresentados numa nova perspectiva, com redução no número de informações iniciais, onde se espera que as informações mais importantes se tornem evidentes. No processo de seleção de variáveis ocorre a identificação de grupos de descritores com comportamento análogo, facilitando a observação de como estão correlacionados, e o quanto de informação possuem. As componentes principais (CP) são combinações lineares das variáveis originais, ortogonais entre si e não correlacionadas. A ordenação das CP segue o critério de maior variância, com a primeira componente (CP1) apresentando, normalmente, maior contribuição da variável de maior variância, CP2 apresenta maior contribuição da segunda variável de maior variância, etc. A contribuição das primeiras CP, geralmente, situa-se em torno de 80 a 90% da variância total do sistema [66,67,68].

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será apresentada uma descrição dos materiais usados, assim como as etapas desenvolvidas durante a pesquisa e as metodologias empregadas.

3.1 – ETAPA EXPERIMENTAL E TEÓRICA

Na parte experimental do trabalho foram desenvolvidas as seguintes etapas:

- 2) Ensaios gravimétricos (perda de massa) para determinação da taxa de corrosão e eficiência dos inibidores testados;
- 3) Identificação dos inibidores de melhor eficiência, e realização de ensaios gravimétricos com variação de concentração;
- 4) Levantamento das isotermas do processo de adsorção,
- 5) Realização de ensaios de polarização e impedância eletroquímica para os inibidores selecionados na etapa 2.

A interpretação teórica inclui as seguintes etapas:

- 1) Cálculo dos descritores moleculares para os 23 compostos orgânicos;
- 2) Análise das componentes principais e regressão multivariada.

3.2 - MATERIAIS

Os ensaios experimentais foram realizados utilizando solução ácida composta por:

Ácido clorídrico (HCl) 36,7% P.A. - MERCK e VETEC Formaldeído (CH₂O) P.A. - VETEC Os compostos orgânicos foram testados como inibidores de corrosão para três materiais metálicos: aço-carbono UNS-G41300 (martensítico), super 13% Cr (martensítico) e 22% Cr (austeno-ferrítico). A tabela 6 apresenta a composição química destes aços.

Tabela 6: Composição química em massa (%) dos aços utilizados contendo os principais componentes.

Aço	С	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Мо	N
UNS-G4130	0,270	0,250	0,820	0,012	<0,010	0,880	0,014	0,440	0,000
Super 13% Cr	1,690	0,180	0,000	0,000	0,000	13,030	4,850	1,340	0,000
22% Cr	0,013	0,570	0,830	0,021	0,001	22,160	5,200	3,130	0,164

A relação dos 23 compostos testados como inibidores (matéria ativa) é apresentada na tabela 7, sendo todos fornecidos pela ACROS .

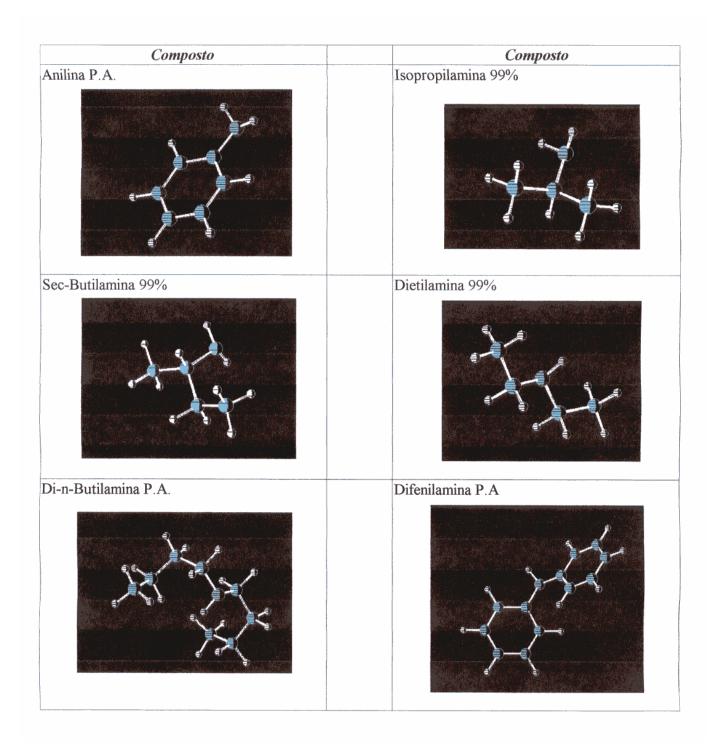
3.3 – METODOS

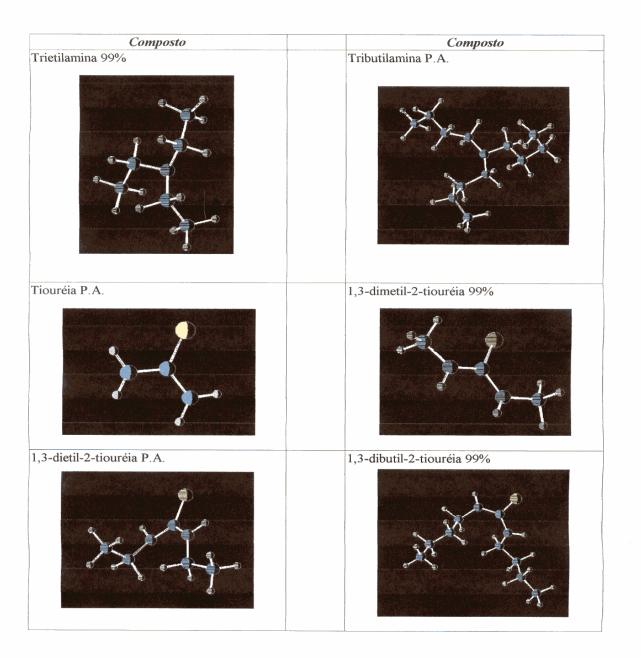
3.3.1 – Ensaios gravimétricos

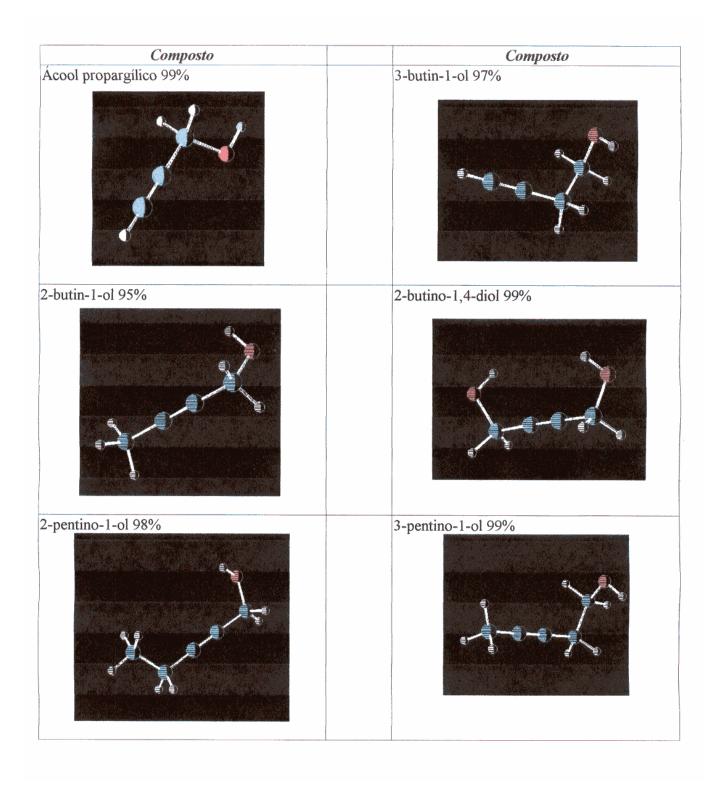
Os ensaios de perda de massa foram realizados em autoclaves cilíndricas revestidas internamente com teflon (figura 8), colocadas em estufa de rolos (figura 9) previamente aquecida e com agitação constante, por 3h a 60°C. Cada autoclave contendo 300 mL de solução de HCl 15% p/v (4,10 mol/L), 2% p/v do composto orgânico e 0,6% p/v de formaldeído (aditivo). A quantidade usada dos compostos orgânicos e de formaldeído baseou-se em trabalhos encontrados na literatura, com indicação de que a quantidade total de matéria ativa em fluidos de acidificação de matriz não deve ser superior a 2% p/v [9], e que a utilização de 0,6% de formaldeído acarretaria uma melhoria no processo de inibição, além de minimizar a penetração de hidrogênio [40].

Tabela 7: Relação dos 23 compostos testados como inibidores.

Composto	Composto					
Propilamina 98%	n-Butilamina P.A.					
Hexilamina 99%	n-Octilamina 99%					
Dodecilamina 98%	Ciclohexilamina P.A.					







Círculo branco representa átomos de hidrogênio, azul claro carbono, azul escuro nitrogênio, amarelo enxofre e vermelho oxigênio.





Figura 8: Autoclave cilíndrica revestida internamente com teflon usada nos ensaios gravimétricos. (a) autoclave fechada, (b) autoclave aberta com suporte de teflon contendo os corpos de prova.



Figura 9: Estufa de rolos usada nos ensaios gravimétricos contendo três autoclaves.

Os corpos de prova usados possuíam dimensão média de 2,00 x 1,00 x 0,5 cm e orifício central de 0,30 cm (aço inoxidável com 22% Cr), 2,00 x 0,5 x 0,5 cm e orifício de 0,30 (aço inoxidável com 13% Cr) e 1,5 x 0,8 x 0,8 cm e orifício de 0,35 (aço carbono). Foram polidos com lixa de granulação 100, desengraxados, lavados com água destilada e deionizada, secos e pesados com precisão de quatro casas decimais. A perda de massa de cada um dos netais foi obtida em ensaios isolados com dois corpos de prova fixados em armações de teflon (figura 10) inseridas nas autoclaves. Após o ensaio, os corpos de prova

foram lavados, desengraxados, rinsados com água destilada e deionizada, secos e pesados. Como resultado utilizou-se a média dos valores obtidos para os dois corpos de prova.

A velocidade do processo corrosivo foi expressa a partir do cálculo da taxa de corrosão, em milésimos de polegada por ano (mpy), segundo a norma ASTM G1-72 [69], mediante a equação 6,

Taxa de corrosão =
$$(K \cdot W) / A t \rho$$
 (equação 6)

onde K representa uma constante (5,45x 10^6 para mpy), W a perda de massa em g, A a área exposta em cm², t o tempo de exposição em horas, e ρ a massa específica do material em g/cm³



Figura 10: Armadura de teflon usada nos ensaios gravimétricos, contendo dois corpos de prova.

Após o cálculo da taxa de corrosão para os 23 compostos, identificou-se os de melhor eficiência, para os quais foram realizados ensaios de perda de massa com variação de concentração (1,0; 0,5; 0,05; 0,001; 0,0005 e 0,0001% p/v), para uso na determinação das isotermas de adsorção. A eficiência dos compostos foi calculada a partir da equação 7,

$$E = (T_0 - T_1) / T_0 \qquad (equação 7)$$

onde E indica a Eficiência, T_0 a Taxa de corrosão do ensaio em branco e T_1 a Taxa de corrosão com inibidor

3.3.2 – Ensaios de polarização

Os ensaios de polarização anódica e catódica foram realizados utilizando um Potenciostato-Galvanostato Omnimetra modelo PG-05 operando na forma potenciostática, com potencial variado manualmente. Utilizou-se uma célula de vidro contendo 300 mL de solução 15% p/v de ácido clorídrico + 2% p/v do composto orgânico + 0,6% p/v de formaldeído, contra eletrodo de platina, eletrodo de referência de calomelano saturado e corpos de prova embutidos em resina apresentando, em média, 0,2 cm² de área exposta. Os ensaios foram realizados a 60°C, mantendo-se a temperatura do recipiente constante com o auxílio de uma fita aquecedora fixada externamente à célula. O sistema foi mantido sob agitação constante com auxílio de um agitador magnético. A fim de evitar a evaporação da solução, instalou-se um sistema de refluxo (figura 11).



Figura 11: Célula utilizada nos ensaios de polarização.

3.3.3 – Ensaios de impedância

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados utilizando-se a mesma célula dos ensaios de polarização. Os equipamentos usados foram um Analisador de Funções de Transferência Solartron modelo Omega SI 1280 e um Controlador de Interface

Eletroquímica Digital Gamry Instruments EIS300, ambos operando na forma potenciostática. A freqüência de trabalho explorada foi de 10³ a 10⁻² Hz, com 10 leituras realizadas por década de freqüência e perturbação de amplitude de 10 mV. Os diagramas de impedância foram obtidos a 25, 60 e 80°C.

3.3.4 – Isotermas de adsorção

As isotermas referentes aos processos de adsorção dos compostos de maior eficiência foram traçadas a partir do grau de recobrimento (θ), determinado para diferentes concentrações do inibidor (1,0; 0,5; 0,05; 0,001; 0,0005 e 0,0001% p/v), e calculado a partir da velocidade média de corrosão obtida nos ensaios de perda de massa, como apresentado na equação 8,

$$\theta = (V_o - V_1)/V_o \qquad (equação 8)$$

onde V_0 representa a velocidade na ausência de inibidor e V_1 = velocidade na presença de inibidor.

Foram testadas as isotermas de adsorção Langmuir, Temkin, Frumkin e Flory-Huggins, sendo apresentada na tabela 8 a equação correspondente a cada isoterma.

Tabela 8: Isotermas de adsorção testadas.

Isoterma	Equação testada [38]	Gráfico [38]
Langmuir	$\theta/(1-\theta) = KC$	θ/(1-θ) X C
Temkin	$\log\theta/C = \log K + g\theta$	Logθ/C X θ
Frumkin	$Log\theta/(1-\theta).C = logK + g\theta$	$Log\theta/(1-\theta).C X \theta$
Flory-Huggins	$Log\theta/C = logbK + blog(1-\theta)$	$Log\theta/C \times log(1-\theta)$

⁽θ) corresponde ao grau de recobrimento, (C) a concentração do inibidor, (K) a constante de equilíbrio de adsorção, (g) o grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas e
(b) o número de moléculas de água substituídas por uma molécula de inibidor .

3.3.5 – Análise multivariada

A eficiência de inibição dos 23 compostos orgânicos foi correlacionada a seus descritores moleculares, de modo a estabelecer uma correlação matemática entre estrutura e a propriedade inibidora, visando identificar os descritores que melhor descrevem a eficiência, e determinar a relação funcional entre propriedade/descritores. Com esta relação é possível prever a eficiência de determinado composto e, dependendo dos resultados, gerar novas estruturas com grande potencial inibidor.

No cálculo QSPR foram utilizados 25 descritores moleculares de duas naturezas distintas: descritores topológicos e descritores quânticos. Dentre os descritores topológicos, cuja finalidade é fornecer informações estruturais dos compostos, temos: número de aminas primárias (A1), número de aminas secundárias (A2), número de aminas terciárias (A3), número de anéis benzênico (NB), número de ciclos (NC), número de ligações C-S (NCS), número de ligações O-H (NOH), número de ligações triplas (NT), número médio de carbono por ramo (NCR), número de ramos (NR) e número de mols (N). Como descritores quânticos, temos: energia de HOMO (EH), energia de LUMO (EL), diferença de energia LUMO/HOMO (Dif), dipolo (DP), polarizabilidade (P), energia de dimerização (ED), carga do grupamento polar (C), carga do sítio 1 (C1), carga do sítio 2 (C2), carga entre os átomos 1 e 2 (C12), carga entre os átomos 1 e 3 (C13), carga entre os átomos 1 e 4 (C14), volume molar (V) e massa molar (M). A tabela 9 apresenta uma descrição mais detalhada de C, C1, C2, C12, C13 e C14.

Os descritores quânticos foram calculados com o uso da hamiltoniana AM1 presente no pacote MOPAC 6 [70], sendo as geometrias otimizadas sem restrição de simetria. O volume foi obtido a partir do programa PCmodel [71]. Os descritores topológicos são provenientes de informações experimentais.

A análise das componentes principais (ACP) foi realizada com o uso do programa Unscrambler 6.11 [72], enquanto o cálculo QSPR foi realizado com o programa QSAR desenvolvido por PONDER [73]. Os cálculos foram realizados com os dados auto-

escalonados e centrados na média, de modo a se obter um conjunto de dados balanceados, uma vez que alguns descritores apresentam grande variação em seus resultados.

Tabela 9: Descrição e numeração utilizadas na obtenção dos descritores de carga utilizados no cálculo QSPR.

Composto	Descrição				
	C = soma das cargas dos átomos 1, 2, 3 e 4				
3	C12 = soma das cargas dos átomos 1 e 2				
$\frac{2}{C}$ $\frac{1}{N}$ $\frac{H}{C}$	C13 = soma das cargas dos átomos 1 e 3				
H 4	C14 = soma das cargas dos átomos 1 e 4				
	C1 = carga do átomo de nitrogênio				
	C2 = C, para aminas sem núcleo benzênico				
	C2 = carga do anel aromático, para aminas com				
	núcleo benzênico				
	C = soma das cargas dos átomos 1, 2, 3 e 4				
3	C12 = soma das cargas dos átomos 1 e 2				
2 1 N	C13 = soma das cargas dos átomos 1 e 3				
s=c	C14 = soma das cargas dos átomos 1 e 4				
` N 4	C1 = carga do átomo de enxofre				
7	C2 = C				
	C = soma das cargas dos átomos 1, 2, 3 e 4				
	C12 = soma das cargas dos átomos 1 e 2				
$ \overset{2}{C} = \overset{1}{=} \overset{3}{C} \overset{4}{-} \overset{6}{C} \overset{7}{=} \overset{7}{R} $	C13 = soma das cargas dos átomos 1 e 3				
$C \equiv C - C - R$	C14 = soma das cargas dos átomos 1 e 4				
	C1 = C12				
	C2 = C				
	R = O ou C				

A etapa teórica possui quatro objetivos básicos: (1) obter a equação de regressão do cálculo QSPR que permitirá prever a eficiência de inibidores de corrosão, (2) identificar os descritores de maior importância no processo de inibição, (3) inferir características microscópicas do mecanismo de adsorção, e (4) definir uma metodologia de trabalho para o cálculo QSPR envolvendo inibidores de corrosão. Deve-se destacar que o presente trabalho constitui-se em uma etapa inicial, haja visto a carência na literatura de análises multivariadas (QSPR) para inibidores de corrosão englobando a quantidade ou a diversidade de compostos orgânicos, assim como de descritores moleculares como os aqui apresentados. Por envolver etapas de definição de técnicas e metodologias, optou-se por trabalhar com sistemas e métodos de regressão simples, de modo a se ter melhor controle dos sistemas estudados. Por este motivo os cálculos QSPR foram realizados individualmente para cada aço, utilizando o método OLS para calibração e validação.

Na metodologia OLS, determina-se um conjunto de coeficientes variacionais lineares pela minimização do erro quadrático total (ordinary least squares), associado a equação 10, na qual a função resposta é descrita como uma soma dos produtos de coeficientes variacionais vezes o respectivo descritor. Quando o número de descritores é maior que o número de compostos, obtém-se um ajuste perfeito que é fruto da superdeterminação do sistema. Do contrário, quando empregamos um número de descritores menor que o de compostos, obtém-se um sistema sub-determinado, frequentemente resolvido empregando regressão linear ou ajuste de mínimos quadrados. De modo a determinar qual seria o modelo ideal, aquele que reproduziria a maior parte dos dados com apenas um conjunto essencial de descritores, idealizou-se um procedimento no qual elimina-se um descritor menos importante, a partir de um conjunto de base. Desta forma, durante o cálculo QSPR realizou-se a etapa de regressão, e eliminou-se o descritor com menor contribuição absoluta ao modelo OLS. O procedimento foi repetido até se obter um valor de calibração e validação considerado aceitável, com uma quantidade adequada de descritores. Os descritores remanescentes podem ser considerados como aqueles de maior contribuição ao modelo. A partir da equação obtida é possível prever a eficiência teórica de um composto orgânico.

$$(Y-Ym)/\sigma_Y = \sum c_i (X_i - X_{im})/\sigma_X$$
 (equação 10)

Em trabalhos encontrados na literatura, a eficiência dos inibidores é normalmente usada como função resposta na correlação com descritores moleculares. Contudo, alguns dos descritores usados como energia, volume e polarizabilidade, poderiam apresentar melhor correlação se uma propriedade termodinâmica fosse utilizada como função resposta, como por exemplo a energia livre de adsorção do processo ΔG_{ads} ou a razão $\Delta G/T$. Assim, sendo o processo de adsorção regido pela isoterma de Langmuir, tem-se que:

$$I + S \iff IS$$
 (reação 13)

$$e(-\Delta G/RT) = K = C_{IS} / (C_I C_S)$$
 (equação 11)

onde I representa inibidor, S a superfície metálica, IS o inibidor adsorvido, C_{IS} sua concentração, C_{I} a concentração do inibidor e C_{S} a concentração de sítios vacantes na superfície metálica.

Considerando-se que $C_{IS}=\theta n_s$, $C_S=(1-\theta)n_s$ e $C_I=m/(MV)$, onde n_s indica o número de sítios ativos, m a massa do inibidor em gramas, M a massa molar do inibidor e V o volume da solução em litros, conclui-se que:

$$e(-\Delta G/RT) = K \propto \theta n_s/((1-\theta)n_s \cdot m/(MV))$$
 (equação 12)

Uma vez que os ensaios de perda de massa para obtenção das eficiências foram realizados com igual concentração de inibidor (2% p/v), e que as soluções possuíam o mesmo volume, pode-se afirmar que:

-
$$\Delta G/RT = \ln K \propto \ln(\theta M/(1-\theta))$$
 (equação 11)

Deste modo, o uso da função de adsorção de Langmuir isoestérica em massa (WILA function – weight isoesteric Langmuir function), (equação 11), pode proporcionar

melhor correlação entre função resposta e os descritores moleculares. Sendo assim, os cálculos QSPR foram realizados utilizando como função resposta a função WILA (lnK).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS

Este capítulo apresenta os resultados experimentais e teóricos do presente projeto, definidos pelos ensaios de perda de massa, ensaios eletroquímicos e de adsorção, bem como as análises de regressão desenvolvidas no cálculo QSPR.

4.1 – ETAPA EXPERIMENTAL

4.1.1- Ensaios gravimétricos

As eficiências de inibição dos 23 compostos orgânicos, assim como as taxas de corrosão obtidas para os três aços, na presença de 2% p/v do composto orgânico em solução contendo HCl 15% p/v + formaldeído (FM) 0,6% p/v a 60°C, são apresentadas na tabela 9. Dentre os compostos que proporcionam taxas de corrosão dentro da faixa aceita como padrão (até 200 mpy), identifica-se como eficientes na proteção do aço carbono a tributilamina, anilina, 2-propino-1-ol (álcool propargílico), 2-butino-1-ol, 3-butino-1-ol e 2-pentino-1-ol. Para o aço super 13% Cr os compostos considerados eficientes são a tributilamina, anilina e 1,3-dibutil tiouréia. Somente os derivados da tiouréia - 1,3-dimetil tiouréia, 1,3-dietil-tiouréia e 1,3-dibutil tiouréia - mostram-se eficientes na proteção do aço 22% Cr.

Dos compostos assinalados na tabela 10, foram selecionados quatro, a saber, anilina (AN), tributilamina (TB), álcool propargílico (AP) e 1,3-dibutil tiouréia (DB), para estudo detalhado envolvendo aspectos eletroquímicos e de adsorção. O critério adotado para seleção dos compostos baseou-se em suas eficiências, de modo que cada aço possuísse pelo menos um composto eficiente sendo estudado, além da avaliação de custos e toxicidades, também usadas como critério de seleção.

Tabela 10: Taxa de corrosão (mpy) e eficiência (%) dos 23 compostos testados para três em solução de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco), e com 2% p/v do composto a 60° C.

Materiais Metálicos										
Composto		arbono	Aço supe		Aço 22% Cr					
	Taxa de Corrosão	Eficiência	Taxa de Corrosão	Eficiência	Taxa de Corrosão	Eficiência				
Branco	4800	Nula	7035	Nula	11644	Nula				
Propilamina	1238	74,2	2238	68,3	7537	35,3				
n-butilamina	775	83,8	2172	69,1	6596	43,3				
Hexilamina	1163	75,7	1186	83,1	5323	54,3				
n-octilamina	368	92,3	800	88,6	1995	82,8				
Dodecilamina	414	91,4	815	88,4	1639	85,9				
Isopropilamina	1323	72,4	2559	63,6	8802	24,4				
Sec-butilamina	1174	75,5	2284	67,5	8106	30,4				
Dietilamina	1223	74,5	2197	68,7	7414	36,3				
di-n-butilamina	417	91,3	929	86,8	2856	75,5				
Tri-etilamina	903	81,2	1782	74,6	4558	60,8				
Tri-butilamina	116	97,6	157	97,7	1133	90,3				
Ciclo-hexilamina	464	90,3	1533	78,2	3794	67,4				
Anilina	160	96,7	157	97,7	365	96,8				
Difenilamina	382	92,0	556	92,18	402	96,5				
Tiouréia	2972	38,1	700	90,0	350	96,9				
1,3-dimetil tiouréia	1406	70,7	283	95,9	149	98,7				
1,3-dietil tiouréia	560	88,3	255	96,3	158	98,6				
1,3-dibutil tiouréia	215	95,5	189	97,3	146	98,7				
2-propino-1-ol	123	97,4	385	94,5	331	97,3				
2-butino-1-ol	195	95,9	1823	74,1	5722	50,8				
3-butino-1-ol	124	97,4	729	89,6	395	96,6				
2-pentino-1-ol	117	97,5	866	87,6	5090	56,3				
2-butino-1,4-diol	268	94,4	2209	68,6	5511	52,6				

ÿ Valores dentro da faixa de até 200 mpy.

Dentre as aminas analisadas, somente a AN e TB apresentam-se eficientes na proteção do aço carbono e do aço super 13% Cr. Todas as aminas são ineficientes na proteção do aço 22% Cr. A tabela 11 apresenta algumas propriedades físicas e toxicológicas da AN e TB.

Tabela 11: Propriedades físicas e toxicológicas da anilina e tributilamina.

Propriedades	Anilina [74]	Tributilamina [75]
Estado físico	Líquido	Líquido
Ponto de ebulição	94°C	200-216°C
Toxicidade	Altamente tóxica e irritante, perigosa ao meio ambiente	Tóxica e irritante

Dos compostos acetilênicos testados, somente o 2-butino-1,4-diol não se mostra eficiente na proteção do aço carbono. Para os aços super 13% Cr e 22% Cr, nenhum dos compostos apresenta eficiência aceita. O AP foi selecionado devido a seu menor custo quando comparado aos demais álcoois acetilênicos. A tabela 12 apresenta propriedades físicas e toxicológicas do AP.

Tabela 12: Propriedades físicas e toxicológicas do álcool propargílico.

Propriedades	Álcool propargílico [75,76]			
Estado físico	Líquido			
Ponto de ebulição	114 – 115°C			
Toxicidade	Altamente tóxico			

Todos os compostos derivados da tiouréia apresentam-se eficientes na proteção do aço 22% Cr, com a DB sendo o único eficiente na proteção do aço super 13% Cr. A tiouréia e seus derivados não proporcionam taxas de corrosão aceitas para a proteção do aço carbono. A DB foi selecionada devido ao seu menor custo e toxicidade, em relação a 1,3-dimetil tiouréia e o 1,3-dietil tiouréia. A tabela 13 apresenta propriedades físicas e toxicológicas da DB.

Tabela 13: Propriedades físicas e toxicológicas da 1,3-dibutil tiouréia.

Parâmetros	1,3-dibutil tiouréia [75]
Estado físico	Sólido
Ponto de liquefação	62-66°C
Toxicidade	Tóxico

A tabela 14 apresenta os valores de taxa de corrosão obtidos a partir dos ensaios de perda de massa com variação de concentração para a AN, TB, AP e DB, e utilizados posteriormente para traçar as isotermas.

Tabela14: Taxas de corrosão em mpy para os ensaios de perda de massa realisados com variação na concentração do inibidor.

		AÇO C	ARBONO						
	Anilina								
1%	0,5%	0,05%	0,001%	0,0005%	0,0001%				
132	141	347	1400	1901	1982				
	1	Tribu	tilamina						
1%	0,5%	0,05%	0,001%	0,0005%	0,0001%				
126	152	815	1509	1697	1757				
		Álcool P	Propargílico						
1%	0,5%	0,05%	0,001%	0,0005%	0,0001%				
92	133	152	979	1458	1630				
	1	1,3-dibu	til tiouréia	1					
1%	0,5%	0,05%	0,001%	0,0005%	0,0001%				
171	139	235	1818	1714	1642				
	1	AÇO SUP	PER 13% CR	1					
		An	ilina						
1%	0,5%	0,05%	0,001%	0,0005%	0,0001%				
135	193	1041	1858	2570	3086				

		Tribu	tilamina		
1%	0,5%	0,05%	0,001%	0,0005%	0,0001%
149	217	814	2193	2090	2308
		Álcool F	Propargílico		
1%	0,5%	0,05%	0,001%	0,0005%	0,0001%
392	617	2870	3666	4144	2969
		1,3-dibu	til tiouréia		
1%	0,5%	0,05%	0,001%	0,0005%	0,0001%
98	112	152	622	577	761
		AÇO	22% CR		
		Ai	ilina		
1%	0,5%	0,05%	0,001%	0,0005%	0,0001%
302	565	3703	7321	9651	10944
	1	Tribu	tilamina		
1%	0,5%	0,05%	0,001%	0,0005%	0,0001%
673	885	4811	8158	8052	9792
		Álcool F	Propargílico		
1%	0,5%	0,05%	0,001%	0,0005%	0,0001%
355	691	3140	9866	9415	9866
	I	1,3-dibu	til tiouréia	l	
1%	0,5%	0,05%	0,001%	0,0005%	0,0001%
102	111	258	1818	4146	9317

4.1.2 – Ensaios eletroquímicos e de adsorção

Nas próximas seções serão apresentados os resultados dos ensaios eletroquímicos e de adsorção para a AN, TB, AP e DB. Os ensaios de polarização, impedância e os gráficos das isotermas de adsorção serão analisados em conjunto por composto orgânico, de modo a identificar aspectos relevantes em relação à eficiência dos mesmos.

Vale ressaltar que os ensaios eletroquímicos são de difícil realização, devido à natureza instável do processo corrosivo em meios fortemente ácidos e aquecidos. Verifica-se como consequência a obtenção de semicírculos irregulares no Diagrama de Nyquist, fato já relatado por Bentes [77], que aliado a uma significativa dispersão dos valores de impedância medidos a baixa frequência, dificulta a análise destes diagramas e limitam a identificação do valor da resistência a polarização (R_p). O valor estimado da resistência a transferência de carga (R_t) apresentou-se como mais viável de ser analisado. Durante a apresentação dos resultados será feita uma análise da variação de R mediante adição dos inibidores e variação de temperatura.

Nos ensaios de polarização, a análise das curvas anódicas e catódicas terá um caráter qualitativo, visto que a aplicação da Lei de Tafel não parece ideal para o meio analisado, pois não prevê a hipótese da ocorrência de polarização do eletrodo mediante o processo de adsorção específica, característico dos inibidores testados [52]. Outro aspecto limitante é que a Lei de Tafel parte do princípio da existência de um único processo catódico e anódico, o que não pode ser garantido nos sistemas estudados. Desta forma, será feita uma análise da variação dos potenciais de corrosão mediante adição dos inibidores e mudança de temperatura, assim como o comportamento das curvas anódicas e catódicas frente aos ensaios em branco.

No que se refere aos ensaios em branco, foram realizados ensaios de impedância eletroquímica a 25°C (figura 12) e 60°C (figura 13). Verifica-se em todos os materiais a formação de arco capacitivo e indutivo, com redução nos valores de resistência a

transferência de carga mediante aumento da temperatura (tabela 15). A 25° C o aço carbono e o aço 22% Cr apresentam comportamentos semelhantes, com valores próximos de R_t , sendo observado maior valor de R_t para o aço 22% Cr a 60° C. O aço super 13 Cr, apesar de inoxidável, apresenta comportamento distinto em relação ao aço 22% Cr, possuindo, tanto a 25 quanto a 60° C, valores de R_t aproximadamente 3 vezes superior aos valores encontrados para o aço 22% Cr.

Foram traçadas curvas de polarização anódica e catódica para os ensaios em branco dos três aços a 60°C. Estas curvas serão apresentadas em conjunto com a análise dos inibidores testados.

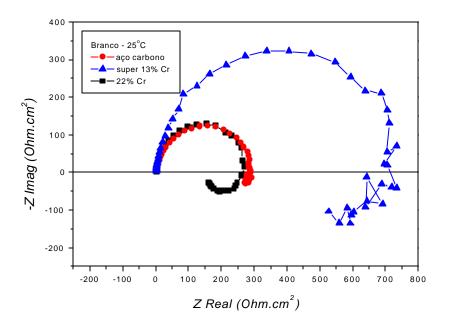


Figura 12: Diagrama de Nyquist para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) a 25° C.

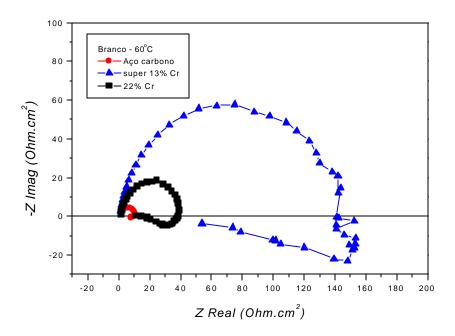


Figura 13: Diagrama de Nyquist para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) a 60° C.

4.1.2.1 – Anilina

As curvas de polarização anódica e catódica traçadas para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, nos ensaios em branco e na presença de AN são apresentadas na figura 14.

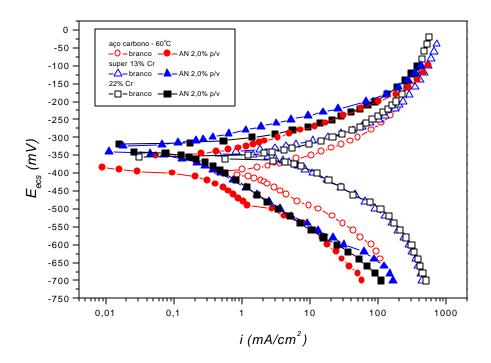


Figura 14: Curvas de polarização anódica e catódica dos aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v + AN 2% p/v + FM 0,6% p/v a 60° C.

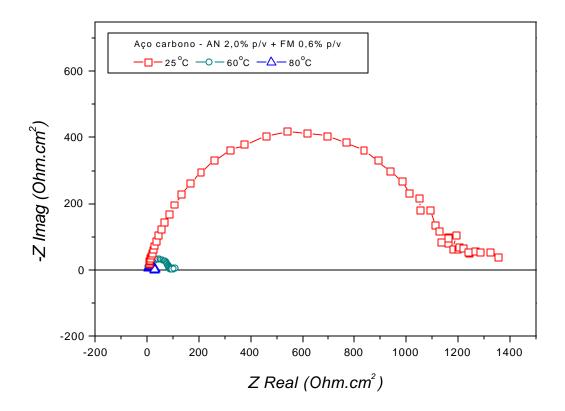
Os aços inoxidáveis apresentam potenciais mais nobres, com menores valores de corrente anódica, quando comparados ao aço carbono. Em aproximadamente -300 mV_{ecs}, os valores das correntes anódicas dos aços carbono e 22% Cr tornam-se próximas, praticamente igualando-se as correntes do aço super 13% Cr e dos ensaios em branco a partir de -200 mV_{ecs}. Verifica-se que a adição da AN acarreta uma redução nas correntes anódicas e catódicas frente ao branco nos três aços, contudo, sua presença não impede a

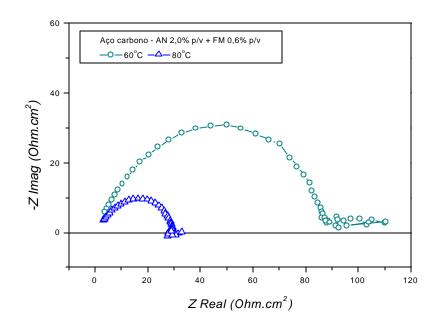
dissolução ativa dos materiais. Os aços inoxidáveis apresentam maior redução na corrente catódica, quando comparados ao aço carbono.

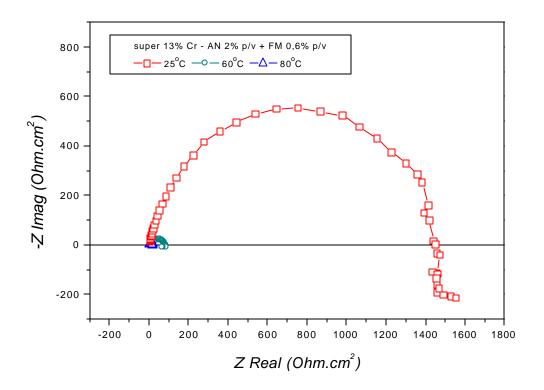
Os diagramas de Nyquist (figura 15) revelam comportamentos distintos entre o aço carbono e os aços inoxidáveis quando da presença de AN no meio corrosivo. Para o aço carbono, verifica-se em todas as temperaturas de teste a formação de arco capacitivo, em contraste aos arcos capacitivo e indutivo presentes do ensaio em branco. A 25 e 60°C, parece haver uma tendência a formação de um segundo arco capacitivo. Já os aços inoxidáveis continuam a apresentar, assim como no branco, a formação de arco capacitivo e indutivo. A partir dos valores estimados de resistência a transferência de carga (tabela 15), observa-se que a 25°C ocorre um aumento nos valores de R_t mediante adição da AN, sugerindo maior proteção dos materiais. Verifica-se, ainda, que o aumento na temperatura acarreta uma grande redução nos valores de R_t sugerindo menor proteção dos materiais em temperaturas elevadas.

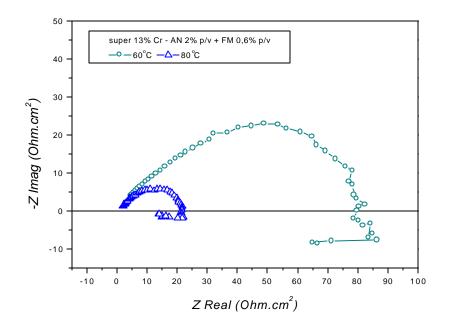
Tabela 15: Valores aproximados de R para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v + AN 2% p/v + FM 0,6% p/v com variação de temperatura.

	R _t (Ohm.cm ²)							
Aço	Bra	nco	Anilina					
	25°C	60°C	25°C	60°C	80°C			
Carbono	287	11	1180	87	28			
Super 13% Cr	710	142	1451	79	21			
22% Cr	266	38	948	326	44			









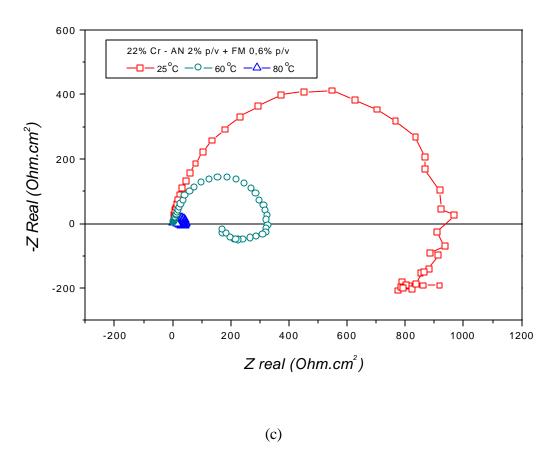


Figura 15: Diagramas de Nyquist para os aços carbono (a), super 13% Cr (b) e 22% Cr (c) na presença de HCl 15% p/v + AN 2% p/v + FM 0,6% p/v, a 25, 60 e 80°C.

Adição de AN pouco altera o potencial de corrosão dos aços, quando comparado ao ensaio em branco (tabela 16). No aço carbono ocorre redução de 20 mV $_{ecs}$, a 25°C, enquanto que a 60°C o potencial aumenta em 9 mV $_{ecs}$. Para o aço super 13% Cr a adição da AN eleva o potencial em 17 mV $_{ecs}$ (25°C) e 26 mV $_{ecs}$ (60°C), enquanto que para o aço 22% Cr a elevação é de 20 mV $_{ecs}$ (25°C) e 39 mV $_{ecs}$ (60°C).

Comparando a variação do E_{corr} mediante aumento da temperatura e tendo a AN presente, percebe-se uma diminuição de $10~\text{mV}_{ecs}$ para o aço carbono, aumento de $9~\text{mV}_{ecs}$

no aço super 13% Cr e 22 m V_{ecs} para o aço 22% Cr, quanto a temperatura varia de 25 para 80° C (tabela 16).

Tabela 16: Valor de E_{corr} (mV_{ecs}) dos aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, obtidos na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v + AN 2% p/v + FM 0,6% p/v a 25, 60 e 80° C.

	Aço								
Composto	Aço carbono		Super 13% Cr			22% Cr			
	25° C	60° C	80° C	25° C	60° C	80° C	25° C	60° C	80° C
Branco	-368	-400	-	-342	-343	-	-347	-357	-
Anilina	-388	-391	-398	-325	-317	-316	-327	-318	-305

A fim de se obter a isoterma do processo de adsorção, foram calculados o grau de recobrimento (θ) , em diversas concentrações de AN. A tabela 17 apresenta as concentrações de AN empregadas e os valores de θ .

Das isotermas testadas, a isoterma de Flory-Huggins apresenta melhor correlação para o aço carbono, com $R^2 = 0.96$. Já para o aço super 13% Cr, o melhor ajuste encontrado foi para as isotermas de Langmuir e Temkin, ambas com $R^2 = 0.96$, enquanto a isoterma de Langmuir com $R^2 = 0.98$ melhor descreve o processo de adsorção no aço 22% Cr. Deve-se chamar atenção para os altos valores de R^2 obtidos em todas as isotermas, fato que revela a complexidade da superfície de adsorção. A tabela 18 contém os valores dos coeficientes de determinação (R^2), coeficientes linear (A) e angular (B), proveniente dos ajustes das isotermas testadas (figura 16).

Os valores negativos para os coeficientes angulares provenientes da isoterma de Temkin, indicam que a interação lateral entre as moléculas do adsorbato sobre a superfície

metálica é repulsiva. Já os valores dos coeficientes angulares provenientes da isoterma de Flory-Huggins indicam que a adsorção da anilina sobre os aços carbono e super 13% Cr requer a retirada de três moléculas de água da superfície metálica, enquanto que no aço 22% Cr a adsorção ocorre com a retirada de duas moléculas de água.

Tabela 17: Concentração de anilina (% p/v e mol/L), e valores do grau de recobrimento (θ), calculados para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, a 60° C.

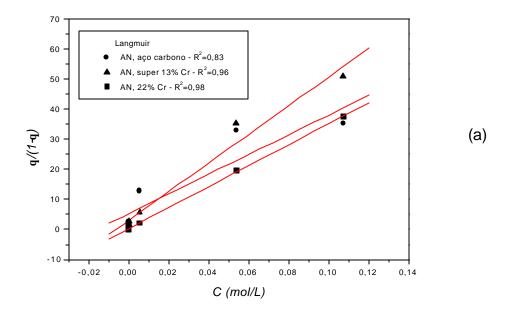
				q	
Composto	Concentração (% p/v)	Concentração (mol/L)	Aço carbono	Super 13% Cr	22% Cr
	1,0	1,07 x 10 ⁻²	0,9723	0,9807	0,9740
	0,5	5,36 x 10 ⁻²	0,9706	0,9725	0,9514
Anilina	0,05	5,36 x 10 ⁻³	0,9275	0,8519	0,6819
	0,001	1,07 x 10 ⁻⁴	0,7081	0,7358	0,3712
	0,0005	5,36 x 10 ⁻⁵	0,6039	0,6345	0,1711
	0,0001	1,07 x 10 ⁻⁵	0,5870	0,5613	0,0601

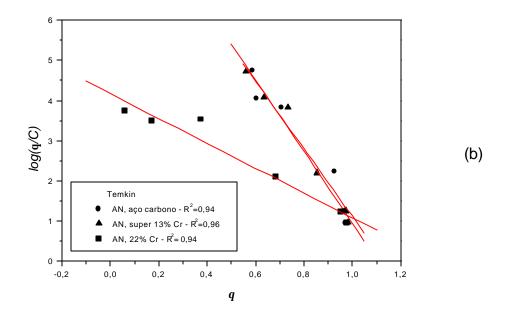
Tabela 18: Valores dos coeficientes de determinação (R^2) , coeficientes linear (A) e angular (B), obtidos a partir das isotermas para a anilina a 60° C.

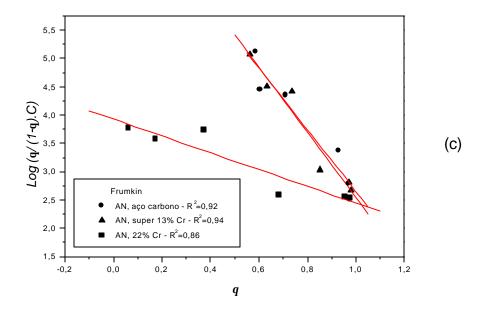
Anilina

	Aço carbono			Super 13% Cr			22% Cr		
Isoterma	R^2	A	В	\mathbb{R}^2	A	В	R^2	A	В
Langmuir	0,83	5,28	327,31	0,96	3,07	476,04	0,98	0,33	348,22
Temkin	0,94	9,51	-8,39	0,96	9,87	-8,90	0,94	4,16	-3,08
Frumkin	0,92	8,09	-5,44	0,94	8,28	-5,73	0,86	3,92	-1,48
Flory-Huggins	0,96	5,45	2,82	0,90	5,20	2,58	0,92	3,62	1,79

Os valores de ΔG^o_{ads} para o processo de adsorção da AN sobre os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, são de, respectivamente, -27,14 KJ/mol, -28,18 KJ/mol e -27,31 KJ/mol, indicando um processo espontâneo de adsorção.







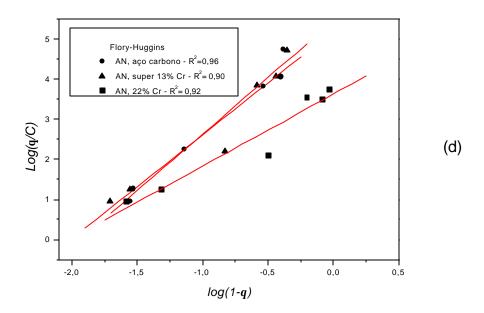


Figura 16: Isoterma de Lagmuir (a), Temkin (b), Frumkin (c) e Flory-Huggins (d) traçadas para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr na presença de HCl 15% p/v +FM 0,6% p/v + AN, a 60° C.

1.2.2 – Tributilamina

O figura 17 apresenta as curvas de polarização anódica e catódica para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr na presença da BD, a 60°C. A presença da TB acarreta redução nas correntes anódicas e catódicas, sendo que esta redução não é suficiente para evitar a dissolução dos metais. Os aços inoxidáveis apresentam valores próximos de corrente (anódica e catódica) nos ensaios em branco, contudo, após adição da TB, o aço super 13% Cr passa a apresentar menores valores de corrente. Os aços inoxidáveis apresentam-se em valores mais nobres de potencial, sendo que em aproximadamente –150 mV_{ecs} os 3 aços passam a apresentar valores próximos de corrente. No aço carbono observa-se que a presença do composto orgânico acarreta maior efeito na redução da corrente anódica.

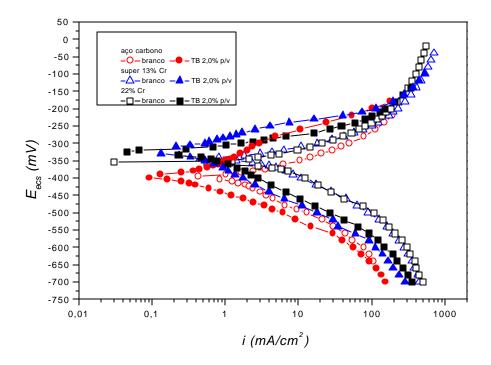
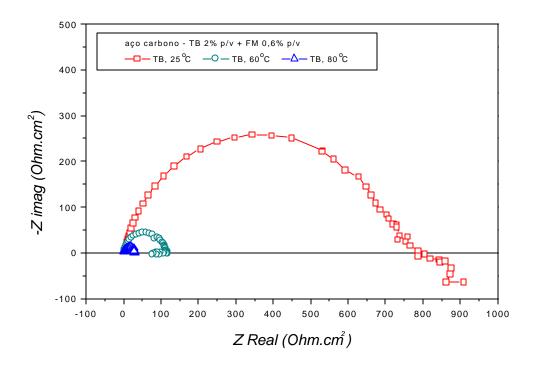


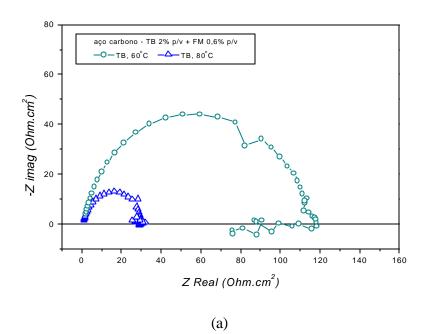
Figura 17: Curvas de polarização anódica e catódica dos aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v + TB 2% p/v + FM 0,6% p/v a 60°C.

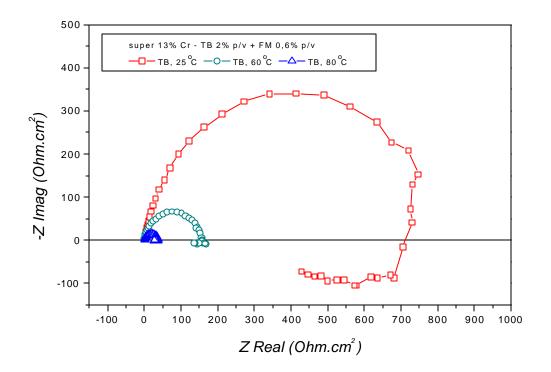
Verifica-se, em todos os materiais, a formação de arco capacitivo e indutivo nas três temperaturas de teste (figura 18). A 25°C ocorre um grande aumento nos valores de R_t (tabela 19), em relação ao ensaio em branco, quando a TB é adicionada, sugerindo maior proteção na seqüência aço carbono, aço super 13% Cr e aço 22% Cr. O aumento da temperatura acarreta grande diminuição nos valores de R, com menor proteção dos metais.

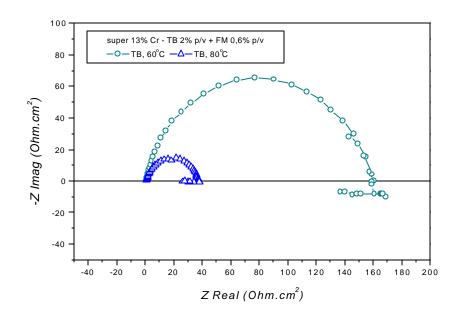
Tabela 19: Valores aproximados de R para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v + TB 2% p/v + FM 0,6% p/v com variação de temperatura.

	R _t (Ohm.cm ²)								
Aço	Branco		Branco Tributilamina						
	25°C	60°C	25°C	60°C	80°C				
Carbono	287	11	810	117	29				
Super 13% Cr	710	142	710	165	37				
22% Cr	266	38	506	25	3				









(b)

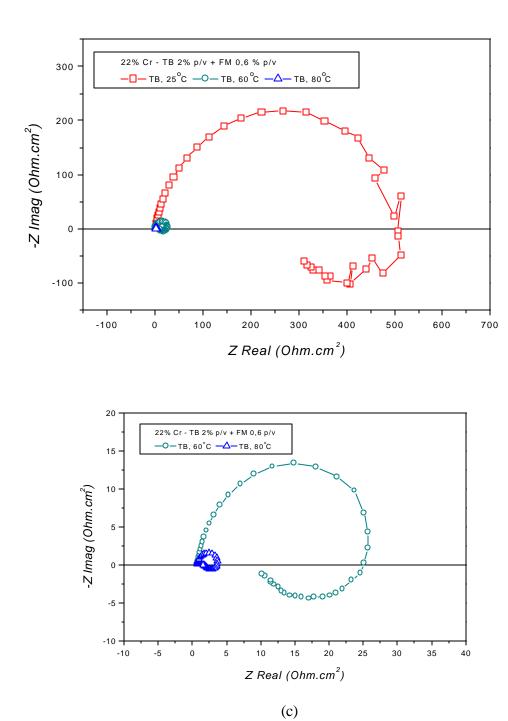


Figura 18: Diagramas de Nyquist para os aços carbono (a), super 13% Cr (b) e 22% Cr (c) na presença de HCl 15% p/v + TB 2% p/v + FM 0.6% p/v, a 25, 60 e 80° C.

O E_{corr} dos aços sofre pequena variação quando a TB é adicionada ao meio corrosivo, em relação aos valores de potencial obtidos nos ensaios em branco. Analisando os valores de potencial fornecidos na tabela 20, verifica-se que no aço carbono a presença da TB a 25° C não acarreta alteração no potencial frente ao branco, sendo que a 60° C ocorre um acréscimo de 5 mV $_{ecs}$. Para o aço super 13% Cr o aumento no potencial é de 37 mV $_{ecs}$ (25° C) e 24 mV $_{ecs}$ (60° C), enquanto que para o aço 22% Cr o aumento é de 9 mV $_{ecs}$ (25° C) e 29 mV_{ecs} (60° C).

A elevação da temperatura proporciona pequena redução nos potencias de corrosão dos aços. Para o aço carbono a redução foi de 23 m V_{ecs} quando a temperatura varia de 25 para 80°C, enquanto que para o aço super 13% Cr a redução foi de 18 m V_{ecs} . Dos três aços testados, o aço 22% Cr foi aquele a sofrer o menor redução no potencial (61 m V_{ecs}), para a mesma faixa de variação de temperatura.

Tabela 20: Valor de E_{orr} (mV_{ecs}) dos aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, obtidos na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v + TB 2% p/v + FM 0,6% p/v a 25, 60 e 80°C.

	Aço									
Composto	Aço carbono			Super 13% Cr			22% Cr			
	25° C	60° C	80° C	25° C	60° C	80° C	25° C	60° C	80° C	
Branco	-368	-400	-	-342	-343	-	-347	-357	-	
Tributilamina	-368	-395	-391	-305	-319	-323	-338	-328	-277	

A tabela 21 apresenta os valores de concentração da TB e os graus de recobrimento (θ) utilizados para traçar os gráficos das isotermas de adsorção testadas.

Os valores dos coeficientes de determinação (R²), coeficientes linear (A) e angular (B), proveniente dos ajustes das isotermas testadas (figura 19), são apresentados na tabela

22. Verifica-se que a isoterma de Langmuir apresenta melhor ajuste para o aço super 13% Cr com $R^2 = 0.98$ (tabela 22). Já para os aços carbono e o 22% Cr a isoterma de Temkin apresenta melhor correlação, com R^2 nos valores de, respectivamente, 0.98 e 0.96. O fator de integração negativo (Temkin) indica interação repulsiva entre as moléculas de adsorbato sobre a superfície dos três materiais. A adsorção da tributilamina sobre os aços ocorre através da substituição de 3 moléculas de água.

Tabela 21: Concentração de tributilamina (% p/v e mol/L), e valores do grau de recobrimento (θ), calculados para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, a 60° C.

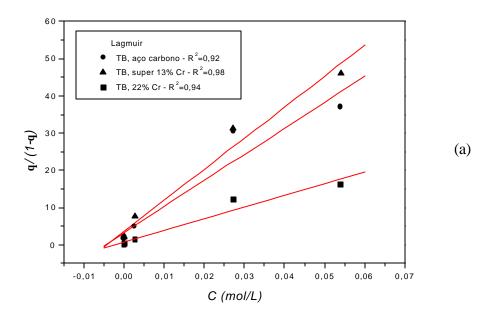
			q		
Composto	Concentração (% p/v)	Concentração (mol/L)	Aço carbono	Super 13% Cr	22% Cr
	1,0	5,40 x 10 ⁻²	0,9737	0,8787	0,9421
	0,5	$2,72 \times 10^{-2}$	0,9682	0,9690	0,9239
Tributilamina	0,05	$2,72 \times 10^{-3}$	0,8301	0,8842	0,5867
	0,001	5,44 x 10 ⁻⁴	0,6854	0,6881	0,2993
	0,0005	$2,72 \times 10^{-5}$	0,6464	0,7029	0,3084
	0,0001	5,44 x 10 ⁻⁶	0,6339	0,6718	0,1590

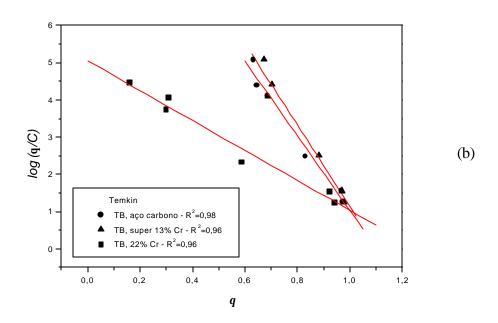
Tabela 22: Valores dos coeficientes de determinação (R²), coeficientes linear (A) e angular (B), obtidos a partir das isotermas para a tributilamina a 60°C.

Tributilamina

	Aço carbono		Super 13% Cr			22% Cr			
Isoterma	R^2	A	В	R^2	A	В	\mathbb{R}^2	A	В
Langmuir	0,92	3,18	702,63	0,98	3,58	833,06	0,94	0,76	313,72
Temkin	0,98	11,06	-10,03	0,96	12,05	-10,91	0,96	5,05	-4,02
Frumkin	0,90	9,33	-6,74	0,94	10,07	-7,33	0,88	4,77	-2,52
Flory-Huggins	0,88	5,60	2,82	0,92	5,86	2,88	0,86	4,18	2,47

O processo de adsorção da tributilamina sobre os materiais analisados é espontâneo, com valores de ΔG_{ads} iguais a -29,15 KJ/mol para o aço carbono, -29,72 KJ/mol para o aço super 13% Cr e -26,91 KJ/mol para o aço 22 % Cr.





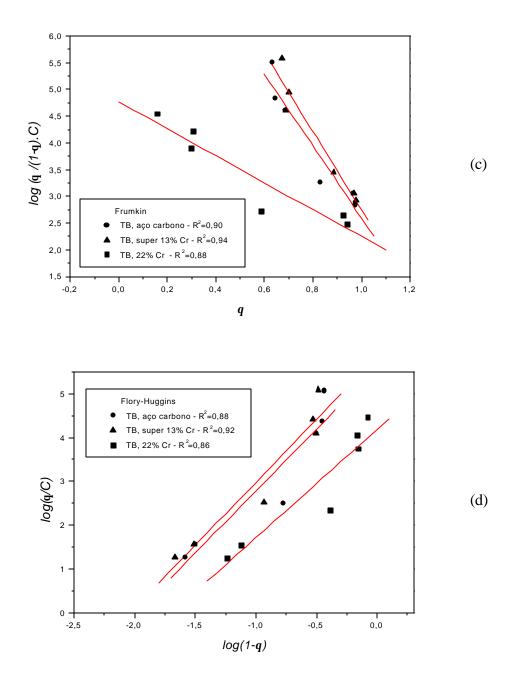


Figura 19: Isoterma de Lagmuir (a), Temkin (b), Frumkin (c) e Flory-Huggins (d) traçadas para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v + TB a 60° C.

4.1.2.3 – Álcool propargílico

As curvas de polarização anódica e catódica, traçadas para os três aços na presença do AP, são apresentadas na figura 20. Os aços inoxidáveis possuem $E_{\rm corr}$ em valores mais nobres, com as curvas anódicas e catódicas apresentando comportamento similar, com valores próximos de corrente tanto nos ensaios em branco quanto na presença do AP. Verifica-se uma redução nas correntes anódicas, até aproximadamente $-200~{\rm mV_{ecs}}$, quanto os três aços passam a apresentar correntes próximas e semelhantes aos valores dos ensaios em branco. Na polarização catódica observa-se grande queda nas correntes em relação ao branco, cujos valores tendem a igualar-se próximo a $-700~{\rm mV_{ecs}}$.

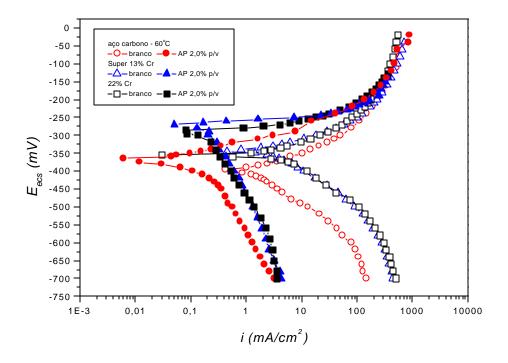


Figura 20: Curvas de polarização anódica e catódica dos aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v + AP 2% p/v + FM 0.6% p/v a 60° C.

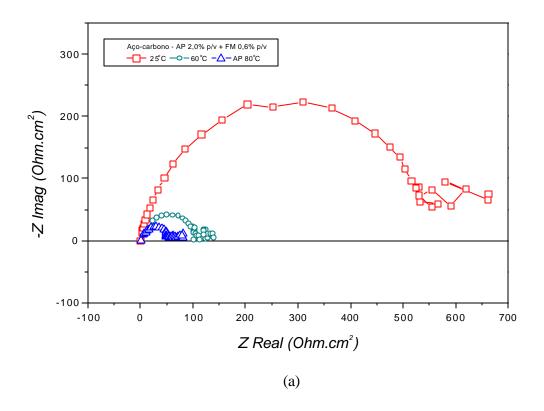
Os ensaios de impedância (figura 21) realizados a 25°C na presença do AP mostram que para o aço carbono ocorre somente a formação de arco capacitivo, contrastando com a

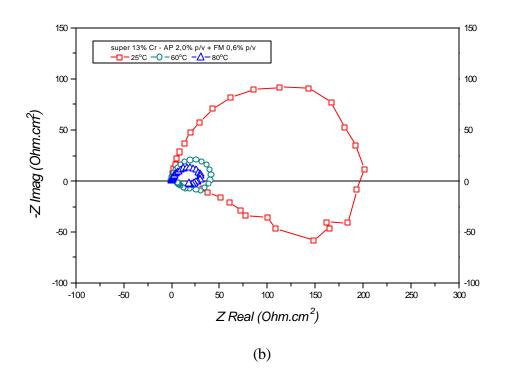
curva do ensaio em branco na qual forma-se arco capacitivo e indutivo. Para os aços inoxidáveis verificou-se a formação de arcos capacitivos e indutivos na presença e ausência do AP. Os maiores valores de R_t (tabela 23) na presença do AP, em relação ao branco, indicam menor dissolução do aço na presença do primeiro.

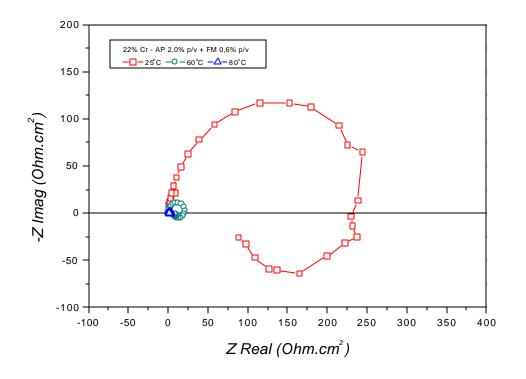
Em todas as temperaturas analisadas, os gráficos de impedância (gráfico 10) para o aço carbono, apresenta a formação somente de arco capacitivo. Já para os aços super 13% Cr e 22% Cr, ocorre a formação de arcos capacitivo e indutivo em todas as condições de ensaio. Verifica-se nos três materiais uma diminuição dos valores de R_t (tabela 23) quando a temperatura aumenta de 25 para 80° C.

Tabela 23: Valores aproximados de R para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, na presença de HCl 15% p/v + FM 06% p/v (branco) e HCl 15% p/v + AP 2% p/v + FM 0,6% p/v com variação de temperatura.

	R _t (Ohm.cm ²)							
Aço	Bra	nco	Álcool Propargílico					
	25°C	60°C	25°C	60°C	80°C			
Carbono	287	11	570	113	48			
Super 13% Cr	710	142	195	41	28			
22% Cr	266	38	232	21	4			







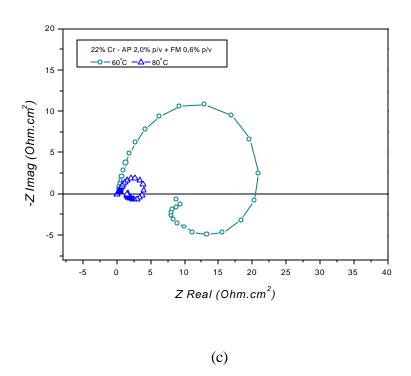


Figura 21: Diagramas de Nyquist para os aços carbono (a), super 13% Cr (b) e 22% Cr (c) na presença de HCl 15% p/v + AP 2% p/v + FM 0,6% p/v, a 25, 60 e 80°C.

Analisando os valores de $E_{\rm corr}$ apresentados na tabela 24, observa-se que a adição o AP pouco altera o valor do potencial do aço carbono em relação ao branco, com aumento 16 mV $_{\rm ecs}$ e 30 mV $_{\rm ecs}$ a, respectivamente, 25 e 60°C. Nos aços inoxidáveis a presença do AP acarreta um aumento maior nos potenciais. Para o aço super 13% Cr ocorre aumento de 57 mV $_{\rm ecs}$ (25°C) e 63 mV $_{\rm ecs}$ (60°C), e de 50 mV $_{\rm ecs}$ (25°C) e 57 mV $_{\rm ecs}$ (60°C), para o aço 22% Cr.

A variação de temperatura praticamente não interfere no potencial dos três aços. Os aços inoxidáveis apresentam aumento de $11~\text{mV}_{\text{ecs}}$ para o aço super 13% Cr e $4~\text{mV}_{\text{ecs}}$ para o aço 22% Cr, quando a temperatura varia de $25~\text{para}~80^{\circ}\text{C}$. No aço carbono observa-se uma tendência a redução do potencial com variação de $31~\text{mV}_{\text{ecs}}$ entre 25°C e 80°C .

Tabela 24: Valor de E_{corr} (mV_{ecs}) dos aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, obtidos para os ensaios na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v + AP 2% p/v + FM 0,6% p/v a 25, 60 e 80°C.

	Aço									
Composto	Aço carbono			Super 13% Cr			22% Cr			
	25° C	60° C	80° C	25° C	60° C	80° C	25° C	60° C	80° C	
Branco	-368	-400	-	-342	-343	-	-347	-357	-	
Álcool propargílico	-352	-370	-383	-285	-280	-274	-297	-300	-293	

As concentrações de AP e os graus de recobrimento (θ) utilizados para traçar os gráficos das isotermas testadas estão presentes na tabela 25.

Para o aço carbono, a melhor correlação foi obtida a partir da isoterma de Flory-Huggins, com $R^2=0.94$. Já os aços inoxidáveis obtiveram excelente ajuste com a isoterma de Langmuir, possuindo ambos $R^2=0.98$. A tabela 26 apresenta dos valores dos coeficientes de determinação (R^2), coeficientes linear (A) e angular (B) obtidos a partir dos gráficos das isotermas (figura 22).

Tabela 25: Concentração de álcool propargílico (% p/v e mol/L), e valores do grau de recobrimento (θ), calculados para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, a 60°C.

				q	
Composto	Concentração (% p/v)	Concentração (mol/L)	Aço carbono	Super 13% Cr	22% Cr
	1,0	1,78 x 10 ⁻¹	0,9807	0,9441	0,9695
	0,5	8,92 x 10 ⁻²	0,9721	0,9121	0,9405
Álcool	0,05	8,92 x 10 ⁻³	0,9682	0,5920	0,7303
Propargílico	0,001	1,79 x 10 ⁻⁴	0,7958	0,4789	0,1527
	0,0005	8,91 x 10 ⁻⁵	0,6962	0,4108	0,1913
	0,0001	1,78 x 10 ⁻⁵	0,6603	0,5779	0,1526

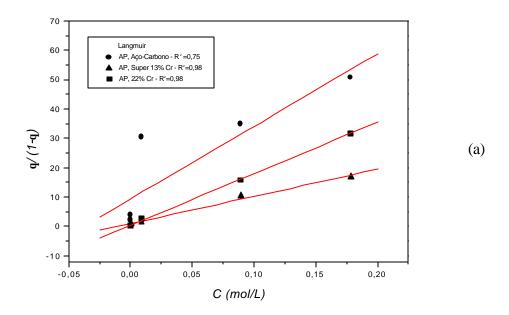
Os valores dos coeficientes angulares obtidos para a isoterma de Flory-Huggins indicam que a adsorção do AP ocorre com a substituição de 3 moléculas de água da superfície dos aços carbono e super 13% Cr, e 2 moléculas para o aço 22% Cr. Os coeficientes angulares da isoterma de Temkin apresentam valores negativos, indicando repulsão entre as moléculas do adsorbato.

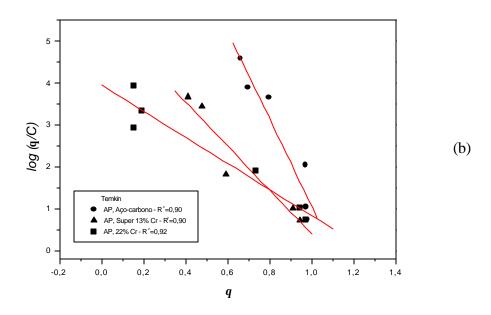
Tabela 26: Valores dos coeficientes de determinação (R²), coeficientes linear (A) e angular (B), obtidos a partir das isotermas para o álcool propargílico a 60°C.

Álcool Propargílico

	A_{0}	ço carb	ono	Su	per 13%	6 Cr	22% Cr			
Isoterma	R^2	A	В	\mathbb{R}^2	A	В	\mathbb{R}^2	A	В	
Langmuir	0,75	9,27	247,97	0,98	0,94	92,66	0,98	0,38	175,68	
Temkin	0,90	11,45	-10,40	0,90	5,63	-5,25	0,92	3,94	-3,11	
Frumkin	0,85	9,30	-6,59	0,76	5,01	-3,35	0,79	3,73	-1,58	
Flory-Huggins	0,94	5,58	2,73	0,81	3,78	2,58	0,90	3,45	1,92	

Os valores negativos de ΔG^o_{ads} , indicam a formação espontânea do filme de adsorção. Obteve-se para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, ΔG^o_{ads} de, respectivamente, -26,38 KJ/mol, -23,64 KJ/mol e -25,42 KJ/mol.





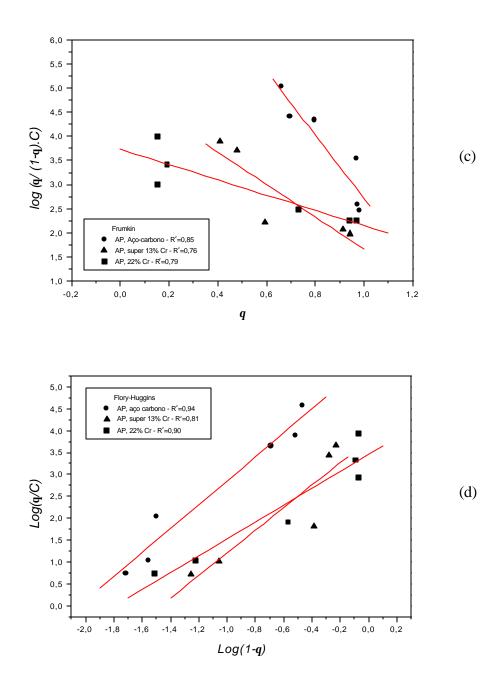


Figura 22: Isoterma de Lagmuir (a), Temkin (b), Frumkin (c) e Flory-Huggins (d) traçadas para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr na presença de HCl 15% p/v +FM 0,6% p/v + AP.

4.1.2.4 – 1,3 – dibutil tiouréia

A figura 23 apresenta as curvas de polarização anódica e catódica para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, na presença da DB e nos ensaios em branco.

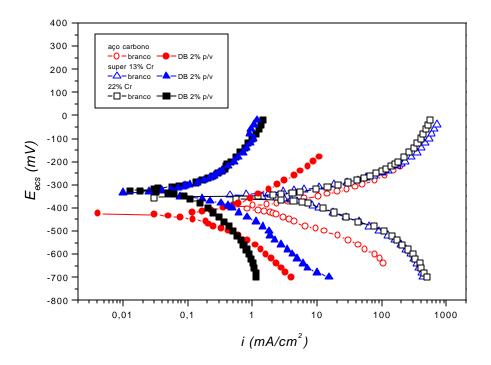


Figura 23: Curvas de polarização anódica e catódica dos aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v + DB 2% p/v + FM 0,6% p/v a 60° C.

Os aços inoxidáveis apresentam-se em potenciais mais nobres, sofrendo grande redução nos valores das correntes anódicas e catódicas mediante adição da DB. O aço carbono também apresenta redução nos valores de corrente, com maior impacto na corrente catódica, sendo contudo menos sensível a presença da DB que os aços inoxidáveis. Os aços inoxidáveis apresentam comportamento similar nos ensaios em branco, possuindo correntes anódicas e catódicas com valores próximos. Este comportamento também é observado para os valores de corrente anódica na presença da DB. Já a polarização catódica revela

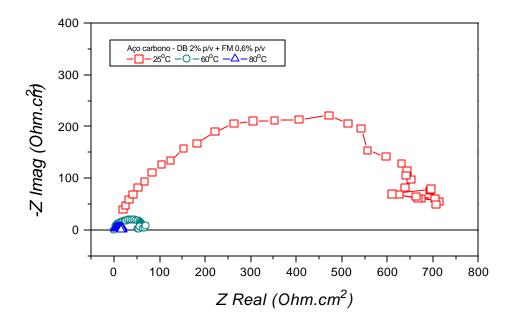
comportamento distinto entre os aços inoxidáveis, com o aço 22% Cr apresentando maior redução de corrente em comparação ao aço super 13% Cr.

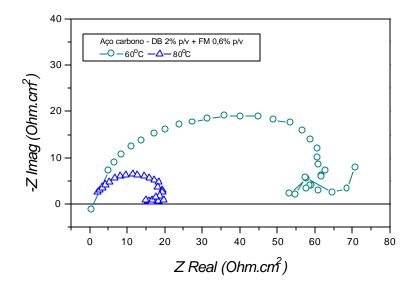
Os Diagramas de Nyquist para os três aços é apresentado na figura 24. Para o aço carbono ocorre somente a formação de arco capacitivo quando da presença da BD, mesmo quando a temperatura aumenta de 25 para 60 e 80°C. Já o aço super 13% Cr apresenta a formação de arcos capacitivos e indutivos em todas as condições de ensaio. A 60 e 80°C verifica-se a formação de arco capacitivo no diagrama do aço 22% Cr, com endência a formação de um segundo arco capacitivo.

Quando a BD é adicionada ao meio corrosivo, ocorre a 60° C um aumento nos valores R (tabela 27) para os aços, quando comparados aos ensaios em branco, indicando maior proteção dos materiais. Já a elevação da temperatura acarreta aumento do processo corrosivo, com grande diminuição nos valores de R_t .

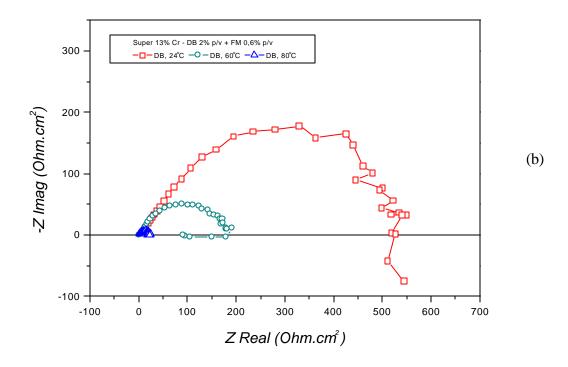
Tabela 27: Valores aproximados de R para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v + DB 2% p/v + FM 0,6% p/v com variação de temperatura.

	R _t (Ohm.cm ²)								
Aço	Br	anco	1,3-dibutil tiouréia						
	25°C	60°C	25°C	60°C	80°C				
Carbono	287	11	680	63	21				
Super 13% Cr	710	142	525	182	20				
22% Cr	266	38	528	95	23				





(a)



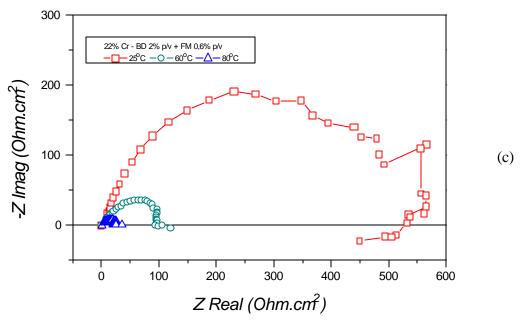


Figura 24: Diagramas de Nyquist para os aços carbono (a), super 13% Cr (b) e 22% Cr (c) na presença de HCl 15% p/v + BD 2% p/v + FM 0,6% p/v, a 25, 60 e 80° C.

Comparando os valores dos potenciais de corrosão (tabela 28) entre os ensaios em branco e os ensaios na presença da DB a 25° C, nota-se o aumento de 12 mV_{ecs} para o aço carbono, e uma redução de 44 mV_{ecs} e 1 mV_{ecs} para, respectivamente, os aços super 13% Cr e 22% Cr. A 60° C o valor do potencial frente ao branco sofre acréscimo de 50 mV_{ecs} para o aço carbono, e 23 mV_{ecs} para o aço 22% Cr. Já para o aço super 13% Cr o potencial apresenta uma queda de $20 \, \text{mV}_{ecs}$.

A elevação da temperatura tem como conseqüência um aumento no potencial dos aços, com variação de 24 m V_{ecs} (aço carbono), 35 m V_{ecs} (aço super 13% Cr) e 27 m V_{ecs} (aço 22% Cr), quando a temperatura aumenta de 25°C para 80^{0} C.

Tabela 28: Valor de E_{orr} (mV_{ecs}) dos aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, obtidos na presença de HCl 15% p/v + FM 0,6% p/v (branco) e HCl 15% p/v + BD 2% p/v + FM 0,6% p/v a 25, 60 e 80°C.

	Aço									
Composto	Aço carbono			Sup	er 13%	. Cr	22% Cr			
	25° C	60° C	80° C	25° C	60° C	80° C	25° C	60° C	80° C	
Branco	-368	-400	-	-342	-343	-	-347	-357	-	
1,3-dibutil tiouréia	-356	-350	-332	-386	-363	-351	-348	-334	-321	

A tabela 29 apresenta os concentrações de BD e os respectivos valores dos graus de recobrimento (e) θ utilizados para traçar os gráficos das isotermas testadas.

Para os três aços, o melhor ajuste obtido foi para a isoterma de Flory-Huggins, com R² no valor 0,94 para o aço carbono, e no valor de 0,96 para os aços super 13% Cr e 22% Cr. Os aços carbono e o 22% Cr também obtiveram bom ajuste para a isoterma de Langmuir, enquanto o aço super 13% Cr obteve boa correlação para as isotermas de

Temkin e Frumkin. Os valores negativos dos coeficientes angulares provenientes da isoterma de Temkin indicam interação repulsiva entre as moléculas do absorbato. A adsorção da DB necessita da retirada de 2 (aço 22% Cr), 3 (aço carbono) e 4 (aço super 13% Cr) moléculas de água da superfície do adsorvente. A tabela 30 apresenta os valores dos coeficientes de determinação (R²), coeficientes linear (A) e angular (B) proveniente dos gráficos das isotermas (figura 25).

Tabela 29: Concentração de 1,3-dibutil tiouréia (% p/v e mol/L), e valores do grau de recobrimento (θ), calculados para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, a 60°C.

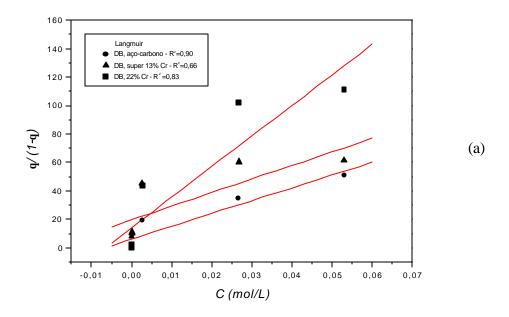
				q	
Composto	Concentração (% p/v)	Concentração (mol/L)	Aço carbono	Super 13% Cr	22% Cr
	1,0	5,30 x 10 ⁻²	0,9807	0,9840	0,9911
	0,5	2,67 x 10 ⁻²	0,9721	0,9837	0,9903
1,3-Dibutil	0,05	$2,67 \times 10^{-3}$	0,9509	0,9783	0,9777
Tiouréia	0,001	5,36 x 10 ⁻⁴	0,6211	0,9115	0,6792
	0,0005	$2,65 \times 10^{-5}$	0,6428	0,9178	0,6439
	0,0001	5,30 x 10 ⁻⁶	0,6577	0,8917	0,1997

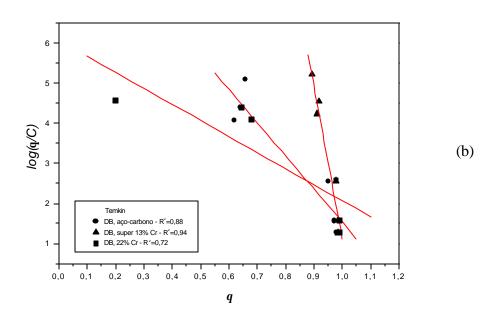
Tabela 30: Valores dos coeficientes de determinação (R²), coeficientes linear (A) e angular (B), obtidos a partir das isotermas para a 1,3-dibutil tiouréia a 60°C.

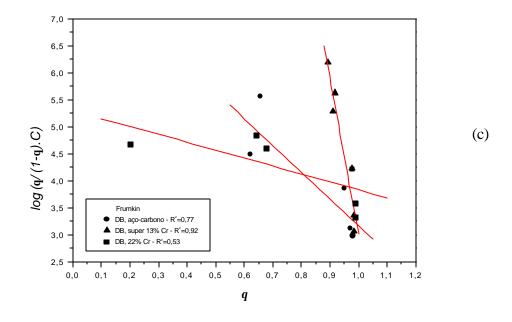
1,3-dibutil tiouréia

	A_{0}	ço carb	ono	Su	per 13%	6 Cr	22% Cr			
Isoterma	\mathbb{R}^2	A	В	\mathbb{R}^2	A	В	\mathbb{R}^2	A	В	
Langmuir	0,90	7,16	146,42	0,66	19,63	955,90	0,83	14,06	2149,59	
Temkin	0,88	9,79	-8,26	0,94	39,45	-38,34	0,72	6,07	-4,00	
Frumkin	0,77	0,52	-4,94	0,92	32,01	-28,99	0,53	5,29	-1,46	
Flory-Huggins	0,94	5,65	2,53	0,96	8,95	4,11	0,96	4,94	1,65	

Os valores de ΔG_{ads} de -32,35 KJ/mol, -30,11 KJ/mol 2 -24,91 kJ/mol para, respectivamente, ao aços 22% Cr, super 13% Cr e carbono, indicam que os processos de adsorção são espontâneos.







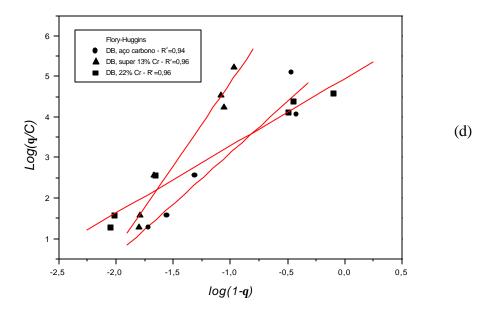


Figura 25: Isoterma de Lagmuir (a), Temkin (b), Frumkin (c) e Flory-Huggins (d) traçadas para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr na presença de HCl 15% p/v +FM 0,6% p/v + DB a 60° C.

Para cada inibidor empregado foram determinados 25 descritores moleculares agrupados em descritores de contribuição de grupos e descritores quânticos. O primeiro grupo, apresentado na tabela 31, é formado por 11 descritores associados a contribuição de grupos dos compostos analisados. São eles: número de aminas primárias (A1), número de aminas secundárias (A2), número de aminas terciárias (A3), número de anéis benzênico (NB), número de ciclos (NC), número de ligações C-S (NCS), número de ligações O-H (NOH), número de ligações triplas (NT), número médio de carbono por ramo (NCR), número de ramos (NR) e número de mols (N). Os demais descritores são de natureza quântica, cujos resultados numéricos estão na tabela 32. São eles: energia de HOMO (EH), energia de LUMO (EL), diferença de energia LUMO/HOMO (DIF), dipolo (DP), polarizabilidade (P), energia de dimerização (ED), carga do grupamento polar (C), carga do sítio 1 (C1), carga do sítio 2 (C2), carga entre os átomos 1 e 2 (C12), carga entre os átomos 1 e 3 (C13), carga entre os átomos 1 e 4 (C14), volume molar (V) e massa molar (M).

4.1.1 – Análise das componentes principais (ACP)

A análise da primeira componente principal, CP1, indica o volume como descritor de maior peso (0,906), seguido pela massa com peso na componente igual a 0,420. A segunda componente principal, CP2, possui a massa como descritor de maior peso (0,884), seguida pelo volume (-0,414) e pela energia de dimerização (-0,117). A tabela 33 apresenta os pesos dos descritores na primeira e segunda componentes. O fato desses descritores serem os de maior contribuição nas primeiras componentes era esperado, visto que a massa e volume são os descritores de maior variância, além de exibirem alta correlação entre eles. CP1 e CP2 respondem por 99% da variância total do sistema. A tabela 34 apresenta os compostos orgânicos e suas respectivas numerações em tabelas e gráficos provenientes dos resultados de regressão.

Tabela 31: Descritores estruturais usados no cálculo QSPR.

Composto	A1	A2	A3	NB	NC	NCS	NT	NOH	NCR	NR	N
1	0	0	1	0	0	0	0	0	4	3	0,032
2	1	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0,064
3	1	0	0	0	0	0	0	0	8	1	0,046
4	0	1	0	2	0	0	0	0	0	0	0,035
5	1	0	0	0	0	0	0	0	12	1	0,032
6	0	1	0	0	0	0	0	0	4	2	0,046
7	1	0	0	0	1	0	0	0	0	0	0,060
8	1	0	0	0	0	0	0	0	4	1	0,082
9	0	0	1	0	0	0	0	0	2	3	0,059
10	1	0	0	0	0	0	0	0	6	1	0,057
11	1	0	0	0	0	0	0	0	3	2	0,082
12	0	1	0	0	0	0	0	0	2	2	0,082
13	1	0	0	0	0	0	0	0	3	1	0,101
14	1	0	0	0	0	0	0	0	1	2	0,101
15	0	2	0	0	0	1	0	0	4	2	0,031
16	0	2	0	0	0	1	0	0	2	2	0,045
17	0	2	0	0	0	1	0	0	1	2	0,057
18	2	0	0	0	0	1	0	0	0	2	0,078
19	0	0	0	0	0	0	1	1	3	1	0,108
20	0	0	0	0	0	0	1	1	5	1	0,059
21	0	0	0	0	0	0	1	1	4	1	0,071
22	0	0	0	0	0	0	1	1	4	1	0,071
23	0	0	0	0	0	0	1	2	4	1	0,069

Tabela 32: Descritores quânticos usados no cálculo QSPR.

Composto	ED	M	P	C	C1	C2	C12	C13	C14	EH	EL	DIF	DP	V
1	-11,100	185,35	15,054	-0,447	-0,281	-0,447	-0,338	-0,333	-0,338	-8,900	2,852	11,752	0,805	397
2	-1,780	93,13	8,643	0,091	-0,327	-0,685	0,272	-0,145	-0,145	-8,523	0,635	9,158	1,538	139
3	-1,550	129,24	10,540	-0,140	-0,348	-0,140	-0,426	-0,203	-0,207	-9,703	3,435	13,137	1,422	270
4	0,900	169,23	17,724	0,086	-0,263	-0,643	-0,198	-0,048	-0,193	-8,251	0,204	8,456	0,833	257
5	-10,860	185,35	15,173	-0,423	-0,336	-0,423	-0,423	-0,197	-0,198	-9,798	3,614	13,413	1,582	379
6	-3,360	129,24	10,691	-0,294	-0,299	-0,294	-0,374	-0,146	-0,373	-9,248	3,352	12,600	1,203	274
7	2,165	99,18	7,938	-0,091	-0,334	-0,091	-0,369	-0,197	-0,192	-9,726	3,463	13,188	1,485	190
8	-1,570	73,13	5,731	-0,144	-0,338	-0,144	-0,423	-0,198	-0,199	-9,788	3,666	13,454	1,550	151
9	-5,360	101,19	8,454	-0,451	-0,275	-0,451	-0,335	-0,331	-0,335	-8,960	2,890	11,850	0,902	224
10	-3,420	87,00	8,147	-0,140	-0,348	-0,140	-0,426	-0,203	-0,207	-9,701	3,467	13,168	1,424	211
11	1,060	73,13	5,721	-0,093	-0,333	-0,093	-0,372	-0,197	-0,192	-9,802	3,603	13,404	1,469	155
12	-0,770	73,13	5,973	-0,299	-0,305	-0,299	-0,378	-0,155	-0,378	-9,286	3,226	12,512	1,164	163
13	-1,580	59,00	4,565	-0,141	-0,349	-0,141	-0,427	-0,208	-0,204	-9,695	3,586	13,281	1,439	124
14	3,970	59,11	4,530	-0,094	-0,335	-0,094	-0,373	-0,193	-0,197	-9,838	3,619	13,457	1,502	123
15	-5,650	188,33	15,822	-0,810	-0,338	-0,810	-0,186	-0,154	-0,165	-8,450	0,151	8,601	5,844	328
16	-6,150	132,23	10,960	-0,811	-0,336	-0,811	-0,184	-0,155	-0,166	-8,463	0,140	8,603	5,786	211
17	-8,530	104,18	8,083	-0,834	-0,319	-0,834	-0,160	-0,177	-0,178	-8,292	0,314	8,606	5,039	153
18	-7,670	76,12	5,132	-0,944	-0,328	-0,944	-0,154	-0,221	-0,221	-8,536	0,326	8,862	5,566	69
19	-4,450	56,06	3,833	-0,582	-0,356	-0,582	-0,356	-0,082	-0,488	-10,633	1,696	12,330	1,716	92
20	1,630	84,12	6,741	-0,577	-0,350	-0,577	-0,350	-0,129	-0,447	-10,304	1,503	11,807	1,943	157
21	-3,440	70,09	5,073	-0,481	-0,373	-0,481	-0,373	-0,259	-0,186	-10,675	1,839	12,514	1,724	126
22	-3,440	70,09	5,500	-0,580	-0,353	-0,580	-0,357	-0,130	-0,187	-10,339	· ·	11,820	1,950	125
23	0,140	86,09	5,947	-0,598	-0,368	-0,598	-0,368	-0,099	-0,499	-10,562	1,149	11,710	0,938	140

Tabela 33: Pesos dos descritores na primeira (CP1) e segunda (CP2) componente principal.

Descritor	CP1	CP2
A1	-1,354 x 10 ⁻³	-4,700 x 10 ⁻⁴
A2	2,047 x 10 ⁻³	2,577 x 10 ⁻²
A3	1,189 x 10 ⁻³	-5,976 x 10 ⁻³
NB	5,575 x 10 ⁻⁴	1,698 x 10 ⁻²
NC	-2,889 x 10 ⁻⁵	-8,060 x 10 ⁻⁴
NCS	1,072 x 10 ⁻⁴	1,827 x 10 ⁻²
\mathbf{NT}	-1,775 x 10 ⁻³	$-1,052 \times 10^{-3}$
NOH	-2,051 x 10 ⁻³	1,115 x 10 ⁻⁴
NCR	1,419 x 10 ⁻²	-7,301 x 10 ⁻²
NR	1,928 x 10 ⁻³	-1,409 x 10 ⁻²
${f N}$	-1,999 x 10 ⁻⁴	-5,014 x 10 ⁻⁴
ED	-1,960 x 10 ⁻²	-5,404 x 10 ⁻²
M	0,420	0,884
P	3,807 x 10 ⁻²	9,939 x 10 ⁻²
\mathbf{C}	9,132 x 10 ⁻⁵	-7,685 x 10 ⁻³
C12	-1,222 x 10 ⁻⁴	$7,038 \times 10^{-3}$
C13	-1,584 x 10 ⁻⁴	$2,104 \times 10^{-3}$
C14	1,084 x 10 ⁻⁴	$2,208 \times 10^{-3}$
C1	1,347 x 10 ⁻⁴	1,718 x 10 ⁻⁴
C2	-2,631 x 10 ⁻⁶	-1,505 x 10 ⁻²
EH	2,961 x 10 ⁻³	3,102 x 10 ⁻²
EL	1,494 x 10 ⁻³	$-8,572 \times 10^{-2}$
DIF	-1,468 x 10 ⁻³	-0,117
DP	-6,212 x 10 ⁻⁴	7,433 x 10 ⁻²
${f v}$	0,906	-0,414

A figura 26 apresenta CP1 X CP2, com os valores (escores) dos 23 compostos testados. Neste gráfico é possível identificar grupos com comportamento semelhante, ou moléculas tipicamente mal descritas, ditas *outliner*. Verifica-se que as aminas aromáticas demonstram comportamento distinto em relação as aminas alifáticas. As primeiras apresentam valores positivos em relação a CP2, com a anilina (2) possuindo valores negativos para CP1, enquanto a difenilamina (4) possui valores positivos. As aminas alifáticas de maior volume (1, 5, 6, 9 e 10) apresentam valores positivos para CP1, com as aminas de menor volume (7, 12, 11, 8, 14 e 13) possuindo valores negativos para PC1.

A família dos álcoois acetilênicos (19 a 23) encontra-se agrupada, possuindo valores negativos para CP1 e CP2. Identifica-se o 2-butino-1,4-diol (23) como sendo o único composto, dentre os álcoois acetilênicos, a apresentar valores negativos para CP2. Os derivados de tiouréia situam-se em valores positivos de CP2, com os de maior massa molecular (15 e 16) apresentando valores positivo para CP1, enquanto aqueles de menor massa (17 e 18) apresentam valores negativos.

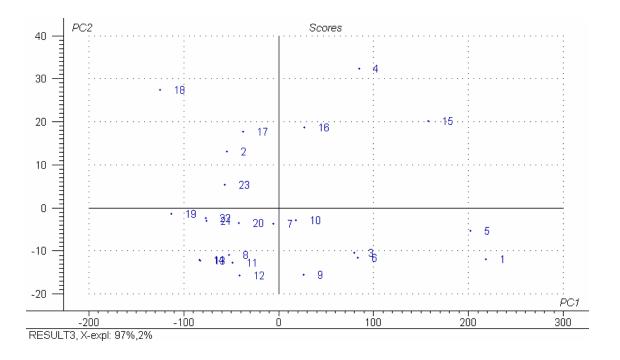


Figura 26: CP1 X CP2 com os valores (escores) dos 23 compostos testados.

4.2.2 – Análise Multivariada

4.2.2.1 – *Aço carbono*

Os valores de lnK empregados no cálculo QSPR do aço carbono são apresentados na tabela 34.

Tabela 34: Valores de lnK empregados no cálculo QSPR do aço carbono.

	Composto	lnK		Composto	lnK
1	Tributilamina	8,92	13	Propilamina	5,13
2	Anilina	7,89	14	Isopropilamina	5,04
3	n-octilamina	7,35	15	1,3-Dibutil tiouréia	8,29
4	Difenilamina	7,58	16	1,3-Dietil tiouréia	6,91
5	Dodecilamina	7,58	17	1,3-Dimeti tiouréia	5,53
6	di-n-butilamina	7,21	18	Tiouréia	3,84
7	Ciclohexilamina	6,83	19	2- propino-1-ol	7,82
8	n-butilamina	5,94	20	2-pentino-1-ol	8,12
9	Trietilamina	6,07	21	3-butino-1-ol	7,87
10	Hexilamina	5,60	22	2-butino-1-ol	7,41
11	Sec-butilamina	5,42	23	2-butino-1,4-diol	7,28
12	Dietilamina	5,36			<u> </u>

A variação de R^2 e Q^2 durante o processo de eliminação dos descritores é apresentado na figura 27. Observa-se que a etapa de calibração é menos afetada pelo processo de retirada dos descritores, obtendo-se valores de $R^2 > 0.8$, até o uso de seis descritores moleculares. Já a etapa de validação apresenta-se mais sensível em relação ao número de descritores presentes no sistema, chegando a apresentar valores de $Q^2 < 0.6$ com o uso de seis descritores moleculares. O modelo obtido na análise de regressão contendo dez descritores moleculares é considerado o mais satisfatório, uma vez que permite conciliar altos valores de calibração/ validação, com um reduzido número de descritores moleculares.

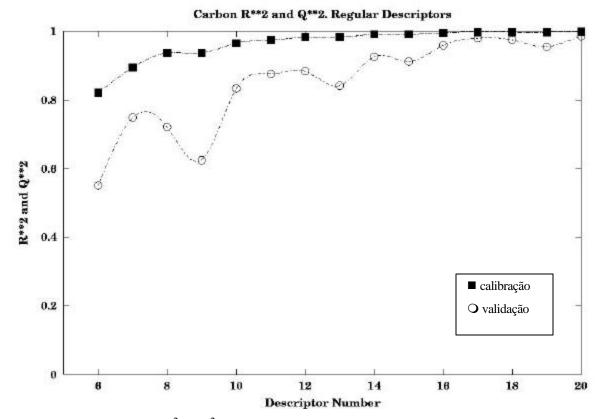
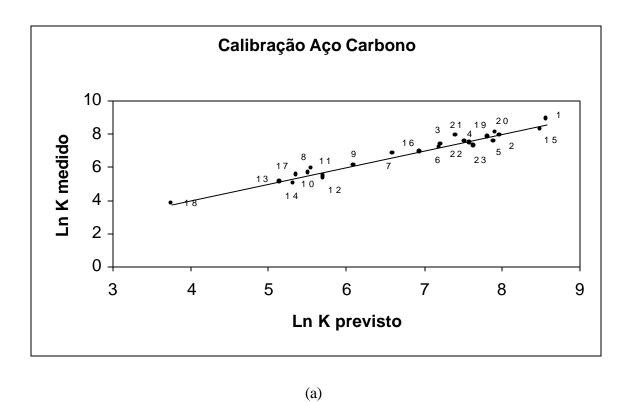


Figura 27: Variação de R^2 e Q^2 durante o processo de eliminação dos descritores para o aço carbono.

Os primeiros descritores eliminados do conjunto original, i.e. aqueles de menor contribuição ao modelo de regressão obtido são: C12, A3, C13 e C2. Os descritores identificados como os de maior contribuição ao modelo e utilizados na equação final do QSPR são: M, EH, EL, DIF, DP, NB, C, P, A1 e NCS. A equação final do OLS com os dez descritores, Y₁₀, e seus pesos é apresentada na equação 13.

O modelo de regressão com o uso dos 10 descritores moleculares apresenta para calibração (\mathbb{R}^2) um valor de 0.966 e para validação (\mathbb{Q}^2) um valor de 0.834 (figura 28).



Validação Cruzada Aço Carbono Ln K medido Ln K previsto

Figura 28: Gráficos de calibração (a) e validação cruzada (b) para o aço carbono.

(b)

Percebe-se no gráfico de calibração (figura 28 (a)) que o modelo de regressão obtido é capaz de reproduzir os valores de lnK medidos experimentalmente, confirmando a qualidade do modelo obtido. Já o gráfico de validação, figura 28 (b), indica que dentre as três famílias, os álcoois acetilênicos são os que apresentam a maior variação entre os valores de lnK medidos e os previstos. O modelo sub estima os valores de lnK dos compostos 19, 20 e 21, enquanto super estima o valor desta grandeza para o composto 23. Deve-se destacar que dos 23 compostos testados como inibidores de corrosão para o aço carbono, somente seis foram considerados eficientes, dos quais quatro eram álcoois acetilênicos. Dentre as aminas, observa-se que o modelo sub estima o valor de lnK dos compostos 1 e 4, enquanto as demais apresentam-se bem descritas. A tiouréia e derivados, compostos 15 a 18 apresentam excelente correlação entre os valores medidos e os previstos.

4.2.2.2 – Aço Super 13% Cr

A tabela 35 apresenta os valores de lnK, empregados no cálculo QSPR do aço super 13% Cr.

Tabela 35: Valores de lnK empregados no cálculo QSPR do aço super 13% Cr.

	Composto	lnK		Composto	lnK
1	Tributilamina	8,99	13	Propilamina	4,84
2	Anilina	8,31	14	Isopropilamina	4,64
3	n-octilamina	6,91	15	1,3-Dibutil tiouréia	8,82
4	Difenilamina	7,58	16	1,3-Dietil tiouréia	8,16
5	Dodecilamina	7,25	17	1,3-Dimeti tiouréia	7,81
6	di-n-butilamina	6,74	18	Tiouréia	6,53
7	Ciclohexilamina	5,87	19	2- propino-1-ol	7,15
8	n-butilamina	5,09	20	2-pentino-1-ol	6,39
9	Trietilamina	5,69	21	3-butino-1-ol	6,41
10	Hexilamina	6,06	22	2-butino-1-ol	5,29
11	Sec-butilamina	5,02	23	2-butino-1,4-diol	5,23
12	Dietilamina	5,08			1

A figura 29 apresenta a variação de R^2 e Q^2 mediante o processo de eliminação dos descritores. Percebe-se que a variável Q^2 , associada a validação cruzada, exibe valores com grandes flutuações, em particular com uma abrupta queda quando do uso de 14 descritores moleculares, com valor próximo de zero. Sendo assim, o melhor modelo a ser considerado na análise de regressão foi o obtido quando do uso de 15 descritores moleculares.

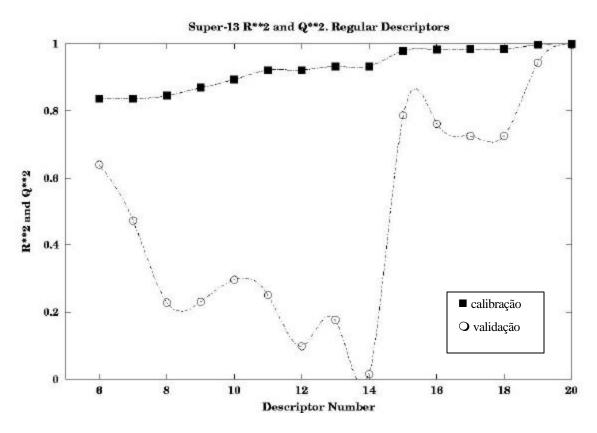


Figura 29: Variação de R^2 e Q^2 durante o processo de eliminação dos descritores para o aço super 13% Cr.

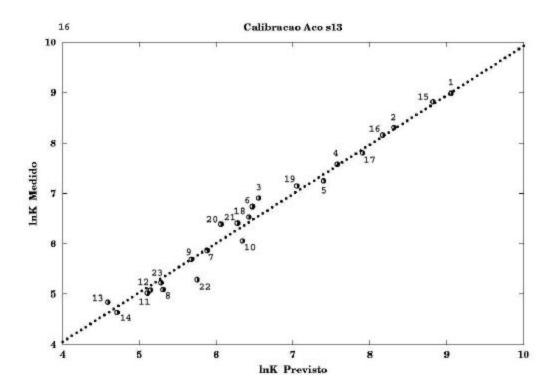
Os primeiros descritores eliminados foram DIF, NC, EL, NR, NB, ED e C13. Os descritores identificados como os de maior contribuição ao modelo, em ordem decrescente são: P, V, C2, NCS, C, C12, EH, NOH, A2, DP, A1, NCR, C1 e C3.

A equação final do OLS com os quinze descritores, Y_{15} , e seus pesos é apresentada na equação $14\ .$

```
 (Y-Ym)/\sigma_Y = \Sigma \ c_i \ (X_i - X_{im}) \ /\sigma_X = -0.932 \ N - 7.644 \ P + 6.745 \ C - 2.267 \ C12 + 0.939 \ C13 - 1.061 \ C1 - 7.217 \ C2 - 2.174 \ EH - 1.1748 \ DP + 7.455 \ V - 1.153 \ A1 - 1.806 \ A2 + 7.121 \ NCS - 1.869 \ NOH - 1.085 \ NCR
```

Equação 14

A figura 30 apresenta os resultados da calibração, com R^2 de 0,979, e validação, com Q^2 de 0,786, para o modelo com o uso de 15 descritores moleculares.



(a)

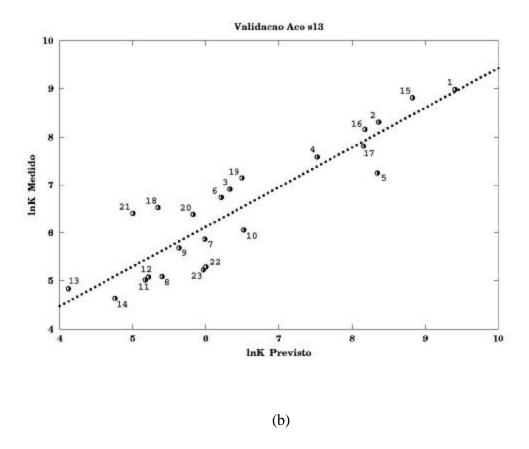


Figura 30: Gráficos de calibração (a) e validação cruzada (b) para o aço super 13% Cr.

Observa-se, a partir do gráfico de validação (figura 30 (b)), que o modelo de regressão obtido para o aço super 13% Cr, assim como na análise QSPR do aço carbono, sub estima o valor de lnK para alguns álcoois acetilênicos (compostos 19, 20 e 21), e super estima lnK em outros, neste caso, os compostos 22 e 23. A tiouréia e derivados apresentam-se com lnK sub estimado, exceto o composto 17. Dentre as aminas, destaca-se o composto 5 que apresenta valor de lnK super estimado.

Como função resposta no cálculo QSPR para o aço 22% Cr, foram usados os valores de LnK presentes na tabela 36.

Tabela 36: Valores e lnK empregados no cálculo QSPR do aço 22% Cr.

	Composto	lnK		Composto	lnK
1	Tributilamina	7,45	13	Propilamina	3,47
2	Anilina	7,96	14	Isopropilamina	2,95
3	n-octilamina	6,44	15	1,3-Dibutil tiouréia	9,60
4	Difenilamina	8,46	16	1,3-Dietil tiouréia	9,17
5	Dodecilamina	7,03	17	1,3-Dimeti tiouréia	8,99
6	di-n-butilamina	5,99	18	Tiouréia	7,80
7	Ciclohexilamina	5,32	19	2- propino-1-ol	7,63
8	n-butilamina	4,02	20	2-pentino-1-ol	4,68
9	Trietilamina	5,06	21	3-butino-1-ol	7,60
10	Hexilamina	4,64	22	2-butino-1-ol	4,28
11	Sec-butilamina	3,46	23	2-butino-1,4-diol	4,56
12	Dietilamina	3,73			<u> </u>

A figura 31 apresenta a variação de R^2 e Q^2 mediante a retirada dos descritores. O processo de validação apresenta comportamento irregular, quando comparado ao processo de calibração, conforme observado nos demais aços. O melhor modelo obtido na análise de regressão, considerando os critérios adotados (altos valores de R^2 e Q^2 com o menor número de descritores), foi o modelo com nove descritores moleculares.

Os descritores com menor contribuição, e consequentemente os primeiros a serem descartados são: NR, A3, C1, A1, NC, C13 e A2. Os descritores de maior contribuição e utilizados na equação final são: NCS, DP, EL, NOH, EH, C2, C, NB e M.

A equação final do OLS, Y_9 (equação 15), com os nove descritores e seus respectivos pesos é apresentada a seguir:

 $(Y-Y_m)/\sigma_Y = \Sigma \ c_i \ (X_i - X_{im}) \ /\sigma_{Xi} = -\ 3,906 \ DP \ -2,376 \ EL \ -2,597$ $EH + 3,697 \ NCS - 2,229 \ NOH + 1,071 \ C \ -1,099 \ C2 \ -1,019 \ NB \\ + 0,643 \ M$

Equação 15

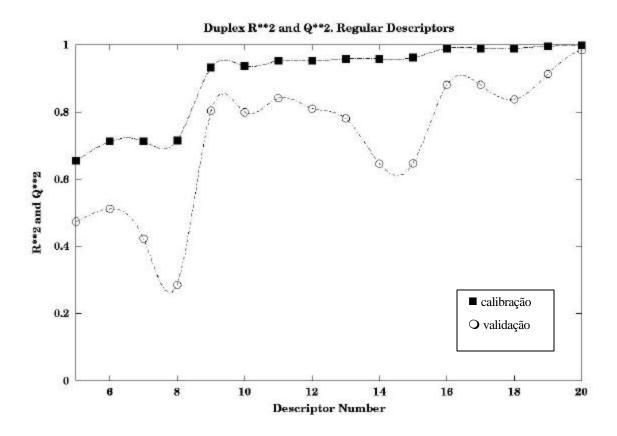
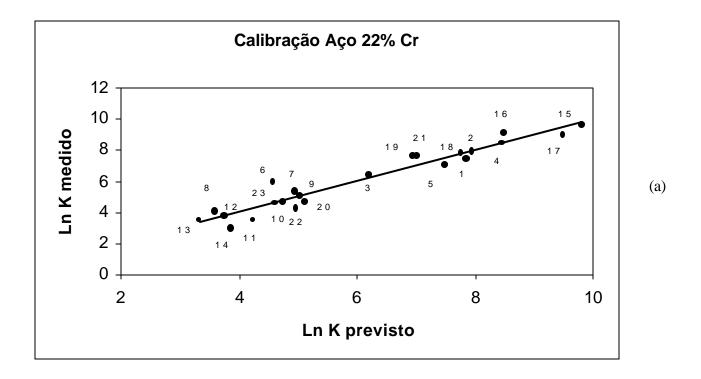


Figura 31: Variação de R^2 e Q^2 durante o processo de eliminação dos descritores para o aço 22% Cr.

O modelo obtido apresenta valor de $R^2=0.932$ para a etapa de calibração, e $Q^2=0.804$ para a etapa de validação. Verifica-se na figura 32 os resultados da calibração e validação deste modelo.

Uma análise no gráfico de validação (figura 32 (b)) permite verificar que dentre os compostos acetilênicos, os de número 19 e 21 apresentam valores de lnK previstos sub estimados pelo modelo de regressão obtido, enquanto os compostos 22 e 23 apresentam valores super estimados. Dentre as aminas destacam-se os compostos 5 e 6, com valores,

respectivamente, super e sub estimados para lnK. O composto 16, com lnK sub estimado, foi dos derivados da tiouréia aquele a apresentar a pior resultado na etapa de validação.



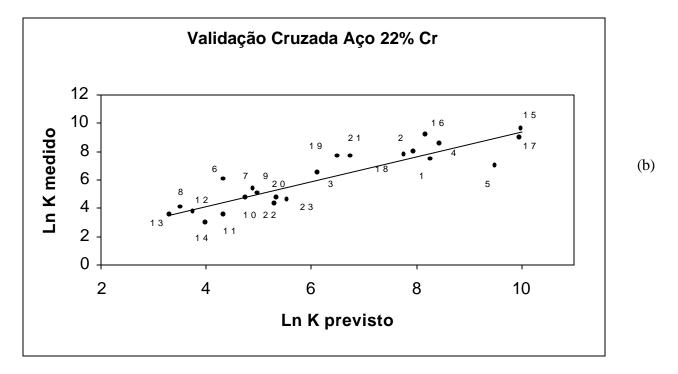


Figura 32: Gráficos de calibração (a) e validação cruzada (b) para o aço 22% Cr.

CAPÍTULO 5

DISCUSSÃO

A partir dos ensaios de perda de massa (tabela 10), é possível atestar a característica altamente agressiva do meio corrosivo empregado, sendo este composto por uma solução de HCl 15% p/v (4,10 mol/L), a temperatura de 60°C. Os três aços analisados apresentam altos valores de taxas de corrosão para os ensaios em branco, sendo o aço inoxidável 22% Cr (austeno-ferrítico) o material com a maior taxa de corrosão, 11644 mpy, seguido pelo aço inoxidável super 13% Cr (martensítico), cuja taxa de corrosão é de 7035 mpy. O aço carbono (martensítico) apresenta a menor taxa de corrosão, no valor de 4800 mpy.

Dos 23 compostos orgânicos testados como inibidores de corrosão, somente os três derivados da tiouréia (1,3-dimetil tiouréia, 1,3-dietil tiouréia e 1,3-dibutil tiouréia), proporcionam taxas de corrosão para o aço 22% Cr dentro da faixa considerada aceita para as condições operacionais, no valor de até 200 mpy. Para o aço super 13% Cr, duas aminas (tri-butilamina e anilina) e um derivado da tiouréia (1,3-dibutil tiouréia) revelam-se eficientes em sua proteção. Já para o aço carbono, duas aminas (tri-butilamina e anilina) e quatro álcoois acetilênicos (2-propino-1-ol, 2-butino-1-ol, 3-butino-1-ol e 2-pentino-1-ol) levam a valores aceitáveis de taxas de corrosão.

Percebe-se, para os três aços testados, que entre as aminas que proporcionam as menores taxas de corrosão (tabela 10) encontram-se, de forma aleatória, aminas primárias de alto peso molecular (12 e 8 átomos de carbono), aminas primárias e secundárias com mais de um grupamento doador de elétrons (anilina e difenilamina), e aminas terciárias. Estas observações estão em concordância com diversos trabalhos encontrados na literatura, os quais sugerem que a eficiência das aminas como inibidores de corrosão em meio ácido, está relacionada a interação acido-base entre o átomo de nitrogênio e a superfície metálica

[25,26,27], e a uma interação entre os átomos de H (ligados ao N) com as regiões catódicas do metal [25]. Sendo assim, as aminas primárias que possuem maior quantidade de ligações N-H, adsorvem-se melhor que as aminas secundárias, e estas melhores que as terciárias. Decerto, quanto maior for a quantidade de grupamentos polares na estrutura do inibidor, mais propícia será sua interação com o metal possibilitando a formação de um filme estável e protetor sobre o mesmo. O peso molecular também interfere na eficiência das aminas [26], com as de maior peso possuindo maior eficiência, particularmente em baixa concentração. Compostos maiores podem recobrir uma maior quantidade da superfície metálica, contudo, compostos muito grandes ou muito ramificados podem apresentar redução em sua eficiência devido ao impedimento estérico entre as moléculas, fato que dificulta o processo de adsorção.

Comparando isoladamente cada classe de amina, percebe-se que no caso das aminas primárias, a anilina é o composto a apresentar melhor desempenho dentre os aços testados. Vale destacar dois aspectos que diferenciam a anilina das demais aminas primárias, e que podem ter contribuído para sua maior eficiência: (1) o fato de apresentar um segundo sítio de adsorção proveniente dos elétrons π do anel aromático, (2) possuir uma grande superfície plana interagindo com o metal, o que facilitaria o recobrimento da superfície metálica. Nas demais aminas primárias que possuem o grupamento NH₂ no átomo de carbono 1 (dodecilamina, n-octilamina, hexilamina, n-butilamina e propilamina), as de maior peso molecular apresentam maior eficiência. Já as aminas com o grupamento NH₂ no átomo de carbono 2 (isopropilamina e sec-butilamina) mostram-se menos eficiente que seus isômeros, respectivamente, propilamina e n-butilamina. Este fato parece estar associado a um impedimento estérico proveniente dos grupamentos CH₃ presentes na isopropilamina (figura 33) e sec-butilamina, que dificulta a interação entre o composto orgânico e a superfície metálica

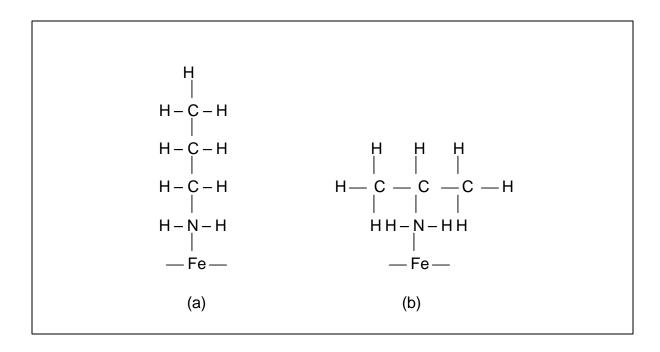


Figura 33: Impedimento estérico proveniente dos grupamentos CH₃ presentes na isopropilamina.

Dentre as aminas secundárias, a difenilamina foi a substância a proporcionar a menor taxa de corrosão, seguida pela dibutilamina, ciclohexilamina e dietilamina. A difenilamina possui o maior peso molecular entre as aminas secundárias, além de dois anéis aromáticos, o que a princípio poderia aumentar sua interação com a superfície metálica. Contudo, estes anéis não estão no mesmo plano (ângulo de 123 graus), de modo que somente um deles deve interagir com o metal, podendo haver impedimento estérico proveniente de segundo anel. Este fato explicaria a menor eficiência da difenilamina quando comparada a anilina. Nas demais aminas secundárias, a taxa de corrosão diminui mediante aumento no número de átomos de carbono, na sequência dietilamina, cicloexilamina e dibutilamina.

Somente duas aminas terciárias foram testadas, com a tributilamina, de maior peso molecular, proporcionando menores taxas de corrosão em relação a trietilamina.

Desta forma, a eficiência das aminas parece estar realmente relacionada a um balanço entre o número de grupamentos polares, seu peso molecular e ao fato de ser uma amina primária, secundária ou terciária.

No que se refere aos compostos acetilênicos, verifica-se que o 2-pentino-1-ol, 2-propino-1-ol (AP) e 3-butino-1-ol, apresentam valores próximos de taxa de corrosão para o aço carbono, com o primeiro sendo mais eficiente. O 2-butino -1-ol, também apresenta-se eficiente na proteção do aço carbono. Já o 2-butino-1,4-diol foi dos compostos acetilênico o único a não proporcionar taxa de corrosão dentro da faixa aceita. Para os aços inoxidáveis, nenhum dos compostos acetilênicos mostra-se eficiente. O AP foi o composto a proporcionar as menores taxas de corrosão, nos valores de 385,56 mpy e 331,41 mpy para, respectivamente, o aço super 13% Cr e o aço 22% Cr.

Trabalhos encontrados na literatura ressaltam a eficácia de compostos acetilênicos, principalmente o AP, como inibidores de corrosão para o aço carbono. Estudos indicam que a eficiência destes compostos está relacionada a sua adsorção (química) mediante a ligação entre os elétrons π do composto orgânico e os orbitais d do ferro, e a sua capacidade de formar um filme polimérico sobre a superfície metálica [30, 31, 33, 34]. As etapas que compõem o processo de polimerização dos compostos acetilênicos tornaram-se ponto de divergência entre os autores. FRIGNANI [33] verificou que em compostos acetilênicos que possuem estrutura CH≡CCH₂OH (tripla ligação no carbono 2), o aumento da cadeia carbônica acarreta uma elevação na eficiência dos compostos. O autor também comenta que a eficiência aumenta quando da presença do grupamento OH na posição α em relação a tripla ligação. Quanto aos aços inoxidáveis, AKSUT [32] verificou que o AP é eficiente na proteção do Fe e ligas de Fe-Cr que apresentam baixo teor de Cr.

Analisando os resultados de taxa de corrosão presentes na tabela 10, verifica-se que para os aços inoxidáveis os compostos que proporcionam as menores taxas de corrosão são o AP e o 3 butinol-1-ol, ou seja, substâncias que apresentam hidrogênio acetilênico (CH≡C-R) o que facilitaria o processo de polimerização. O 3 butino-1-ol, apesar de possuir cadeia carbônica maior que o AP, apresenta eficiência menor, muito provavelmente pelo

fato de não possuir o grupamento OH em posição α a tripla ligação. Seguindo a seqüência de aumento da taxa de corrosão, encontram-se o 2 pentino-1-ol e o 2 butino-1-ol, compostos que não apresentam hidrogênio acetilênico. Ambos possuem o grupamento OH em posição α, com o 2 pentino-1-ol de maior cadeia carbônica sendo o mais eficiente dos dois. Poderia-se propor que estes compostos acarretam redução na taxa de corrosão por primeiramente possuírem a tripla ligação (responsável pelo processo de adsorção), seguido da existência de hidrogênio acetilênico, do aumento da cadeia carbônica, e da presença do grupamento OH na posição α (fatores relacionados a polimerização).

Já para o aço carbono, não é possível identificar qualquer relação entre eficiência/ massa/ tripla ligação/ grupamento OH. Vale lembrar que os valores de taxa de corrosão são bem próximos para os três compostos de maior eficiência, com o AP continuando a proporcionar menor taxa de corrosão em relação ao 3 butino-1-ol, sendo contudo menos eficiente que o 2 pentino-1-ol.

Pelo observado nos três aços pode-se argumentar que, ou a etapa de polimerização independe da necessidade do composto possuir a estrutura CH=CCH2OH (necessária caso a polimerização ocorra com desidratação do composto orgânico), ou a eficiência do composto reside em um balanço entre adsorção/polimerização. AKSUT [32], por exemplo, considera que a etapa de adsorção é mais importante que a de polimerização no processo de inibição dos compostos acetilênicos. Admitindo que a interação metal-inibidor é do tipo ácido-base, essa seria mais favorecida quando ocorre-se entre a nuvem π da tripla ligação e átomos do ferro, visto que os átomos de cromo são ácidos mais moles que os de ferro. Desta forma, no aço carbono a adsorção seria favorecida em relação aos aços inoxidáveis, sendo mais importante que o processo de polimerização. ARAMAKI e FUJIOKA [34] concluíram que os compostos acetilênicos possuem grande facilidade de polimerização em meio ácido, pois este processo pode ocorrer simultaneamente de três formas distintas: (1) via polimerização do AP, (2) via polimerização do álcool alílico proveniente da redução do AP e (3) via desidratação do álcool alílico. Por este motivo o processo de polimerização constitui-se em uma etapa rápida, via mecanismos diferentes que contemplam compostos acetilênicos com estruturas distintas, dando a etapa de adsorção maior peso na eficiência dos compostos acetilênico. Este fato pode explicar os valores de taxa de corrosão obtidos para o aço carbono e aços inoxidáveis. Os ensaios realizados nesta pesquisa não permitem o avanço desta discussão, ficando clara a necessidade de mais estudo acerca da natureza do filme protetor formado.

Os três derivados da tiouréia apresentam-se eficientes na proteção do aço 22% Cr, com a 1,3-dibutil tiouréia (DB), proporcionando a menor taxa de corrosão seguida pela 1,3-dimetil tiouréia e 1,3-dietil tiouréia. Somente a DB levou a taxa de corrosão com valores aceitos para o aço super 13% Cr, sendo que nenhum dos compostos mostrou-se eficiente na proteção do aço carbono, muito embora a DB tenha proporcionado taxa de corrosão (215,65 mpy) próxima do valor limite de 200 mpy. A tiouréia não revelou eficiência aceitável na proteção dos três aços.

Segundo DONNELLY [37], o sítio de adsorção nos compostos derivados da tiouréia é o átomo de enxofre, que por ser uma base mole interage bem com átomos de ferro (ácido mole). Sendo assim, pode-se argumentar que pelo fato do Cr ser um ácido mais mole que o ferro, a interação S-Cr seria mais propícia do que a interação S-Fe. Desta forma, a medida que a concentração de cromo aumenta nos aços inoxidáveis, um número maior de interações mais fortes entre S-Cr são formadas, favorecendo o desenvolvimento de um filme protetor mais estável nestes aços. Esta maior estabilidade pode ser verificada quando da análise dos valores de ΔG_{ads} obtidos para o processo de adsorção da DB. A adsorção da DB sobre o aço 22% Cr apresentou o mais baixo valor de ΔG_{ads} (–32,35 KJ/mol), sendo portando o processo termodinamicamente mais estável, seguido pelo aço super 13% Cr com ΔG_{ads} de –30,11 KJ/mol, e aço carbono com ΔG_{ads} de -24,91 kJ/mol.

Outro fator que interfere na eficiência dos derivados da tiouréia é seu peso molecular. Verifica-se que o aumento da cadeia carbônica acarreta a redução nas taxas de corrosão dos aços, principalmente no aço carbono onde o processo de adsorção parece ser menos intenso.

Os ensaios de polarização realizados na ausência dos inibidores (branco) revelam um comportamento similar entre os aços inoxidáveis, que apresentam correntes anódicas e catódicas com valores próximos. Já o aço carbono, em comparação aos aços inoxidáveis, possui maiores valores de corrente anódica, e menores valores de corrente catódica. Quando a AN, TB, AP e DB são adicionados ao meio corrosivo, verifica-se uma redução nos valores das correntes anódicas frente ao branco. Apesar de proporcionarem uma redução na velocidade dos processos corrosivos, estes compostos não impedem a dissolução ativa dos três aços. As curvas catódicas também são afetadas pela presença dos inibidores, com grande redução nos valores destas correntes em relação aos ensaios em branco, principalmente quando a TB e o AP são adicionados ao meio corrosivo, sugerindo a inibição no processo de redução de hidrogênio nas regiões catódicas.

Não é possível observar uma correlação entre as informações cinéticas provenientes dos ensaios de polarização, com aquelas provenientes dos ensaios de perda de massa. O aço carbono, por exemplo, é o metal que possui a menor taxa de corrosão no ensaio em branco, segundo os ensaios de perda de massa. Contudo, a curva de polarização anódica destes aço é a que apresenta os maiores valores de corrente no branco, quando comparada as curvas dos aços inoxidáveis. O mesmo se aplica as curvas traçadas na presença dos inibidores testados, onde não se observa qualquer relação entre os resultados provenientes das duas metodologias. Vale recordar que os ensaios eletroquímicos são de difícil realização, pois envolvem aquecimento, meio altamente corrosivo e potencial de difícil estabilização, que contribuem para dar a estes resultados certa margem de erro. De certa forma, este fato corrobora a escolha de se realizar uma análise qualitativa, e não quantitativa dos ensaios de polarização.

Nos aços inoxidáveis, a presença da anilina acarreta redução nas correntes catódicas frente ao branco. No que se refere as curvas anódicas, ocorre maior redução no valor da corrente no aço super 13% Cr, em comparação ao aço 22% Cr. Já a presença da TB proporciona redução, tanto na corrente anódica quanto na catódica para os aços super 13% Cr e 22% Cr. Para o aço carbono a adição da AN e TB acarreta um maior efeito na diminuição na corrente anódica em relação catódica. Observa-se que a curva de polarização

catódica do aço carbono sofre maior deslocamento quando da presença da AN. O comportamento das curvas catódicas e anódicas pode ser interpretado a partir das interações existentes entre metal/inibidor. Primeiramente pode-se argumentar que o átomo de N presente nas aminas, e que atua como base de Lewis, interage mais favoravelmente com átomos de Fe (ácido de Lewis), uma vez que este é um ácido mais duro que o átomo de cromo. Desta forma, o processo de adsorção das aminas seria mais favorecido no aço carbono, seguido pelo aço super 13% Cr e aço 22% Cr. A formação de um filme de adsorção mais estável sobre o aço super 13% Cr quando da presença da AN e TB justifica os menores valores obtidos para as correntes anódicas, em comparação aqueles obtidos para o aço 22% Cr, assim como o fato das aminas serem mais eficientes na proteção do primeiro.

KOBAYASHI e ISHII [25], chamam atenção para o fato de que o átomo de hidrogênio do grupamento N-H pode adsorver-se nas regiões catódicas do metal, minimizando a ocorrência das reações catódicas. Verifica-se que as correntes catódicas dos aços inoxidáveis possuem valores próximos, e sofrem grande redução com a presença da anilina, que possui o grupamento NH₂. Muito provavelmente esta redução é proveniente da interação proposta por KOBAYASHI e ISHII. Já quando a TB é adicionada, a redução no valor das correntes catódicas é menor, visto ser esta uma amina terciária. Este processo também é observado no aço carbono.

Os resultados estão em concordância com as observações realizadas por KHALED [28], que verificou que orto derivados da anilina reduzem tanto as correntes anódicas quanto as catódicas, quando da proteção do aço carbono.

Os aços inoxidáveis possuem comportamentos semelhantes quando da adição do AP, ocorrendo grande redução nos valores das correntes catódicas frente ao branco. Este efeito também foi verificado para o aço carbono, muito embora neste caso a redução da corrente catódica seja, neste caso, menos intensa. A redução nos valores de corrente catódica pode ser explicado pela polimerização do AP, processo que ocorre com consumo de cátions hidrogênio. LENDVAY-GYORIK [31] observaram que a polarização catódica

promove o crescimento do filme inibidor, iniciando a polimerização e/ou saturação da tripla ligação.

Grande redução nos valores das correntes anódicas, frente ao branco, são observadas nos aços inoxidáveis quando a DB é adiciona ao meio corrosivo. As correntes catódicas também apresentam grande redução, sendo este efeito mais proeminente no aço 22% Cr. Este fato explica a menor taxa de corrosão obtida para o aço 22% Cr em relação ao aço super 13% Cr. O aço carbono também apresenta redução de corrente frente ao branco, sendo a redução da corrente catódica maior que a anódica.

Os diagramas de Nyquist traçados para os três aços na presença dos compostos orgânicos indicam que ocorre aumento nos valores estimados para a resistência a transferência de carga, quando comparados aos valores obtidos para os ensaios em branco, revelando redução no processo corrosivo. Os resultados, contudo, não permitem uma precisa identificação do aço que apresenta melhor resposta ao meio inibidor testado.

Em contraste com os ensaio em branco, os diagramas de Nyquist para o aço carbono não apresentam a formação de arco indutivo quando do uso da AN, AP e DB. Em todas as temperaturas de teste, a presença destes três compostos origina somente a formação de arco capacitivo, sendo observada uma tendência a formação de um segundo arco capacitivo, fato que sugere a ocorrência de mudança no mecanismo de inibição, estando o segundo arco capacitivo associado ao processo de adsorção do inibidor. A dispersão de dados a baixa freqüência limitou a faixa de freqüência analisada durante os ensaios, não permitindo a confirmação da formação deste segundo arco capacitivo. Vale mencionar que OLIVEIRA [40] também identificou uma tendência a formação de um segundo arco capacitivo ao analisar a eficiência da mistura 1,8% p/v de AP + 0,2% p/v de DB + 0,6% p/v de FM como inibidora de corrosão para o aço carbono API P110 na presença de HCl 15% p/v a temperatura de 40°C, sendo esta mistura considerada eficiente no que se refere ao potencial inibidor.

Para os aços inoxidáveis, assim como no branco, os diagramas de impedância revelam a formação de arco capacitivo e indutivo. Mudanças químicas que restringem a dupla camada elétrica ou mudanças no equilíbrio de adsorção podem estar relacionadas a formação destes arcos indutivos. Vale chamar a atenção para o fato de que a presença da DB também parece levar a uma tendência a formação de um segundo arco capacitivo para o para o aço 22% Cr, a temperatura de 60 e 80°C, sugerindo a formação de um filme de adsorção.

Nas temperaturas mais altas verifica-se uma diminuição nos arcos capacitivos dos três aços e, conseqüentemente, um decréscimo nos valores de resistência a transferência de carga. Este fato indica um processo de dissolução mais intenso dos materiais estudados, com menor eficiência dos compostos testados em temperaturas mais altas.

Os altos valores identificados para os coeficientes de determinação (R²) obtidos a partir dos gráficos das quatro isotermas de adsorção testadas servem como um indicativo acerca da complexidade do processo de adsorção, levando a suposição de que o mesmo não é convenientemente bem descrito por somente uma das isotermas testadas. Este fato tornase evidente quando observa-se que isotermas com premissas distintas, como por exemplo as isotermas de Langmuir e Temkin, apresentam para um mesmo aço valores de coeficiente de determinação idênticos ou próximos. Em muitos casos a diferença entre os valores de R² encontra-se dentro da margem de erro experimental. Nestes casos um estudo mais aprofundado deve ser realizado, envolvendo uma amostragem maior de dados e o emprego de variação de temperatura.

Todos os processos de adsorção apresentam energia livre de adsorção (ΔG_{ads}) com valores negativos, fato este que indica um processo espontâneo. Os valores obtidos situamse na faixa entre -20 kJ/mol e -40 kJ/mol, considerado limítrofe [19,30] entre um processo de adsorção física e um processo de adsorção química. KHALED [28] E BILGIÇ [30] concluíram em seus respectivos trabalhos sobre aminas e derivados acetilênicos, que os processos de adsorção são de natureza química. Já DAMBORENEA [27] identificou que o

processo de adsorção das aminas é químico, sendo precedido por um processo de adsorção físico em baixa concentração do composto orgânico.

Uma correlação direta entre ΔG_{ads} e eficiência do inibidor não pôde ser identificada mediante a pequena diferença entre os valores de ΔG_{ads} obtidos para os três aços na presença dos inibidores. Somente quando da presença da DB verifica-se uma relação entre os valores de energia livre e as taxas de corrosão (eficiência) obtidas, sendo este fato já mencionado em parágrafos anteriores. DAMBORENEA et al. [27] argumentam que para a adsorção do inibidor é necessário a retirada de moléculas de água da superfície metálica. Uma vez que este processo absorve energia, quanto maior for o número de moléculas de água a serem retiradas da superfície metálica, mais difícil será a adsorção do inibidor. Comparando o número de moléculas de água retiradas da superfície metálica durante o processo de adsorção, obtido a partir da isoterma de Flory-Huggins, com os valores das eficiências dos inibidores testados (tabela 10), não é possível identificar qualquer relação entre estes dois parâmetros.

Trabalhos teóricos encontrados na literatura apresentam estudos correlacionando a eficiência de inibidores de corrosão à descritores teóricos, como por exemplo, a energia de ionização (energia de HOMO), densidade eletrônica, energia de LUMO e a diferença de energia entre HOMO e LUMO. O presente trabalho inclui o emprego de novos descritores, visando melhor correlacionar propriedades eletrônicas dos sistemas, além da inclusão de parâmetros estruturais dos compostos testados. Analisando os resultados finais de QSPR, verifica-se que os novos descritores encontram-se dentre aqueles de maior contribuição nos modelos de regressão obtidos, fato que ratifica a importância dos descritores quânticos e estruturais propostos.

Merece ainda destaque os elevados valores obtidos para os coeficientes das etapas de calibração (R²) e validação (Q²) durante as análises de regressão desenvolvidas nos três aços. Este fato permite a realização de três observações fundamentais para o desenvolvimento da pesquisa:

- (1) é viável a obtenção de ótima correlação entre a eficiência de inibição para um conjunto variado de compostos orgânicos sobre um aço específico;
- (2) a metodologia empregada na análise multivariada mostrou-se apropriada, com a equação final do OLS apresentando bons resultados, além de uma acurada seleção de descritores no modelo final de regressão,
 - (3) lnK apresentou-se como uma boa escolha para função resposta.

A equação de regressão obtida para cada aço analisado, permite um cálculo confiável para a função resposta (lnK) de um determinado composto orgânico, com estrutura próxima do grupo empregado na calibração. Assim, na equação OLS, se o produto do coeficiente de regressão pelo valor do descritor auto-escalonado e centrado na média for positivo, um aumento neste descritor leva a um aumento no valor da função resposta e, conseqüentemente, na eficiência. Já quando o produto possui valor negativo, um aumento no descritor contribui para a diminuição da função resposta. De modo a organizar a discussão, os descritores cujos aumentos acarretam aumento na inibição serão classificados como descritores do grupo 1, enquanto os demais serão classificados como descritores do grupo 2.

O calculo QSPR para o aço carbono apresenta R² = 0,966 e Q² = 0,834. Dentre os dez descritores moleculares de maior contribuição ao modelo de regressão, quando da análise QSPR para o aço carbono (equação 13), somente três proporcionam otimização na função resposta mediante seu aumento. São eles: diferença de energia entre LUMO e HOMO (DIF), dipolo (DP) e a massa (M). Sendo assim, quanto maior for o valor de DIF, M e DP, maior eficiência terá o composto orgânico na proteção do aço carbono nas condições experimentais realizadas. A tabela 37 apresenta os descritores com seus respectivos coeficientes de regressão.

A diferença de potencial (DIF) é o descritor que apresenta o maior coeficiente de regressão (+1346,34). Uma análise na tabela 31 permite visualizar que dentre os 23

compostos orgânicos, a tiouréia e seus derivados (além da anilina e difenilamina) estão dentre aqueles que apresentam os menores valores de DIF. Sabendo que o aço carbono apresenta como inibidores eficientes em sua proteção somente aminas e álcoois acetilênicos, compreende-se os altos valores verificados para o citado coeficiente.

Tabela 37: Descritores utilizados nas equações de regressão para os aços carbono, super 13% Cr e 22% Cr, e seus respectivos coeficientes de regressão.

Aço carbono		Aço super 13% Cr		Aço 22% Cr	
Descritor	Coeficiente de regressão	Descritor	Coeficiente de regressão	Descritor	Coeficiente de regressão
DIF	+1346,340	P	-7,644	DP	-3,906
EL	-999,710	V	+7,455	NCS	+3,697
ЕН	+562,600	C2	-7,217	EH	-2,597
NCS	-2,150	NCS	+7,121	EL	-2,376
M	+2,095	С	+6,745	NOH	-2,229
DP	+1,343	C12	2,267	C2	-1,099
P	-1,331	EH	-2,174	С	+1,071
C	+0,710	NOH	-1,869	NB	-1,019
NB	-0,620	A2	-1,806	M	+0,643
A1	-0,288	DP	-1,174		
		A1	-1,153		
		NCR	-1,085		
		C1	-1,061		
		C13	+0,939		
		N	-0,932		

Já um aumento na energia de LUMO (EL), energia de HOMO (EH), carga do grupamento polar (C), polarizabilidade (P), número de ligações N-S (NCS), número de anéis benzênicos (NB), e no número de aminas primárias (A1), contribui para a redução da função resposta e, conseqüentemente, a eficiência do composto.

Trabalhos encontrados na literatura envolvendo análise univariada [47, 48, 49, 50], apontam a EL e EH como descritores cujos aumentos contribuem para o aumento na eficiência do composto orgânico. No presente trabalho, verifica-se que o aumento destes descritores acarreta uma redução no valor de lnK e, conseqüentemente, na eficiência dos inibidores. Este comportamento pode ser explicado pelo valor do sinal do coeficiente de regressão, negativo para EL e positivo para EH, que tornam o produto do descritor pelo coeficiente negativo, de modo que um aumento no descritor diminuirá o valor da função resposta. Isto não significa que estes descritores não estejam contribuindo para o aumento da eficiência dos inibidores, haja visto que o descritor DIF (presente no primeiro grupo) é formado pela diferença de energia de ambos.

Observando os valores da carga total do grupamento polar (C), tabela 31, verifica-se que a tiouréia e derivados apresentam maior carga negativa em relação as aminas e álcoois acetilênicos. Os compostos parecem apresentar melhor eficiência quando possuem valores mais baixos para o descritor C, fato que justificaria a tendência ao não aumento no valor do mesmo. A diferença de comportamento entre a tiouréia e derivados, frente aos demais compostos orgânicos, é ainda mais evidente ao verificar-se a presença do descritor NCS entre aqueles cujo aumento acarreta redução na eficiência.

Um fato intrigante é a presença do descritor A1 dentro deste segundo grupo. Como visto nos resultados de perda de massa, a presença de aminas primárias parece ser favorável ao processo de inibição, de modo que esperaria-se que o aumento no número de grupamentos NH₂ aumentasse a eficiência, fato não verificado na análise QSPR.

O calculo QSPR para o aço super 13% Cr apresenta $R^2 = 0.979$ e $Q^2 = 0.786$. Verifica-se ter sido este sistema o mais difícil de modelar, uma vez que apresenta a equação de regressão com o maior número de descritores, além de exibir a maior diferença entre os valores de R^2 e Q^2 , quando comparado aos demais aços. Na análise de regressão (equação 14), foram identificados quinze descritores moleculares contribuindo para o modelo final. Observa-se que a elevação no valor de seis descritores acarreta um aumento na eficiência dos compostos orgânicos. São des: o volume (V), a energia de HOMO (EH), a carga do sítio 1 (C1), a carga do sítio 2 (C2), a carga entre os átomos 1 e 2 (C12) e o número de ligações C-S (NCS).

Entre os compostos que apresentam, experimentalmente, os melhores valores de eficiência na proteção do aço super 13% Cr, estão a TB e a DB, compostos que possuem os maiores volume, de modo que a inclusão deste descritor, e com alto coeficiente de regressão, é fato coerente e esperado. Os descritores de carga estão relacionados aos valores de carga nos átomos (C1), em par de átomos (C12), e na soma da carga total do grupamento polar que contempla a presença do anel aromático (C2). Pode-se supor que estas cargas contribuem para descrever o processo de adsorção das aminas sobre a superfície metálica, visto que envolvem descritores de carga sobre o átomo de nitrogênio e sobre o anel aromático (anilina), assim como o processo de adsorção dos derivados da tiouréia, por envolver descritor de carga do grupamento C=S. Um aumento nas cargas facilita o processo de adsorção, aumentando a eficiência.

Deve-se chamar a atenção para a presença do descritor NCS neste primeiro grupo. Percebe-se que a presença do grupamento C=S e, conseqüentemente, sua interação com a superfície metálica acarreta grande aumento na função resposta, haja visto o alto valor encontrado para o coeficiente de regressão deste descritor (7,121).

Um aumento na polarizabilidade (P), carga total do grupamento polar (C), número de ligações O-H (NOH), número de aminas secundárias (A2), dipolo (DP), número de aminas primárias (A1), número de carbono por ramo (NCR), carga entre os átomos 1 e 3 (C13) e número de mols (N), contribui para a redução na função resposta e eficiência dos compostos orgânicos.

A presença do descritor NOH neste segundo grupo, característico da família dos álcoois acetilênicos, cujo aumento contribui para redução da eficiência, poderia ser explicada tendo em vista os baixos valores de eficiência apresentados por estes compostos na proteção do aço super 13% Cr.

O calculo QSPR para o aço 22% Cr apresenta $R^2 = 0.932$ e $Q^2 = 0.804$. A equação de regressão apresenta 9 descritores moleculares (equação 15), dos quais a massa (M), a energia de HOMO (EH), a carga do sítio 2 (C2), e o número de ligações C-S (NCS) acarretam otimização na eficiência dos inibidores mediante seus aumentos.

Dentre os quatro descritores presentes neste primeiro grupo, percebe-se que NCS, EH e C2 também estão entre os descritores relacionados no primeiro grupo analisado para o aço super 13% Cr. Como mencionado anteriormente, trabalhos encontrados na literatura destacam a importância da energia de HOMO na eficiência dos inibidores de adsorção para o aço carbono. È interessante verificar que o aumento deste descritor também influencia na eficiência dos inibidores para os aços inoxidáveis 22% Cr e super 13% Cr.

Vale recordar que o descritor NCS aparece relacionado no segundo grupo para os descritores do aço carbono e, aliada a discussão da análise dos resultados de perda de massa realizada em parágrafos anteriores, pode-se verificar a importância da relação átomo de enxofre/ presença de Cr na liga metálica/ desempenho dos inibidores.

Já a elevação no valor do dipolo (DP), da energia de LUMO (EL), da carga do grupamento polar (C), do número de anéis benzênicos (NB) e do número de ligações O·H (NOH), acarretam redução na eficiência dos compostos orgânicos.

Analisando os descritores presentes nas equações de regressão dos metais (tabela 36), verifica-se que não há um descritor que pertença ao grupo um e que seja comum aos três aços. Considerando-se o fato de que a massa e o volume são descritores correlacionados, pode-se argumentar que o tamanho do composto é de fato o critério relevante, ora sendo expresso a partir do descritor massa (como no caso dos aços carbono e

22% Cr), ora sendo expresso a partir do descritor volume (para o aço super 13% Cr). Dentre os descritores classificados no grupo dois, verifica-se a carga do grupamento polar (C) como sendo comum aos três os aços. Isto leva a crer que a eficiência dos inibidores aumenta quando a carga elétrica está centrada em um ponto específico da molécula, átomo ou par de átomos, e não dispersa em um grupamento polar da molécula.

Já os aços inoxidáveis apresentam três descritores em comum no grupo 1 (EH, C2 e NCS), e dois descritores em comum no grupo 2 (DP e NOH), sugerindo que os mesmos possuem características de adsorção semelhantes, e distintas daquelas presentes no aço carbono. Este fato deve ser levado em consideração em trabalhos futuros, quando da tentativa de se propor um modelo de regressão mais abrangente que contemple simultaneamente os três metais. Outros descritores devem ser identificados de modo a introduzir no modelo informações que contemplem as características dos aços e as diferenças que possam existir nos processos de adsorção.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

A avaliação experimental e teórica dos 23 compostos orgânicos como potenciais inibidores de corrosão para os aços carbono, super 13% Cr, e 22% Cr, na presença de solução de HCl 15% p/v a 60°C, conduz as seguintes conclusões:

- a tributilamina, anilina, 2-propino-1-ol (álcool propargílico), 2-butino-1-ol, 3-butino-1-ol e 2-pentino-1-ol são eficientes na proteção do aço carbono, por proporcionarem nos ensaios de perda de massa taxa de corrosão abaixo de 200 mpy. A tributilamina, anilina e 1,3-dibutil tiouréia apresentam-se eficientes na proteção do aço super 13% Cr, enquanto que para o aço 22% Cr, são eficientes em sua proteção a 1,3-dimetil tiouréia, 1,3-dietil-tiouréia e 1,3-dibutil tiouréia;
- os ensaios de polarização anódica e catódica realizados para os três aços na presença da AN, TB, AP e DB, indicam que estes compostos proporcionam redução nos valores das correntes anódicas e catódicas frente ao branco, muito embora não impeçam o processo de dissolução ativa dos metais. Verifica-se que as correntes catódicas são mais afetadas pela presença dos inibidores, quando comparadas as correntes anódicas;
- a presença da AN, TB, AP e DB no meio corrosivo acarreta aumento nos valores estimados de resistência a transferência de carga (R_t), em relação ao branco, sugerindo redução no processo de dissolução do metal mediante adição dos inibidores. Já a elevação de temperatura proporciona redução nos valores de R_t, com conseqüente aumento na velocidade de dissolução dos metais;

- os ensaios eletroquímicos e os gráficos das isotermas sugerem que o efeito de inibição dos compostos testados se deve a formação de um filme de adsorção sobre a superfície metálica;
- o processo de adsorção do inibidor sobre a superfície metálica é espontâneo, apresentando valores de ΔG_{ads} negativos, situados no limiar entre os processos ditos de adsorção química ou física;
- os modelos de regressão obtidos durante o cálculo QSPR realizado para os três aços, apresentam altos valores para os coeficientes referentes as etapas de calibração (R²) e validação cruzada (Q²), indicando que as equações são capazes de reproduzir e prever o valor de lnK das famílias de compostos testados;
- dentre os descritores presentes nas equações obtidas nos três modelos, constatase um razoável número de descritores em comum para os aços super 13% Cr e 22% Cr, sugerindo que o mecanismo de adsorção seja diferenciado entre o aço carbono e os aço-liga.

CAPÍTULO 7

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Mediante as informações experimentais obtidas, no que se refere a eficiência dos 23 compostos orgânicos testados como inibidores de corrosão, as seguintes sugestões de trabalhos podem ser apresentadas:

- formular misturas envolvendo a participação da AN, TB, AP e DB, visando a obtenção de uma composição capaz de proporcionar taxas de corrosão simultaneamente aceitáveis nos três aços,
- analisar a composição do filme de adsorção formado, como por exemplo a partir
 de técnicas de XPS, efeito SERS ou espectroscopia RAMAN, de modo a
 identificar sua composição e melhor compreender o mecanismo de sua
 formação.

Em relação a etapa teórica, os modelos de regressão obtidos nas análise QSPR devem ser trabalhados e acrescidos de novos descritores, de modo a tornarem-se mais amplos. Sendo assim, sugere-se os seguintes trabalhos:

- acrescentar aos modelos descritores eletroquímicos relacionados a interface metal/inibidor, assim como descritores relacionados aos aços,
- Incluir nos modelos informações relativas ao uso de misturas dos compostos orgânicos testados.

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] "Corrosion costs and preventive strategies in the United States of America". In: http://www.NACE.org.
- [2] COELHO, J. F. P., "A nova ABRACO". In: http://www.abraco.org.br.
- [3] TELLES, P. C. S., *Materiais para equipamentos de processos* 6^a ed., Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2003.
- [4] GENTIN, V., *Corrosão*. 3ª ed. Rio de Janeiro, LTC-Livros Técnicos e Científicos S.A., 1996.
- [5] BREGMAN, J.I., Corrosion Inhibitor 2^a Ed., New York, The Macmillan Company, 1963.
- [6] PEREIRA, A. Z., MOTTA, E. P. da, "Novo método de divergência química para acidificação de arenitos de poços injetores". In: *Rio Oil & Gas Expo and Conference*, 2000.P1
- [7] FERNANDES, P. D., "Técnicas de estimulação: aumentando a produtividade de poços de petróleo". In: http://www/dep.fem.unicamp.br/boletim/BE17/artigo_Dore.htm.
- [8] WILLIAMS, B.B., GIDLEY, J. L., SCHECHTER, R. S. "Acid Types and The Chemistry of Their Reactions". In: *Society of Petroleum Engineers of AIME* (eds), *Acidizing Fundamentals*, chapter 3, New York, USA, 1979.

- [9] http://www.acd.ufrj.br/multimin.mmp/textos/cap8p/introd.htm
- [10] COSTA, A. K. S., JÓIA, C. J. B. M., "Seleção de inibidores de corrosão para operações de acidificação". In: *XXII Congresso Brasileiro de Corrosão*, Salvador, 2002.
- [11] JÓIA, C.J.B.M., BRITO, R.F., BARBOSA, B.C., MORAES, F.D.; PEREIRA, A.Z.I., MARQUES, L. C. C. "Performance of corrosion inhibitors for aciding jobs in horizontal wells completed with CRA Laboratory tests" *Corrosion 2001*, nº 1007, NACE, Houston, 2001.
- [12] COLPAERT, H., *Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns* 2ª Ed. São Paulo, Engenheiro Edgard Blücher, 1965.
- [13] PANOSSIAN, Z, *Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*. Vol. 2. 1ª ed. São Paulo, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993.
- [14] SOUZA, S. A. de, *Composição Química dos Aços*. 1ª ed. São Paulo, Editora Edgard Blücher LTDA, 2001.
- [15] FONTANA, M. G., GREENE, N. D., *Corrosion Engineering*. New York, Mc Graw-Hill, 1967.
- [16] SHREIR, L. L., Corrosion. Vol. 2, New York, John Wiley & Sons, 1963.
- [17] SILVA, Paulo Furtado da, *Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálica*. Imprensa Universitária da UFMG, Belo Horizonte 1981.
- [18] WEST, J. M., *Electrodeposition and Corrosion Processes*. The Camelot Press LTD, 1965.

- [19] ATKINS, P.W., *Físico-Química* Vol. 3, 6ª ed., Rio de Janeiro, LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1999.
- [20] THOMAS, J.G.H. "Some New Aspects in Corrosion Inhibition". In: 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors v.2, Ferrara, pp. 453-470, 1980.
- [21] TRABANELLI, G., CARASSITI, V. "Mechanism and Phenomelogy of Organic Inhibitors" In: FONTANA, G.M., ATAEHLE, W.R. *Advances in Corrosion Science and Technology* v.1, Plenum Press, New York, 1970.
- [22] HACKERMAN, N., ANNAND, R.R., HURD, R.M. "The Basis for an Adsorption Theory on Organic Inhibitors" *Journal Eletrochemical Society*, 1965.
- [23] LOSEV, V.V., DOKL, A., Nauk SSSR, 88 (3), 499, 1953 In: ROZENFELD, I. L., *Corrosion inhibitors*. New York, MacGraw Hill INC., pp 110, 1981.
- [24] SCHMITT, G., "Inhibition in acid media" In: *A working party report on corrosion inhibitors*, European Federation of Corrosion Publications no 11, chapter 5, Published for The European Federation of Corrosion by The Institute of Materials.
- [25] KOBAYASHI, K., ISHII, K. "Inhibition Effect of Amines on Hydrogen Penetration Of Iron in 2N HydrochloricAcid". In: 5th European Symposium on Corrosion Inhibitors v.2, Ferrara, pp. 489-500, 1980.
- [26] LI, P., TAN, T.C., LEE, J.Y. "Grey Relational Analysis of Amine Inhibition of Mild Steel Corrosion in Acids", *Corrosion v.* 53, n. 3, pp. 186-194, 1997.
- [27] DAMBORENEA, J. de, BASTIDAS, J.M., VÁZQUEZ, A.J. "Adsorption and inhibitive properties of four primary aliphatic amines on mild steel in 2 M hydrochloric acid", *Electrochimica Acta* v.42, n, 3, pp. 455-459, 1997.

- [28] KHALED, K. F., HACKERMAN, N. "Investigation of the inhibitive effect of orthosubstituted anilines on corrosion of iron in 1 M HCl solutions" *Electrochimica Acta* v. 48, pp. 2715-2723, 2003.
- [29] LUO, H., GUAN, Y. C., HAN, K. N. "Corrosion inhibition of mild steel by aniline and alkylamines in acid solutions" *Corrosion* v.. 54, n. 9, pp. 721-731, 1998.
- [30] BILGIÇ, S., SAHIN, M. "The Corrosion Inhibition of Austenitic Chromium-nickel Steel in H₂SO₄ by 2-butyn-1-ol" *Materials Chemistry and Physics* v.70, pp. 290-295, 2001.
- [31] LENDVAY-GYORIK, G., MÉSZÁROS, G., LENGYEL, B. "Electrochemical study of the binding of acetylenic compounds to iron surfaces" In: 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors V.2, Ferrara, pp 725-736, 2000.
- [32] AKSÜT, A. A., ÖNAL, A. N. "The effect of some organic compounds on the corrosion of pure Fe, pure Cr, and Fe-Cr alloys in acid solutions" *Corrosion Science* v.39, n. 4, pp. 761-774, 1997.
- [33] FRIGNANI, A., MONTICELLI, C., TRABANELLI, G. "The inhibition of iron acid coroosion by means of acetylenic iodo-alcohols". In: 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors V.2, Ferrara, pp 749-759, 2000.
- [34] ARAMAKI, K., FUJIOKA, E. "Spectroscopic investigations on the inhibition mechanism of propargyl alcohol for iron corrosion in hydrochloric acid at elevated temperatures" *Corrosion* v.53, n. 4, pp. 319-326, 1997.
- [35] SCHMITT, G., "Inhibition in acid media" *Corrosion Inhibitors*, nº 5, Europe Federatio of Corrosion by The Institute of Materials, 1994.

- [36] CHENG, X.L., MA, H.Y. CHEN, S.H., YU, R., CHEN, X., YAO, Z.M. "Corrosion of Stainless Steels in Acid Solutions with Organic Sulfur-containing Compounds" *Corrosion Science* v. 41, pp. 321-333, 1999.
- [37] DONNELLY, B., DOWNIE, T.C. GRZESKOWIAK, R. "A Study of the Properties of some Derivatives of Thiourea" *Corrosion Science* v. 14, pp.. 597-606, 1974.
- [38] GUEDES, I. C., AOKI, I. V. "Estudo da adsorção da N-feniltiouréia sobre aço carbono em meio de ácido sulfúrico 0,5M". In: *18º Congresso Brasileiro de Corrosão* v.1, Rio de Janeiro, pp. 205-215, 1995.
- [39] DOMINGOS, L. M. B., Contribuição ao estudo de inibidores de corrosão do aço AISI 1006 em solução de HCl contendo etanol similares aos fluidos de estimulação de poços de petróleo comportamento do álcool propargílico. Tese de Mestrado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1989.
- [40] OLIVEIRA, G. S. De, Avaliação de potenciais inibidores de corrosão de aços para operações de acidificação em poços de petróleo. Tese de Mestrado. COPPE/UFRJ, Rio de janeiro, 2002.
- [41] CLARL, T. A handbook of computational chemistry. A pratical guide to chemical structure and energy calculations New York, Wiley-Interscience, 1985.
- [41] BALLHAUSEN, C.J., GRAY, H.B., *Molecular Orbital Theory* New York, W. A. Benjamin, 1964.
- [43] MURREL, J.N., HARGET, A.J., Semi-empirical self consistent field molecular orbital theory of molecules London, Wiley-Interscience, 1972.
- [44] HEHRE, W.J., RANDOM, L., SCHLEYER, P.v.R., POPLE, J.A., *ab initio molecular orbital theory* New York, Wiley-Interscience, 1986.

- [45] STOYANOVA, A.E., PEYERIMHOFF, S.D. "On the relationship between corrosion inhibiting effect and molecular structure" *Electrochimica Acta* v. 47, pp. 1365-1371, 2002.
- [46] AWAD, M. K. "Semiempirical investigation of the inhibition efficiency of thiourea derivatives as corrosion inhibitors" *Journal of Eletroanalytical Chemistry*" v.567, n.2, pp. 219-225, 2004.
- [47] BOUAYED, M., RABAÂ, H., SRHIRI, A., SAILLARD, J.Y., BEN BACHIR, A., Le BEUZE, A. "Experimental and theoretical study of organic corrosion inhibitors on iron in acid medium" *Corrosion Science* v.41, pp. 501-517, 1999.
- [48] ÖGRETIR, C., MIHÇI, B., BEREKET, G., "Quantum chemical studies of some pyridine derivatives as corrosion inhibitors" *Journal of Molecular Structure* v.488, pp. 223-231, 1999.
- [49] BEREKET, G., HÜR, E., ÖGRETIR, C., "Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium". *Journal of Molecular Structure* v.578, pp. 79-88, 2002.
- [50] BENTISS, F., TRAISNEL, M., CHAIBI, N., MERNARI, B., VEZIN, H., LAGRENÈE, M. "2,5-bis(n-methoxyphenyl)-1,3,4-oxadiazoles used as corrosion inhibitors in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure" *Corrosion science* v. 44, pp. 2271-2289, 2002.
- [51] BENTISS, F., TRAISNEL, M., VERZIN, H., LAGRENÈE, M. "Linear resistance model of inhibition mechanism of steel in HCl by triazole ond oxadiazole derivatives: structure activity correlations" *Corrosion science* v. 45, pp. 371-380, 2003.
- [52] WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão* 1ª ed., Rio de Janeiro, Edusp, 2003.

- [53] POURBAIX, M. Lições de corrosão eletroquímica 3 ed., Bruxelas, CEBELCOR, 1987.
- [54] BRETT, A. M. O., BRETT, C. M. A., *Electroquímica*, *princípios*, *métodos e aplicações*. Oxford University Press, Coimbra, Livraria Almedina, 1996.
- [55] MATTO, O. R. "Caracterização dos processos de eletrodo com auxílio da técnica de impedância eletroquímica" In: 9º Seminário Nacional de Corrosão, pp. 1-21, 1982.
- [56] MARGARIT, I. C. P., Aplicação da técnica de impedância eletroquímica no estudo de tintas sob a forma de filmes e aplicações sobre aço-carbono. Tese de mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 1987.
- [57] BENTISS, F., LAGRENEE, M., TRAISNEL, M., HORNEZ, J. C. "The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by new triazole derivative" *Corrosion Science* v. 41, pp. 789-803, 1999.
- [58] POPOVA, A., CHRISTOV, M., RAICHEVA, S., SOKOLOVA, E. "Adsorption and inhibitive properties of benzimisazole derivatives in acid mild steel corrosion". *Corrosion Science*, v 46, pp 1333-1350, 2004.
- [59] BASTIDAS, J. M., PINILLA, P., CANO, E., POLO, J. L., MIGUEL, S. "Copper corrosion inhibition by triphenylmethane derivatives in sulphuric acid media" *Corrosion Science* v. 45, n. 2, pp. 427-449, 2003.
- [60] CHRISTOV, M., POPOVA, A. "Adsorption characteristics of corrosion inhibitors from corrosion rate measurements" *Corrosion Science* v. 46, n. 7, pp. 1613-1620, 2004.
- [61] STOLTZE, P. "Introduction to Chemisorption". In: http://www.aue.auc.dk/~stoltze/catal/book

- [62] TICIANELLI, E. A., GONZALEZ, E. R., *Eletroquímica*. 1ª ed., São Paulo, Edusp Editora da Universidade de São Paulo, 1998.
- [63] BAEZA, H., GUZMÁN, M., ORTEGA, P., VER,L. "Corrosion Inhibition of Copper in 0,5M Hydrochloric Acid by 1,3,4-Thiadiazole-2,5-Dithiol" *J. Chil. Chem. Soc.* V.48, n. 3, pp. 23-26, 2003.
- [64] ARAÚJO, M. T., Emprego de descritores moleculares mecânico-quânticos na determinação de correlações entre estrutura e atividade de compostos anti-tripanossômicos. Tese de Doutorado, IME, Rio de Janeiro, 1995.
- [65] FERREIRA, M. M. C. "Multivariate QSAR", *J.Braz. Chem. Soc.* v.13, n. 6, pp. 742-753, 2002.
- [66] FERREIRA, M. M. C., ANTUNES, A. M., MELGO, M. S., VOLPE, P. L. O. "Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial", *Química Nova* v. 22, n. 5, pp. 724-731, 1999.
- [67] FERREIRA, M. M. C., MONTANARI, C. A., GAUDIO, A. C. "Seleção de variáveis em QSAR", *Química Nova* v. 25, n. 3, pp. 439-448, 2002.
- [68] JOLLIFFE, I. T. Principal Component Analysis New York, Springer-Verlag, 1986.
- [69] NORMA ASTM G1-72: "Preparing, cleaning and evaluating corrosion test speciments".
- [70] MOPAC, QCPE program, Bloomington, IN, 1989
- [71] Pcmodel, Serena Software, http://www.serenasoft.com
- [72] UNSCRAMBLER 6.11, CAMO ASA, http://www.camo.com

- [73] PONDER, J. In:ftp//dasher.wustl.edu/pub/qsar
- [74] http://www.pesticideinfo.org/Detail_Chemical.jsp. Acessada em julho de 2004.
- [75] http://www.chemicalland21.com. Acessada em julho de 2004.
- [76] http://ntp-server.niehs.nih.gov/htdocs.Chem_Backgroun. Acessada em julho de 2004.
- [77] BENTES, F., TRAISNEL, M., LAGRENEE, M. "The substituted 1,3,4-oxadiazoles: a new class of corrosion inhibitors of mild steel in acidic media" *Corrosion Science* v. 42, n. 1, pp. 127-146, 2000.