

**ADRIANA CRISTINA GONÇALVES**

**Estudo das propriedades inibidoras de corrosão das imidazolinas oleica e  
quaternária e seu encapsulamento em partículas inertes**

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo

Área de Concentração: Engenharia  
Química

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dra. Idalina Vieira Aoki

São Paulo  
(2015)

**ADRIANA CRISTINA GONÇALVES**

**Estudo das propriedades inibidoras de corrosão das imidazolinas oleica e  
quaternária e seu encapsulamento em partículas inertes**

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo  
para obtenção do título de Mestre em  
Ciências

Orientador: Prof<sup>a</sup>. Dra. Idalina Vieira Aoki

São Paulo  
(2015)

**ADRIANA CRISTINA GONÇALVES**

**Estudo das propriedades inibidoras de corrosão das imidazolinas oleica e  
quaternária e seu encapsulamento em partículas inertes**

Dissertação apresentada à Escola  
Politécnica da Universidade de São Paulo  
para obtenção do título de Mestre em  
Ciências

Área de Concentração: Engenharia

Orientador: Idalina Vieira Aoki

São Paulo

(2015)

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 08 de maio de 2015

Assinatura do autor:

Adriana Cristina Gonçalves

Assinatura do orientador:

Idalmo V. S. G.

### Catlogação-na-publicação

Gonçalves, Adriana

Estudo das propriedades inibidoras de corrosão das imidazolinas oleica e quaternaria e seu encapsulamento em partículas inertes / A. Gonçalves -- versão corr. -- São Paulo, 2015.

132 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1.imidazolina oleica 2.imidazolina quaternaria 3.inibidor de corrosão 4.espectroscopia Raman I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Dedico este trabalho aos meus queridos pais e ao meu noivo

## **AGRADECIMENTOS**

À Professora Dra. Idalina Vieira Aoki, minha orientadora, pela paciência e seus conhecimentos repassados durante todo o desenvolvimento do trabalho. Muito obrigada.

À Prof. Dra. Silvia Maria Leite Agostinho por fazer parte dessa etapa e ter me ajudado na disciplina obrigatória.

Aos Professores Mauricio Marques da Silva e Hugo Vilca Melendez por iniciar minha vida acadêmica e pelo apoio.

À Tereza pelo seu carinho e cafezinhos, obrigada por tudo.

Aos meus colegas de Laboratório e em especial a Bruna, Rocio, Camila, Fernando e Alfredo.

Ao Tiago Sawzen por ter me auxiliado no inicio do meu mestrado.

Ao Klester dos Santos Souza por ter ajudado e realizado as análises de Raman

À Prof Dr. Marcia Laudelina Arruda Temperini por ter colaborado em dispor seu laboratório para as análises Raman.

Ao Fábio da Metler Toledo pela acessoria no equipamento do infravermelho

Ao pessoal administrativo a Elisete, Graça e Alexandre.

## RESUMO

Entre os inibidores de corrosão clássicos que já são utilizados na indústria do petróleo, foram estudadas a imidazolina oleica e a quaternária através de técnicas eletroquímicas, gravimétrica e analíticas, para avaliar a eficiência de inibição e como esses inibidores atuam em meio ácido. O meio agressivo foi uma solução de NaCl 3,5% em massa acidificada com ácido clorídrico até atingir um pH=2 com o objetivo de simular o ambiente de extração petrolífera. O substrato empregado foi o aço carbono 1020. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram: monitoramento do potencial de circuito aberto, medidas de resistência de polarização linear, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE ) e curvas de polarização.

Os valores das componentes real e imaginária de impedância indicam uma resistência maior aos processos de transferência de carga com o aumento da concentração dos inibidores e os Diagramas de Bode de ângulo de fase, revelaram a presença de uma camada de inibidor adsorvida sobre o metal com uma constante de tempo em altas frequências observada para a imidazolina oleica e quaternária. Para a imidazolina quaternária, verificou-se que só para tempos maiores de imersão é que o filme se adsorve de forma eficiente demonstrando uma cinética mais lenta de adsorção. Nos ensaios gravimétricos, os resultados de taxa de corrosão em  $\mu\text{m}/\text{ano}$  foram decrescentes com o tempo após período de imersão de 30 dias, para ambas as imidazolinias. O uso das técnicas analíticas foi necessário a fim de se compreender melhor o comportamento das imidazolinias sobre o aço no meio estudado. Os resultados da análise de íons férricos em solução, por emissão atômica, foram obtidos durante várias amostragens durante o período do ensaio de perda de massa, e foi possível verificar um processo de inibição da corrosão até doze dias de imersão do metal, depois disto ocorre um disparo na quantidade de ferro liberado em solução, sugerindo que pode estar ocorrendo uma degradação do inibidor após 12 dias de imersão. Para esclarecer esse ponto, análises por espectroscopia Raman dos produtos de fundo formados durante os ensaios de perda de massa indicaram que a degradação pode realmente estar ocorrendo. Foi confirmado, também por espectroscopia Raman sobre a superfície do aço após imersão prévia em solução contendo a imidazolina oleica, que há uma película adsorvida que protege o metal do meio agressivo. Técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para caracterizar os corpos de prova na ausência e presença do inibidor, depois dos ensaios eletroquímicos e foi possível caracterizar, através dessa técnica a maior eficiência inibidora do filme de imidazolina quaternária. Dois tipos de nanocontainers foram avaliados para o encapsulamento das duas imidazolinias estudadas: nanocontainers a base do argilomineral haloiista e sílica mesoporosa tipo SBA 15. Resultados de impedância eletroquímica mostraram a liberação dos inibidores de corrosão encapsulados com o tempo de imersão. Análise na região do infravermelho por sonda de fibra ótica foi utilizada para

comprovar química e qualitativamente a liberação do inibidor a partir dos nanorreservatórios, no meio agressivo.

Palavras-Chave: imidazolina oleica, imidazolina quaternária, inibidor de corrosão, técnicas eletroquímicas, espectroscopia Raman, emissão atômica.

#### ABSTRACT

Among the traditional corrosion inhibitors which are already used in Oil and Gas industry, it oleic and quaternary imidazolines have been studied with electrochemical, gravimetric and analytical techniques to assess the inhibition efficiency and the inhibiting action in acidic medium. The aggressive medium was a 3.5% w/w NaCl solution acidified with hydrochloric acid to pH = 2 in order to simulate oil extraction environment. The metallic substrate used was a mild carbon steel. The electrochemical techniques used were open circuit potential monitoring the, linear polarization measurements, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization curves.

The real and imaginary components values of impedance indicated greater resistance to charge transfer processes with increasing inhibitor concentration and phase angle Bode diagrams showed the presence of adsorbed inhibitor on the metal surface with a time constant at high frequencies observed for oleic and quaternary imidazolines. For quaternary imidazoline, it was found that only after long time of immersion the film adsorbs effectively, showing slower adsorption kinetics. In weight loss tests, the corrosion rate results decreased with time for both inhibitors. The use of analytical techniques helped to have a better understanding of both imidazolines behavior. The analysis of ferric ions in the solution by atomic emission were obtained for several electrolyte samples withdrawn during weight loss test period; it was possible to verify a efficient corrosion inhibition of carbon steel till twelve days of immersion and after that an increase on the iron release to the solution occurs, suggesting that it might be experiencing inhibitor degradation after twelve days of immersion. To clarify this point, Raman spectroscopy analysis of the sediment formed during the weight loss tests was performed and the results indicated that the degradation may actually be occurring. It was confirmed also by Raman spectroscopy analysis performed on steel surface after previous immersion in solution containing oleic imidazoline, which has adsorbed as a film which protects the metal against aggressive medium. Scanning electron microscopy was used to characterize the substrate surface morphology in the absence and presence of inhibitors after electrochemical tests. The technique has proven the presence of a persistent adsorbed quaternary imidazoline film. Two types of nanocontainers were evaluated: halloysite clay nanocontainers and SBA-15 mesoporous silica. Electrochemical evaluation of the release of the encapsulated corrosion inhibitors was proven. IR probe technique was used to confirm chemical and quantitatively the release of the encapsulated inhibitor in the electrolyte.

Keywords: oleic imidazoline, quaternary imidazoline, corrosion inhibitor, electrochemical techniques, Raman spectroscopy, atomic emission.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1</b> - Produção Siderurgica Brasileira .....	21
<b>Figura 2</b> - Produção Mundial de Aço Bruto .....	21
<b>Figura 3</b> -A Barreira na superfície catódica e B- Barreira na superfície anódica (Nathan, 1973) .....	25
<b>Figura 4</b> - a) Molécula da Imidazolina indicando a numeração dos átomos do anel imidazolínico, b) Imidazolina obtida pela hidrogenação do imidazol e a formação do cátion imidazolínico a partir do imidazol em meio ácido.....	26
<b>Figura 5</b> - Molécula da a) imidazolina oleica e b) quaternária, sendo R=cadeia alquil e R2=hidroxialquil .....	26
<b>Figura 6</b> - Representação das camadas existentes até a chegada no pré-sal.....	35
<b>Figura 7</b> - Corrosão em oleoduto causada pela “sour corrosion” .....	37
<b>Figura 8</b> - : (a) Célula eletroquímica típica de três eletrodos para uso em EIE: (1) eletrodo auxiliar, (2) eletrodo de referência e (3) eletrodo de trabalho; (b) diagrama esquemático de um circuito Randles superimposto à interface eletrodo/eletrólito; (c) diagrama de impedância (diagrama de Nyquist) referente ao circuito equivalente apresentado na figura; (d) diagrama de Bode correspondente ao diagrama de Nyquist apresentado .....	39
<b>Figura 9</b> - Circuito equivalente que representa uma célula simples .....	40
<b>Figura 10</b> - Circuito equivalente ajustado com os dados de impedância, a) sem inibidor e b) com inibidor.....	41
<b>Figura 11</b> - Ajustes dos dados de impedância no circuito equivalente a) sem inibidor b) com inibidor. ....	42
<b>Figura 12</b> - Circuito equivalente para o inibidor imidazolina quaternária .....	43
<b>Figura 13</b> - a) Modelo de circuito utilizado na interface aço-CO <sub>2</sub> envolvendo um produto intermediário adsorvido sem inibidor b) quando há inibidor de corrosão presente .....	44
<b>Figura 14</b> - Circuito equivalente utilizado para ajustar os dados na presença de imidazolina oleica..	45
<b>Figura 15</b> -Espectro Raman de CCl <sub>4</sub> . O número acima dos picos é o deslocamento Raman definido como a diferença de número de onda entre a radiação observada e a da fonte respectivamente, $\Delta\nu = \nu_s - \mu_0$ .....	46
<b>Figura 16</b> - Esquema geral do arranjo ótico de um microscópio Raman .....	48
<b>Figura 17</b> -Representação dos possíveis elementos químicos que podem ser detectados por ICP ...	51
<b>Figura 18</b> - a) Esquema do plasma ativo devido acoplamento de rádio frequência b) plasma .....	52
<b>Figura 19</b> - Esquema do funcionamento de equipamento de Método de espectrometria de emissão ótica atômica de plasma Indutivamente acoplado ICP-OES. ....	53
<b>Figura 20</b> - Representação esquemática do espectro eletromagnético (CANTOR e SCHIMMEL, 1980).. .....	55

<b>Figura 21</b> - Representações das vibrações a) vibrações de estiramento e b) deformações angulares.....	56
<b>Figura 22</b> - Microscopia eletrônica de cristais de caulinita.....	57
<b>Figura 23</b> - Cristais de haloisita.....	58
<b>Figura 24</b> - (a) Microscopia eletrônica de varredura e (b) Micrografia de transmissão de nanopartícula de sílica mesoporosa.....	62
<b>Figura 25</b> - Esquema da formação da estrutura inorgânica mesoporosa mediada por agente direcionador de estrutura: (A) formação de cristal líquido do surfactante e (B) caminho de auto-organização cooperativa. ....	63
<b>Figura 26</b> - Molécula do tetraetoxissilano (TEOS) .....	63
<b>Figura 27</b> - Equipamento utilizado da Metler Toledo para análise por sonda do infravermelho.....	73
<b>Figura 28</b> -Resultados de velocidade de corrosão para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% pH=2 na ausência e presença de diferentes concentrações do inibidor imidazolina oleica durante 33 dias de imersão a) sem xilol .....	76
<b>Figura 29</b> -Resultados de velocidade de corrosão para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% pH=2 na ausência e presença de diferentes concentrações do inibidor imidazolina oleica durante 33 dias de imersão com xilol.....	76
<b>Figura 30</b> - Corpo de prova a) sem imersão e b) depois do ensaio gravimétrico .....	77
<b>Figura 31</b> - Resultados do teor de ferro total liberado pelos corpos de prova de aço carbono imersos em meio de 3,5% NaCl pH=2 na ausência e presença de diferentes concentrações de inibidor imidazolina oleica durante 33 dias. ....	78
<b>Figura 32</b> - Eficiência versus tempo de imersão do aço carbono em meio de NaCl pH=2 para as concentrações de 20,50,100,200,600 e 1000 mg L <sup>-1</sup> de imidazolina oleica (OI).....	80
<b>Figura 33</b> - A )Espectro Raman da imidazolina oleica utilizada, em pasta. B) Mesmo que A mas em faixa de números de onda menores.C) Espectro da imidazolina na superfície no metal.....	80
<b>Figura 34</b> - Esquema das amostras do precipitado retiradas do ensaio de perda de massa e o espectro gerado a partir dessa amostra .....	83
<b>Figura 35</b> - Curvas de medidas de potencial de circuito aberto para o aço carbono em meio de 3,5% NaCl pH=2 para diferentes concentrações de inibidor imidazolina oleica.....	86
<b>Figura 36</b> - Diagramas de Nyquist e de Bode para o aço carbono em meio de 3,5% NaCl pH=2 para diferentes concentrações de inibidor imidazolina oleica.....	87
<b>Figura 37</b> - Circuito equivalente na a) ausência e b) presença de inibidor .....	88
<b>Figura 38</b> - Diagrama de Nyquist e de Bode para uma concentração de 1000 mg L <sup>-1</sup> .....	88
<b>Figura 39</b> - Tendência dos valores da capacitância e do resistência do filme adsorvido .....	90
<b>Figura 40</b> - Curvas de polarização para aço carbono estático em meio de NaCl 3,5% pH=2 para diferentes concentrações de inibidor imidazolina oleica.....	91

<b>Figura 41</b> - Resultados de velocidade de corrosão de aço em meio de NaCl 3,5% pH=2 para diferentes concentrações de imidazolina quaternária.....	93
<b>Figura 42</b> - Resultados do teor de ferro total liberado pelos corpos de prova de aço carbono imersos em meio de 3,5% NaCl pH=2 na ausência e presença de diferentes concentrações de inibidor imidazolina quaternária durante 33 dias. ....	95
<b>Figura 43-</b> Eficiência versus tempo de imersão do aço carbono em meio de NaCl pH=2 para as concentrações de 20,50,100,200,400,600 e 1000 mg L <sup>-1</sup> de imidazolina quaternária .....	96
<b>Figura 44</b> - Curvas de medidas de potencial de circuito aberto para o aço carbono em meio de 3,5% NaCl pH=2 para diferentes concentrações de inibidor imidazolina quaternária .....	97
<b>Figura 45</b> - Diagrama de Nyquist para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% pH=2 contendo imidazolina quaternária como inibidor de corrosão em diversas concentrações após 5h de imersão me NaCl 3,5% pH=2.....	99
<b>Figura 46-</b> Diagrama de Bode para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% pH=2 contendo imidazolina quaternária como inibidor de corrosão em diversas concentrações após 5h de imersão me NaCl 3,5% pH=2.....	99
<b>Figura 47</b> - Diagrama de Nyquist e Bode para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% pH=2 contendo imidazolina quaternária como inibidor de corrosão para concentração de 1000mg L <sup>-1</sup> e tempos crescentes de imersão. ....	101
<b>Figura 48-</b> Circuito equivalente na a) ausência e b) presença de inibidor .....	102
<b>Figura 49-</b> Ajuste dos dados de impedância para a concentração de 400 mg L <sup>-1</sup> .....	103
<b>Figura 50-</b> Tendência dos valores da capacitância e de resistência do filme adsorvido de imidazolina quaternária .....	103
<b>Figura 51-</b> Ajuste dos dados de impedância para 48 horas de imersão.....	105
<b>Figura 52</b> - Tendência dos valores da capacitância e de resistência do filme adsorvido de imidazolina quaternária .....	105
<b>Figura 53</b> - Curvas de polarização para o aço carbono em meio de 3,5% NaCl pH=2 para diferentes concentrações de inibidor imidazolina quaternária. ....	106
<b>Figura 54</b> - Diagrama de Nyquist e Bode com o tempo de imersão para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% pH=2 contendo cápsulas de haloisita sem inibidores.....	108
<b>Figura 55</b> - Diagrama de Nyquist e Bode com o para 72 horas de imersão do para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% pH=2 contendo cápsulas de haloisita e no seu lúmen a imidazolina oleica.....	109
<b>Figura 56</b> - Diagrama de Nyquist e Bode com o para 72 horas de imersão do para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% pH=2 contendo cápsulas de haloisita e no seu lúmen a imidazolina quaternária .....	110
<b>Figura 57</b> - Diagrama de Nyquist e Bode para diversos tempos de imersão do para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% pH=2 contendo cápsulas de sílica mesoporosacom imidazolina quaternária .....	110
<b>Figura 58-</b> Espectros de infravermelho para a imidazolina quaternária pura por subtração do espectro do solvente etanol. ....	111

<b>Figura 59-</b> Gráfico tridimensional dos espectros obtidos da liberação da imidazolina quaternária em função do tempo.....	112
<b>Figura 60-</b> Intensidade do pico de absorvância em 1016 cm <sup>-1</sup> e em 1216 cm <sup>-1</sup> em função do tempo mostrando a liberação do inibidor de corrosão a partir dos nanocontainers .....	113
<b>Figura 61 -</b> Microscopia eletrônica de varredura Backscattering do corpo de prova na ausência de inibidor .....	114
<b>Figura 62 -</b> Espectroscopia de energia dispersiva , EDS do corpo de prova na ausência de inibidor após ensaios eletroquímicos.....	115
<b>Figura 63 –</b> Espectros obtidos por espectroscopia de energia dispersiva do corpo de prova na ausência de inibidor após os ensaios eletroquímicos.....	115
<b>Figura 64-</b> Microscopia eletrônica de varredura backscattering do corpo de prova na presença do filme de inibidor imidazolina oleica.....	116
<b>Figura 65-</b> Espectroscopia de energia dispersiva do corpo de prova na presença do filme de inibidor imidazolina oleica .....	117
<b>Figura 66-</b> Espectros obtido por espectroscopia de energia dispersiva do corpo de prova na presença do filme de inibidor imidazolina oleica.....	117
<b>Figura 67 -</b> Microscopia eletrônica de varredura backscattering do corpo de prova na presença do filme de inibidor imidazolina quaternária a) Backscattering b) espalhamento de elétrons secundários .....	118
<b>Figura 68-</b> Espectroscopia de energia dispersiva do corpo de prova na presença do filme de inibidor imidazolina quaternária .....	118
<b>Figura 69-</b> Espectros obtido por espectroscopia de energia dispersiva do corpo de prova na presença do filme de inibidor imidazolina quaternária .....	119
<b>Figura 70 -</b> Microscopia eletrônica de varredura backscattering do precipitado obtido por ensaio gravimétrico .....	119
<b>Figura 71 -</b> Espectroscopia de energia dispersiva do complexo formado no precipitado obtido por ensaio gravimétrico .....	120
<b>Figura 72 -</b> Espectros obtidos por espectroscopia de energia dispersiva do complexo formado no precipitado obtido por ensaio gravimétrico .....	121
<b>Figura 73-</b> Microscopia eletrônica de varredura backscattering do complexo sintetizado.....	122
<b>Figura 74-</b> Espectros obtidos por espectroscopia de energia dispersiva do complexo formado no precipitado sintetizado.....	122

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Produção de ferro-gusa e ferro bruto em 2014, valores em milhões de toneladas .....	20
Tabela 2- Fotos do ensaio gravimétrico no primeiro dia, quinze dias e no ultimo dia de imersão para o branco, com 20 mg L <sup>-1</sup> e com 1000 mg L <sup>-1</sup> .....	77
Tabela 3 - Eficiência obtida da análise de íons ferro por ICP .....	79
Tabela 4 - Atribuição vibracional do Espectro da Imidazolina em pasta e adsorvida na superfície do metal.....	81
Tabela 5 - Atribuição Raman a partir do espectro gerado da amostra de sólido formado na solução agressiva durante o período de imersão dos corpos de prova.....	84
Tabela 6- Parâmetros eletroquímicos dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica do aço carbono 1020 em NaCl 3,5% pH=2 na ausência e presença de imidazolina oleica .....	89
Tabela 7 - Parâmetros obtidos a partir das curvas de polarização e das medidas de resistência de polarização linear .....	92
Tabela 8 - Fotos do ensaio gravimétrico no primeiro dia, quinze dias e no ultimo dia de imersão para o branco, com 20 mg L <sup>-1</sup> e com 1000 mg L <sup>-1</sup> .....	94
Tabela 9- Eficiência obtida da análise de íons ferro por ICP .....	96
Tabela 10 - Valores de resistência de polarização linear obtidos para o aço carbono em meio de NaCl pH=2 com diversas concentrações de inibidor .....	98
Tabela 11- Parâmetros eletroquímicos dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica do aço carbono 1020 em NaCl 3,5% ph=2 na ausência e presença de imidazolina quaternária .....	102
Tabela 12 - Parâmetros eletroquímicos dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica do aço carbono 1020 em NaCl 3,5% ph=2 para uma concentração de 1000 mg L <sup>-1</sup> com o tempo de imersão.....	104
Tabela 13 - Valores de resistência de polarização linear obtidos para o aço carbono em meio de NaCl pH=2 com diversas concentrações de inibidor imidazolina quaternária.....	107
Tabela 14- Atribuições vibracionais na região do infravermelho .....	112

## LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

ASTM - American Society for Testing Materials

Cdl - Capacitância da dupla camada elétrica

Cf - Capacitância do filme

CPE - Elemento de fase constante

EIE - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

IO - Imidazolina Oleica

n - Expoente do CPE

Rf - Resistência do filme

PAH- Poli( hidrocloro de alilamina)

PSS- Poli estireno sulfonato

PMA- poli ( acido metacrilico)

PDADMAC- Poli-cloro de dialildimetilamonio)

ICP- espectrometria de emissão ótica atômica de plasma indutivamente acoplado.

TEOS- Tetraetoxisilano

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	17
<b>2.OBJETIVOS</b> .....	18
2.1 OBJETIVO GERAL.....	18
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	18
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b> .....	19
3.1 AÇO CARBONO.....	19
3.2 INIBIDORES DE CORROSÃO .....	22
3.2.2 Métodos para avaliar e testar os inibidores de corrosão .....	25
3.3 CARACTERÍSTICAS DAS IMIDAZOLINAS UTILIZADAS.....	26
3.4 USO DAS IMIDAZOLINAS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO .....	27
3.4.1 Imidazolina oleica.....	27
3.4.2 Imidazolina quaternária .....	29
3.5 TOXICIDADE DA IMIDAZOLINA E COMPOSTOS IMIDAZOLÍNICOS .....	31
3.6 PROBLEMAS DE CORROSÃO NA EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO NAS CONDIÇÕES DO PRÉ-SAL .....	34
3.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA.....	37
3.7.1 Circuitos equivalentes .....	39
3.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS INIBIDORES .....	45
3.8.1 Espectroscopia Raman .....	45
3.8.2 Efeito SERS (surface enhanced raman scattering) .....	48
3.9 TÉCNICA DE ANÁLISE DE ÍONS FERRO LIBERADOS NO PROCESSO DE CORROSÃO DO AÇO: ICP- OES MÉTODO DE ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA ATÔMICA DE PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO.....	50
3.9.1 Instrumentação e metodologia .....	51
3.9.2 Formação e princípio de funcionamento do plasma.....	51
3.9.3 Preparação da amostra.....	52
3.9.4 Sistema de introdução da amostra.....	52
<b>4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO</b> .....	54
4.1 ARGILLO MINERAL HALOISITA COMO NANOCÁPSULAS PARA INIBIDORES DE CORROSÃO .....	56
4.1.2 Algumas definições: argilas e argilominerais .....	56
4.1.3 O uso de haloisita para encapsular inibidores de corrosão.....	59
4.2 SÍLICA MESOPOROSA COMO NANOCÁPSULAS PARA INIBIDORES DE CORROSÃO.....	62
4.2.1 Silica mesoporosa .....	62
4.2.2 O uso das nanocápsulas de sílica contendo inibidor de corrosão.....	66
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	68
5.1 Materiais .....	68
5.1.1 Tratamento superficial dos corpos de prova de aço.....	69
5.2 MÉTODOS.....	69
5.2.1 Medidas de potencial de circuito aberto .....	69
5.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	69
5.2.3 Medida de resistência de polarização linear .....	70
5.2.4 Curvas de polarização potenciodinâmica .....	70
5.2.5 Ensaios gravimétricos .....	71
5.2.6 Métodos analíticos e de caracterização .....	71

5.2.6.1 Método de espectrometria de emissão ótica atômica de plasma indutivamente acoplado - icp oes (inductively coupled plasma optical emission spectrofotometry) .....	71
5.2.6.2 Espectroscopia Raman .....	72
5.2.6.4 Espectroscopia na região do infravermelho - sonda de infravermelho...72	
5.3 ENCAPSULAMENTO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO .....	73
5.3.1 Cápsulas de haloisita contendo inibidores de corrosão .....	73
5.3.2 Cápsulas de sílica mesoporosa contendo inibidores de corrosão .....	74
5.3.2.1 Produção de nanopartículas de sílica mesoporosa.....	74
<b>6 RESULTADOS</b> .....	75
6.1 ESTUDOS COM O INIBIDOR IMIDAZOLINA OLEICA.....	75
6.1.1 Ensaio gravimétrico .....	75
6.1.2 Análise de íons de ferro liberados no processo de corrosão do aço .....	78
6.1.2.1 Espectroscopia de emissão atômica ótica (ICP-OES) .....	78
6.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	80
6.2.1 Caracterização do filme de inibidor adsorvido no metal. ....	80
6.2.3 Caracterização do complexo formado em solução.....	82
6.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS .....	86
6.3.1 Potencial de circuito aberto .....	86
6.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	86
6.3.3 Ajustes dos dados através de circuitos elétricos equivalentes .....	88
6.3.4 Medidas de resistência de polarização linear e curvas de polarização .....	90
6.4 ESTUDOS PARA O INIBIDOR IMIDAZOLINA QUATERNÁRIA .....	92
6.4.1 Ensaio gravimétrico.....	92
6.4.2 Análise de íons de ferro liberados no processo de corrosão do aço .....	95
6.4.2.1 Espectroscopia de emissão atômica ótica (ICP-OES) .....	95
6.4.3 Medidas de potencial de circuito de aberto .....	97
6.4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	98
6.4.4.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica e medida de Rp após imersão do eletrodo de trabalho por 5 horas.....	98
6.4.4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica para tempos maiores de imersão do eletrodo de trabalho.....	100
6.4.4.3 Ajustes dos dados através de circuitos equivalentes: circuitos propostos para cinco horas de imersão do eletrodo de trabalho .....	101
6.4.4.4 Ajustes dos dados através de circuitos equivalentes: circuitos para diversos tempos de imersão .....	104
6.4.4.5 Curvas de polarização e medidas de resistência de polarização linear .....	105
6.5 COMPROVAÇÃO DO ENCAPSULAMENTO DE INIBIDORES DE CORROSÃO.....	107
6.5.1 Estudos realizados com as cápsulas de haloisita sem inibidores .....	107
6.5.2 Estudos realizados com as cápsulas de haloisita contendo inibidores ...	108
6.5.2.1 Cápsulas de haloisita contendo imidazolina oleica .....	108
6.5.2.2 Cápsulas de haloisita contendo imidazolina oleica com 72 horas de imersão .....	108
6.5.3 Cápsula de haloisita contendo imidazolina quaternária .....	109
6.5.4 Cápsulas de sílica mesoporosa contendo imidazolina quaternária .....	110
6.6 COMPROVAÇÃO DO ENCAPSULAMENTO DOS INIBIDORES EM HALOISITA POR ANÁLISE COM SONDA DE INFRAVERMELHO .....	111

6.7 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO AÇO APÓS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA ....	114
6.7.3.1 Caracterização morfológica e química do precipitado do ensaio gravimétrico.....	119
6.7.3.2 Caracterização morfológica e química do precipitado sintetizado.....	121
<b>7. CONCLUSÕES</b> .....	<b>123</b>
<b>8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>124</b>
<b>9. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>125</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Entre os problemas que os materiais metálicos podem apresentar, um deles é a corrosão. Este processo pode ser definido como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associado ou não a esforços mecânicos ( PANOSSIAN,1993).

Os problemas causados pela corrosão são frequentes e ocorrem nas diversas atividades, como por exemplo, na indústria petrolífera. O ambiente de produção de petróleo acarreta uma incessante luta contra a corrosão, que é ocasionada pelos gases ácidos dissolvidos na água e que compõem a mistura extraída dos poços, incluindo o caso da exploração no chamado pré-sal. A corrosão é uma das principais causadoras de rompimentos de dutos na indústria petrolífera [KELLAN, 2009 ]. Vazamentos consequentes de corrosão geram grandes perdas ambientais (PRODOCIMO et al, 2011; BABOIAN, 2004; GENTIL, 2010). Desta forma, a preocupação com os danos causados pela corrosão implicou no desenvolvimento de pesquisas voltadas à melhoria dos métodos anticorrosivos que fossem eficientes, sem prejudicarem o meio ambiente. Assim, podem-se utilizar, de maneira hábil, os inibidores de corrosão que amenizam os danos causados pela corrosão dos materiais quando adicionados aos meios agressivos.

De uma forma geral, inibidor de corrosão é qualquer composto químico ou uma mistura de compostos que, em concentração adequada retarda os processos de corrosão, ou até pode bloqueá-lo completamente. Um inibidor reduz a oxidação do metal quando este está em contato com uma solução ou exposto ao ar. Devem-se avaliar as propriedades e os mecanismos de ação dos inibidores a serem usados a fim de se verificar sua compatibilidade com o processo em operação e com os materiais metálicos usados. Dentre os tipos de inibidores que vem sendo mais utilizados se encontram as moléculas que agem como tensoativos, e entre esses aparecem as imidazolininas (CUSTÓDIO, 2006)

Os tensoativos, também chamados de surfactantes, são substâncias que, pela sua estrutura química e propriedades, se adsorvem nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido reduzindo a tensão interfacial. Apresentam-se como moléculas anfifílicas, ou seja, moléculas que possuem em sua estrutura duas solubilidades diferentes associadas a um grupo polar(hidrofílica) e a um grupo apolar (hidrofóbico). As imidazolininas são tensoativos catiônicos que na parte polar da

molécula, apresentam cargas positivas que é o cátion de um sal. Normalmente são tensoativos de um sal quaternário de uma amina graxa. Esta classe de tensoativos apresenta alta adsorção em substratos metálicos pela carga positiva da molécula que é atraída pela carga líquida negativa presente na superfície do substrato de aço. Por causa dessa característica de formação de filme hidrófobo sobre as superfícies, esses tensoativos são utilizados como agentes de hidrofobização e também como inibidores de corrosão (DALVIN, 2011). Desta forma, é importante conhecer as propriedades desses inibidores porque são aplicados nas indústrias de petróleo, e assim verificar se eles apresentam eficiência como inibidor nos meios presentes em ambiente marítimo e de produção de petróleo. Esses inibidores também podem ser encapsulados em partículas inertes, e assim são liberados de maneira controlada no ambiente em que se encontram. Através de técnicas da sonda do infravermelho, é possível confirmar essa liberação conforme o tempo que as cápsulas ficam em contato com a solução agressiva.

## **2.OBJETIVOS**

### **2.1 OBJETIVO GERAL**

Estudar o desempenho das imidazolinas oleica e quaternária como inibidores de corrosão para aço carbono em meio ácido de cloreto de sódio utilizando técnicas eletroquímicas, gravimétrica e analíticas, por serem frequentemente utilizadas na indústria de petróleo e encapsulá-las em nanopartículas de sílica mesoporosa e do mineral haloisita para poderem ser futuramente utilizados em casos práticos de exploração e produção de petróleo no chamado pré-sal.

### **2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Avaliar a eficiência de inibição de corrosão dos inibidores a serem testados, apontando aquele que se apresentar mais eficiente.
- Testar os materiais inertes para encapsulamento dos inibidores: nanopartículas de sílica mesoporosa e o mineral haloisita como nanoreservatórios.
- Estudar a cinética de liberação do inibidor de corrosão dos reservatórios utilizando o método indireto de espectroscopia de impedância eletroquímica e o método direto de análise por sonda de infravermelho.

### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 AÇO CARBONO

No Brasil, a produção de ferro teve seu início logo após o seu descobrimento. Em 1554, o Padre Anchieta reportava à corte a ocorrência de ferro e prata. Em 1587, Afonso Sardinha iniciou a industrialização de ferro no Brasil. A produção aumentava até que, em 5 de janeiro de 1785, D. Maria, rainha de Portugal, proibiu terminantemente qualquer existência de fábricas na colônia, devida à febre do ouro, que exigia a dedicação exclusiva de todos os recursos ao enriquecimento da Metrópole. Somente após a ascensão de D. João VI ao trono, é que as fábricas seriam novamente permitidas. Mas o grande passo foi dado por força da Carta Régia de 4 de dezembro de 1810. Por ordem de José Bonifácio de Andrada e Silva - o 'Patriarca da Independência', o geólogo e metalurgista Wilhelm Von Eschwege, que havendo trabalhado sob as ordens dele na fábrica de Foz D'Alge em Portugal, de 1803 a 1807, chegou ao Brasil em 1810. Eschwege construiu perto de Congonhas do Campo, MG, na 'Fábrica de Ferro' de propriedade da Sociedade Patriótica, organizada pelo Conde de Palma, então governador de Minas Gerais, um baixo forno tipo Sueco e obteve aos 17 de dezembro de 1812, a primeira corrida de ferro gusa (ou ferro coado como era chamado à época) no Brasil. ( ARAÚJO, 1997; GUESSER, 2009).

As primeiras décadas do século XX foram de avanços para a siderurgia brasileira, impulsionados pelo surto industrial verificado entre 1917 e 1930. O mais importante foi a criação, na cidade de Sabará (MG), da Companhia Siderúrgica Mineira. Em 1921, a CSBM-Cia. Siderúrgica Belgo-Mineira foi criada como resultado da associação da Companhia Siderúrgica Mineira com o consórcio industrial belgo-luxemburguês ARBED-Acières Réunies de Bubach-Eich-dudelange que, em 1922, associou-se a capitais belgas e se transformou na Companhia Siderúrgica Belgo-Mineira.

Os governos brasileiros dos primeiros 30 anos do século XX, mais preocupados com o café, davam pouca atenção ao crescimento da indústria nacional. A siderurgia era exceção: decretos governamentais concederam às empresas de ferro e aço diversos benefícios fiscais. Na ocasião, a produção brasileira era de apenas 36 mil toneladas anuais de gusa.

A década de 30 registrou um grande aumento na produção siderúrgica nacional, principalmente incentivada pelo crescimento da Belgo-Mineira que, em 1937, inaugurava a usina de Monlevade, com capacidade inicial de 50 mil toneladas anuais de lingotes de aço. Ainda em 1937, são constituídas a companhia siderúrgica de Barra Mansa e a Companhia Metalúrgica de Barbará. Apesar disso, o Brasil continuava muito dependente de aços importados (Instituto Aço Brasil, 2009; CHIAVERINI, 1986; ). A privatização trouxe ao setor expressivo afluxo de capitais, em composições acionárias da maior diversidade. Assim, muitas empresas produtoras passaram a integrar grupos industriais e/ou financeiros cujos interesses na siderurgia se desdobraram para atividades correlatas, ou de apoio logístico, com o objetivo de alcançar economia de escala competitiva. O parque siderúrgico brasileiro compõe-se hoje de 29 usinas, administradas por onze grupos empresariais. São eles: Aperam, Arcelor Mittal Brasil, CSN, Gerdau, SINOBRAS, Thyssenkrupp CSA, Usiminas, VSB Tubos, V&M do Brasil, Villares Metals e Votorantim. Na tabela abaixo apresenta-se a produção mundial de ferro-gusa e ferro bruto.

Tabela 1 - Produção de ferro-gusa e ferro bruto em 2014, valores em milhões de toneladas

	Ferro-Gusa		Ferro Bruto	
	2012	2013	2012	2013
Estados Unidos	32	31	89	87
Brasil	27	26	35	35
China	658	720	717	783
Alemanha	27	27	43	42
Índia	48	50	78	80
Japão	81	84	107	110
República de Coreia	40	39	70	65
Rússia	49	50	69	69
Taiwan	12	14	21	23
Turquia	17	9	36	34
Ucrânia	29	29	33	33
Outros Países	90	91	252	219

Fonte: Minerals Yearbook.

Abaixo segue os dados do ano de 2014 para a produção do aço no Brasil e o Cenário Mundial.

Figura 1 - Produção Siderurgica Brasileira

### PRODUÇÃO SIDERÚRGICA BRASILEIRA

*Unid.: 10<sup>3</sup> t*

PRODUTOS	JAN/NOV		14/13 (%)	SET 2014	OUT 2014	NOVEMBRO		14/13 (%)	ÚLTIMOS 12 MESES
	2014(*)	2013				2014(*)	2013		
AÇO BRUTO	31.380,3	31.507,5	( 0,4)	2.891,6	3.051,6	2.772,5	2.707,5	2,4	34.035,3
LAMINADOS	23.036,8	24.227,2	( 4,9)	2.145,0	2.158,9	2.020,0	2.208,0	( 8,5)	25.072,7
PLANOS	13.032,2	13.717,9	( 5,0)	1.244,1	1.224,5	1.148,7	1.227,2	( 6,4)	14.327,8
LONGOS	10.004,6	10.509,3	( 4,8)	900,9	934,4	871,3	980,8	(11,2)	10.744,9
SEMI-ACABADOS P/VENDAS	6.232,5	5.123,2	21,7	669,1	744,6	627,0	447,9	40,0	6.731,2
PLACAS	5.802,8	4.186,9	38,6	636,9	708,2	580,7	376,3	54,3	6.219,0
LINGOTES, BLOCOS E TARUGOS	429,7	936,3	(54,1)	32,2	36,4	46,3	71,6	(35,3)	512,2
FERRO-GUSA (Usinas Integradas)	24.564,6	24.006,7	2,3	2.412,6	2.407,7	2.241,6	2.055,2	9,1	26.758,1

(\*) Dados Preliminares.

Fonte: Aço Brasil

Fonte: (Instituto Aço Brasil,2009)

Figura 2- Produção Mundial de Aço Bruto

### PRODUÇÃO MUNDIAL DE AÇO BRUTO

*Unid.: 10<sup>3</sup> t*

GRUPOS	JAN/OUT		14/13 (%)	SET 2014	OUTUBRO		14/13 (%)
	2014	2013			2014	2013	
CHINA	685.346	671.458	2,1	67.541	67.516	67.734	( 0,3)
U.E. (28)	142.639	138.808	2,8	14.214	14.897	14.678	1,5
JAPÃO	92.491	91.983	0,6	9.250	9.362	9.527	( 1,7)
C.E.I.	88.521	90.444	( 2,1)	8.081	8.360	8.922	( 6,3)
E.U.A.	73.667	72.658	1,4	7.302	7.310	7.361	( 0,7)
OUTROS	284.841	275.848	3,3	28.174	29.293	28.474	2,9
<b>TOTAL</b>	<b>1.367.505</b>	<b>1.341.199</b>	<b>2,0</b>	<b>134.562</b>	<b>136.738</b>	<b>136.696</b>	<b>0,0</b>

Obs.: Dados correspondentes à produção de aço bruto dos países associados ao Worldsteel.

Fonte: worldsteel

Fonte: (Instituto Aço Brasil,2009)

### 3.2 INIBIDORES DE CORROSÃO

No início do século 20, um progresso significativo foi realizado em pesquisas com inibidores contra a corrosão de materiais metálicos. Na década de 1930, o uso de inibidor de corrosão orgânico sintético alcançou o sucesso, o que foi considerado como um grande avanço na tecnologia de inibidores de corrosão, e um grande número de substâncias orgânicas têm sido usadas cada vez mais como inibidores de corrosão em meio ácido. Ao mesmo tempo, os inibidores de corrosão inorgânicos com elevado desempenho foram usados para meios neutros, água do mar, água industrial e de outros campos. Com a aplicação dos inibidores de corrosão nas diferentes indústrias, o interesse em pesquisas para desvendar o mecanismo de inibição foi sendo cada vez maior e foram propostas as ações por adsorção física e adsorção química na década de 1950. Com a crescente poluição industrial do meio ambiente, inibidores de corrosão inorgânicos atóxicos estavam no foco em 1970. Com o uso de inibidores de corrosão em alta, os cientistas começaram a estudar inibidores orgânicos de baixa toxicidade e que não poluem o ambiente. Nos últimos anos, vem sendo proposto o conceito de química verde, portanto esses inibidores de corrosão foram desenvolvidos visando o baixo custo e características favoráveis ao meio ambiente (ZHAO, 2011).

Algumas opções para terem menor nível de toxicidade implicam no uso de compostos tais como os de cadeia alifática ou com anéis imidazolínicos como as imidazolininas e seus derivados; além do fato de esses inibidores funcionam também como tensoativos. Há relatos de que quando ocorre a biodegradação, a cadeia carbônica principal é quebrada, e quando diminui essa cadeia, o nível de toxicidade é menor (GARCIA, 2008; LANSKY E HALLING-SORENSE, 1997).

Os inibidores de corrosão são utilizados nos mais diversos segmentos industriais. Na indústria petrolífera apresentam grande eficiência anticorrosiva na proteção interna dos oleodutos, gasodutos e caldeiras; bem como na área de refino, na produção propriamente dita de petróleo, nos poços de injeção de água, nas acidificações e nos fluídos de perfuração.

Na indústria de petróleo e gás são particularmente utilizados para a prevenção de corrosão por cloretos,  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ . Esses inibidores podem ser implantados no fundo do poço em injeção contínua ou em batelada. A eficiência de um inibidor de corrosão formador de filme é parcialmente determinada pela força de

adsorção na superfície do metal, formando uma camada protetora que previne o acesso de elementos corrosivos. Formadores de filmes podem ser moléculas pequenas ou longas como as de polímeros. No entanto, muitos formadores de filmes são anfifílicos (tensoativos), com o grupo da cabeça polar e a cauda hidrofóbica. Os grupos da cabeça são designados para interagir com os átomos de ferro na superfície e a cauda hidrofóbica de hidrocarbonetos, formando um filme oleoso (KELLAN, 2009).

Inibidores de corrosão são geralmente, compostos químicos que ao serem adicionados em concentrações adequadas ao meio corrosivo, diminuem a sua agressividade, atuando sobre a superfície metálica, dificultando e / ou reduzindo a velocidade de reações anódicas (inibidores anódicos), catódicas (inibidores catódicos) ou ambas (inibidores mistos).

Os inibidores anódicos atuam suprimindo as reações anódicas. Eles funcionam como inibidores devido a habilidade deles de aceitar elétrons e são mais eficientes para o controle da corrosão na região anódica. Além disso, inibidores anódicos que formam filmes protetores, estão nesse grupo: Exemplos: silicatos, boratos, hidróxidos e fosfatos (NATHAN, 1973).

Os inibidores catódicos atuam inibindo as reações catódicas. As substâncias que agem como inibidores catódicos podem fornecer íons metálicos que reagem com os íons hidroxilas (OH<sup>-</sup>) presentes nas regiões catódicas. Inibidores orgânicos utilizados em ambientes ácidos estão inclusos nesse grupo, como as imidazolinias. Esses compostos insolúveis precipitam nas condições alcalinas típicas da área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons inibindo desta forma o processo catódico ou de redução de espécies como um todo. Como exemplo de inibidores catódicos se encontram os sais de zinco, magnésio, níquel e sais de Ce(III) (NATHAN, 1973).

Os inibidores de adsorção funcionam como películas protetoras sobre áreas anódicas e catódicas, interferindo na ação eletroquímica. Na proteção contra corrosão metálica é importante o conhecimento do filme protetor que o inibidor é capaz de formar na interface do metal. Nesse grupo estão incluídas substâncias

orgânicas de caráter polar capazes de promover a formação de películas que são adsorvidas no metal, dentre os quais encontram-se os colóides e as substâncias contendo heteroátomos (O,N e S). Um dos exemplos de inibidores utilizados na indústria são as aminas de ácidos graxos, chamadas de aminas graxas que se adsorvem na superfície metálica de aço carbono. Este filme é formado através do acúmulo de partículas inibidoras na superfície do material. A adsorção de inibidores é governada pela carga residual na superfície do metal e pela estrutura química do inibidor. Este fenômeno é conhecido como adsorção e pode ser de dois tipos: química ou física. A adsorção física é, em geral, um conjunto de interações relativamente fracas, porém de longo alcance, como força de van der Waals, por exemplo. Assim, pode-se dizer que é o resultado das forças atrativas eletrostáticas entre os íons (ou dipolos) orgânico do inibidor e a carga elétrica da superfície do metal (SASTRI, 1998; NATHAN, 1973).

A adsorção química representa o mais importante tipo de interação entre um inibidor e a superfície metálica. Neste caso, as espécies adsorventes, ou seja, as espécies inibidoras estão em contato com a superfície do material protegido. Em geral, assume-se que este processo de adsorção envolve o compartilhamento ou a transferência de carga das moléculas do inibidor para o metal, formando um tipo ligação de coordenação. Mas, segundo alguns autores, não é necessário haver ligação química entre o inibidor e o metal para que esta adsorção aconteça (SASTRI, 1998; KUZNETSOV, 1996).

A adsorção química é um processo que ocorre mais lentamente que a adsorção física e possui uma alta energia de ativação. Além disso, depende de temperaturas mais elevadas.

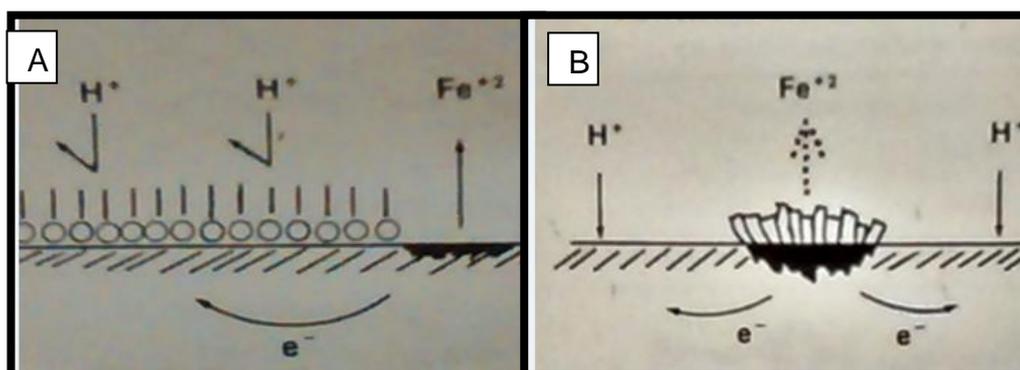
A adsorção química é específica para certos metais e não é completamente reversível. Uma ligação com transferência de carga dependerá, certamente, da natureza do metal e do grupo orgânico do inibidor. A transferência de elétrons do inibidor para o metal é facilitada quando a molécula de inibidor tem um par de elétrons não compartilhados do átomo doador do grupo funcional. Em geral os inibidores orgânicos utilizados tem grupos funcionais reativos que são locais para ocorrer a quimissorção (SASTRI, 1998).

### 3.2.2 Métodos para avaliar e testar os inibidores de corrosão

Os inibidores devem ser testados em muitas formas e por diferentes razões, pelo objetivo de determinar a eficiência da adição da substância em reduzir o processo corrosivo. Quando um inibidor é adicionado, é necessário avaliar o desempenho no campo aplicado e verificar a eficiência do inibidor em reduzir a corrosão. Um inibidor de corrosão previne o ataque pela formação de uma barreira na superfície do metal. O inibidor deve interferir na reação anódica e/ou catódica (Figura 3). Numa avaliação da eficácia, se está interessado na integridade da barreira, a quantidade de aditivo necessária para formá-la é fundamental. O efeito do inibidor na taxa de corrosão é essencialmente uma medida da integridade ou a espessura da barreira formada na superfície do metal. Em certos casos, quando os inibidores são aplicados, a permanência dessa barreira de filme é importante. Para avaliar a eficácia do inibidor estudado, existem técnicas gravimétricas e eletroquímicas. A maioria das medidas diretas de corrosão utilizam os ensaios gravimétricos, onde o metal fica sob um período de imersão. As dimensões da amostra são importantes por várias razões. A taxa de corrosão na área superficial da amostra e o peso devem ser altas o suficiente para facilitar a detecção de perda de massa.

Pode-se avaliar o inibidor de corrosão do método indireto, que são os ensaios eletroquímicos, como as curvas de polarização. Essa técnica é comumente utilizada e pode-se avaliar a eficiência dos inibidores de corrosão, através das curvas de potencial vs corrente para as reações anódicas e catódicas. Com os valores de densidade de corrosão obtidos pode-se verificar se o inibidor atuou no meio em estudo (NATHAN, 1973).

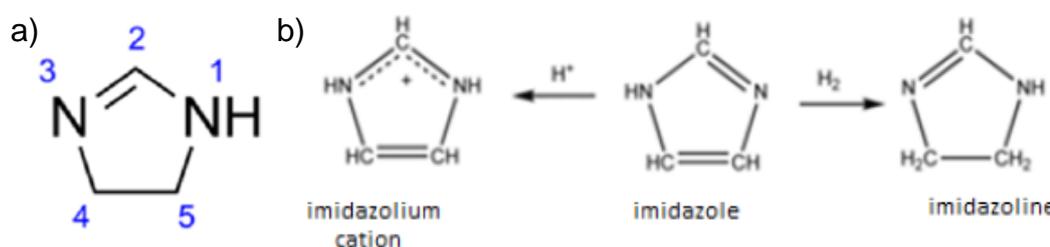
Figura 3 -A Barreira na superfície catódica e B- Barreira na superfície anódica (Nathan, 1973)



### 3.3 CARACTERÍSTICAS DAS IMIDAZOLINAS UTILIZADAS

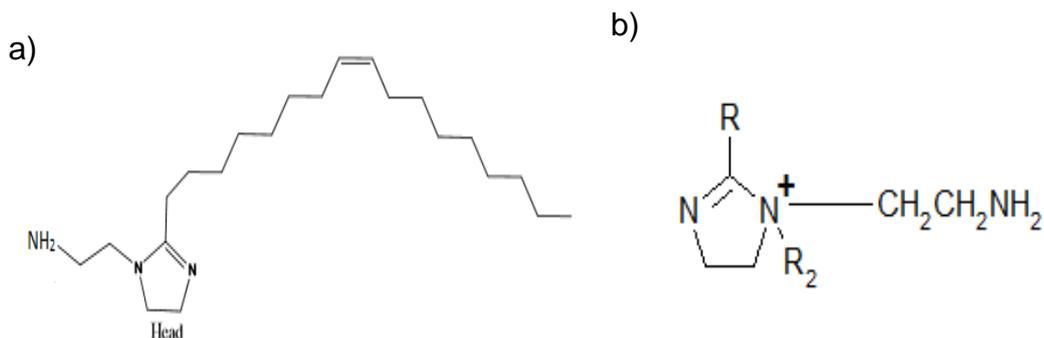
As imidazolininas (Figura 4) de uma maneira geral, são substâncias formadas por um nitrogênio e uma amina em um anel imidazolinínico. A imidazolinina é um derivado do imidazol, conforme é apresentado na Figura 1-b.

Figura 4 - a) Molécula da Imidazolinina indicando a numeração dos átomos do anel imidazolinínico, b) Imidazolinina obtida pela hidrogenação do imidazol e a formação do cátion imidazolinínico a partir do imidazol em meio ácido.



Nas Figura 5 a) e b) são apresentadas as estruturas moleculares das imidazolininas oleica e quaternária, respectivamente. A imidazolinina oleica é constituída por um anel imidazolinínico, uma cadeia hidrofóbica, no caso derivado de um ácido graxo, o ácido oleico, e de uma dupla ligação do nitrogênio no anel imidazolinínico, sua estrutura é muito parecida com um tensoativo, e por isso apresenta uma facilidade muito grande de se adsorver em superfícies ou interfaces metálicas. A imidazolinina quaternária Figura 5 -b é um tipo de tensoativo típico com estrutura molecular composta por um anel imidazolinínico, com segmentos de cadeias hidrofílicas e lipofílicas, onde contém o nitrogênio com valência positiva. O nitrogênio que compõe a imidazolinina quaternária, é um íon carregado positivamente e com a estrutura  $N^+$ , sendo R qualquer radical alquila.

Figura 5- Molécula da a) imidazolinina oleica e b) quaternária, sendo R=cadeia alquil e R2=hidroxialquil



FONTE: a) (RAMACHANDRAN,1996) b) (JIANG, 2005)

### 3.4 USO DAS IMIDAZOLINAS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO

Nos próximo item será detalhada a revisão bibliográfica da imidazolina oleica e da imidazolina quaternária, estudadas neste trabalho, e a sua aplicação como inibidores de corrosão em meio ácido e em outros meios já estudados por outros autores.

#### 3.4.1 Imidazolina oleica

Nos próximos parágrafos, será apresentada a revisão bibliográfica sobre a imidazolina oleica como inibidor de corrosão. A maioria dos artigos encontrados utilizaram a imidazolina oleica em meio de solução de NaCl acidificado, justamente por simular o ambiente petrolífero de extração e produção.

Segundo Cruz et al. (2004) as razões para as quais a imidazolina oleica teve a melhor eficiência como inibidor de corrosão, em meio de HCl 0,5 M desaerado, em relação à imidazolidina, foram que a geometria plana do anel heterocíclico favorece a adsorção através da dupla ligação N = C. Esta ligação parece estar diretamente envolvida na coordenação do anel heterocíclico com a superfície do metal. Estes resultados concordam com os que Ramachandran et al. (1996) obtiveram para a imidazolina, em meio ácido de pH 4,5, condição para simular o campo petrolífero.

Segundo Reynaud-Morales et al. (2009), a imidazolina aminoetil oleica oferece boa proteção para o aço carbono. Através das curvas de polarização, os autores calcularam uma eficiência inibidora entre 75-83% conforme a concentração utilizada do inibidor. Estes testes foram realizados em meio de solução de NaCl 5% acidificada a um pH=3 com HCl  $\sim 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ . Aiad et al. (2010) testaram a imidazolina sintetizada a partir dos ácidos láurico, mirístico, palmítico, esteárico e oleico e os resultados apresentados mostraram que estes compostos têm boas propriedades surfactantes e são bons inibidores de corrosão no meio contendo HCl  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  a  $30^\circ\text{C}$ .

Wang et al (1994) fizeram estudos mudando os substituintes na molécula na posição 1e 2 do anel imidazolinico e concluíram que o composto que obteve maior eficiência de inibição foi aquele em que a substituição foi feita com um hidrocarboneto alquil aromático.

Ramachadaram et al. (1996) estudaram o mecanismo de inibição de corrosão da imidazolina oleica sobre o aço através de cálculos quânticos. Esses cálculos são realizados para determinar a energia de ligação entre os elementos químicos do inibidor e da superfície onde se adsorvem ou com a qual interagem. Através dos cálculos de GVB, os autores verificaram que há uma forte ligação entre a cadeia aminoetil do anel imidazolinico e o ferro em meio ácido, sendo o valor de ligação entre eles de 41,8 Kcal/mol, e a energia de ligação da imidazolina com o ferro é mais forte do que a da água com o aço.

A imidazolina, além do seu uso como inibidor de corrosão em soluções de NaCl e ácido clorídrico, também já é aplicada em outros meios, como nos próprios fluidos de perfuração de poços de petróleo. Além disso, esse inibidor é utilizado para evitar a corrosão causada por CO<sub>2</sub>. Abaixo seguem alguns exemplos.

Uma investigação foi realizada com aço carbono em meio saturado de CO<sub>2</sub> contendo 10 mg.L<sup>-1</sup> de imidazolina oleica a temperatura ambiente. Ensaio de perda de massa foram realizados bem como os de levantamento de curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Através dos ensaios de perda de massa os autores obtiveram uma eficiência de 73% para a imidazolina nesse meio, os cps ficaram em imersão por 24 horas. Através das curvas de polarização verificaram que com a adição do inibidor houve a redução na intensidade das reações anódicas e catódicas, sugeriram que seja um inibidor classificado como misto. Nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, foi observado no Diagrama de Bode que, após cinco minutos, o ângulo de fase aumenta porque ocorreu a adsorção eficiente do inibidor com o tempo de imersão (ZHAO;CHENG, 2012).

Olivares et al. (2007) estudaram a imidazolina oleica com uma concentração de 30 mg.L<sup>-1</sup> sobre o aço carbono em meio de NaCl 3% com meio saturado de

CO<sub>2</sub>. Utilizaram como técnica a espectroscopia de impedância eletroquímica, e realizaram estudos com pH =3,8 e pH=5,5 em diversos tempos de imersão. Por meio dos resultados analisados na espectroscopia de impedância, verificou-se que para um pH = 3,8, conforme o tempo de imersão, o diâmetro do arco de impedância aumenta. Para os ensaios realizados com pH 5,5 os autores registraram que o resultado foi bem melhor e mostrou uma maior resistência à transferência de carga, e também havia um aumento crescente do arco da impedância com o tempo, sendo este arco maior do que para o ensaio realizado em pH 3,8.

Keera et al.(2012) fizeram um estudo com a imidazolina oleica sobre o aço carbono a uma temperatura de 40° C. O meio utilizado foi uma simulação de água de formação muito comum na produção do petróleo. O petróleo bruto produzido vem com uma porcentagem de água, chamada água de formação. Essa água de formação é composta de porcentagens de óleo, salmoura e alguns elementos químicos (Na, K, Mg, Fe entre outros), que segundo os autores, aumentam a taxa de corrosão do material metálico exposto a esse meio. Para este estudo utilizaram técnicas eletroquímicas e ensaios de perda de massa. No levantamento das curvas de polarização verificou-se que para uma concentração de 30 mg.L<sup>-1</sup> foi obtido uma eficiência de 67%, e a densidade de corrente de corrosão diminuiu conforme se aumenta a concentração do inibidor. Através dos ensaios de perda de massa, verificou-se que a taxa de corrosão foi reduzida com as concentrações de inibidor e que segundo os autores a concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> é excesso de inibidor, mas claramente pode-se verificar que a taxa de corrosão só melhora com uma concentração acima de 100 mg L<sup>-1</sup>.

#### 3.4.2 Imidazolina quaternária

A ação inibidora da imidazolina quaternária para o aço carbono foi estudada por Shun Cun et al. (2006). A eficiência do grupo alquil ligado ao anel imidazolinico na adsorção sobre ferro foi estudada. Métodos quânticos foram utilizados para calcular a energia orbital molecular e fizeram ensaios de perda de massa para confirmar os resultados teóricos. Utilizaram um sal de amônio quaternário imidazolinil (IQAS) como inibidor de corrosão do aço carbono em meio de HCl 9,9%. Nos ensaios de perda de massa, os resultados obtidos mostraram uma eficiência de

94% para o inibidor de corrosão para concentrações maiores que  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ . Com os estudos teóricos conseguiram explicar a ação inibidora da molécula na superfície metálica, onde há uma adsorção química dos dois nitrogênios do anel imidazolínico sobre a superfície metálica.

Jiang et al. (2009) estudaram a imidazolina quaternária em meio de ácido clorídrico à temperatura ambiente através de técnicas eletroquímicas como curvas de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica bem como por ensaio de perda de massa. Nos ensaios de perda de massa verificou-se que a eficiência foi cerca de 99% para concentrações acima de  $300 \text{ mg.L}^{-1}$ . Com o levantamento de curvas de polarização, verificou-se que esse tipo de inibidor de corrosão atuou como inibidor misto. Por espectroscopia de impedância eletroquímica verificaram que os valores de impedância aumentaram com o tempo de imersão do aço em meio de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  com  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de inibidor de corrosão e, desta forma, a eficiência de inibição aumentou também.

Guanghua et al.(2012) estudaram o efeito da imidazolina quaternária em meio de HCl sobre o aço carbono. Por meio dos ensaios de perda de massa, os autores verificaram que a eficiência para esse inibidor foi de 90% para uma concentração de  $50 \text{ mg.L}^{-1}$ . Através das curvas de polarização os autores relataram que os valores de potencial de corrosão são levados para valores mais nobres quando comparados com o potencial obtido na ausência de inibidor e indicou que esse inibidor protegeu o metal da solução agressiva.

Okafor et al. (2009) estudaram a 2-undecil-1-1-etilamino-1-etilcarboxil imidazolina quaternária (CQI) em meio de 3% de NaCl saturado com  $\text{CO}_2$  através de técnicas eletroquímicas, a  $25^\circ\text{C}$ . As curvas de polarização potenciodinâmicas revelaram redução nas intensidades das reações catódicas e anódicas e isso indica que o filme se adsorve no metal bloqueando regiões ativas. A eficiência máxima para esse inibidor foi de 98% para uma concentração de  $200 \text{ mg.L}^{-1}$ . Os resultados da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica indicaram que o arco de impedância apresentou um looping para impedâncias negativas nas frequências mais baixas e os autores explicaram isso pela adsorção de alguma espécie podendo inclusive ser o próprio inibidor adsorvido. Os autores realizaram estudo na temperatura de  $40^\circ\text{C}$  com esse mesmo inibidor. Com o levantamento das curvas de polarização observou-se que as reações catódicas e anódicas foram afetadas pelo inibidor e os autores classificaram o inibidor como misto.

Chen et al. (2012) estudaram a imidazolina quaternária sobre o aço carbono em meio de salmoura saturada com CO<sub>2</sub>. Os ensaios de perda de massa foram realizados à temperatura ambiente, a 40 °C e 60°C. Conforme se aumentou a concentração do inibidor, sua eficiência aumentou, e chegou a um patamar máximo de 85% para o ensaio à temperatura ambiente. Para os ensaios realizados a 40 °C e 60°C, uma eficiência de 95% foi alcançada o que é estranho, pois para temperaturas maiores, a frequência geralmente diminui. As curvas de polarização potenciodinâmica foram realizadas à temperatura de 40°C, os valores de potencial de corrosão apresentaram uma tendência a irem para potenciais mais nobres em relação à condição sem inibidor. Os resultados obtidos do ensaio de perda de massa foram ajustados à isoterma de Langmuir e esses ajustes indicaram que o mecanismo de adsorção na superfície do metal para esse inibidor é de uma adsorção química.

### 3.5 TOXICIDADE DA IMIDAZOLINA E COMPOSTOS IMIDAZOLÍNICOS

A imidazolina e seus derivados fazem parte de um conjunto de moléculas de tensoativos e que apresentam bom desempenho como inibidores de corrosão, porém é importante conhecer o quanto esses produtos são prejudiciais ao meio ambiente, principalmente no meio aquático marinho que é onde esses produtos são aplicados em equipamentos de perfuração de petróleo. No entanto, pouca informação sobre as propriedades ecológicas desses tensoativos estão disponíveis. Abaixo seguem alguns exemplos de pesquisas realizadas com os compostos de imidazol e um artigo que fez uma pesquisa com imidazolina graxa, que mais se aproxima da imidazolina estudada nesse trabalho.

Richardson e Bowron (1985) mostraram que um composto de imidazol, o metronizadol não é biodegradável. Além disso, uma vez que o metronidazol é muito solúvel em água e não-biodegradável, esse composto pode passar livremente através dos resíduos de esgoto, sobrevivendo à vários processos de tratamento de água, e, assim, sem impedimentos, se incorporar no meio aquático. Macri, Sazi e Dojmi Di Dehipis (1988) apontaram que compostos de imidazol e outros compostos podem apresentar problemas ambientais, incluindo: 1) efeitos adversos sobre as bactérias nitrificantes 2) interrupção dos processos de purificação em estações de

tratamento que usam bactéria (por exemplo, aquela para produção de metano), causada pela introdução de resíduos que contêm antibióticos, 3) efeitos tóxicos sobre os ecossistemas aquáticos e terrestres e, conseqüentemente, a interferência com cadeias tróficas. Uma vez que o metronidazol é também um imidazol, é provável que esta droga possa apresentar os mesmos riscos. Desta forma, alguns autores estudaram o quanto esse composto pode prejudicar algumas espécies que vivem no meio aquático, como a pesquisa realizada pelo grupo de Lansky e Halling-Sorensen (1997) que estudaram a toxicidade aguda de um composto imidazólico, testado em água doce e também em organismos marinhos. O objetivo do trabalho foi estudar os efeitos ecotoxicológicos da metronidazol em organismos aquáticos, para obter informação sobre o risco envolvido com a emissão da droga para o ambiente. Testes de organismos foram feitos, incluídos o *Selenastrum capricornutum* (alga), a *Chlorella sp.* (alga), a *Acartia tonsa* (crustáceo) e o *Brachydanio rerio* (peixe). Assim, o teste cobriu vários níveis tróficos, tanto em água doce como em água salgada e organismos marinhos. Nenhum efeito letal agudo foi observado em *Acartia tonsa* ou *Brachydanio rerio*. Embora o metronidazol não tenha um efeito direto sobre as copépodes marinhos (um tipo de crustáceo) e os peixes testados, há um efeito sobre algas, que sugere a possibilidade de um efeito indireto. Porém, segundo os autores, mesmo uma ligeira diminuição na população de algas, pode afetar o equilíbrio biológico em um sistema aquático porque as algas são a base da cadeia alimentar. Assim, as populações de organismos de níveis tróficos superiores serão também inevitavelmente afetados. Por outro lado, alguns anos depois, outros pesquisadores obtiveram resultados um pouco mais satisfatórios para compostos com imidazol, como foi o caso de Wells e Coombe (2006) que investigaram a biodegradabilidade de um composto imidazólico através da demanda biológica de oxigênio. Nenhuma biodegradabilidade do composto com cadeia lateral curta foi observada (C < 4). Para outro composto imidazólico com cadeia lateral longa (C12, C16 e C18) foi observada uma alteração no inóculo, indicando uma certa toxicidade desses compostos.

Com o objetivo de entender melhor o efeito desses compostos, os autores Stolte et al. (2008) pensaram em um estudo para verificar se realmente esses compostos são tão tóxicos assim. Eles realizaram uma pesquisa sobre a biodegradação de diferentes compostos de imidazol com diferentes cadeias laterais.

O objetivo deste estudo foi melhorar a base de conhecimentos para o projeto estrutural de compostos de imidazol em relação a um aumento da biodegradabilidade e redução do risco de toxicidade. Os autores realizaram um teste de biodegradação e para isso o inóculo que foi feito continha águas residuais. Os testes mostraram que os compostos de imidazol não são tóxicos para os microorganismos utilizados neste teste. Os autores verificaram que compostos com cadeia lateral menor, tem uma toxicidade menor para bactérias encontradas no mar e também para alguns tipos de algas. No entanto, os autores estudaram a biodegradação de um composto com cadeia lateral longa (cadeia com 18 carbonos), e neste processo ocorre a quebra dessa cadeia e os produtos formados dessa biodegradação tem a cadeia lateral reduzida, e, desta forma, a citotoxicidade é reduzida também.

Os estudos realizado pelo grupo de Garcia et al. (2008) obtiveram dados úteis para a seleção de surfactantes eficientes e com um baixo impacto sobre o ambiente aquático. Para este fim, a biodegradação de compostos de derivados de alquil imidazolininas sob condições aeróbicas e anaeróbicas, bem como a sua toxicidade aquática para dois organismos, foram investigadas. O teste de biodegradação aeróbica foi realizado para estimar a biodegradabilidade aeróbica de tensoativos. Esse método avalia a biodegradação definitiva sob condições aeróbicas de um composto orgânico em meio aquoso medindo o aumento de carbono total ao longo do tempo. Um tensoativo é considerado biodegradável se o nível de biodegradação exceder 60% após 28 dias de teste. Esse teste mostrou que a taxa de biodegradação do tensoativo testado foi maior que 80% permitindo classificá-lo como biodegradável e facilmente mineralizado em ambientes aquáticos aeróbicos. Outro teste foi realizado, o teste de toxicidade aguda e foi realizado em crustáceos de água doce e bactérias de água salgada ( *P. phosphoreum*). Esse teste foi realizado para avaliar a toxicidade aguda de tensoativos anfotéricos (no caso, a imidazolina). Neste teste, a imidazolina foi considerada levemente tóxica, ou seja, precisou de mais de 200 mg.L<sup>-1</sup> para imobilizar 50% de população de crustáceo e de bactérias.

### 3.6 PROBLEMAS DE CORROSÃO NA EXPLORAÇÃO DE PETRÓLEO NAS CONDIÇÕES DO PRÉ-SAL

Pré-sal (Figura 6) é o nome dado às reservas de hidrocarbonetos em rochas calcárias que se localizam abaixo de camadas de sal. É o óleo (petróleo) descoberto em camadas de 5 a 7 mil metros de profundidade abaixo do nível do mar. É uma camada de aproximadamente 800 quilômetros de extensão por 200 quilômetros de largura, que vai do litoral de Santa Catarina ao litoral do Espírito Santo (GUEDES, NOVAES, 2013).

Pode-se dizer que há duas vertentes de desafios tecnológicos para explorar o petróleo na camada do pré-sal. A primeira é explorar o poço até o reservatório, atravessando as camadas de água, de sedimentos e de sal, cada uma com um tipo de comportamento, em temperaturas que variam de 80°C a 150°C e com altas pressões e gases corrosivos. É necessário considerar ainda o caminho de volta à superfície, transportando o petróleo e os gases extraídos dos poços, sem entupir os dutos e sem causar vazamentos que provoquem acidentes ambientais. No pré-sal são três camadas a serem vencidas como mostra a Figura 6 de água, com profundidades de até 2 mil metros; a dos sedimentos, com cerca de 2 mil metros e a de sal, com cerca de 2 mil metros. Já se sabe que o sal nessa profundidade se comporta como uma massa plástica e impermeável, que, mal aberto o poço, volta a fechá-lo. Quanto maior é a profundidade, maior a pressão e temperatura. Desenvolver materiais que resistam a temperaturas da ordem de 150°C e 400 bar de pressão é mais um desafio. Outro é lidar com o ambiente hostil de gases corrosivos no pré-sal como o CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S [GUEDES, NOVAES, 2013; COPPE /UFRJ] A maior parte dos equipamentos atualmente utilizados na indústria de petróleo e gás *offshore* se aproxima rapidamente do final de sua vida útil, e a possibilidade de falha do equipamento, sem aviso prévio, é alta. Vazamentos de óleo e falhas de equipamentos recentemente têm demonstrado esse perigo.

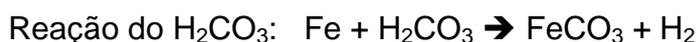
Figura 6- Representação das camadas existentes até a chegada no pré-sal



Fonte: (NAVAL, 2015)

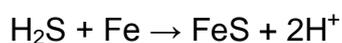
A indústria de óleo e gás enfrenta problemas de corrosão, e, desta forma, é importante conhecer as formas de minimizá-los. Qualquer ambiente aquoso promove o processo de corrosão que ocorre sob várias condições complexas na produção de óleo e gás, processamento e sistemas de oleodutos. Petróleo bruto e gás natural tem um índice alto de impurezas que são inerentemente corrosivas. No caso do poço de óleo e gás e oleodutos, há presença de constituintes altamente corrosivos como  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  que acidificam o meio e assim provocam a corrosão do material metálico. A extração contínua de  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$  junto com óleo e gás podem fazer ao longo do tempo as superfícies internas desses componentes sofrerem com a corrosão. Os dutos sofrem degradação com as diferentes condições do poço devido a mudanças nas composições do fluido, acidificação de poços durante o período e mudanças nas condições das pressões e temperaturas de funcionamento. Essa degradação do material resulta na perda das propriedades mecânicas como resistência, ductilidade, resistência ao impacto e assim por diante, e isto leva à perda de materiais (COPPE / UFRJ).

A forma mais comum de corrosão na indústria de petróleo e gás ocorre quando o aço entra em contato com um ambiente aquoso e oxida. Quando a água combina os elementos corrosivos presentes no meio como o  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{S}$ , prevalecem as seguintes reações (POPPOLA et al., 2013):



A corrosão por CO<sub>2</sub> tem sido um problema reconhecido em instalações de produção e transporte de petróleo e gás, por muitos anos. A corrosão por CO<sub>2</sub> é influenciada pela temperatura, composição do fluxo aquoso, condição de fluxo e características do metal, e é de longe a forma mais prevalente de ataque encontrada na produção de petróleo e gás. A agressividade causada por esse gás pode provocar a corrosão por pite e “ataque tipo mesa”, que é definido como um tipo de corrosão que forma buracos com diâmetros grandes, mas com profundidade rasa na superfície do metal, esse nome é usado para comparar a seção transversal do metal com um tipo de montanha comum no sudoeste dos Estados Unidos que apresentam o topo liso lembrando uma mesa. Uma das formas de se evitar é utilizando inibidores de corrosão adequados para o meio em que se encontra o material metálico (POPPOLA et al.,2013).

A deterioração do metal devido ao contato com sulfeto de hidrogênio (sour corrosion) e umidade chama-se corrosão ácida, que é a mais prejudicial no tubo de perfuração. Apesar de H<sub>2</sub>S, por si só, não ser corrosivo, torna-se um agente severamente corrosivo na presença de água, levando à fragilização da tubulação. Os produtos de corrosão são sulfeto de ferro (FeS) e hidrogênio. A corrosão causada por H<sub>2</sub>S pode ser uniforme, por pite e por trincamento. A equação geral para a “sour corrosion” é mostrada na equação abaixo (SMITH,1999), e a fragilização que o material sofre nesse meio pode ser vista na Figura 7.



As opções de controle desse tipo de corrosão são: inibidores de corrosão, e /ou revestimentos internos.



Fonte: (SMITH,1999)

### 3.7 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

Nessa técnica faz-se uma perturbação em potencial (senoidal) de pequena amplitude de um eletrodo de trabalho e se mede a resposta em corrente (senoidal ou dita alternada), ou o contrário, e se determina a impedância  $Z$ , que também mede a habilidade do circuito em resistir à passagem dessa corrente, com componentes resistivos, capacitivos e ou indutivos. Na espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) surge uma corrente de natureza senoidal como resultado da aplicação de um potencial senoidal ao sistema. Aplicando-se poucos milivolts é possível investigar fenômenos eletroquímicos, próximo ao estado de equilíbrio ou à condição estacionária.

O conceito de impedância, originalmente introduzido para descrever a resposta de sistemas elétricos compostos por capacitâncias, resistências e indutâncias, estendeu-se aos sistemas eletroquímicos, uma vez que inúmeros processos podem contribuir para a relação entre a corrente e o potencial do sistema (MENDES, KUBOTA, 2004; DA SILVA, 2002).

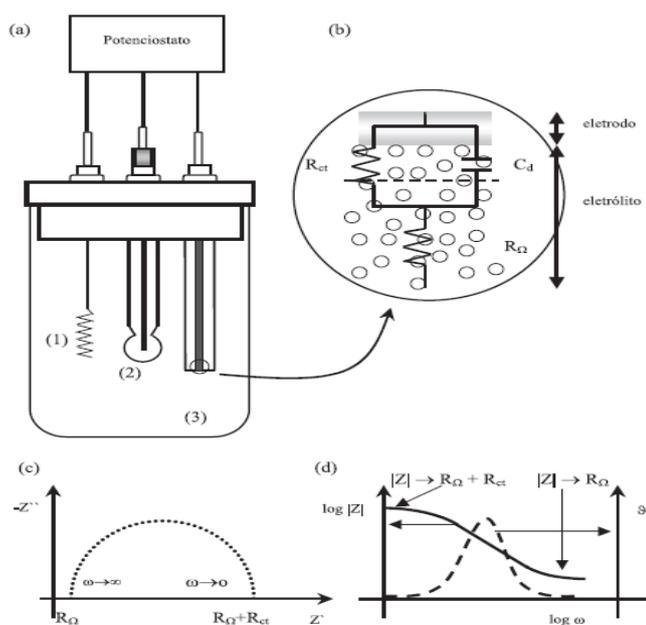
É importante salientar que a técnica da impedância permite tirar informações sobre a cinética e sobre o mecanismo dos processos de eletrodo, desde que tais processos ocorram a diferentes valores de frequência ( $f$ ). Essa técnica é sensível e utilizada para caracterizar depósitos metálicos de pequena espessura, pode-se dizer que também é uma técnica não estacionária e permite avaliar os processos que ocorrem na interfase metal-solução eletrolítica.

Através das informações dos dados de impedância obtidas dos ensaios eletroquímicos, é possível expressar esses dados em um circuito equivalente. Os modelos podem ser expressos através de um circuito elétrico, neste caso, a cada frequência, um circuito equivalente fornece uma representação total da distribuição

de potencial elétrico no sistema e cabe ao analista relacionar qual é o modelo físico que está por trás do circuito elétrico proposto. A aplicação de circuitos equivalentes tem como fundamento as semelhanças entre o comportamento da célula eletroquímica e um circuito elétrico de resistores, capacitores e indutores, Figura 8-b. O comportamento similar da dupla camada elétrica a um capacitor de placas paralelas (modelo de Helmholtz) e a resistência à transferência de carga na interface eletrodo/solução a um resistor possibilita uma representação da interface por uma associação em paralelo entre um resistor ( $R_{ct}$ ) e um capacitor ( $C_d$ ), devido à contribuição dos processos faradáicos e capacitivos. O efeito resistivo na solução sobre a migração dos íons é representado por uma resistência  $R_s$ , a resistência de solução. Por outro lado, a introdução de elementos capacitivos em um circuito promove uma defasagem entre a corrente e o potencial. Uma das possíveis formas de representação de uma medida de impedância é o Diagrama de Nyquist, na Figura 8-c, observa-se que o diagrama apresenta componentes real ( $Z'$ ) e imaginária ( $Z''$ ) da impedância do sistema. Cada ponto no diagrama de Nyquist representa a impedância obtida para cada frequência (MENDES, KUBOTA,2004.; BARSOUKOV,2005.; BRETT, BRETT, 1996)].

Para uma melhor visualização e comparação dos processos que são estudados pela técnica de impedância, outras formas de observação gráfica também são empregadas, entre elas se destaca o gráfico de Bode pela facilidade em se observar uma mudança de ângulo de fase com a frequência, que caracteriza a melhor visualização de alguns processos não bem definidos no gráfico de Nyquist (Figura 8d).

Figura 8 - : (a) Célula eletroquímica típica de três eletrodos para uso em EIE: (1) eletrodo auxiliar, (2) eletrodo de referência e (3) eletrodo de trabalho; (b) diagrama esquemático de um circuito Randles superimposto à interface eletrodo/eletrólito; (c) diagrama de impedância (diagrama de Nyquist) referente ao circuito equivalente apresentado na figura; (d) diagrama de Bode correspondente ao diagrama de Nyquist apresentado

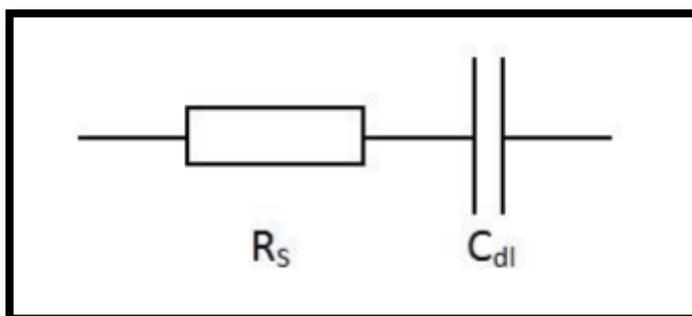


Fonte: (MENDES, KUBOTA,2004 ).

### 3.7.1 Circuitos equivalentes

Algumas células eletroquímicas podem ser modeladas usando elementos de circuitos elétricos equivalentes (Figura 9). Geralmente, modelos de circuitos equivalentes consistem de um número de elementos com associações tanto em série quanto em paralelo. A resistência eletrolítica é um fator importante (especialmente para medidas em eletrólito com baixa força iônica) na impedância de uma célula eletroquímica. Ela depende da concentração e dos tipos de íons, da temperatura e da geometria da área na qual a corrente é transportada. A capacitância de dupla camada é formada devido a uma separação de carga na interface eletrodo-solução. O valor da capacitância da dupla camada depende do potencial aplicado no eletrodo, temperatura, concentração iônica, camada de óxido e adsorção específica (SOUZA, 2013).

Figura 9- Circuito equivalente que representa uma célula simples



Fonte: ( SOUZA, 2013)

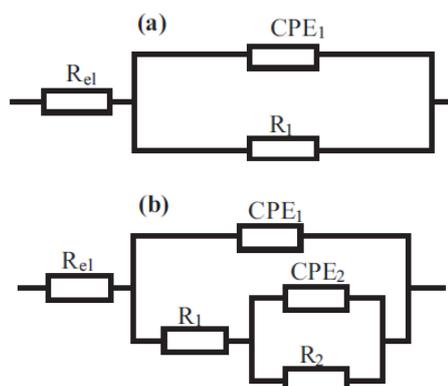
O elemento de fase constante CPE é utilizado para sistemas não ideais. Neste caso, a impedância é dada por:

$$Z(\omega) = Z_0 \cdot (j\omega)^{-n}$$

Sendo que  $Z_0$  é a constante CPE (elemento de fase constante), o  $\omega$  é a frequência angular ( rad.s) o  $j^2 = -1$  é o número imaginário, e o  $n$  é o expoente da CPE. Sendo  $n=1$  (capacitor puro),  $n=0,5$  (impedância de Warburg) e  $n=0$  (resistor).

Olivares et al. (2009) estudaram a imidazolina oleica sobre o aço carbono em meio de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de HCl. Nos ensaios de impedância, para uma concentração de  $25 \text{ mg.L}^{-1}$  e  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ , os autores verificaram que o arco da impedância aumentou conforme o tempo de imersão aumenta, logo, há a formação de uma camada de inibidor no metal, que bloqueou os sítios ativos. Os dados de impedância foram ajustados em um circuito equivalente mostrado na Figura 10-a sem inibidor e Figura 10-b com inibidor. O circuito externo,  $(CPE_1-R_1-t_1)$ , representou a constante de tempo menor que foi detectado nas altas frequências, a qual foi atribuída ao rápido processo de carga e descarga na interface eletrodo/eletrólito. O circuito interno com  $(CPE_2-R_2-t_2)$  foi relacionado a processos mais lentos, associado com o transporte de massa de espécies eletroativas através do filme inibidor adsorvido. As interpretações aqui colocadas são aquelas dos autores e não significa que se concorde com elas.

Figura 10 - Circuito equivalente ajustado com os dados de impedância, a) sem inibidor e b) com inibidor.



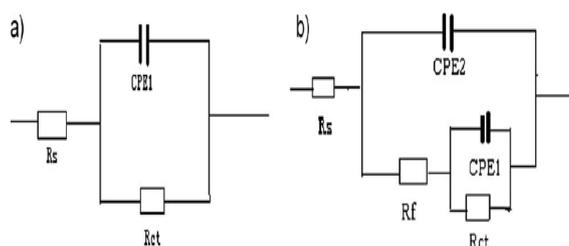
Fonte: OLIVARES ET AL. (2009)

Dependendo dos valores de  $n$ , o CPE pode representar uma resistência pura ( $n=0$ ,  $Q=R$ ), capacitância pura ( $n=1$ ,  $Q=C$ ) ou impedância de Warburg ( $n = 0,5$ ,  $Q=W$ ); a impedância de Warburg citada pelo autor constava como sendo válida para  $n > 1$ , e como não concordamos com esse valor, colocamos o valor correto, sendo  $n=0,5$ . O decréscimo nos valores de  $Q_1$  (capacitância) foi relacionado com um aumento da área coberta de inibidor na superfície do metal. Os valores de  $n_2$  diminuíram com o tempo de imersão na presença de inibidor e pode ser devido aos processos de adsorção/dessorção do filme na superfície. Os valores de  $R_1$  aumentaram com concentrações crescentes de IO (imidazolina oleica) e também com o tempo de imersão, que indicou uma taxa de corrosão menor. Um aumento de  $R_2$  foi atribuído ao processo de adsorção do inibidor que aumentou com o tempo de imersão, o que significou que as espécies eletroquímicas ativas que migram para a superfície do metal foram bloqueadas pela formação do filme protetor.

Zhang et al. (2012) estudaram o efeito de uma imidazolina quaternária sobre o aço carbono em meio de  $\text{HCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$  através de técnicas eletroquímicas como curvas de polarização, espectroscopia de impedância eletroquímica e também por ensaios de perda de massa. Através do Diagrama de Nyquist verificaram que o arco da impedância aumentou com a adição crescente de inibidor. No Diagrama de Bode  $|Z| \times \text{Freq}$ , observou-se que o módulo da impedância aumentou com o tempo de

exposição e também o ângulo de fase aumentou e foi atribuído a adsorção do inibidor com o tempo. Esses dados de impedância foram ajustados a um circuito equivalente. Foi utilizado um elemento de fase constante (CPE) como substituto de um capacitor, ele foi utilizado para sistema que não se comportou como um capacitor ideal devido à rugosidade e não homogeneidades na superfície. A Figura 11 a) e b) apresentam o circuito na ausência e presença do inibidor de corrosão. O  $R_s$  foi a resistência da solução, o  $R_{ct}$  foi a resistência de transferência de carga e  $R_f$  foi a resistência do filme, o  $C_d$  foi relacionado com a capacitância da dupla camada elétrica e  $C_f$  foi a capacitância do filme. O  $CPE_1$  foi considerado como um modelo da dupla camada elétrica, essa dupla camada consistiu nas moléculas de água adsorvidas e outros ions adsorvidos na superfície do aço. O  $CPE_2$  foi um modelo do filme de inibidor adsorvido. Os autores mostraram que os resultados dos ajustes levaram a valores de  $R_{ct}$  que aumentavam o que significa que houve maior resistência na passagem de elétrons ou carga na interfase. Os valores de  $C_d$  e  $C_f$  decresceram com o tempo de imersão de 144 horas, porque o filme de inibidor se adsorveu gradualmente na superfície do metal e assim aumentou a espessura da dupla camada elétrica e diminui a carga armazenada nesses capacitores. Os valores de  $n_1$  (valores do expoente da CPE, que representa a capacitância da dupla camada) apresentaram uma mudança pequena, o que significa que o inibidor de corrosão protegeu o aço do meio corrosivo, os valores de  $n_1$  apresentam valores bem próximos de 1, mas a maioria está igual a 1. Os valores de  $n_2$  (valores do expoente da CPE, que representa a capacitância do filme adsorvido) são oscilantes com o tempo de imersão, segundo os autores isso pode ser explicado quando a superfície do metal torna-se rugosa no decorrer dos ensaios devido à própria formação do filme de inibidor na superfície do metal. Essa oscilação demonstrou que os dados não foram ajustados corretamente.

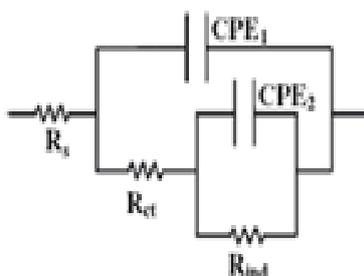
Figura 11 - Ajustes dos dados de impedância no circuito equivalente a) sem inibidor b) com inibidor.



Fonte: ZHANG ET AL. (2012)

Okafor e Zheng (2009) estudaram a imidazolina quaternária em meio de ácido sulfúrico  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  a  $25^\circ\text{C}$ . Através das curvas de polarização, verificou-se que com a adição do inibidor as reações catódicas de anódicas foram afetadas, indicando que esse inibidor entra na classificação de inibidor misto. Através das medidas de impedância foi verificado um aumento nos valores de impedância segundo a adição do inibidor. Os dados de impedância foram ajustados em um circuito equivalente, Figura 12-a sem inibidor e a Figura 12-b com inibidor. O  $R_s$  representa a resistência da solução e CPE1 e CPE2 representaram os elementos de fase constante para o semicírculos capacitivos. A resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) e a resistência indutiva ( $R_{ind}$ ) foram avaliadas através da extrapolação do semicírculo para a intercepção do eixo real na baixa frequência. Na análise do espectro de EIE com uma espiral indutiva, uma indutância é geralmente introduzida no circuito equivalente para explicar o comportamento indutivo. Os valores de  $C_{dl}$  diminuíram porque a capacitância da dupla camada diminuiu, devido a adsorção do filme inibidor na superfície do metal. Os valores ficaram entre 0,8-0,9 para as diversas concentrações utilizadas. Com os valores de resistência de transferência de carga, os autores calcularam a eficiência do inibidor que foi de 94% para uma concentração de  $150 \text{ mg.L}^{-1}$ . Os autores comentaram que os valores de  $R_{ind}$  e  $C_{ind}$  aumentaram e diminuíram, respectivamente.

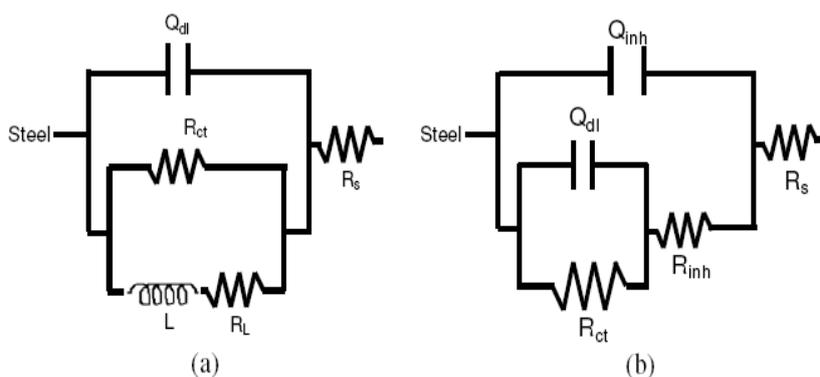
Figura 12 - Circuito equivalente para o inibidor imidazolina quaternária



Fonte: OKAFOR E ZHENG (2009)

Farelas e Ramirez (2010) estudaram a imidazolina oleica em meio de NaCl 3% pH=4 a 25°C, saturado com CO<sub>2</sub>. Através dos ensaios de impedância os dados apresentados, mostraram um aumento brusco no arco de impedância com o aumento da concentração do inibidor. Esses dados foram ajustados com circuito equivalente. O  $R_s$  é a resistência do eletrólito, e  $Q_{DL}$  e  $Q_{inh}$  são elementos de fase constante (CPE) que representam a capacitância da dupla camada elétrica e o filme inibidor respectivamente. O CPE é utilizado a fim de compensar a não homogeneidade da superfície do eletrodo. O  $R_{ct}$  foi a resistência de transferência de carga, é  $R_{inh}$  resistência dos poros do filme inibidor,  $R_L$  é a resistência e  $L$  é a indução de adsorção. O circuito da Figura 13-a foi utilizado como um modelo da interface entre o aço e um produto intermediário adsorvido. Quando o filme já está adsorvido, os autores ajustaram em um circuito mostrado na Figura 13-b. Quanto mais inibidor é adsorvido, a área de metal ativo é reduzida. O  $R_{ct}$  aumentou de 48 (na ausência de inibidor) para 4197 (Ohm.cm<sup>2</sup>) quando se adicionou 50 mg.L<sup>-1</sup> de inibidor. A  $R_{ct}$  é inversamente proporcional à taxa de transferência na área disponível para o processo de corrosão. Os valores de  $R_{ct}$  aumentaram e foi devido à substituição gradual das moléculas de água através da adsorção das moléculas de inibidores de reação na superfície do metal, e diminuiu a extensão da reação de dissolução.  $Q_{inh}$  e  $n_{inh}$  que foi constante por um período o que sugeriu que um inibidor de película homogênea foi formado. O  $R_{inh}$  variou entre 2,85 e 8,13 (Ohm.cm<sup>2</sup>), o que indicou que o filme de inibidor é mais compacto e que o filme se formou com o tempo de imersão.

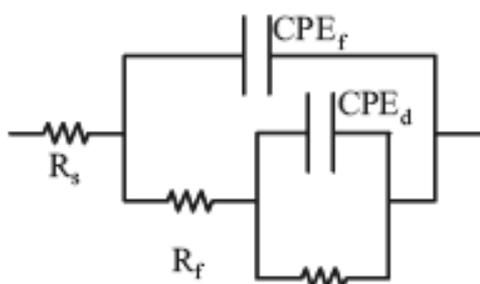
Figura 13 - a) Modelo de circuito utilizado na interface aço-CO<sub>2</sub> envolvendo um produto intermediário adsorvido sem inibidor b) quando há inibidor de corrosão presente



Fonte: FARELAS E RAMIREZ (2010)

Villamizar et al. (2008) estudaram a imidazolina oleica sobre o aço carbono em solução de 3% NaCl a 50°C desaerada saturada de CO<sub>2</sub>. A concentração utilizada para esse inibidor foi de 20 mg.L<sup>-1</sup>. Utilizaram como técnicas curvas de polarização, polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica. Através das curvas de polarização, foram verificadas mudanças na densidade de corrente anódica. A eficiência de inibição encontrada para esse inibidor foi de 87%. Através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica os autores confirmaram que os valores de impedância aumentaram porque o inibidor se adsorveu no metal e formou um filme protetor. Os dados de impedância foram ajustados em um circuito equivalente Figura 14, sendo R<sub>s</sub> e R<sub>ct</sub> a resistência da solução e a resistência de transferência de carga respectivamente. Segundo os autores, os ajustes para esses parâmetros foram bem sucedidos. Os valores da capacitância da dupla camada (CPE<sub>1</sub>) reduziram com o tempo de imersão, os autores confirmaram isso com a formação do filme de inibidor. Os valores de R<sub>ct</sub> aumentaram com o tempo de imersão.

Figura 14 - Circuito equivalente utilizado para ajustar os dados na presença de imidazolina oleica



Fonte: VILLAMIZAR et al. (2008)

## 3.8 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA DOS INIBIDORES

### 3.8.1 Espectroscopia Raman

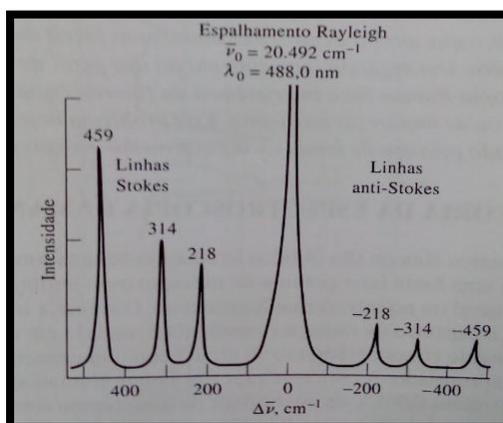
O "Espalhamento Raman" ou "Efeito Raman" foi descoberto pelo físico indiano Chandrasekhar Raman e por esse trabalho recebeu o prêmio Nobel de

Física em 1930. O Espalhamento Raman é um, entre outros tipos de espalhamento e pode ainda ser classificado em Espalhamento Raman Estimulado (SRS- Stimulated Raman Scattering) ou em Espalhamento Raman Espontâneo. Na espectroscopia Raman, quando uma molécula é irradiada, a energia pode ser transmitida, absorvida ou espalhada. A espectroscopia Raman é baseada na detecção da luz espalhada (FARIA, SANTOS, GONÇALVES, 1997).

A radiação emitida é de três tipos: espalhamento Stokes, espalhamento anti-Stokes e espalhamento Rayleigh, cujo comprimento de onda é exatamente o da fonte de excitação.

Como é usualmente o caso para espectros Raman, a abcissa da Figura 15 ( espectro do tetracloreto de carbono) é o deslocamento do número de onda,  $\Delta\bar{\nu}$ , que é definido como a diferença de número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) entre a radiação observada e a da fonte. Observe que três picos Raman são encontrados em ambos os lados dos picos Rayleigh e que o padrão de deslocamento em cada lado é idêntico. Ou seja, as linhas Stokes são encontradas em números de onda iguais a 218, 314 e 459  $\text{cm}^{-1}$  e menores que os picos Rayleigh, enquanto as linhas anti-Stokes ocorrem em 218,314 e 459  $\text{cm}^{-1}$  e maiores que o número de onda da fonte. Geralmente, as linhas anti-stokes são notadamente menos intensas que as linhas Stokes correspondentes. Por esta razão, apenas a parte Stokes de um espectro é normalmente usada (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002)

Figura 15 -Espectro Raman de  $\text{CCl}_4$ . O número acima dos picos é o deslocamento Raman definido como a diferença de número de onda entre a radiação observada e a da fonte respectivamente,  $\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_s - \bar{\mu}_0$



Fonte: (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002).

No espalhamento Rayleigh (elástico), a interação da molécula com o fóton não provoca mudanças nos níveis de energia vibracional e/ou rotacional da molécula. Assim as frequências da luz incidente e espalhada são as mesmas. Multipolos elétricos e magnéticos oscilando com uma dada frequência ( $\omega$ ), emitem radiação nas mesmas frequências, que neste caso, não é de interesse (FARIA, SANTOS, GONÇALVES, 1997).

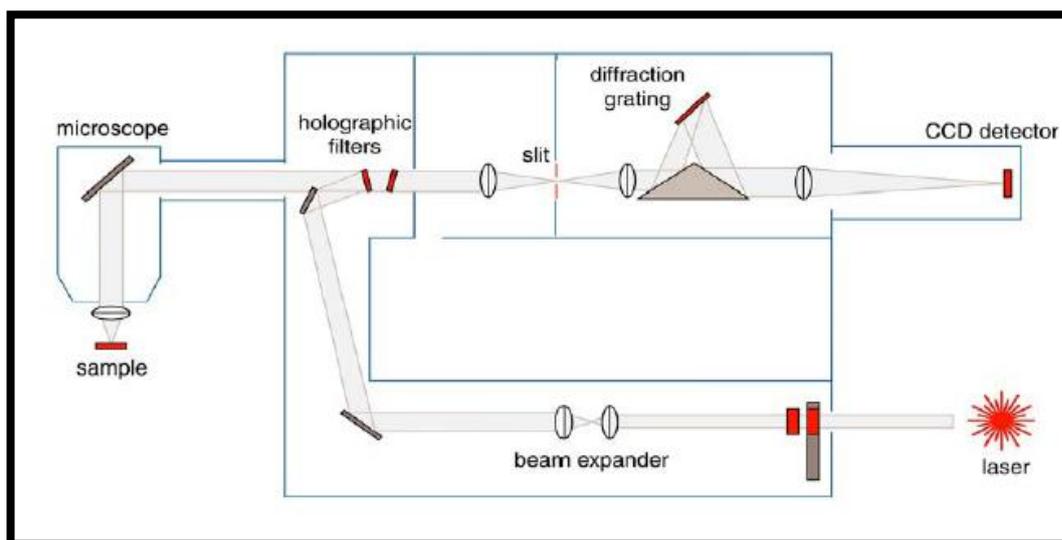
O efeito Raman pode ser explicado pela colisão não-elástica entre o fóton incidente e a molécula (espalhamento Stokes e anti-Stokes). No Stokes é quando a energia do fóton diminui, gerando uma vibração da molécula, e o anti-Stokes é quando a energia do fóton aumenta, tirando a energia de vibração da molécula. Isto muda os níveis da energia vibracional e/ou rotacional das moléculas, isto significa que as energias dos fótons incidente e espalhado serão diferentes. Na prática, um feixe de radiação laser (monocromática) de baixa potência é usado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse e ao incidir sobre a área definida, é espalhado em todas as direções, sendo que uma pequena parcela dessa radiação é espalhada inelasticamente, isto é, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da incidente. A espectroscopia Raman mede a variação vibracional quando a molécula está sob a interação de uma onda eletromagnética. Vibrações moleculares são devidas aos movimentos dos átomos ao longo do tempo que originam alongamentos das ligações moleculares e deformações angulares. A luz espalhada é gerada em direções aleatórias. Em outras palavras pode-se dizer que o Espalhamento Raman transfere energia de um canal com um comprimento de onda menor (maior energia) para um canal de comprimento de onda maior (menor energia) através de interações com fótons (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002.; MACHADO, 2007).

A instrumentação para a espectroscopia Raman consiste de três componentes: uma fonte laser, um sistema de iluminação da amostra e um espectrofotômetro apropriado. As fontes usadas geralmente são o laser Nd:YAG (Neodymium - Yttrium Aluminium Garnet). O Sistema de iluminação da amostra é simples, uma fonte laser é facilmente focalizada em uma pequena área de amostra e

a radiação emitida focalizada eficientemente em uma fenda (SKOOG, HOLLER, NIEMAN,2002) .

O princípio de funcionamento de um microscópio Raman consiste na incidência de radiação laser, que passa através de um filtro e é depois focalizada na amostra pela objetiva do microscópio ( Figura 16). A objetiva do microscópio é utilizada tanto para focalizar o feixe incidente quanto para coletar a radiação espalhada pela amostra (LOPES, 2005). O uso da técnica de Raman é importante para caracterização dos inibidores de corrosão formadores de filme, e assim pode-se detectar a presença de um filme adsorvido na superfície do metal, bem como compreender os processos de degradação do inibidor de corrosão na solução de estudo, podendo-se concluir a respeito da possibilidade de formação de complexos da interação com o aço e o inibidor.

Figura 16 - Esquema geral do arranjo óptico de um microscópio Raman



Fonte: (LOPES, 2009)

### 3.8.2 Efeito SERS (surface enhanced raman scattering)

O Espalhamento Raman é uma técnica pouco eficiente quanto à detecção de monocamadas em superfícies, uma intensificação de sinal é conveniente para um estudo apurado na caracterização de inibição de processos de eletrodo. O efeito SERS é observado em substratos nos quais se realizam ciclos de ativação de

oxidação-redução, produzindo uma alteração nas características da superfície metálica, principalmente em relação à rugosidade. A intensificação do efeito SERS decorre da indução de um movimento coerente dos elétrons superficiais de um metal com a frequência da radiação incidente de determinada energia (SILVA, 2002). Esta excitação coletiva dos elétrons é chamada plásmon e numa condição em que a superfície metálica é muito maior que o comprimento de onda da radiação incidente, sua frequência de ressonância. Nesta condição, a excitação plasmônica é chamada bulk plásmon, pois independe das dimensões do material sobre o qual a radiação incide. No entanto, para que exista a intensificação SERS é necessário que este plásmon mantenha-se concentrado na superfície do metal. Isso ocorre eficientemente quando partículas metálicas têm pelo menos uma de suas dimensões menor do que o comprimento de onda da radiação incidente. Como a espectroscopia Raman utiliza lasers com comprimentos de onda na região do ultravioleta-visível-infravermelho próximo para a excitação dos espectros, há a necessidade de que as partículas metálicas apresentem dimensões da ordem de grandeza de 10-102 nm, isto é, nanopartículas (NP)(RODRIGUES,2013). Admite-se que dois mecanismos distintos agem no sentido de intensificar o sinal Raman: o primeiro, de origem eletromagnética, e o segundo de origem química (ou eletrônica, de transferência de carga). O primeiro efeito está relacionado à intensificação do campo elétrico da radiação incidente e espalhada nas proximidades de uma superfície metálica com determinadas características de rugosidade. Sabe-se que o efeito SERS somente é observado em superfícies que contem muitas partículas microscópicas do metal, originadas, por exemplo, em eletrodo ativado eletroquimicamente, levando a condições específicas de rugosidade, que pode ser tanto em escala submicroscópica (10-100nm) quanto em escala atômica. No efeito eletromagnético, tanto a luz incidente do laser quanto a luz espalhada, podem ser intensificadas, resultando em um aumento de sinal Raman da ordem de  $10^4$  vezes. O segundo efeito de intensificação está relacionado à interação eletrônica entre o metal e a molécula adsorvida, que pode aumentar a polarizabilidade do adsorbato. Tal efeito depende, portanto, da composição química da molécula adsorvida, e leva a uma intensificação do sinal Raman da ordem de 100 vezes(SILVA, 2002). Neste trabalho, nanopartículas de ouro foram utilizadas na superfície do metal para obter o efeito SERS, e desta forma intensificar o sinal e assim permitir a obtenção de

espectros com picos mais intensificados do filme de inibidor de corrosão que está adsorvido no metal.

### 3.9 TÉCNICA DE ANÁLISE DE ÍONS FERRO LIBERADOS NO PROCESSO DE CORROSÃO DO AÇO: ICP- OES MÉTODO DE ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓTICA ATÔMICA DE PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO.

Esta técnica permite detectar a liberação de íons do metal para a solução, a importância desta informação consiste em verificar o quanto o inibidor de corrosão protege o metal, se a quantidade de íons de ferro for baixa em relação ao estudo sem inibidor, significa que o inibidor protege o metal do meio em estudo, evitando a liberação de íons de ferro.

Por definição, o plasma é uma mistura gasosa condutora de eletricidade, que contém uma concentração significativa de cátions e elétrons. Em um plasma de argônio, o mais empregado para análises por emissão, os íons argônio e elétrons são as principais espécies condutoras. Fontes de plasma tem se tornado o método mais importante e largamente utilizado para a espectroscopia de emissão atômica. A espectroscopia de emissão por plasma oferece muitas vantagens. Uma dessas vantagens é a baixa interferência entre elementos, que é uma consequência direta de suas altas temperaturas. Bons espectros são gerados para a maioria dos elementos em um só conjunto de condições de excitação. Essas fontes permitem a determinação de baixas concentrações de elementos por possuir boa sensibilidade para fazer medições precisas e exatas. Também se consegue fazer a análise de não-metais como o cloro, boro, iodo e enxofre. A desvantagem é que é um equipamento de custo elevado, em vista dos equipamentos de absorção atômica, que são mais acessíveis (SKOOG, HOLLER, NIEMAN,2002)

No ICP a amostra é submetida a altas temperaturas para causar a ionização. Uma vez que os átomos ou íons estão em seus estados excitados, eles podem decair para estados inferiores através de emissão de energia térmica e luz. Em OES, a intensidade da luz emitida nos comprimentos de onda específicos é medida e utilizada para determinar as concentrações dos elementos de interesse (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002)

Vários elementos podem ser detectados utilizando um ICP e que são apresentados na tabela periódica Figura 17.

Figura 17-Representação dos possíveis elementos químicos que podem ser detectados por ICP

Detection Limit Ranges																					
<ul style="list-style-type: none"> <li><span style="color: blue;">■</span> &lt; 0.1 ppb</li> <li><span style="color: red;">■</span> 0.1-1 ppb</li> <li><span style="color: green;">■</span> 1-10 ppb</li> <li><span style="color: purple;">■</span> &gt; 10 ppb</li> </ul>																					
Wavelength (nm)																					
Ionization States																					
I = Neutral Atom II = +1 ion																					
1 H																	2 He				
3 Li 670.784 I	4 Be 313.107 II															5 B 249.772 I	6 C 193.030 I	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na 589.592 I	12 Mg 280.271 II															13 Al 396.153 I	14 Si 251.611 I	15 P 213.617 I	16 S 180.669 I	17 Cl 725.670 I	18 Ar
19 K 766.490 I	20 Ca 393.366 II	21 Sc 361.383 II	22 Ti 334.940 II	23 V 290.880 I	24 Cr 267.716 II	25 Mn 257.610 II	26 Fe 238.204 II	27 Co 228.616 II	28 Ni 231.604 II	29 Cu 327.393 I	30 Zn 206.200 II	31 Ga 417.206 I	32 Ge 265.118 I	33 As 188.979 I	34 Se 196.026 I	35 Br 863.866 I	36 Kr				
37 Rb 780.023 I	38 Sr 407.771 II	39 Y 371.029 I	40 Zr 343.823 II	41 Nb 309.418 II	42 Mo 202.031 II	43 Tc 249.677 II	44 Ru 240.272 II	45 Rh 343.489 I	46 Pd 340.458 I	47 Ag 328.068 I	48 Cd 228.804 I	49 In 230.606 I	50 Sn 189.927 II	51 Sb 206.836 I	52 Te 214.281 I	53 I 178.215 I	54 Xe				
55 Cs 455.531 I	56 Ba 455.403 II	57 La 408.672 II	58 Hf 264.141 II	59 Ta 226.230 II	60 W 207.912 II	61 Re 197.248 I	62 Os 228.226 II	63 Ir 224.268 II	64 Pt 214.423 I	65 Au 267.595 I	66 Hg 194.168 II	67 Tl 190.801 II	68 Pb 220.353 II	69 Bi 223.06 I	70 Po	71 At	72 Rn				
87 Fr	88 Ra	89 Ac																			

Fonte: (COLORADO, 2015)

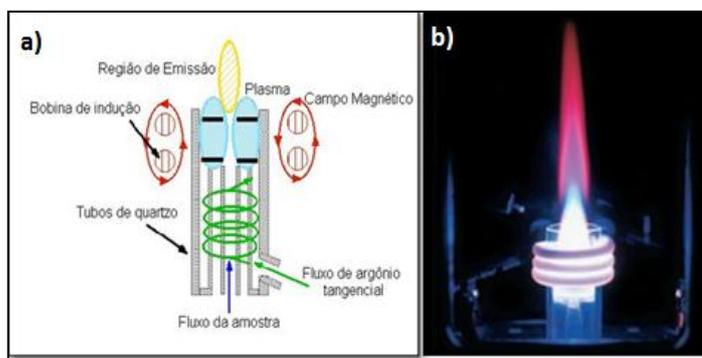
### 3.9.1 Instrumentação e metodologia

### 3.9.2 Formação e princípio de funcionamento do plasma

O gás argônio é direcionado através da tocha (Figura 18) que consiste de uma bobina de indução de cobre enrolado em torno de uma estrutura de quartzo concêntrica. A bobina de indução é alimentada por um gerador de rádio frequência (RF) capaz de produzir cerca de 2 kW de energia à 27 MHz. A bobina de indução é responsável por manter o plasma ativo devido ao acoplamento de radiofrequência (RF) na bobina. A oscilação do RF da corrente na bobina causa um campo magnético e elétrico na parte superior da tocha. Por esse campo passa o argônio, o qual é ionizado por uma centelha proveniente de uma bobina. Ao atingir o campo magnético, os elétrons e íons no gás condutivo são forçados a seguir percursos anulares e aleatórios dentro da tocha, havendo um grande número de choques e aquecimento por colisões entre as espécies existentes, nessa fase o plasma é gerado. Os átomos de argônio neutros que são continuamente introduzidos no plasma sofrem colisões com as partículas carregadas que se movem no plasma, aumentando as suas temperaturas (SKOOG, HOLLER, NIEMAN, 2002.; BOSS, 1997)

O aquecimento gerado nessas condições pode levar a temperatura do plasma a 10000K, o que garante a completa atomização e / ou ionização da maioria dos elementos presentes.

Figura 18 - a) Esquema do plasma ativo devido acoplamento de rádio frequência b) plasma



Fonte: a) (PETRY,20050) b) plasma (CHEMIASOFT,2014)

### 3.9.3 Preparação da amostra

Para amostras líquidas e orgânicas, deve-se fazer a digestão de amostras. A digestão de amostras são feitas com ácido nítrico e peróxido de hidrogênio de forma que possam ser eficazmente pulverizado no detector. A maioria das amostras pode ser completamente digerida com ácido nítrico (proteína, dendrímeros, ou outro material biológico). Uma vez que para algumas moléculas pesadas podem ser mais difícil de alcançar o detector, não digerir totalmente as partículas pode alterar os resultados. Ouro e platina, por exemplo, exigem a digestão em água régia (1 parte de HCl : 3 partes de ácido nítrico concentrado) para obter resultados precisos no ICP (PETRY, 2005).

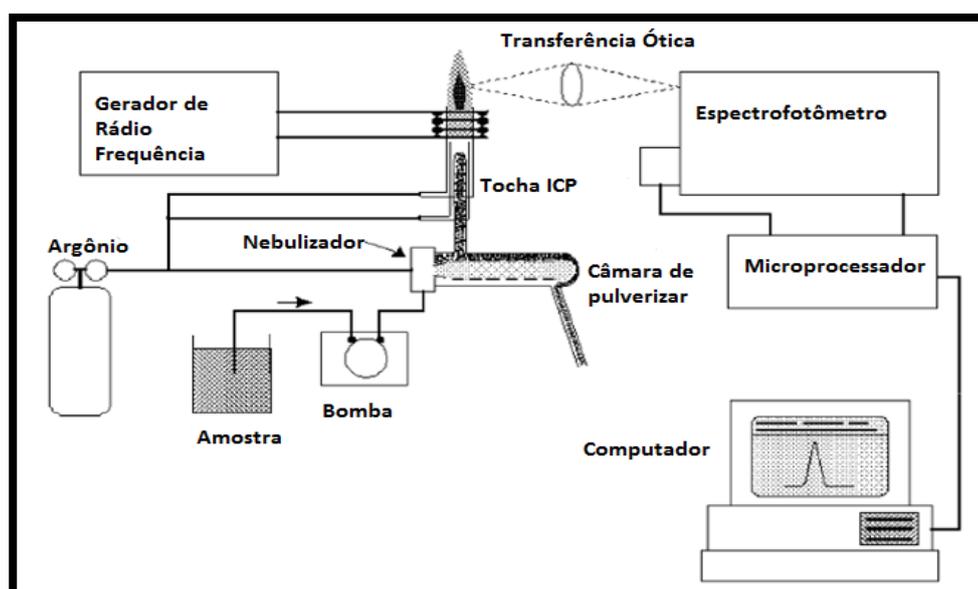
### 3.9.4 Sistema de introdução da amostra

Na Figura 19 apresenta-se o esquema da instrumentação de um ICP. O nebulizador introduz constantemente a amostra na forma de uma nuvem de gotículas, denominada aerossol. O sistema de introdução da amostra oferece toda a amostra para o plasma em uma forma que o plasma pode dessolvatar, vaporizar, atomizar, ionizar e excitar. Alguns desses nebulizadores necessitam da utilização de uma bomba. Essas bombas utilizam um série de rolos que puxam amostra da solução através do tubo usando um processo conhecido como peristáltico. A bomba

mesmo não entra em contato com a solução, somente com o tubo que carrega a solução a partir do recipiente da amostra para o nebulizador. A câmara de pulverizar está entre nebulizador e a tocha do ICP. A principal função desta câmara é remover grandes gotas de aerossol. Ela também serve para suavizar impulsos que ocorrem durante a nebulização, muitas vezes, devido ao bombeamento da solução. Em geral, as câmaras de pulverizar para o ICP são concebidas para permitir que as gotas com diâmetros de cerca de 10  $\mu\text{m}$  ou menores passem para o plasma (SKOOG, HOLLER, NIEMAN,2002; BOSS, 1997)

A radiação emitida pelo analito é medida na região do plasma conhecido como zona analítica normal. A radiação emitida é direcionada para o sistema óptico do espectrofotômetro, constituído de uma fenda de entrada que seleciona a radiação que preenche a fenda, a qual deve estar alinhada para focalizar a região do plasma onde a emissão do analito é maior e a intensidade do sinal de fundo menor. Assim, quando são levadas ao plasma, e depois de realizado todo esse processo, é gerado um sinal no espectrofotômetro e desta forma é tratado o resultado da análise da amostra com um software adequado num computador (BOSS, 1997.; PETRY, 2005).

Figura 19 - Esquema do funcionamento de equipamento de Método de espectrometria de emissão ótica atômica de plasma Indutivamente acoplado ICP-OES.



Fonte: Figura adaptada (BOSS, 1997)

#### 4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

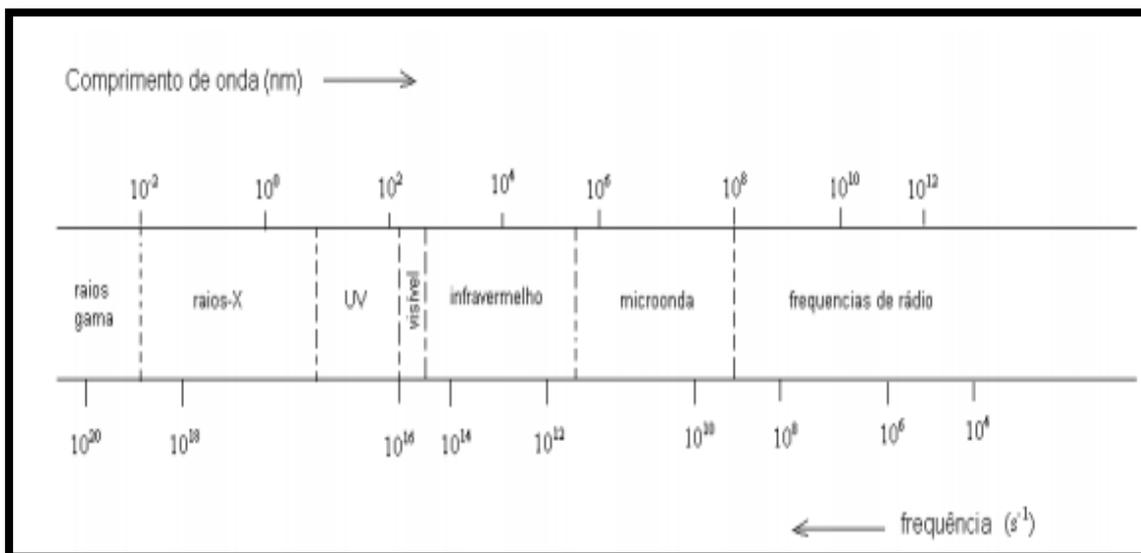
A espectroscopia no infravermelho (IR) é uma ferramenta versátil aplicada às determinações quantitativas e qualitativas de muitas espécies inorgânicas, orgânicas e bioquímicas. A radiação infravermelha corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre a região do visível e das micro-ondas (CORREA, 2012) .

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula. O espectro infravermelho é comumente obtido pela passagem de uma radiação infravermelha através de uma amostra e determina qual a fração da radiação incidente é absorvida com uma determinada energia. A energia que aparece em qualquer banda no espectro de absorção corresponde à frequência de vibração de uma parte da amostra da molécula. Nesta seção, as idéias básicas e as definições associadas com espectroscopia no infravermelho serão descritas. As vibrações das moléculas a serem observadas aqui, são fundamentais para a interpretação dos espectros de infravermelho (GUIMARÃES, 2011).

A espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier (IRTF) ou espectroscopia IR tem uma larga faixa de aplicações que vai desde a análise de moléculas pequenas até sistemas complexos como células e tecidos (BERTHOMIEU e HIENERWADEL, 2009). Ela é uma das espectroscopias vibracionais e sofreu grandes avanços principalmente pelo fato de que os espectrômetros de infravermelho são facilmente encontrados na maioria dos laboratórios de pesquisa, pela possibilidade de usar a amostra em estado sólido amorfo ou cristalino, soluções aquosas, solventes orgânicos, filmes, pastilhas de KBr e membranas (MANTSCH e CHAPMAN, 1995; FORATO et. al., 1998).

Assim como qualquer técnica espectroscópica, a espectroscopia no IR é devida à interação da radiação, no caso IR, com a matéria, e ocorre com o acoplamento do campo elétrico oscilante da vibração molecular e o da radiação incidente. A faixa de radiação do infravermelho, no espectro eletromagnético, ocorre na faixa entre o visível e microondas (Figura 20) sendo que a faixa de maior interesse se encontra na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$  (CANTOR e SCHIMMEL, 1980).

Figura 20 - Representação esquemática do espectro eletromagnético (CANTOR e SCHIMMEL, 1980)..

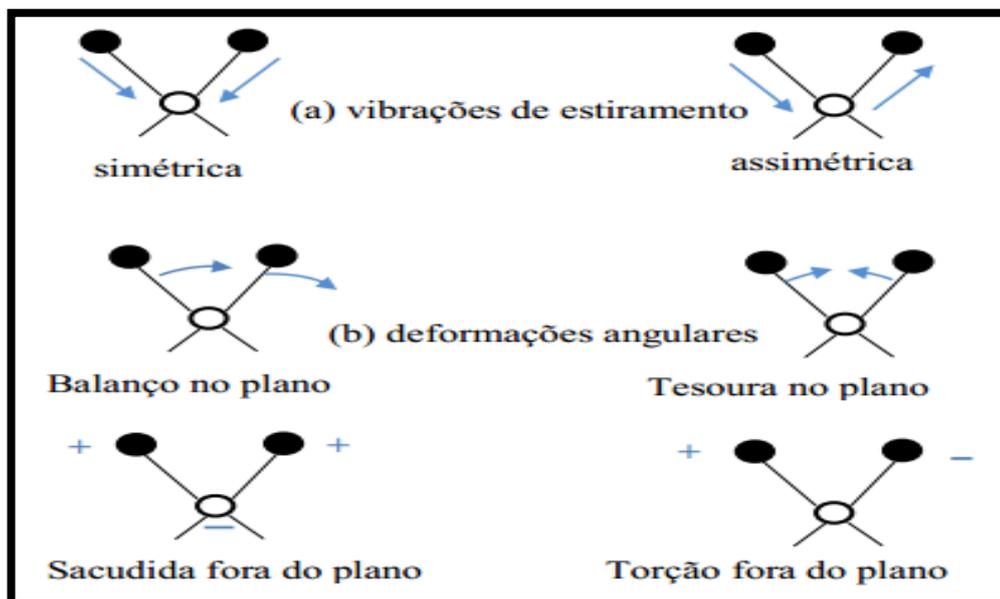


Fonte: (CANTOR e SCHIMMEL, 1980)

Para que uma determinada molécula apresente absorção na região do infravermelho, IR, suas vibrações moleculares devem resultar numa alteração do momento dipolar. As vibrações moleculares podem ser classificadas em deformações axiais ou estiramentos e deformações angulares. Os estiramentos são as alterações da distância internuclear dos átomos envolvidos, ou seja, aumento e diminuição dessa distância, alternadamente. Já as deformações angulares podem consistir de uma mudança no ângulo de ligação com um grupo de átomos ou o movimento de um grupo de átomos em relação ao restante da molécula.

Em uma molécula, as posições relativas dos átomos não estão fixadas exatamente, estas variam continuamente em função de inúmeros tipos de vibrações e rotações em torno das ligações da molécula. As vibrações podem ser classificadas nas categorias de estiramento e deformação. Uma vibração de estiramento envolve uma variação contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. As vibrações de deformação são caracterizadas por variações no ângulo entre duas ligações e podem ser de quatro tipos: balanço no plano, tesoura no plano, sacudida fora do plano e torção fora do plano, com ilustrado na Figura 21(HOOLER, SKOOG, CROUCH, 2009).

Figura 21 - Representações das vibrações a) vibrações de estiramento e b) deformações angulares



Fonte: ( HOOLER, SKOOG, CROUCH, 2009)

#### 4.1 ARGILO MINERAL HALOISITA COMO NANOCÁPSULAS PARA INIBIDORES DE CORROSÃO

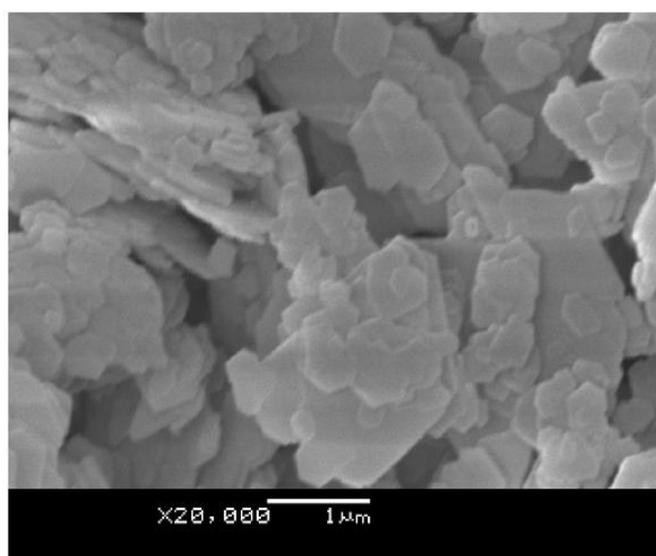
##### 4.1.2 Algumas definições: argilas e argilominerais

A expressão "Argilas Especiais" foi introduzida e está correntemente sendo utilizada pela revista inglesa "Industrial Minerals", desde 1985, para designar um grupo de argilas que se distingue das "Argilas Industriais" por elas serem comercialmente raras, e também pela obtenção em localidades restritas. Essas argilas são produtos industriais modificados quimicamente e, por isso elas têm valor agregado elevado. A maior parte das Argilas Especiais foi desenvolvida comercialmente para produtos novos ou incomuns, ou para aplicações específicas. Esses desenvolvimentos foram baseados nas características especiais da composição química e da estrutura cristalina de alguns argilominerais.

Os microcristais de haloisita-7 Å são tubos ocos. Haloisita, ou melhor falando, o caulim essencialmente haloisítico, ocupa um nicho de produção de porcelana de alta qualidade (Japão e França), onde alvura e translucidez elevadas são características desejadas e valiosas. Nas décadas de 70 e 80, catalisadores baseados em haloisita foram utilizados para craqueamento de petróleo. A Indústria de Cerâmica Branca no Brasil, desde a década de 40, vem utilizando caulins

residuais do Sudeste e do Sul do Brasil, constituídos por misturas de proporções variáveis de haloisita-7 Å e caulinita. A Indústria de Papel no Brasil também sempre usou esses caulins como carga para papel “sulfite”. Esses mesmos caulins, calcinados entre 600 e 1000 °C, vêm sendo usados como cargas para plásticos e borrachas. A haloisita dos caulins brasileiros geralmente contém pequenos teores de ferro, o que lhe confere cor rosada; a calcinação costuma branquear esses caulins rosados. A Figura 22 é uma Microscopia de Transmissão (MET) de um caulim essencialmente haloisítico com cristais tubulares de Mar de Espanha, Minas Gerais. (COELHO E SANTOS, 2007; CAMPOS E SANTOS,1986).

Figura 22- Microscopia eletrônica de cristais de caulinita



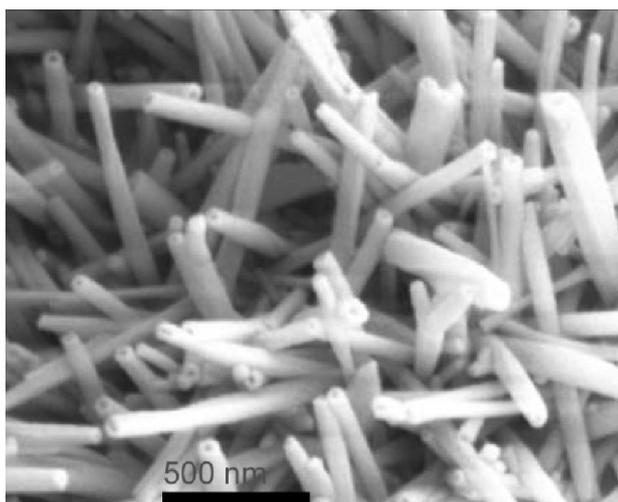
Fonte: ( ZATTA, 2010)

A haloisita( Figura 23) é uma argilomineral comercialmente raro devido à existência de grandes quantidades em um número restrito de depósitos sendo constituinte do grupo das argilas especiais (CHITNIS E SHARMA, 1997). A haloisita é classificada de acordo com o grau de hidratação, morfologia das partículas e grau de cristalinidade. Quando sua distância basal é de 10 Å, apresenta uma monocamada de moléculas de água entre as lamelas, sendo chamada de haloisita-10 Å. Sua fórmula química possui a adição entre 0-2 moléculas de água na fórmula da caulinita,  $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 2H_2O$  (RAHMAN, 2005). Sua desidratação ocorre sob temperatura de 70 °C, onde a distância basal passa de 10Å para aproximadamente 7,2 Å, sendo conhecida nesta forma haloisita-7Å, apresentando assim a mesma

fórmula química da caulinita. A haloisita-7Å pode ser confundida com a caulinita, mas a diferença entre estes dois argilominerais consiste na morfologia da haloisita, que apresenta seus cristais nas formas cilíndrica, tubular (mais comum, representado pela Figura 23), ou esférica (JOUSSEIN, 2005), enquanto que a caulinita se apresenta na forma de tábuas hexagonais ou pseudo-hexagonais (Figura 22). A forma tubular reduz as tensões internas originadas no retículo cristalino devido ao desajuste dimensional entre as folhas tetraédrica e octaédrica. Mesmo após desidratação com temperaturas entre 70 a 100 °C a estrutura formada é irreversível. Sua forma tubular também é justificada pela ocorrência de substituições isomórficas, que provocam um desajustamento elétrico provocando tensões internas.

Apresentando forma lamelar, a forma tubular dos cristais da haloisita que se deve a moléculas de águas intercaladas com repetição a cada duas lamelas, correspondendo a uma hidratação de 0,5 à 1,5 mol de H<sub>2</sub>O, onde as moléculas estão distribuídas ao acaso. As interações entre as lamelas são enfraquecidas pela presença das moléculas de água ajudada por um empilhamento irregular e por estes motivos a haloisita é mais facilmente expansível que a caulinita (ZATTA,2010). A parte interna dos tubos de haloisita é chamada de lúmen.

Figura 23 - Cristais de haloisita



Fonte: ( ZATTA, 2010)

### 4.1.3 O uso de haloisita para encapsular inibidores de corrosão

Nesta revisão, foi realizado um levantamento de trabalhos que tratam do uso da haloisita como cápsulas para encapsular inibidores no interior do seu lúmen. Não foram encontrados na literatura trabalhos utilizando esse argilomineral como cápsulas para os inibidores imidazolina oleica e imidazolina quaternária.

Shchukin et al. (2008) estudaram o desenvolvimento de um revestimento de filmes híbridos de sol-gel dopados com nanotubos de haloisita contendo um inibidor de corrosão e capaz de liberar o inibidor de corrosão aprisionado nos tubos de haloisita protegendo o metal contra a corrosão. Um filme híbrido baseado em sílica-zirconia foi usado neste trabalho como revestimento anticorrosivo depositado em liga de alumínio 2024, e este revestimento ficou em contato com uma solução de NaCl a 3%. Nanotubos de haloisita carregados em seu interior com 2-mercaptobenzotiazol e na superfície os tubos foram revestidos com várias camadas de polieletrólitos e após o encapsulamento total foram introduzidos no filme híbrido. A espectroscopia de impedância eletroquímica foi utilizada para caracterizar a proteção contra corrosão dos diferentes filmes sol-gel. Através dos ensaios de impedância os autores afirmam que há três constantes de tempo bem definidas para o sol-gel não dopado, a primeira constante na frequência mais alta está relacionada com a capacitância do revestimento do sol-gel, a segunda em 10Hz pode ser atribuída a uma camada de óxido na superfície do metal, e a terceira constante de tempo foi relacionada a capacitância da dupla camada elétrica. O filme dopado com haloisita apresentou melhor resultado com altos valores de impedância e assim impediu o processo corrosivo.

Jafari et al (2010) estudaram o efeito de várias camadas sobre a haloisita que foi carregada com benzotriazol e revestida com polieletrólitos. Foram realizados estudos eletroquímicos em meio de  $0,05 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl e o metal testado foi o cobre. Foram utilizadas cápsulas de haloisita, nanopartículas de sílica ( $\text{SiO}_2$ ) e nano cápsulas de polieletrólitos. Os polieletrólitos aplicados nessas cápsulas foram os seguintes: o poli (alilamina hidrocloreto PAH), o poli (estireno sulfonato-PSS) e o poli(ácido metaacrilico PMA), e assim essas cápsulas são capazes de aprisionar o benzotriazol (BTA) como inibidor de corrosão dentro uma matriz de polieletrólito e descarregando-o na solução de uma maneira controlada. As propriedades de liberação das cápsulas envolvidas nos polieletrólitos foram as seguintes e na ordem:

cápsulas de nanopartículas de polieletrólitos > nanocápsulas de haloisita revestida com polieletrólito > PSN (polieletrólitos modificados com nanocápsulas de sílica) cápsulas de nanopartículas de sílica revestida com polieletrólitos. Através das curvas de polarização foi verificado que a densidade de corrente de corrosão diminuiu com o tempo de imersão, e assim o inibidor liberado protegeu o metal do meio corrosivo. Além disso, os resultados indicaram que a liberação de BTA depende dos componentes do escudo polieletrólito e da quantidade de BTA. Os resultados revelaram que a maior acidez e temperatura, são fatores de desencadeamento para a liberação instantânea do inibidor.

Um estudo foi feito com nanotubos de haloisita com 50 e 1000 nm de diâmetro, e foram analisadas para serem utilizadas como nanocontainers com o inibidor de corrosão benzotriazol aprisionado. Esses nanocontainers foram utilizados para serem adicionados em uma tinta e assim revestir o metal, no caso, o cobre. A proteção contra corrosão foi avaliada com o metal revestido diretamente no meio corrosivo de NaCl 0,01 mol.L<sup>-1</sup>. Foi analisada a cinética de liberação do inibidor aprisionado e o resultado foi de que quase 100% de liberação ocorre para um período de 40 horas. Com a técnica de espectrofotometria UV-vis, foi analisada a quantidade de íons de cobre liberados no meio corrosivo. Para o cobre revestido com filme aditivado com haloisita e exposto ao meio corrosivo, a concentração de íons de cobre foi mínima em um período de vinte dias; significando que a taxa de corrosão foi reduzida. Os autores concluíram que quando se faz a adição de cápsulas contendo inibidor de corrosão em uma tinta e se faz um defeito na tinta, ocorre a liberação de inibidor de corrosão, proporcionando o chamado efeito self-healing ou de autorreparação protegendo ativamente o metal do meio corrosivo (ABDULLAVEV; LVOV, 2010).

Cavallaro et al (2014) estudaram as propriedades físico-químicas dos filmes baseados em biopolímeros com e sem o argilomineral haloisita. O objetivo do trabalho desses autores foi realizar um estudo com a intenção de obter dispersões coloidais estáveis em água com maior capacidade de solubilização de oxigênio para aplicações na área biomédica. Foi avaliada a degradação térmica desses filmes e na presença das nanocápsulas de haloisita verifica-se que houve uma estabilidade térmica a uma temperatura de 370°C e na ausência de haloisita chega só a 300°C. Com as medidas do ângulo de contato, mostrou que o filme de biopolímero com haloisita forma uma superfície hidrofóbica, devido à adição de nanotubos de

haloisita, isso ocorre pelo rearranjo da estrutura do biopolímero que expõe as porções hidrofóbicas para a interface como uma consequência da interação com a camada interior das nanocápsulas de haloisita.

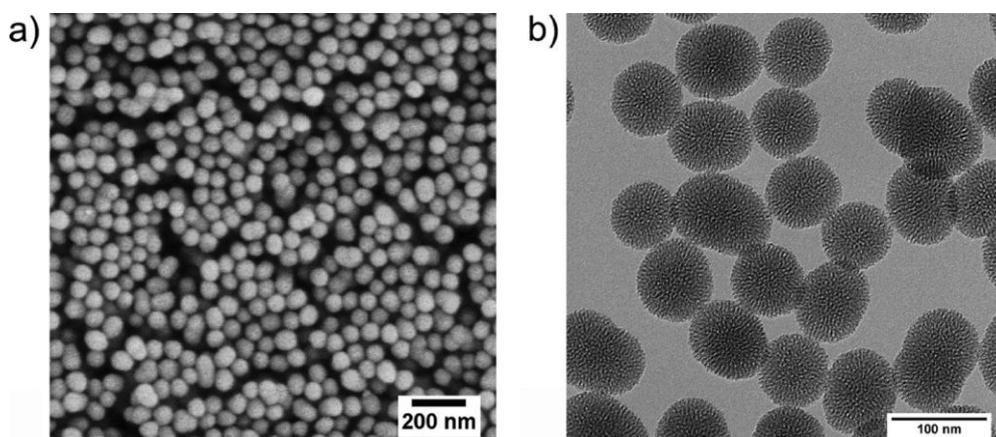
Schukin e Mohwald (2007) estudaram a capacidade de liberação do inibidor benzotriazol das nanocápsulas de haloisita revestidas com polieletrólitos. "Conchas" de polieletrólitos, que modificam a superfície exterior das nanocontainers, são fabricados usando a montagem pelo processo camada-a-camada (Layer-by-layer) de (PDADMAC = poli- cloreto de dialildimetilamonio) e (PSS-Poli- estireno sulfonato). Para garantir as propriedades de liberação do inibidor dos nanotubos de haloisita, a superfície do nanotubo foi modificada pela deposição layer-by-layer de quatro bicamadas de polieletrólitos. As características de liberação de todos os nanocontainers com benzotriazol encapsulado foram estudadas em solução aquosa ácida, neutra e alcalina, no qual o pH foi ajustado com HCl ou NaOH. Para um pH=6,5 em solução, os nanotubos de haloisita mostraram melhores características de liberação conforme os dias sendo maior que 90% de liberação do inibidor para 60 dias de estudo. Para um pH=2,9, a eficiência de liberação dos nanocontainers depende principalmente das propriedades dos polieletrólitos utilizados nas camadas. Nanocontainers com PDADMAC/PSS são menos sensíveis à redução do pH. Nanocontainers com camadas de polieletrólito contendo ao menos um polieletrólito fraco ( PAH/PSS) são mais sensíveis à redução do pH, e a liberação do benzotriazol pode ser realizada dentro de 40 min. A adição de um segundo polieletrólito (PAH/PMA) acelerou a liberação do benzotriazol; de todas as cápsulas ou nanocontainer aprisionando o benzotriazol, este pode ser liberado dentro de 10-20 min dependendo do tipo de nanocontainer. A liberação do benzotriazol dos nanocontainers com polieletrólito fraco/fraco (PAH/PMA) é acompanhado pela decomposição das camadas de polieletrólitos. Para um pH=10, os nanotubos de haloisita com os polieletrólitos revelaram uma liberação mais prolongada para qualquer valor de pH, o que pode ser causado pelo acesso limitado do solvente ao benzotriazol aprisionado na cavidade do nanotubo.

## 4.2 SÍLICA MESOPOROSA COMO NANOCÁPSULAS PARA INIBIDORES DE CORROSÃO

### 4.2.1 Silica mesoporosa

A sílica, ou dióxido de silício (Figura 24), de fórmula geral  $\text{SiO}_2$ , consiste de grupos siloxanos ( $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ ) em seu interior, e de grupos silanóis ( $\text{Si} - \text{OH}$ ) em sua superfície, sendo eles os responsáveis pela reatividade da sílica. Estes grupos conferem à sílica suas propriedades polares, os quais são considerados sítios de adsorção eficientes podendo ser hidratados pelas moléculas de água. A sílica forma uma das classes de substâncias inorgânicas utilizadas como suporte de uma variedade de sistemas com diferentes aplicações. Em 1992, pesquisadores da Mobil Corporation descobriram a família M41S de peneiras moleculares mesoporosas silicato/aluminossilicato com estruturas de poros uniformes excepcionalmente grandes.

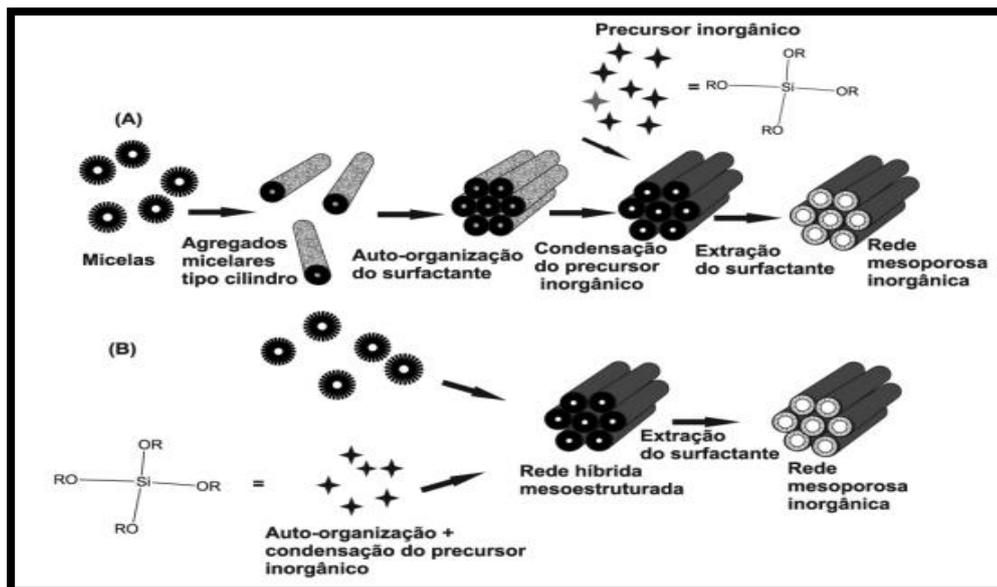
Figura 24 - (a) Microscopia eletrônica de varredura e (b) Micrografia de transmissão de nanopartícula de sílica mesoporosa



Fonte :(COTÍ, 2009)

Estes materiais mesoporosos são preparados através do processo sol-gel em conjunto com agentes direcionadores responsáveis pela arquitetura do esqueleto inorgânico. Dependendo das condições de síntese Figura 25 da fonte de sílica ou do tipo de surfactante usado, vários tipos de materiais mesoporosos podem ser sintetizados (SOUZA, MEHALLEM, SOUZA, 2011)

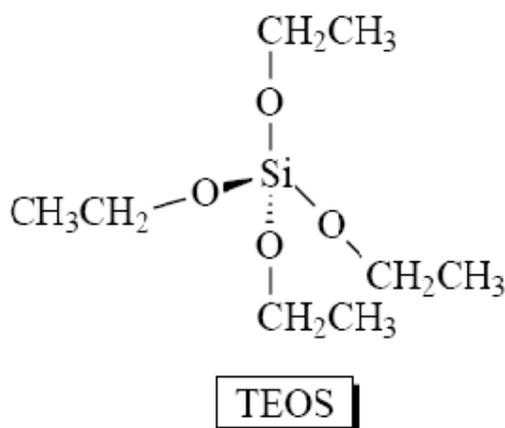
Figura 25 - Esquema da formação da estrutura inorgânica mesoporosa mediada por agente direcionador de estrutura: (A) formação de cristal líquido do surfactante e (B) caminho de auto-organização cooperativa.



Fonte: (SOUZA, MEHALLEM, SOUZA, 2011)

Para obter a sílica mesoporosa é preciso utilizar alguns precursores, e os mais usados são as soluções aquosas de silicatos de sódio e alcoxisilanos. O composto mais utilizado para obter a sílica é o TEOS (tetraetoxissilano-Figura 26) que é um precursor comum utilizado na síntese de materiais à base de sílica, utilizando o processo sol-gel.

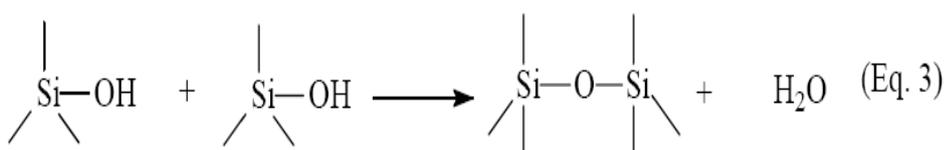
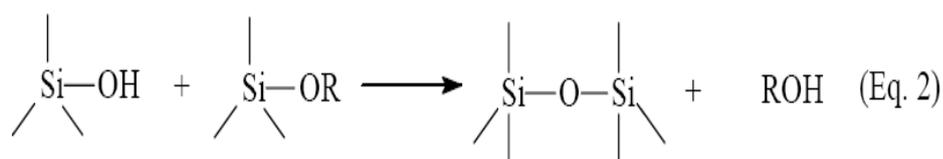
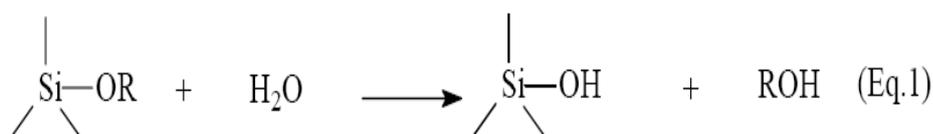
Figura 26 - Molécula do tetraetoxissilano (TEOS)



Fonte: (BRINKER E SCHERER, 1990)

Em um primeiro passo, a hidrólise de TEOS gera espécies precursoras contendo grupos silanol reativos; em seguida ocorrem reações de condensação envolvendo grupos silanol, em que se obtém um sol de partículas de SiO<sub>2</sub> dispersas no solvente. Após isso, na sequência da reação, essas partículas formam uma rede tridimensional, dando origem ao gel. Estas partículas podem ser utilizadas como revestimentos protetores ou para ligar uma variedade de molécula funcionais, devido à presença dos grupos silanol reativos que reagem com grupos hidroxílicos em polímeros orgânicos (RAABE, 2014; BRAMBILLA, 2007). O método sol-gel é composto de diversas etapas que serão subsequentemente discutidas: formação do sol, gelificação, envelhecimento e secagem. O sol é uma dispersão estável de partículas sólidas ou polímeros de tamanho coloidal em um líquido. O tamanho das partículas do sol está na faixa de 1 a 1000 nm. O sol é formado através de sucessivas etapas de reações de hidrólise e condensação de uma solução de alcóxido de silício. O alcóxido de silício possui fórmula genérica (SiOR)<sub>4</sub> onde R é um grupo orgânico. Dentre os alcóxidos de silício, o tetraetóxido de silício é o mais utilizado (HENCH; WEST, 1990)

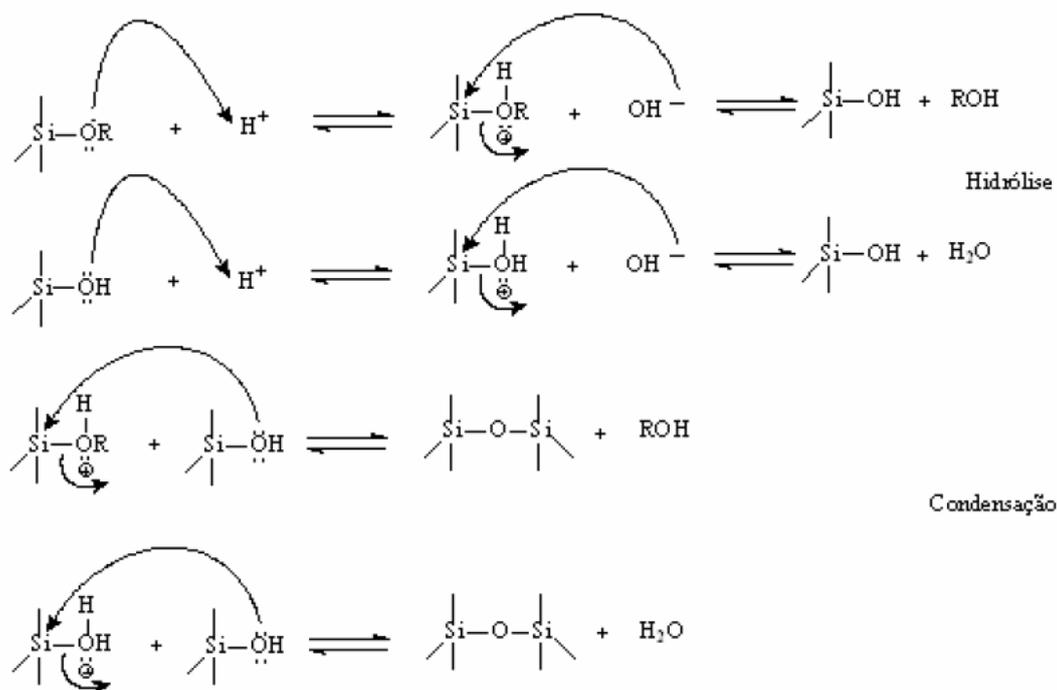
As reações químicas durante o processo sol-gel podem ser formalmente descritas por três equações. As reações de hidrólise (Equação 1) são requeridas para gerar grupos silanóis a partir de grupos alcóxidos. A condensação pode acontecer através de dois mecanismos: via produção de álcool (Equação 2) ou água (Equação 3), como mostrado no esquema 1 (BERGNA, ROBERTS, 2006)



Esquema 1

Nas reações de hidrólise, tem-se a substituição do grupo alcóxido (OR) do alcoxissilano, pelo grupo OH da molécula de água formando o grupo silanol (Si-OH) e um álcool. Nas reações de condensação, o ataque nucleofílico ocorre do grupo silanol do alcoxilano hidrolisado ao átomo de silício de outro grupo silanol, liberando água. O processo de formação do sol encerra quando as partículas atingem um tamanho macroscópico. A partir disto, as partículas do sol já formadas nas etapas iniciais da reação, a sílica pode ser formada quer por precipitação do sol ou por gelificação dessas partículas através da formação de redes poliméricas tridimensionais.

As reações de hidrólise e condensação dos alcoxissilanos somente ocorrem na presença de um catalisador ácido ou básico, e escolha do tipo de catalisador é um dos principais fatores que influenciam primeiramente a estrutura do sol e então, a estrutura do gel ou do precipitado formado. Quando a catálise é realizada em meio ácido, as reações de hidrólise são mais rápidas que as reações de condensação e os mecanismos ocorrem de acordo com esquema 2 (SCHUBER, HUZIG, 2005)



Esquema 2

Sob condições ácidas, o átomo de oxigênio de um grupo Si-OR ou Si-OH é protonado em uma etapa inicial rápida. Um grupo de saída é criado por protonação. No entanto, a densidade no átomo de silício é reduzida, o que o torna vulnerável ao ataque nucleófilo pela molécula de água nas reações de hidrólise ou pelo grupo silanol nas reações de condensação (BRAMBILLA, 2007)

#### **4.2.2 O uso das nanocápsulas de sílica contendo inibidor de corrosão**

Na literatura não foram encontrados trabalhos falando do uso de nanocápsulas de sílica contendo os inibidores que foram utilizados neste trabalho, mas há relatos do uso das nanocápsulas de sílica mesoporosa contendo outros inibidores.

Chen e Fu (2012) estudaram cápsulas de sílica contendo o benzotriazol como inibidor de corrosão, que foram chamados de nanocontainers, a fonte de sílica utilizada foi o TEOS, essas cápsulas foram adicionadas em um revestimento híbrido de sílica-zirconia sol-gel. Os autores utilizaram como técnica eletroquímica para avaliação das propriedades anticorrosivas do filme obtido a espectroscopia de impedância eletroquímica. O estudo foi feito para as amostras com revestimento não dopado e com revestimento dopado com nanocontainers para 1, 24, 48,96 e 148 horas de imersão em solução de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Depois de uma hora de imersão foi observada duas constantes de tempo bem definidas, a constante de tempo nas altas frequências foi relacionada com a propriedade de barreira do revestimento sol-gel. O corpo de prova com revestimento de sol-gel não-dopado e o revestimento dopado com nanocontainers mostraram que depois de 24 horas de imersão, as diferenças entre os revestimentos apareceram, verificou-se que os valores de impedância aumentaram para o revestimento dopado com nanocontainers. Esses revestimentos também foram caracterizados através de microscopia de força atômica (AFM) e por SEM-EDS, eles verificaram que quando se adicionam os nanocontainers a espessura do revestimento não alterou, sendo de 1,1 µm.

Tavandashti e Sanjabi (2010) realizaram um estudo para melhorar a proteção contra a corrosão de revestimentos de sol-gel de sílica/epoxi contendo nanopartículas de bohemita. O inibidor de corrosão inorgânico, o nitrato de cério, foi introduzido no revestimento através de encapsulamento nas nanopartículas de bohemita, estes revestimentos foram aplicados sobre uma liga de alumínio AA 2024,

e os estudos foram realizados em NaCl 0,1M. Depois de uma hora de imersão, verificou-se claramente que o módulo da impedância aumenta quando este revestimento é aplicado pela liberação do inibidor encapsulado. Após 72 horas de imersão, o módulo de impedância permaneceu alto, e assim o revestimento aditivado com a bohemita contendo o inibidor de corrosão encapsulado melhorou o desempenho destes revestimentos na proteção contra a corrosão.

Borisova, Mohwald e Shchukin (2011) estudaram a síntese de nanopartículas de sílica, monodispersas mesoporosas e a sua aplicação como nanocontainers carregados com um inibidor de corrosão (1H-benzotriazol (BTA)) e incorporado no revestimento híbrido SiOx / ZrOx sol-gel para a proteção contra a corrosão de ligas de alumínio (liga AA2024) meio de NaCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>. A proteção contra a corrosão foi avaliada através da técnica de varredura do eletrodo vibratório (SVET). Estes resultados mostraram que ocorreu uma liberação desencadeada do inibidor pelo processo de corrosão (regiões anódicas são mais ácidas), e mostrou um efeito de autorreparação. A morfologia esférica das partículas de sílica mesoporosas estudadas favoreceu a sua aplicação como nanocontainers para inibição da corrosão por que segundo os autores houve uma eficácia para o carregamento das nanopartículas com inibidor de corrosão. Os nanocontainers estáveis e mecanicamente incorporados bloquearam os microporos, trincas e áreas com baixa densidade de reticulação na película de revestimento SiOx/ZrOx e assim melhoraram suas propriedades de barreira física. Além disso, devido à diminuição de pH, a liberação de inibidor ocorreu durante o processo de corrosão e proporcionou ao sistema uma eficiência anticorrosiva.

Yeganeh e Saremi (2014) estudaram nanocontainers de sílica mesoporosa contendo molibdato de sódio como inibidor de corrosão e foram incorporados em uma matriz de polipirrol, e assim testados como revestimento para aço carbono em meio de 0,03 mol L<sup>-1</sup> de NaCl. Em seguida, a liberação do inibidor e resistência à corrosão destes revestimentos foi estudada. Os resultados mostraram que em valores de pH mais elevados o inibidor de corrosão também pode ser liberado, os autores explicaram isso porque as partículas de sílica em meio alcalino tem carga negativa isso pode ajudar na repulsão eletrostática entre as partículas de sílica e o molibdato e por a liberação rápida nesse pH. Os autores utilizaram como técnica eletroquímica para avaliação dos revestimentos dopados a espectroscopia de impedância eletroquímica Os estudos com a técnica de EIE foram realizados após 5

min, 24, 48 e 72 horas de imersão sem defeito. Os autores verificaram que para tempos iniciais, o módulo da impedância é alto quando se tem partículas carregadas com inibidor, ao contrário do que se observou na ausência do inibidor. Para tempos maiores de imersão, observaram que o módulo de impedância diminui, na presença e na ausência do inibidor.

Resultados de espectrometria de emissão ótica atômica de plasma indutivamente acoplado (ICP) mostraram que na presença de inibidor a quantidade de íons ferro liberados aumenta com o tempo, mas é menor quando comparada à ausência de inibidor, num período de 72 horas.

Rao et al. (2005) realizaram um método para preparar nanopartículas de sílica monodispersas e de tamanho uniforme, utilizando ultrassom pelo processo sol-gel. As partículas de sílica foram obtidas por hidrólise de tetraetil ortossilicato (TEOS) em etanol e um estudo detalhado foi realizado para obter alteração nos tamanhos de partículas utilizando diferentes reagentes. Partículas de tamanho na faixa 20-460 nm foram sintetizadas. Os reagentes: amônia ( $2,8-28 \text{ mol L}^{-1}$ ), etanol ( $1-8 \text{ mol L}^{-1}$ ) água ( $3-14 \text{ mol L}^{-1}$ ), e TEOS ( $0,012-0,12 \text{ mol L}^{-1}$ ) foram utilizados e o tamanho das partículas foi examinado por microscopia eletrônica de varredura e microscopia eletrônica de transmissão. Para além das observações acima, o efeito da temperatura sobre o tamanho de partícula foi estudado e partículas menores forma encontradas pra temperaturas maiores.

No presente estudo, o aumento do tamanho das nanopartículas de sílica foi observado com o aumento da concentração de TEOS na faixa de  $0,012-0,12 \text{ M}$  a  $8 \text{ mol L}^{-1}$  de etanol,  $3 \text{ mol L}^{-1}$  de água,  $14 \text{ mol L}^{-1}$  e a concentração de amônia de  $14 \text{ mol L}^{-1}$ . Em contraste, uma diminuição no tamanho foi observada com o aumento da TEOS na faixa de  $0,012-0,12 \text{ mol.L}^{-1}$  a  $4 \text{ mol.L}^{-1}$  de etanol,  $14 \text{ mol L}^{-1}$  em água, e  $14 \text{ mol.L}^{-1}$  de amoníaco.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 Materiais

O material de estudo utilizado foi o aço carbono ABNT 1020, por ser o mais utilizado na indústria pelo baixo custo.

Os estudos foram realizados à temperatura ambiente. Foi utilizada uma solução de NaCl 3,5% acidificada com HCl para acertar o pH=2, e assim foi utilizada como eletrólito de estudo. Esta solução foi escolhida para simular o ambiente de produção petrolífero. A imidazolina oleica e a imidazolina quaternária foram doadas pela empresa Gurgem Argentina e Evonik e foram dissolvidas nessa solução com mais 5% de álcool etílico (foi utilizado para facilitar a dissolução dos inibidores) com a ajuda da sonda ultrassônica Vibracel Sonics VCX 500 nas respectivas concentrações: 20, 40, 50, 60, 100, 200, 400, 600 e 1000 mg L<sup>-1</sup>, sendo estas concentrações utilizadas para ensaios eletroquímicos e ensaios de perda de massa.

Para a realização dos ensaios eletroquímicos utilizou-se uma cela eletroquímica de três eletrodos: o de referência (Ag/AgCl/KCl sat), o de trabalho (aço carbono) e o contra eletrodo (uma folha de platina). As medidas eletroquímicas foram realizadas num Potenciostato/Galvanostato model 273 e o software utilizado para a obtenção e tratamento dos dados foi o software Power Suite.

### **5.1.1 Tratamento superficial dos corpos de prova de aço**

Realizou-se o tratamento superficial do aço carbono 1020, com as lixas de granas 80, 120, 320, 400 e 600 consecutivamente, logo em seguida lavou-se com água destilada, álcool etílico e acetona, depois secou-se com fluxo de ar quente.

## **5.2 MÉTODOS**

### **5.2.1 Medidas de potencial de circuito aberto**

Inicialmente realizou-se a medida de potencial de circuito aberto até este atingir um valor quase estacionário. Este método consiste na medida de potencial de circuito aberto da interfase em função do tempo em relação a um eletrodo de referência. Para o aço carbono imerso em solução de NaCl acidificada sem adição de inibidor, que será chamado de branco, o tempo para estabilização foi de 2 horas, mas quando se adiciona a imidazolina ao eletrólito, independente da concentração, o tempo é de 5 horas para o potencial de corrosão estabilizar.

### **5.2.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica**

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados logo após a estabilização das medidas de potencial de circuito aberto. Esta técnica consiste em caracterizar a capacitância e resistência do filme protetor. Essa técnica é sensível e utilizada para caracterizar a formação de filmes adsorvidos sobre superfícies metálicas, como ocorre na presença de inibidores de corrosão. Pode-se dizer que é uma técnica que permite avaliar os processos que ocorrem na interfase metal - solução eletrolítica. Para estas medidas utilizou-se o analisador de frequências Solartron 1255B e as medidas foram feitas na faixa de frequências de 50 kHz a 5 mHz com uma perturbação de potencial de 10mVrms em torno do potencial de corrosão. Os resultados obtidos são representados através dos Diagramas de Nyquist e de Bode.

### 5.2.3 Medida de resistência de polarização linear

Esta técnica é utilizada para evitar os inconvenientes ocasionados pela polarização na região de Tafel, pois ela não é destrutiva e permite obter a  $R_p$ , a resistência de polarização linear. Aplica-se uma sobretensão de  $\pm 20$  mV em torno do potencial de corrosão, com uma velocidade de varredura de  $0,166\text{mV s}^{-1}$ .

### 5.2.4 Curvas de polarização potenciodinâmica

Com esta técnica pode-se verificar a resposta em corrente resultante de uma aplicação de potencial no eletrodo de trabalho. A amostra de aço é polarizada nos dois sentidos  $\pm 250$  mV nas regiões anódica e catódica, com uma velocidade de varredura de  $1\text{ mV / s}$ . Para tratar os dados um critério foi estabelecido: aplica-se uma faixa de 50 mV para as regiões catódicas e anódicas em torno do potencial de corrosão, estes pontos são eliminados, e outro trecho que sobrou tem que ser linear para encontrar a equação dessa reta e o  $i_{corr}$ , através da extrapolação de Tafel:

$$y = ax + b \quad \text{sendo: } y = E_{corr} \quad e \quad x = i_{corr}$$

Através do  $i_{corr}$  é possível encontrar a eficiência do inibidor (EI) em %, de acordo com a equação:

$$EI (\%) = \frac{i_{corr} (\text{sem inibidor}) - i_{corr} (\text{com inibidor})}{i_{corr} (\text{sem inibidor})}$$

### 5.2.5 Ensaio gravimétricos

Os ensaios de perda de massa foram executados seguindo a norma ISO 11844-2.

As peças testadas foram chapas de aço carbono com área exposta aproximada de 21 cm<sup>2</sup> (3,0 x 3,0 x 0,3) que foram pesadas com sensibilidade de 0,00001g (balança Mettler Toledo AX) e comparadas com um padrão, no caso um corpo de prova de aço inox 304 e guardados em dessecador. Os ensaios foram feitos em triplicata para cada concentração estudada de inibidor imidazolina oleica de 100, 200, 400, 600 e 1000 mg L<sup>-1</sup> e o branco (0ppm). Depois do tempo total de imersão de 33 dias), os corpos de prova foram retirados, decapados com solução de Clarke( ASTM –G1), contendo 20g de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50g SnCl<sub>2</sub> e completada a 1000mL com HCl concentrado. Na tentativa de remover todo resíduo orgânico proveniente do inibidor, dos corpos de prova, utilizou-se xilol para limpar as peças, após a decapagem.

### 5.2.6 Métodos analíticos e de caracterização

#### 5.2.6.1 Método de espectrometria de emissão ótica atômica de plasma indutivamente acoplado - ICP OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)

Na análise do teor de íons de ferro liberados durante a corrosão do aço imerso em solução 3,5% NaCl pH=2 foi empregada a técnica analítica de emissão atômica por plasma. Foram retiradas amostras de 5 mL semanalmente do eletrólito onde se encontravam os corpos de prova imersos, dos ensaios de perda de massa. Estas amostras eram abertas com 3ml de ácido nítrico e 5 mL de peróxido de hidrogênio 35% até a alíquota ficar translúcida por destruição da matéria orgânica presente. Após a abertura, a amostra era diluída 5 vezes (5mL em um um balão volumétrico de 25mL) e prosseguia para a análise no equipamento ICP ( Espectro Ciros CCD). As análises foram realizadas na Central Analítica do Instituto de Química.

### 5.2.6.2 Espectroscopia Raman

Para analisar o corpo de fundo formado (o precipitado) nos béqueres utilizados no ensaio de perda de massa, foi retirada uma alíquota do béquer e armazenadas em um eppendorf<sup>®</sup>, em que se encontrava uma concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>. Para esta análise utilizou-se o equipamento Bruker RFS 100/5 (com comprimento de onda  $\lambda = 1064$  nm), porque tem uma potência maior para medição em soluções muito diluídas. Para análise do filme do inibidor adsorvido sobre o substrato metálico: o metal ficou imerso em solução agressiva contendo o inibidor, durante 24 horas, e retirou-se da solução, lavou-se com jato de água e após secagem foi levado para análise no equipamento Renishaw in via Raman Microscope. (Microscópio Leica DM 2500M). As análises por Raman foram realizadas no Instituto de Química da Universidade de São Paulo no Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM).

### 5.2.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) E EDS

Esses estudos foram realizados utilizando-se microscópio Stereoscan 440, marca LEO, com espectrômetro de raios X por dispersão de energia (EDS) Inca X-act, marca Oxford.

A rotina de trabalho estipulada compreendeu a coleta de imagens de elétrons retroespalhados e análises químicas pontuais (EDS), para a caracterização composicional das amostras. As amostras foram aderidas em fita dupla face de carbono, metalizadas com carbono (no caso das amostras não condutoras) e fixadas em suporte próprio para MEV. As análises foram realizadas no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da USP.

### 5.2.6.4 Espectroscopia na região do infravermelho - sonda de infravermelho

As análises por espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas através de uma sonda que fica em contato com a amostra de interesse. As cápsulas foram adicionada no meio contendo NaCl pH=2 sob agitação. O equipamento Figura 27) utilizado foi o React IR da Metler Toledo, ele registrou espectros a cada 5 ou 10

min, a faixa de espectro varrido foi de 2000-750  $\text{cm}^{-1}$ . A faixa de espectro foi escolhida através do espectro do inibidor puro registrado antes de começar o ensaio, assim os picos eram escolhidos para ter uma orientação no decorrer dos ensaios. Essas análises foram realizadas na Faculdade de Ciências Farmacêuticas da USP, no laboratório do professor Dr. Helio Alexandre Stefani.

Figura 27 - Equipamento utilizado da Metler Toledo para análise por sonda do infravermelho



### 5.3 ENCAPSULAMENTO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO

#### 5.3.1 Cápsulas de haloisita contendo inibidores de corrosão

Pesaram-se 5g de haloisita para 100ml de ácido sulfúrico 2M. A haloisita e a solução de ácido devem ser misturadas e levadas a uma chapa de aquecimento à 55°C e com agitação. Quando a temperatura chegar a 55°C deve-se deixar essa solução durante 6 horas neste sistema. Após isso essa solução deve esfriar, deve-se lavar bem o precipitado e centrifugá-lo (centrifuga Beckman Coulter, modelo Allegra™ 25R Centrifuge) por quatro vezes. O precipitado foi levado à estufa por 60°C durante 12 horas. A haloisita deve passar por esse tratamento para aumentar o tamanho do lúmen.

Para carregar a haloisita com inibidor de corrosão, foi utilizado 500 mL de uma solução de inibidor de corrosão para ambos os inibidores com concentração de 10000  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( a alta concentração de inibidor é usada para garantir que o inibidor seja encapsulado) e se mistura com a haloisita tratada e é levado a uma sonda

ultrassônica durante 15min e 40% de potência. Depois, a solução foi transferida para um kitassato e a solução ficou sob agitação e sob vácuo durante 30min e ficou durante 1 hora em repouso para o sistema atingir o equilíbrio, esse processo foi repetido quatro vezes. O precipitado também foi centrifugado e seco em estufa a 60°C por 12 horas.

### **5.3.2 Cápsulas de sílica mesoporosa contendo inibidores de corrosão**

#### **5.3.2.1 Produção de nanopartículas de sílica mesoporosa**

Para fazer nanorreservatórios de sílica mesoporosa empregaram-se 4 g de surfactante Pluronic P123 (PE<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>PE<sub>20</sub>) que foram misturados com 130 mL de H<sub>2</sub>O e 20 ml de HCl concentrado à temperatura ambiente; foi agitado até dissolução completa. Em seguida, adicionaram-se 9,14 mL de TEOS (tetraetoxisilano) e agitou-se mecanicamente a 900 rpm por 7,5 h, a 45 °C.

O agitador foi desligado e a solução repousou durante 15,5 h a 80 °C. O produto resultante foi filtrado, lavado com água destilada três vezes, centrifugado e seco em estufa sob vácuo à 60 °C. Em seguida, o material foi calcinado a 550 °C por 6 h com um aumento de temperatura de 1 °C/min sob fluxo de ar para a remoção do surfactante por queima. A sílica mesoporosa obtida é do tipo SBA-15, e foi anteriormente caracterizada como mesoporosa por Falcon-Roque (2014)., em sua tese de 2014.

Para carregar a sílica mesoporosa com o inibidor (imidazolinás oleica e quaternária), pesaram-se 50 mg de sílica mesoporosa que foram misturados com 6 mL solução de etanol contendo o inibidor a uma concentração de 10000 mg L<sup>-1</sup>, após isso ficaram sob agitação por 15 minutos, logo esta solução foi transferida para um kitassato conectado a uma bomba de vácuo. A solução foi transferida para um kitassato e ficou sob agitação e sob vácuo durante 30min e ficou repousando durante 1 hora para o sistema atingir o equilíbrio. Esse processo foi repetido quatro vezes. O precipitado foi lavado, centrifugado, e seco em estufa a 60°C.

## 6 RESULTADOS

### 6.1 ESTUDOS COM O INIBIDOR IMIDAZOLINA OLEICA

Nos próximos itens serão apresentados os resultados do ensaio gravimétrico, as análises de espectroscopia de emissão óptica (ICP-OES) e as técnicas eletroquímicas para verificar o desempenho do inibidor.

#### 6.1.1 Ensaio gravimétricos

Os ensaios gravimétricos foram realizados para comprovar como a taxa de corrosão dos corpos de prova varia com a concentração do inibidor e o tempo de imersão no eletrólito. Desta forma, pode-se verificar a eficiência como inibidor de corrosão da imidazolina oleica.

Nos gráficos da Figura 28 e Figura 29 apresentam-se os resultados obtidos dos ensaios de perda de massa utilizando o valor médio de velocidade de corrosão em mm/ano para os três corpos de prova utilizados.

Observa-se que os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa apresentam a tendência clara de diminuição da velocidade de corrosão para concentrações crescentes do inibidor. O resíduo orgânico do inibidor foi retirado dos corpos de prova com xilol, para tentar eliminar a possibilidade de ainda permanecer o resíduo orgânico da imidazolina oleica adsorvida no metal e alterar os resultados dos ensaios de perda de massa. Aiad et al (2010) estudaram a imidazolina em meio ácido, encontraram uma taxa de corrosão baixa para uma concentração de 400 mg L<sup>-1</sup>, isso concorda com o resultado obtido neste trabalho. Olivares et al.(2009) estudaram a imidazolina em meio ácido e as taxas de corrosão são próximas das que foram obtidas neste trabalho. Zhao et al (2012) encontraram valores de taxa de corrosão bem próximos ao que foram encontradas neste estudo para a imidazolina oleica, mas em um meio contendo CO<sub>2</sub> além do NaCl. Nota-se pela Figura 28 que há reprodutibilidade e os dados mostram uma tendência clara de comportamento mostrando a atuação do inibidor para concentrações crescentes de inibidor. Foi utilizada a análise do teor de íons de ferro liberados para a solução agressiva, usando a espectrometria de emissão atômica (ICP) para confirmar os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa.

Figura 28-Resultados de velocidade de corrosão para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% pH=2 na ausência e presença de diferentes concentrações do inibidor imidazolina oleica durante 33 dias de imersão a) sem xilol

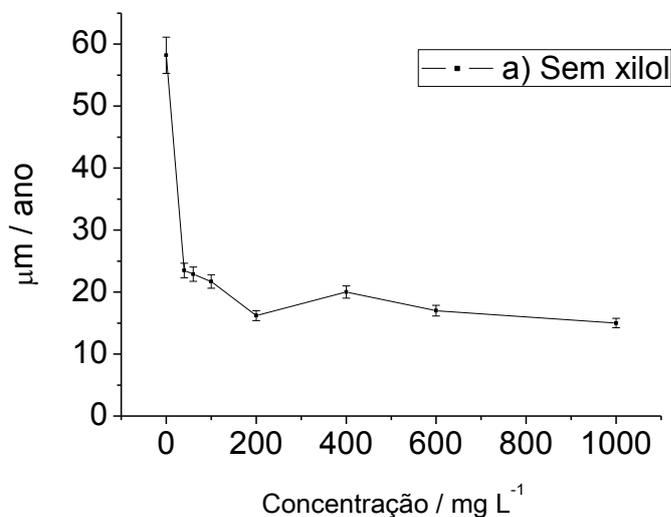
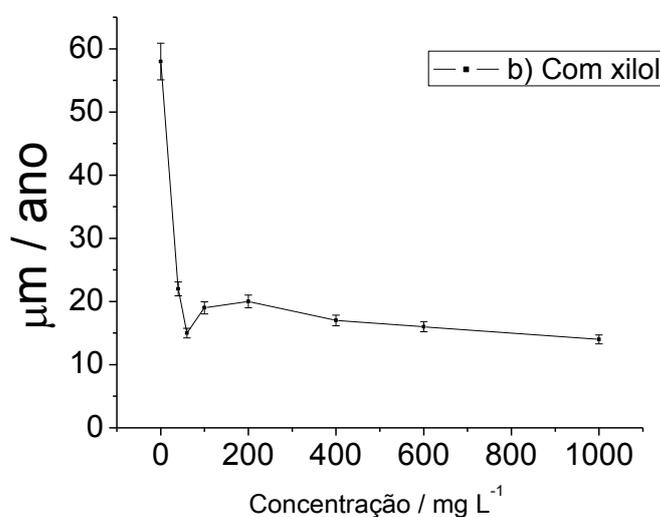


Figura 29-Resultados de velocidade de corrosão para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% pH=2 na ausência e presença de diferentes concentrações do inibidor imidazolina oleica durante 33 dias de imersão com xilol



Na Figura 30 apresenta-se a foto do corpo de prova sem imersão no meio corrosivo e depois de retirado da solução agressiva contendo inibidor de corrosão. Verifica-se que antes do ensaio gravimétrico a amostra tem um aspecto com brilho, logo após o ensaio gravimétrico observa-se que o corpo de prova tem um aspecto fosco, devido ao próprio inibidor de corrosão que se adsorveu sobre a peça e há presença de produtos de corrosão em alguns pontos da superfície do corpo de prova. Na Tabela 2 apresenta-se as ilustrações do ensaio gravimétrico para o

branco, com 20 mg L<sup>-1</sup> e com 1000 mg L<sup>-1</sup>. Observa-se o processo de corrosão em quinze dias

Figura 30 - Corpo de prova a) sem imersão e b) depois do ensaio gravimétrico

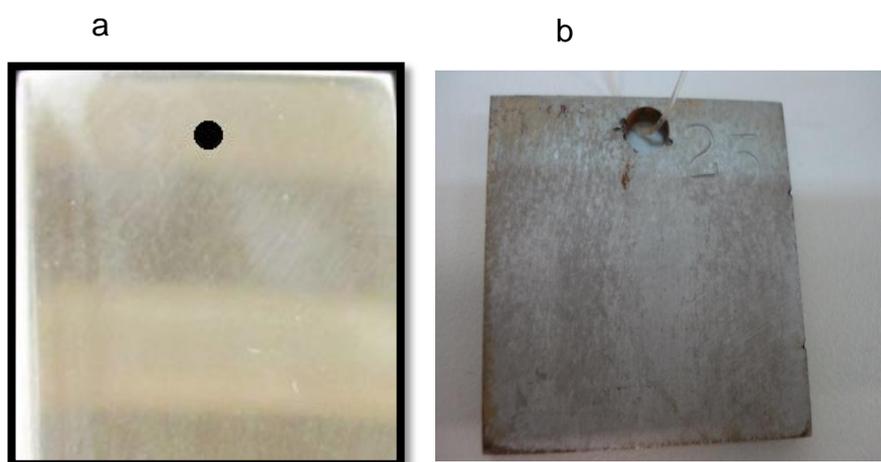


Tabela 2- Fotos do ensaio gravimétrico no primeiro dia, quinze dias e no último dia de imersão para o branco, com 20 mg L<sup>-1</sup> e com 1000 mg L<sup>-1</sup>

Dias	Branco	20 mg L <sup>-1</sup>	1000 mg L <sup>-1</sup>
1			
15			
33			

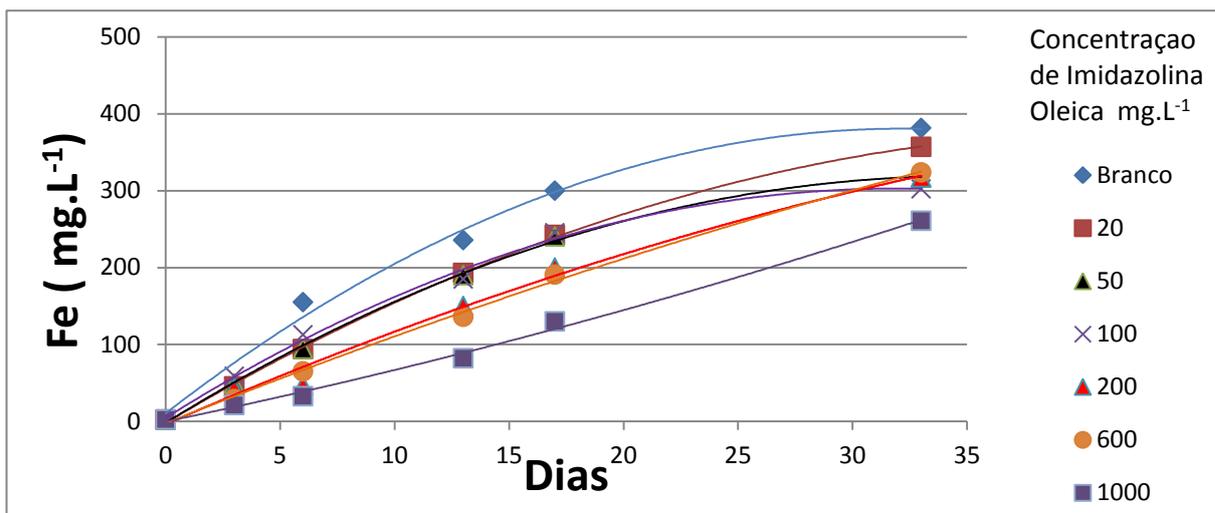
## 6.1.2 Análise de íons de ferro liberados no processo de corrosão do aço

### 6.1.2.1 Espectroscopia de emissão atômica óptica (ICP-OES)

A técnica analítica por emissão atômica foi utilizada para obter uma interpretação melhor dos resultados obtidos por ensaio de perda de massa, onde, o objetivo foi verificar a quantidade de ferro liberado no período de imersão dos corpos de prova de aço carbono, ou seja, ao longo do período de trinta e três dias.

Na Figura 31 é apresentado o gráfico obtido a partir dos dados da análise do teor total de ferro por ICP.

Figura 31- Resultados do teor de ferro total liberado pelos corpos de prova de aço carbono imersos em meio de 3,5% NaCl pH=2 na ausência e presença de diferentes concentrações de inibidor imidazolina oleica durante 33 dias.



A linha do branco, sem inibidor representa a evolução da corrosão do aço no meio agressivo. Esses dados foram ajustados e a tendência que melhor se ajustou a estes dados foi o ajuste polinomial para todas as concentrações. As linhas para as diferentes concentrações de inibidor mostram que as maiores concentrações levam à maior inibição da corrosão, com destaque para a maior concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>. Verifica-se na Figura 30 um processo de inibição até quinze dias de imersão do metal, revelado pela distância entre as curvas do branco e as curvas para as diferentes concentrações do inibidor imidazolina oleica. Depois disso, observa-se um disparo na quantidade de ferro liberado em solução, onde, sugere-se que neste caso ocorra uma degradação no inibidor ou sua interação com alguma espécie, ficando

indisponível neste meio estudado, depois dos doze dias. No período de imersão de trinta e três dias, se obteve o melhor resultado com a concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> de imidazolina oleica (IO).

Na Tabela 3 verifica-se que realmente até quinze dias de imersão há uma boa eficiência para todas as concentrações, e depois disso aparentemente o inibidor é degradado.

Depois de obter esses resultados, houve necessidade de entender porque até doze dias há o efeito de inibição da corrosão para todas as concentrações estudadas e depois ele cai. Assim, utilizou-se a espectroscopia Raman para acompanhar se ocorre a degradação do inibidor ou se ocorre sua reação formando alguma outra espécie estável, tornando-o indisponível no meio.

Tabela 3 - Eficiência obtida da análise de íons ferro por ICP

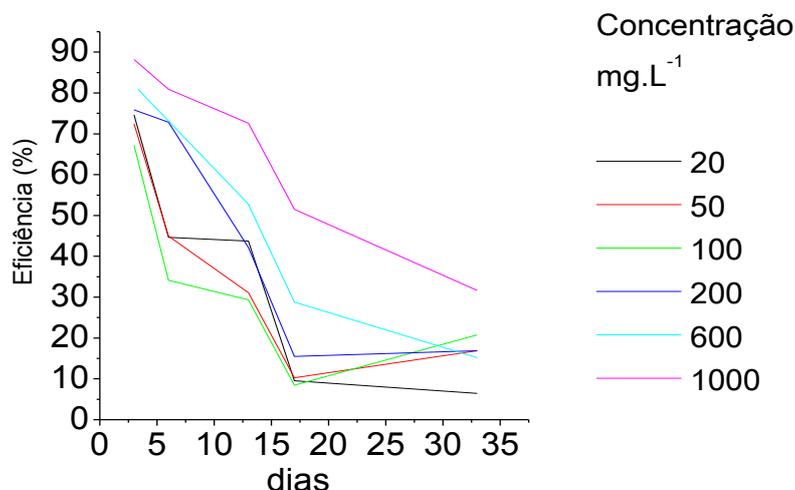
Dias de exposição	Eficiência (%) obtida da análise de íons de ferro					
	Concentração de Inibidor mg . L <sup>-1</sup>					
	20	50	100	200	600	1000
3	74,64	72,48	67,24	75,85	83,80	88,20
6	44,62	44,94	34,14	72,80	----	80,90
13	43,71	31,09	29,33	42,16	52,66	72,58
17	9,53	10,24	8,44	15,48	28,80	51,51
33	6,44	16,88	20,77	16,86	15,15	31,63

Na Figura 32 apresenta-se a eficiência com o tempo de imersão. Esses dados foram calculados com a seguinte equação:

$$EI(\%) = \frac{\text{concentração Fe (mg.L}^{-1}\text{)}_{\text{sem inibidor}} - \text{concentração Fe (mg.L}^{-1}\text{)}_{\text{com inibidor}}}{\text{concentração Fe (mg.L}^{-1}\text{)}_{\text{sem inibidor}}} \times 100$$

Observa-se a variação da eficiência de inibição *versus* o tempo de imersão, onde a para a concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> se obteve o melhor resultado com as maiores eficiências ao longo de todo o período de imersão. Também é possível verificar que, mesmo o inibidor se degradando depois de quinze dias, para uma concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>, o inibidor demora bem mais para se degradar quando comparada com as outras concentrações, e assim protege o metal por mais tempo e de forma mais eficiente.

Figura 32 - Eficiência versus tempo de imersão do aço carbono em meio de NaCl pH=2 para as concentrações de 20,50,100,200,600 e 1000 mg L<sup>-1</sup> de imidazolina oleica (OI).



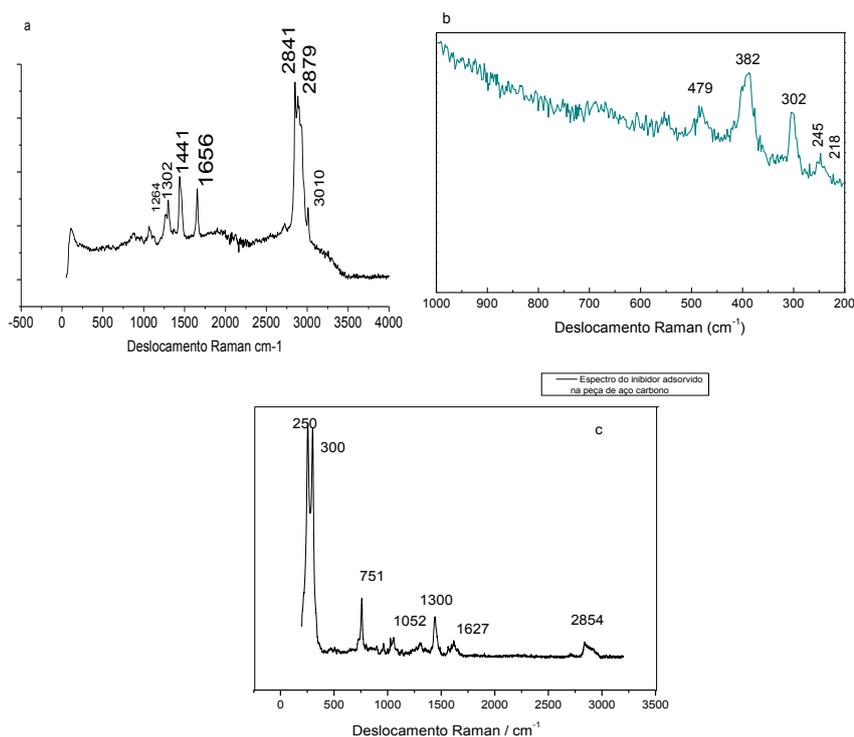
## 6.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia Raman foi utilizada para compreender, conform os resultados obtidos por ICP, porque até quinze dias há inibição do inibidor e depois a eficiência de inibição diminui, por isso a técnica de Raman foi utilizada para verificar se há degradação ou não da imidazolina. A técnica também foi utilizada para caracterizar a persistência do filme de imidazolina oleica adsorvido sobre o metal, mesmo quando retirado da solução que continha o inibidor dissolvido. As nanopartículas de ouro foram utilizadas para intensificar o sinal Raman do filme adsorvido no metal

### 6.2.1 Caracterização do filme de inibidor adsorvido no metal.

Na Figura 33 são apresentados os espectros da imidazolina oleica pura, em forma de pasta e também o espectro realizado na superfície do metal previamente imerso por 24h na solução agressiva contendo 1000mg L<sup>-1</sup> da imidazolina oleica, depois de lavado e seco e, na Tabela 3 são colocadas as atribuições desses picos Raman, de acordo com os espectros obtidos e apresentados.

Figura 33 - A) Espectro Raman da imidazolina oleica utilizada, em pasta. B) Mesmo que A mas em faixa de números de onda menores. C) Espectro da imidazolina na superfície no metal



Na Tabela 4 apresentam-se as atribuições dos picos correspondentes à molécula da imidazolina. O anel imidazólico tem picos com maior intensidade nas faixas de 1500-1650  $\text{cm}^{-1}$  [42] e estes picos mostrados correspondem ao espectro da imidazolina em pasta (sólido).

Em 1651-1750  $\text{cm}^{-1}$  é sugerida a atribuição à ligação de C=N do anel imidazólico (Lopes,2005). Para as bandas 2920 e 2850  $\text{cm}^{-1}$  podem ser atribuídas as vibrações de alongamento do-CH<sub>2</sub>-simétricas e assimétricas, respectivamente (NAKAMOTO, 2009) Os picos próximos de 3000  $\text{cm}^{-1}$  também podem estar relacionados com o CH ligado ao anel imidazólico (NAKAMOTO,2009).

Tabela 4 - Atribuição vibracional do Espectro da Imidazolina em pasta e adsorvida na superfície do metal

Picos Raman	Atribuição vibracional	Referências
3006,28 79,2841	Estiramento CH assimétrico	(CONTRERAS et al., 2011; MATULAITIENÉ et al., 2013; COLLADO; RAMIREZ, 2000; NAKAMOTO, 2009)
1656	Estiramento C=N ligado ao anel imidazólico	(CONTRERAS et al., 2011; NAKAMOTO, 2009; LIN-VIEN et al., 1991; GUNASEKARAN et al., 2009; MUTULAITIENÉ et al., 2013; BRANHAM et al., 2011)
1404	Respiração do anel imidazólico	(BRANHAM ET AL., 2011; RODRIGUES, 2010; COLLADO; RAMÍREZ, 2000)

1302	Estiramento C-N	(GUNASEKARAN et al., 2009; RAPER; MILLER, 1988)
1284	C-C	(COLOMBAN, 2011; LUDOVIC, 2009)

### Espectro da Imidazolina adsorvida no metal

1346	Anel imidazólico	(RODRIGUES, 2010)
1232	Estiramento C-C	(LIN-VIEN et al., 1991)
1145	Deformação angular C-H e N-H	(COLOMBAN, 2011)
750	Deformação angular C-H fora do plano	( LOO ET AL., 2005)
250	complexo Fe-N	(WANG ET AL, 2002; CORNILSEN; NAKAMOTO, 1974; KUILA et al, 1992.)

Para o espectro da imidazolina adsorvida no metal foi verificado que alguns picos são semelhantes àqueles observados para a imidazolina em pasta. Há um pico em  $1346\text{ cm}^{-1}$ , que também pode estar atribuído a respiração do anel imidazólico, enquanto que os picos apresentados em  $1232\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados a estiramento C-C e sendo a banda equivalente em  $1145\text{ cm}^{-1}$  à deformação angular do C-H e N-H. Através dessa análise foi possível mostrar que realmente há um filme adsorvido formado sobre o metal. No espectro C da Figura 15 foram feitos dois espectros para a mesma superfície em regiões diferentes de comprimento de onda, onde no espectro verde está nítida a presença de produtos de corrosão (denotada por picos em baixos valores de número de onda). Foram verificadas também bandas próximas relacionadas aos produtos de corrosão e à formação de um complexo entre imidazolina e íons  $\text{Fe}^{+2}$  e/ou  $\text{Fe}^{+3}$ , melhor especificados na tabela 4. No espectro C verificou-se a presença de outro pico em  $218\text{ cm}^{-1}$ , que é um pico muito próximo da formação da interação N-Fe (relativo ao complexo imidazolina -Fe), que será discutido com mais detalhes no próximo item.

### 6.2.3 Caracterização do complexo formado em solução

Na Figura 34 apresentam-se os corpos de prova imersos em solução de NaCl 3,5% pH=2 contendo imidazolina e o aspecto da solução onde há um corpo de fundo

(precipitado) cujo espectro foi obtido. Após a retirada da alíquota contendo o precipitado do fundo do béquer, foi realizada a filtração e lavagem do precipitado com água e este levado à estufa à 60°C durante uma hora. Na Tabela 5 são apresentadas as atribuições Raman dos possíveis produtos de corrosão formados no corpo de fundo e do possível complexo entre íons de ferro e a imidazolina oleica.

Figura 34 - Esquema das amostras do precipitado retiradas do ensaio de perda de massa e o espectro gerado a partir dessa amostra

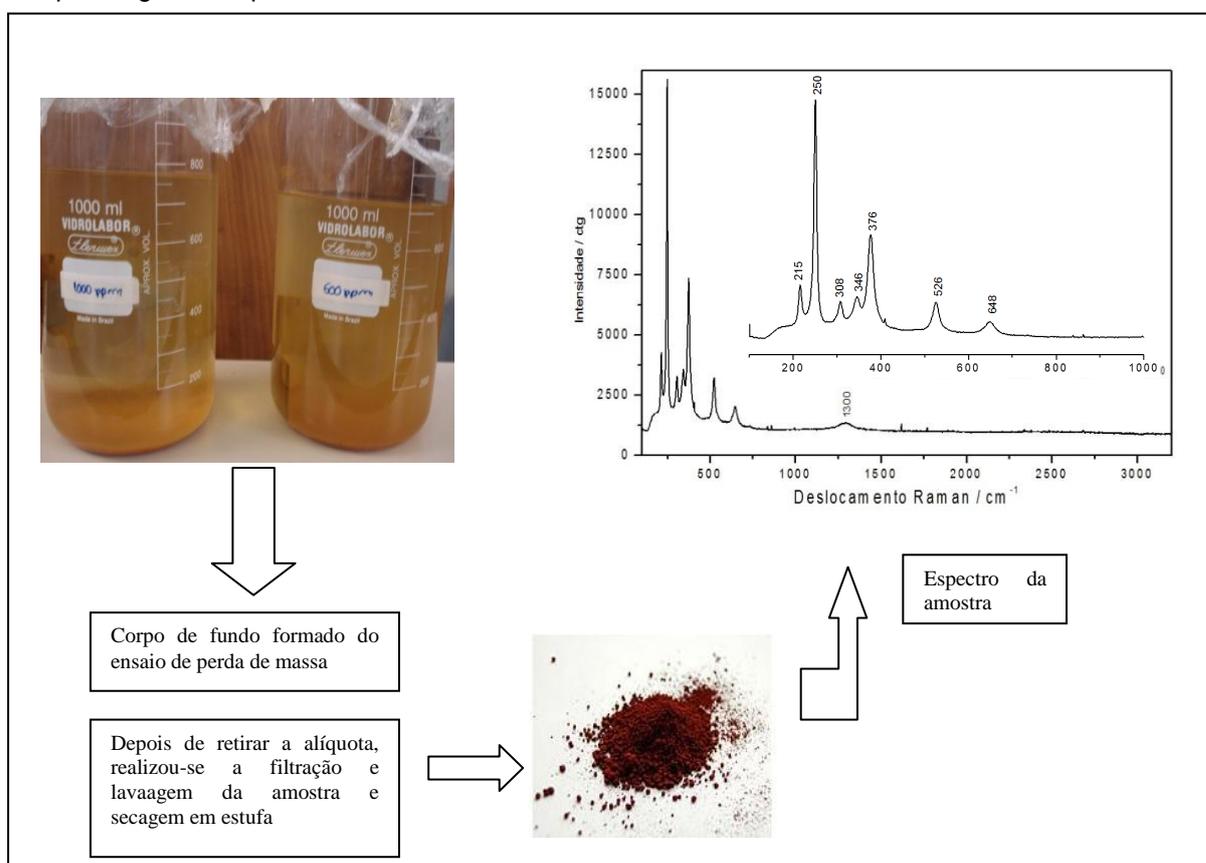


Tabela 5 - Atribuição Raman a partir do espectro gerado da amostra de sólido formado na solução agressiva durante o período de imersão dos corpos de prova.

Pico Raman cm <sup>-1</sup>	Atribuição vibracional	Referências
648 e 526	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> magnetita	(COLOMBAN, 2011; UDOVIC, 2009)
648, 346 e 376	γ- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> maghemita	(SLAVOV, 2010)
Próximo de 346 e 376 cm <sup>-1</sup>	α – FeO (OH) goetita	(LUDOVIC, 2009)
308	α- Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> hematita	(COLOMBAN; LUDOVIC; SLAVOV, 2011, 2009)
250	γ – FeO (OH) lepidocrocita ou ligação Fe-N	(ANTUNES; COSTA, 2002; FROST et al., 2007; KUILA et al., 1992 )
215	Estiramento Fe-N	(WANG ET AL, 2002; CORNILSEN; NAKAMOTO, 1974)

Na literatura, os picos da magnetita se enquadram na faixa de 670 e 550 cm<sup>-1</sup> (ANTUNES, 2002).

Magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), hematita (α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e goetita (α-FeOOH) são variações de óxidos minerais de ferro gerados por aquecimento. Brown (1984) estudou o comportamento destes compostos de ferro associando as modificações no espectro com a potência da radiação utilizada a 633 nm ou mais, que é capaz de causar modificações químicas ou transições de fase, e para este estudo foi utilizada uma faixa de 785nm como radiação excitante, por causa da fluorescência e é onde se consegue uma relação sinal/ruído bem intensificada.

A maghemita (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) apresentam espectros mais fracos, com menos bandas vibracionais também distintas e nem sempre específicas dessas fases, razões que podem tornar difícil a sua detecção ou distinção,

especialmente no caso de misturas de fase complexas, e se encontram nas faixas de 650-720  $\text{cm}^{-1}$ [61].

A hematita ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) encontrada apenas em casos de corrosão à alta temperatura (ou como resultado de um aquecimento a laser) e aparece um pico característico desse composto em 1310  $\text{cm}^{-1}$  (LUDOVIC,2009). As bandas a 648 e 1300  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídas ao espalhamento inelástico da estrutura magnética do cristal de hematita (COLLADO, RAMÍREZ,2000). A hematita situa-se em bandas características entre 350-346  $\text{cm}^{-1}$ .

Os cristais de goetita e hematita compartilham uma estrutura cristalina similar baseada em camadas de oxigênio estreitamente empacotadas num formato quase hexagonal, comuns tanto a um quanto a outro. Essas camadas se repetem numa sequência de empacotamento duas a duas (ABAB...). Cátions  $\text{Fe}^{3+}$  ocupam metade dos interstícios octaédricos em goetita e dois terços em hematita. Para a goetita, as vibrações do cristal ativas no Raman estão próximas de 346 - 390 $\text{cm}^{-1}$ . A goetita tem seu pico mais intenso em 386  $\text{cm}^{-1}$ , o qual é bem próximo ao valor do segundo pico mais intenso da lepidocrocita, e, o segundo pico mais intenso está por volta de 386  $\text{cm}^{-1}$  (GUNASEKARAN et al., 2009). Os picos intensos em 250  $\text{cm}^{-1}$  (mais intenso) e 385  $\text{cm}^{-1}$  são característicos da lepidocrocita, segundo resultados publicados por alguns autores(LUDOVIC,2009.; SLAVOV et al.,2010.; ANTUNES, COSTA, 2002).

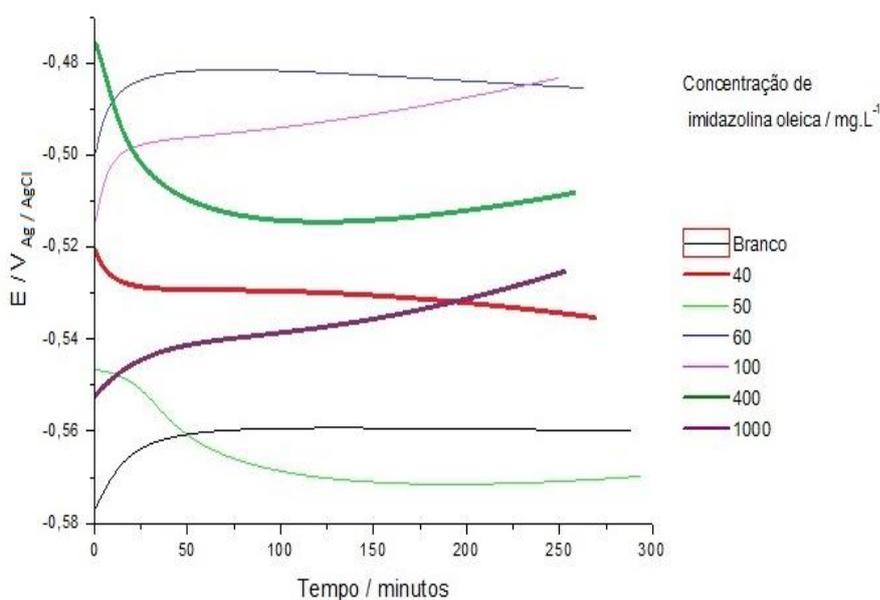
Para o pico em 215  $\text{cm}^{-1}$  não foi encontrada nenhuma relação a qualquer produto de corrosão, mas sim à vibração da interação de Fe-N que segundo Wang et al. (2002) ocorre na superfície do metal quando o inibidor de corrosão fica adsorvido (ver a Figura 5C) ou na formação de complexos com compostos imidazolínicos e íons de metais de transição como o ferro, cujos picos se encontram em regiões com número de onda menores de deslocamento Raman (CORNILSEN, NAKAMOTO, 1974). Dessa forma, se prova que houve a formação do complexo entre a imidazolina oleica e íons de ferro, justificando a diminuição da concentração da molécula do inibidor na solução agressiva, após 12 dias de imersão.

## 6.3 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

### 6.3.1 Potencial de circuito aberto

Na Figura 35 apresentam-se as curvas de potencial de circuito aberto para as diversas concentrações de inibidor. Observa-se que, de um modo geral, a imidazolina oleica leva os resultados de potencial de corrosão para valores mais positivos, indicando que este inibidor tem uma atuação que predomina na região anódica.

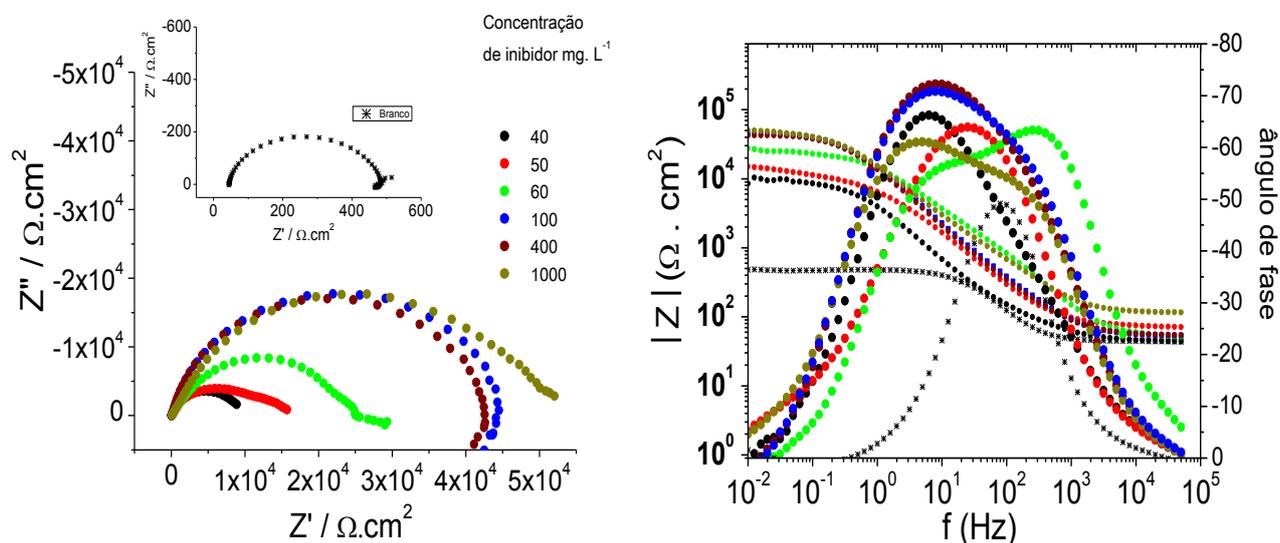
Figura 35 - Curvas de medidas de potencial de circuito aberto para o aço carbono em meio de 3,5% NaCl pH=2 para diferentes concentrações de inibidor imidazolina oleica.



### 6.3.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

Na Figura 36 apresentam-se os diagramas obtidos a partir das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Figura 36 - Diagramas de Nyquist e de Bode para o aço carbono em meio de 3,5% NaCl pH=2 para diferentes concentrações de inibidor imidazolina oleica.



Através dos Diagramas de Nyquist verifica-se um aumento no diâmetro dos arcos de impedância para maiores concentrações do inibidor de corrosão, e um aumento do arco capacitivo e resistivo para concentrações acima de 60 mg L<sup>-1</sup>, indicando uma melhor resistência aos processos de transferência de carga nas concentrações mais altas de imidazolina oleica, caracterizando a inibição contra a corrosão do aço carbono.

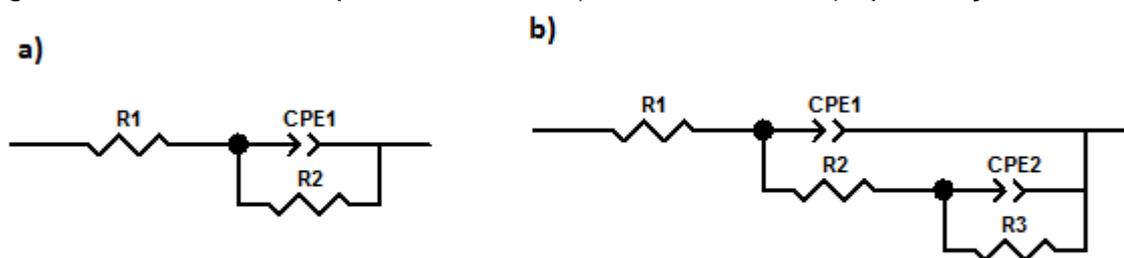
No Diagrama de Bode verifica-se que há uma constante de tempo na ausência do inibidor de corrosão e na presença do inibidor, para concentrações acima de 60 mg L<sup>-1</sup>, observam-se duas constantes de tempo, com uma a mais altas frequências, sugerindo a presença de um filme do inibidor adsorvido no metal. Verifica-se que o melhor efeito de inibição foi para a concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> representada pelo maior valor de módulo de impedância em baixas frequências. Olivares et al (2009) encontraram valores de impedância com uma ordem de grandeza menor para uma concentração de 100 mg L<sup>-1</sup> de imidazolina oleica em meio ácido sobre o aço carbono. Villamizar et al (2008). mostraram que com o aumento da concentração da

imidazolina o arco da impedância aumenta, mas ele obteve valores menores do que foi encontrado nesse trabalho, isso pode ser em função do meio que o autor utilizou, que foi em um meio contendo  $\text{CO}_2$ .

### 6.3.3 Ajustes dos dados através de circuitos elétricos equivalentes

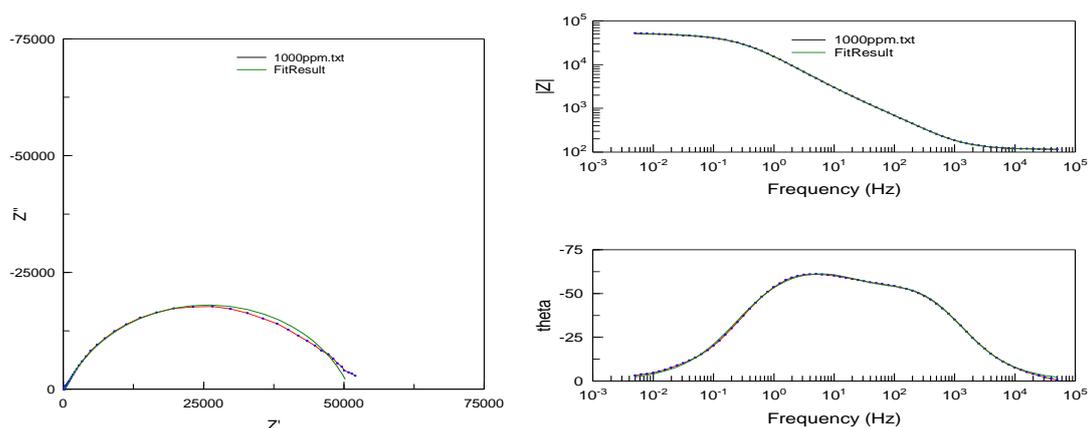
Os dados de impedância foram ajustados através de circuitos equivalentes na a) ausência e b) presença de inibidor de corrosão. Todas as concentrações se ajustaram no modelo apresentado na Figura 37-b. Nos circuitos o  $R1 = R_{\text{sol}}$ , o  $R2 = R_f$  (resistência do filme de inibidor adsorvido) e o  $R3 = R_{\text{ct}}$  (resistência a transferência de carga). O CPE1 é detectado nas regiões das frequências mais altas e pode ser atribuído ao processo de carga e descarga na interface inibidor/eletrólito. O circuito interno CPE2 é detectado nas frequências mais baixas, e pode ser associado a processos mais lentos na interface metal/eletrólito.

Figura 37- Circuito equivalente na a) ausência e b) presença de inibidor



Na Figura 38 é o resultado do ajuste para a melhor concentração desse inibidor, que é de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$ .

Figura 38 - Diagrama de Nyquist e de Bode para uma concentração de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$

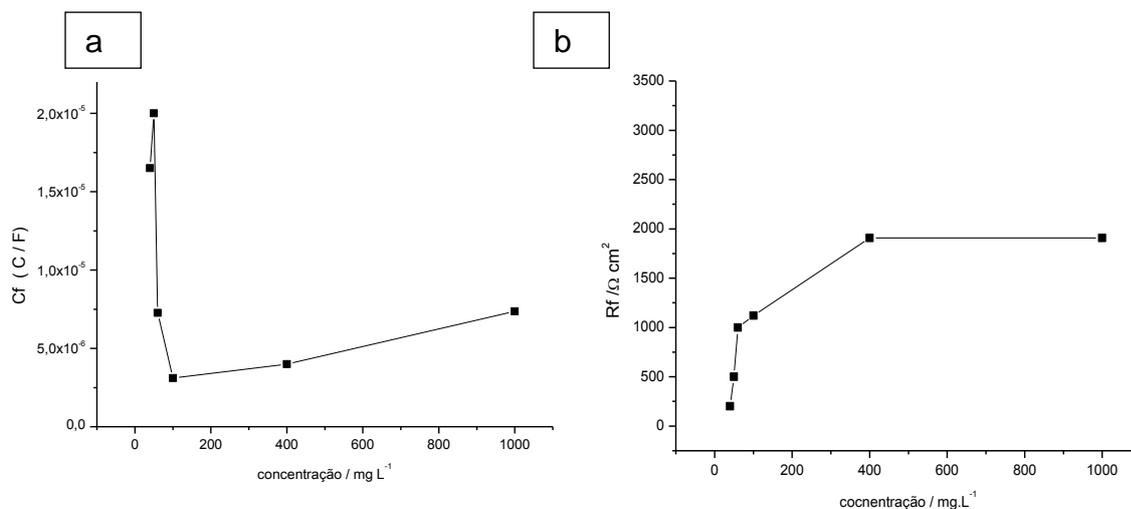


Na tabela 6 apresentam-se os valores de resistência e capacitância do elemento de fase constante. Verifica-se que os valores de  $R_{sol}$  aumentam conforme o aumento da concentração do inibidor por conta da solução ficar menos. A redução nos valores  $C_{dl}$  e  $C_f$  podem ser explicados pelo aumento de área coberta pelo inibidor de corrosão e diminuição de cargas na dupla camada. Os valores de capacitância do filme adsorvido,  $C_f$  foram plotados em um gráfico (Figura 38 a), e pode-se verificar claramente essa redução. Por um outro lado, a resistência do filme adsorvido  $R_f$  aumenta com o aumento da concentração de inibidor (ver Figura 38 b). Os valores de  $n < 1$  indicam que realmente a superfície é heterogênea e o uso de um CPE foi apropriado.

Tabela 6- Parâmetros eletroquímicos dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica do aço carbono 1020 em NaCl 3,5% pH=2 na ausência e presença de imidazolina oleica

Concentração mg L <sup>-1</sup>	R <sub>s</sub> =R1		R <sub>f</sub> =R2		CPE=C <sub>dl</sub>				R <sub>ct</sub> =R3		CPE= C <sub>f</sub>			
	Ω.cm <sup>2</sup>	Erros (%)	Ω.cm <sup>2</sup>	Erros (%)	(μF cm <sup>2</sup> / Sα-1)	Erros (%)	n(α)	Erros (%)	Ω.cm <sup>2</sup>	Erros (%)	(μF cm <sup>2</sup> / Sα-1)	Erros (%)	n(α)	Erros (%)
Branco	8,7	0,63	-----	-----	69,6	1,91	0,82	0,33	-----	-----	-----	-----	-----	-----
40	44,5	0,41	200,3	0,43	29,1	9,74	0,80	1,27	9210	10,4	16	15,0	0,89	2,10
50	50,1	0,35	500	0,60	30	2,00	0,82	6,00	19200	0,30	20	0,20	0,78	2,00
60	51,2	0,41	3078	4,57	4,5	2,60	0,85	0,35	20523	4,57	7,3	2,60	0,77	1,00
100	53,4	0,31	1121	15,0	9,8	7,65	0,85	0,95	44328	0,54	3,1	10,0	0,87	3,00
400	60,0	0,4	1900	10,0	5	3,00	0,85	0,98	40000	0,60	4	10,0	0,77	2,00
1000	114,8	0,35	1909	0,69	6,6	4,90	0,82	0,69	49027	0,47	7,4	5,00	0,75	0,60

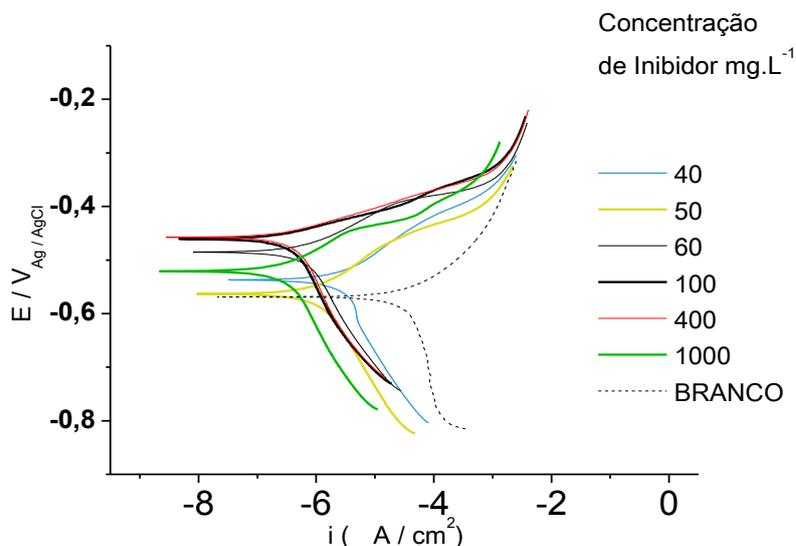
Figura 39- Tendência dos valores da capacitância e do resistência do filme adsorvido



### 6.3.4 Medidas de resistência de polarização linear e curvas de polarização

Na Figura 40 apresentam-se as curvas de polarização. As reações catódicas e anódicas se mostram todas mais polarizadas na presença do inibidor, mostrando que a imidazolina oleica é um inibidor misto, com ação preponderantemente anódica. É possível verificar que os potenciais de corrosão são levados para valores mais nobres, o que significa que o inibidor é forma uma barreira e protege o metal do eletrólito corrosivo evitando a oxidação. Os dados da curva de polarização concordam com os que Olivares et al (2009) obtiveram para imidazolina oleica sobre o aço carbono em meio ácido, para concentrações mais altas de imidazolina, a taxa de corrosão diminui. Zhao et al (2012) apresentou os resultados das curvas de polarização para a imidazolina oleica em meio ácido, e os autores também verificaram que esse inibidor apresenta características de um inibidor misto.

Figura 40 - Curvas de polarização para aço carbono estático em meio de NaCl 3,5% pH=2 para diferentes concentrações de inibidor imidazolina oleica



Na Tabela 7 apresentam-se os parâmetros obtidos das curvas de polarização. Via de regra, na presença do inibidor, obtiveram-se valores de  $E_{corr}$  mais positivos. De um modo geral, o aumento da concentração do inibidor levou a valores de  $i_{corr}$  menores. Verifica-se que a eficiência do inibidor (%EI) aumenta para concentrações crescentes do inibidor. As medidas de resistência de polarização linear mostraram-se coerentes com os valores de  $i_{corr}$ , apresentando valores crescentes de  $R_p$  para concentrações mais elevadas do inibidor, esses valores também concordam com o que foi encontrado na literatura (REYNAULD-MORALES,2009; FARELAS E RAMÍREZ, 2010), onde os valores de  $R_p$  aumentam com o aumento da concentração. Também foram calculados os valores de  $i_{corr}$  a partir dos dados de  $R_p$  através da equação de Stern-Geary:

$$I_{corr} = \frac{\beta a \beta c}{2,303(\beta a + \beta c) \cdot R_p}$$

Verifica-se que o  $i_{corr}$  calculado para o branco aumentou uma ordem de grandeza; para as outras concentrações, a ordem de grandeza não se alterou para o  $i_{corr}$  experimental e o calculado.

Villamizar et al. (2008) estudaram a imidazolina oleica em meio de NaCl 3% com presença de  $CO_2$  no meio. Os autores obtiveram valores de densidade de corrente de corrosão cerca três ordens de grandeza maiores quando comparados

aos que foram obtidos neste trabalho, no entanto o meio que eles utilizaram pode ser mais agressivo do que este. Reynauld-Moralez et al. (2009) estudaram a imidazolina no mesmo meio utilizado neste trabalho, mas a 50°C e também eles observaram que esse inibidor atua inibindo as reações anódicas e catódicas, também verificaram uma eficiência de 73% para 12 mg L<sup>-1</sup> de imidazolina oleica e 83% para 25mg L<sup>-1</sup> de imidazolina oleica, esses valores de eficiência estão menores do que os que foram encontrados no presente trabalho, mas porque utilizaram um meio mais agressivo.

Tabela 7 - Parâmetros obtidos a partir das curvas de polarização e das medidas de resistência de polarização linear

Concentração de inibidor mg L <sup>-1</sup>	E <sub>corr</sub> / V	I <sub>corr</sub> (A / cm <sup>2</sup> )	EI%	R <sub>p</sub> .10 <sup>2</sup> ( Ω.cm <sup>2</sup> )	I <sub>corr</sub> (A / cm <sup>2</sup> ) calculado a partir do R <sub>p</sub>
sem inibidor	-0,569	3,02.10 <sup>-5</sup>	-----	5,0	1,32.10 <sup>-4</sup>
40	-0,537	1,81.10 <sup>-6</sup>	94	81	5,64.10 <sup>-6</sup>
50	-0,563	2,50.10 <sup>-6</sup>	91,7	156	2,89.10 <sup>-6</sup>
60	-0,485	5,50.10 <sup>-7</sup>	98,2	247	1,60.10 <sup>-7</sup>
100	-0,461	5,79.10 <sup>-7</sup>	98,1	410	4,43.10 <sup>-7</sup>
400	-0,459	3,64.10 <sup>-7</sup>	98,8	412	4,17.10 <sup>-7</sup>
1000	-0,52	2,38.10 <sup>-7</sup>	99,2	493	7,91.10 <sup>-7</sup>

## 6.4 ESTUDOS PARA O INIBIDOR IMIDAZOLINA QUATERNÁRIA

Nos próximos itens serão apresentados os resultados do ensaio gravimétrico, as análises de ICP e as técnicas eletroquímicas para verificar o desempenho do inibidor. A imidazolina quaternária foi estudada porque além de atuar como um inibidor de corrosão, também é um biocida.

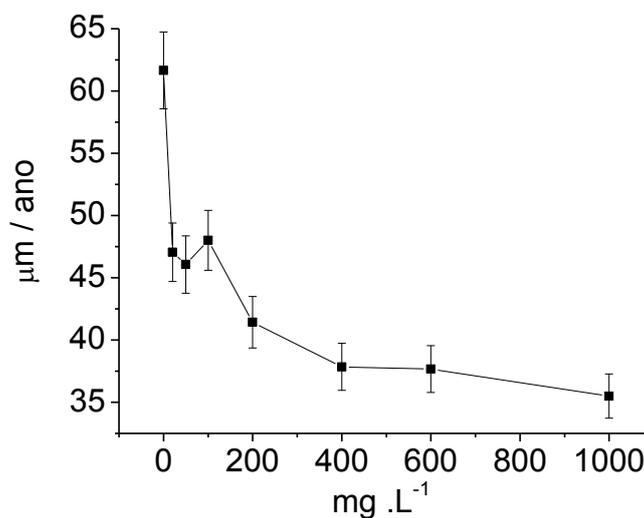
### 6.4.1 Ensaio gravimétrico

Na Figura 41 são apresentados os resultados de velocidade de corrosão com a concentração do inibidor imidazolina quaternária, obtidos do ensaio gravimétrico.

Verifica-se que com o aumento da concentração do inibidor, a velocidade de corrosão diminui de maneira significativa a partir de 400 mg L<sup>-1</sup> e, portanto, foi possível observar que o inibidor protege o metal do meio agressivo de modo eficiente. Uma baixa taxa de corrosão é alcançada para uma concentração de 1000

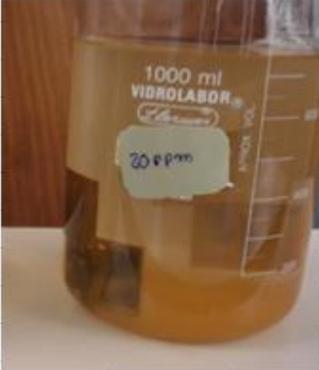
mg L<sup>-1</sup>. Jiang et al (2009) estudaram a imidazolina quaternária em meio de HCl, e os resultados apresentados dos ensaios gravimétricos mostraram que acima de 400 mg L<sup>-1</sup> a taxa de corrosão é bem menor. Shun cun et al (2006) obtiveram valores de taxa de corrosão na ordem de 30 μm / ano para uma concentração de 1000mg L<sup>-1</sup>. Zhang et al (2012) obteve taxas de corrosão com valores da ordem de 30-40 μm/ano para concentrações acima de 400 mg L<sup>-1</sup> resultados que concordam os que foram obtidos neste trabalho.

Figura 41 - Resultados de velocidade de corrosão de aço em meio de NaCl 3,5% pH=2 para diferentes concentrações de imidazolina quaternária.



Na Tabela 8 apresentam-se alguns ensaios gravimétricos para o branco, 20mg L<sup>-1</sup> e 1000 mg L<sup>-1</sup>, conforme o tempo de imersão. Claramente observa-se que a corrosão também inicia com quinze dias de imersão.

Tabela 8 - Fotos do ensaio gravimétrico no primeiro dia, quinze dias e no ultimo dia de imersão para o branco, com 20 mg L<sup>-1</sup> e com 1000 mg L<sup>-1</sup>

Dias	Branco	20 mg L <sup>-1</sup>	1000 mg L <sup>-1</sup>
1			
15			
33			

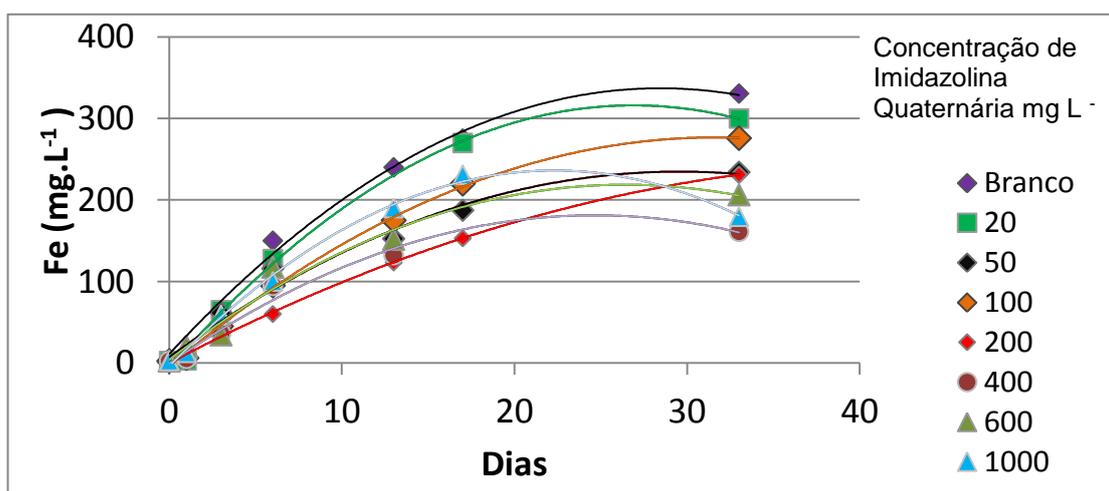
## 6.4.2 Análise de íons de ferro liberados no processo de corrosão do aço

### 6.4.2.1 Espectroscopia de emissão atômica óptica (ICP-OES)

A técnica analítica por emissão atômica foi utilizada para obter uma interpretação melhor dos resultados obtidos por ensaio de perda de massa, onde, o objetivo foi verificar a quantidade de ferro liberado no período de imersão dos corpos de prova de aço carbono, ou seja, ao longo do período de trinta e três dias.

Na Figura 42 é apresentado o gráfico obtido a partir dos dados da análise do teor total de ferro por ICP. A linha do branco, sem inibidor representa a evolução da corrosão do aço no meio agressivo. Esses dados foram ajustados e a tendência que melhor se ajustou a estes dados foi o ajuste polinomial para todas as concentrações. As linhas para as diferentes concentrações de inibidor mostram que as maiores concentrações levam à maior inibição da corrosão, com destaque para a maior concentração de  $400 \text{ mg.L}^{-1}$

Figura 42 - Resultados do teor de ferro total liberado pelos corpos de prova de aço carbono imersos em meio de 3,5% NaCl pH=2 na ausência e presença de diferentes concentrações de inibidor imidazolina quaternária durante 33 dias.



Na Tabela 9 verifica-se que a eficiência de inibição diminui com o passar dos dias para todas as concentrações, e os dados flutuaram bastante e os valores foram

sempre maiores para as concentrações de 400 mgL<sup>-1</sup> o que é bem visível no gráfico da Figura 43.

Figura 43- Eficiência versus tempo de imersão do aço carbono em meio de NaCl pH=2 para as concentrações de 20,50,100,200,400,600 e 1000 mg L<sup>-1</sup> de imidazolina quaternária

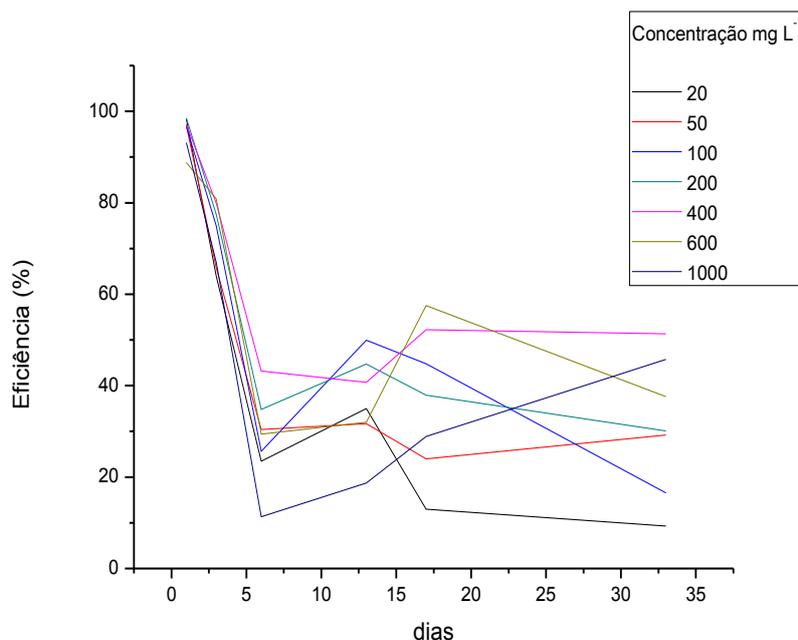


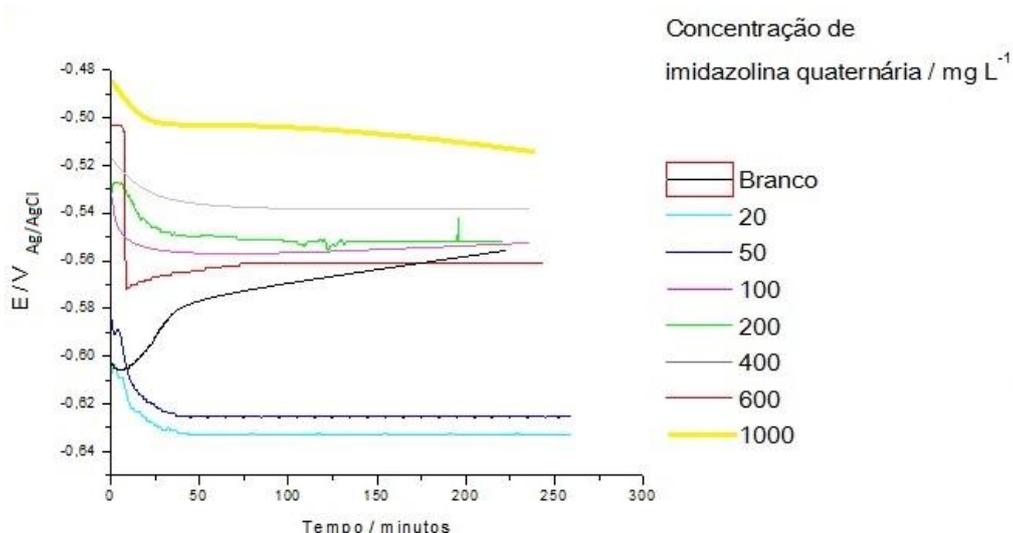
Tabela 9- Eficiência obtida da análise de íons ferro por ICP

Eficiência (%) obtida da análise de íons de ferro							
Dias de exposição	Concentração em mg L <sup>-1</sup>						
	20	50	100	200	400	600	1000
1	98,29	96,87	96,62	98,54	97,17	88,80	93,13
3	63,92	65,77	74,92	77,42	79,91	80,84	66,97
6	23,46	30,43	25,61	34,80	43,21	29,40	11,36
13	35,01	31,67	49,93	44,75	40,71	32,01	18,68
17	12,97	24,00	44,77	37,94	52,24	57,52	28,88
33	9,28	29,19	16,56	30,08	51,32	37,61	45,74

### 6.4.3 Medidas de potencial de circuito de aberto

Na Figura 44 apresentam-se as curvas de potencial de circuito aberto para as diversas concentrações de inibidor. Com a adição da imidazolina quaternária, os valores de potencial de corrosão ficam mais positivos para as maiores concentrações de forma semelhante ao que ocorreu com a imidazolina oleica.

Figura 44 - Curvas de medidas de potencial de circuito aberto para o aço carbono em meio de 3,5% NaCl pH=2 para diferentes concentrações de inibidor imidazolina quaternária



#### 6.4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica

##### 6.4.4.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica e medida de $R_p$ após imersão do eletrodo de trabalho por 5 horas

Na Tabela 10 são apresentados os dados de  $R_p$ , obtidos por medida de resistência de polarização linear para o aço carbono imerso por 5 horas em meio de NaCl 3,5% pH=2 . Na Tabela 8 verifica-se que para concentrações acima de 200 mg L<sup>-1</sup> ocorre proteção significativa do metal , mas os valores de  $R_p$  decrescem, indicando que o tempo de estabilização para altas concentrações são bem maiores devido à demora da organização molecular sobre o metal.

Tabela 10 - Valores de resistência de polarização linear obtidos para o aço carbono em meio de NaCl pH=2 com diversas concentrações de inibidor

Concentração do inibidor mg.L <sup>-1</sup>	$R_p$ ( $\Omega.cm^2$ )
Branco	465
20	2598
50	1950
100	1300
200	29165
400	24300
600	22000
1000	11000

Na Figura 45 apresentam-se os diagramas de Nyquist e Bode obtidos a partir das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica. Verifica-se que para concentrações maiores de inibidor, o diâmetro do arco da impedância é bem menor em relação às concentrações menores, ao passo que para uma concentração de 200mg L<sup>-1</sup> verifica-se um resultado melhor, onde há maior resistência à transferência de carga. Isso indica que para concentrações maiores a molécula precisa de mais tempo para alcançar a auto-organização na superfície do metal. Nos Diagramas de

Bode observa-se claramente que há a presença de duas constantes de tempo para concentração superiores a 100 mg L<sup>-1</sup>, e também verifica-se um módulo muito baixo para a maior concentração estudada que é de 1000 mg L<sup>-1</sup>. Esse comportamento será melhor explicado no item 6.4.4.2. Estudos da literatura não realizaram ensaios de impedância somente com cinco horas de imersão e sim estudos para tempos maiores de imersão ( ZHAO, CHENG, 2012; VILLAMIZAR et al.; 2012; )

Figura 45 - Diagrama de Nyquist para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% pH=2 contendo imidazolina quaternária como inibidor de corrosão em diversas concentrações após 5h de imersão me NaCl 3,5% pH=2

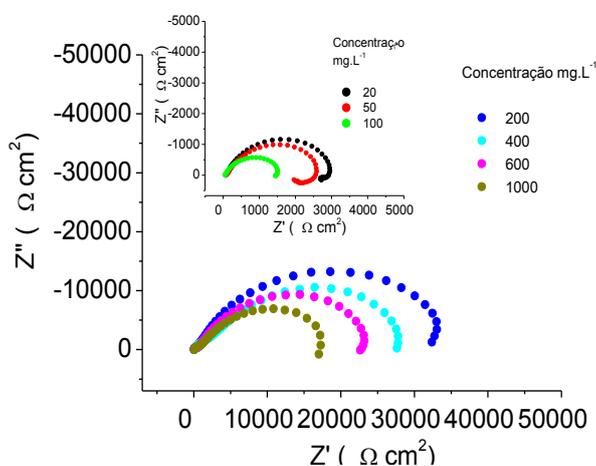
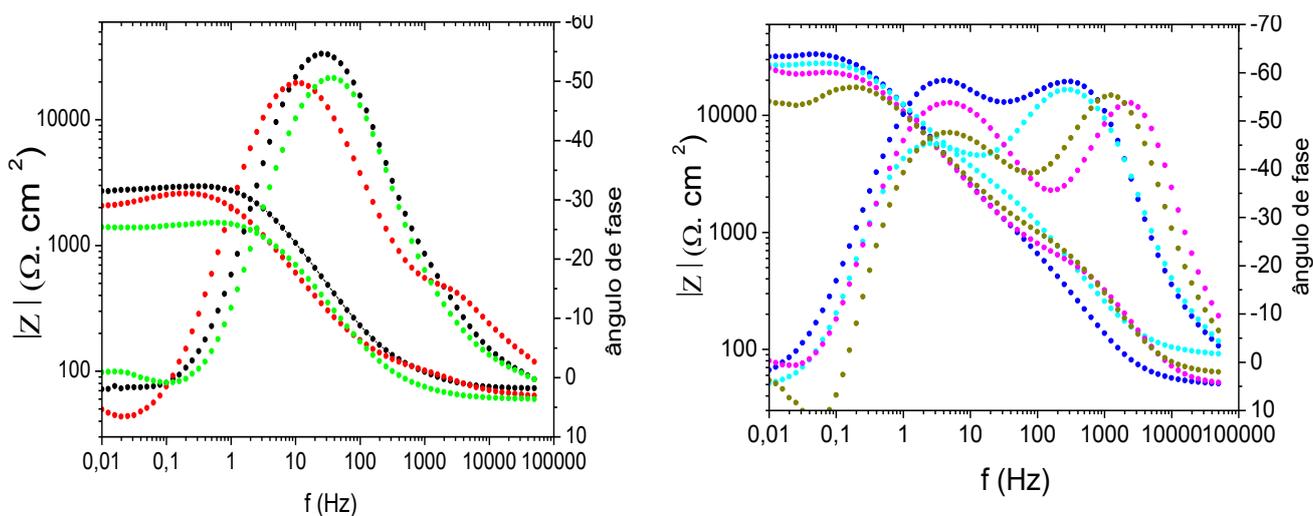


Figura 46- Diagrama de Bode para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% pH=2 contendo imidazolina quaternária como inibidor de corrosão em diversas concentrações após 5h de imersão me NaCl 3,5% pH=2



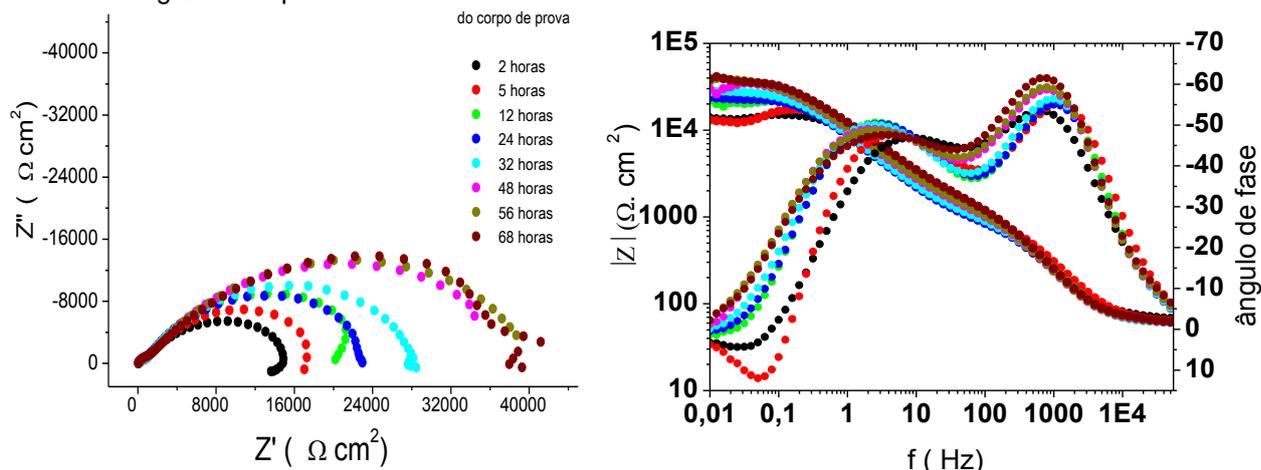
#### 6.4.4.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica para tempos maiores de imersão do eletrodo de trabalho

Os estudos de espectroscopia de impedância eletroquímica para tempos maiores de imersão foram importantes para corroborar os resultados discutidos nos ensaios gravimétricos: a partir de  $400\text{ mg L}^{-1}$  a eficiência de inibição aumenta, ou seja, a taxa de corrosão diminui. Nos ensaios para tempos maiores de imersão foi utilizada a concentração de  $1000\text{ mg L}^{-1}$ , essa concentração foi escolhida porque nos ensaios de perda de massa a concentração com menor taxa de corrosão obtida foi a de  $1000\text{ mg L}^{-1}$ , embora a concentração de  $400\text{ mg L}^{-1}$  tivesse apresentado o melhor resultado geral. Os resultados piores de EIE para concentrações maiores como  $1000\text{ mg L}^{-1}$ , também poderão ser melhor explicados.

Na Figura 47 apresentam-se os diagramas de Nyquist e Bode obtidos a partir das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para aço no meio agressivo contendo  $1000\text{ mg L}^{-1}$  do inibidor. Pelos diagramas de Nyquist, verifica-se que o diâmetro do arco da impedância aumenta para tempos maiores de imersão,. No Diagrama de Bode  $\theta \times \log f$  verifica-se um aumento no módulo da impedância para um tempo de 48 horas e também um maior ângulo de fase para esse tempo mais longo de imersão. Os valores de impedância são da ordem de  $10^4$  Ohms e são valores elevados para um inibidor. Esse estudo indica que a formação do filme depende da cinética de organização da molécula do inibidor na superfície do metal. Esse inibidor de corrosão, além dessa função, é um tensoativo classificado como tensoativo catiônico por ser derivado de um sal quaternário de amônio e ter carga positiva. Na presença de um eletrólito, como o NaCl, os íons cloreto de adsorvem sobre o metal levando seu potencial para valores mais negativos o que acarreta no aumento da adsorção de tensoativos catiônicos de cargas elétricas contrárias às da superfície do metal, por atração eletrostática e, desta forma, com o passar do tempo ocorre auto organização e assim se explicam os valores mais baixos obtidos de impedância para  $1000\text{ mg L}^{-1}$  com apenas 5 horas de imersão. Os resultados de perda de massa são mais realistas, pois houve um tempo longo para a formação do filme adsorvido auto-organizado sobre o metal. Assim a faixa concentração entre  $200$  e  $400\text{ mg L}^{-1}$  aparece como uma faixa de concentração recomendada para uso da imidazolina quaternária, melhorando a eficiência e proteção conferida pelo

inibidor com o tempo ( ROSSI, 2007). Alguns autores na literatura realizaram estudos com o tempo, realmente indicando que a auto-organização da molécula ocorre na superfície do metal, mas que o processo é lento (SHI, WANG, 2006;ZHANG et al.; 2012).

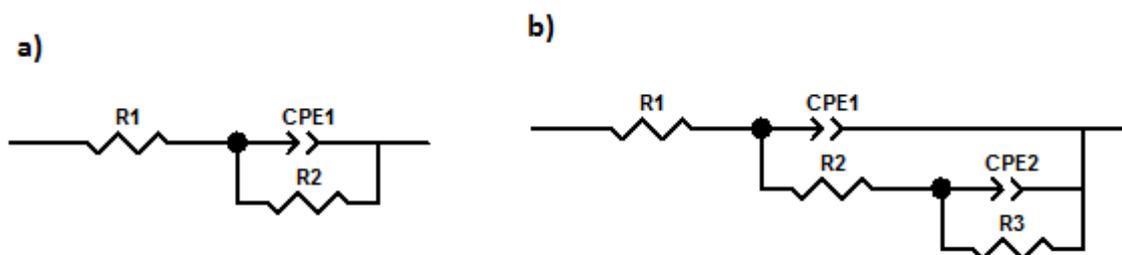
Figura 47 - Diagrama de Nyquist e Bode para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% pH=2 contendo imidazolina quaternária como inibidor de corrosão para concentração de  $1000\text{mg L}^{-1}$  e tempos crescentes de imersão.



#### 6.4.4.3 Ajustes dos dados através de circuitos equivalentes: circuitos propostos para cinco horas de imersão do eletrodo de trabalho

Os dados de impedância foram ajustados através de circuitos equivalentes na a) ausência e b) presença de inibidor de corrosão. Todas as concentrações se ajustaram no modelo apresentado nessa Figura 48. Nos circuitos o  $R_1 = R_{sol}$ , o  $R_2 = R_f$  (resistência do filme) e o  $R_3 = R_{ct}$  (resistência a transferência de carga). A CPE1 é detectada nas regiões das frequências mais altas e pode ser atribuída ao processo de carga e descarga na interface filme de inibidor/eletrólito. O circuito interno CPE2 é detectado nas frequências mais baixas, e pode ser associado a processos mais lentos na interface metal/eletrólito.

Figura 48- Circuito equivalente na a) ausência e b) presença de inibidor



Na tabela 11 apresentam-se os valores de resistência do filme adsorvido e da capacitância do filme adsorvido (elemento de fase constante). Verifica-se que os valores de  $R_{sol}$  aumentam conforme o aumento da concentração, isso implica na redução da condutividade da solução pelo aumento da concentração de inibidor. A redução nos valores de capacitância da dupla camada,  $C_{dl}$  e do filme adsorvido,  $C_f$  podem ser explicados pelo aumento de área coberta pelo inibidor de corrosão e diminuição de cargas no filme e na dupla camada. Os valores de  $C_f$  foram plotados em um gráfico (Figura 50), e pode-se verificar claramente essa redução. Por um outro lado, a  $R_f$  aumenta com o aumento da concentração de inibidor; no caso da imidazolina quaternária observa-se um comportamento que concorda com os resultados obtidos por ICP: foi a resistência mais alta e depois a resistência começa a diminuir novamente, afirmando que a melhor concentração é a de  $400 \text{ mg L}^{-1}$ .

Tabela 11- Parâmetros eletroquímicos dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica do aço carbono 1020 em NaCl 3,5% pH=2 na ausência e presença de imidazolina quaternária

Concentração mg $\text{L}^{-1}$	$R_s = R1$		$R_f = R2$		$C_{dl}$				$R_{ct} = R3$		$C_f$			
	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	Erros (%)	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	Erros (%)	$(\mu\text{F cm}^2 / \text{s}^{\alpha 1})$	Erros (%)	$n1(\alpha)$	Erros (%)	$\Omega \cdot \text{cm}^2$	Erros (%)	$(\mu\text{F cm}^2 / \text{s}^{\alpha 1})$	Erros (%)	$n2(\alpha)$	Erros (%)
Branco	8,76	0,63	-----	-----	69,6	1,91	0,82	0,33	-----	-----	-----	-----	-----	-----
20	50,1	0,85	50	5	20	1,92	0,8	0,74	2543	0,74	60	5	0,8	1,20
50	62,9	1,12	69,2	10	14	15,0	0,77	5,15	2785	0,95	54	10	0,76	1,20
100	60,1	0,37	92,8	10	25	3,14	0,82	0,42	1479	0,69	17	5	0,77	0,92
400	88,4	0,87	4136	3,5	4,4	4,12	0,79	0,62	25247	1,46	12	2,86	0,85	1,30
600	89,2	0,85	3000	3	2	2,00	0,82	0,62	24500	0,85	13	2,7	0,77	1,40
1000	90,1	1,82	1161	4,84	1,6	10,9	0,87	1,32	18067	2,60	15	4,43	0,77	1,57

Na Figura 49 é apresentado o ajuste realizado dos dados de impedância para a concentração de 400 mg L<sup>-1</sup>.

Figura 49- Ajuste dos dados de impedância para a concentração de 400 mg L<sup>-1</sup>

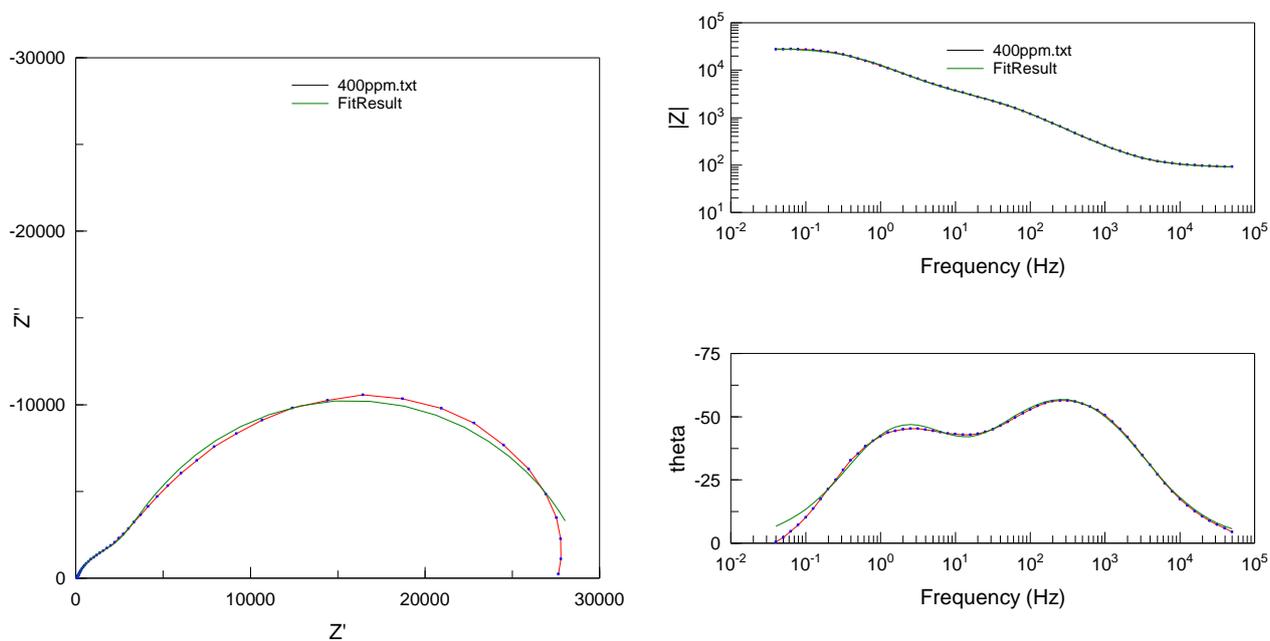
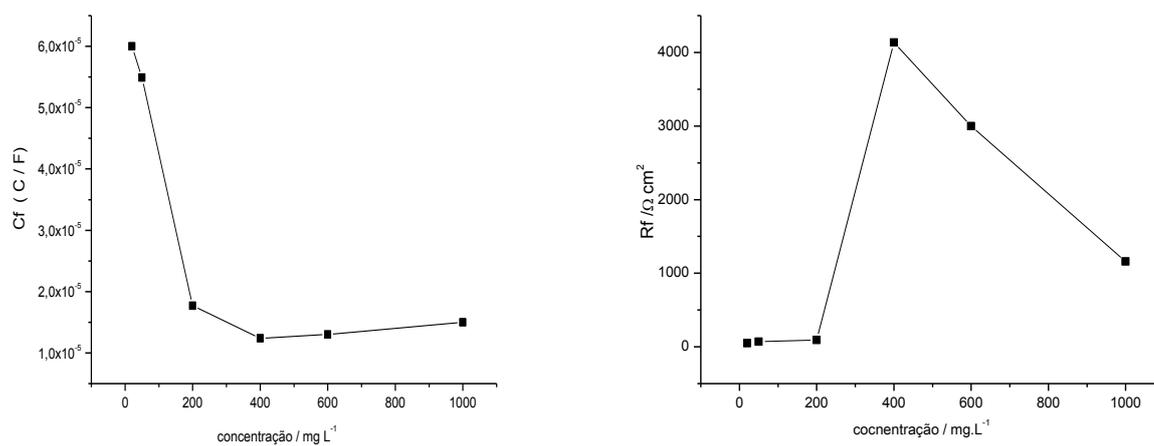


Figura 50-Tendência dos valores da capacitância e de resistência do filme adsorvido de imidazolina quaternária



#### 6.4.4.4 Ajustes dos dados através de circuitos equivalentes: circuitos para diversos tempos de imersão

Os dados de impedância foram ajustados através de circuitos equivalentes na presença de inibidor de corrosão com o tempo de imersão. O circuito equivalente se ajustou no mesmo modelo de circuito com inibidor da Figura 48 na presença de inibidor. Observa-se na Figura 52 que os valores de  $R_f$  não caem muito com o tempo de imersão, significa que a formação do filme de inibidor é formado e permanece no metal para tempos maiores de imersão.

Tabela 12 - Parâmetros eletroquímicos dos dados de espectroscopia de impedância eletroquímica do aço carbono 1020 em NaCl 3,5% ph=2 para uma concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> com o tempo de imersão

Tempo / horas	$R_s = R1$		$R_f=R2$		$C_{dl}$				$R_{ct}=R3$		$C_f$			
	$\Omega \cdot cm^2$	Erros(%)	$\Omega \cdot cm^2$	Erros(%)	$(\mu F \cdot cm^2 / S^{\alpha 1})$	Erros (%)	n1( $\alpha$ )	Erros(%)	$\Omega \cdot cm^2$	Erros(%)	$(\mu F \cdot cm^2 / S^{\alpha 1})$	Erros(%)	n2( $\alpha$ )	Erros (%)
2	66,3	1,48	1613	6,36	3,63	9,34	0,82	1,25	13590	1,71	1,2	5,24	0,79	1,79
6	61,1	1,82	1161	4,82	1,60	10,9	0,87	1,32	18067	2,61	15	4,43	0,77	1,57
12	59,4	1,18	981,9	2,88	1,59	4,43	0,9	0,89	23142	1,43	21	2,13	0,76	0,85
24	60	0,98	945,7	2,53	1,68	6,39	0,89	0,77	23611	1,01	22	1,68	0,75	0,68
32	59,5	0,97	1073	2,51	1,73	6,98	0,89	0,73	28112	0,83	22	1,5	0,75	0,64
48	60,7	0,5	1257	1,69	1,69	3,18	0,9	0,38	40109	0,83	22	0,41	0,69	0,41

Figura 51- Ajuste dos dados de impedância para 48 horas de imersão

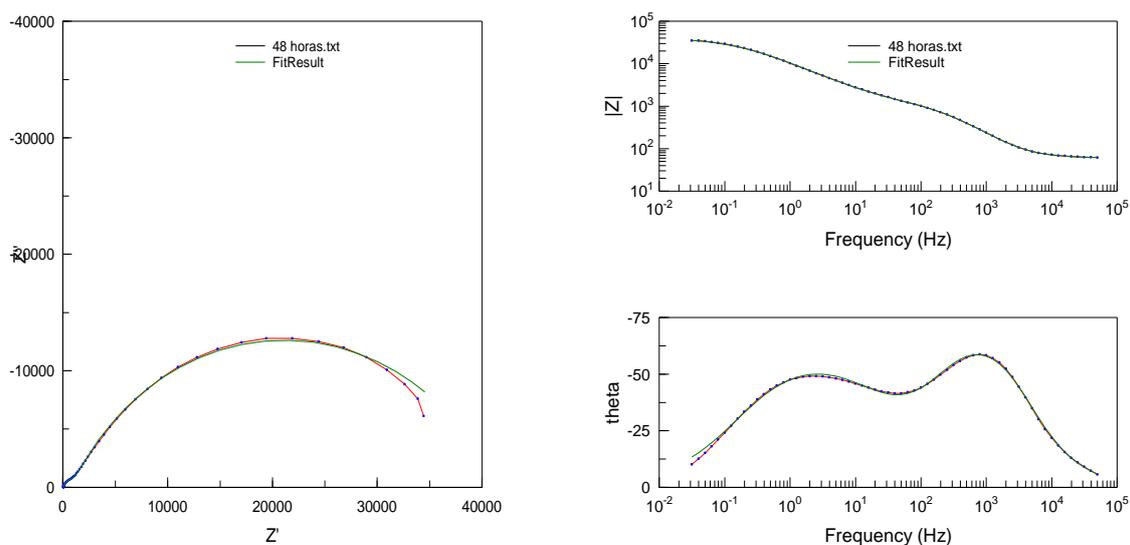
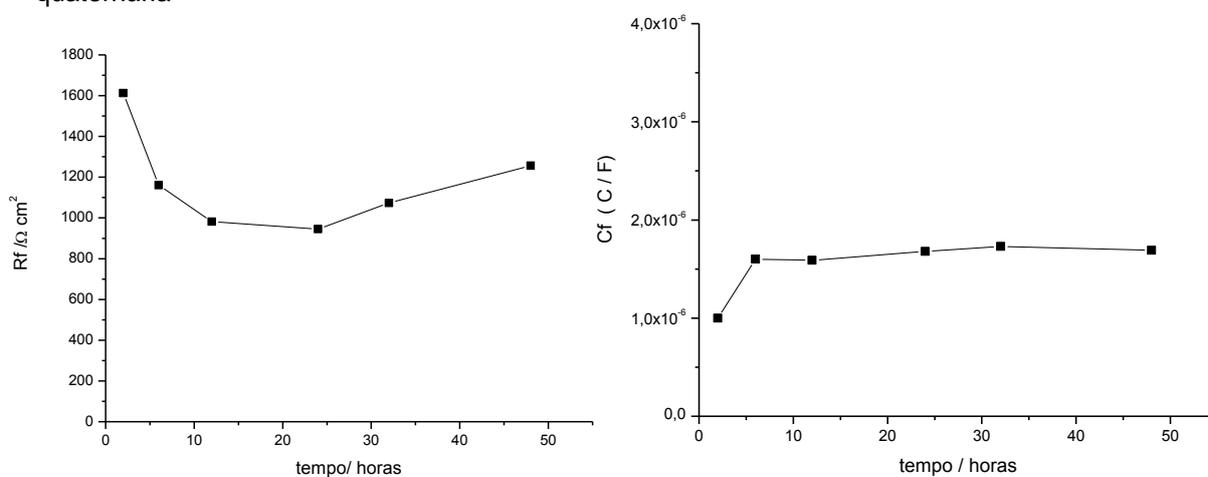


Figura 52 - Tendência dos valores da capacitância e de resistência do filme adsorvido de imidazolina quaternária



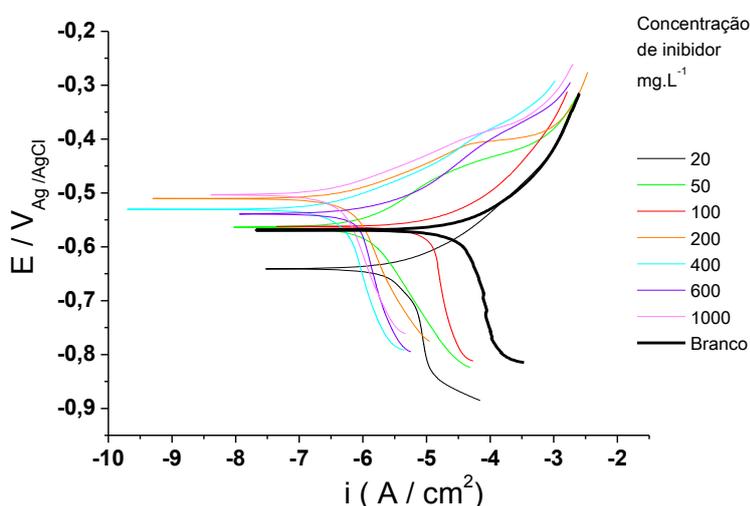
#### 6.4.4.5 Curvas de polarização e medidas de resistência de polarização linear

Na Figura 53 apresentam-se as curvas de polarização para o aço carbono em meio de 3,5% NaCl pH=2 para diferentes concentrações de inibidor imidazolina quaternária .

Observa-se que para as concentrações de 200, 400 e 1000  $\text{mg L}^{-1}$ , obtiveram valores de  $E_{\text{corr}}$  mais positivos e também a densidade de corrente catódica e anódica tende para menores valores, e o metal fica com a superfície mais protegida. De um

modo geral, o aumento da concentração do inibidor levou a valores de  $i_{\text{corr}}$  menores.. Alguns autores, também verificaram que a velocidade de corrosão diminui para esse inibidor em meio ácido, utilizando o aço carbono como corpo de prova (SHUN, 2006; JIANG, 2009). Zhang et al (2012) verificaram que esse inibidor age como típico inibidor misto, atuando tanto nas reações catódicas como nas anódicas semelhante ao que foi obtido neste trabalho.

Figura 53 - Curvas de polarização para o aço carbono em meio de 3,5% NaCl pH=2 para diferentes concentrações de inibidor imidazolina quaternária.



Na Tabela 13 são apresentados os parâmetros obtidos dessas curvas de polarização. Verifica-se que a eficiência do inibidor aumentou para as maiores concentrações empregadas. A densidade de corrente de corrosão diminui cerca de duas ordens de grandeza quando a concentração passou de 100 mg L<sup>-1</sup> para 200 mg L<sup>-1</sup>, indicando que a eficiência do inibidor é elevada para concentrações acima de 200 mg L<sup>-1</sup> do inibidor. O  $i_{\text{corr}}$  foi medido e calculado pela equação de Stern-Geary, verifica-se que neste caso quase todos valores de  $i_{\text{corr}}$  diferem em uma ordem de grandeza. Okafor et al. (2009) estudaram a imidazolina quaternária para um concentração de 200 mg L<sup>-1</sup> em meio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e encontrou valores de densidade de corrente de corrosão da ordem de 10<sup>-7</sup> cm<sup>-2</sup>, e também os resultados

de  $E_{corr}$  foram levados para valores mais nobres, mostrando que há um filme do inibidor protegendo o metal. A eficiência aqui encontrada para esse inibidor, para uma concentração acima de  $400 \text{ mg L}^{-1}$ , concorda com aquela encontrada por Okafor. Estes resultados também concordam com o que Jiang et al (2009) obtiveram para a imidazolina quaternária em meio de HCl.

Tabela 13 - Valores de resistência de polarização linear obtidos para o aço carbono em meio de NaCl pH=2 com diversas concentrações de inibidor imidazolina quaternária

Concentração	$E_{corr}$ V	$I_{corr}$ (A / cm <sup>2</sup> )	EI%	$I_{corr}$ (A / cm <sup>2</sup> ) calculado a partir do $R_p$
BRANCO	-0,56	$3,02 \cdot 10^{-5}$	-----	$1,34 \cdot 10^{-4}$
20	-0,63	$2,86 \cdot 10^{-6}$	91	$4,92 \cdot 10^{-5}$
50	-0,67	$1,39 \cdot 10^{-5}$	54	$5,059 \cdot 10^{-5}$
100	-0,56	$2,46 \cdot 10^{-5}$	18	$6,46 \cdot 10^{-5}$
200	-0,51	$5,40 \cdot 10^{-7}$	98	$1,070 \cdot 10^{-6}$
400	-0,53	$3,98 \cdot 10^{-7}$	99	$1,66 \cdot 10^{-6}$
600	-0,54	$2,44 \cdot 10^{-7}$	99	$2,07 \cdot 10^{-6}$
1000	-0,50	$3,77 \cdot 10^{-7}$	99	$2,36 \cdot 10^{-6}$

## 6.5 COMPROVAÇÃO DO ENCAPSULAMENTO DE INIBIDORES DE CORROSÃO

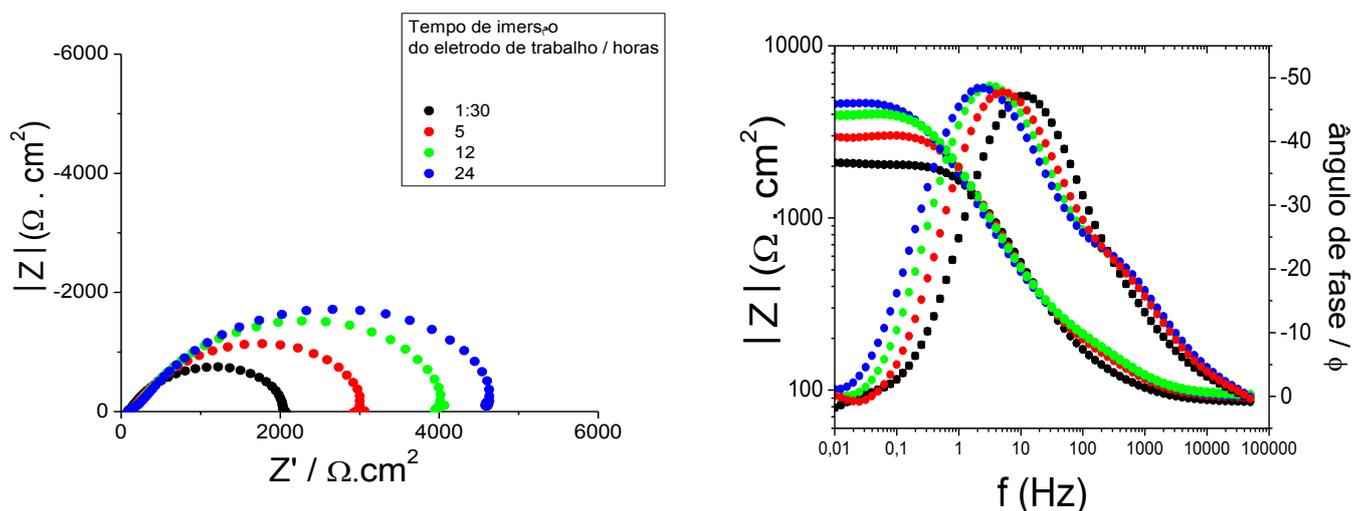
### 6.5.1 Estudos realizados com as cápsulas de haloisita sem inibidores

Para ter o comportamento da haloisita no meio sem inibidor encapsulado, foi feita a medida para ser a referência e comparar com a haloisita contendo inibidor encapsulado.

Na Figura 54 apresentam-se os Diagramas obtidos a partir das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para os ensaios realizados com as cápsulas de haloisita sem inibidor, em meio de NaCl 3,5% pH=2. O estudo com a haloisita pura é realizado para observar se há algum efeito protetor ou não,

assim fica mais fácil distinguir se ocorre a liberação dos inibidores ou se é só o efeito da haloisita, e neste caso verifica-se que não há nenhum efeito inibidor da haloisita.

Figura 54 - Diagrama de Nyquist e Bode com o tempo de imersão para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% pH=2 contendo cápsulas de haloisita sem inibidores



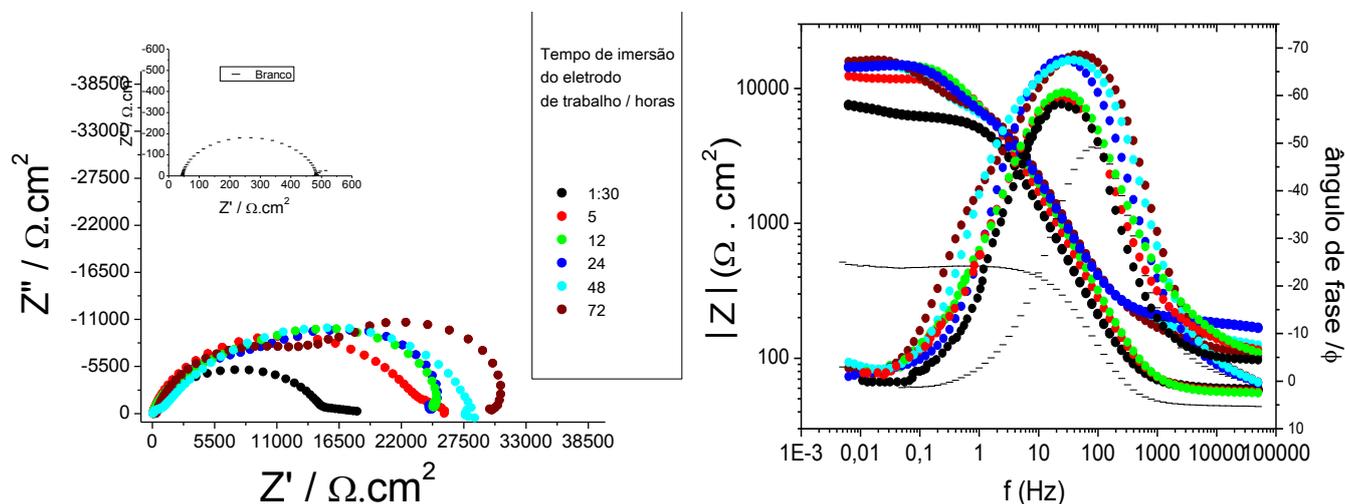
## 6.5.2 Estudos realizados com as cápsulas de haloisita contendo inibidores

### 6.5.2.1 Cápsulas de haloisita contendo imidazolina oleica

#### 6.5.2.2 Cápsulas de haloisita contendo imidazolina oleica com 72 horas de imersão

Na Figura 55 apresentam-se os Diagramas obtidos a partir das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para os ensaios realizados com as cápsulas de haloisita contendo a imidazolina oleica em meio de NaCl 3% com 72 horas de imersão do eletrodo de trabalho no meio de estudo. Pode-se verificar que após 1h30 h de imersão, já houve a liberação do inibidor pois descontado valor de impedância para haloisita sem inibidor, verifica-se um valor de impedância maior comprovando a liberação rápida do inibidor e com 12 e 24 horas de imersão não há diferenças na liberação, mas com 72 horas de imersão ainda há uma liberação tardia de inibidor de corrosão.

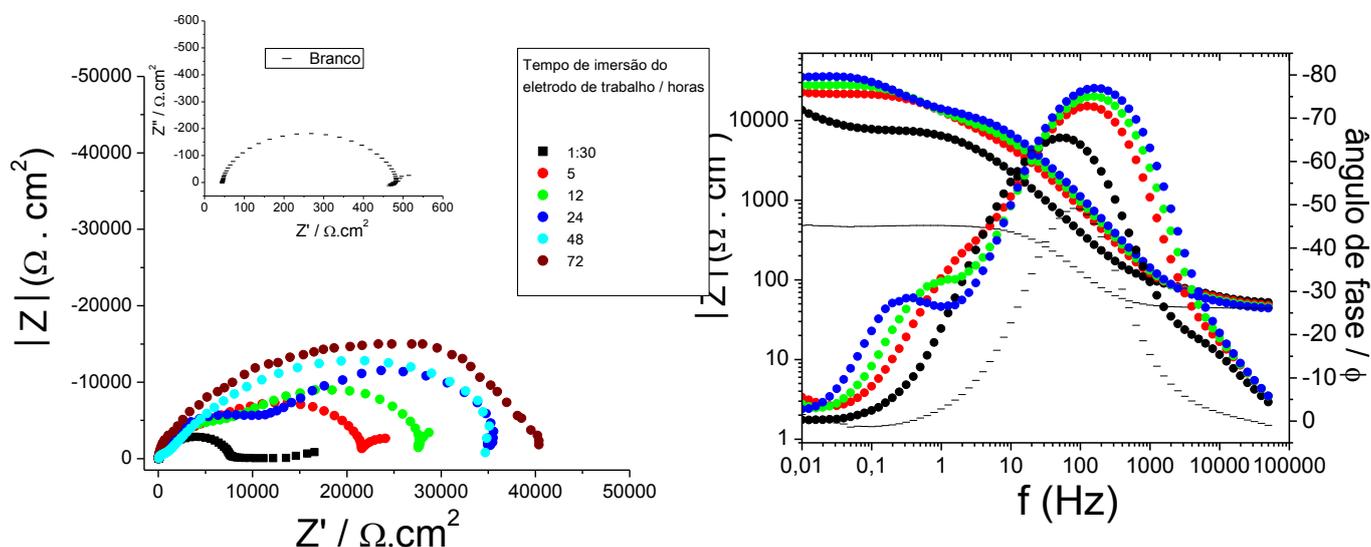
Figura 55 - Diagrama de Nyquist e Bode com o para 72 horas de imersão do para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% pH=2 contendo cápsulas de haloisita e no seu lúmen a imidazolina oleica



### 6.5.3 Cápsula de haloisita contendo imidazolina quaternária

Na Figura 56 apresentam-se os Diagramas obtidos a partir das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para os ensaios realizados com as cápsulas de haloisita contendo a imidazolina quaternária em meio de NaCl 3,5% pH=2 % com 72 horas de imersão do eletrodo de trabalho no meio de estudo. Verifica-se que ainda há inibidor de corrosão para ser liberado após 24 horas de imersão e o arco da impedância aumenta com o tempo de imersão, indicando resistência aos processos de transferência de carga. No Diagrama de Bode, o aparecimento de uma constante de tempo caracterizada por um ângulo de fase mais alto após 72h, em alta frequência, indica que as cápsulas liberaram o inibidor de corrosão que se adsorveu sobre o metal. Os valores de impedância após 72h são maiores para as cápsulas contendo imidazolina quaternária, comprovando sua maior eficiência inibitiva.

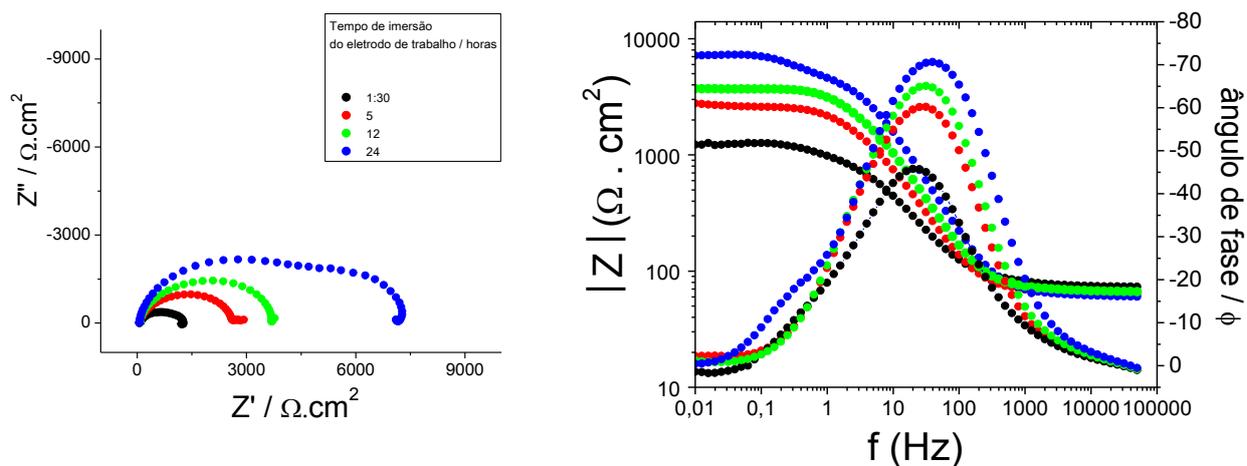
Figura 56 - Diagrama de Nyquist e Bode com o para 72 horas de imersão do para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% pH=2 contendo cápsulas de haloisita e no seu lúmen a imidazolina quaternária



#### 6.5.4 Cápsulas de sílica mesoporosa contendo imidazolina quaternária

Na Figura 57 apresentam-se os Diagramas obtidos a partir das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para os ensaios realizados com as cápsulas de sílica contendo a imidazolina quaternária em meio de NaCl 3,5 % pH=2. Quando se comparam as cápsulas de haloisita com a sílica mesoporosa, esta apresenta um desempenho mais lento, apresentando uma liberação mais lenta e controlada, pois possui poros pequenos de onde é mais difícil saírem as moléculas do inibidor.

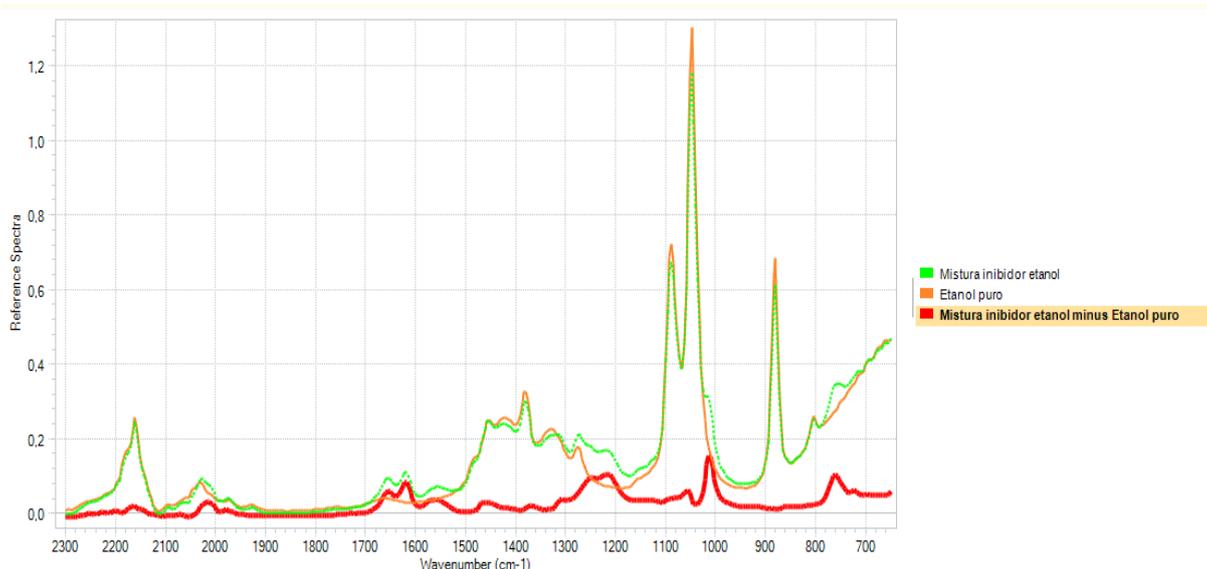
Figura 57 - Diagrama de Nyquist e Bode para diversos tempos de imersão do para o aço carbono em meio de NaCl 3,5% pH=2 contendo cápsulas de sílica mesoporosa com imidazolina quaternária



## 6.6 COMPROVAÇÃO DO ENCAPSULAMENTO DOS INIBIDORES EM HALOISITA POR ANÁLISE COM SONDA DE INFRAVERMELHO

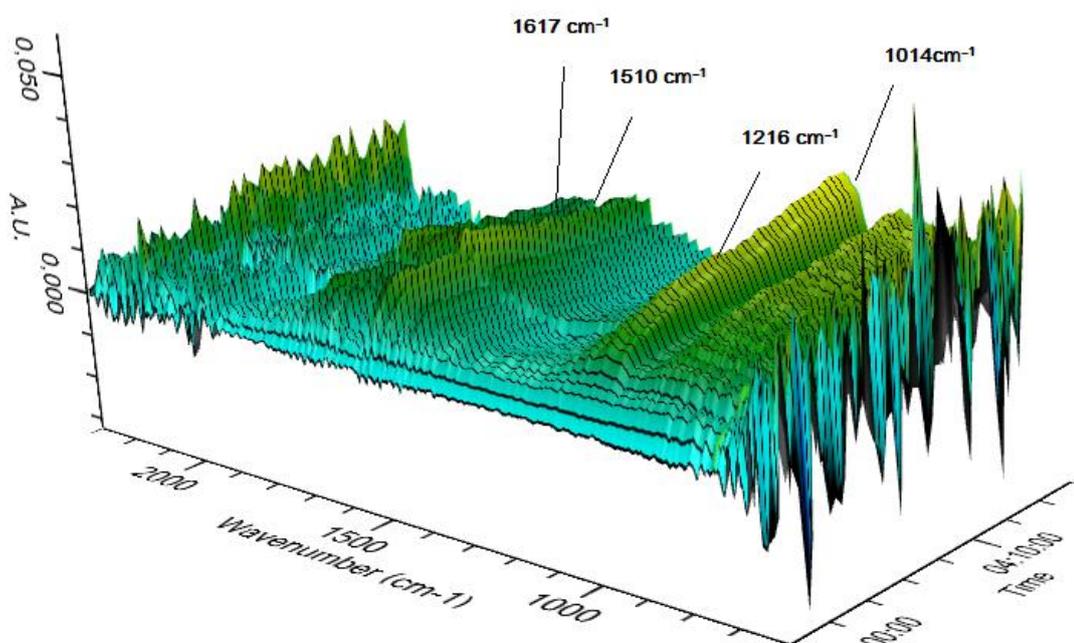
A Figura 58 mostra o espectro da imidazolina quaternária pura ( espectro em vermelho). Os picos em 1014 cm<sup>-1</sup> e 1216 cm<sup>-1</sup> foram monitorados durante todo o ensaio para confirmar a saída do inibidor imidazolina quaternária a partir dos nanocontainers.

Figura 58- Espectros de infravermelho para a imidazolina quaternária pura por subtração do espectro do solvente etanol.



A Figura 59 ilustra um gráfico tridimensional dos espectros em função do tempo, onde é possível observar o aparecimento dos picos de 1014 cm<sup>-1</sup>, 1216 cm<sup>-1</sup>, 1510 cm<sup>-1</sup> e 1617 cm<sup>-1</sup>. Como mostra na tabela 14, o pico em 1216 cm<sup>-1</sup> é a vibração do tipo rocking do anel imidazolinico e em 1014 cm<sup>-1</sup> corresponde ao estiramento C-C e a deformação angular fora do plano de C-H. Portanto é claro que ocorreu a liberação do inibidor a partir dos nanocontainers.

Figura 59- Gráfico tridimensional dos espectros obtidos da liberação da imidazolina quaternaria em função do tempo

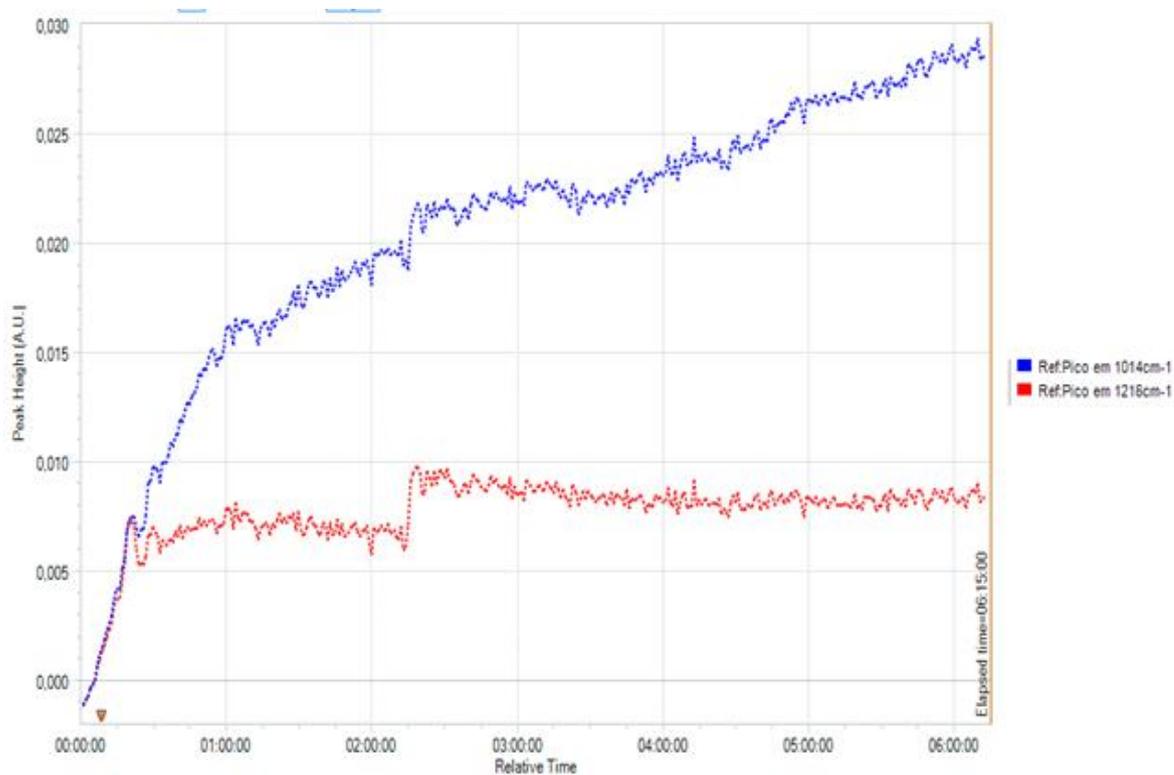


**Tabela 14- Atribuições vibracionais na região do infravermelho**

Pico Infravermelho	Atribuição Vibracional	Referências
1014	estiramento C-C e deformação angular fora do plano C-H	(LEDESMAR,2009)
1216	Vibração rocking C-H ligado ao anel imidazolinico	(CONTRERAS,2011) (NAKAMOTO, 2009; LIN-VIEN et al., 1991)
1617	C=N ligado ao anel imidazolinico	
1510	estiramento do anel imidazolinico	(WANG et al, 2002)

Na Figura 60 pode ser visto em forma mais clara a liberação do inibidor da imidazolina quaternária a partir dos nanocontainers em função do tempo, onde os pico de 1014  $\text{cm}^{-1}$  e 2216  $\text{cm}^{-1}$  aumentam com o tempo.

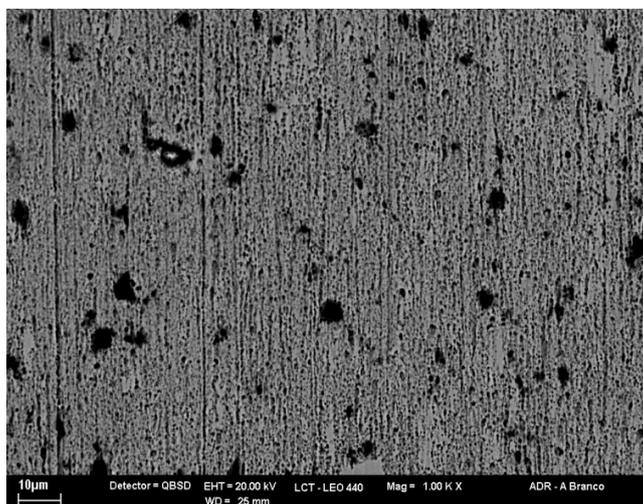
Figura 60- Intensidade do pico de absorvancia em 1016  $\text{cm}^{-1}$  e em 1216  $\text{cm}^{-1}$  em função do tempo mostrando a liberação do inibidor de corrosão a partir dos nanocontainers



## 6.7 CARACTERIZAÇÃO DA SUPERFÍCIE DO AÇO APÓS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Na Figura 61 apresenta-se a superfície do aço na ausência do inibidor após os ensaios eletroquímicos de Eoc, EIS, Rp e curvas de polarização. Verifica-se a presença de corrosão generalizada ao longo de toda a superfície e ataque localizado em alguns pontos caracterizados pelos pontos escuros da Figura 61. Trata-se de imagem obtida por elétrons retroespalhados e os pontos escuros, ou são buracos (ataque localizado) ou regiões ricas em elementos químicos de menor número atômico.

Figura 61 - Microscopia eletrônica de varredura Backscattering do corpo de prova na ausência de inibidor



As análises por EDS nos pontos de 1 a 4 da Figura 62 e Figura 63 claramente mostram que a maior parte da composição é ferro, possivelmente sendo da composição do aço ou da própria formação de óxidos desse elemento. Há presença de oxigênio (ombro junto ao ferro) devido ao ataque ao metal. Nas regiões 1, 2 e 3 praticamente não se observa diferenças na composição. A cor escura revela presença de elementos leves como o oxigênio ou a presença de buracos.

Figura 62 - Espectroscopia de energia dispersiva , EDS do corpo de prova na ausência de inibidor após ensaios eletroquímicos

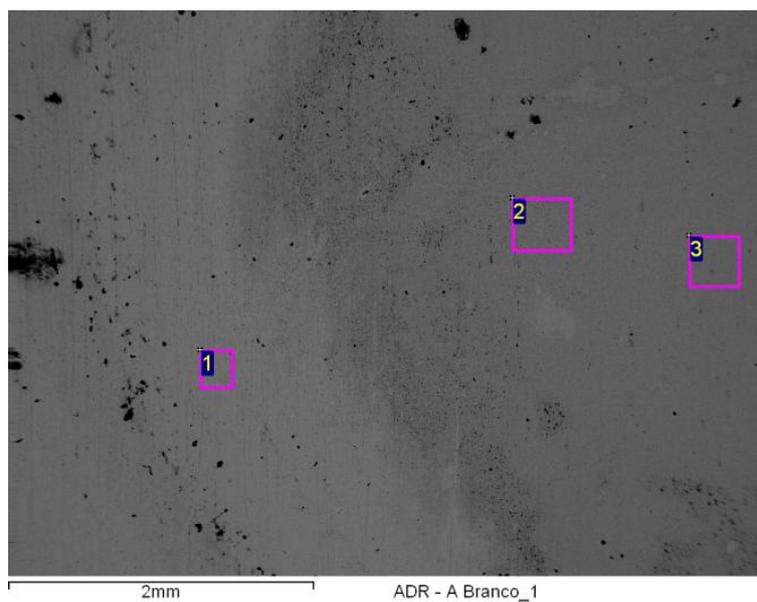
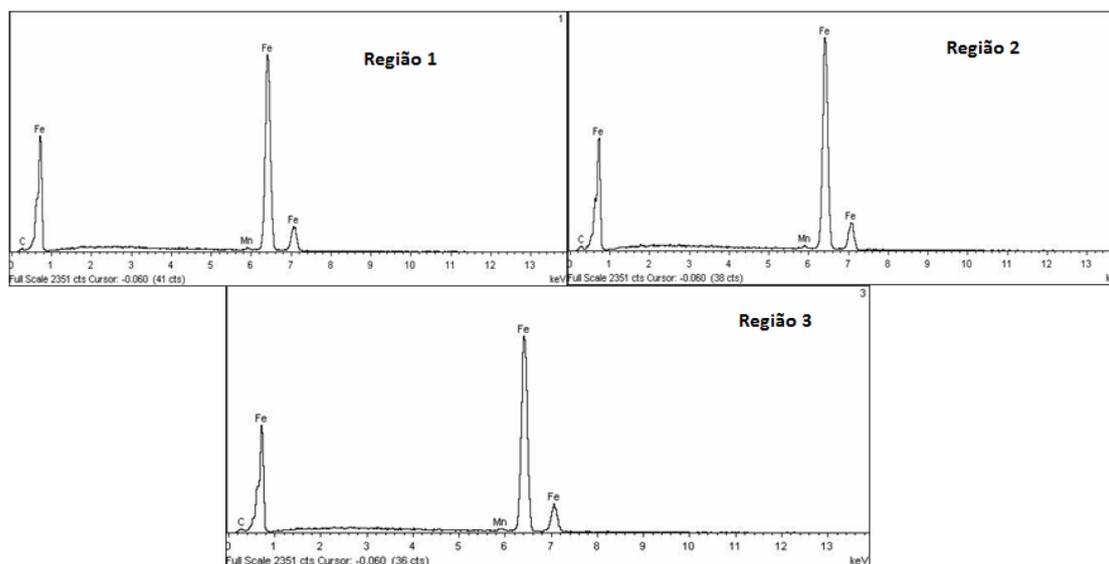
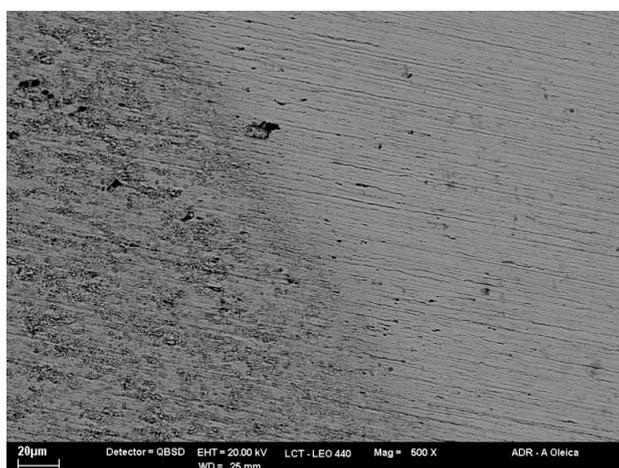


Figura 63 – Espectros obtidos por espectroscopia de energia dispersiva do corpo de prova na ausência de inibidor após os ensaios eletroquímicos



Na Figura 64 apresenta-se a imagem de elétrons secundários da superfície do aço na presença de inibidor imidazolina oleica após os ensaios eletroquímicos, sendo a polarização de Tafel o último ensaio realizado. A superfície não está atacada como no caso do branco, pois observam-se as ranhuras da lixa usada no tratamento superficial do corpo de prova. Observa-se que há o filme de inibidor adsorvido no metal, sendo a região mais escura onde está o filme mais espesso de inibidor de corrosão. Observa-se que não há ataques de corrosão semelhantes aos encontrados na ausência de inibidor.

Figura 64- Microscopia eletrônica de varredura backscattering do corpo de prova na presença do filme de inibidor imidazolina oleica



No EDS na Figura 65 e Figura 66 verifica-se praticamente a mesma composição para todas as regiões, indicando que há presença de composto orgânico nas regiões 5 e 6 onde há um pico de carbono um pouco maior que para o corpo de prova na ausência do inibidor, devido à formação de um filme homogêneo.

Figura 65- Espectroscopia de energia dispersiva do corpo de prova na presença do filme de inibidor imidazolina oleica

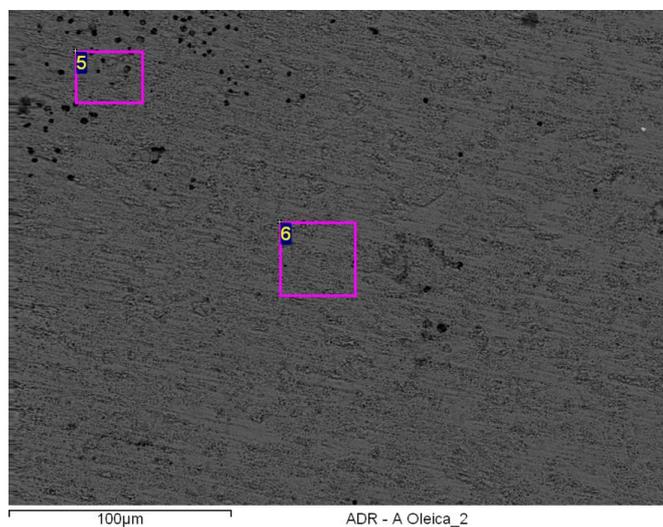
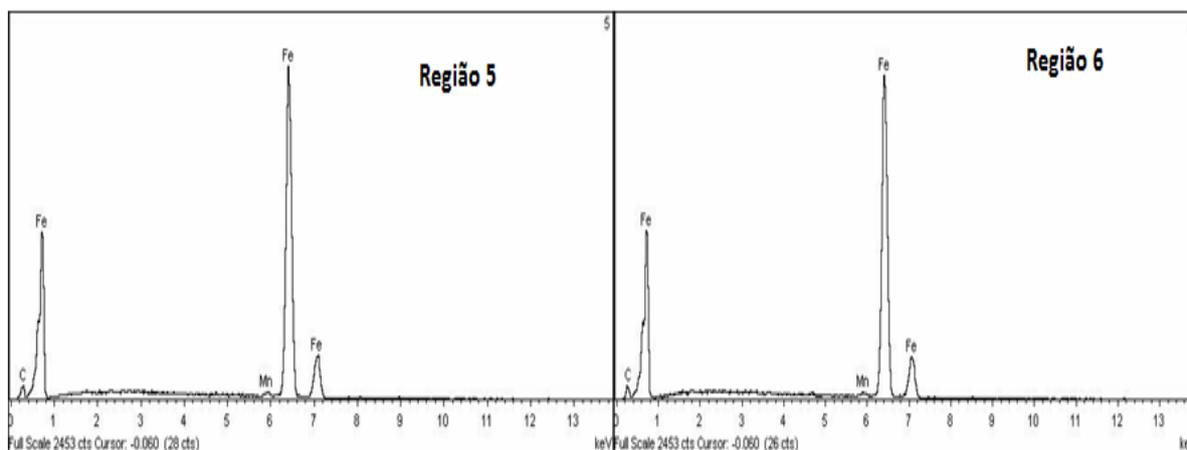
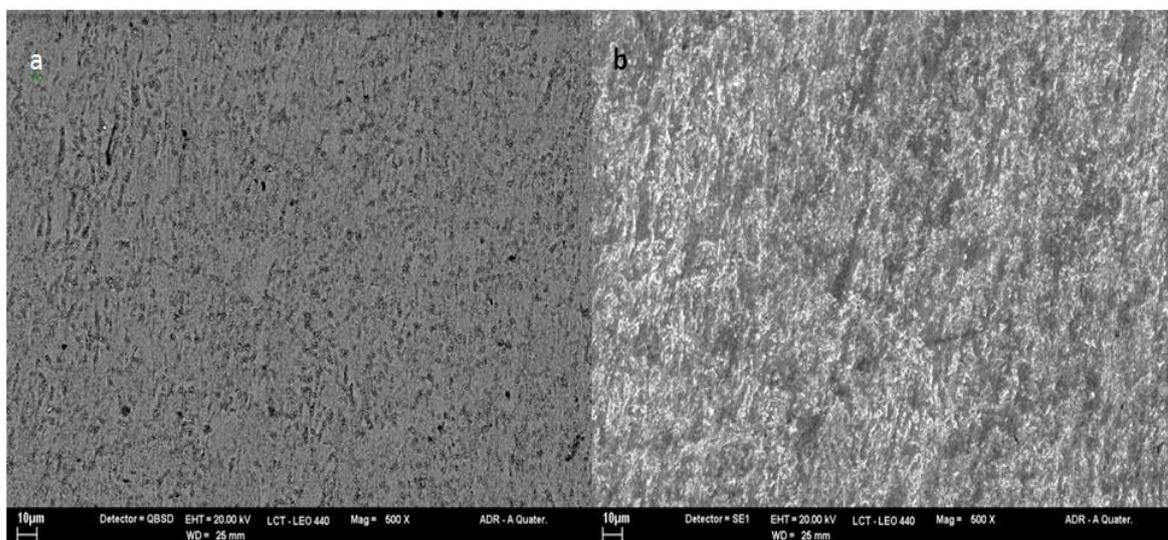


Figura 66- Espectros obtido por espectroscopia de energia dispersiva do corpo de prova na presença do filme de inibidor imidazolina oleica



Na Figura 67 apresenta-se a superfície do aço na presença do inibidor imidazolian quaternária após os ensaios eletroquímicos. Verifica-se uma superfície não atacada e mais homogênea quando comparada com a imagem da superfície na presença de imidazolina oleica, em que há falhas na formação do filme de inibidor adsorvido.

Figura 67 - Microscopia eletrônica de varredura backscattering do corpo de prova na presença do filme de inibidor imidazolina quaternária a) Backscattering b) espalhamento de elétrons secundários



Nos espectros de EDS, Figura 68 e Figura 69 a composição praticamente é a mesma da obtida na presença de imidazolina oleica, com o pico de carbono um pouco maior, o que indica a formação de um filme de inibidor adsorvido mais homogêneo e espesso. Esses resultados corroboram a maior eficiência inibidora das imidazolina quaternária.

Figura 68- Espectroscopia de energia dispersiva do corpo de prova na presença do filme de inibidor imidazolina quaternária

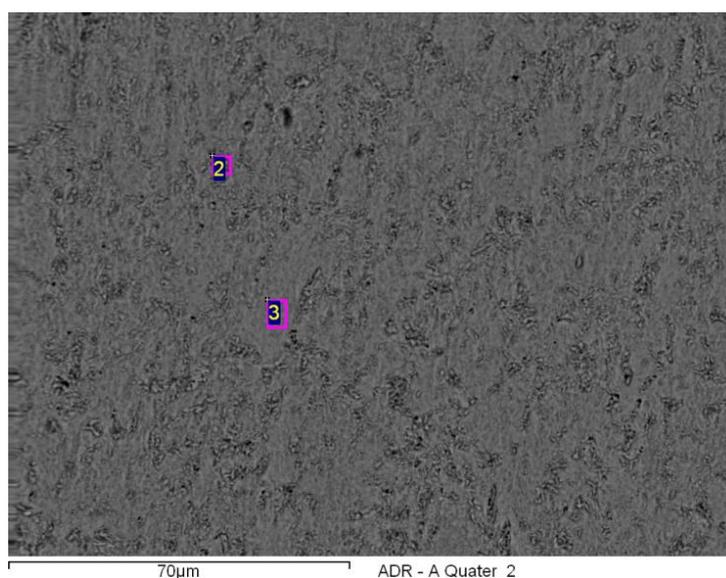
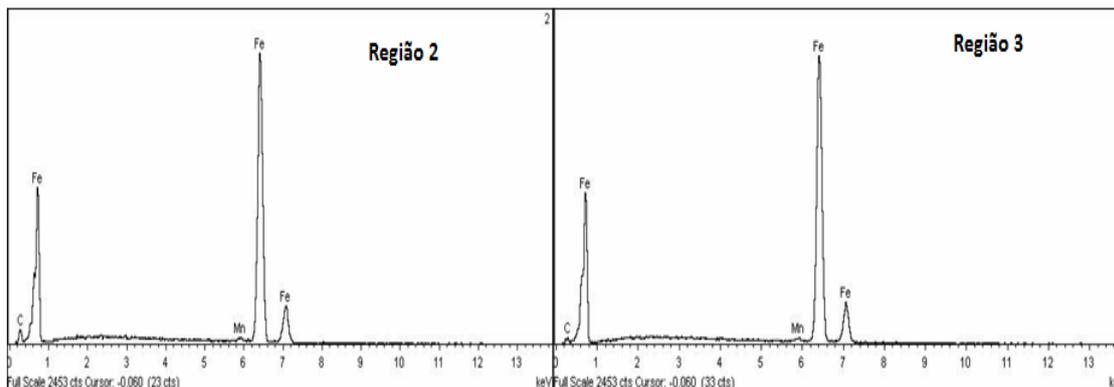


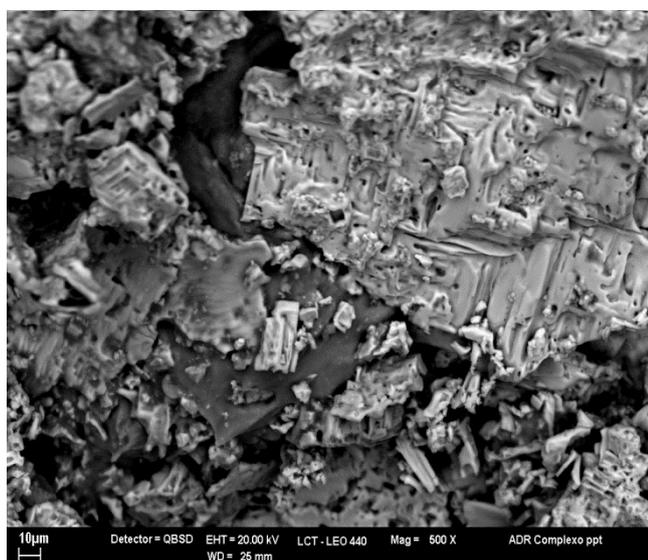
Figura 69- Espectros obtido por espectroscopia de energia dispersiva do corpo de prova na presença do filme de inibidor imidazolina quaternária



### 6.7.3.1 Caracterização morfológica e química do precipitado do ensaio gravimétrico

Na Figura 70 apresentam-se as imagens de elétrons retroespalhados obtidas por MEV para o precipitado proveniente do ensaio gravimétrico. Verifica-se que a parte mais clara da imagem é NaCl, mesmo após lavar os precipitados com água o resíduo de NaCl permaneceu no precipitado . A parte mais escura é a parte orgânica do precipitado.

Figura 70 - Microscopia eletrônica de varredura backscattering do precipitado obtido por ensaio gravimétrico



Na Figura 71 e Figura 72 apresentam-se o EDS para o complexo do ensaio gravimétrico. Observa-se na região 5 apontada na Figura 66 que nessa região mais clara foram registrados maiores picos de sódio e cloro, o que indicou a presença de NaCl, porém há pouca presença de matéria orgânica. O fato do inibidor não aparecer nessa região, significa que cristais de cloreto de sódio estão em maior proporção nessa região. Nas regiões 6 e 7 já se pode verificar que há a existência de maior concentração de carbono, o que indica que há a presença do inibidor de corrosão que pode estar formando o complexo com íons de ferro, fato levantado após as análises por Raman desse mesmo precipitado.

Figura 71 - Espectroscopia de energia dispersiva do complexo formado no precipitado obtido por ensaio gravimétrico

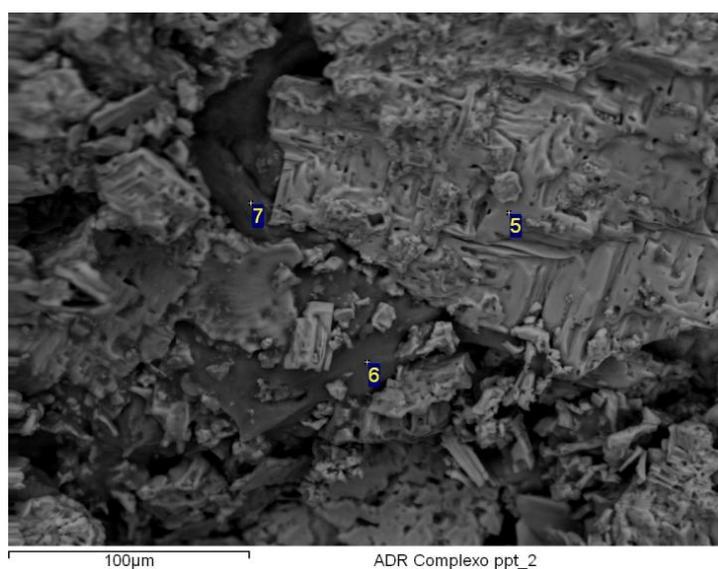
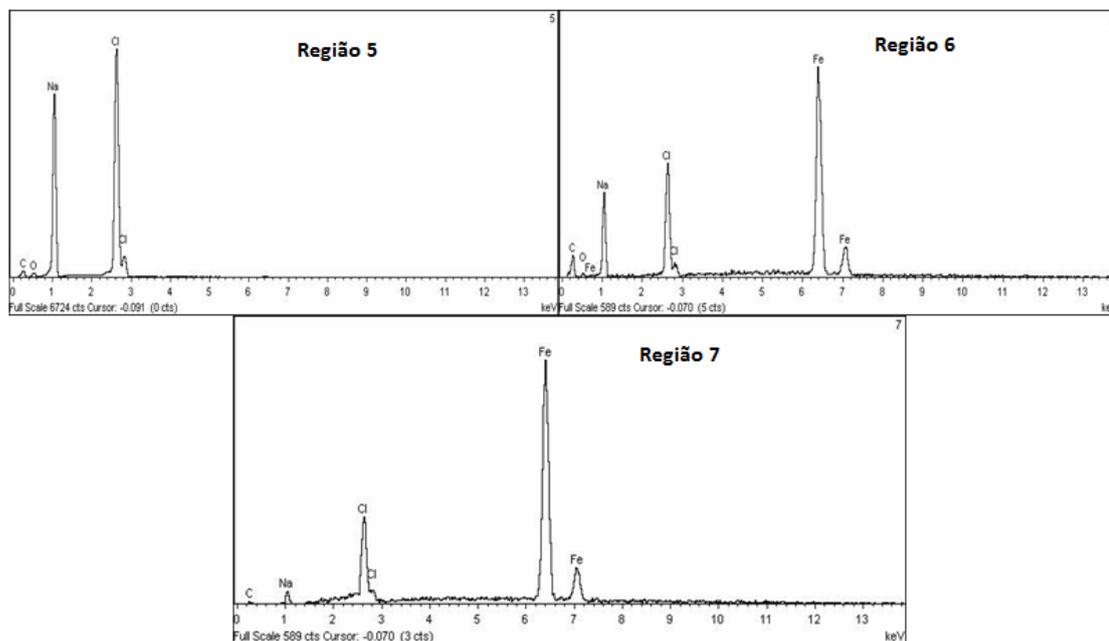


Figura 72 - Espectros obtidos por espectroscopia de energia dispersiva do complexo formado no precipitado obtido por ensaio gravimétrico



### 6.7.3.2 Caracterização morfológica e química do precipitado sintetizado

Na Figura 73 e Figura 74 apresentam-se as imagens por elétrons retroespalhados obtidos por MEV do precipitado do complexo sintetizado entre o inibidor imidazolina oleica e íons de ferro. Verifica-se que a parte mais clara, região 2 da imagem, é NaCl, mesmo após lavar os precipitados o resíduo de NaCl permaneceu ; a parte mais escura é a parte orgânica rica em carbono. Nos espectros de EDS, nas regiões 1,2, 3, 4 e 5 observa-se que há a presença de elevados picos de carbono, ou seja, há maior concentração de inibidor orgânico nessas regiões. Infelizmente a técnica de EDS não permite concluir se foi obtido o complexo entre o inibidor e os íons de ferro.

Figura 73- Microscopia eletrônica de varredura backscattering do complexo sintetizado

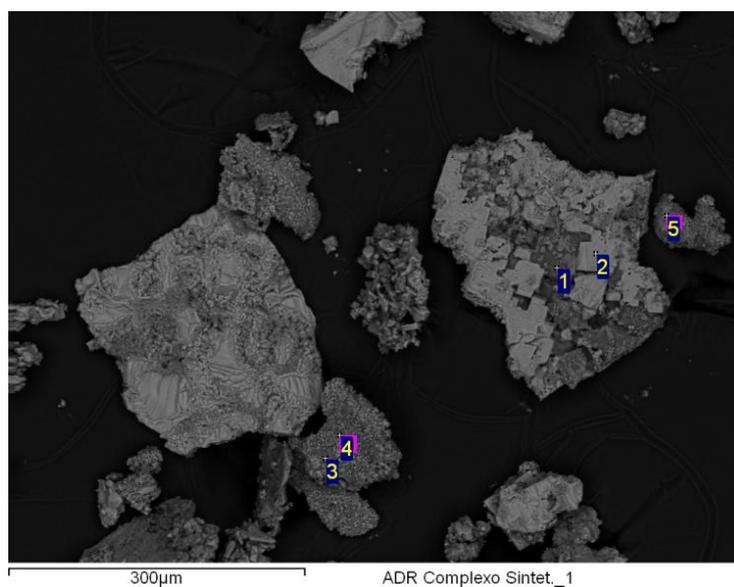
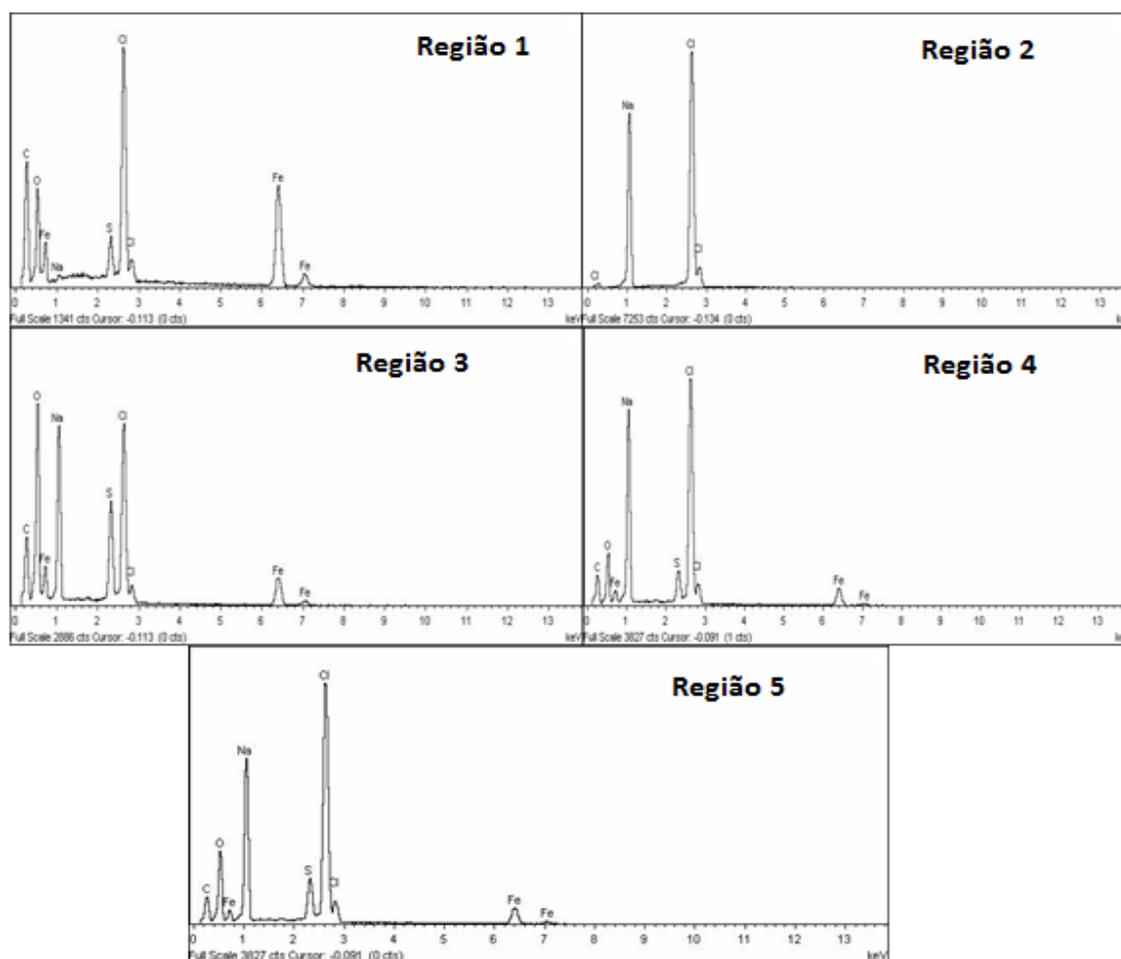


Figura 74- Espectros obtidos por espectroscopia de energia dispersiva do complexo formado no precipitado sintetizado



## 7. CONCLUSÕES

De acordo com os resultados dos ensaios eletroquímicos, os inibidores de corrosão estudados imidazolina oleica e imidazolina quaternária são eficientes na inibição da corrosão do aço e a eficiência aumenta para concentrações crescentes dos inibidores chegando para ambos em 99% de eficiência com concentrações a partir de 400 mg L<sup>-1</sup> de imidazolina quaternária e 1000 mg L<sup>-1</sup> para imidazolina oleica.

Pelos resultados de análise de íon de ferro por espectroscopia de emissão ótica atômica, o inibidor imidazolina oleica apresentou o efeito de inibição até doze dias de imersão, mas, depois desse período a quantidade de íons de ferro aumenta porque, de fato há a formação preferencial do complexo da imidazolina com os íons de ferro e que está presente no corpo de fundo, ou seja, o inibidor protege inicialmente e depois se complexa e o metal fica desprotegido depois desse período, pela diminuição da concentração do inibidor no meio agressivo.

Foi confirmado por Raman que a imidazolina se adsorve no metal formando um filme persistente que pode ser detectado mesmo após o metal ser retirado da solução, lavado com água e seco com jato de ar quente.

As técnicas analíticas foram importantes ferramentas de apoio para a compreensão dos resultados nos ensaios de perda de massa para a imidazolina oleica e a quaternária, sinalizando que após doze dias é preciso repor a quantidade de inibidor para os níveis iniciais, durante o uso na prática industrial.

Através do ensaio gravimétrico e das curvas de polarização, pode-se concluir que a imidazolina quaternária tem grande eficiência de inibição contra a corrosão do aço carbono em solução de NaCl 3,5% pH= 2 a 25°C para concentrações acima de 400 mg L<sup>-1</sup> chegando a eficiência em torno de 99%. As análises de MEV confirmaram isso mostrando nas imagens que o filme mesmo após um polarização permanece sem aparente corrosão.

Por espectroscopia de impedância eletroquímica também foi confirmada a eficiência de inibição da imidazolina quaternária para concentrações a partir de 400 mg L<sup>-1</sup> e que a proteção aumenta para tempos maiores de imersão pelo fato de

ocorrer organização das moléculas de inibidor na superfície do metal melhorando a proteção do metal contra o meio agressivo.

O ajuste dos dados de impedância a circuitos elétricos equivalentes mostrou que a capacitância do filme cresce para tempos crescentes de imersão e diminui para concentrações crescentes. Ao passo que a resistência diminui com o tempo e cresce com concentrações maiores de inibidor.

Os resultados indiretos por EIE mostram a liberação do inibidores quando encapsulados seja em haloisita seja em sílica mesoporosa. A liberação a partir de sílica mesoporosa foi mais lenta.

A análise química por sonda de infravermelho permitiu estudar a cinética de liberação do inibidor imidazolina quaternária através da alteração da altura dos picos de absorção típicos do inibido para diferentes tempos de imersão. Dessa forma, foi possível encontrar vários picos correspondente à liberação da imidazolina quaternária dentro dos nanocontainers.

## **8. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

1. Estudar o comportamento dos inibidores de corrosão nas condições do pré-sal, 700 bar e 200° C, utilizando uma autoclave como ferramenta para simular essas condições.
2. Aperfeiçoar as análises de Raman e infravermelho
3. Utilizar diferentes meios como o sulfeto e carbonato presentes no ambiente petrolífero.

## 9. REFERÊNCIAS

ABDULLAVEV, E; LVOV, Y. Clay nanotubes for corrosion inhibitor encapsulation: release control with end stoppers. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 6681–668, 2010.

AIAD IA, HAFIZ, A.A. EL-AWADY, M.Y; HABIB, A.O. Some Imidazoline Derivatives as Corrosion Inhibitors.. **Journal of Surfactants and Detergents**, v. 13, p. 247-254, 2010.

ANTUNES,R.A.; COSTA,I. **Caracterização de produtos de corrosão de aço carbono e. 6º coteq conferência sobre Tecnologia de Equipamentos**, 6º COTEQ-Conferência de Tecnologia de equipamentos, 22º CONBRASCORR Congresso Brasileiro de Corrosão.Salvador,Bahia, 2002.

ARAUJO, L.A. **Manual da Siderurgia**. São Paulo: Editora Arte e Ciência,as catalysts. **Reactive & Functional Polymers**, v. 32, p. 93-115, 1997.

ASTM – Standar practice for preparing, cleaning and evaluation corrosion test specimens.

BABOIAN, R. **Corrosion tests and standards: application and interpretation**. 2004.

BARSOUKOV, E.; J.R., M. **Impedance Spectroscopy Theory, Experiment, and Applications**. 2. ed. [S.l.]: John Wiley & sons, 2005.

BERGNA, H.E.; ROBERTS, W. O. Colloidal sílica. Ed Taylor and Francis Group, LLC.Boca Raton, FL.2006

BERTHOMIEU, C.; HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. **Photosynthesis.Res.**, v. 101, n. 2-3, p. 157-170, 2009.

BORISOVA, D.; MOHWALD, H.; SHCHUKIN, D.G.Mesoporous sílica nanoparticles for active corrosion protection. **ACSNano**, v.5, p. 1939-1946, 2011.

BOSS, C. B. **Concepts, Instrumentation and Techniques in InductivelyCoupled Plasma Optical Emission Spectrometry**. Perkim Elmer, 1997, 125p.

BRAMBILLA, R. **Sílicas funcionalizadas com octadecilsilano pelos métodos sol-gel e grafting**. Dissertação de Mestrado, Porto Alegre – RS, Março , 2007.

BRANHAM, M. L.; SINGH, P.; BISETTY, K.; SABELA, M.;GOVENDER, T. Preparation, Spectrochemical, and Computational Analysis of L-Carnosine (2[(3Aminopropanoyl)amino]-3-(1*H*-imidazol-5-yl)propanoic Acid) and Its Ruthenium (II) Coordination Complexes in Aqueous Solution.**Molecules**.v16, p 10269-10291,2011.

BRETT, A. M. O.; BRETT, C. M. A. **Electroquímica Princípios, Métodos e Aplicações**. Coimbra: Livraria Almedina, 1996, 386 p.

BRINKER, C.J.;SCHERER, G.W.**Sol-gel science**. Academic Press: San Diego, 1990.

CANTOR , C. R.; SCHIMMEL, P. R. **Biophysical Chemistry: Part I**. San Francisco: W. H. Freeman and Company, 1980.

CAVALLARO, G.E. et al. Halloysite nanotube with fluorinated lumen: Non-foaming nanocontainer for storage and controlled release of oxygen in aqueous media. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 417, p. 66-71, 2014.

CHEMIASOFT [2014] Disponível em : [www.chemiasoft.com](http://www.chemiasoft.com)

CHEN, T.; FU, J.J. An intelligent anticorrosion coating based on ph-responsive supramolecular nanocontainers. **Nanotechnology**, v. 23, p. 1-12, 2012.

CHEN,G.H.; ZHAO, J.M. Corrosion Inhibition of Imidazoline Derivates with Benzene Rings on Mild Steel in CO<sub>2</sub>-Saturated Brine Solution. **Chemistry Research Chinese Universities**. V 28, p. 691-695, 2012.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 5º edição, 1984.

CHITNIS, S. R.; SHARMA, M. M.; Industrial applications of acid-treated clays.**Reactive and Functional Polymers**, v 32, p 93-115, 1997.

COELHO. A.C.V., SANTOS, P. S., SANTOS, H.S. Argilas Especiais: O que são, Caracterização e Propriedades. **Química Nova**. v. 30, p. 146-152, 2007.

COLLADO, J.A ; RAMÍREZ, F.J. Vibrational spectra and assignments of histamine dication in the state and in solution.**Journal of Raman Spectroscopy**. v. 31, n. 10,pp. 925-931, 2000.

COLOMBAN, P. **Potential and Drawbacks of Raman (micro) Spectrometry for the understanding of iron and steel corrosion**. In: \_\_\_\_\_ New Trends and Developments in Automotive System Engineering. France:, p. 567-584,2011.

COLORADO[2015] Disponível em:  
[HTTP://COLORADOMTN.EDU/CAMPUSES/LEADVILLE/TIMBERLINE\\_ANALYTICAL\\_LABORATORY/ANALYTICAL\\_FEE\\_SCHEDULE/](http://coloradomtn.edu/campuses/leadville/timberline_analytical_laboratory/analytical_fee_schedule/).

CONTRERAS,A.D;.et al. Structural and Vibrational analyses of 2-(2-benzofuranyl)-2-imidazoline. **Journal of Raman Spectroscopy** ,v . 42, n.1,pp 108-116, 2011.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO. Coppe. **Corrida para o mar**: os desafios tecnológicos e ambientais do pré-sal. Rio de Janeiro, s.d. 46 p. Disponível em: [http://www.coppe.ufrj.br/pdf\\_revista/coppe\\_pre-sal.pdf](http://www.coppe.ufrj.br/pdf_revista/coppe_pre-sal.pdf). Acesso em: 20/10/2014

CORREA, C. **Avaliação do uso de espectroscopia no infravermelho para controle e garantia da qualidade da blenda biodiesel usando cartas de controle multivariadas.** Trabalho de conclusão –Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2012.

COTÍ, K.K. et al. Mechanised nanoparticles for drug delivery. **Nanoscale**,v1, p.16-39, 2009.

COUTO, M. T.; MIRANDA, L. S. M. Síntese de derivados de N-alkil e N-ARI-imidazolinás. **34° Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis - SC, 2011.**

CRUZ, J. et al. Experimental and theoretical study of 1-(2-ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 556, p. 111-121, 2004.

CUSTÓDIO, J. V. Viabilidade do emprego do benzotriazol (BTHA) e do cloreto de dodecilmônio (DAC) como inibidores de corrosão para o aço carbono em processos de hidrojateamento e na composição de tintas à base d'água. **Dissertação de Mestrado-Universidade de São Paulo, 2006.**

DA SILVA, M. M. P. Efeito de Surfactantes Aniônicos e Catiônicos no Comportamento Eletroquímico de Interfaces Metal/Soluções Aquosas de Cloreto de Sódio. **Tese de Doutorado-Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2002.

DALTIN, D. **Tensoativos-química, propriedades e aplicações.** Editora Edgar Blucher, São Paulo, 2011.

DE FARIA, D. L. A.; SANTOS, L. G. C.; GONÇALVES, N. S. Uma Demonstração Sobre o Espalhamento Inelástico de Luz: Repetindo o Experimento de Raman. **Química Nova**, v. 20, p. 319-323, 1997.

FALCON-ROQUE, J.M. . Desenvolvimento de pré-tratamentos para aço carbono à base de revestimentos híbridos aditivados com nanoreservatórios de inibidores de corrosão. **Tese de Doutorado- Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2014.

FARELAS, F.; RAMIREZ, A. Carbon dioxide corrosion inhibition of carbon steels through bis-imidazoline and imidazoline compounds studied by eis. **International journal of electrochemical science**, 5, p.797-814, 2010.

FORATO, L. A.; et al. A. Conformation of Z19 Prolamin by FTIR, NMR and SAXS. **J. Agric. Food Chem., Easton**, v. 52, n. 8, p. 2382-2384, 2004.

FROST, R.; WILSS, R.A.; Martens.; W.N. Raman spectroscopic study of synthetic giniite. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 66, n 1, p. 42-47, 2007.

GARCIA, M. T. et al. Fate and effects of amphoteric surfactants in the aquatic environment. **Environment International**, v. 34, p. 1001-1005, 2008.

GENTIL, V. **Corrosão**. 5°. Ed . Rio de Janeiro: LTC,353p.

GUANGHUA, Z.; GUOJUN, L.; TENGFEI, W. Synthesis and Performances Analysis of Imidazoline Quaternary Ammonium Salts Containing Thioureido Group. **Advanced Materials Research**.v391,p. 1474-1478, 2012.

GUEDES, I. L.; NOVAES, L. E. S. M. Camada pré-sal: Desafios exploratórios e de produção. **XXII Congresso de Iniciação Científica da Universidade Federal de Pelotas**, 2013.

GUESSER,W.L. **Propriedades Mecânicas dos Ferros Fundidos**, São Paulo, editora Blucher, 2009

GUIMARÃES, C. **Espectroscopia Raman e Infravermelho na molécula (4E)-4((E)-3-fenilalilidenomanino)- 1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona**. Dissertação de Mestrado. Cuiabá, Mato Grosso, 2011.

HENCH, L; WEST, J.K. The sol-gel process. **Chemical Reviews**, v 90 , p.33-72, 1990

HOOLER, F. J.; SKOOG, D.A.; CROUCH, S.R. **Principios de Análise Instrumental**, 6 edição. Porto Alegre: Bookman, 2009.

INSTITUTO AÇO BRASIL [2009] Disponível em:  
<http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/aco/siderurgia-no-brasil--desenvolvimento.asp>

ISO 11844-2 -**Erro! Fonte de referência não encontrada.**

JAFARI, A.H; HOSSEINI,S.M.A; JAMALIZABEH, E. Investigation of Smart Nanocapsules Containing Inhibitors for Corrosion Protection of Copper.**Eletrochimica Acta**. v. 55, p. 9004-9009, 2010.

JIANG, B. et al. Corrosion Inhibition of Dissymmetric Bis-quaternary ammonium with Imidazoline ring on Q235 steel in 1.0 mol·L<sup>-1</sup> Hydrochloric acid solution. **Advanced Materials Research**, v. 79-82, p. 1063-1066, 2009.

JIANG, X. Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO<sub>2</sub> corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 47, p. 2636-2658, 2005.

JOUSSEIN, E.et al.. Imidazoline Derivatives as Corrosion Inhibitors of Carbon Steel in Crude Oils and Associated Water. **Energy Sources**. V 34, p.1371-1383, 2012.

KELLAN, M.A. Production chemicals for the oil and gas industry.São Paulo: Editors CRC Press, 2009.

KUILA, D. et al. Resonance Raman studies of Rieske-type proteins.**Biochimica et Biophysica Acta**. V 1140, p175-183,1992.

KUZNETSOV, Y. **Organic inhibitors of corrosion of metals**. New York. Plenum Press, 1996, 283p.

LANSKY, P.F.; HALLING-SORENSEN, B. The toxic effect of the antibiotic metronidazole on aquatic organisms. **Chemosphere**, v.35, n 11, p. 2553-2561, 1997.

LEDESMA, A.E. et al. Synthesis and vibrational analysis of N-(2-Furyl)-Imidazole. **Journal of Raman Spectroscopy**, v 4, p.1004-1010, 2009.

LIN-VIEN D.; COLTHUP N.B., FATELEY W.G., GRASSELLI J. G. **The Handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules**. s.l. : Academic Press, 1991. 59

LOO, B.H et al. Surface-enhanced Raman spectroscopy of imidazole adsorbed on electrode and colloidal surfaces of Cu, Ag, and Au†. **Journal of Raman Spectroscopy**, v 37, p.199-304, 2006.

LOPES, F. N. Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de pigmentos de bens culturais-I Pinturas Rupestres. **Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo**, São Paulo, 2005.

LUDOVIC, B.-G. D. N. R. Raman studies of corrosion layers formed on archaeological irons in various media. **Journal of Nano Research**, v. 8, p. 147-156, 2009.

MACHADO, M. A. C. Estudo por espalhamento Raman de efeitos anarmônicos e transição de fases de PbTiO<sub>3</sub> induzidos por pressão hidrostática e variação de temperatura. **Tese de Doutorado- UNiversidade de São Carlos**, São Carlos, 2007.

MACRI, A.; STAZI, A. V., DOJMI DI DEHIPIS, G. Acute Toxicity of Forazolidone on *Artemia salina*, *Daphnia magna*, and *Culex pipiens molestus* Larvae. **Ecotoxicology and Environmental Safety** v. 16, p. 90-94, 1988.

MANTSCH, H. H.; CHAPMAN, D. **Infrared Spectroscopy of Biomolecules**. New York: John Wiley & Sons, 1995.

MATULAITIENÉ, L.; KUODIS, Z.; LORKA, O.E.; NIAURA, G. SERS characterization of imidazole ring terminated self-assembled monolayer formed from mlipoic acid histamide on silver electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. Vol. 700, pp. 77-85, 2013

MENDES S, D. F.; KUBOTA R. K.; Aplicações de QCM, EIE e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. **Química Nova**, v. 27, p. 970-979, 2004.

MINERALS YEAR BOOK [2014] : Disponível em :  
<http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/myb/>

MODESTO, M. G. Avaliação do Molibdato de sódio, tungstato de sódio e um copolímero a base de silano como inibidores de corrosão para aço-carbono  
NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. New Jersey : John Wiley, 2009.

NATHAN, C.C. Corrosion Inhibitors.In: SCHASCHL,E. Methods for evaluation and testing of corrosion inhibitors. National Association of Corrosion Engineers, 1973.

NATHAN, C.C. Corrosion Inhibitors.In: OLEN, L.R.J. Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition. National Association of Corrosion Engineers, 1973.

NAVAL [2015] disponível em : <http://www.naval.com.br/blog/wp-content/uploads/2010/10/Pr%C3%A9-Sal-G-1-2.jpg>

OKAFOR, P.C. et al. Inhibition of CO<sub>2</sub> corrosion of N80 carbon steel by carboxylic quaternary imidazoline and halide ions additives. **Journal of Applied Electrochemistry**. V 39, p. 2545-2543, 2009.

OKAFOR, P.C.; ZHENG,Y. Synergistic inhibition behaviour of methylbenzyl quaternary imidazoline derivative and iodide ions on mild steel in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions. **Corrosion Science**, v 51, p. 850-859, 2009.

OLIVARES, G.Z.; GAYOSSO, M.J.H.; MENDONZA, J.L.M Corrosion inhibitors performance for mild steel in CO<sub>2</sub> containing solutions. **Materials and Corrosion**. V58, p. 427-438, 2007.

OLIVARES-XOMETL, O. et al. Electrochemistry and XPS study of imidazoline as corrosion inhibitor of mild steel in an acidic environment. **Materials and Corrosion**, v. 60, p. 14-21, 2009.

PANOSSIAN, Z. **Manual de corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo: IPT, 1993.

PETRY, C. F. Determinação de Elementos Traço na determinação de Amostras Ambientais por ICP-OES. **Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, Porto Alegre, 2005.

POPOOLA, L. T. et al. Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 4, p. 1-15, 2013.

PRODOCIMO, D.; MENDES, L. A.; TORRES, R. D. Projeto informacional de um replicador das condições de poços de petróleo da camada de pré-sal. **8º Congresso Brasileiro de Gestão e Desenvolvimento de Produto**, Porto Alegre-RS, 2011.

RAABE, J. **Deposição de nano-sílica (SiO<sub>2</sub>) em fibras de celulose para reforço em matriz de amido termoplástico(TPS)**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Lavras, lavras- MG, 2014.

RAHMAN, M. B. A. et al RAHMAN, M. B. A. et al Application of natural kaolin as support for the immobilization of lipase from *Candida Rugosa* as biocatalyst for effective esterification. *Applied Clay Science*, v 29, p. 111-116, 2005.

RAMACHADRAN, S. et al. Atomistic Simulations of Oleic Imidazolines Bound to Ferric Clusters. ***Journal of Physical Chemistry***, v101,p. 83-89,1996.

RAMACHANDRAN, S. et al. Self-assembled monolayer mechanism for corrosion inhibition of iron by imidazolines. ***Langmuir***, v. 12, p. 6419-6428, 1996.

RAMAN, N.K.; ANDERSON, M.T., BRINKER, C.J. Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas. ***Chemical of Materials***, v 8, p. 1682-1701, 1996.

RAO, K.S. et al. A novel method for synthesis of sílica nanoparticles. ***Journal of Colloid and Interface Science***, v 289, p. 125-131, 2005.

RAPER E. S., CARTY, P, CREIGHTON J. R.; MILLER A. Iron (II) complexes of imidazoline-2-thiones: the crystal structure of dichlorobis(1-methylimidazoline-2-thione) iron (II). ***Transition Metal. Chemical***. v. 13, p. 356-360,1988.

REYNAUD- MORALES, A. G. et al. Efecto de la imidazolina [IM-NH17] en el proceso de corrosión del acero API5L-X52 en salmueras acidificadas. ***Ingeniería, investigación y tecnología***, v. 10, p. 363-372, 2009.

RICHARDSON, M. L.; BOWMAN J. M. Review. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. ***Journal of Pharmaceutical Pharmacology***, v 37. 1-12, 1985.

RODRIGUES, F. **Espectroscopia Raman de líquidos iônicos imidazólicos: Interações Interiônicas, organização estrutural e efeitos de micro-ambiente.** Tese de Doutorado-Universidade de São Paulo, São Paulo , 2010.

ROSSI, C. G. F. T. Inibição do aço AISI 1020, em meios ácido e salino, por tensoativos e substâncias nitrogenadas microemulsionadas. **Tese de Doutorado-Universidade Federal do Rio Grande do Norte**, 2007.

SASTRI, V.S. Corrosion inhibition principles and application. Wiley, New York, 1998, 903p

SCHUBERT, U.; HUSING, N. Synthesis of inorganic material. Wiley: Weinheim, 2005  
SHCHUKIN, D.G.; MOHWALD, H. Surface-Engineered Nanocontainers for Entrapment of Corrosion Inhibitors. ***Advanced Functional Materials***. v. 17, p.1451-1458, 2007.

SHCHUKIN, D.G. et al . Active Anticorrosion Coatings with halloysite nanocontainers. ***Journal Physical Chemistry***, v. 112 p958-964, 2008.

SHI, S.-C.; WANG, X.-Y.; YI, P.-G. Influence of alkyl group of imidazolynil-quaternary ammonium-salt on corrosion inhibition efficiency. ***Journal of Central South University of Technology***, v. 13, p. 393-398, 2006.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. **Princípios de Análise Instrumental**. 5°. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002.

SLAVOV, M et al. **Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in ferro fluids**, p. 2-8, 2010.

SMITH, L. Control of Corrosion in oil and gas production tubing. **British Corrosion Journal**, v. 34, p. 247-253, 1999.

SOUZA, K.C.; MEHALLEM, D.S.; SOUZA, E.M.B. Nanocompósitos magnéticos: potencialidades de aplicações em biomedicina. **Química Nova**, v 34, n 10, p. 1692-1703, 2011.

SOUZA, M.A.M. **Modelos de circuitos equivalentes para explicar espectros de impedância de dispositivos de efeito de campo**. Dissertação de Mestrado, São Paulo, São Carlos, 2011.

STOLTE, S. et al. Primary biodegradation of ionic liquid cations, identification of degradation products of 1-methyl octylimidazolium chloride and electrochemical wastewater treatment of poorly biodegradable compounds. **Green Chemistry**, v. 10, p.214-224, 2008.

TAVANDASHTI, N.P.; SANJABI, S. Corrosion study of hybrid sol-gel coatings containing boehmite nanoparticles loaded with cerium nitrate corrosion inhibitor. **Progress in Organic Coatings**, v.69, p.384-391, 2010.

VILLAMIZAR, W. et al. Effect of chemical structure of hydroxyethyl imidazolines inhibitors on the CO<sub>2</sub> corrosion in water–oil mixtures. **Journal of Solid State Electrochemistry**. v 12, p. 193-201, 2008.

WANG, D. et al. Theoretical and experimental studies of structure and inhibition efficiency of imidazoline derivatives. **Corrosion Science**, v. 4, p. 1911-1919, 1994.

WANG, G. et al.. Surface-enhanced Raman scattering of imidazole adsorbed on an iron surface. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 33, p. 125-130, 2002.

WELLS, A.S.; COOMBE, V.T. On the Freshwater Ecotoxicity and Biodegradation Properties of Some Common Ionic Liquid. **Organic Process Research & Development**, v. 10, p.794-798, 2006.

XIADONG ZHAO, J. Review on Research and Progress of Corrosion Inhibitors. **Applied Mechanical and Materials**, v. 44-47, p. 4063-4066, 2011.

YEGANEH, M.; SAREMI, M. Corrosion behavior of polypyrrole/mesoporous sílica nanocontainers coatings on the mild steel. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v.10, p.11-116, 2014.

ZATTA, L. **Caulinita e haloisita “in-natura” e ativadas com ácido minerais como catalisadores heterogêneos para esterificação (m)etílica de ácidos graxos.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Paraná, Curitiba,2010.

ZHANG, J.; GONG, X.-L. .; DU, M. Synthesis of imidazoline-based dissymmetric bis-quaternary ammonium gemini surfactant and its inhibition mechanism on Q235 steel in hydrochloric acid medium. **Materials and Corrosion**, v. 63, p. 636-645, 2012.

ZHAO,J.; CHEN, G. The synergistic inhibition effect of oleic-based imidazoline and sodium benzoate on mild steel corrosion in a CO<sub>2</sub>-saturated brine solution. **Electrochimica Acta**, v69, p.247-255, 2012.

ZHELUDKEVICH, M.L. et AL. Corrosion protective properties of nanostructured sol-gel hybrid coatings to AA2024-T3. **Surface and Coatings Technologies**. v. 200, p.3084-3094,2006.