ALFREDO SAHADE VESPA

Avaliação de inibidores de corrosão em meios agressivos que simulam os de produção de petróleo

SÃO PAULO

2017

ALFREDO SAHADE VESPA

Avaliação de inibidores de corrosão em meios agressivos que simulam os de produção de petróleo

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

SÃO PAULO

2017

ALFREDO SAHADE VESPA

Avaliação de inibidores de corrosão em meios agressivos que simulam os de produção de petróleo

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

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientador: Prof. Dra. Idalina Vieira Aoki

SÃO PAULO
2017

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, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catalogação-na-publicação

Vespa, Alfredo Sahade
Avaliação de inibidores de corrosão em meios agressivos que simulam os de produção petróleo / A. S. Vespa -- versão corr. -- São Paulo, 2017.
158 p.

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

1.Inibidores de corrosão 2.Poliglicerol Hiper-ramificado 3.Fosfinato 4.Imidazolina Quaternária 5.Isotermas de adsorção I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II.t.

Aos meus pais, aos meus irmãos e
e à minha namorada.

AGRADECIMENTOS

À Profª. Drª Idalina Vieira Aoki, pela orientação, aprendizado, paciência e oportunidades dadas ao longo desse trabalho.

Aos meus pais, Ana e Cícero, por toda a dedicação e carinho que sempre me deram.

Aos meus irmãos Cícero, Leonardo e Lucas, pelas risadas compartilhadas que tornaram essa jornada mais leve.

À amiga e namorada Aline, por compreender meus momentos de ausência e mesmo assim me estimular a continuar nessa jornada e me tornar um profissional melhor.

À amiga Bruna pela companhia e solicitude desde o início desse projeto até os momentos finais em que sua contribuição foi imensa.

Às tias Therezinha e Regina por sempre acreditarem na minha capacidade.

Aos avós Maria de Loudes e Alfredo pelo constante apoio.

Ao amigo Antonio, pela amizade de longa data e pelo suporte em São Paulo no começo do mestrado.

À Tereza pelo carinho pelo qual sempre me tratou e apoio nos ensaios gravimétricos.

Aos companheiros de laboratório Adriana e Fernando pelo apoio nos primeiros ensaios.

Ao Tiago Ferrer pelas imagens de MEV que enriqueceram esse trabalho.

Aos demais colegas do LEC com os quais tive a oportunidade de conviver.

Ao Prof. Dr. Reinaldo Camino Bazito e a Dra. Ligia Passos Maia pelos compostos sintetizados e utilizados nesse trabalho.

Ao Alexadre, a Elizete e a Graça pelo suporte nas questões administrativas.

RESUMO

Através de técnicas eletroquímicas (espectroscopia de impedância eletroquímica, resistência à polarização linear e curvas de polarização potenciodinâmica), gravimétrica e analítica, compostos orgânicos foram estudados para avaliar suas possibilidades de emprego como inibidores de corrosão. Poliglicerol hiper-ramificado puro, modificado com dicloro-fosfato, funcionalizado com grupo tiol, funcionalizado com grupo sulfeto e com grupo sulfonato de potássio - foram os compostos sintetizados e testados. Além desses, compostos comerciais, um contendo a função fosfinato e outro a função imidazolina quaternária foram testados com o mesmo intuito. Isotermas de adsorção foram ajustadas aos dados obtidos para imidazolina quaternária.

Para simular condições próximas às encontradas na produção de petróleo, água do mar sintética acidificada com ácido clorídrico até pH 3 foi o meio utilizado, tendo o aço carbono 1020 empregado como substrato metálico.

O Poliglicerol hiper-ramificado gerou resultados eletroquímicos e gravimétricos que mostraram que em concentrações de até 600 ppm desse composto o processo corrosivo é incentivado ao invés de ser desacelerado, indicando que tal composto não deve ser usado como inibidor de corrosão.

O Poliglicerol hiper-ramificado modificado com dicloro-fosfato apresentou resultados insatisfatórios para as condições testadas tanto nos ensaios eletroquímicos como nos gravimétricos. Nas concentrações de 200, 400 e 600 ppm desse composto, a concentração intermediária é a única que diminui ligeiramente a taxa de corrosão, e para as demais concentrações a corrosão é incentivada.

Os ensaios eletroquímicos das outras três moléculas obtidas por funcionalização do poliglicerol hiper-ramificado com grupos tiol, sulfonato e sulfeto indicaram aumento da deterioração do substrato.

Os resultados de impedância eletroquímica indicaram que o composto à base de fosfinato e na concentração de 2000 ppm e maiores tempos de imersão resultaram em melhores resultados protetores.

O ajuste dos dados às isotermas de adsorção para a imidazolina quaternária apresentou melhores resultados para o modelo de Flory-Huggins, porém, os elevados valores de coeficiente de determinação R^2 das isotermas de Langmuir e Temkin também permitem dizer que tais modelos de adsorção são seguidos.

Palavras-chave: Inibidores de corrosão. Poliglicerol Hiper-ramificado. Fosfinato. Imidazolina Quaternária. Isotermas de adsorção. Petróleo. Perfuração. Offshore.

ABSTRACT

Organic compounds were studied by lectrochemical (electrochemical impedance spectroscopy, linear polarization resistance and potenciodynamic polarization curves), analytical and gravimetric techniques, to analyze the possibilities of their use as corrosion inhibitors. Hyper branched polyglycerol only and modified with dichloro-phosphate, functionalized with thiol group, functionalized with sulfide and also with sulphonate group were synthesized and tested as corrosion inhibitors. Furthermore, commercial compounds, one based on phosphinate and a quaternary imidazoline were tested with the same objective. Adsorption isotherms were adjusted to the data obtained for quaternary imidazoline.

To simulate the conditions close to those found in petroleum production, synthetic sea water acidified with hydrochloric acid up to pH 3 was the medium used, with 1020 carbon steel used as a metal substrate. The hyper branched polyglycerol generated electrochemical and gravimetric results which showed that, in concentrations up to 600 ppm of this compound, the corrosive process is favored rather than decelerated, indicating that this compound should not be used as a corrosion inhibitor.

The hyper branched polyglycerol modified with dichloro-phosphate presented unsatisfactory results for the tested conditions for both electrochemical and gravimetric measurements. At concentrations of 200, 400 and 600 ppm of this compound, the intermediate concentration is the only one that slightly decreases the corrosion rate, and for the other concentrations corrosion is favored.

The electrochemical measurements for the other three molecules obtained by functionalization of the hyper branched polyglycerol with thiol, sulphonate and sulfide groups indicated an increase on the substrate deterioration.

The electrochemical impedance results showed that the compound based on phosphinate at 2000 ppm concentration and for higher immersion times resulted in better protective results.

The adjustment of the data of the adsorption isotherms for quaternary imidazoline presented better results for the Flory-Huggins model. However, the high values of correlation factor R^2 of Langmuir and Temkin isotherms show that these adsorption models are also followed.

Keywords: Corrosion Inhibitors. Hyper branched polyglycerol. Phosphinate. Quaternary Imidazoline. Adsorption Isotherms. Oil. Drilling. Offshore.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Ilustração do efeito de um inibidor inorgânico anódico e seu mecanismo de ação (ALIOFKHAZRAEI, 2014). 35
Figura 2 – Ilustração do mecanismo de ação de um inibidor catódico. (ALIOFKHAZRAEI, 2014). 36
Figura 3 – Diagrama de Nyquist das diferentes concentrações do extrato de casca de laranja para aço carbono em meio de HCl 1mol/L (ROCHA; GOMES; D'ELIA, 2010). 39
Figura 4 – Princípio ativo do extrato de alho. (PRIYA et al, 2005). 39
Figura 5 – Diagramas de impedância eletroquímica do aço carbono na ausência e presença do extrato de milho em que meio HCl 1mol/L (NASCIMENTO; AMADO; D'ELIA, 2008). 40
Figura 6 – Taxa de corrosão do aço carbono versus a concentração do suco de uva em meio HCl e H_2SO_4 (OGUNLEYE; ADEYEMI; OYEGOKE 2011). 41
Figura 7 – Variação da eficiência de inibição versus a concentração da PNG (Punica granatum) e tempo de imersão em (a) 0,5 mol/L H2SO4 e (b) 1,0mol/L HCl (CHIDIEBERE et al, 2011**).** 43
Figura 8 – Sementes de Areca catechu (Kumar; PILLAI; THUSNAVIS, 2008). 43
Figura 9 – Pó das sementes de Areca catechu (Kumar; PILLAI; THUSNAVIS, 2008). 43
Figura 10 – Estrutura química da arginina K, Mi-saponina A, arginina M e t-arginina N, componentes responsáveis pela ação inibidora do Argan hulls (AFIA et al, 2012). 44
Figura 11 – Estrutura química da citrolina. (ODEWUNMI; UMOREN, GASEM, 2014) 44
Figura 12 – Comparação entre as arquiteturas de um dendrímero e um polímero hiper-ramificado. (Adapatação LE et al, 2009) 46
Figura 13 – Estrutura de um dendrímero de quarta geração com grupos terminais bem definidos (Adapatação BALLAUFF; LIKOS, 2004) 47
Figura 14 – Síntese do poliglicerol hiper-ramificado a partir do glicerol e do dimetil-carbonato (TEIXEIRA et al, 2014) 49
Figura 15 – Poliglicerol hiper-ramificado. (Adapatação REICHERT, 2011).....50

Figura 16 – variação da taxa de corrosão (a) eficiência de inibição (b) dos aços carbonos imersos em solução HCl 1mol/L na presença e ausência de POCYAM entre 25-70 ˚C e variação da taxa de corrosão (c) e eficiência de inibição (d) dos corpos de prova de aço carbono imersos em diferentes concentrações de HCl (0,5 – 3,0 mol/L) a 25˚C. (THIRUMOOLAN, 2014). 52
Figura 17 – (a) diagrama de Nyquist para aço em solução HCl 1,0 mol/L na ausência e presença de dendrimero poliamidoamina em várias concentrações; (b) diagrama de Bode de módulo de impedância para aço em solução HCl 1,0 mol/L na ausência e presença de dendrimero poliamidoamina em várias concentrações;(c) diagrama de Bode de ângulo de fases para aço em solução HCl 1,0 mol/L na ausência e presença de dendrimero poliamidoamina em várias concentrações (KHALED, 2014).....53
Figura 18 – Espectro de Infravermelho do produto da reação entre o extrato aquoso de planta nativa e alumínio em pó. Adpatado de Akin et al (2015). 56
Figura 19 – imagens de espectroscopia eletrônica de varredura – a1 e a2 corpos de prova imersos em solução HCl 2 N, b1 e b2 corpos de prova imersos em solução HCl 2N na presença de solução inibidora em água, c1 e c2 corpos de prova imersos em solução HCl 2N na presença de solução inibidora em etanol e d1 e d2 corpos de prova de referência após processo de tratamento superficial (REDDY; SANKETI; KUMAR, 2016). 58
Figura 20 – Imagem de espectroscopia eletrônica de varredura da superfície do aço após imersão em HCl 0,5 mol/L: a) na ausência e b) na presença de 45 mg/L de CAO (LIAO et al, 2016). 58
Figura 21 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura para aço carbono em a) solução HCl 1mol/L e b) solução de HCl 1mol/L contendo 2,0 g/L de extrato de tâmara por 24 horas (UMOREN; GASEM. OBOT, 2015). 59
Figura 22 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço carbono: a) após tratamento superficial com lixas b) após imersão em HCl 2 mol/Lc) em HCl 2 mg/L mais 1000 mg/L de sulfonato de lignina Reax 88A d) em HCl 2 mg/L mais 1000 mg/L de sulfon ato de lignina Reax 88 C (ABU-DALO; AL-RAWASHDEH; MUTLAQ,, 2016) 60
Figura 23 – Morfologia de superfície e resultados de EDX para aço carbono em meio HCl 0,5 mol/L na ausência e presença de 800 mg/L de diferentes extratos de Gentiana olivieri, (a) Branco, (b) extrato metanóico, (c) fração do extrato me tanóico

extraída com acetato de etila, (c) fração do extrato me tanóico extraída com n-butanol, (d) fração do extrato metanoico dissolvida em água (BARAN; CAKIR; YAZICI, 2016).....61
Figura 24 - Análise por EDS do corpo de prova de aço carbono antes (a) e após (b) ensaio de imersão em HCl 2,0 mol/Lpor 24 horas na presença de 1000 mg/L de Reax 88A a 298 K 62
Figura 25 – Espectros de EDS para (a) aço carbono após tratamento com lixas, (b) aço carbono em meio HCl 1,0 mol/L e (c) aço carbono em meio HCl 1,0 mol/L na presença de 250 ppm do extrato da folha da figueira. Adaptado de MUTHUKRISHAN et al (2015). 63
Figura 26 – Espectro de EDS para aço carbono (a) sem imersão, (b) após 3 horas de imersão em HCl 0,5 mol/L e (C) após 3 horas de imersão em HCl 0,5 mol/L mais 900 ppm de extrato de aroeira. Adaptado de SHALABI, NAZEER (2015). 64
Figura 27 – Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito. 67
Figura 28 – Efeito da aproximação do valor de resistência de polarização dado pela equação (5). (WOLYNEC, 2002).....68
Figura 29 – Retas de Tafel em meio ácido para corrosão metálica na presença e ausência de oxigênio (Adaptado de Brett, 1993).....70
Figura 30 – Representação genérica de resposta de um sistema metal/solução. (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode (AOKI e de MELO, 2009).....71
Figura 31 – Esquema de montagem de célula eletroquímica para avaliar um metal pintado por espectroscopia de impedância eletroquímica (AOKI e de mol/LELO, 2009). 72
Figura 32 – Diagrama de impedância do ferro em meio HCl 1mol/L a) sem inibidor; b) várias concentrações de alanina; c) cisteína; d) S-metil-cisteína (AMIN et al, 2010) 73
Figura 33 – Diagrama de impedância (a) e diagrama de Bode (b) para aço carbono carbono em meio HCl 1mol/L na ausência e presença de diferentes bases de Mannich (AHAMAD; PRASAD; QURAISHI, 2010). 74
Figura 34 – diagrama de Nyquist (a), diagrama de Bode de ângulo de fases (b) e diagrama de Bode de módulo de impedância para aço C1018 em diferentes tempos de exposição em meio NaCl 3% saturado com CO_2. (FARELAS et al, 2010).....75
Figura 35 – Curvas de medida de potencial de circuito aberto para aço carbono imerso em água do mar sintética em pH 3 na presença de PGH em diferentes concentrações. 87

Figura 36 – Diagrama de EIE para aço carbono imerso em água do mar sintética na presença de poliglicerol hiper-ramificado em diferentes concentrações.. (a) Diagrama de Nyquist; (b) Diagrama de Bode - Módulo de impedância; (c) Diagrama de Bode - Ângulo de fase 88
Figura 37 – Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono imerso em água do mar sintética acidificada até pH 3 na presença de PGH em diferentes concentrações. 90
Figura 38 – Diagramas de Nyquist das triplicatas de diferentes concentrações do PGH em meio água do mar sintética acidificada em pH 3. (a) Triplicata de 100 ppm; (b) Triplicata de 200 ppm; (c) Triplicata de 400 ppm 91
Figura 39 – Barra de erros para da média das triplicatas do ensaio de EIE para aço carbono em meio água do mar sintética pH 3 na presença de PGH, tendo como referência a concentração de 200 ppm. 93
Figura 40 – Barra de erros para da média das triplicatas do ensaio de EIE para aço carbono em meio água do mar sintética pH 3 na presença de PGH, para as três concentrações tendo como referência a concentração de 100 ppm. 93
Figura 41 – Barra de erros para da média das triplicatas do ensaio de EIE para aço carbono em meio água do mar sintética pH 3 na presença de PGH, tendo como referência a concentração de 400 ppm. 94
Figura 42 – Ensaio de impedância ao longo do tempo com o composto PGH em meio água do mar sintética acidificada em pH 3. 95
Figura 43 – Resultados da taxa de corrosão para o aço carbono em meio de água do mar sintética pH 3 na ausência e presença de diferentes concentrações do composto PGH durante 25 dias de imersão.....96
Figura 44 – Curvas de medida de potencial de circuito aberto para aço carbono imerso em água do mar sintética na presença de PGH-PO4 em diferentes concentrações. 97
Figura 45 – Diagramas de EIE para aço carbono imerso em água do mar sintética na presença de PGH-PO_4. (a) Diagrama de Nyquist; (b) Diagrama de Bode - Módulo de impedância ; (c) Diagrama de Bode - Ângulo de fase 99
Figura 46 – Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono imerso em água do mar sintética em pH 3 na presença de PGH-PO_4 em diferentes concentrações. 101

Figura 47 – Diagramas de Nyquist das duplicatas de diferentes concentrações do PGH-PO_4 em meio água do mar sintética acidificada em pH 3. (a) Duplicata para 300 ppm; (b) Duplicata para 600 ppm 102
Figura 48 – Resultados da taxa de corrosão para o aço carbono em meio água do mar sintética pH=3 na ausência e presença de diferentes concentrações do composto PGH durante 25 dias de imersão. 103
Figura 49 – Diagramas de EIE para aço carbono imerso em água do mar sintética pH 3 na presença de poliglicerol hiper-ramificado modificado com grupo tiol em diferentes concentrações. (a) Diagramas de Nyquist; (b) Diagramas de Bode - Módulo de impedância; (c) Diagramas de Bode Ângulo de fases. 104
Figura 50 – Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono imerso em água do mar sintética na presença de PGH-Tiol em diferentes concentrações. 106
Figura 51 – Diagrama de EIE para aço carbono imerso em água do mar sintética pH 3 na presença de poliglicerol hiper-ramificado PGH-Tiol mais Ditiotreitol (DTT). (a) diagrama de Nyquist; (b) Módulo de impedância pelo diagrama de Bode; (c) Ângulo de fase pelo diagrama de Bode.....107
Figura 52 – Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono imerso em água do mar sintética na presença PGH-TIOL-DTT 109
Figura 53 – Diagrama de EIE para aço carbono imerso em água do mar sintética pH 3 na presença de poliglicerol hiper-ramificado funcionalizado com sulfonato . (a) diagrama de Nyquist; (b) Diagrama de Bode - Módulo de impedância; (c) Diagrama de Bode - Ângulo de fase. 110
Figura 54 – Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono imerso em água do mar sintética pH 3 na presença de PGH –Sulfonato. 112
Figura 55 – Diagrama de Nyquist para aço carbono em meio NaCl 3,5%, pH = 2 , contendo inibidor em diversas concentrações (a) imidazolina oleica; (b) imidazolina quaternária (GONÇALVES, 2015).....113
Figura 56 – Diagramas de EIE para aço carbono imerso em água do mar acidificada com HCl até pH 3 após 5 horas de imersão na presença de imidazolina quaternária em diferentes concentrações. (a) Diagrama de Nyquist; (b) Diagrama de Bode para módulo de impedância; (c) Diagrama de Bode para ângulo de fases. 114
Figura 57 – Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono imerso em água do mar sintética pH 3 na presença de imidazolina quaternária em diferentes concentrações. 116

Figura 58 – Grau de cobertura vs concentração do inibidor Imidazolina quaternária em meio água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3. 117
Figura 59 – Ajuste dos resultados obtidos do grau de proteção do inibidor imidazolina quaternária ao aço carbono, em meio água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3, à isoterma de Langmuir.....119
Figura 60 – Ajuste dos resultados obtidos do grau de proteção do inibidor imidazolina quaternária ao aço carbono, em meio água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3, à isoterma de Temkin.....120
Figura 61 – Ajuste dos resultados obtidos do grau de proteção do inibidor imidazolina quaternária ao aço carbono, em meio água do mar sintética pH 3, à isoterma de Frumkin.....120
Figura 62 – Ajuste dos resultados obtidos do grau de proteção do inibidor imidazolina quaternária ao aço carbono, em meio água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3, à isoterma de Flory-Huggins. 121
Figura 63 – Diagrama de Nyquist (a) e de Bode (b) módulo de impedância e (c) ângulo de fases para aço carbono em meio água do mar sintética pH 3 na presença de 800 ppm de inibidor à base de fosfinato. 124
Figura 64 – Diagrama de Nyquist (a) e de Bode (b) módulo de impedância e (c) ângulo de fases para aço carbono em meio água do mar sintética pH 3 na presença de 2000 ppm de inibidor à base de fosfinato. 125
Figura 65 – Espectro de absorção do infravermelho em função da transmitância do composto à base de fosfinato.....126
Figura 66 – Espectro detalhado de absorção do infravermelho em função da transmitância para melhorar a resolução os picos na região de 379 a 1831 cm^{-1}...126
Figura 67 – Reação usada para obtenção da molécula à base de fosfinato. 128
Figura 68 – Esquema ilustrando as deformações axiais e angulares sofridas quando submetidas à vibração da luz de infravermelho (Adaptado de Solomons (2005))...128
Figura 69 – Fotografia dos corpos de prova de aço carbono em meio água do mar acidificada em pH 3 antes e após o ensaio de imersão por 5 horas, onde: a) após tratamento superficial sem imersão; b) após imersão no meio água do mar acidificada até pH 3; c) após imersão no meio na presença de 400 ppm de PGH; d) após imersão no meio na presença de 400 ppm de PGH-PO_4; e) após imersão no meio na presença de 400 ppm de imidazolina quaternária. 130

Figura 70– Imagem de elétrons secundários obtidas por MEV dos corpos de prova de aço carbono em meio água do mar acidificada em pH 3 antes e após o ensaio de imersão por 5 horas, onde a) após tratamento superficial sem imersão; b) após imersão no meio água do mar acidificada até pH 3; c) após imersão no meio na presença de 400 ppm de PGH; d) após imersão no meio na presença de 400 ppm de PGH-PO_4; e) após imersão no meio na presença de 400 ppm de imidazolina quaternária. 132
Figura 71 – Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV e espectros de EDS para o aço carbono após tratamento superficial, onde: (a) Imagem do elétrons retroespalhados; (b) espectro de EDS do ponto 1; (c) espectro de EDS do ponto 2; (d) espectro de EDS do ponto 3 conforme indicado na figura 73a. 134
Figura 72 – Mapa de elementos por EDS no corpo de prova de aço carbono após imersão em meio de água do mar sintética acidificada em pH 3, onde as cores vermelho, verde, amarelo, lilás e azul correspondem aos elementos ferro, oxigênio, enxofre, silício e carbono, respectivamente. 135
Figura 73 – (a) Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por MEV para aço carbono em meio de água do mar sintética acidificada em pH 3 após imersão, na presença de 400 ppm de PGH; (b) espectro de EDS do ponto 1; (c) espectro de EDS do ponto 2 da figura 75a. 136
Figura 74 – Mapa do elemento oxigênio por EDS do corpo de prova de aço carbono imerso em água do mar sintética acidificada em pH 3 na presença de 400 ppm PGH após imersão. 137
Figura 75 – (a) Imagem dos elétrons retroespalhados obtidos por MEV para o aço carbono imerso em água do mar acidificada em pH 3 na presença de 400 ppm de PGH após imersão; (b) espectro de EDS do ponto 1; (c) espectro de EDS do ponto 2; (d) espectro de EDS do ponto 3 da Figura 77a. 139
Figura 76 – Mapa de elementos por EDS do corpo de prova de aço carbono imerso em água do mar sintética acidificada em pH 3 na presença de 400 ppm PGH após imersão por 5 horas. 140
Figura 77 – (a) Imagem dos elétrons retroespalhados obtidos por MEV para aço carbono em meio água do mar sintética acidificada em pH 3 na presença de 400 ppm de PGH-PO_4 após imersão; (b) espectro de EDS do ponto 3; 141
Figura 78 – Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por MEV com mapa de EDS para aço carbono imerso em água do mar acidificada em pH 3 na presença de

400 ppm de PGH-PO4, onde os pontos vermelhos, azuis, lilás e verde representam, respectivamente os elementos ferro, oxigênio, fósforo e carbono. 141
Figura 79 – (a) Imagem dos elétrons retroespalhados obtidos por MEV para o aço carbono imerso em água do mar acidificada em pH 3 na presença de 400 ppm de PGH-PO4 após imersão; (b) espectro de EDS do ponto 1; (c) espectro de EDS do ponto 2; (d) espectro de EDS do ponto 3. 143
Figura 80 – Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por MEV com mapa de elementos por EDS para aço carbono imerso em água do mar acidificada em pH 3 na presença de 400 ppm de PGH-PO4, onde os pontos vermelhos, azuis, laranja e amarelo representam, respectivamente os elementos ferro, oxigênio, enxofre e fósforo. 144
Figura 81 – (a) Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por MEV para o aço carbono imerso em água do mar acidificada em pH 3 na presença de 400 ppm de imidazolina quaternária após imersão; (b) espectro de EDS do ponto 1; (c) espectro de EDS do ponto 2; (d) espectro de EDS do ponto 3. 145
Figura 82 – Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por MEV com mapa de EDS para aço carbono imerso em água do mar acidificada em pH 3 na presença de 400 ppm de imidazolina quaternária, onde os pontos vermelhos, azuis, laranja e amarelo representam, respectivamente os elementos ferro, oxigênio, enxofre e fósforo. 146

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Frações típicas do petróleo. 26
Tabela 2 - Avanços das publicações relacionadas aos inibidores de corrosão.....31
Tabela 3 – Aplicação dos inibidores de corrosão. 32
Tabela 4 – Extrato de plantas da caatinga e sua eficiência inibitória da corrosão. ..40
Tabela 5 - Distribuição do consumo de glicerol por diferentes setores da indústria nacional. 54
Tabela 6 – Análise por EDS do corpo de prova de aço carbono antes e após ensaio de imersão em HCl 2,0 mol/Lpor 24 horas na presença de 1000 mg/L de Reax 88A a 298 K. Adptado de ABU-DALO; AL-RAWASHDEH; MULTLAQ (2016). 62
Tabela 7– Análises por EDS para aço carbono em meio HCl 1,0 mol/L na ausência e presença de 250 ppm do extrato da folha da figueira. Adaptado de MUTHUKRISHAN et al (2015). 64
Tabela 8 – Isotermas de adsorção - equações reduzidas e gráficos 79
Tabela 9: Valores de Rp obtidos para aço carbono imerso em água do mar sintética de pH 3 na presença de PGH. 89
Tabela 10: Valor de impedância a 30Mhz, desvio padrão e média para as triplicatas dos ensaios de EIE para aço carbono em meio de água do mar sintética na presença de PGH.....92
Tabela 11 – Medidas de Rp obtidos a partir das medidas de resistência de polarização linear para aço carbono imerso em água do mar sintética na presença de PGH-PO_4.....100
Tabela 12 – Diâmetro do arco capacitivo dos ensaios de EIE e desvio padrão para as duplicatas de 300 e 600 ppm do PGH-PO_4 102
Tabela 13 – Valores de Rp para aço carbono imerso em água do mar sintética pH 3 na presença de PGH-TIOL.....105
Tabela 14 – Valores de Rp para aço carbono imerso em água do mar sintética pH 3 na presença de poliglicerol hiper-ramificado PGH-S-S mais DTT.....108
Tabela 15 – Valores de Rp para aço carbono imerso em água do mar sintética pH 3 na presença de PGH-SO_3 111
Tabela 16 – Valores de Rp para aço carbono imerso em água do mar sintética pH 3 na presença de imidazolina quaternária.....115

Tabela 17 – Valores do k_{ads} e dos fatores de interação a e x para as diferentes isotermas testadas, para o inibidor imidazolina quaternária sobre o aço carbono em meio água do mar sintética pH 3 119
Tabela 18 – Ajuste de dados de adsorção pelo uso da concentração da água em mg/L como fator de ajuste de análise dimensional 122
Tabela 19– Bandas de absorção e seus respectivos valores de transmitância obtidos na medida de espectroscopia de sonda de infravermelho 127

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 24
2. OBJETIVO GERAL 25
2.1. Objetivos específicos 25
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 26
3.1. Petróleo 26
3.1.1. Importância 26
3.1.2. Contexto de corrosão na indústria do petróleo 28
3.1.3. Fluidos de perfuração 30
3.2. Inibidores de corrosão 30
3.2.1. Inibidores Passivadores 34
3.2.1.1. Inibidores Anódicos 34
3.2.1.2. Inibidores Catódicos 35
3.2.2. Inibidores orgânicos 36
3.3. Inibidores verdes 37
3.4. Polímeros dendríticos 45
3.4.1. Dendrímeros 47
3.4.1.1. Polímeros hiper-ramificados 49
3.4.1.2. Polímeros hiper-ramificados como inibidores de corrosão ... 50
3.5. Toxicidade dos compostos testados 53
3.6. Técnicas de caracterização química dos inibidores 55
3.6.1. Espectroscopia de infravermelhor por Transformada de Fourier ... 55
3.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com sonda de análise por energia dispersiva de raios X- EDS 57
3.7. Técnicas de avaliação da eficiência de inibidores de corrosão 65

3.7.1. Técnica gravimétrica 65
3.7.2. Técnicas eletroquímicas 66
3.7.2.1. Resistência de polarização linear 66
3.7.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmica e retas de Tafel 68
3.7.2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica 70
3.8. Adsorção e seus modelos 75
3.8.1. Isoterma de adsorção de Langmuir 76
3.8.2. Isoterma de adsorção de Frumkin 77
3.8.3. Isoterma de adsorção de Temkin 78
3.8.4. Isoterma de adsorção de Flory-Huggins 79
4. MATERIAIS E METÓDOS 81
4.1. Materiais 81
4.2. Métodos 82
4.2.1. Tratamento superficial dos corpos de prova de aço 82
4.2.2. Monitoramento do potencial de circuito aberto 82
4.2.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica 83
4.2.4. Medida de resistência de polarização linear 83
4.2.5. Curvas de polarização potenciodinâmica 83
4.2.6. Ensaios gravimétricos 84
4.2.7. Métodos analíticos e de caracterização 84
4.2.7.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS 85
5. RESULTADOS 86
5.1. Estudo com o poliglicerol hiper-ramificado (PGH) 86
5.1.1. Monitoramento do potencial de circuito aberto 86
5.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIE 87
5.1.3. Medidas de resistência de polarização linear 89

5.1.4. Curvas de polarização potenciodinâmica 90

5.1.5. Tratamento estatístico dos dados 90

5.1.6. Medidas de EIE ao longo do tempo com PGH 94

5.1.7. Ensaios gravimétricos 95

5.2. Estudo com o poliglicerol hiper-ramificado modificado com dicloro-fosfato – PGH–PO_4 96

5.2.1. Monitoramento do potencial de circuito aberto 96

5.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica 97

5.2.3. Medidas de resistência de polarização linear 99

5.2.4. Curvas de polarização potenciodinâmica 100

5.2.5. Tratamento estatístico dos dados 101

5.2.6. Ensaios gravimétricos 103

5.3. Estudo com o poliglicerol hiper-ramificado funcionalizado com grupo tiol (PGH-TIOL) 103

5.3.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica 104

5.3.2. Medidas de resistência de polarização linear 105

5.3.3. Curvas de polarização potenciodinâmica 105

5.4. Estudo com o poliglicerol hiper-ramificado funcionalizado com grupo tiol mais a presença de DTT (PGH-TIOL-DTT) 106

5.4.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica 107

5.4.2. Medidas de resistência de polarização linear 108

5.4.3. Curvas de polarização potenciodinâmica 108

5.5. Estudo com o poliglicerol hiper-ramificado funcionalizado com o grupo sulfonato 109

5.5.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica 109

5.5.2. Medidas de resistência de polarização linear 111

5.5.3. Curvas de polarização potenciodinâmica 111

5.6. Estudo com imidazolina quaternária 112

5.6.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica 113

5.6.2. Medidas de resistência de polarização linear 114

5.6.3. Curvas de polarização potenciodinâmica 115

5.6.4. Isotermas de adsorção 116

5.7. Inibidor contendo função fosfinato 122

5.7.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica 122

5.7.2. Análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier – *FTIR* 125

5.8. Caracterização da superfície do aço após ensaio de imersão por microscopia eletrônica de varredura - MEV 129

6. CONCLUSÕES 148

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 150

8. REFERÊNCIAS 151

1. INTRODUÇÃO

As diversas propriedades, principalmente as mecânicas que os metais e suas ligas apresentam, fazem com que esses materiais estejam presentes constituindo equipamentos, estruturas e utensílios diversos.

Cuidados na elaboração do projeto e durante a instalação, operação e manutenção dos mesmos diminuem os riscos de acidentes e falhas, melhoram o desempenho, o tempo de vida útil e evitam custos adicionais (GENTIL, 1996).

Apesar dessas medidas, todos os metais estão sujeitos à degradação pela ação da corrosão, fenômeno espontâneo de natureza química e/ou eletroquímica que não pode ser evitada, mas cujos efeitos podem ser minimizados com medidas apropriadas (FONTANA,1987).

Um dos métodos utilizados é o emprego de inibidores de corrosão, compostos químicos inorgânicos ou orgânicos que quando adicionados em pequenas quantidades ao meio minimizam os efeitos da corrosão (SASTRI, 2011; NATHAN, 1993). Contudo, alguns apresentam considerável grau de toxicidade e a crescente preocupação ambiental aliada a leis mais rígidas impulsionam o desenvolvimento de produtos ecologicamente viáveis (LAHHIT et al, 2011; YOO et al, 2012; KUMAR et al, 2011).

Assim, pesquisas envolvendo a extração de produtos naturais de origem animal ou vegetal e a síntese de compostos orgânicos pouco tóxicos com a finalidade de serem aplicados como inibidores estão sendo desenvolvidas e alguns resultados são promissores (OKAFOR et al, 2008; RANI, BASU, 2008; LIKHANOVA, 2014; REDDY, SANKETI, KUNAR, 2016).

Usando essa premissa a proposta dessa dissertação é avaliação de novos compostos de baixa toxidade, em especial polímeros hiper-ramificados, e que possam ser utilizados como inibidores de corrosão em ambientes que simulem os encontrados em perfuração de poços de petróleo.

2. OBJETIVO GERAL

Avaliar a possível ação de polímeros hiper-ramificados, e outros compostos de baixa toxicidade como inibidores de corrosão para aço carbono em água do mar sintética acidificada com HCl, utilizando técnicas eletroquímicas e comparando com os resultados obtidos com a imidazolina quaternária, composto classicamente reconhecido como inibidor de corrosão na área de petróleo e que terá seus efeitos inibidores melhor compreendidos através dos ajustes por isotermas de adsorção.

2.1. Objetivos específicos

- Testar diferentes concentrações de diferentes polímeros hiper-ramificados, a fim de determinar o melhor inibidor e também sua concentração que resulte em maior proteção contra corrosão. Para isso serão utilizadas técnicas eletroquímicas, gravimétrica e analíticas.

- Levantar isotermas de adsorção para a imidazolina quaternária para determinar o tipo de interação de suas moléculas com o metal, bem como o mecanismo da adsorção.

- Estudar a morfologia e a composição da superfície dos corpos de prova após ensaio de imersão através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura e análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios-X.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Petróleo

3.1.1. Importância

Sendo constituído de uma mistura complexa de compostos orgânicos, principalmente alcanos e hidrocarbonetos aromáticos, o petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, inflamável, com menor densidade do que a água, odor característico e cuja cor varia entre o negro e o castanho-claro (SOLOMONS, 2001).

Separar individualmente esses compostos ou em uma mistura de composição conhecida é praticamente inviável, por isso, o procedimento mais adotado é aplicar uma destilação fracionada, que irá separá-los dentro de uma faixa de ebulição (THOMAZ, 2001).

Tabela 1 – Frações típicas do petróleo.

Fração	Temperatura de ebulição	Composição aproximada	Usos
Gás residual Gás liquefeito de petróleo	Até 40	C_1-C_2 C_3-C_4	Gás combustível de uso doméstico e industrial
Gasolina	40-175	C_5-C10	Combustíveis de automóveis, solventes
Querosene	175-235	C11-C12	Iluminação, combustíveis de

			aviões a jato
Gasóleo leve	235-305	C_{13}-C_{17}	Diesel, fornos
Gasóleo pesado	305-400	C_{18}-C_{25}	Combustível, matéria-prima para lubrificantes
Lubrificantes	400-510	C_{26}-C_{38}	Óleos lubrificantes
Resíduo	Acima de 510	C_{38+}	Asfalto, piche, impermeabilizante

Fonte: Adaptado de Thomaz (2001)

Essa etapa faz parte do processo de refino, uma das atividades integrantes da cadeia produtiva do petróleo que podem ser agrupadas em dois grandes blocos:

Upstream: Onde se encontram atividades correlatas à exploração e produção do óleo propriamente dito.

Downstream ou abastecimento: Caracterizado pelas atividades de transporte, refino, distribuição e comercialização.

Desde a exploração e produção até a indústria de transformação e de usos dos materiais petroquímicos, esta cadeia demanda bens e serviços de alto valor agregado proveniente de várias outras indústrias e setores da economia, como por exemplo: metal/mecânica leve e pesada, eletroeletrônica, automação, transporte, energia, naval, têxtil, siderurgia, plásticos e matérias especiais, tecnologia da informação, construção, manutenção, entre outros (FIERP,2015).

Esses pontos dão uma idéia de como o petróleo, além de produzir combustível, passou a ser imprescindível nas facilidades e comodidades da vida. Todavia, suprir todas essas necessidades demanda volumes cada vez maiores desse insumo e novas fontes precisam surgir para que não haja um colapso dessa estrutura.

Dentro desse contexto, a descoberta de grandes reservas de petróleo no “pré-sal” brasileiro surge como alternativa viável. O termo pré-sal provém da nomenclatura geológica dos períodos em que os estratos rochosos do subsolo marinho foram formados (BERTO, 2012).

O petróleo extraído nos poços dessa região é, em grande parte, de óleo leve e de qualidade excelente. A média da produção diária cresce anualmente e estima-se que em 2018 represente 52 % do total produzido no Brasil (PETROBRAS, 2015).

3.1.2. Contexto de corrosão na indústria do petróleo

A definição de corrosão varia entre os autores. Fontana (1987) define como a destruição ou deterioração de um material devido às reações com o meio, manifestando-se majoritariamente em metais, também pode manifestar-se em materiais não metálicos como em concretos, madeira, borracha e polímeros; para Uligh (2008), o termo corrosão é empregado somente para metais sendo o ataque destrutivo por reações químicas ou eletroquímicas com o meio ou o resultado destrutivo de uma reação entre um metal ou liga metálica e o meio; sendo o ataque dos não-metálicos denominado de outras formas, como: plásticos incham ou quebram-se, madeiras sofrem cisalhamento ou degradação, o granito sofre erosão e o cimento lixiviação; sendo ainda o termo ferrugem utilizado para ataque do ferro e suas ligas cujos produtos de corrosão contêm majoritariamente óxidos de ferro hidratados.

A corrosão afeta os meios de transporte, os meios de comunicação, a odontologia, monumentos e esculturas de arte e as mais diversas indústrias, como a química, a automobilística, a de construção civil, naval, petroquímica e de petróleo (GENTIL,1996).

As perdas econômicas que atingem essas atividades são enormes (SAMADZADEH et al, 2010; FINSGAR, JACKSON, 2014; PEREZz, 2013; ZHAO et al, 2004). Fontana (1987) acredita que esse montante esteja em torno de trinta bilhões de dólares. Esse valor distribui-se em perdas diretas e indiretas (ainda mais difíceis de serem quantificadas), sendo as primeiras relacionadas aos custos de substituição de peças

ou equipamentos que sofreram corrosão e os custos e a manutenção dos processos de proteção e a segunda, relacionada ao tempo de paralisações das plantas industriais, perda e contaminação de produto, perda da eficiência de equipamentos e super dimensionamento nos projetos (JONES, 1996).

A indústria do petróleo (produção, transporte e processamento de óleo) consome 8% de todo o metal produzido mundialmente e casos de corrosão estão presentes em todos os estágios. Além disso, é um dos fatores responsáveis pela definição do tempo de vistoria, manutenção e vida útil dos equipamentos, e o grau de extensão dos ataques corrosivos está diretamente associado ao grau de heterogeneidade do fluido extraído, do teor de gases corrosivos (dióxido de carbono e/ou ácido sulfídrico), o grau de mineralização na fase aquosa e ao grau tecnológico dos recursos aplicados na exploração de determinado poço de petróleo (ARORA, PANDEY, 2012).

As perdas associadas a esse fenômeno não se limitam apenas à perda de massa do material, elas incluem a piora das propriedades funcionais dos equipamentos, incêndios, explosões, desastres ambientais devido a vazamento de óleo e gás, danos aos reservatórios, tubulações, rupturas de veículos e estruturas de superfície e subterrâneas, entre outras (ARORA, PANDEY, 2012).

Assim, o emprego de métodos adequados para se evitar e minimizar o aparecimento e desenvolvimento da corrosão é imprescindível. A seleção adequada de materiais, alterações no ambiente de trabalho (adição de inibidores), design adequado de equipamentos e estruturas, proteção catódica e anódica e diferentes tipos de revestimentos (metálicos, inorgânicos e orgânicos) são alternativas que podem ser empregadas (BRONDEL et al, 1994; POPOOLA et al; AL-SULTANI, ABDULSADA, 2013).

A década de 1940 marca o início dos estudos sobre os inibidores, o que incluiu, principalmente, os compostos inorgânicos (ZHAO et al, 2004). A partir das décadas de 1950 e 1960 avanços significativos no desenvolvimento dos inibidores foram alcançados, como o emprego de técnicas eletroquímicas para se avaliar seu desempenho. Além disso, estipula-se que até 2017, o mercado de inibidores de corrosão irá girar por volta de dois bilhões e meio de dólares nos Estados Unidos, apresentando um crescimento de 4,1% ao ano até chegar a essas cifras. Em 2012,

as refinarias de petróleo foram responsáveis por 26,6% do emprego dessas substâncias, 16,9% ficou por conta dos sistemas de utilidades, 16,7% na produção de óleo e gás, 15,3% nas indústrias químicas 9,5% na indústria de metais, 7,1% papel e celulose e 8% para outras atividades (DARIVA, GALIO, 2014).

3.1.3. Fluidos de perfuração

Fluidos de perfuração podem ser definidos, de acordo com o American Petroleum Institute (*API*), como um fluido circulante, usado em perfurações rotativas para desenvolver uma ou várias funções necessárias em operações de perfuração.

Chamados ainda pelo nome de lama, devido a consistência espessa que apresentam, os fluidos de perfuração são uma mistura de compostos naturais e sintéticos, usados para resfriar e lubrificar a broca de perfuração, limpeza do fundo do poço, conduzir cortes de petróleo para a superfície, controlar a pressão das formações rochosas e otimizar o desempenho de certas ferramentes durante a perfuração, podendo, ainda, serem divididos entre os constituídos à base de água (WBM, da sigla inglesa Water Based Mud) e os constituídos à base de óleo (OIL, da sigla inglesa Oil Based Mud) (FINK, 2012).

Os fluidos de perfuração a base de água apresentam em sua composição viscosificantes, agentes controladores de perda de fluidez, agentes adensantes, lubrificantes, emulsificantes, inibidores de corrosão, sais e agentes controladores de pH em valores elevados por efeito de tamponamento.

As lamas de perfuração à base de água destinadas para operações de perfuração offshore, utilizam água do mar em sua composição e assim, possuem 3,5% NaCl e outros sais e elevada dureza, conferida pela adição de hidróxido de sódio e carbonato de cálcio (FINK, 2012). Todavia, a liberação de gases como CO_2 e H_2S durante o processo de perfuração fazem com que o meio venha a se tornar ácido (GUEDES, NOVAES, 2013).

3.2. Inibidores de corrosão

Diferentes meios corrosivos estão presentes nas áreas de produção, transporte e estocagem e operações de refino dentro da indústria de óleo e gás. Assim, sistemas de resfriamento, estimulação ácida, fluido de perfuração, poços de petróleo, entre outros, além das estruturas e equipamentos apresentam casos de corrosão metálica (PRABHA et al, 2014; FINK, 2012).

O emprego de inibidores de corrosão é considerado uma forma efetiva e econômica de se controlar a corrosão metálica, utilizado em sistemas de resfriamento de água, na indústria de óleo e gás, em tintas e revestimentos, indústria de eletrônicos, na construção civil, dentre outros casos (KUANG et al, 2009; SAJI, 2011).

Para Raja (2008), os inibidores controlam a corrosão ao diminuírem ou prevenirem a reação do metal com o meio. Arora, Pandey (2012) identificaram os inibidores como qualquer substância que consegue formar um filme protetor na superfície do metal.

Seguindo a tendência do mercado de inibidores, o número de artigos publicados sobre esse assunto cresce continuamente desde a década de 1950 (DEVARAYAN, SULOCHANA e MAYAKRISHNAN, 2012).

Tabela 2 - Avanços das publicações relacionadas aos inibidores de corrosão.

Década	Número de publicações
1951-1960	29
1961-1970	1235
1971-1980	1711
1981-1990	2685
1991-2000	4819
2001-2010	9873

Fonte: (DEVARAYAN, SULOCHANA , MAYAKRISHNAN, 2012)

Os inibidores são comumente usados em três classes de serviços, como mostrado na Tabela 3.

A seleção do inibidor de corrosão mais adequado deve considerar: a natureza, a quantidade e o local da corrosão, diagrama de fluxo do sistema, material de construção, composição e propriedades físicas do fluido corrosivo, partículas sólidas ou gasosas, temperatura, duração e ciclos de operação, composição e solubilidade dos produtos de corrosão, problemas associados (contaminação microbiológica), tipo de fluxo, tipo de operação (contínua, intermitente), presença de trocadores de calor, uso de outros inibidores ou aditivos. (SANYAL, 1981).

Os pontos citados anteriormente afetam a efetividade do inibidor, mas a escolha do mais apropriado também deve levar em consideração outros fatores, entre os quais: se citam o custo, a solubilidade em diferentes temperaturas, o esgotamento por redução, hidrólise, decomposição ou precipitação, viscosidade, ponto de fluidez, densidade, tolerância à água, propriedades emulsificantes ou desemulsificantes, tendência à formação de espuma, descartabilidade em efluentes devido à toxicidade, efeito de ser adsorvido nas etapas de acabamento do metal ou nas de transferência de calor, efeito prejudiciais em catalisadores, eficácia em condições de escoamento de eletrólitos, compatibilidade com biocidas, fungicidas, floculantes, dispersantes, perigo de corrosão localizada, por exemplo, pites sob concentrações críticas dos inibidores, e a tendência em facilitar o desprendimento produtos de corrosão pré-existentes. (SANYAL, 1981).

Tabela 3 – Aplicação dos inibidores de corrosão.

Meio	Exemplo de inibidores
Água potável	Depósito de $CaCO_3$, silicatos, polifosfatos, sais de zinco
Água de resfriamento	Cromato, nitrato entre 300 – 500 ppm, polifosfato de cálcio entre 15-37 ppm, silicatos entre 20-40 ppm
Água de refrigeração para automóveis	Nitrito, benzoato, bórax, fosfato, mercaptobenzotiazol, benzotriazol
Condensados de vapor	Neutralizadores: amônia, morfolina, ciclohexamina, benzilamina; aminas de longa cadeia alifática como a octdecilamina 1-3ppm
Água do mar e salmoura	Salmouras de refrigeração: cromatos

	entre 2000 -3000 ppm Água do mar diluída: nitrito de sódio, 3-10% Salmoura quente de dessalinização: mistura de cromato e fosfato, 50-100 ppm
Ácido Sulfúrico	Feniltioréia, di-orto-toluil-tioréia, mercaptans, sulfetos, 0,003%-0,01%
Ácido Clorídrico	Piridina, quinolina, várias aminas, dodecilamina, feniltioréia, dibenzilsulfóxido
Recuperação primária e secundária de petróleo	Imidazolina oleica, aminas primárias, diaminas, amido-aminas, aminas quaternárias.
Refino	Imidazolina e derivados.

Fonte: (SANYAL, 1981)

O desempenho de um inibidor relaciona-se com a estrutura química e as propriedades físico-químicas dos compostos orgânicos, adsorção das moléculas ou de seus íons nos sítios anódicos e/ou catódicos, formação de barreiras por filme protetor, consistindo de complexos ou filmes insolúveis produzidos como resultado da interação do metal, seus íons e os íons disponíveis no meio (SANYAL, 1981).

Em geral, o mecanismo de ação dos inibidores corresponde a um ou mais dos três a seguir:

- Adsorção química do inibidor na superfície do metal, havendo formação de um fino filme protetor pela adsorção do inibidor ou pela combinação do inibidor com íons metálicos da superfície.

- Formação de um filme de óxido protetor na base metálica.

- Reação com o componente potencialmente corrosivo presente no meio aquoso formando um complexo estável.

Além do tipo de mecanismo de inibição, os inibidores podem ser classificados da seguinte forma: passivadores (inorgânicos), inibidores orgânicos e do tipo fase-vapor (voláteis) (ULIGH, 2007).

3.2.1. Inibidores Passivadores

São, em geral, substâncias inorgânicas oxidantes (como os cromatos, nitritos e molibdatos), que passivam o metal elevando o potencial de corrosão no sentido de potenciais mais positivos. Podem ser divididos em anódicos e catódicos.

3.2.1.1. Inibidores Anódicos

Atuam inibindo as reações anódicas, esse compostos tem a facilidade de receber elétrons, se reduzindo e provocando a formação de filme pela oxidação do metal (NATHAN, 1993). São geralmente efetivos na faixa de pH entre 6,5-10,5 (SASTRI, 2011).

Os inibidores anódicos reagem com os íons metálicos Me^{n+} produzidos no ânodo, levando, em geral, à formação de hidróxidos insolúveis, que se depositam na superfície do metal, como um filme insolúvel e impermeável aos íons metálicos (DARIVA; GALIO, 2014).

Em concentrações adequadas do inibidor, a densidade de corrente no potencial de passivação torna-se maior que a densidade de corrente anódica crítica, isto é, o potencial é levado a valores mais nobres e o metal é passivado. Todavia, concentrações inadequadas desses inibidores formam quantidades insuficientes do filme protetor acarretando uma diminuição da relação entre as áreas anódicas e catódica o que favorece a formação de pites ou acelera ou processo de corrosão localizada (DARIVA; GALIO, 2014).

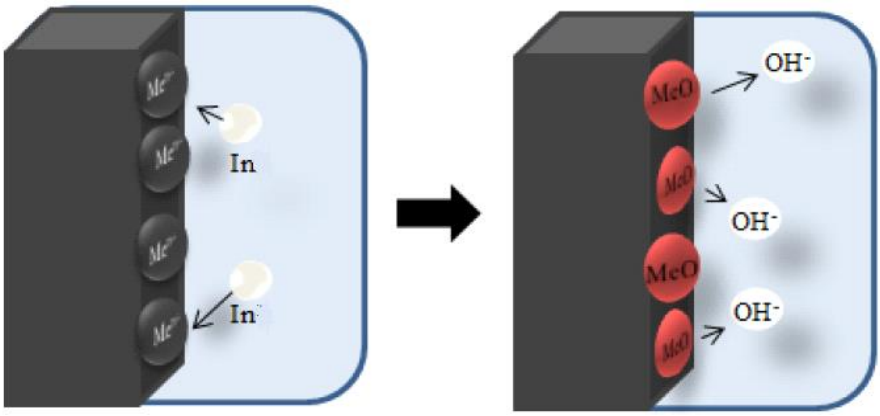


Figura 1 – Ilustração do efeito de um inibidor inorgânico anódico e seu mecanismo de ação (ALIOFKHAZRAEI, 2014).

Alguns exemplos de inibidores inorgânicos são os nitratos, molibdatos, cromato de sódio, fosfatos, hidróxidos e silicatos (ALIOFKHAZRAEI, 2014; NATHAN, 1993).

3.2.1.2. Inibidores Catódicos

Inibidores catódicos inibiem a evolução do hidrogênio em soluções ácidas ou a redução do oxigênio em soluções alcalinas ou neutras (SASTRI, 2011).

Esses inibidores têm em suas composições íons metálicos capazes de produzir reações catódicas, que geram compostos insolúveis que se precipitam seletivamente nos sítios catódicos que são alcalinos (ALIOFKHAZRAEI, 2014). 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).

Inibidores do tipo catódico não causam amento da corrosão localizada, possibilidade existente para os inibidores do tipo anódico e, por isso podem ser considerados mais seguros. (SASTRI, 2011). Porisso se recomenda o uso de uma mistura de inibidores anódicos e catódicos ao invés de utilizar apenas de um tipo.

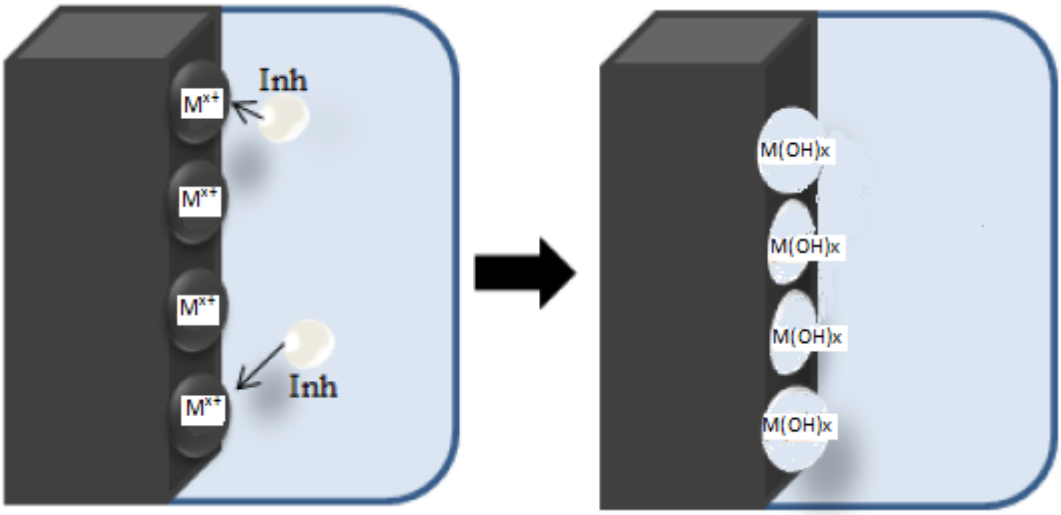


Figura 2 – Ilustração do mecanismo de ação de um inibidor catódico. (ALIOFKHAZRAEI, 2014).

3.2.2. Inibidores orgânicos

O uso de compostos orgânicos contendo cadeias insaturadas ou anéis aromáticos e heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre como inibidores de corrosão em meio ácido em diferentes tipos de aço, tem sido estudado por muitos autores. Essas propriedades estruturais fazem com que o inibidor se adsorva na superfície metálica, bloqueando os sítios ativos de corrosão (GHAREBA; OMANOVIC 2011; CRUZ et al, 2004; MIGAHED; NASSAR 2008; KAMAL; SETHURAMAN, 2013; MATAD, 2013).

De forma mais específica, o mecanismo de inibição desses compostos depende da estrutura molecular, do tipo de adsorção, da interferência no processo de corrosão ou no processo de redução ou de ambos e da formação de um filme adsorvido insolúvel (SANYAL, 1981; GHAREBA, OMANOVIC 2011; CRUZ et al, 2004).

Com respeito à estrutura molecular, pode-se dizer o que favorece ser um bom inibidor como o maior tamanho da molécula orgânica, a aromaticidade e/ou ligações conjugadas, maior comprimento da cadeia carbônica, o tipo e o número de átomos ou ligações pi na molécula, a capacidade da camada se tornar compacta ou reticulada, a habilidade de formação de complexo com o átomo do metal e adequada solubilidade no meio (SANYAL, 1981).

Para muitos inibidores como anidridos butíricos, aminas, alcalóides, polímeros de butilamina em meio ácido, aminoálcoois, sais de ácido benzóico, salicílico e ftálico em água ou soluções neutras, as curvas que relacionam as taxas de corrosão dos aços e a concentração de inibidores orgânicos apresentam formas semelhantes às isotermas de adsorção (SANYAL, 1981).

A adsorção depende da natureza química da molécula do inibidor, da natureza da superfície metálica e do potencial eletroquímico da interface solução-metal. Pode ocorrer por adsorção dos orbitais da ligação pi, adsorção eletrostática e quimissorção, envolvendo aceptores de prótons, elétrons ou moléculas mistas.

Os inibidores podem gerar uma polarização anódica ou catódica, interferindo no processo de corrosão anódica ou redução catódica de espécie do meio ou em ambos os casos. Os inibidores orgânicos normalmente são inibidores considerados como sendo mistos por conta de poderme atuar sobre ambas as reações anódicas e catódicas (SANYAL, 1981).

Em relação ao filme adsorvido insolúvel, pode-se afirmar que se trata do fator mais relevante no processo de da passivação do metal. A formação do filme ocorre devido à reação do metal ou seus íons, o inibidor e os íons presentes no meio corrosivo (SANYAL, 1981).

Por fim, a eficiência desses inibidores será afetada pela temperatura, concentração, tipo de escoamento e condição hidrodinâmica do meio, pressão, tipos de cátions metálicos, presença de cloretos, tipo de metal, natureza do eletrólito e do pH do meio (SANYAL, 1981).

3.3. Inibidores verdes

A eficiência no emprego de compostos inorgânicos e/ou orgânicos como inibidores de corrosão é comprovada. No entanto, a toxicidade apresentada durante a síntese ou aplicação desses compostos são pontos extremamente negativos, por exemplo: compostos de cromo são cancerígenos e conduzem a alterações genéticas, compostos orgânicos contendo enxofre, nitrogênio, podem causar danos

permanentes ou temporários aos seres vivos, afetam os rins, o fígado, dentre outros órgãos, causam distúrbios nos processos bioquímicos e enzimáticos (YOO et al, 2012; RAJA; SETHURAMAN, 2008).

Juntam-se a esses problemas o fato das legislações ambientais terem se tornado mais rígidas e exigirem das empresas exploradoras a utilização de compostos menos prejudiciais e compatíveis com o meio em que estão inseridas (LAHHIT et al, 2011;BANERJEE; SRIVASTAVA; SINGH, 2012; YOO et al, 2012; KUMAR et al, 2011; SINGH; SINGH; QURAISHI, 2010).

Nesse contexto, surgiu a necessidade de se desenvolverem e testarem inibidores que apresentassem propriedades inibidoras próximas a dos inibidores tradicionais, mas que sejam também ecologicamente aceitáveis.

Esses novos inibidores podem ser tanto de natureza orgânica como de natureza inorgânica. Os orgânicos são os flavanóides, alcalóides e outros produtos de fonte natural, incluindo compostos sintéticos de toxicidade desprezível. Em concentrações adequadas sais de lantanídeo têm-se mostrado alternativas interessantes aos também inorgânicos compostos de cromo (RANI; BASU, 2012).

Misturas de produtos extraídos de fontes naturais como plantas (sementes, caules, folhas, polpas e cascas), ou produtos essencialmente puros extraídos de plantas e animais (vitaminas e aminoácidos, por exemplo), têm sido estudados (ROCHA; GOMES; D'ELIA, 2010; PALOU; XOMELT; LIKHANOVA, 2014).

Rocha, Gomes e D'Elia (2010) estudaram a ação inibidora do extrato de casca de laranja em meio ácido (HCl, 1mol/L) para aço carbono 1020, através medidas de impedância eletroquímica, curvas de polarização anódica e catódica na temperatura ambiente. Pela

Figura 3, é possível observar que um aumento da concentração do inibidor ocasiona um aumento no arco de impedância, chegando a uma eficiência de 95 % na concentração de 400 ppm.

Assunção, Amado e D'Elia (2008) conduziram ensaios eletroquímicos para avaliar a ação inibidora do óleo de alho em meio ácido (HCl, 1mol/L) utilizando cobre como metal de referência. Priya et al. (2005) também trabalharam com o óleo de alho, mas

variaram as condições experimentais, ao utilizarem meio básico (NaOH, em pH 11 e 12), alumínio como metal de referência, ensaios de perda de massa e análise por infravermelho do agente ativo no filme protetor formado (Figura 4).

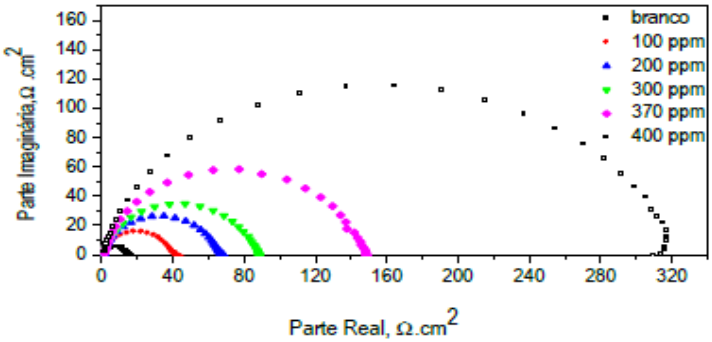


Figura 3 – Diagrama de Nyquist das diferentes concentrações do extrato de casca de laranja para aço carbono em meio de HCl 1mol/L (ROCHA; GOMES; D'ELIA, 2010).

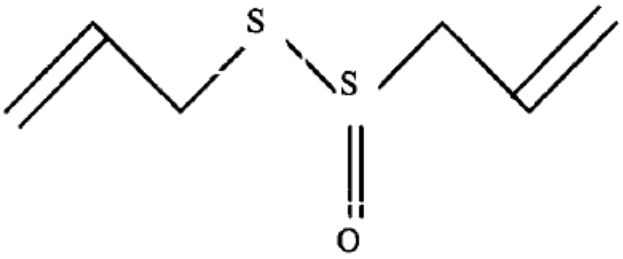


Figura 4 – Princípio ativo do extrato de alho. (PRIYA et al, 2005).

Nascimento, Amado e D'Elia (2008) investigaram a eficiência de inibição do extrato de milho verde na corrosão do aço carbono em meio HCl 1mol/L utilizando medidas de impedância eletroquímica e curvas de polarização potenciodinâmica anódica e catódica. O diagrama de Nyquist da Figura 5 mostra que o aumento da concentração do extrato conduz a um aumento do arco de impedância e, consequentemente, melhor inibição.

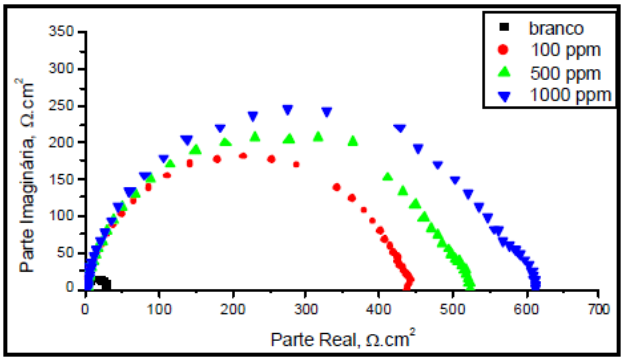


Figura 5 – Diagramas de impedância eletroquímica do aço carbono na ausência e presença do extrato de milho em meio HCl 1mol/L (NASCIMENTO; AMADO; D'ELIA, 2008).

Extratos de produtos naturais típicos da Caatinga brasileira também apresentam propriedades de inibição em diferentes meios. Apesar de não detalhar a forma como a extração foi feita, Alencar et al (2013) reúne uma série de trabalhos conduzidos por outros pesquisadores que confirmam esse fato.

Tabela 4 – Extrato de plantas da caatinga e sua eficiência inibitória da corrosão.

Planta	Concentração (ppm)	Meio Corrosivo	Temperatura (˚C)	Metal	Eficiência de inibição (%)
Zenthoxylum alatum ("limãozinho)	2400	HCl 5%	30	Aço	95
	2400	HCl 15%	30	Aço	91
Ricinus communis ("mamona")	300	NaCl	30	Aço	84
Azardirachta indica	4000	H_2SO_4 2mol/L	25	Aço	82
Zanthoxylum syncarpum Tull ("limãozinho bravo")	50	HCl 1mol/L	25	Cobre	85
Phyllanthus amarus ("quebra-pedra")	4000	HCl 2mol/L	30	Aço	94,1
	4000	H_2SO_4 2mol/L	30	Aço	88,6
Pectis oligocephala ("alecrim-dzo-mato")	266	H_2SO_4 1mol/L	25	Alumínio	62,2
Ruellia asperula	943	HCl 1mol/L	25	Aço	58,4

(“melosa”)					
Bysonima sericea (“ murici da praia”)	260	HCl 1mol/L	25	Aço	36,4
Manihot esculenta (“mandioca”)	100	Água do mar	30	Alumínio	91,4

Fonte: Adptado de ALENCAR et al (2013)

Ogunleye, Adeyemi e Oyegoke (2011) estudaram e avaliaram o comportamento anticorrosivo do suco de uva em diferentes concentrações para aço carbono em meio ácido (HCl e H_2SO_4, ambos 1mol/L) à temperatura ambiente através de ensaios de perda de massa (Figura 6).

A ação inibidora do extrato do extrato de romã, Punica granatum, (

Figura 7) em aço carbono foi avaliado por ensaios gravimétricos, eletroquímicos e de isotermas de adsorção por Behpour et al. (2012), em meio ácido (HCl 1mol/L e H_2SO_4 2mol/L). Chidiebere et al (2012), realizaram análises semelhantes, variando a concentração do ácidos (HCl, 1mol/L e H_2SO_4, 0,5mol/L) e a forma de análise das isotermas de adsorção, alcançando eficiências de 95% e 92% em cada meio ácido, respectivamente.

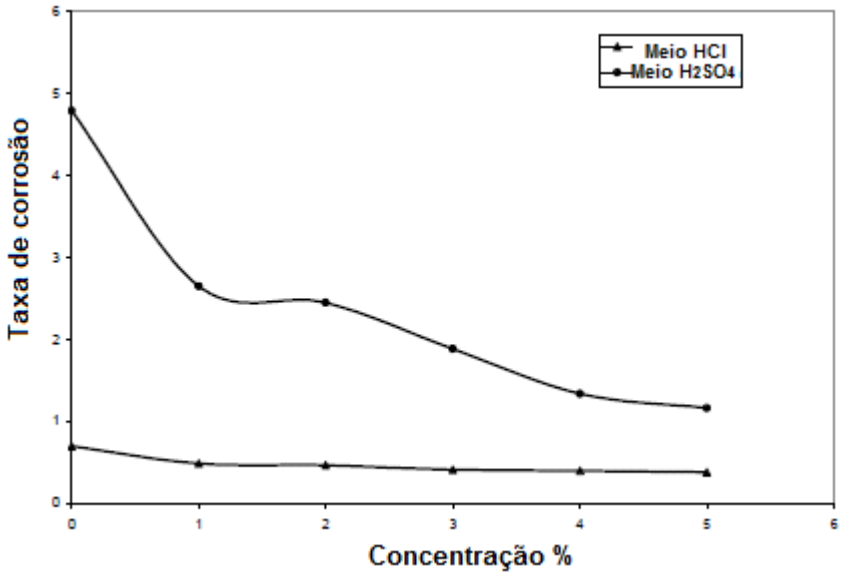


Figura 6 – Taxa de corrosão do aço carbono versus a concentração do suco de uva em meio HCl e H_2SO_4 (OGUNLEYE; ADEYEMI; OYEGOKE 2011).

Kumar, Pillai, Thusnavis (2011) investigaram como sementes de Areca catechu, Figura 8 e Figura 9, se comportam como inibidores de corrosão para o aço carbono em meio ácido através de ensaios gravimétricos, ensaios eletroquímicos (impedância eletroquímica e curvas de polarização), natureza da adsorção (isotermas de Temkin) e o mecanismo de inibição através da espectroscopia no infravermelho e microscopia eletrônica de varredura.

Okafor et al (2008) estudaram a ação inibidora das folhas e sementes da Phyllanthus amarus em aço carbono e meio ácido (HCl e H_2SO_4, ambos a 2mol/L). Ensaios gravimétricos, eletroquímicos, gasométricos e estudos sobre o mecanismo de proteção foram empregados. Para o meio com ácido clorídrico a eficiência encontrada foi próxima a 60%. Já para o ácido sulfúrico essa eficiência alcançou valores próximos a 80%.

Afia et al (2012) mostraram por meio de ensaios eletroquímicos gravimétricos e isotermas de adsorção de Langmuir que o extrato de Argan hulls (ver seus componentes – ver Figura 10) também apresenta ação inibidora em meio de HCl 1,0mol/L para o aço carbono.

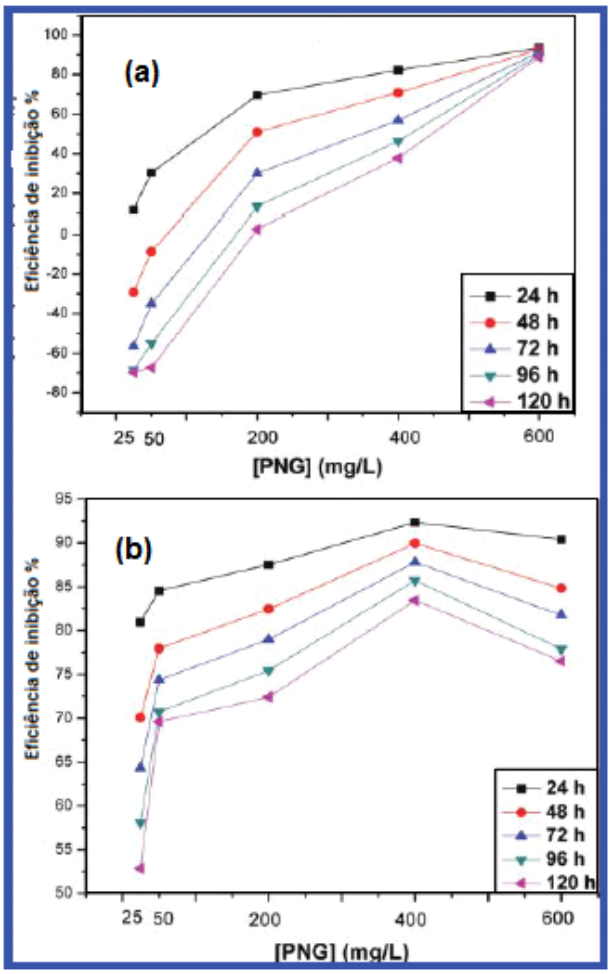


Figura 7 – Variação da eficiência de inibição versus a concentração da PNG (Punica granatum) e tempo de imersão em (a) 0,5 mol/L H2SO4 e (b) 1,0mol/L HCl (CHIDIEBERE et al, 2011**).**

Figura 8 – Sementes de Areca catechu (Kumar; PILLAI; THUSNAVIS, 2008).

Figura 9 – Pó das sementes de Areca catechu (Kumar; PILLAI; THUSNAVIS, 2008).

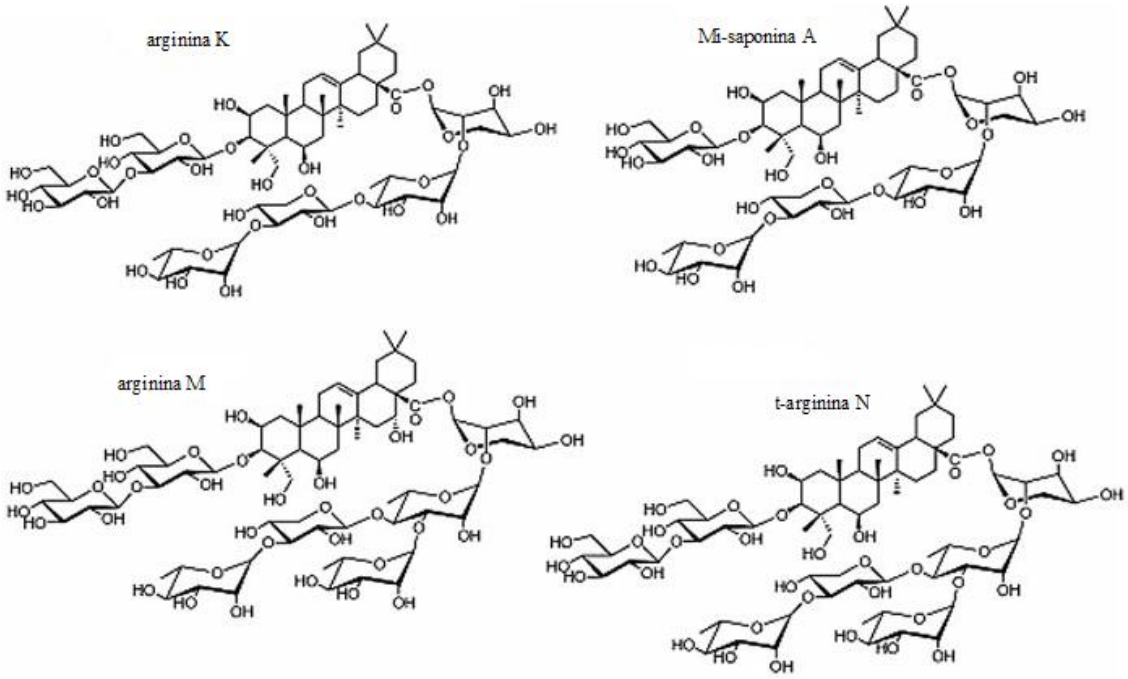


Figura 10 – Estrutura química da arginina K, Mi-saponina A, arginina M e t-arginina N, componentes responsáveis pela ação inibidora do Argan hulls (AFIA et al, 2012).

O extrato da casca de melancia (Citrullus lanatus) é outro exemplo de produto natural (ver estrutura da citrolina na Figura 11), que teve suas propriedades inibidoras avaliadas. Odewunmi, Umoren e Gasem (2014) utilizou aço carbono em meio ácido (HCl 1mol/L e H_2SO_4, ambos 0,5mol/L) e através de espectroscopia de impedância eletroquímica e métodos de polarização demonstrou a eficiência procurada, com valores máximos próximos a 82%. Estudos semelhantes com extrato etanólico de Ruta chalepensis e extrato de folhas de Kalmegh (Andrographis paniculata) foram realizados por Khadraoui; Khelifa (2013) e Singh (2010), respectivamente.

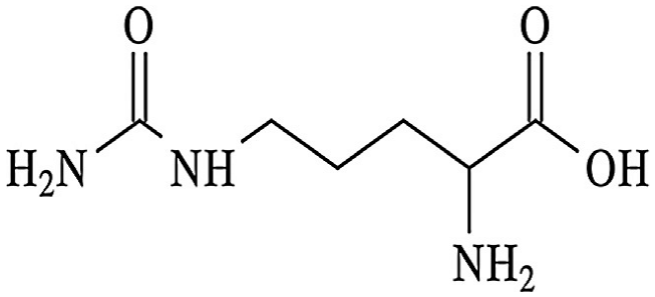


Figura 11 – Estrutura química da citrolina. (ODEWUNMI; UMOREN, GASEM, 2014)

De maneira geral, os inibidores verdes apresentam propriedades semelhantes aos tradicionais. Muitos são adsorvidos na superfície metálica por mecanismos físicos ou químicos à temperatura ambiente; já em temperaturas elevadas haverá quimissorção; em longos tempos de exibição ao meio corrosivo a ação inibidora poderá aumentar ou diminuir e a estabilidade do filme formado poderá ser avaliada (DEVARAYAN, SULOCHANA, MAYAKRISHNAN, 2012).

O fato de serem biodegradáveis e não serem tóxicos são as maiores vantagens desses inibidores. Todavia, ainda precisam passar por novos estudos até alcançarem aplicações industriais (DEVARAYAN, SULOCHANA, MAYAKRISHNAN, 2012).

3.4. Polímeros dendríticos

Os polímeros dendríticos são constituídos de duas classes de compostos: os polímeros hiper-ramificados e os dendrímeros. O estudo desses polímeros tem crescido consideravelmente e expande-se por todas as áreas de pesquisa, incluindo teoria, síntese, caracterização de estrutura e propriedades, e investigação de aplicações em potencial (LE et al, 2009) (INOUE, 2000).

A diferença fundamental entre dendrímeros e os polímeros hiper-ramificados consiste no formato de suas estruturas; ambas possuem um núcleo funcionalizável, diversas ramificações e terminações funcionais. No entanto, a simetria perfeita acontece apenas entre os dendrímeros, sendo os polímeros hiper-ramificados os casos onde essa simetria não existe (SUNDER; HEINEMANN; FREY, 2000).

Uma representação esquemática entre essas duas classes pode ser vista na Figura 12.

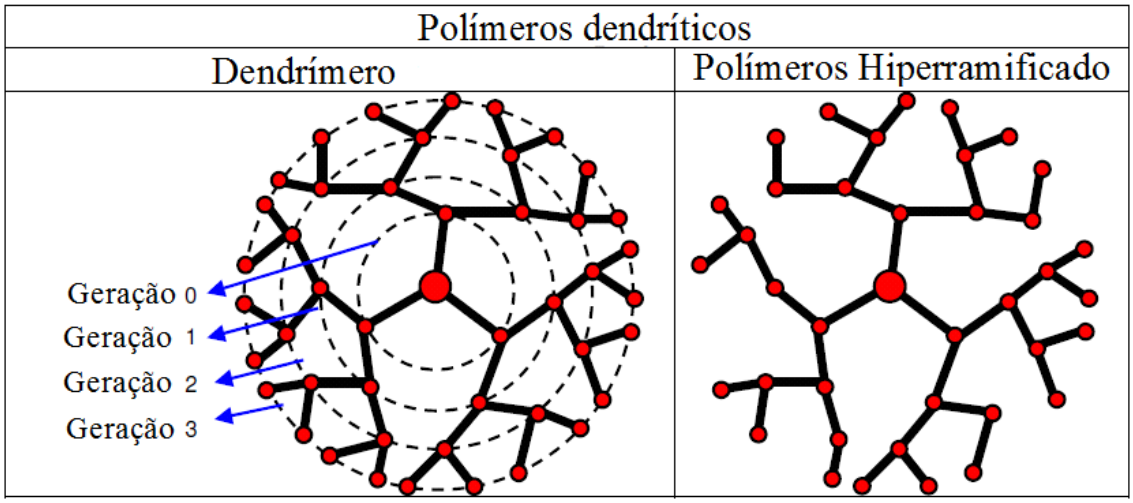


Figura 12 – Comparação entre as arquiteturas de um dendrímero e um polímero hiper-ramificado. (Adapatação LE et al, 2009)

Uma enorme quantidade de dendrímeros e polímeros hiperramicados já pode ser encontrada, inclusive sendo aplicados industrialmente. Os estudos desses materiais abordam: micelas e encapsulamentos, cristais liquidos, camadas, dendrímero eletroativos e dispositivos eletroluminescentes, sensores, condutores e polímeros de condutividade iônica, dispositivos moleculares fotoquímicos, catalisadores, fármacos e compostos bioquímicos, aplicação em química analítica, entre outros (INOUE, 2000).

3.4.1. Dendrímeros

Do grego dendros (árvore, ramos) e meros (parte), são compostos ramificados de diferentes composições, estruturas, peso molecular, grupos de superfície, valência, propriedades físico-químicas e atividade biológica (BALLAUFF; LIKOS 2004).

A Figura 13 mostra a estrutura de um dendrímero de quarta geração.

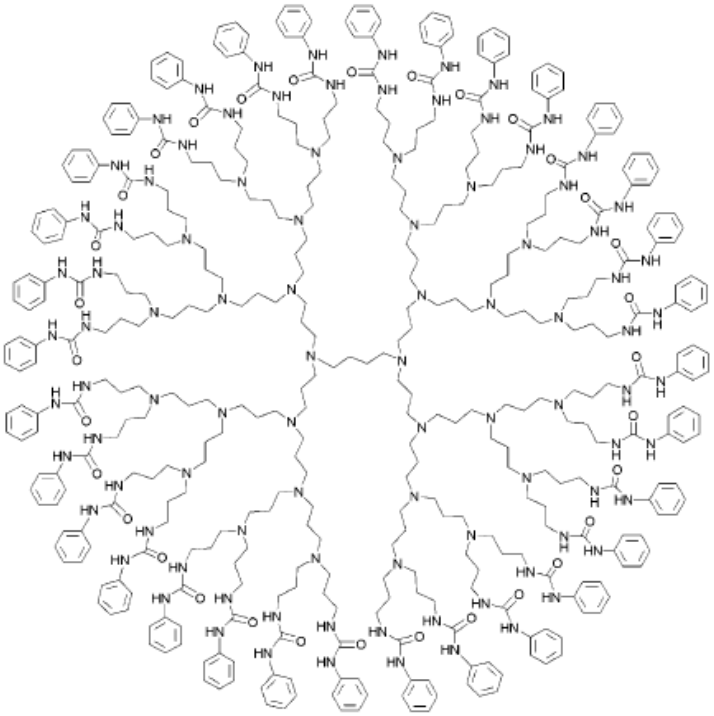


Figura 13 – Estrutura de um dendrímero de quarta geração com grupos terminais bem definidos (Adapatação BALLAUFF; LIKOS, 2004)

Dependendo da sua área de aplicação, os dendrímeros podem ser definidos de outras maneiras, por exemplo: macromoléculas hiperramificadas bem definidas com características de estrutura globular; polímeros versáteis, bem definidos, com tamanho e propriedades físico-químicas semelhantes às de biomoléculas, como as proteínas; macromoléculas tridimensionais altamente ramificadas, de estruturas bem definidas, peso molecular único, com várias funcionalidades periféricas controladas e com tendência a adotar formato globular quando atingido certo tamanho (NIEDERHAFNER; SEBESTIK; JESEK, 2005).

Para Ballauff; Likos (2004), dendrímeros são macromoléculas sintéticas de arquitetura definida, sintetizadas por reações em etapas de controle iterativo, partindo de um núcleo monomérico central tridimensional, no qual a formação das gerações subseqüentes teria aspectos semelhantes a um ramo de árvore, tendo ainda, a possibilidade de substituição do grupos terminais por outros de interesse específico.

Castonguay; Kakkar (2010) os define como macromoléculas monodispersas tridimensionais altamente ramificadas, caracterizadas por uma estrutura globular bem definida e grupos modificáveis na periferia.

A estrutura globular é formada por considerações termodinâmicas, já que há uma diminuição da energia livre quando a molécula assume esse formato; as propriedades físicas, tais como temperatura de transição vítrea, solubilidade, viscosidade, são determinadas em grande parte pela composição química dos grupos terminais; a máxima densidade está no centro da molécula (TULLY, FRÉCHET, 2001).

Atualmente muitas pesquisas sobre dendrímeros são realizadas (KARTSONAKIS, 2012; GAO, 2004; PELESHANKO, 2008; ROUSSI, 2011;). Esses materiais recebem destaque, basicamente, por três vantagens significativas: alto número de grupos funcionais em sua superfície, espaço sob medida criado dentro das ramificações e microambiente especialmente encapsulado no núcleo do dendrímero (DYKES, 2001).

O número de grupos funcionais em sua superfície recebe destaque em aplicações onde conexões covalentes ou uma forte proximidade de um largo número de espécies é importante, exemplos desses casos variam desde sensores de ânions inorgânicos até agentes de contraste em ressonância magnética (DYKES, 2001).

Dentro dos ramos, há também a possibilidade de se abrigarem várias funcionalidades, que não entram em contato com o ambiente externo devido à superfície do dendrímero. Tal propriedade reflete em suas aplicações (DYKES, 2001).

O núcleo do dendrímero é um universo a parte das outras estruturas. Ele não experimenta os efeitos da maior parte do solvente, sendo afetado apenas pelos

efeitos do microambiente de encapsulamento criado ao seu redor pelas ramificações (DYKES, 2001).

3.4.1.1. Polímeros hiper-ramificados

Esses polímeros possuem propriedades especiais que são a chave para suas aplicações industriais: diferença considerável de viscosidade em relação aos seus análogos lineares, como consequência de sua arquitetura molecular; conformação (formatos globular) e grau de ramificação (valores elevados que abaixam suas viscosidades); realçada compatibilidade com outros polímeros (apesar da elevada reatividade química e solubilidade em comparação aos outros polímeros); ainda possui excelentes propriedades mecânicas, como bons valores de módulo de elasticidade, resistência à tração e módulo de compressão (SWINBURNE UNNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 2015).

A fácil síntese desses materiais e as propriedades já citadas fazem com que suas aplicações sejam diversas: nanomateriais para encapsulamento, aplicações em biomateriais, modificadores de reologia e componentes de blendas, resinas de revestimento, materiais funcionais (ópticos, eletrônicos e magnéticos), etc (SWINBURNE UNNIVERSITY OF TECHNOLOGY, 2015).

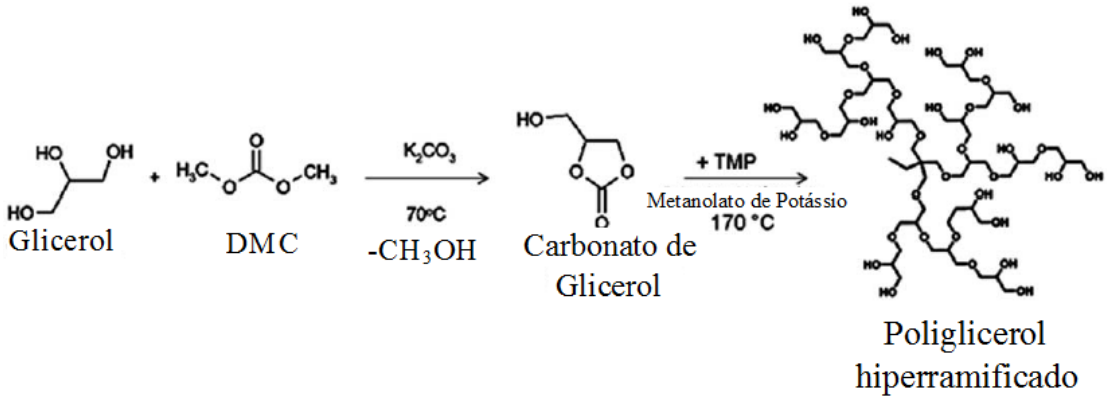


Figura 14 – Síntese do poliglicerol hiper-ramificado a partir do glicerol e do dimetil-carbonato (TEIXEIRA et al, 2014)

Os poligliceróis possuem baixa variação de peso molecular, design flexível, biocompatibilidade e um largo potencial de aplicação na indústria de fármacos e na medicina (REICHERT, 2011).

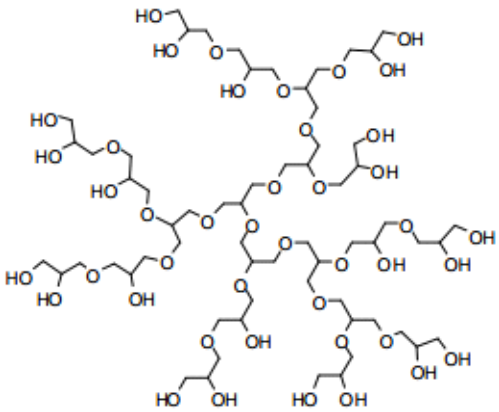


Figura 15 – Poliglicerol hiper-ramificado. (Adapatação REICHERT, 2011)

Os poligliceróis hiper-ramificados também não apresentam toxicidade, são de fácil síntese e conseguem ser obtidos em escala de quilogramas. Podem ser obtidos com peso molecular entre 1000 e 870000 g/mol. Sua estrutura é caracterizada por uma unidade central com múltiplos grupos hidroxilas, randomicamente incorporados e grupos terminais (1,2-diols)(ver Figura 15) (REICHERT, 2011).

3.4.1.2. Polímeros hiper-ramificados como inibidores de corrosão

Devido a enorme quantidade de sítios de adsorção os polímeros tem a capacidade de se adsorver na superfície metálica com maior intensidade do que os seus monômeros de origem (THIRUMOOLAN, 2014).

Uma série de estudos com macromoléculas e polímeros com grupos –SH, -COOH, -COS e $–NH_2$ tem demonstrado caráter inibidor desses compostos (THIRUMOOLAN, 2014).

A efetividade desses compostos deve-se ao número de grupos funcionais, suas habilidades em formarem complexos com os íons metálicos e também ao seu

tamanho que garantem a formação de um filme barreira sobre o metal. Todavia, sua baixa solubilidade em água é um ponto negativo (THIRUMOOLAN, 2014).

Os polímeros hiperrramificados, com sua grande versatilidade, conseguem superar essa desvantagem apresentada pelos polímeros lineares, assim eles apresentam baixa viscosidade, alta funcionalidade, e boa solubilidade (THIRUMOOLAN, 2014).

Os polímeros hiper-ramificados apresentam maior toxicidade do que os inibidores verdes. Todavia, isso só acontece quando são usados em altas concentrações (THIRUMOOLAN, 2014).

Quando utilizados em baixas concentrações os polímeros hiper-ramificados são pouco tóxicos, são de fácil obtenção, apresentam baixo custo e podem atuar como inibidores ecológicos (THIRUMOOLAN, 2014).

Thirumoolan (2014) estudou o comportamento do Poli (cianurato de amina) (POCYAM) hiper-ramificado como inibidor de corrosão para aço carbono em meio ácido clorídrico (0,5 – 3,0 mol/L, em temperaturas entre 25 e 70 ˚C), por ensaios eletroquímicos e de perda de massa conseguiu provar a ação inibidora desse composto mesmo em pequenas concentrações, como visto na Figura 16.

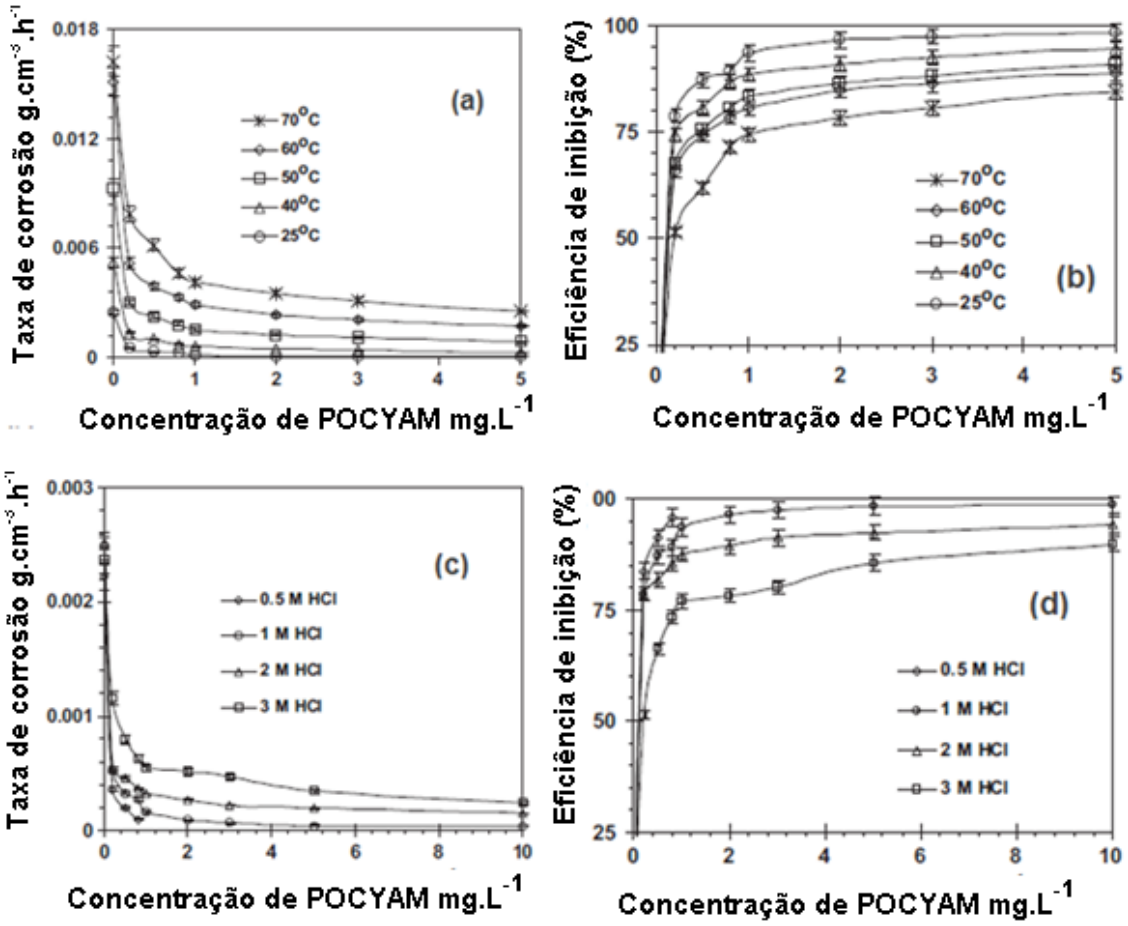


Figura 16 – variação da taxa de corrosão (a) eficiência de inibição (b) dos aços carbonos imersos em solução HCl 1mol/L na presença e ausência de POCYAM entre 25-70 ˚C e variação da taxa de corrosão (c) e eficiência de inibição (d) dos corpos de prova de aço carbono imersos em diferentes concentrações de HCl (0,5 – 3,0 mol/L) a 25˚C. (THIRUMOOLAN, 2014).

Khaled (2014) estudou o comportamento do dendrímero de poliamidoamina (PAMAM) como inibidor de corrosão do aço carbono para HCl 1,0 mol/L e os diagramas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica da Figura 17 mostram isso, ao apresentar um maior módulo de impedância em relação ao branco para a concentração de 100 ppm de PAMAM.

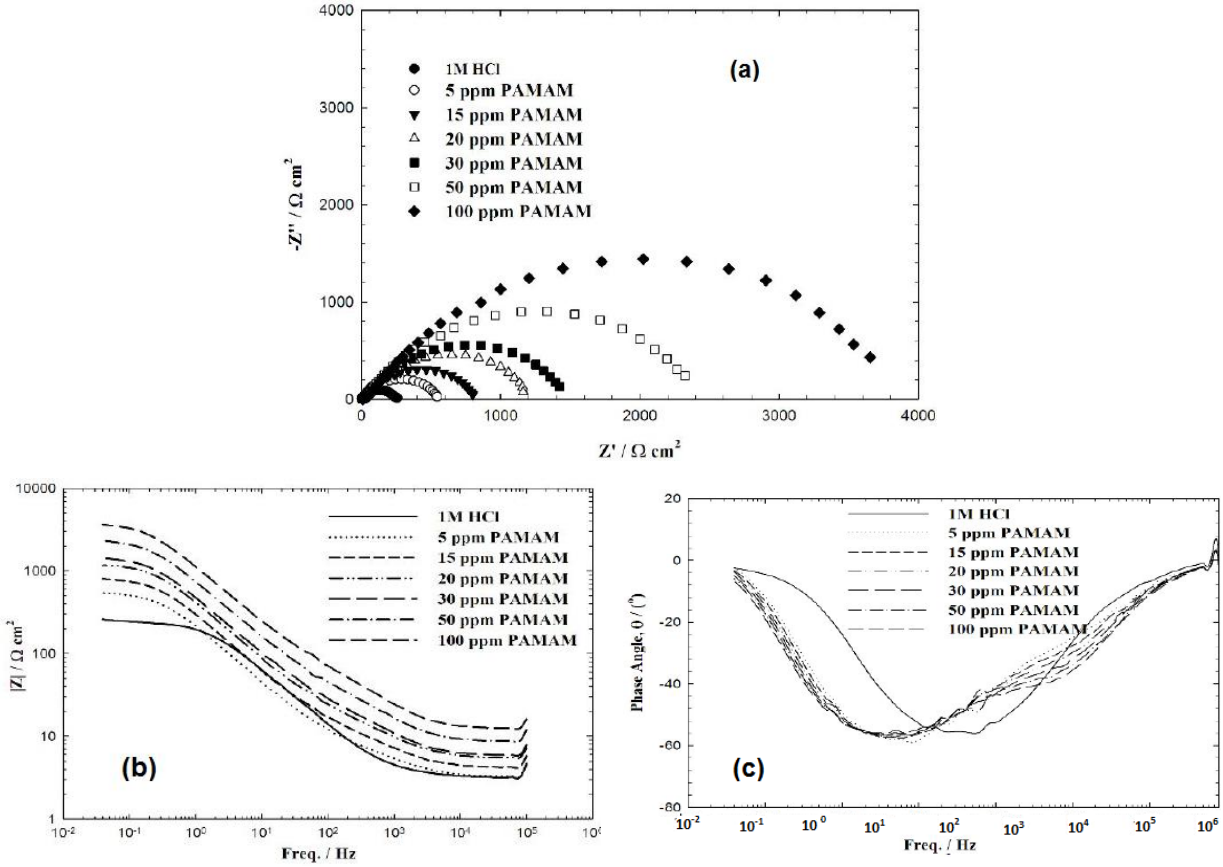


Figura 17 – (a) diagrama de Nyquist para aço em solução HCl 1,0 mol/L na ausência e presença de dendrimero poliamidoamina em várias concentrações; (b) diagrama de Bode de módulo de impedância para aço em solução HCl 1,0 mol/L na ausência e presença de dendrimero poliamidoamina em várias concentrações;(c) diagrama de Bode de ângulo de fases para aço em solução HCl 1,0 mol/L na ausência e presença de dendrimero poliamidoamina em várias concentrações (KHALED, 2014).

3.5. Toxicidade dos compostos testados

O caráter tóxico de um composto requer a realização em conjunto de análises químicas e de testes de toxicidade, pois enquanto o primeiro é capaz de identificar e quantificar as concentrações das substâncias tóxicas, o segundo consegue avaliar o efeito dessas substâncias sobre os sistemas biológicos (OLIVI et al, 2008).

Por não ser um dos objetivos desse trabalho, ensaios de toxicidade não foram realizados nos compostos testados, mas referências que indiquem o aspecto ecológico dos mesmos serão citadas.

Os poligliceróis hiper-ramificados apresentam unidades estruturais derivadas de resíduos de glicerol e são empregados como materiais na biomedicina e na indústria

farmacêutica por apresentarem biocompatibilidade comprovada por estudos in vitro e in vivo (WILMS, STIRIBA; FREY, 2010). No Brasil, o glicerol é muito utilizado como umectante pela indústria de cosméticos, saboaria e fármacos (BEATRIZ, ARAUJO; LIMA, 2011), mas possui diversas aplicações como apresentado na Tabela 5:

Tabela 5 - Distribuição do consumo de glicerol por diferentes setores da indústria nacional.

Uso em	%
Cosméticos, saboaria e fármacos	28
Revenda	15
Ésteres	13
Poliglicerina	12
Alimentos e bebidas	8
Resinas alquídicas	6
Filmes de celulose	5
Tabaco	3
Papel	1
Outros	10

Fonte: adaptada de (FERREIRA; ROCHA, 2009)

Os compostos de fosfatos são constituintes naturais de quase todos os alimentos e derivados desse íon são empregados em aditivos alimentícios, compostos farmacêuticos, lubrificantes, resinas sintéticas e desinfetantes. De acordo com KIM et al, (2013), mesmo em concentrações acima de 100 ppm, como as encontradas em rios e lagos, fosfatos não apresentam toxicidade considerável. Além disso, seu uso como inibidor verde já aparece em compostos de aço carbono para água de refrigeração, sistemas de resfriamento e serviços de dessalinização (SASTRI, 2011).

Íons fosfato já foram empregados como inibidores verdes de corrosão para cobre em sistemas de água potável (VALCARCE; VÁZQUEZ, 2010), para controle de corrosão em aços galvanizados (ZIN; LYON; POKHMURSKII, 2003).

O composto à base de fosfinato empregado nesse trabalho passou por teste de toxicidade quanto à irritação dérmica de contato e na concentração de 1% foi considerando como não irritante (ALMEIDA et al, 2013).

3.6. Técnicas de caracterização química dos inibidores

3.6.1. Espectroscopia de infravermelhor por Transformada de Fourier

A radiação no infravermelho emite uma quantidade de energia capaz de afetar os níveis vibracionais de uma molécula, podendo causar deformações axiais e/ou angulares. As deformações axiais ocorrem no eixo da molécula, com aumento e diminuição alternados da distância interatômica, sendo essa vibração denominada de estiramento. Para deformações angulares, as possíveis denominações são deformação angular simétrica e assimétrica no plano e deformação angular simétrica e assimétrica fora do plano e ocorrem sem que haja alteração das posições relativas dos átomos de um grupo, mas sim, o movimento de um grupo de átomos em relação ao resto da molécula (BRUICE,2006).

Através dessa técnica é possível identificar com precisão os elementos presentes, bem como a ligação existente entre esses elementos para determinado composto, gerando uma melhor compreensão sobre os elementos responsáveis pelos resultados obtidos em outras técnicas.

Baran, Cakir e Yazici (2016) usaram da técnica de espectroscopia no infravermeho para identificação dos grupos funcionais presentes nos extratos obtidos em seu trabalho sobre inibição de corrosão do aço carbono em meio HCl 0,5mol/L. Com base nos espectros gerados, foi possível a indetificação de bandas de adsorção típicas de vibrações de estiraento de ligações O–H, grupos de carbonila alfa-beta insaturados, ligações C=C e vibrações de ligações C–O–C o que foi de encontro com os resultados determinados por HPLC e esperado pela estrutura química da planta utilizada para fabricação do extrato.

Akin et al (2015) fez análise semelhante em seu estudo com extrato de planta típica da Ásia para inibição da corrosão do aço inoxidável e do alumínio em meio HCl 1mol/L. Para justificar os bons resultados obtidos por gravimetria e técnicas eletroquímicas, os autores utilizaram da técnica para comprovar a existência de filme adsorvido na superfície metálica. Pelos espectros da Figura 18a, eles atribuíram a presença de grupos hidroxilas de fenóis ao pico largo em 3,275 cm^{-1}, e ligações C=O

e grupos de ácidos carboxílicos as bandas em 1,596 and 1,032 cm^{-1} e pelos espectros da Figura 18b, foram atribuídas as presenças de grupos hidroxilas de fenóis (3,292 cm^{-1}), grupos carbonila (1,542 cm^{-1}) e grupos de ácidos carboxílicos (1,017 cm^{-1}) de acordo com as bandas de adsorção, o que confirmou a suposição dos autores sobre a possibilidade de filme adsorvido.

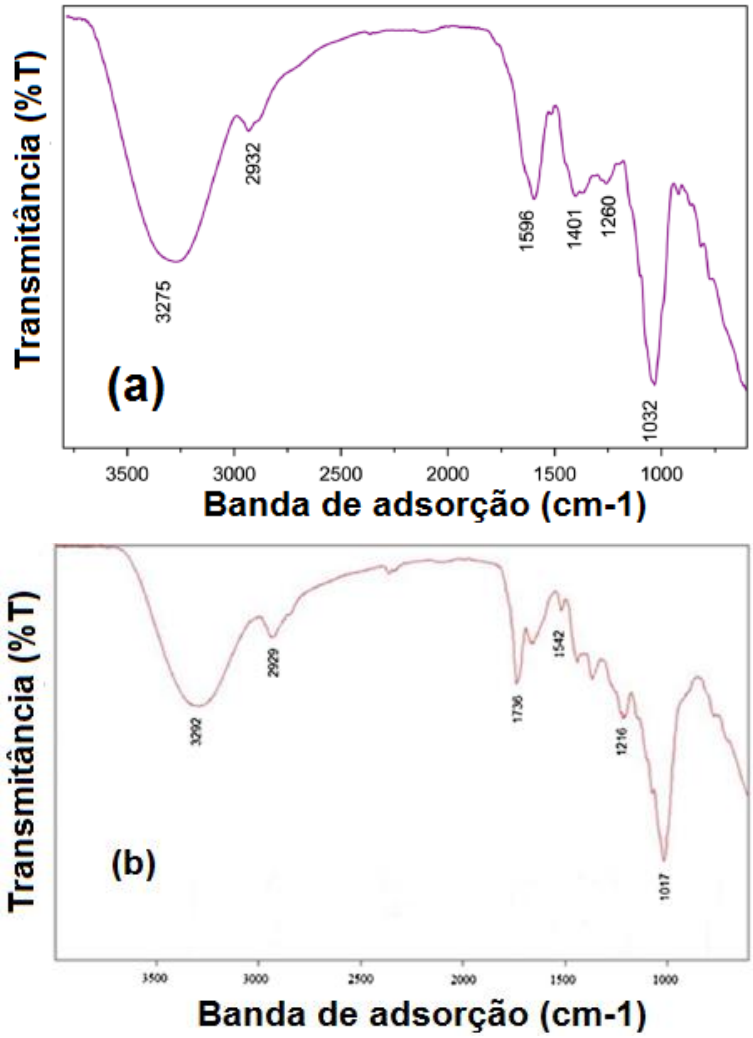


Figura 18 – Espectro de Infravermelho do produto da reação entre o extrato aquoso de planta nativa e alumínio em pó. Adpatado de Akin et al (2015).

3.6.2. Microscopia Eletrônica de Varredura com sonda de análise por energia dispersiva de raios X- EDS

A microscopia eletrônica de varredura pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e topografia de superfícies. O princípio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A imagem formada a partir do sinal captado na varredura eletrônica de uma superfície pode apresentar diferentes características, uma vez que a imagem resulta da amplificação de um sinal obtido de uma interação entre o feixe eletrônico e o material da amostra (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

A morfologia dos corpos de prova pode ser estudada afim de se avaliar a eficiência de compostos como possíveis inibidores de corrosão, através da imagem da superfície das amostras, bem como pela análise visual e verificação de ocorrência de corrosão generalizada, por pites ou ausência de ataque corrosivo.

Reddy, Sanketi e Kunar (2016) utilizaram dessa técnica para verificar a eficiência do extrato da pasta de Capsicum annuum (espécie de pimentão) em meio HCl 2M para aço carbono. Nas Figura 19d1 e Figura 19d2 tem-se os cp's de referência, nas Figura 19a1 e Figura 19a2 verifica-se a presença de pites (pontos mais escuros) e de uma superfície mais rugosa nos cps imersos em solução HCl 2mol/L, já nas Figura 19b1 e Figura 19b2 (cp imerso em 30 ml de HCl, 10 mL de solução inibidora e 10 mL de água destilada) e Figura 19c1 e Figura 19c2 (cp imerso em 30 ml de HCl, 10 mL de solução inibidora e 10 mL de etanol 95%) percebe-se uma superfície lisa, com marcas apenas do processo de polimento, além de completa cobertura da superfície do metal pelo filme protetor com ausência de qualquer sinal de ranhuras. Pela composição atômica da superfície por EDS constatou-se maior porcentagem de carbono nos cps na presença de inibidor, segundo o autor, indicando a formação do filme protetor.

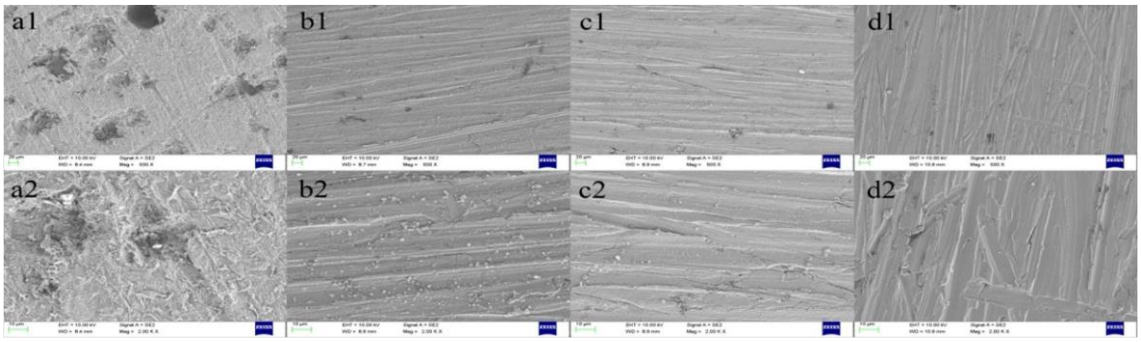


Figura 19 – Imagens de espectroscopia eletrônica de varredura – a1 e a2 corpos de prova imersos em solução HCl 2 N, b1 e b2 corpos de prova imersos em solução HCl 2N na presença de solução inibidora em água, c1 e c2 corpos de prova imersos em solução HCl 2N na presença de solução inibidora em etanol e d1 e d2 corpos de prova de referência após processo de tratamento superficial (REDDY; SANKETI; KUMAR, 2016).

Liao et al 2016 usa essa técnica e mostra como os corpos de prova de aço carbono se comportam após imersão de 4h em solução de HCl na presença e ausência de solução inibidora de óxido de cocamidopropilamina (CAO). Na Figura 20a onde o corpo de prova (cp) é imerso na solução agressiva na ausência de inibidor a superfície resultante é áspera e apresenta uma larga cavidade resultante, provavelmente, de ataque corrosivo, enquanto na Figura 20b, onde o inibidor está presente, a superfície do cp apresenta-se lisa, resultado, segundo os autores, do efeito protetor da camada adsorvida das moléculas de CAO.

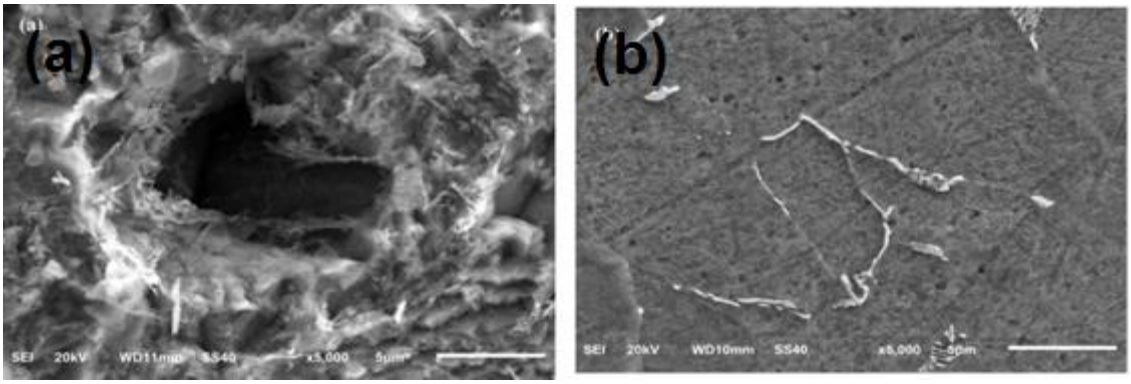


Figura 20 – Imagem de espectroscopia eletrônica de varredura da superfície do aço após imersão em HCl 0,5 mol/L: a) na ausência e b) na presença de 45 mg/L de CAO (LIAO et al, 2016).

Umoren 2015 em seu trabalho mostra diferentes intensidades do ataque corrosivo através das análises de SEM. Corpos de prova são imersos em solução HCl 1mol/L na presença e ausência de extrato da folha de tâmara. Nos dois corpos de prova é

possível perceber ataque corrosivo, mas de forma mais agressiva na figura 20A em que o inibidor não está presente.

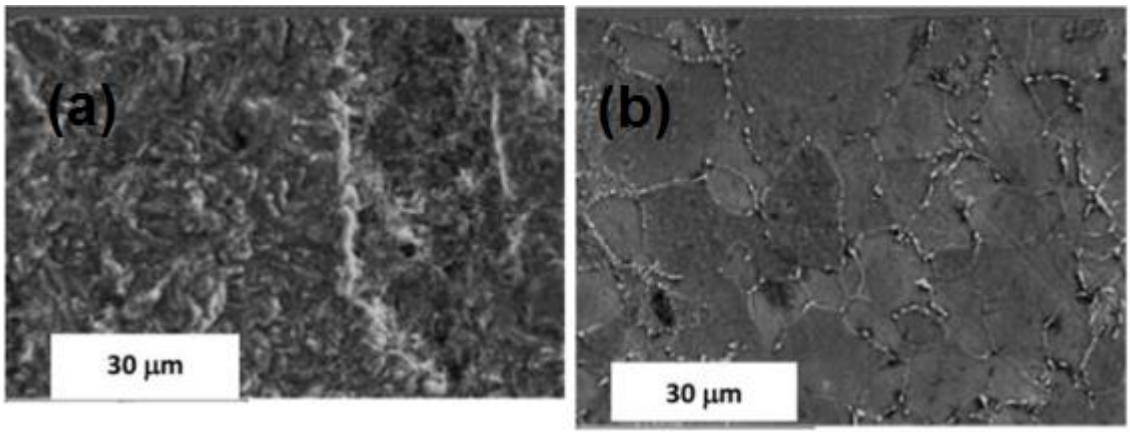


Figura 21 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura para aço carbono em a) solução HCl 1mol/L e b) solução de HCl 1mol/L contendo 2,0 g/L de extrato de tâmara por 24 horas (UMOREN; GASEM. OBOT, 2015).

Abu-dalo, Al-Rawashdeh e Mutlaq (2016) estudaram a morfologia de corpos de prova para avaliar a eficiência de proteção de três tipos sulfatos de ligninas contra o ataque por 24 horas de HCl 2 mg/L em aço carbono, sendo possível verificar que nas imagens da Figura 22c, Figura 22d e Figura 22e onde os inibidores estão presentes que os cps apresentam superfície menos danificada do que na Figura 22b onde há apenas a solução agressiva.

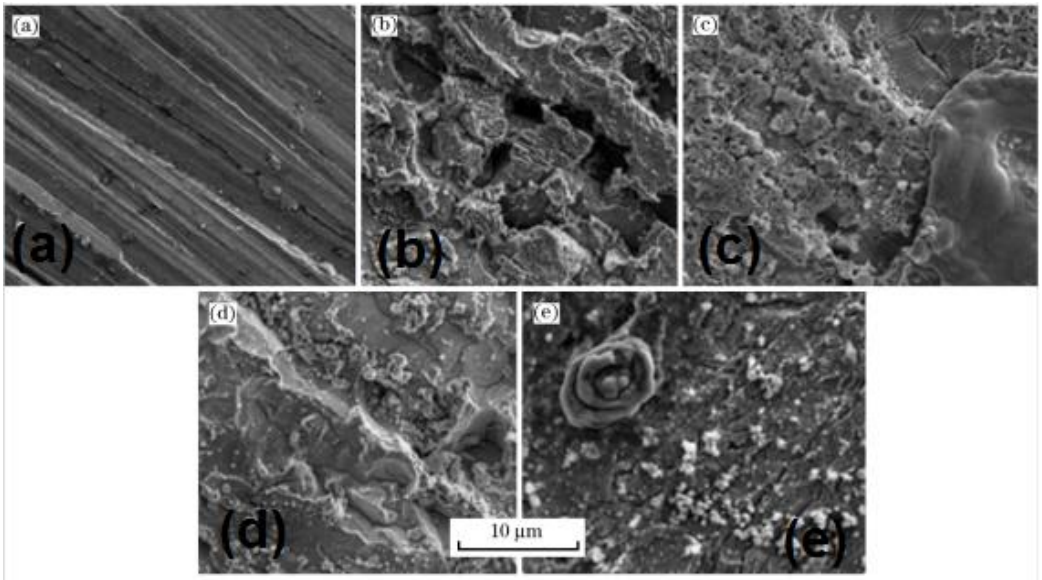
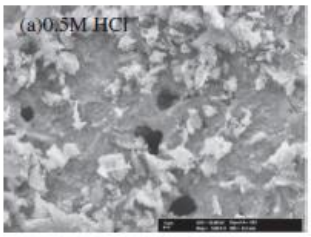
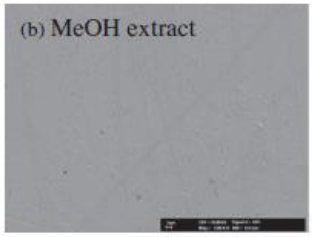


Figura 22 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura do aço carbono: a) após tratamento superficial com lixas b) após imersão em HCl 2 mol/Lc) em HCl 2 mg/L mais 1000 mg/L de sulfonato de lignina Reax 88A d) em HCl 2 mg/L mais 1000 mg/L de sulfonato de lignina Reax 88 C (ABU-DALO; AL-RAWASHDEH; MUTLAQ,, 2016)

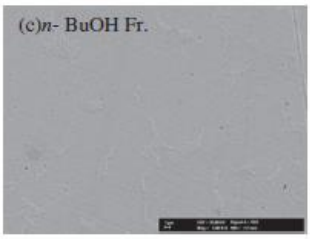
Baran, Cakir e Yazici (2016) também utilizaram os resultados das análises morfológicas e de EDS para avaliar a eficiência de três extratos metanólicos de gentiana olivieri, planta encontrada na Ásia no combate a corrosão do aço carbono em meio HCl 0,5 mol/L. Na Figura 23a observa-se uma superfície rugosa, com pites e produtos de corrosão, enquanto que na Figura 23b, Figura 23c, e Figura 23d observa-se superfícies isentas de ataque. Pela composição atômica apresentada nas análises de EDS, percebe-se que nas amostras onde os inibidores de corrosão não estavam presentes há excesso de oxigênio e baixo teor de ferro indicam provável formação de óxidos de ferro presente em produtos de corrosão e severo ataque corrosivo. Já nas amostras onde os inibidores foram adicionados os teores de oxigênio e ferro, diminuem e aumentam respectivamente indicando a menor presença de produtos de corrosão além do desaparecimento de cloro em duas amostras que indicam até quais dos inibidores é o mais eficiente.



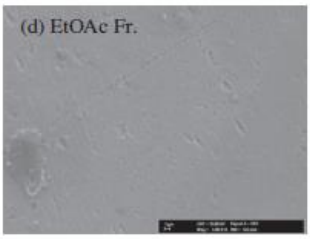
EDX	Fe	C	O	Cl
wt. %	80.91	2.89	15.97	0.22



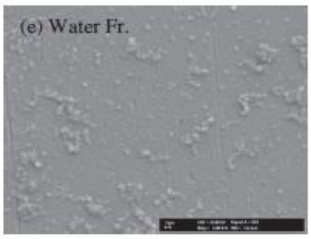
EDX	Fe	C	O	Cl
wt. %	97.19	1.90	0.90	-



EDX	Fe	C	O	Cl
wt. %	98.76	1.07	0.17	-



EDX	Fe	C	O	Cl
wt. %	95.87	2.26	1.77	0.12



EDX	Fe	C	O	Cl
wt. %	95.45	2.02	2.23	0.30

Figura 23 – Morfologia de superfície e resultados de EDX para aço carbono em meio HCl 0,5 mol/L na ausência e presença de 800 mg/L de diferentes extratos de Gentiana olivieri, (a) Branco, (b) extrato metanóico, (c) fração do extrato me tanóico extraída com acetato de etila, (c) fração do extrato me tanóico extraída com n-butanol, (d) fração do extrato metanoico dissolvida em água (BARAN; CAKIR; YAZICI, 2016).

O uso da análise de EDS para discussão dos resultados experimentais é outra ferramente utilizada em conjunto com a análise da morfologia do corpo de prova.

No trabalho de Abu-dalo, Al-Rawashdeh e Mutlaq (2016), os autores além da morfoloia dos corpos de prova, usaram dos espectros de EDS para mostrar como o meio e a presença de inibidor influênciam nas características do metal ao longo do ataque corrosivo. Antes do ensaio de imersão, o corpo de prova de aço carbono deve conter apenas ferro e carbono, fato confirmado pela análise de EDS onde através dos espectros gerados (Figura 24a), tem-se apenas a presença de picos desses dois elementos, ao contrário do que acontece na Figura 24 23b, onde picos de cloro e oxigênio provenientes do meio e da formação de produto de corrosão, são obtidos. Outra conclusão reforçada por essa análise é a adsorção do filme protetor formado pelo inibidor, uma vez que o percentual atômico do elemento carbono cresce após a imersão do metal no meio como visto na Tabela 6.

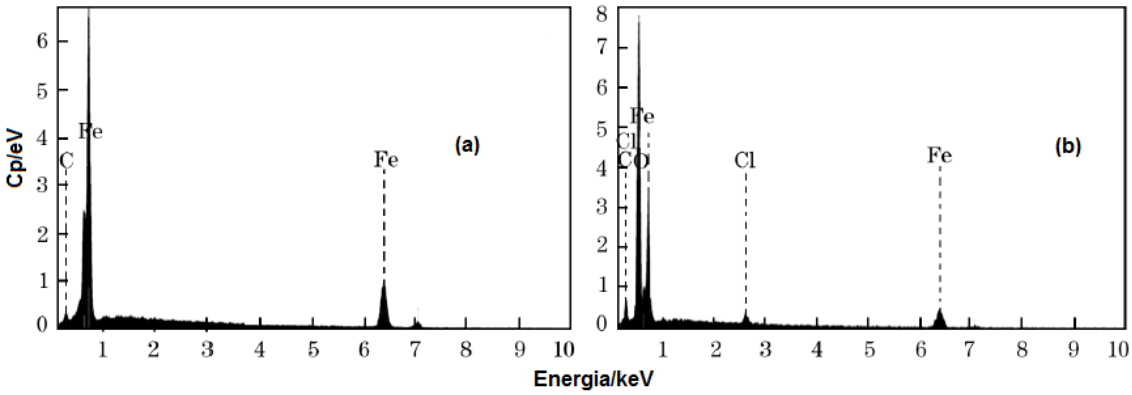


Figura 24 - Análise por EDS do corpo de prova de aço carbono antes (a) e após (b) ensaio de imersão em HCl 2,0 mol/Lpor 24 horas na presença de 1000 mg/L de Reax 88A a 298 K

Tabela 6 – Análise por EDS do corpo de prova de aço carbono antes e após ensaio de imersão em HCl 2,0 mol/Lpor 24 horas na presença de 1000 mg/L de Reax 88A a 298 K. Adptado de ABU-DALO; AL-RAWASHDEH; MULTLAQ (2016).

Elemento	Aço carbono lixado		Aço após imersão no meio	
	% massa	% atômico	% massa	% atômico
Fe	98,74	94,39	67,71	37,82
C	1,26	5,61	2,64	6,86
O	-	-	27,34	53,30
Cl	-	-	2,30	2,03

Muthukrishnan et al (2015) em seu estudo sobre extrato da folha da figueira como inibidor verde de corrosão para aço carbono em meio HCl 1mol/L, faz uso das análises de EDS para mostrar como a presença do extrato combate o fenômeno da corrosão.

O espectro mostrado na Figura 25a apresenta apenas picos do elemento ferro e representa o aço após tratamento de superfície. Porém após a imersão no meio agressivo (Figura 25b) são formados picos de cloro proveniente do ácido e que podem formar cloretos de ferro, além da formação de pico de oxigênio, proveniente da formação de óxidos sobre a superfície do metal e que mostram sua deterioração.

Todavia, após a imersão no meio onde o inibidor está presente, Figura 25c, percebe-se a formação de pico de carbono indicando a presença do inibidor adsorvido na superfície metálica, além do desaparecimento do pico de cloro mostrando que o meio corrosivo já não afeta da mesma forma o metal. Mesmo a presença do oxigênio é associada pelo autor como sendo do próprio inibidor uma vez que esse elemento aparece na composição do extrato.

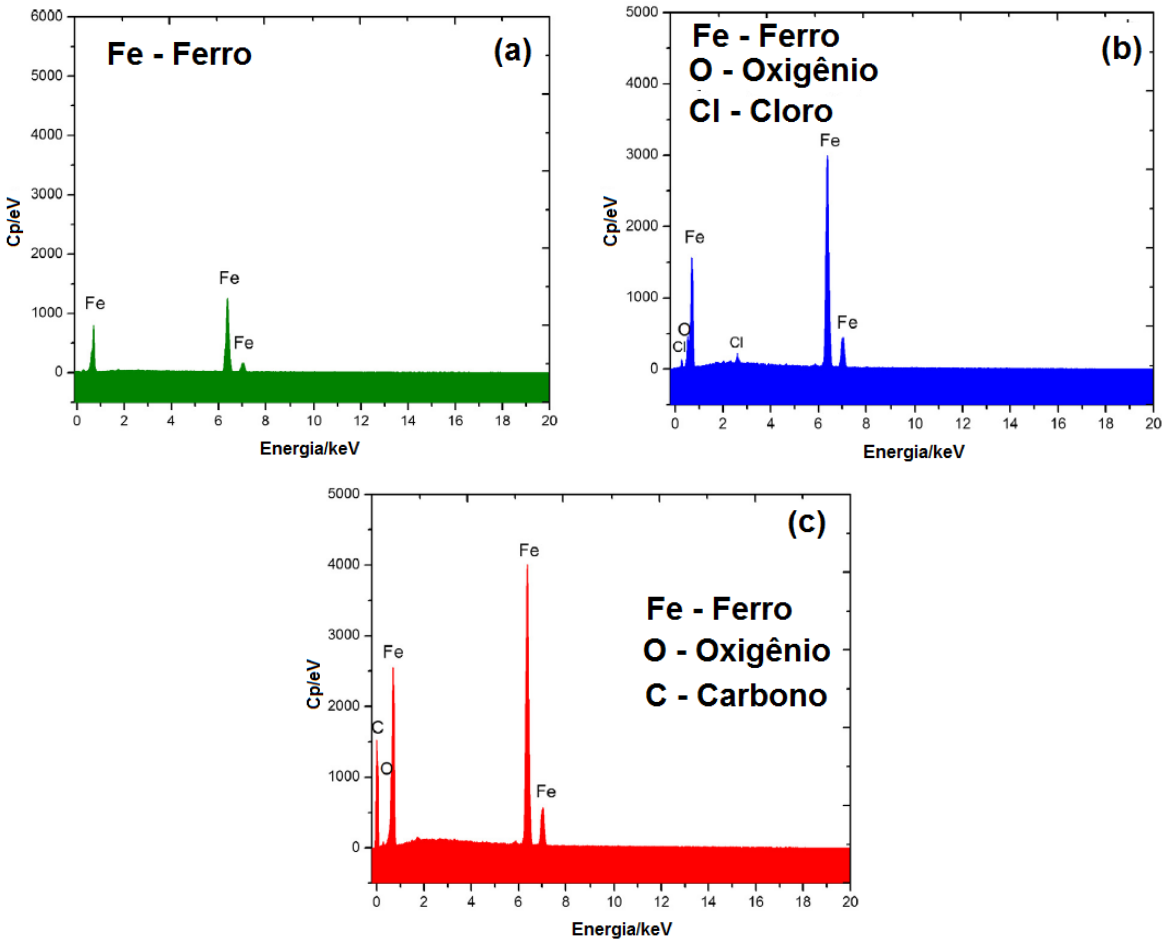


Figura 25 – Espectros de EDS para (a) aço carbono após tratamento com lixas, (b) aço carbono em meio HCl 1,0 mol/L e (c) aço carbono em meio HCl 1,0 mol/L na presença de 250 ppm do extrato da folha da figueira. Adaptado de MUTHUKRISHAN et al (2015).

Muthukrishnan et al (2015) também utilizam das porcentagens atômicas de cada elemento para complementar as discussões dos resultados obtidos, corroborando o que já foi analisado pelos espectros. Esses resultados são mostrados na **Tabela 7**.

Tabela 7– Análises por EDS para aço carbono em meio HCl 1,0 mol/L na ausência e presença de 250 ppm do extrato da folha da figueira. Adaptado de MUTHUKRISHAN et al (2015).

Meio	Composição (% atômica)			
	Fe	O	Cl	C
Aço Lixado	100	-	-	-
Aço imerso em HCl 1,0mol/L	73,64	22,79	3,57	-
Aço imerso em HCl 1,0mol/L mais 250 ppm de inibidor	91,65	4,22	-	4,13

Shalabi e Nazeer (2015) fizeram uso da técnica de EDS para verificar a adsorção de filme protetor sobre a superfície do aço carbono imerso em meio HCl 0,5 mol/L na presença de 900 ppm de extrato de aroeira testato como inibidor de corrosão. Em conjunto com as imagens obtidas por MEV os autores mostram o efeito do inibidor e confirmam sua presença através dos picos de nitrogênio e carbono mostrados na Figura 26c e que fazem parte da composição do composto.

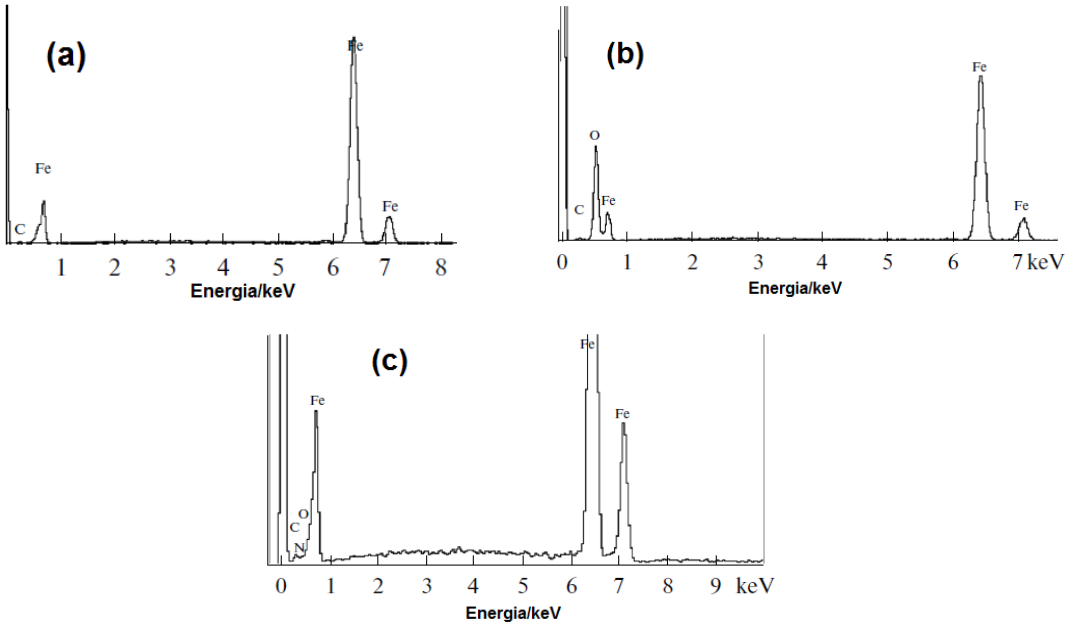


Figura 26 – Espectro de EDS para aço carbono (a) sem imersão, (b) após 3 horas de imersão em HCl 0,5 mol/L e (C) após 3 horas de imersão em HCl 0,5 mol/L mais 900 ppm de extrato de aroeira. Adaptado de SHALABI, NAZEER (2015).

3.7. Técnicas de avaliação da eficiência de inibidores de corrosão

3.7.1. Técnica gravimétrica

Os ensaios gravimétricos avaliam a velocidade de corrosão pela determinação da perda de massa do material quando imerso no meio corrosivo. Antes de efetuar o cálculo da perda de massa, deve-se proceder corretamente a limpeza do corpo-de-prova (GENTIL, 1996).

Como a variação de massa sofre influência da área exposta e do tempo de imersão, essas duas variáveis são combinadas e expressas em taxa de corrosão. Há, também, a possibilidade de expressar essa taxa em função da profundidade ou penetração do ataque. Algumas unidades usadas para expressar a taxa de corrosão são: miligramas por decímetro quadrado por dia, gramas por metro quadrado por dia, polegada por penetração por ano, milímetro por ano, gramas por metro quadrado por ano, milésimo de polegada de penetração por ano, entre outras. (GENTIL, 1996)

Para os casos de corrosão localizada essa técnica não pode ser empregada. Assim devemos utilizá-la apenas para corrosão generalizada. Nessas situações, os metais podem ser divididos em três grupos, de acordo com as suas taxas de corrosão e aplicação projetada para um determinado meio:

- menor que 0,127 mm/ano: metais com boa resistência à corrosão, tanto que são apropriados para partes críticas de equipamentos;

- 0,127-1,270 mm/ano: metais usados quando altas taxas de corrosão são toleradas (tanques, tubulações, corpo de válvula)

- maior que 1,270 mm/ano: metais pouco resistentes, não tem seu uso indicado.

Os valores de taxas de corrosão de diferentes materiais apresentados em tabelas devem servir apenas de referência, visto que parâmetros como tratamento térmico, estado da superfície, limpeza, ação conjunta dos diversos meios corrosivos presentes em campo e considerações operacionais não são levadas em consideração. Assim, um estudo detalhado deve ser conduzido a fim de se determinar as taxas corretas (GENTIL, 1996).

Por fim este tipo de ensaio decorre num tempo longo e, dependendo da agressividade do meio, pode demorar meses. Sua execução deve respeitar os parâmetros estabelecidos nas normas NACE TM0169 e ASTMG31 que tratam sobre os ensaios laboratoriais de corrosão por imersão de metais.

3.7.2. Técnicas eletroquímicas

Uma vez que o mecanismo de corrosão é um processo eletroquímico por natureza, técnicas eletroquímicas podem fornecer informações valiosas em relação à velocidade de corrosão e mecanismos de proteção (como na aplicação de inibidores de corrosão). Além disso, ensaios utilizando essas técnicas possuem tempo de duração bem menor do que em outros tipos de técnicas, como na gravimétrica, o que facilita o trabalho de pesquisa por fornecer resultados rápidos e seguros que auxiliam, por exemplo, na determinação da eficiência de métodos de proteção por uso de inibidores de corrosão, por exemplo.

3.7.2.1. Resistência de polarização linear

A resistência de polarização (Rp) é a resistência elétrica devido à reação eletroquímica, sendo também designada por resistência faradaica ou resistência de reação.

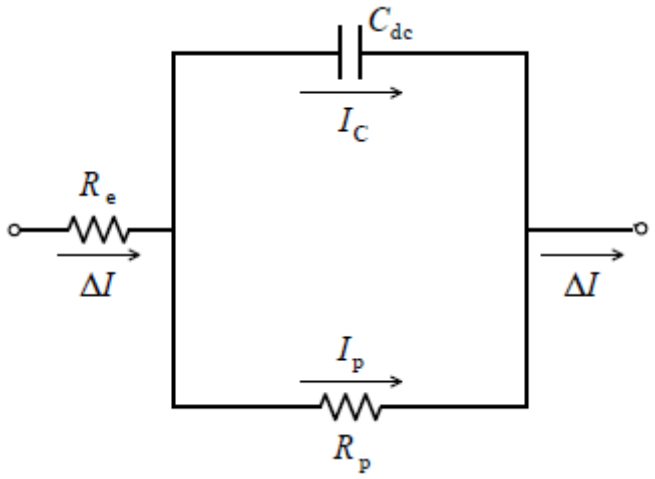


Figura 27 – Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito.

Onde,

R_e = resistência elétrica do eletrólito

R_p = resistência de polarização

C_{dc} = capacitância da dupla camada

A técnica eletroquímica de resistência de polarização, derivada das curvas de polarização experimentais pode ser aplicada para a determinação de taxas de corrosão dos metais (WOLYNEC, 2002).

Em 1957, Stern-Geary determinaram uma equação mais simples para a taxa de corrosão derivando a equação de Wagner-Traud em relação a ΔE, obtendo:

$$\frac{d\Delta i}{d\Delta E} = i * \left[\frac{2{,}303}{b_a}\exp\left(\frac{2{,}303\Delta E}{b_a}\right) - \frac{2{,}303}{b_c}\exp\left(\frac{2{,}303\Delta E}{b_c}\right)\right] \quad (1)$$

No potencial de corrosão Ecorr, isto é, para ΔE = 0, esta derivada assume o seguinte valor:

$$\left(\frac{d\Delta i}{d\Delta E}\right)_{\Delta E=0} = 2{,}303\, i * \left(\frac{1}{b_a} + \frac{1}{|b|_c}\right) \quad (2)$$

ou seja:

$$i = \frac{b_a|b_c|}{2{,}303(b_a+|b_c|} \cdot \frac{1}{Rp} \quad (3)$$

onde

$$Rp = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i}\right)_{\Delta i=0} \quad (4)$$

A equação (1) é conhecida como equação de Stern-Geary e Rp é a resistência de polarização linear. Rp é o declive, no potencial de corrosão, da tangente à curva experimental traçada no gráfico E vs Δi (WOLYNEC, 2002).

Para minimizar o erro da aproximação tem sido recomendada a realização de duas medidas, uma com aplicação de potencial Δ*E* e outra com aplicação de potencial -Δ*E*. Nessas condições, conforme se pode observar na Figura 28, o valor de *R*p, medido através da relação:

$$Rp = \frac{2\Delta E}{\Delta i_1 - \Delta i_2} \quad (5)$$

Os valores Δi_1 e Δi_2 são as correntes medidas quando se aplicam os potenciais Δ*E* e -Δ*E*, respectivamente.

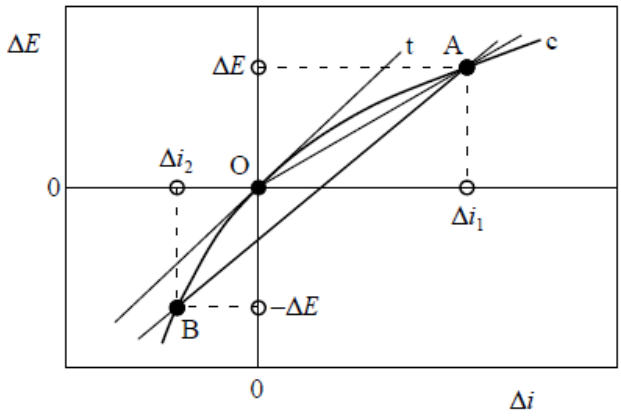


Figura 28 – Efeito da aproximação do valor de resistência de polarização dado pela equação (5). (WOLYNEC, 2002).

O valor de Rp também pode ser determinado através de um experimento de impedância, onde seu valor corresponde a diferença entre $Z_{w\to 0}$ e $Z_{w\to\infty}$, ou com uma voltametria cíclica de baixa amplitude, com uma taxa de varredura baixa, de aproximadamente (0,1 $mV.s^{-1}$) e com uma amplitude de ±10 mV do potencial de corrosão, onde uma linha reta de inclinação 1/Rp será obtida (BRETT, 1993).

3.7.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmica e retas de Tafel

As retas de Tafel permitem calcular a densidade de corrente de corrosão das reações anódicas e catódicas através da intersecção das retas que representam essas reações, bem como o coeficiente de transferência de carga através das inclinações dessas retas (BRETT, 1993).

A corrente de corrosão será obtida nas curvas de Tafel extrapolando-se a porção linear da curva catódica até o potencial de corrosão,. A taxa de corrosão poderá ser calculada da corrente de corrosão usando-se a equação 6:

$$Taxa\ de\ Corrosão\ (mpy) = \frac{0{,}13\ .Icorr\ .(P.E)}{d} \qquad (6)$$

Onde,

P.E: massa equivalente da espécie corroída em gramas = massa atômica/numero de elétrons trocados

d: massa específica do metal corroído em g/cm^3

i_{corr}: densidade de corrente de corrosão em µA/ cm^2

As curvas anódicas e catódicas de Tafel podem ser descritas pela equação de Tafel:

$$\eta = \beta\ .\log\frac{i}{i\ corr} \qquad (7)$$

Onde,

η = sobretensão, é a diferença entre o potencial do metal polarizado e o potencial de corrosão

β = inclinação de Tafel

i_{corr} = densidade de corrente de corrosão, em µA.

Em meios ácidos, a presença ou ausência de oxigênio no meio pode acelerar o processo corrosivo e esse tipo de comportamento pode ser visualizado com auxílio das retas de Tafel, como mostrado na Figura 29.

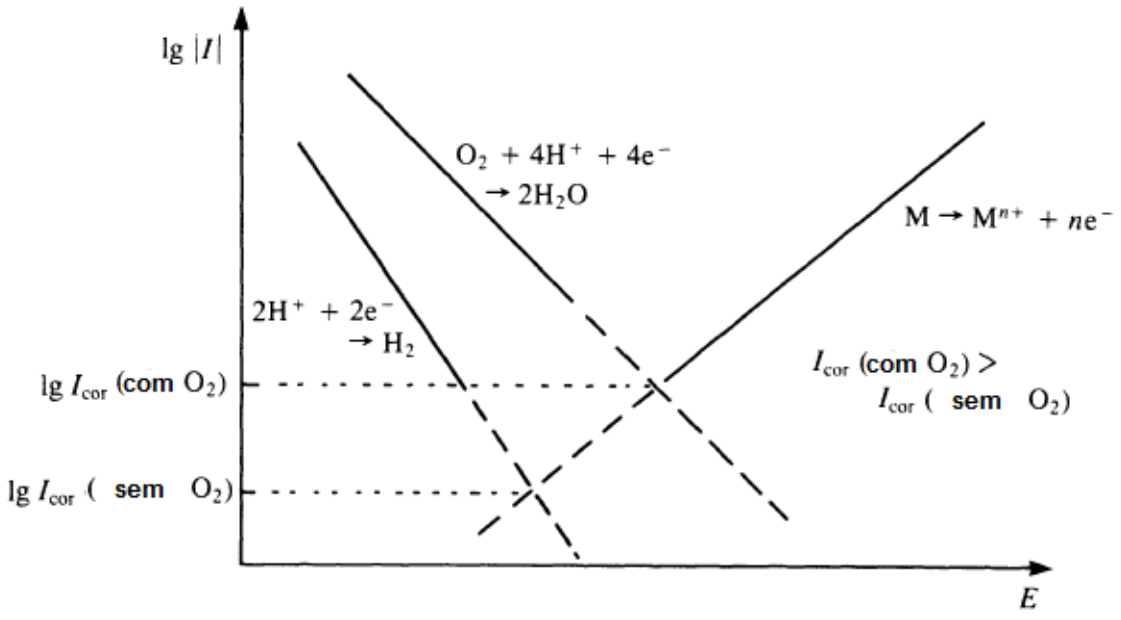


Figura 29 – Retas de Tafel em meio ácido para corrosão metálica na presença e ausência de oxigênio (Adaptado de Brett, 1993).

3.7.2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Nos casos em que eletrólitos de maior resistividade são utilizados e em processos corrosivos complexos que se alternam ao longo do tempo na superfície metálica, implicando na formação de produtos de corrosão de característica protetora ou não; ou nos casos em que se pretende analisar a influência e a qualidade de revestimentos aplicados no metal base, a técnica de impedância eletroquímica se mostra bastante apropriada.

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica eletroquímica que envolve a aplicação de um pequeno potencial senoidal ou corrente de perturbação ao redor de um valor em estado estacionário e medição da corrente ou potencial resultante ao longo de uma faixa de frequência e levando em conta o ângulo de defasagem entre potencial e corrente, ou em outras palavras, é extremamente útil na caracterização de sistemas eletroquímicos que não se alteram durante o tempo de medição**,** como no estudo da corrosão quando são empregados inibidores, revestimentos poliméricos, filmes anódicos e proteção catódica de aço em água do mar, por exemplo (LASIA, 1999; CARVALHO; ANDRADE; BUENO, 2006; MANSFELD, 1990).

Em relação aos métodos que empregam corrente continua, tem a desvantagem de não determinar os declives de Tafel. Em compensação tem as vantagens de aplicar pequenos sinais não perturbando as propriedades do eletrodo, possibilidade de determinar numa única medida a resistência de polarização e a capacitância de dupla camada e medir taxas de corrosão e estudar a reações (WOLYNEC, 2002).

Uma vez que a técnica é definida no domínio da frequência apenas para sistemas que satisfaçam as restrições da teoria dos sistemas lineares, deve-se ter o cuidado de correlacionar à parte real e imaginária da impedância para os dados experimentais e os calculados pelas transformadas de Kramers-Kronig, para validação da aplicação do método (AOKI e de MELO, 2009).

A impedância de um material é caracterizada através de seu módulo |Z|, do seu ângulo de fase Θ, e de sua frequência, f. Assim podemos exibir os resultados dos ensaios através dos diagramas de Nyquist e Bode, que se complementam e que são empregados de forma conveniente para cada caso, por exemplo: para grandes variações de impedância, o Diagrama de Bode é mais útil, pois utiliza escalas logarítmicas, ao invés das coordenadas cartesianas do Diagrama de Nyquist (AOKI e de MELO, 2009) ,segundo a Figura 30.

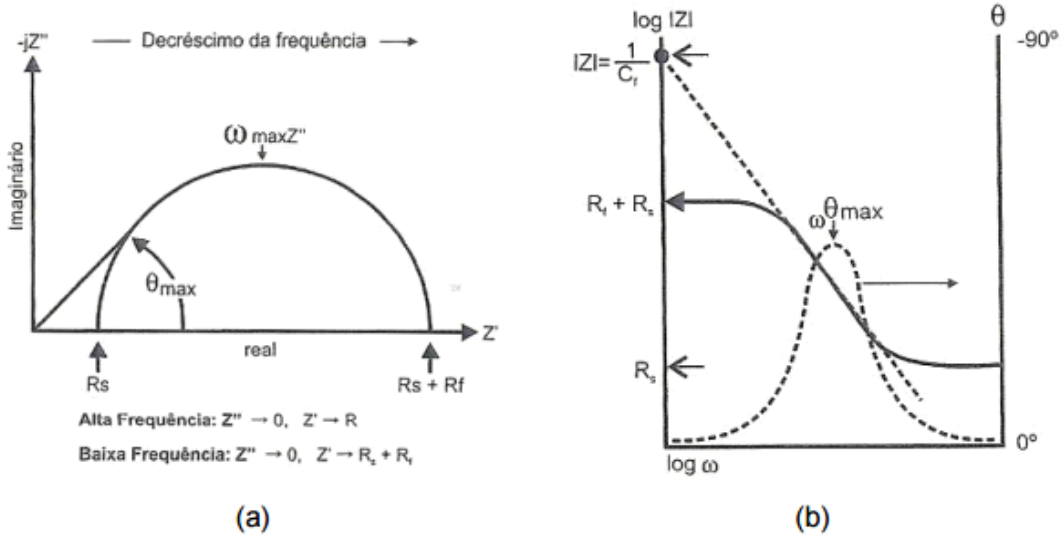


Figura 30 – Representação genérica de resposta de um sistema metal/solução. (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode (AOKI e de MELO, 2009).

As medições, em geral, são realizadas numa cela eletroquímica composta de eletrodo de trabalho (metal sob investigação), eletrodo de referência (de potencial conhecido, constante e reprodutível, como os de calomelano saturado ou de Ag/AgCl KCl saturado) e o contra eletrodo, que é o local onde ocorrem as reações contrárias àquelas impostas ao eletrodo de trabalho. Um potenciostato aplicará um dado potencial no eletrodo de trabalho em relação ao de referência e a resposta será obtida entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo (AOKI e de MELO, 2009), segundo a Figura 31.

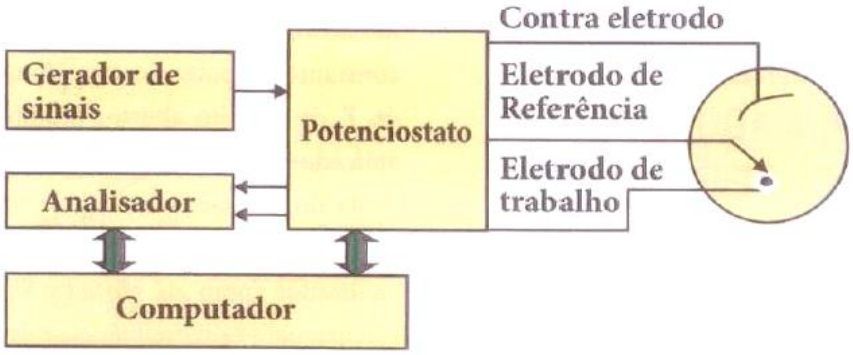


Figura 31 – Esquema de montagem de célula eletroquímica para avaliar um metal pintado por espectroscopia de impedância eletroquímica (AOKI e de mol/LELO, 2009).

Amin et al 2010 faz uso dessa técnica para avaliar a eficiência de alguns amino ácidos como inibidores de corrosão para aço carbono em meio HCl 1,0 mol/L. A

Figura 32 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos nesse estudo.

É possível relacionar o formato e as regiões dos diagramas com alguns aspectos. O primeiro refere-se aos semicírculos achatados, formato típico para inibidores, devido ao efeito de dispersão e ao estado da superfície do eletrodo. O segundo ponto é a interceptação das curvas com o eixo X, bem como o diâmetro do arco capacitivo que se relacionam com a resistência à transferência de carga. Em seguida, pode-se notar que em alta frequência há a presença de um arco capacitivo que é seguido por um arco indutivo em baixa frequência. Os semicírculos em alta frequência são atribuídos a constante de tempo da transferência de carga e a dupla camada capacitiva. Já o arco indutivo pode ser atribuído ao processo de relaxamento obtido da adsorção de espécies como Cl^-_{ads} e H^+_{ads} na superfície do eletrodo, ou também a redissolução da superfície passivada, em baixas frequências.

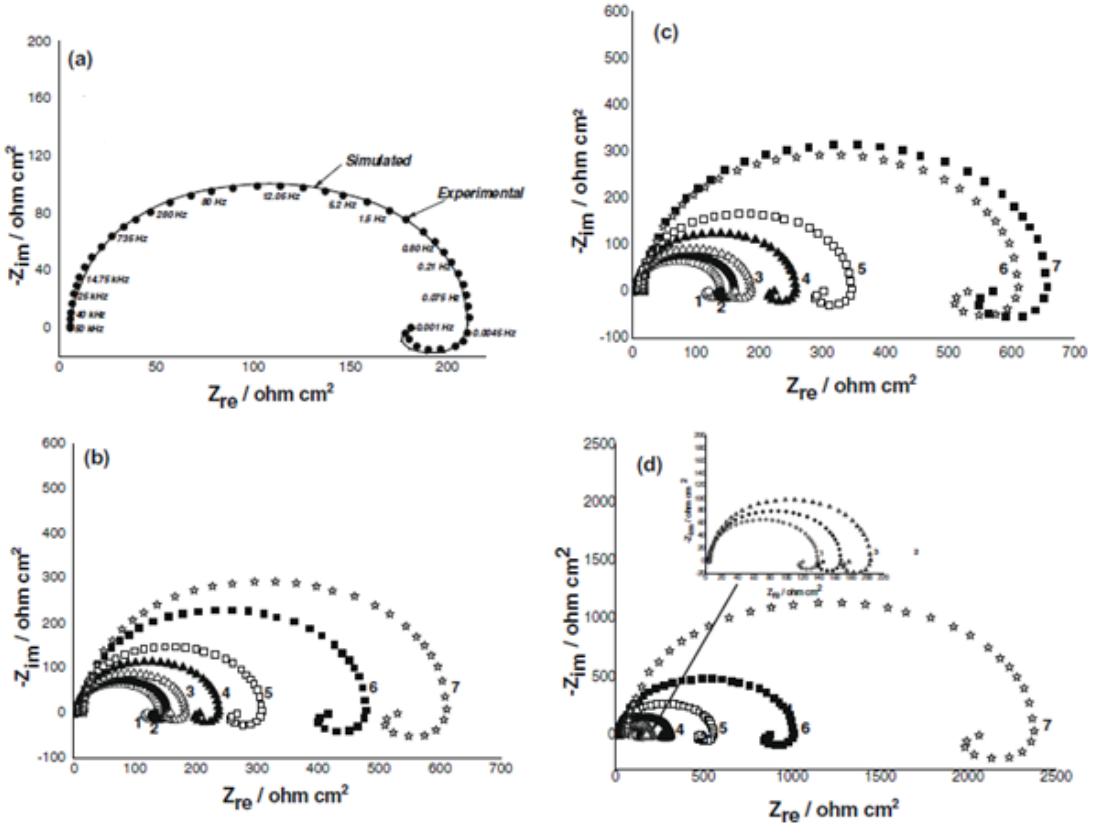


Figura 32 – Diagrama de impedância do ferro em meio HCl 1mol/L a) sem inibidor; b) várias concentrações de alanina; c) cisteína; d) S-metil-cisteína (AMIN et al, 2010)

Ahamad, Prasad e Quraishi (2010) fazem análise semelhante sobre os aspectos já citados acrescentando que em baixas frequências o arco indutivo tem relação com o processo de adsorção de espécies, como os cloretos, sobre o eletrodo.

Os resultados encontrados por Ahamad 2010, Figura 33, mostram que a adição gradativa de concentrações maiores do inibidor, gera o aumento do diâmetro dos arcos capacitivos, Figura 33a, e também a impedância da dupla camada observada em baixas frequências, Figura 33b. Por fim, observa-se que no Diagarama de Nyquist, Figura 33a não há alteração no formato da curva sem inibidor em relação ao formato das curvas com inibidor, o que comprova que os inibidores não alteram as reações eletroquímicas responsáveis pelo processo de corrosão. Esses inibidores atuam primeiramente através da adsorção na superfície do metal.

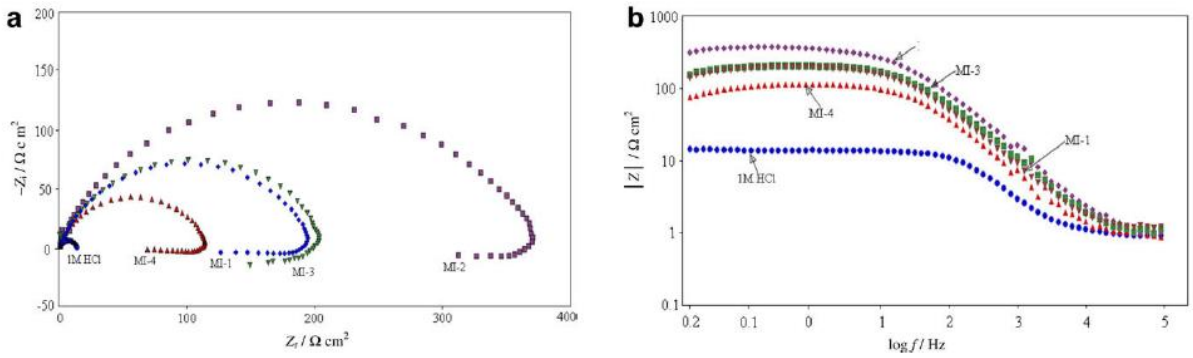


Figura 33 – Diagrama de impedância (a) e diagrama de Bode (b) para aço carbono carbono em meio HCl 1mol/L na ausência e presença de diferentes bases de Mannich (AHAMAD; PRASAD; QURAISHI, 2010).

Em seu estudo sobre o processo de dissolução da interface do aço carbono, Farelas et al (2010) explicam o arco indutivo presente em baixa frequência do diagrama de Nyquist. A Figura 34 mostra os diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica desse trabalho.

O arco indutivo observado em baixa frequência (Figura 34a) está associado à adsorção de um produto intermediário na superfície do metal de acordo com as reações abaixo:

(I) $Fe + H_2O \leftrightarrow FeOH\ ads + H^+ + e^-$

(II) $FeOH\ ads \leftrightarrow FeOH^+\ sol + e^-$

(III) $FeOH^+\ sol + H^+ \leftrightarrow Fe^{+2} + H_2O$

Essas reações representam a dissolução ativa da superfície metálica seguida da adsorção do produto intermediário FeOH ads.

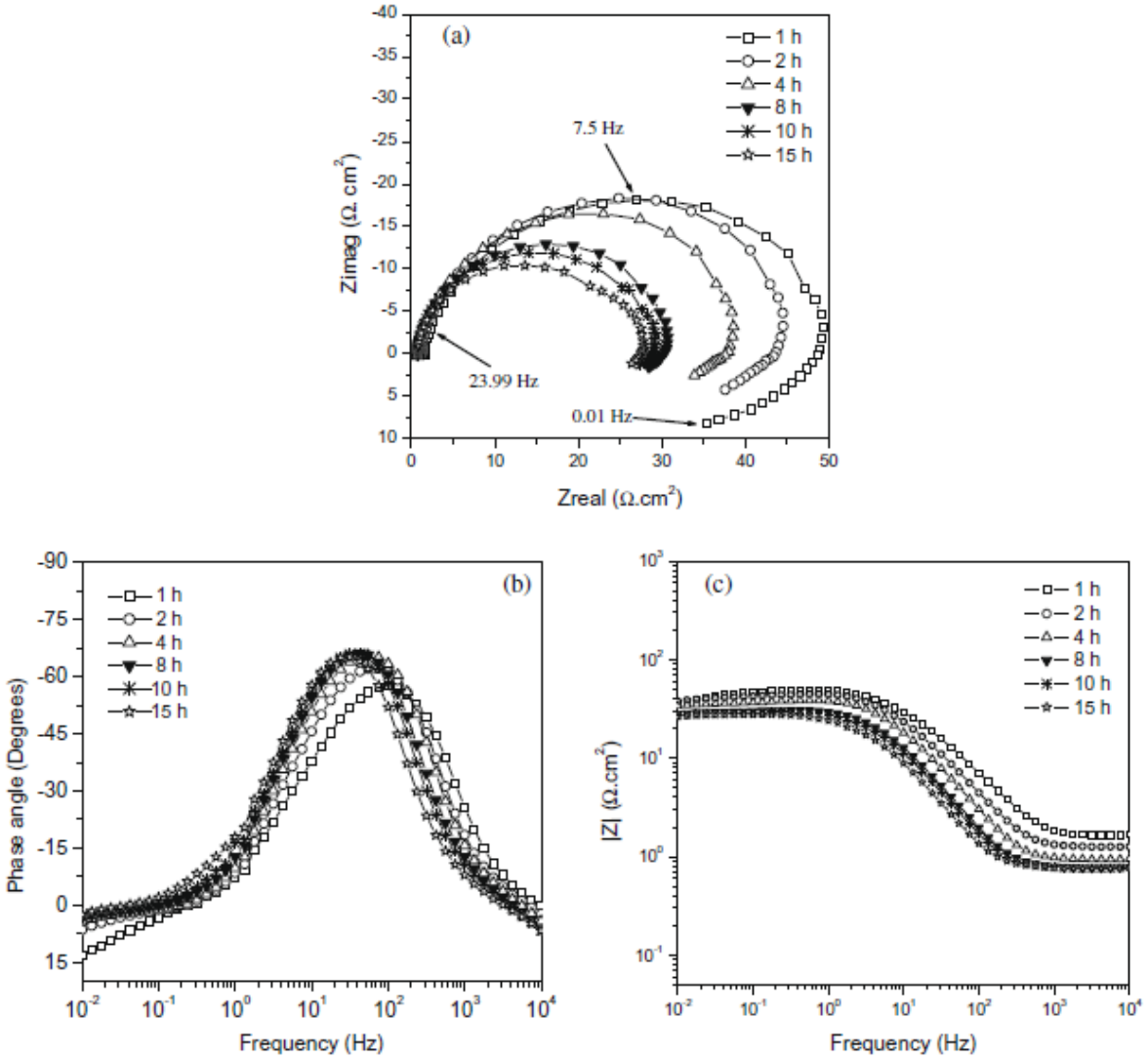


Figura 34 – diagrama de Nyquist (a), diagrama de Bode de ângulo de fases (b) e diagrama de Bode de módulo de impedância para aço C1018 em diferentes tempos de exposição em meio NaCl 3% saturado com CO_2. (FARELAS et al, 2010)

3.8. Adsorção e seus modelos

De acordo com a *International Union Pure Applied Chemistry* (IUPAC,1972), a adsorção é o enriquecimeno ou empobrecimento de um ou mais componentes de uma fase em uma interface.

O estudo de adsorção serve para estudar as interações provenientes de possíveis ligações químicas entre um composto e uma superfície (SOMORJAI,1994). As

substâncias adsorvidas chamam-se adsorbato e isso acontece sobre o adsorvente ou substrato.

O fenômeno de adsorção pode receber o nome de fisissorção ou adsorção física ou quimissorção ou adsorção química e isso dependerá do tipo de interação existente.

A fisissorção e a quimissorção distinguem-se uma da outra. A adsorção física não envolve transferência de elétrons, não alterando as espécies envolvidas, o que possibilita a reversibilidade do processo à mesma temperatura que ocorreu. Já na quimissorção, há a formação de uma ligação química entre adsorbato e adsorvente, gerando uma espécie química na superfície sólida. (ROUQUEROL, 1998; FIGUEIREDO 1992; MA, 2002)

Na quimissorção as moléculas fixam-se em sítios ativos específicos, já na fisissorção as moléculas tem a liberdade de se adsorverem por toda a superfície.

Em termos de energia envolvida na adsorção, a quimissorção apresenta energia envolvida da mesma ordem de grandeza daquela da reação química que envolve sua formação; já na fisissorção a quantidade de energia envolvida é relativamente baixa.

A fim de se entender melhor esse processo das camadas adsorvidas, foram desenvolvidas as isotermas de adsorção, que dentre outras coisas levam em consideração o grau de cobertura do substrato pela molécula adsorvida. As principais isotermas que são as de Langmuir, Frumkin, Temkin e Flory-Huggins.

O grau de cobertura irá representar a fração entre o número de sítios de adsorção utilizados pelo número de sítios de adsorção disponíveis.

3.8.1. Isoterma de adsorção de Langmuir

Representa uma quimissorção e baseia-se em algumas hipóteses (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999):

- Cada sítio poderá receber uma única espécie adsorvida;

- A máxima adsorção ocorre quando uma camada monomolecular ocupa ou recobre totalmente a superfície do adsorvente;

- A energia de adsorção é a mesma para todos os sítios da superfície, ou seja, não há interação entre moléculas ocupando sítios ativos vizinhos;

- As moléculas são adsorvidas e aderem na superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados, com adsorção tipo monocamada em superfície homogênea.

- No equilíbrio, as velocidades de adsorção e dessorção são iguais.

Baseando-se nessa última consideração se chega à dedução da equação final que representa essa isoterma, mostrada pela equação (8).

$$kC = \frac{\theta}{(1-\theta)}$$

$$\mathrm{k} = \frac{1}{\mathrm{C0}} exp \frac{-\Delta G}{\mathrm{RT}} \qquad (8)$$

k constante de equilíbrio do processo de adsorção;

C_0 é a concentração molar do solvente;

C é a concentração do inibidor;

Θ é o grau de cobertura da superfície;

ΔG é a energia livre de adsorção;

R é a constante universal dos gases (8,314 J $mol^{-1}K^{-1}$);

T é a temperatura absoluta.

A constante k, pode ser obtida através do coeficiente angular da reta obtida do gráfico (Θ/1 - Θ) x C.

3.8.2. Isoterma de adsorção de Frumkin

Essa isoterma é um melhoramento da isoterma de Langmuir e abrange a interação lateral entre as espécies adsorvidas e que a energia livre de adsorção é função linear do grau de cobertura da superfície (GUEDES,1996).

A equação que representa essa isoterma é:

$$kC = \frac{\theta}{(1-\theta)} \exp(-2a\theta) \qquad (9)$$

Onde, C é a concentração do inibidor;

Ɵ é o grau de cobertura da superfície;

k constante de equilíbrio do processo de adsorção;

a é o parâmetro de interação molecular lateral , representando forças de repulsão para *a* menor que zero ou forças de atração lateral entre as moléculas orgânicas adsorvidas para *a* maior que zero

O gráfico log (Ɵ/(1-Ɵ).C) versus Ɵ, deverá fornecer uma reta em que log k = coeficiente linear e a é a inclinação.

3.8.3. Isoterma de adsorção de Temkin

Temkin propôs essa isoterma supondo que a entalpia de adsorção e a energia livre de adsorção variavam linearmente com o grau de cobertura. O ajuste por essa isoterma sugere a formação de mais de uma camada adsorvida e a não disponibilidade dos sítios ativos já cobertos não é levada em consideração (GUEDES, 1996).

$$kC = \theta \exp(-\mathrm{a}\theta) \qquad (10)$$

Onde,

C é a concentração do inibidor;

Ɵ é o grau de cobertura da superfície;

k constante de equilíbrio do processo de adsorção;

a é o parâmetro de interação molecular, representando forças de repulsão para (a) menor que zero ou forças de atração lateral entre as moléculas orgânicas adsorvidas para (a) maior que zero

Linearizando a Equação 8, temos:

$$\log \frac{\theta}{C} = a\theta + \log k \qquad (11)$$

O coeficiente angular e linear do gráfico log(Ɵ/C) x Ɵ representam, respectivamente, as constantes a e log k.

3.8.4. Isoterma de adsorção de Flory-Huggins

Essa isoterma sugere que as espécies adsorvidas formam uma monocamada na interfase metal-solução, na qual, alguma(s) molécula(s) de água é (são) substituída (s) por uma molécula de adsorbato (GUEDES,1996).

A equação que representa essa isoterma é:

$$kC = (\frac{\theta}{x(1-\theta)^x}) \qquad (12)$$

Onde,

x é o número de moléculas de água substituídas por moléculas de adsorbato;

C é a concentração do inibidor;

k constante de equilíbrio do processo de adsorção;

Quando procedemos a linearização da Equação 11, chegamos a:

$$\log\left(\frac{\theta}{C}\right) = \log xk + xlog(1-\theta) \qquad (13)$$

O gráfico de log(Ɵ/C) x log(1- Ɵ), resulta numa reta onde a intercessão representa logxK e a inclinação é x.

A Tabela 8 sintetiza as equações reduzidas e os gráficos de cada um dos modelos de isotermas apresentados nesse tópico.

Tabela 8 – Isotermas de adsorção - equações reduzidas e gráficos

Isoterma	Equação reduzida	Gráfico
Langmuir	$kC = \frac{\theta}{(1-\theta)}$	$(\frac{\theta}{1-\theta})$ x C

Frumkin	$kC = \frac{\theta}{(1-\theta)}\exp(-2a\theta)$	$\log \frac{\theta}{[(1-\theta).C]}$ x θ
Temkin	$\log\frac{\theta}{C} = a\theta + \log k$	$\log\frac{\theta}{C}$ x θ
Flory-Huggins	$kC = (\frac{\theta}{x(1-\theta)^x})$	$\log\frac{\theta}{C}$ x $\log(1-\theta)$

4. MATERIAIS E METÓDOS

4.1. Materiais

Foi utilizado o aço carbono 1020, adquirido comercialmente, por ser de fácil obtenção, baixo custo e principalmente por ser o mais empregado na indústria.
Os estudos foram realizados à temperatura ambiente, numa solução de água do mar sintética, acidificada com HCl até pH 3, para simular o ambiente de perfuração de poços de petróleo, já que o pH natural da água do mar é básico mas que devido a liberação dos gases CO_2 e H_2S liberados durante a operação torna-se ácido. A água do mar sintética foi preparada de acordo com a norma ASTM D665 – 2006 e apresenta a seguinte composição: NaCl (24,54 g/L); $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (11,10 g/L); Na_2SO_4 (4,09 g/L); $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ (1,54 g/L); KCl (0,69 g/L); $NaHCO_3$ (0,2 g/L); KBr (0,1 g/L); H_3BO_3 (0,03 g/L); $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (0,04 g/L); NaF (0,003 g/L).

A imidazolina quaternária, composto comercial, foi dissolvida na solução aquosa com 5% álcool etílico com a ajuda de uma sonda ultrassônica Vibracel Sonics VCX 500 nas concentrações de 50, 100, 150, 200, 300 e 400 ppm.

O Professor Doutor Reinaldo Camino Bazito, do Departamento de Química Fundamental, do Instituto de Química, da Universidade de São Paulo foi o responsável pela síntese dos polímeros hiper-ramificados testados nesse estudo. São eles: poliglicerol hiper-ramificado (PGH), poliglicerol hiper-ramificado com modificação com dicloro fosfato (PGH-PO_4), poliglicerol hiper-ramificado modificado com grupo Tiol (PGH-TIOL), poliglicerol hiper-ramificado funcionalizado com grupo tiol mais inibidor de oxidação Ditiotritol (PGH-TIOL-DTT), poliglicerol hiper-ramificado funcionalizado com o grupo sulfonato de potássio (PGH-SO_3).

Para conferir maior solubilidade em água, o tetraetilenoglicol foi a molécula multifuncional usada como ponto de partida nas sínteses, e as modificações nas terminações tiveram como objetivo inserir grupos funcionais com reconhecidas características protetoras contra a corrosão como o grupo fosfato, tiol e sulfonato.

Os polímeros hiper-ramificados foram dissolvidos em água do mar sintética em concentrações que variaram de 100 a 1000 ppm dependendo do composto e de sua disponibilidade.

O inibidor contendo a função fosfinato foi dissolvido em água do mar sintética com auxílio de sonda ultrassônica, nas concentrações de 800 e de 2000 ppm e um estudo ao longo do tempo foi conduzido com esse composto.

A configuração dos ensaios eletroquímicos utilizou uma cela de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl/KCl sat, o de trabalho de aço carbono, com área exposta de 3,14 cm^2 e o contra eletrodo, uma folha de platina. As medições foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PAR modelo 273 e o software utilizado para a obtenção e tratamento de dados foi o software Power Suite.

4.2. Métodos

4.2.1. Tratamento superficial dos corpos de prova de aço

O tratamento superficial dos corpos de prova foi realizado com lixas d'água de carbeto de silício obedecendo a sequência de granas 120, 320, 400 e 600, seguido de lavagem com água destilada, álcool etílico e acetona nessa ordem e finalizado com secagem por fluxo de ar quente.

4.2.2. Monitoramento do potencial de circuito aberto

É o primeiro dos ensaios eletroquímicos realizados. Consiste na medição de potencial natural, sem aplicação de corrente da interfase em função do tempo em relação a um eletrodo de referência. O ensaio termina quando o potencial atinge valor estacionário.

A estabilização do potencial é função dos compostos testados. Para o sistema aço carbono imerso em água do mar sintética acidificada até pH 3 sem inibidor (branco),

poliglicerol hiper-ramificado e poligliceróis hiper-ramificados funcionalizados nas terminações, o potencial estacionário foi alcançado após 3600 segundos ou 1 hora do início do ensaio e para a imizadolina quaternária o tempo foi de 5h de imersão.

4.2.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Após o tempo de estabilização do potencial de circuito aberto, foram realizados ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), com o potenciostato PAR 273 provido de um analisador de frequências Solartron 1255B na faixa de frequência de 50 kHz a 5 mHz e perturbação de potencial de 10 mV rms em torno do potencial de corrosão e dez medidas por década de frequência.

A técnica de EIE permite avaliar os processos que ocorrem na interfase metal - solução eletrolítica. Sua sensibilidade permite caracterizar a formação de filmes adsorvidos sobre superfícies metálicas, fornecendo valores e tendências de comportamento da capacitância e resistência do filme protetor.

Diagramas de Nyquist e Bode são formas de apresentar os resultados obtidos com essa técnica.

4.2.4. Medida de resistência de polarização linear

É uma técnica não destrutiva, realizada após o ensaio de EIE. Permite a determinação da resistência de polarização linear, através de aplicação de uma sobretensão de ± 20 mV em torno do potencial de corrosão, com uma velocidade de varredura de 0,166 mV/s.

4.2.5. Curvas de polarização potenciodinâmica

Finaliza os ensaios eletroquímicos, pois sua realização se baseia na polarização do corpo de prova. A amostra de aço é polarizada nos dois sentidos com ±250 mV

contra o potencial de circuito aberto, nas regiões anódica e catódica, com uma velocidade de varredura de 1 mv/s.

4.2.6. Ensaios gravimétricos

A execução dos ensaios gravimétricos foi feita de acordo com a norma ASTM G31 , com tempo total de duração de 25 dias.

Os corpos de prova de prova de aço carbono possuíam formato retangular com área exposta de aproximadamente 12 cm^2 e, antes da imersão, passaram por tratamento superficial com lixas d'água de carbeto de silício obedecendo a sequência de granas 120, 320, 400 e 600, seguido de lavagem com água destilada, álcool etílico e acetona nessa ordem e finalizado com secagem por fluxo de ar quente.

Os ensaios foram realizados em triplicata em meio água do mar sintética pH 3 na ausências e presença de 200, 400 e 600 ppm de PGH e PGH-PO_4.

Após o término do ensaio os corpos de prova passaram por decapagem com solução de Clarke, contendo 20g de Sb_2O_3, 50g $SnCl_2$ e completada a 1000mL com HCl concentrado.

Cada corpo de prova foi pesado com sensibilidade de 0,00001g em balança Mettler Toledo AX e comparado com um corpo de prova padrão de aço inox 304, sendo posteriormente guardados em dessecador.

4.2.7. Métodos analíticos e de caracterização

Os métodos analíticos e de caracterização foram utilizados para caracterização da superfície dos corpos de prova dos corpos de prova de aço carbono após imersão em água do mar sintética pH 3 na presença e ausência de 400 ppm de PGH, PGH-PO_4 e imidazolina quaternária.

4.2.7.1. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EDS

Esses estudos foram realizados no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão no Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da USP, utilizando-se MEV da marca TESCAN modelo VEGA 3 provido de detector de energia dispersiva de raios X - EDS. Foram coletadas imagens de elétrons secundários e retroespalhados e análises químicas pontuais por EDS para a caracterização composicional das amostras, antes e após ensaio de corrosão.

5. RESULTADOS

Primeiramente serão apresentados e discutidos os resultados com os polímeros hiper-ramificados, partindo do poliglicerol hiper-ramificado (PGH) e passando pelas funcionalizações com grupo tiol (PGH-TIOL), dicloro fosfato (PGH-PO_4), sulfonato de potássio (PGH-SO_3) e tiol contendo inibidor de oxidação ditiotritol (PGH-TIOL-DTT).

Em seguida, será a vez dos ensaios com a imidazolina quaternária serem discutidos e, por fim, o estudo com inibidor contendo função fosfinato.

5.1. Estudo com o poliglicerol hiper-ramificado (PGH)

As discussões a seguir fazem parte dos resultados obtidos com o PGH, primeiro composto sintetizado pelo Prof. Bazito do IQUSP para testes como inibidor de corrosão.

5.1.1. Monitoramento do potencial de circuito aberto

Na Figura 35 tem-se as curvas de potencial de circuito aberto, Eoc com o tempo de imersão para diversas concentrações do PGH. O que se observa é a diminuição do potencial para valores menos nobres em todas as concentrações testadas, comportamento típico de inibidores catódicos que atuam nas reações catódicas polarizando-as (MUSTER, 2012; OGUZIE, 2010).

A maior concentração do PGH levou a valores mais positivos de Eoc em comparação com as menores concentrações usadas.

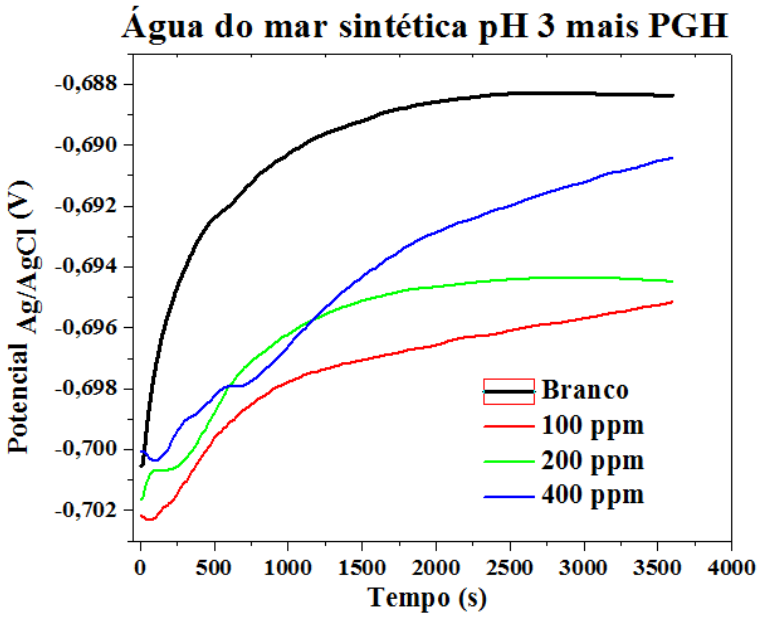
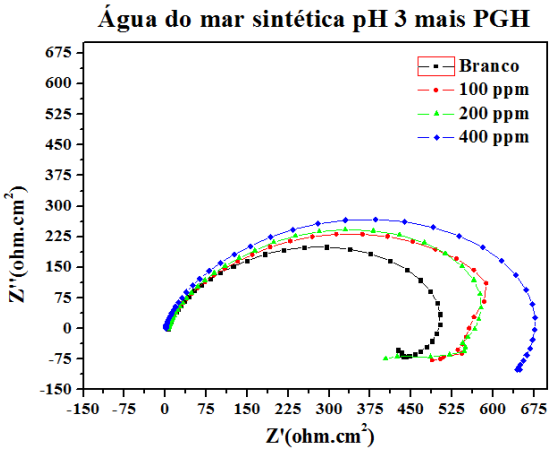


Figura 35 – Curvas de medida de potencial de circuito aberto para aço carbono imerso em água do mar sintética em pH 3 na presença de PGH em diferentes concentrações.

5.1.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIE

A Figura 36 apresenta os diagramas de Nyquist e Bode obtidos a partir das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono em meio de água do mar sintética acidificada em pH 3 na presença de PGH.



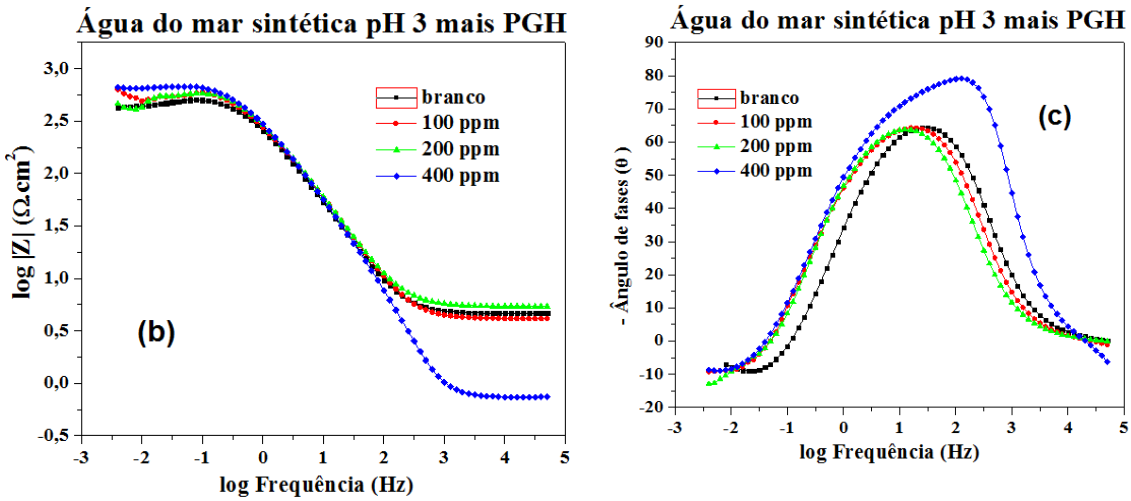


Figura 36 – Diagrama de EIE para aço carbono imerso em água do mar sintética na presença de poliglicerol hiper-ramificado em diferentes concentrações.. (a) Diagrama de Nyquist; (b) Diagrama de Bode - Módulo de impedância; (c) Diagrama de Bode - Ângulo de fase

Pelo diagrama de Nyquist, Figura 36a, tem-se os arcos de impedância achatados, característicos de estudos com inibidores de corrosão (SING, 2015) e sem mudança de formato após adição dos compostos, mostrando não haver alteração do mecanismo de dissolução do metal. É possível observar um aumento do arco de impedância em relação ao branco para as concentrações crescentes testadas, com a presença de um arco capacitivo em altas frequências proveniente da junção de dois arcos um relativo ao filme de inibidor adsorvido e outro das reações de transferência de carga, seguido de um arco indutivo em baixa frequência, que pode ser associado com um possível processo de relaxação obtido pela adsorção prévia de espécies como Cl_{ads}^- e H_{ads}^+ adsorvidos na superfície do metal (AMIN et al, 2010; AHAMAD; PRASAD; QURAISHI, 2010). Todavia, percebe-se que o aumento é pouco significativo, relacionando-se pouco com as concentrações e, em especial para 100 e 200 ppm cujos resultados são praticamente coincidentes.

Nos diagramas de Bode apresentados na Figura 36c, o ângulo de fase para o branco, 100 e 200 ppm é praticamente o mesmo, mas é possível observar que para a concentração de 400 ppm o ângulo de fase apresenta valores mais elevados numa larga faixa de frequência e há duas constantes de tempo, uma a alta frequência pela possível adsorção do composto orgânico e outra em frequência mais baixa relativa ao processos de troca de cargas na interface. A concentração de 400 ppm também

é a que melhor exibe efeito de inibição uma vez que apresenta maior valor de módulo de impedância em baixas frequências de acordo com a Figura 36b.

5.1.3. Medidas de resistência de polarização linear

Na Tabela 9 estão presentes os valores de resistência de polarização linear obtidos para as diferentes concentrações de PGH em meio água do mar sintética acidificada até pH 3.

Tabela 9: Valores de Rp obtidos para aço carbono imerso em água do mar sintética de pH 3 na presença de PGH em diferentes concentrações.

Concentração de inibidor (ppm)	Rp (Ohm/cm^2)	Eficiência de inibição da corrosão (%)
Branco	197	----------
100	444	55,7
200	420	53,0
400	562	65,0

Os valores da tabela 9 mostram que nas concentrações de 100 e 200 ppm o valor de Rp encontrado é praticamente o mesmo, parecendo não sofrer influência pela variação da concentração. Isso reforça o comportamento apresentado para essas duas concentrações no ensaio de EIE. Em 400 ppm a resistência de polarização foi ligeiramente maior seguindo, também, a tendência dos resultados de EIE. Mesmo assim, a eficiência encontrada para essa concentração só alcançou 65%, muito aquém do mínimo esperado para um inibidor efetivo que é de 80 %.

5.1.4. Curvas de polarização potenciodinâmica

Na Figura 37 estão plotadas as curvas obtidas dos ensaios de polarização potenciodinâmica. O potencial de corrosão para todas as concentrações do PGH estão bem próximos ao valor obtido para a solução sem inibidor, o branco, com leve aumento para a concentração de 200 e 400ppm, que conduz a potenciais ligeiramente mais nobres. Em nenhuma das concentrações houve diminuição significativa na densidade de corrente de corrosão, pelo contrário, na concentração de 200 ppm fica evidente o aumento da velocidade do processo corrosivo.

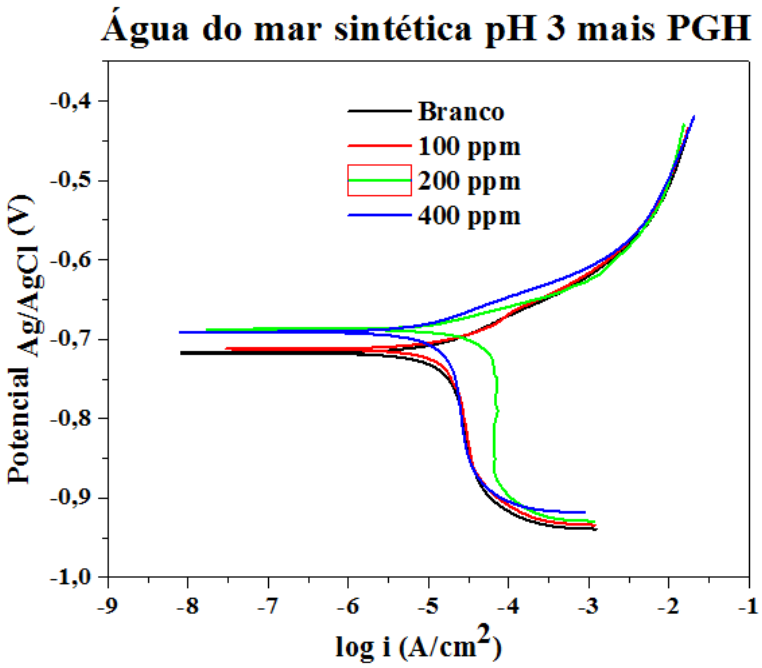


Figura 37 – Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono imerso em água do mar sintética acidificada até pH 3 na presença de PGH em diferentes concentrações.

5.1.5. Tratamento estatístico dos dados

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em triplicata e permitiram a análise estatística dos resultados alcançados. Para verificar a confiabilidade e reprodutibilidade dos ensaios, algumas considerações foram feitas.

A Figura 38 representa os Diagramas de Nyquist das triplicatas das diferentes concentrações testadas do poliglicerol hiper-ramificado. Esses resultados analisados deixam evidente que a variação entre ensaios de uma mesma concentração é considerável.

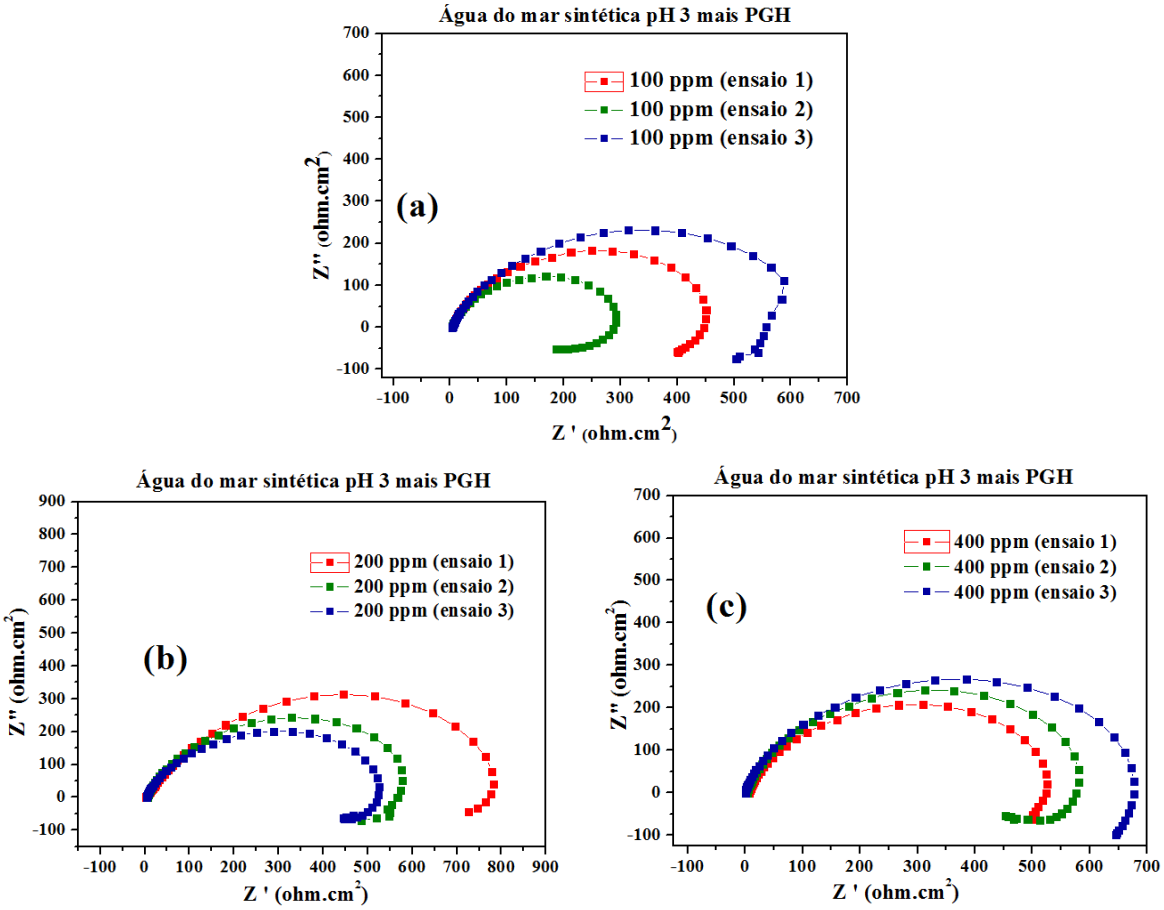


Figura 38 – Diagramas de Nyquist das triplicatas de diferentes concentrações do PGH em meio água do mar sintética acidificada em pH 3. (a) Triplicata de 100 ppm; (b) Triplicata de 200 ppm; (c) Triplicata de 400 ppm

A partir desses dados foi possível obter o valor de impedância para cada um dos resultados para uma dada concentração, tomando como base a mesma frequência para todos (30mHz). Tais valores encontram-se na Tabela 10, valores médios e os desvios padrão. Para as concentrações de 100, 200 e 400 ppm, a relação entre a média e o desvio padrão corresponde respectivamente a 35,5%, 23,3% e 13,2%. Apenas a concentração de 400 ppm apresentou um valor de desvio padrão abaixo de 15%, o que é considerado aceitável. Logo, podemos concluir que o conjunto de dados de 100 e 200 ppm não são reprodutíveis.

Tabela 10: Valor de impedância a 30Mhz, desvio padrão e média para as triplicatas dos ensaios de EIE para aço carbono em meio de água do mar sintética na presença de PGH em diferentes concentrações.

	Valor de Impedância a 30 mHz ($Ohm.cm^2$)		
	100 ppm	200 ppm	300 ppm
Ensaio 1	446	777	525
Ensaio 2	268	474	581
Ensaio 3	583	524	677
Média	446	574	581
Desvio Padrão	158	134	77

Para avaliar a existência de relação entre o aumento de concentração e o aumento do diâmetro do arco capacitivo, barras de erro nos Diagramas de Nyquist para a média de cada valor de impedância (para 3 ensaios) para cada concentração foram traçados, já que a barra de erro indica a incerteza dos valores.

A Figura 39, a Figura 40 e a Figura 41 mostram que independente da concentração escolhida, o tamanho da barra de erros engloba os valores das outras concentrações, ou seja, os valores da barra de erros de uma determinada concentração estão incluídos na barra de erro da outra concentração; dessa maneira não foi possível correlacionar o aumento da impedância com o aumento da concentração do inibidor. Os erros são menores para 400ppm de PGH. Nota-se que os erros ficam mais importantes nas baixas frequências, como era de se esperar.

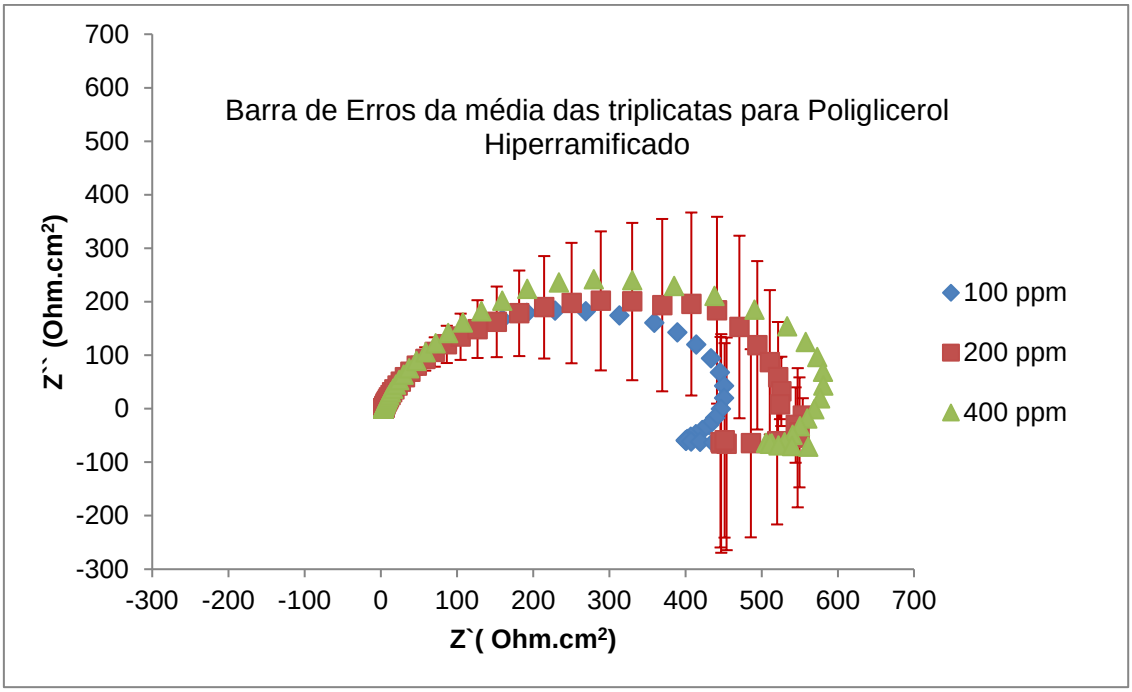


Figura 39 – Barra de erros para da média das triplicatas do ensaio de EIE para aço carbono em meio água do mar sintética pH 3 na presença de PGH, tendo como referência a concentração de 200 ppm.

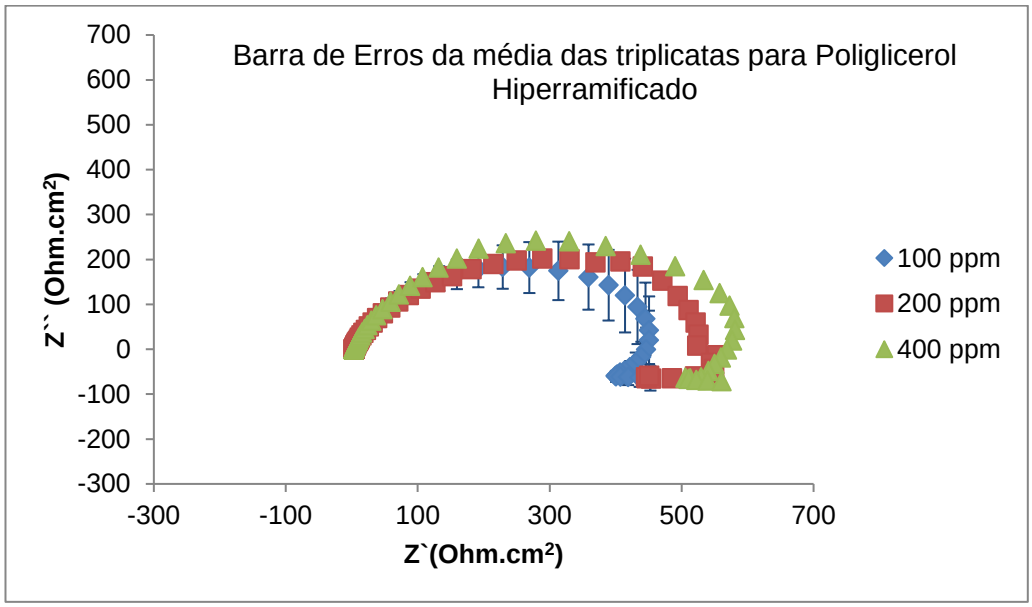


Figura 40 – Barra de erros para da média das triplicatas do ensaio de EIE para aço carbono em meio água do mar sintética pH 3 na presença de PGH, para as três concentrações tendo como referência a concentração de 100 ppm.

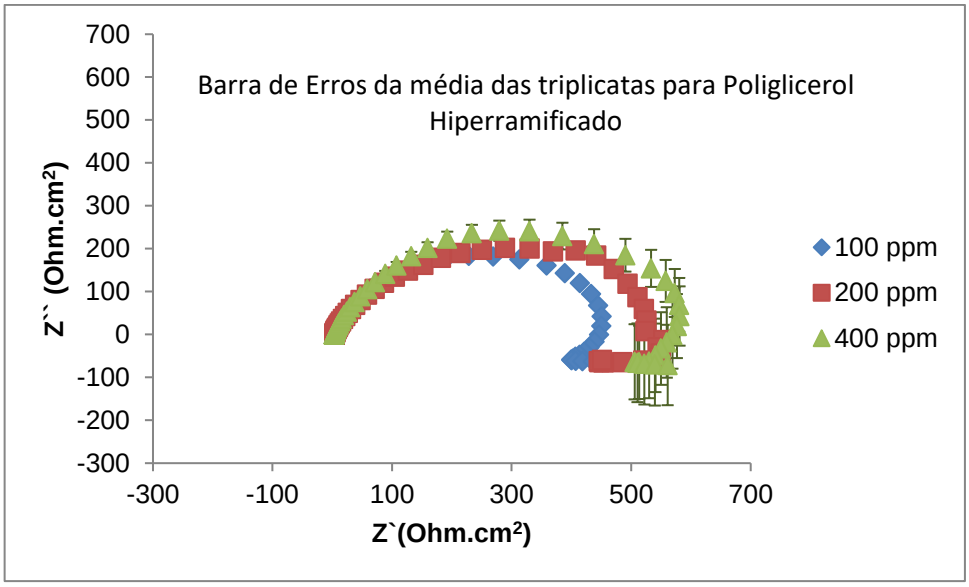
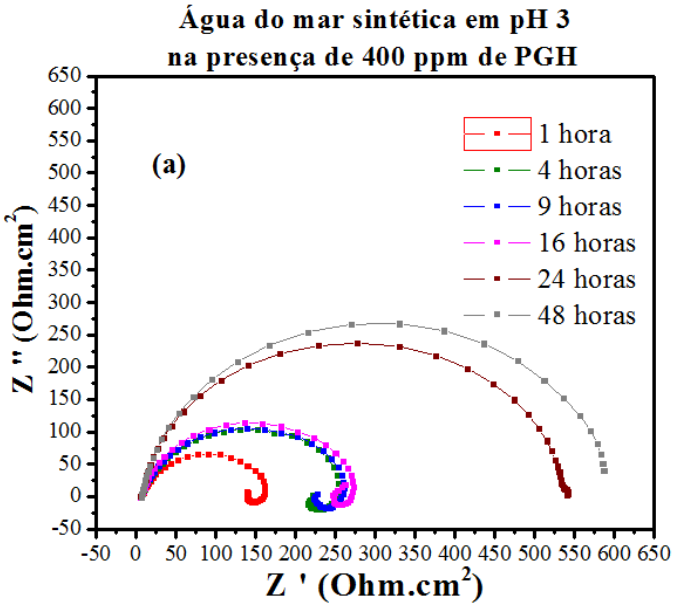


Figura 41 – Barra de erros para da média das triplicatas do ensaio de EIE para aço carbono em meio água do mar sintética pH 3 na presença de PGH, tendo como referência a concentração de 400 ppm.

5.1.6. Medidas de EIE ao longo do tempo com PGH

Foram conduzidos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica ao longo do tempo de imersão na presença do inibidor PGH. Os resultados são apresentados na Figura 42.



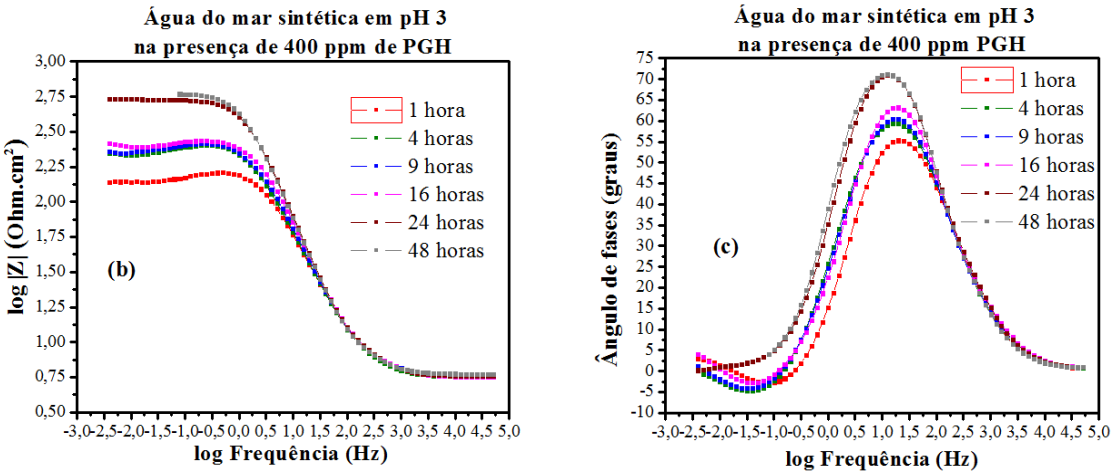


Figura 42 – Ensaio de impedância ao longo do tempo com o composto PGH em meio água do mar sintética acidificada em pH 3.

É possível observar na Figura 42a um aumento gradativo do arco de impedância ao longo do tempo, com destaque para 24 e 48 horas após o início do ensaio. Até o tempo 16 horas além do arco capacitivo em altas frequências, tem-se um arco indutivo em baixas frequências que desaparece para os tempos de 24 e 48 horas. A maior resistência ao processo de transferência de carga pode ser visualizada de maneira mais clara pelo módulo de impedância, Figura 42b, em baixas frequências que cresce continuamente com o passar das horas. Pelo ângulo de fases, Figura 42c, o aumento de seu valor, que está relacionado às melhores propriedades protetivas do filme e de sua espessura, segue a tendência de aumento com o passar do tempo. Esse aumento também pode ser devido à formação de produtos de corrosão na interface, diminuindo a velocidade das reações na interface.

5.1.7. Ensaios gravimétricos

Ao contrário do que se espera para compostos que atuam como inibidor de corrosão não foi obtido um decréscimo da taxa de corrosão ao longo do tempo na presença do PGH. Na verdade o aumento da concentração do composto, em princípio para atuar como inibidor ocasionou uma elevação dessa taxa, como pode ser visto na Figura 43.

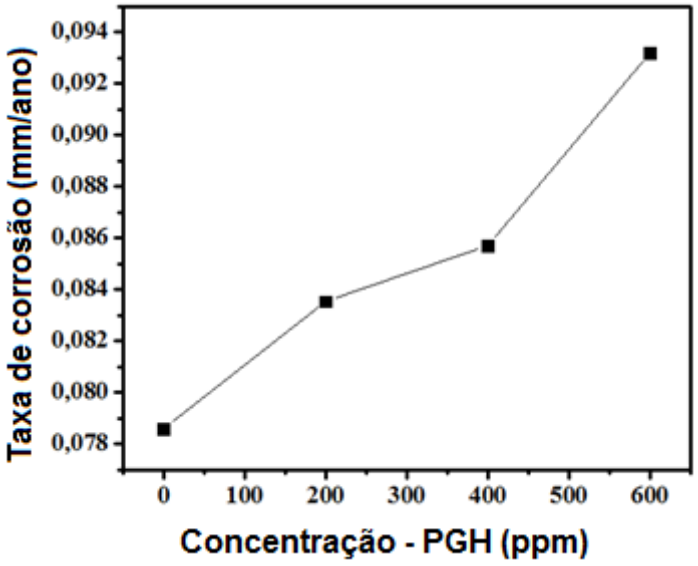


Figura 43 – Resultados da taxa de corrosão para o aço carbono em meio de água do mar sintética pH 3 na ausência e presença de diferentes concentrações do composto PGH durante 25 dias de imersão

Diante disso, a conclusão a que se chega é que o PGH não deve ser usado como inibidor de corrosão, pois ao invés de minimizar o ataque corrosivo ele incentiva esse processo e não responde de forma coerente com o aumento da concentração.

Tal resultado também mostra que o aumento do módulo de impedância observado em alguns momentos, possivelmente está associado ao depósito de produto de corrosão.

5.2. Estudo com o poliglicerol hiper-ramificado modificado com dicloro-fosfato – PGH–PO_4

Em vista dos resultados obtidos com o PGH pediu-se ao pessoal do IQUSP que o funcionalizasse com a terminação fosfato tentando obter melhores resultados do novo composto como inibidor de corrosão.

5.2.1. Monitoramento do potencial de circuito aberto

Na Figura 44 temos as curvas de potencial de circuito aberto com o tempo para diversas concentrações do PGH-PO_4. O que se observa é a elevação do potencial

de circuito aberto para potenciais mais nobres, em todas as concentrações testadas, comportamento típico apresentado por inibidores de corrosão anódicos (ALENTEJANO; AOKI, 2004; GHAREBA; OMANOVIC, 2011). Há relação clara entre concentração e potencial de circuito aberto, onde à medida que se aumenta a concentração há a diminuição desse potencial.

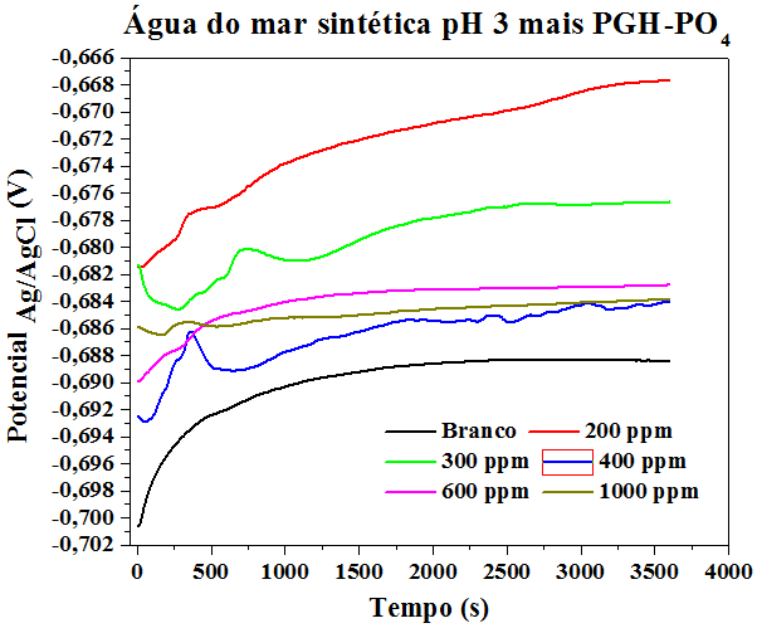


Figura 44 – Curvas de medida de potencial de circuito aberto para aço carbono imerso em água do mar sintética na presença de PGH-PO4 em diferentes concentrações.

5.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 45 apresenta os diagramas de Nyquist e Bode obtidos a partir das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono em meio água do mar sintética acidificada em pH 3 na presença de PGH-PO_4.

A exemplo do que aconteceu nos ensaios com o PGH, os arcos de impedância são achatados como os encontrados para inibidores de corrosão (SING;SING; QURAISHI, 2015) e com ausência de mudança de formato após adição dos compostos, ou seja, sem alteração do mecanismo de dissolução do metal.

Também de forma semelhante ao estudo realizado anteriormente, o arco de impedância em relação ao branco cresce para as concentrações testadas, com a

presença de um arco capacitivo achatado que envolve a sobreposição de arcos, um em altas frequências relacionado ao filme adsorvido e outro proveniente das reações de transferência de carga, seguido de um arco indutivo em baixa frequência, que pode ser associado com o processo de relaxação obtido pela adsorção de espécies como Cl_{ads}^{-} H_{ads}^{+} adsorvidos na superfície do metal (AMIN et al, 2010; AHAMAD; PRASAD; QURAISHI, 2010).

Contudo, esses aumentos em relação ao branco são pequenos, gerando uma eficiência máxima de aproximadamente 50% para a concentração de 600 ppm, e também, são praticamente o mesmo para concentrações diferentes, como acontece quando se compara as concentrações de 200 e 1000 ppm e as concentrações de 300 e 400 ppm. Tal constatação evidencia que o aumento das concentrações não exerce influência real sobre o aumento no diâmetro dos arcos capacitivos.

Pelo diagrama de Bode, Figura 45c, através do ângulo de fase é possível visualizar a existência de duas constantes de tempo presente em altas frequências, sendo uma delas em forma de pequeno ombro, quando na presença do PGH-PO_4. Pelo diagrama de Bode para módulo de impedância, Figura 45b, nota-se que a concentração de 600 ppm é a que melhor exibe efeito de inibição uma vez que apresenta maior valor de módulo de impedância em baixas frequências.

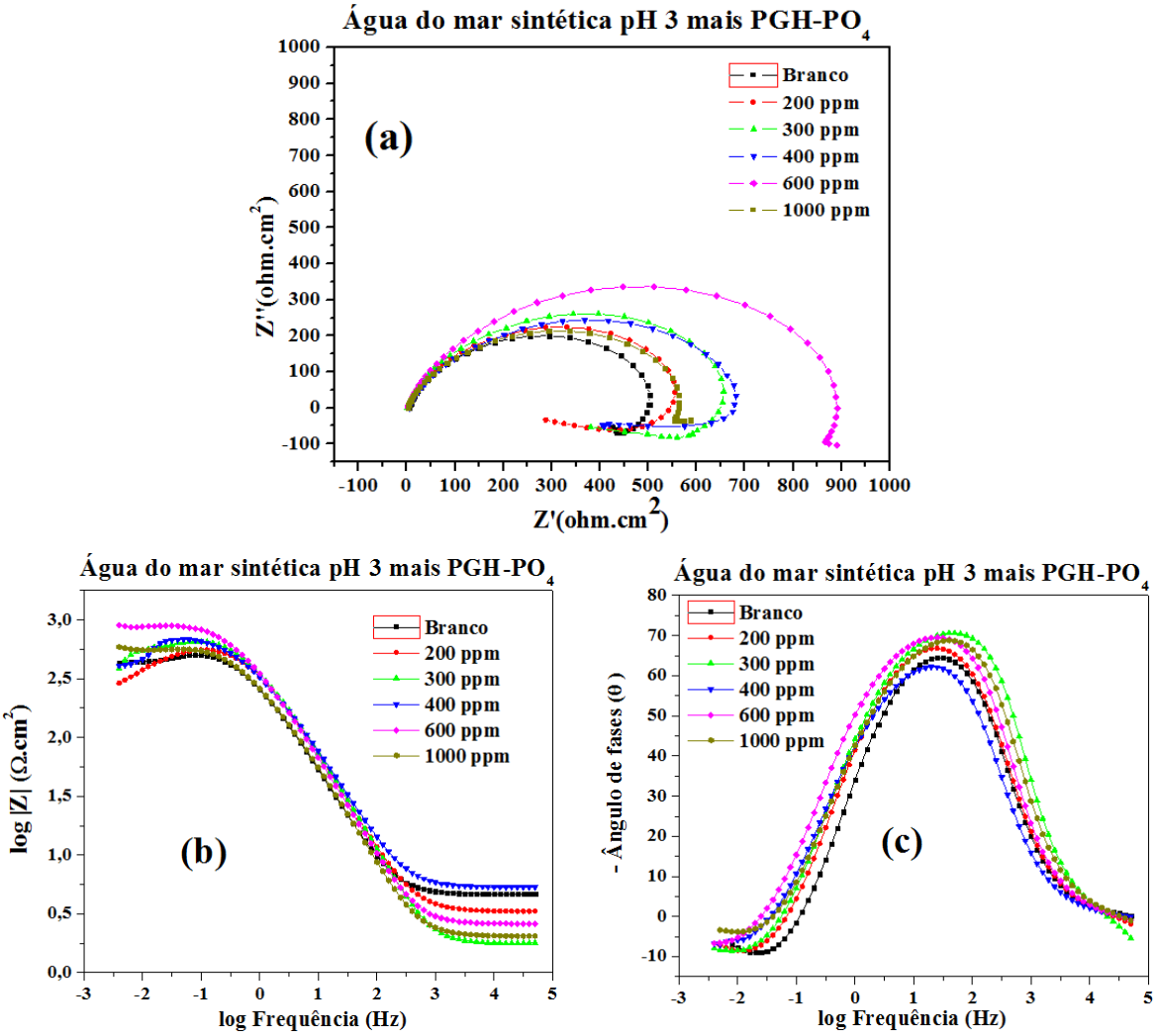


Figura 45 – Diagramas de EIE para aço carbono imerso em água do mar sintética na presença de PGH-PO_4. (a) Diagrama de Nyquist; (b) Diagrama de Bode - Módulo de impedância ; (c) Diagrama de Bode - Ângulo de fase

5.2.3. Medidas de resistência de polarização linear

Na Tabela 11 estão presentes os valores de resistência de polarização linear obtidos para as diferentes concentrações de PGH-PO_4 em meio de água do mar sintética acidificada até pH 3.

Tabela 11 – Medidas de Rp obtidos a partir das medidas de resistência de polarização linear para aço carbono imerso em água do mar sintética na presença de PGH-PO_4 em diferentes concentrações

Concentração do inibidor (ppm)	Rp (Ohm/cm^2)	Eficiência de inibição (%)
Branco	197	----------
200	342	42,4
300	332	40,7
400	344	42,7
600	836	76,4
1000	593	66,8

Os valores da Tabela 11 mostram que nas concentrações de 200, 300 e 400 ppm o valor de Rp encontrado praticamente permaneceu constante, parecendo não terem sido influenciados pela variação da concentração. Para valores de 600 e 1000 ppm a resistência de polarização obteve valores mais significativos em relação ao branco e, assim como aconteceu nos ensaios de EIE, a concentração de 600 ppm foi a que resultou em maiores valores de Rp ou módulo de impedância, podendo ser considerada concentração em que se obteve o melhor resultado.

5.2.4. Curvas de polarização potenciodinâmica

Na Figura 46 estão plotadas as curvas obtidas dos ensaios de polarização potenciodinâmica. O comportamento esperado para inibidores de corrosão nesse ensaio é que os mesmos abaixem os valores de densidade de corrente de corrosão em relação aos valores encontrados quando eles estão ausentes, uma vez que a densidade de corrente de corrosão expressa a velocidade com que a corrosão

acontece. Todavia, o que se observa para o PGH-PO_4 é que com a exceção da curva para 600 ppm, todas as outras concentrações causam um aumento da densidade de corrente de corrosão. Mesmo diminuindo a corrosão, a concentração de 600 ppm do PGH-PO_4 causa uma diminuição pouco significativa dessa taxa.

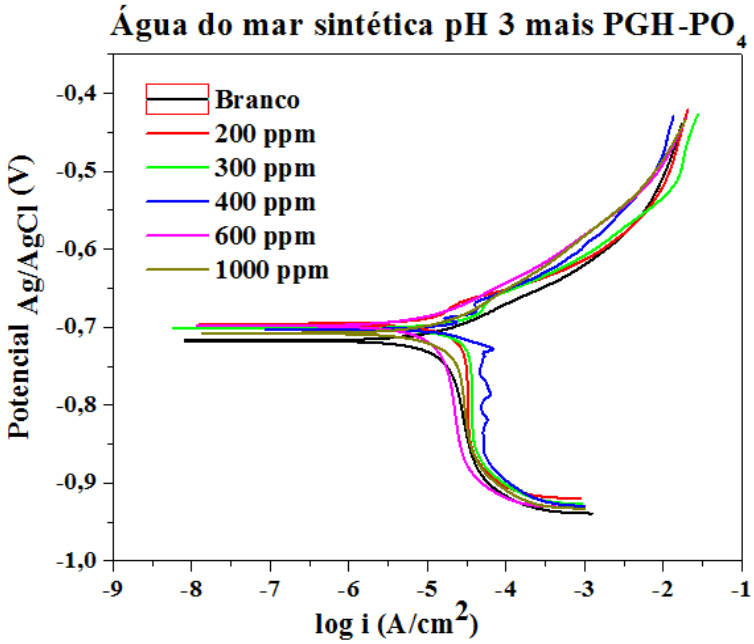


Figura 46 – Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono imerso em água do mar sintética em pH 3 na presença de PGH-PO_4 em diferentes concentrações.

Ao se analisar a ação do composto PGH-PO_4 por técnicas eletroquímicas não foi possível verificar sua ação como inibidor de corrosão eficiente. Esses resultados motivaram a realização de um tratamento estatístico dos ensaios para melhor compreender a razão do mau desempenho do inibidor testado.

5.2.5. Tratamento estatístico dos dados

A Figura 47 apresenta os ensaios em duplicata para as concentrações de 300 e 600 ppm para o PGH-PO_4 em meio de água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3. É possível observar uma grande variação entre os resultados para uma mesma concentração.

Fixando-se um valor de frequência e determinando o diâmetro do arco capacitivo, foi possível calcular o desvio padrão para os ensaios e analisar se são reprodutíveis, ou não. Os valores obtidos são exibidos na Tabela 12 e apontam diferenças consideráveis entre os valores do arco capacitivo e desvio padrão e não conferem boa reprodutibilidade ao ensaio. O desvio padrão representa mais de 50% de variação em torno da média e os resultados podem ser considerados como não reprodutíveis.

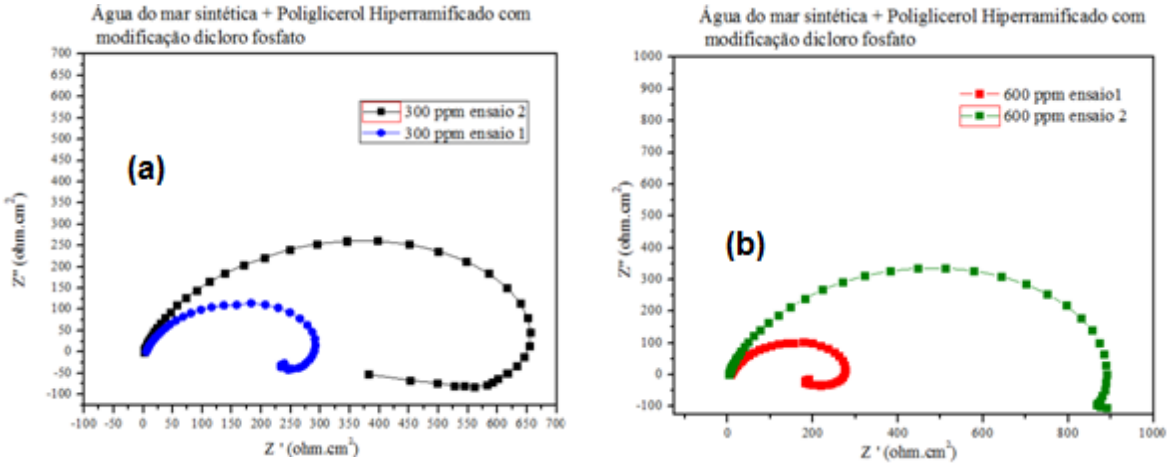


Figura 47 – Diagramas de Nyquist das duplicatas de diferentes concentrações do PGH-PO_4 em meio água do mar sintética acidificada em pH 3. (a) Duplicata para 300 ppm; (b) Duplicata para 600 ppm

Tabela 12 – Diâmetro do arco capacitivo dos ensaios de EIE e desvio padrão para as duplicatas de 300 e 600 ppm do PGH-PO_4

	Impedância a 30mHz	
	300 pmm	600 ppm
Ensaio 1	272	873
Ensaio 2	645	245
Média ± Desvio Padrão	459 ± 264	559 ± 445

A falta de reprodutibilidade dos ensaios pode relacionar-se a erros experimentais, falta de calibração de equipamentos, reagentes contaminados entre outros possíveis fatores e acabaram invalidando o estudo da molécula sintetizada como inibidor de corrosão para aço carbono em meio de água do mar sintética a pH 3.

5.2.6. Ensaios gravimétricos

O comportamento do composto PGH-PO_4 para o ensaio gravimétrico pode ser analisado na Figura 48. Durante os 25 dias de imersão não houve inibição considerável da corrosão, acontecendo inclusive aumento considerável dessa taxa para a concentração de 200 ppm e leve incremento para a concentração de 600 ppm. A concentração ótima encontrada foi de 400 ppm, todavia o que ocorreu foi uma ligeira melhora em relação a taxa de corrosão. Tendo em vista esses resultados, em conjunto com os resultados eletroquímicos, a conclusão a que se pode chegar é que o composto PGH-PO4 também não apresenta caráter inibidor.

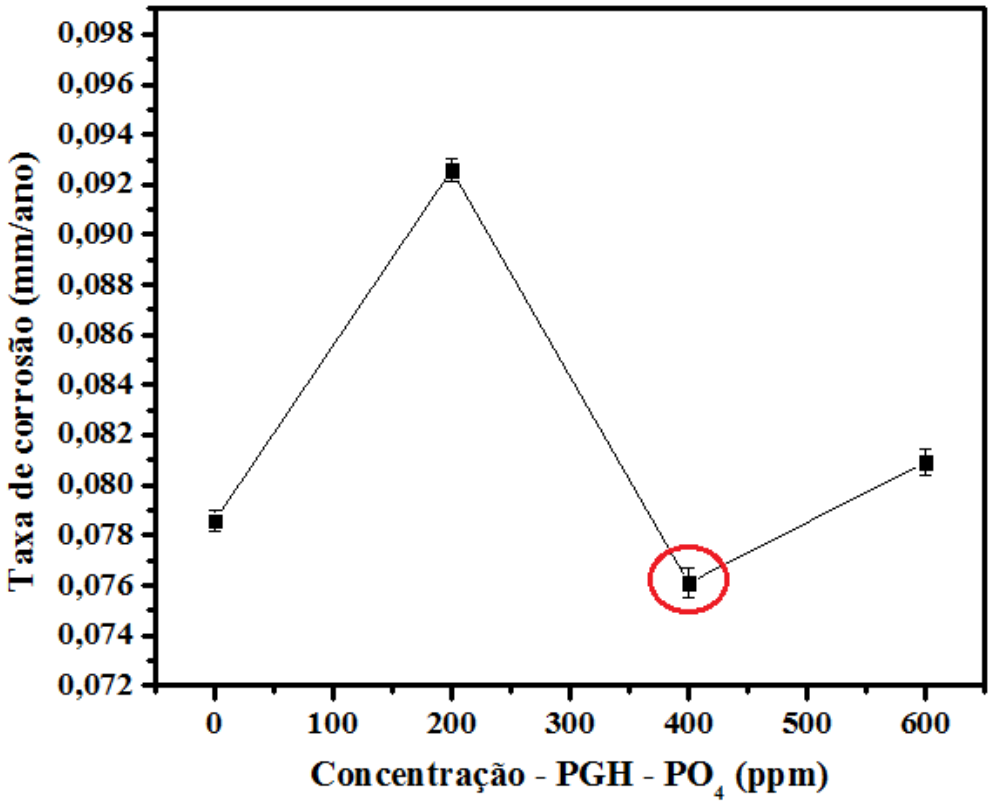


Figura 48 – Resultados da taxa de corrosão para o aço carbono em meio água do mar sintética pH=3 na ausência e presença de diferentes concentrações do composto PGH durante 25 dias de imersão.

5.3. Estudo com o poliglicerol hiper-ramificado funcionalizado com grupo tiol (PGH-TIOL)

O terceiro composto testado foi o Poliglicerol hiper-ramificado modificado com grupo tiol (PGH-TIOL).

5.3.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 49 apresenta os diagramas de Nyquist e Bode obtidos a partir das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono em meio água do mar sintética acidificada em pH 3 na presença de PGH-TIOL.

É possível visualizar na Figura 49a, que em todas as concentrações testadas do TEGP-SH o diâmetro do arco de impedância foi consideravelmente menor do que o branco do ensaio. No diagrama de Bode da Figura 49b, o maior módulo de impedância em baixa frequência é do branco da solução, sendo quase o dobro do valor das com concentrações de 100, 400 e 600 ppm do TEGP-SH.

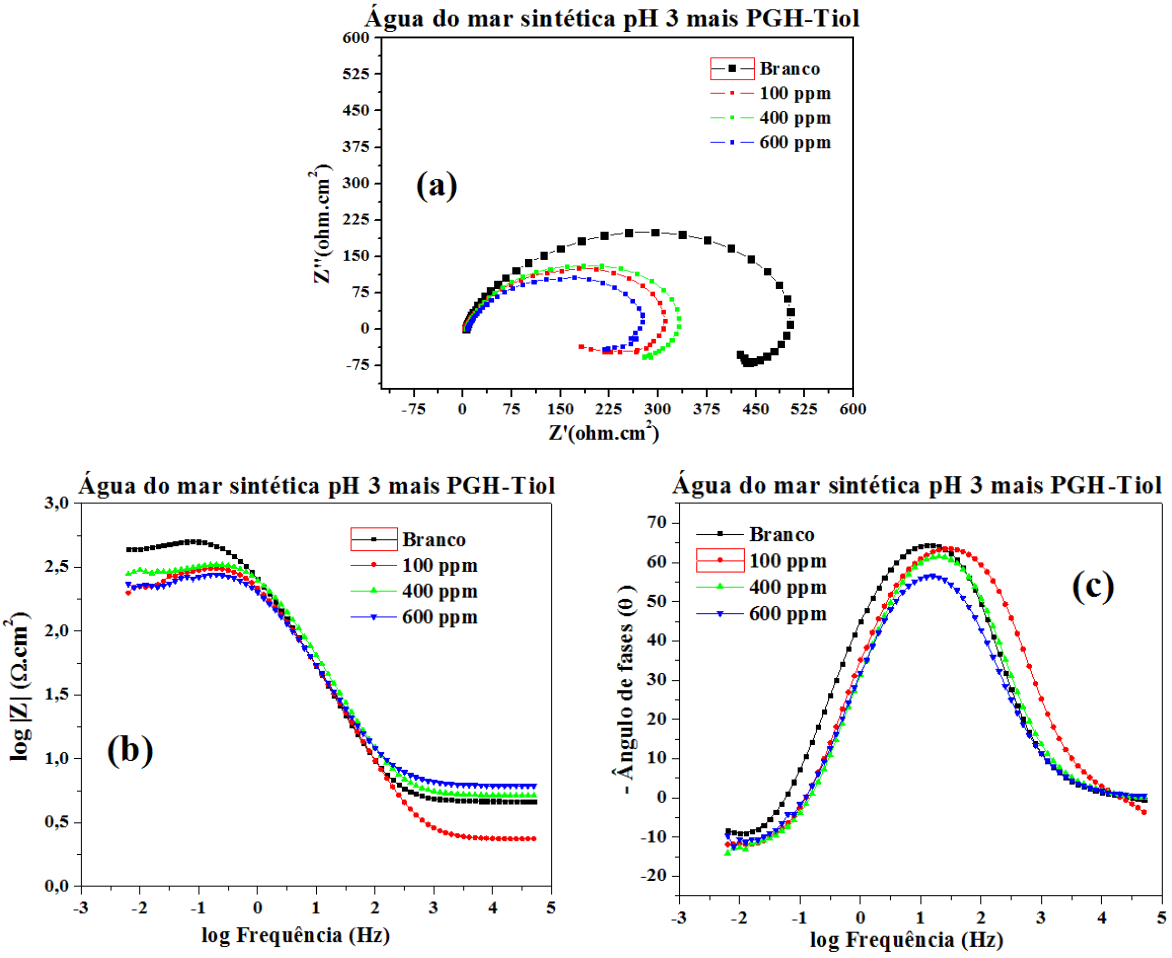


Figura 49 – Diagramas de EIE para aço carbono imerso em água do mar sintética pH 3 na presença de poliglicerol hiper-ramificado modificado com grupo tiol em diferentes concentrações. (a) Diagramas de Nyquist; (b) Diagramas de Bode - Módulo de impedância; (c) Diagramas de Bode Ângulo de fases.

Portanto, pode-se afirmar que a molécula de PGH-TIOL não funciona como inibidor de corrosão, mas sim como acelerador da corrosão para aço carbono.

5.3.2. Medidas de resistência de polarização linear

O comportamento observado nas medidas de EIE é confirmado nos ensaios de resistência de polarização linear. A Tabela 13 mostra que em todas as concentrações do PGH-TIOL o valor de Rp foi menor do que para o branco.

Tabela 13 – Valores de Rp para aço carbono imerso em água do mar sintética pH 3 na presença de PGH-TIOL em diferentes concentrações

Concentração do inibidor PGH-TIOL (ppm)	Rp (Ohm/cm^2)
Branco	500
100	307
400	329
600	270

5.3.3. Curvas de polarização potenciodinâmica

A Figura 50 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono imerso em água do mar sintética na presença de PGH-Tiol, onde é possível notar que a densidade de corrente de corrosão atingiu valores mais elevados em todas as concentrações testadas, ou seja, o polímero acelera o processo de corrosão, despolarizando principalmente o ramo catódico das curvas de polarização.

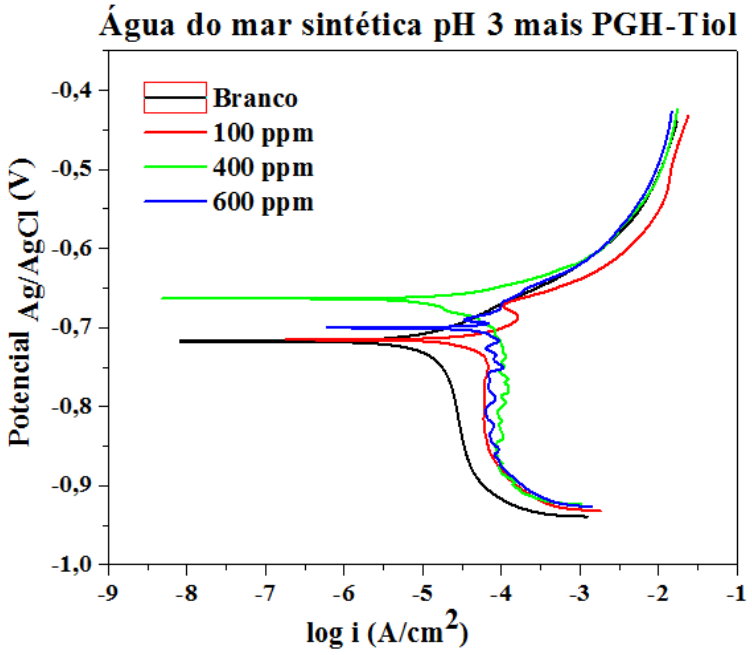


Figura 50 – Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono imerso em água do mar sintética na presença de PGH-Tiol em diferentes concentrações.

Os resultados das três técnicas eletroquímicas apresentaram a mesma tendência de comportamento para o PGH-TIOL. Em todos eles, o emprego desse composto facilita o processo corrosivo e não temos a função inibidora presente.

5.4. Estudo com o poliglicerol hiper-ramificado funcionalizado com grupo tiol mais a presença de DTT (PGH-TIOL-DTT)

A próxima amostra de poliglicerol hiper-ramificado recebida continha além do PGH-TIOL, o composto ditianodiol, formado da oxidação preferencial do dendrímero (que resultava em ligações cruzadas do tipo S-S) e também Ditiotritol (DTT), usado para evitar essa oxidação. Dessa maneira, os ensaios realizados compararam o efeito da amostra contendo esses três compostos e também um ensaio contendo apenas o DTT na quantidade presente no ensaio em que ele está junto com os outros compostos, para verificar qual a influência desse último nos resultados do PGH-TIOL-DTT.

5.4.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 51 apresenta os diagramas de EIE para o aço carbono em meio de água do mar sintética acidificada em pH 3 na presença da mistura de 180 ppm PGH-TIOL-DTT e também apenas com DTT.

É possível perceber pelo diagrama de Nyquist Figura 51a, que o DTT sozinho apresenta maior impedância que a concentração de 180 ppm do polímero sintetizado. Nos diagramas de Bode, Figura 51b e Figura 51c, a semelhança de comportamento entre o DTT e o polímero sintetizado é mais evidente, já que os valores de módulo de impedância e ângulo de fases estão praticamente sobrepostos um no outro.

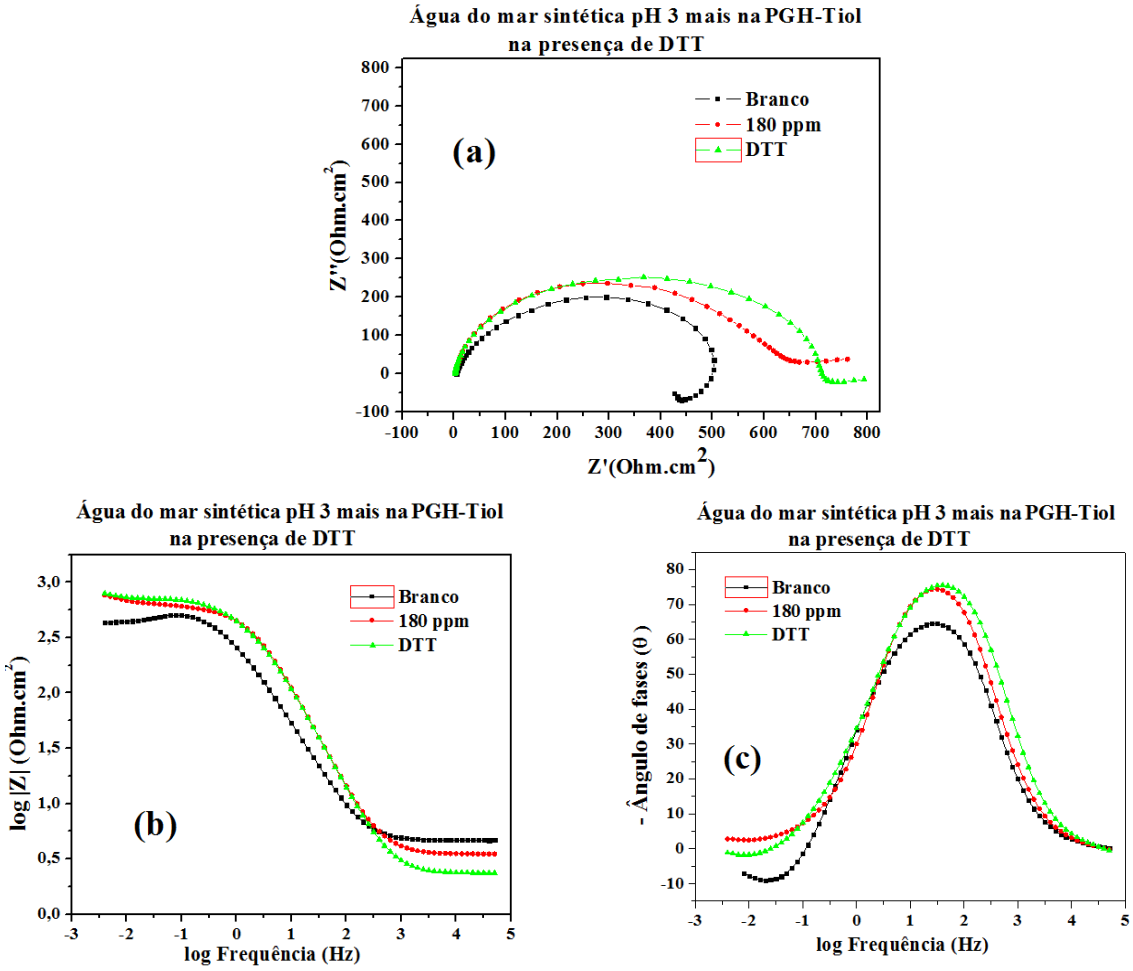


Figura 51 – Diagrama de EIE para aço carbono imerso em água do mar sintética pH 3 na presença de poliglicerol hiper-ramificado PGH-Tiol mais Ditiotreitol (DTT). (a) diagrama de Nyquist; (b) Módulo de impedância pelo diagrama de Bode; (c) Ângulo de fase pelo diagrama de Bode.

5.4.2. Medidas de resistência de polarização linear

A Tabela 14 apresenta os valores de resistência de polarização linear para o aço carbono imerso em água do mar sintética na presença de PGH-TIOL-DTT. O valor de resistência de polarização do composto DDT é maior do que o polímero sintetizado, seguindo a tendência encontrada no ensaio de EIE.

Assim, conclui-se que a mistura dos três compostos apresentou antagonismo e não sinergia, levando a resultados piores do que uma solução com apenas DDT.

Tabela 14 – Valores de Rp para aço carbono imerso em água do mar sintética pH 3 na presença de poliglicerol hiper-ramificado PGH-TIOL-DTT

Concentração (ppm)	Rp (Ohm/cm^2)
Branco	500
PGH-TIOL-DTT (180 ppm)	772
DDT (180 ppm)	908

5.4.3. Curvas de polarização potenciodinâmica

A Figura 52 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono imerso em água do mar sintética na presença de PGH-TIOL-DTT. Os potenciais de corrosão do polímero e do DTT são mais elevados do que o potencial de corrosão do branco. O efeito mais pronunciado e positivo aconteceu para o polímero ao contrário do apresentado nas técnicas de EIE e resistência de polarização linear, onde o DTT atuou de maneira mais eficiente comparado ao PGH-Tiol. Notar que a densidade de corrente de corrosão é praticamente a mesma para os dois compostos é também na ausência dos pretensos inibidores.

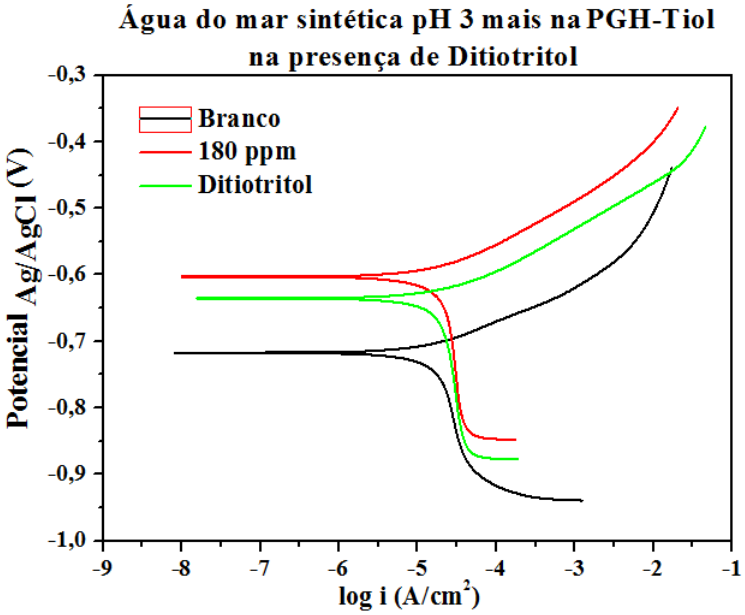


Figura 52 – Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono imerso em água do mar sintética na presença PGH-TIOL-DTT

O pequeno volume de amostra de polímero obtido não permitiu a realização de ensaios gravimétricos, mas a tendência observada pelo conjunto das técnicas eletroquímicas demonstra que o Ditiotreitol é que influencia fortemente os processos de inibição do composto final, não permitindo afirmar que o polímero possua alguma propriedade protetora.

5.5. Estudo com o poliglicerol hiper-ramificado funcionalizado com o grupo sulfonato

A funcionalização do poliglicerol hiper-ramificado com sulfonato, PGH-SO_3 foi o último dos poligliceróis testados. Devido à dificuldade em se sintetizar grandes volumes do polímero a análise dos resultados das três técnicas eletroquímicas para uma primeira concentração, definiu a não realização de novas sínteses. A concentração obtida com quantidade de amostra disponível foi de apenas 200 ppm.

5.5.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A Figura 53 apresenta os diagramas de EIE para o aço carbono em meio de água do mar sintética acidificada em pH 3 na presença de PGH-SO_3.

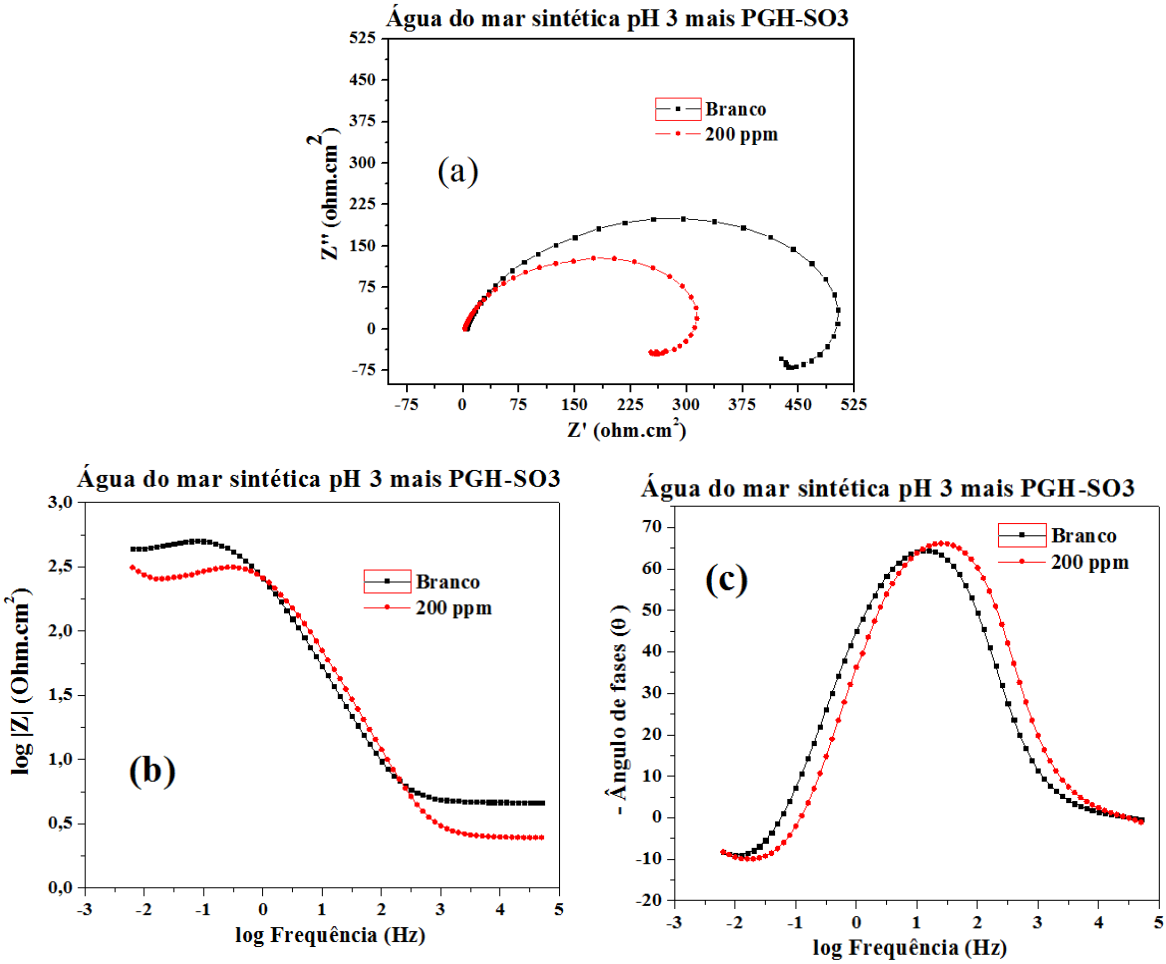


Figura 53 – Diagrama de EIE para aço carbono imerso em água do mar sintética pH 3 na presença de poliglicerol hiper-ramificado funcionalizado com sulfonato . (a) diagrama de Nyquist; (b) Diagrama de Bode - Módulo de impedância; (c) Diagrama de Bode - Ângulo de fase.

O diagrama de Nyquist da Figura 53a mostra que diâmetro do arco capacitivo do PGH-SO_3 é aproximadamente a metade do diâmetro do arco capacitivo do branco, mostrando ser um sistema bem menos resistivo e, portanto, menos protetor. Pelo diagrama de Bode de ângulo de fase da Figura 53c, observa-se que em altas frequências o ângulo de fase na presença do PGH-SO_3 é ligeiramente maior do que o do branco e que pela Figura 53b, o branco apresenta maior módulo de impedância do que com a concentração de 200 ppm do PGH-SO_3. Isso permite concluir que o composto na concentração testada não apresenta caráter inibidor de corrosão.

5.5.2. Medidas de resistência de polarização linear

A Tabela 15 apresenta os valores de resistência de polarização linear para o aço carbono imerso em água do mar sintética pH 3 na presença de PGH-SO_3. A tendência dos resultados do branco e com o PGH-SO_3 é a mesma dos resultados de EIE, ou seja, o PGH-SO_3, na concentração testada não atua como inibidor.

Tabela 15 – Valores de Rp para aço carbono imerso em água do mar sintética pH 3 na presença de PGH-SO_3

Concentração (ppm)	Rp (Ohm/cm^2)
Branco	500
200 ppm de PGH-SO_3	243

5.5.3. Curvas de polarização potenciodinâmica

A Figura 54 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono imerso em água do mar sintética na presença de PGH-SO_3. As curvas do branco e na presença do PGH-SO_3 estão quase sobrepostas uma sobre a outra, com o polímero apresentando uma densidade de corrente de corrosão ligeiramente maior.

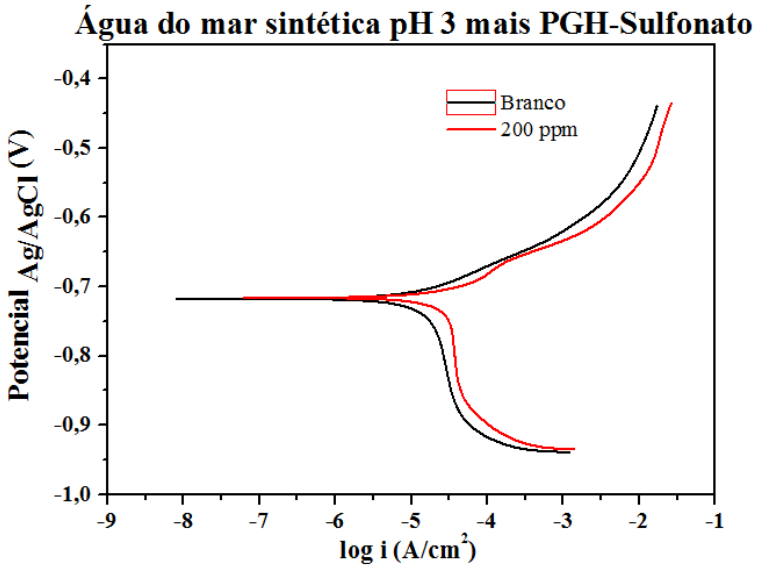


Figura 54 – Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono imerso em água do mar sintética pH 3 na presença de PGH –Sulfonato.

A análise do conjunto de dados dos ensaios eletroquímicos aponta para um comportamento não inibidor do PGH-SO_3 nas condições testadas.

5.6. Estudo com imidazolina quaternária

A imidazolina quaternária já é um composto consagrado como inibidor de corrosão na área de perfuração de poços de petróleo. GONÇALVES (2015) comparou o comportamento da imidazolina oleica e da imidazolina quaternária (**Figura 55**) em meio de NaCl 3,5% acidificado com HCl até pH 2, condições próximas ao meio utilizado neste trabalho. Nas próximas sessões serão apresentados os resultados de ensaios eletroquímicos utilizando a imidazolina quaternária em meio de água do mar sintética pH 3 para que se possa ter uma idéia do desempenho comparativo obtido para os dendrímeros testados. Além disso, será feito o ajuste dos dados às diferentes isotermas de adsorção para se compreender melhor os mecanismos de ação desse composto inibidor.

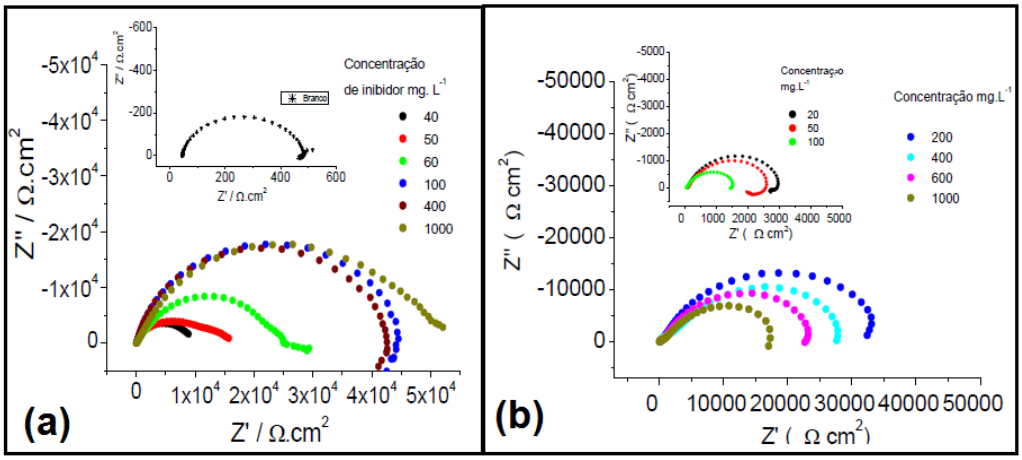


Figura 55 – Diagrama de Nyquist para aço carbono em meio NaCl 3,5%, pH = 2 , contendo inibidor em diversas concentrações (a) imidazolina oleica; (b) imidazolina quaternária (GONÇALVES, 2015).

Segundo GONÇALVES (2015), a imidazolina quaternária apresenta melhores resultados com o passar do tempo de imersão e determinou que para tempo de 5 horas de imersão, esse composto apresentava resultados melhores que apenas após uma hora de contato do metal com a solução contendo o inibidor, sendo capaz de alcançar eficiênca próxima a 99%. Assim, os ensaios eletroquímicos respeitarão essa condição. Ou seja, as medidas de EIE e Rp só eram realizadas após 5h de imersão dos corpos de prova na solução com e sem inibidor.

5.6.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica

No diagrama de Nyquist da Figura 56a, é possível observar de forma clara como o aumento da concentração de imidazolina resulta no aumento do diâmetro do arco capacitivo em relação ao branco. O resultado de resistência de polarização, que corresponde ao valor de impedância real em baixa frequência é maior para 400 ppm.

Em relação ao formato dos diagramas de impedância, temos a mudança do seu formato em relação ao ensaio em branco já que o arco indutivo em baixa frequência deixa de ocorrer na presença da imidazolina. Essa mudança indica que a presença da imidazolina altera o mecanismo de dissolução que ocorre na interface metálica (SING; SING; QURAISHI 2015).

Pelos diagramas de Bode da Figura 56c é possível observar a existência de duas constantes de tempo para concentrações acima de 50 ppm , uma a altas frequências que revela a existência do filme adsorvido da imidazoluna quaternária e outra a baixas frequências que revela a transferência de carga na interface metal/solução. O módulo de impedância em baixas frequências alcança valores duas ordens de grandeza maiores que o branco, evidenciando bem o comportamento do composto como inibidor de corrosão.

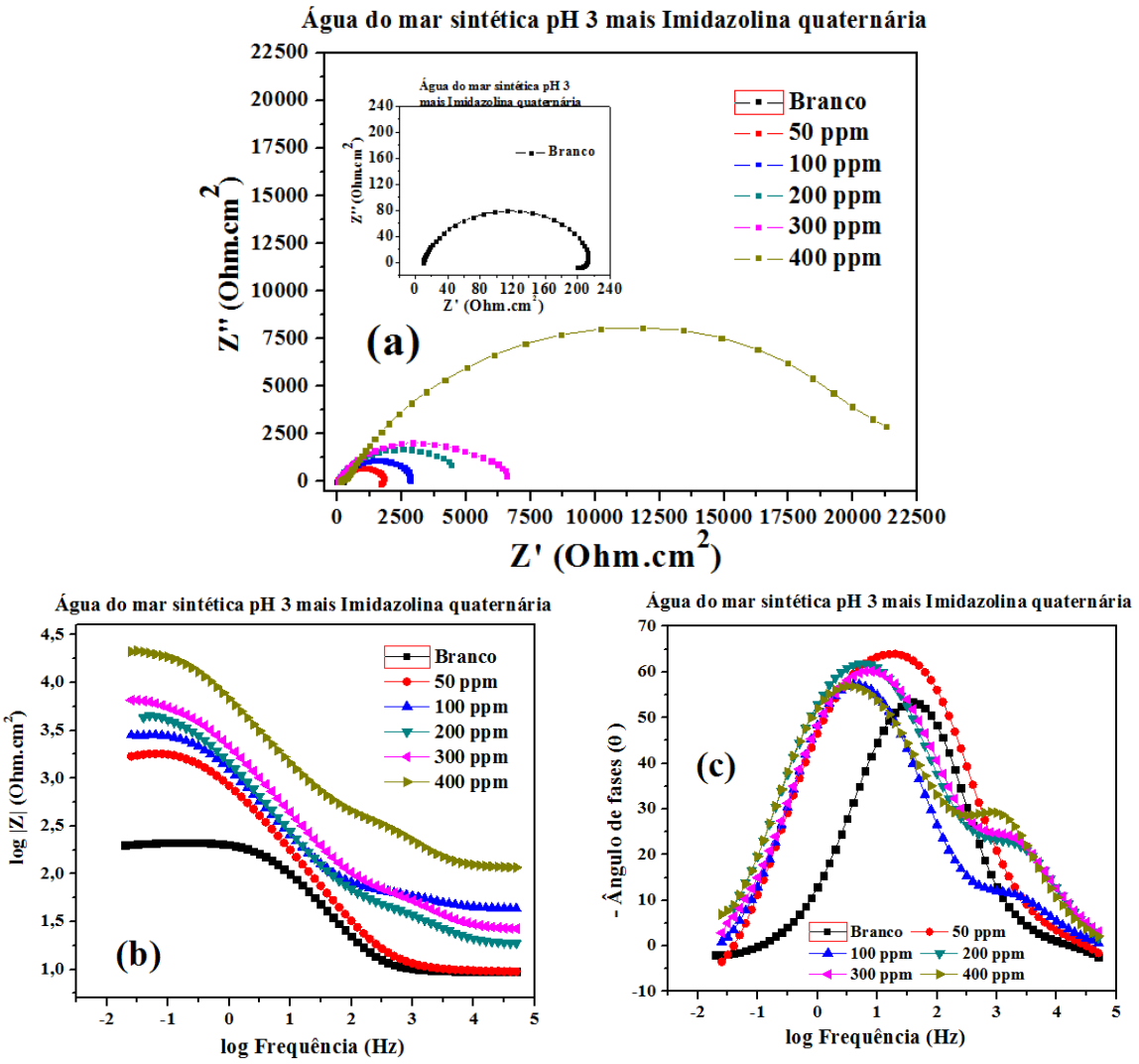


Figura 56 – Diagramas de EIE para aço carbono imerso em água do mar acidificada com HCl até pH 3 após 5 horas de imersão na presença de imidazolina quaternária em diferentes concentrações. (a) Diagrama de Nyquist; (b) Diagrama de Bode para módulo de impedância; (c) Diagrama de Bode para ângulo de fases.

5.6.2. Medidas de resistência de polarização linear

Na Tabela 16 são apresentados os dados de Rp, obtidos por medida de resistência de polarização linear, bem como a eficiência de inibição para cada concentração, para o aço carbono imerso por 5 horas em meio de água do mar sintética acidificada com HCl pH 3 na presença de imidazolina quaternária. Verifica-se um aumento gradual dos valores de Rp para concentrações crescentes do inibidor. Entre as concentrações de 50,100 e 200 ppm, os valores de Rp sofreram um incremento de quase 100% um em relação ao outro; contudo nas concentrações de 300 e 400 ppm, o aumento do valor de Rp em relação a concentração anterior não obedeceu essa sequência, indicando que o tempo de estabilização para concentrações mais elevadas são bem maiores por causa da demora na organização das moléculas sobre a superfície do metal. O inibidor mostrou elevada eficiência, sendo de 98,2% para 400ppm.

Tabela 16 – Valores de Rp para aço carbono imerso em água do mar sintética pH 3 na presença de imidazolina quaternária em diferentes concentrações.

Concentração do inibidor (ppm)	Rp (Ohm/cm^2)	Eficiência de inibição (%)
Branco	228	---------
50	1859	87,7
100	3608	93,7
200	7321	96,9
300	9029	97,5
400	12564	98,2

5.6.3. Curvas de polarização potenciodinâmica

Na Figura 57 apresentam-se as curvas de polarização para o aço carbono imerso por 5 horas em meio de água do mar sintética acidificada com HCl pH = 3 na presença de imidazolina quaternária. Para todas as concentrações testadas os

potenciais de corrosão atingem valores mais nobres do que o branco, apresentando também densidades de corrente anódica e catódica abaixo do valor do branco, mostrando proteção do metal quando da presença de imidazolina. As reações anódicas e catódicas foram igualmente polarizadas, podendo-se classificar o inibidor como sendo misto. Tais resultados estão em acordo com os encontrados por GONÇALVES (2015) e OKAFOR et al (2009).

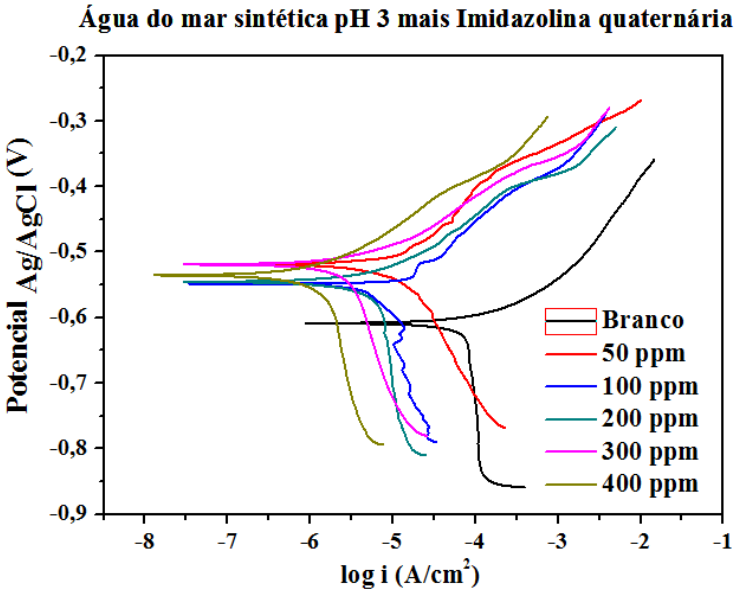


Figura 57 – Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono imerso em água do mar sintética pH 3 na presença de imidazolina quaternária em diferentes concentrações.

5.6.4. Isotermas de adsorção

A alta eficiência da imidazolina quaternária como inibidor de corrosão pode ser observada na Figura 58 que apresenta a relação entre o grau de cobertura da superfície metálica e a concentração de inibidor utilizada, através dos resultados obtidos pelo ensaio de resistência a polarização linear. É possível perceber que mesmo em pequenas quantidades a cobertura já atinge valores elevados próximos de 100%.

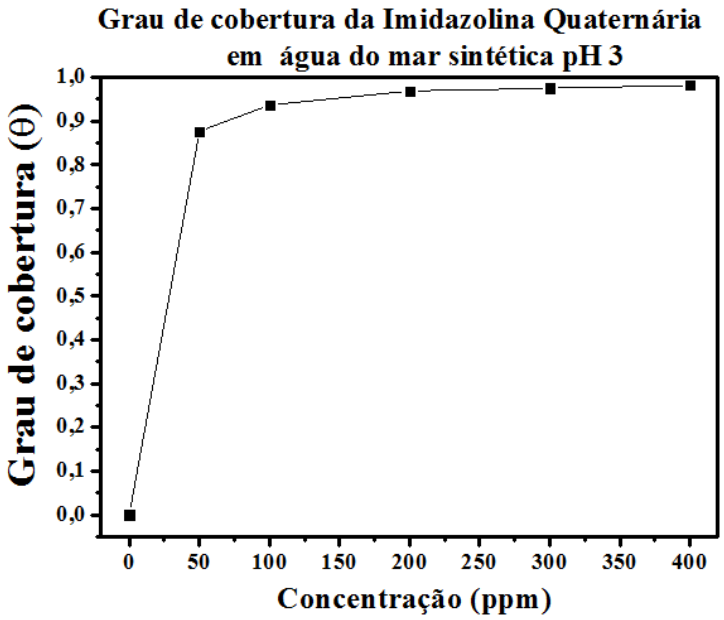


Figura 58 – Grau de cobertura vs concentração do inibidor Imidazolina quaternária em meio água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3.

O grau de cobertura para a molécula da imidazolina quaternária, no meio, foi melhor ajustado ao modelo de adsorção de Flory-Huggins, onde moléculas de água foram substituídas por moléculas de adsorbato.

A Figura 59, Figura 60, Figura 61 e Figura 62, apresentam o ajuste dos resultados obtidos do grau de proteção ou cobertura do inibidor imidazolina quaternária no aço carbono, em meio de água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3, às isotermas de adsorção de Langmuir, Temkin, Frumkin e Flory-Huggins, respectivamente.

Nas condições de trabalho, o filme adsorvido sobre o aço carbono obedece melhor à isoterma de adsorção de Flory-Huggins, pelo fato do coeficiente de determinação obtido para essa reta (R^2 = 0,993) ser o maior de todos os outros coeficientes de determinação encontrados para as outras isotermas de adsorção. Vale ressaltar o valor do fator x (x = 1) que corresponde ao número de moléculas de água deslocadas para a adsorção de uma molécula de imidazolina quaternária sobre a superfície do aço carbono. Isso revela que a molécula ao se adsorver sobre o aço, o faz de forma à molécula ficar perpendicular à superfície do metal, deslocando apenas uma única molécula de água antes adsorvida sobre o aço. Isso se conclui, por se tratar de molécula longa e de grande peso molecular.

O alto valor do coeficiente de determinação R^2 da reta para o modelo de Langmuir (R^2 = 0,988) e Temkin, (R^2 = 0,915), também permite afirmar que o filme adsorvido sobre o aço obedece a essas isotermas. A obediência à isoterma de Temkin sugere a formação de mais de uma camada adsorvida e seu coeficiente angular negativo (fator a<0) mostra que a interação lateral entre as moléculas adsorvidas da imidazolina quaternária sobre o aço carbono é de repulsão.

A isoterma de Frumkin apresentou o menor coeficiente de determinação (R^2 = 0,04) e não será considerada como obedecida.

A imidazolina como excelente inibidor de corrosão deve apresentar valores elevados (maiores que 10^3 mol/L^{-1}) (GUEDES, 1996; CHEN e ZHAO, 2012) para constante de equilíbrio de adsorção (k_{ads}). Todavia, com exceção do valor de k_{ads} encontrado pela isoterma de Temkin, em todas as outras isotermas esse valor é muito baixo.

Como justificativa para essa fato é preciso lembrar que a unidade de concentração tradicionalmente utilizada na determinação das isotermas de adsorção é mol/Le com base nessa unidade que altos valores são esperados. Por ser um composto comercial cuja massa molar não era conhecida, escolheu-se a concentração em mg/L no momento em que as isotermas foram levantadas. Essa diferença de unidades fez com que os valores do k_{ads} encontrados nas isotermas de Langmuir e Flory-Huggins fossem baixos, porém concordantes entre si. Já na isoterma de Temkin quando se aplica log (Ɵ/C) x Ɵ tem - se uma normalização de Ɵ em relação à unidade de concentração e o emprego da unidade ppm passa a não influir na ordem de grandeza do resultado de k_{ads} porque a sua unidade será a de $(mo/L)^{-1}$ o que faz com o mesmo atinja altos valores, da ordem de 10^5, que se espera de um inibidor eficiente e que apresenta quimissorção.

Uma vez estimatida a massa molar da imidazolina quaternária, verificou-se que os k_{ads} para todas as isotermas atingiu os altos valores esperados da ordem de 10^4 $(mol/L)^{-1}$ ou superiores.

A Tabela 17 apresenta os valores de k_{ads} e dos fatores de interação **a** e **x** para as diferentes isotermas testadas, para a imidazolina quaternária, sobre o aço carbono, em meio água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3. Os valores de k_{ads} tanto pela isoterma de Langmuir como pela isoterma de Flory-Huggins são

comparáveis e de mesma ordem de grandeza. Vale destacar que na primeira coluna a unidade do k_{ads} sempre será mol/L, sendo usado nessa tabela como mg/L apenas para demonstrar a correção nos valores efetuadas.

Tabela 17 – Valores do k_{ads} e dos fatores de interação a e x para as diferentes isotermas testadas, para o inibidor imidazolina quaternária sobre o aço carbono em meio água do mar sintética pH 3

Isoterma	**k_{ads} $(mg/L)^{-1}$**	**k_{ads} $(mol/L)^{-1}$**	**ΔG adsorção (kJ/mol)**	**Fator a**	**Parâmetro da reta que leva à k_{ads}**	**Coeficiente de determinação R^2**	**Nº de moléculas de água substituída (x)**
Langmuir	0,1305	$9,3 \times 10^4$	- 37,5	———	k_{ads} = coef angular reta	0,988	———
Frumkin	———	———	———	———	———	0,04	———
Temkin	---	$1,11 \times 10^5$	- 70,6	-7,68	log k_{ads} = coef linear da reta	0,915	———
Flory-Huggins	0,1575	$1,1 \times 10^5$	- 37,8	———	log$x k_{ads}$ = coef. linear da reta sendo x=1	0,993	1

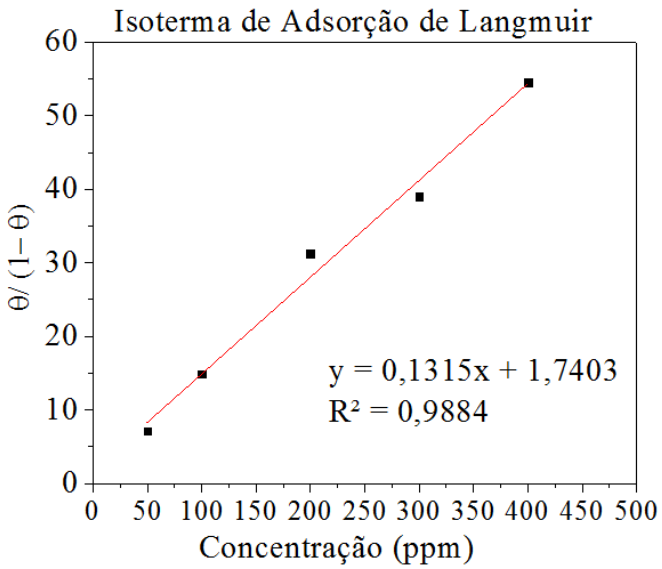


Figura 59 – Ajuste dos resultados obtidos do grau de proteção do inibidor imidazolina quaternária ao aço carbono, em meio água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3, à isoterma de Langmuir.

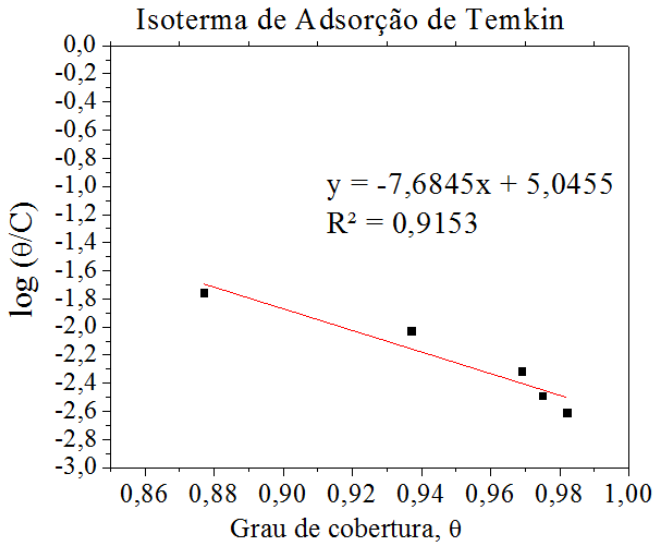


Figura 60 – Ajuste dos resultados obtidos do grau de proteção do inibidor imidazolina quaternária ao aço carbono, em meio água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3, à isoterma de Temkin.

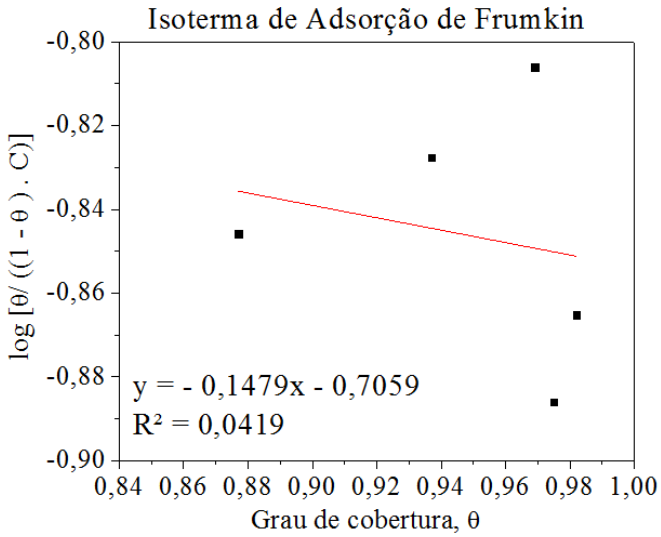


Figura 61 – Ajuste dos resultados obtidos do grau de proteção do inibidor imidazolina quaternária ao aço carbono, em meio água do mar sintética pH 3, à isoterma de Frumkin.

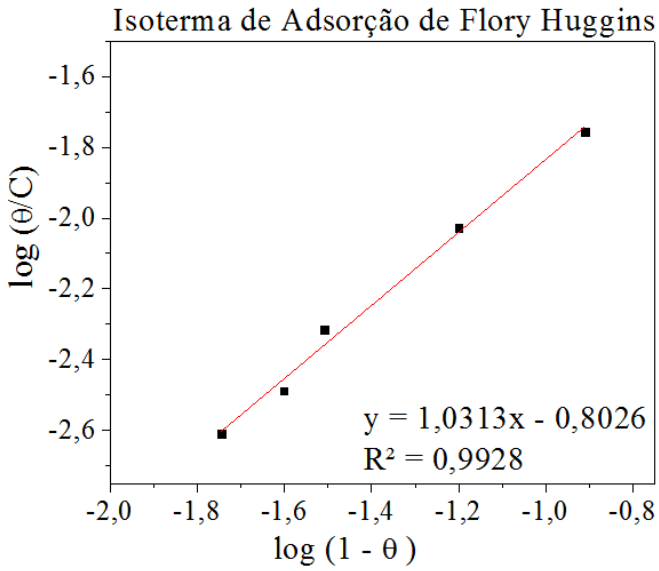


Figura 62 – Ajuste dos resultados obtidos do grau de proteção do inibidor imidazolina quaternária ao aço carbono, em meio água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3, à isoterma de Flory-Huggins.

Outra forma de se precaver de erros de análise sobre a qualidade ou do não de um inibidor causado pelos baixos valores de k_{ads} devido ao uso da unidade de concentração ppm, faz se através do emprego da concentração da água (1000000 mg/L), na expressão para cálculoda energia livre de adsorção, indicada na equação (14):

$$\Delta G^{\circ}{}_{ads} = -RT\ln(C_{H_2O}K) \quad (14)$$

Na Tabela 18 é possível observar pelos dados da terceira coluna que ao multiplicar-se a concentração da água em mg/L pelos valores de k_{ads} obtidos para concentrações em ppm (segunda coluna) , os produtos gerados encontram-se acima da ordem de 10^4 , ou seja, estão acima dos valores esperados para um inibidor consagrado como a imidazolina (CHEN;ZHAO, 2012) (JEVREMOVIC;MISKOVIC-STANKOVIC; SINGER, 2013) (OKAFOR et al, 2010). Essa ferramenta matemática faz com que o emprego da unidade ppm para concentrações de inibidores não seja mais um problema na hora da análise da eficiência de inibição.

Ainda na Tabela 18 de maneira análoga à terceira coluna, mas agora para concentrações e constantes de adsorção em relação a número de mols de água, os valores da sexta coluna apresentam ordem de grandeza semelhante aos da terceira, o que mostra que a estimativa da massa molar mesmo não sendo precisa gerou resultados próximos aos reais.

Por fim, os valores da energia livre de adsorção, que podem ser vistos na quarta e sétima coluna da Tabela 18, também são semelhantes para as concentrações do inibidor em ppm ou mol.L^{-1}, utilizadas respectivamente em cada coluna. Em ambas a unidade da energia livre de adsorção será kJ/mol.

Tais análise mostram-se importante pois servem para mostrar que em casos onde a determinação da massa molar de um composto não é possível, a escolha da unidade ppm pode ser feita sem maiores ressalvas.

Tabela 18 – Ajuste de dados de adsorção pelo uso da concentração da água em mg/L como fator de ajuste de análise dimensional

Isoterma	**k_{ads} $(mg/L)^{-1}$**	**k_{ads} x $C_{água(massa)}$**	**ΔG adsorção (kJ/mol)**	**k_{ads} $(mol/L)^{-1}$**	**k_{ads} x $C_{água(mol)}$**	**ΔG adsorção (kJ/mol)**
Langmuir	0,1305	$1,31 \times 10^5$	- 29,2	$9,3 \times 10^4$	$5,16 \times 10^6$	- 37,5
Temkin			-63,0	$1,11 \times 10^5$		
Flory-Huggins	0,1575	$1,58 \times 10^5$	-29,6	$1,1 \times 10^5$	$6,10 \times 10^5$	- 37,8

5.7. Inibidor contendo função fosfinato

Para o composto contendo a função fosfinato foi conduzido um estudo de espectroscopia de impedância eletroquímica ao longo do tempo para as concentrações de 800 ppm e 2000 ppm no mesmo meio empregado nos outros ensaios, água do mar sintética acidificada até pH 3.

5.7.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica

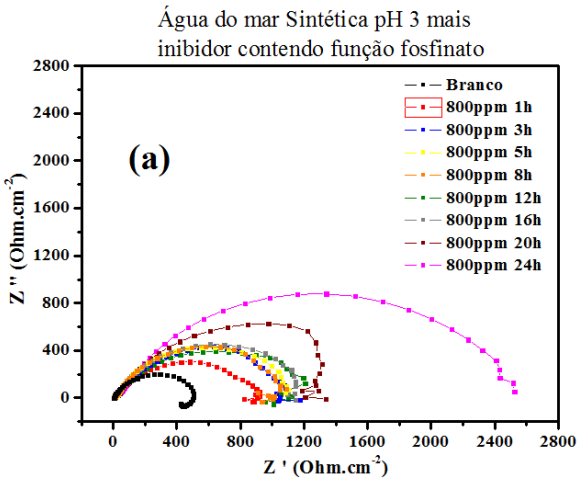
A primeira concentração testada foi a de 800 ppm. Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica do composto contendo função fosfinato estão apresentados na Figura 63.

Após 1 hora de imersão é possível observar que o diâmetro do arco de impedância (Figura 63a) é maior do que o branco da solução. Com o passar das horas o diâmetro segue a tendência crescente, todavia entre 3 e 16 horas de imersão, esse crescimento não varia muito. Um salto maior é obtido após 20 horas e um salto significativo é obtido após 24 horas.

O aspecto achatado dos arcos encontrados é semelhante aos esperados em estudos com inibidores de corrosão (SING; SINGH, QURAISHI, 2015). Após 20 horas de ensaios, o arco indutivo em baixa frequência associado provavelmente ao processo de relaxação obtido pela adsorção de espécies como Cl_{ads}^{-} H_{ads}^{+} adsorvidos na superfície do metal (AMIN et al, 2010; AHAMAD; PRASAD; QURAISHI, 2010), desaparece e indica mudança de comportamento do mecanismo de dissolução influenciado pelo inibidor.

É possível perceber claramente pelo diagrama de Bode da Figura 63c a presença de duas constantes de tempo, uma em alta frequência associada à adsorção do inibidor e outra em baixa frequência relacionada ao processo de transferência de carga na interface metal/solução.

Com os resultados com 800 ppm sendo relativamente satisfatórios só após 24 horas de ensaio, optou-se em aumentar a concentração do composto para 2000 ppm, para verificar se o aumento de concentração ocasionaria um ganho proporcional em resistência. Esses resultados estão apresentados na Figura 64.



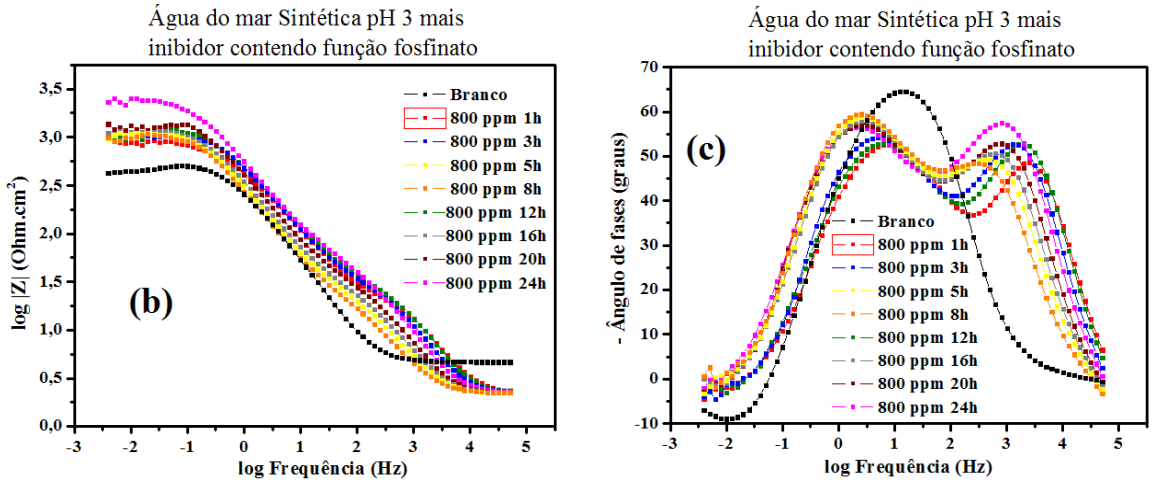
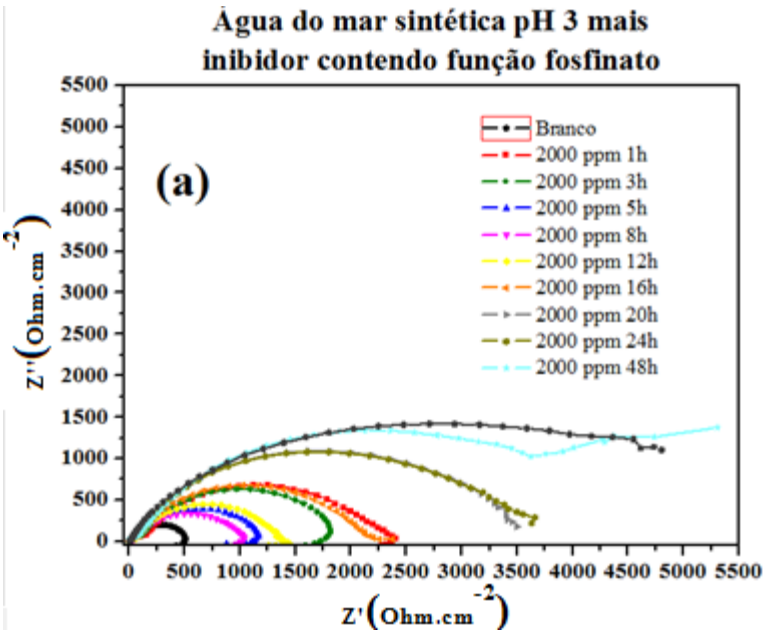


Figura 63 – Diagrama de Nyquist (a) e de Bode (b) módulo de impedância e (c) ângulo de fases para aço carbono em meio água do mar sintética pH 3 na presença de 800 ppm de inibidor à base de fosfinato.

Pelo diagrama de Nyquist da Figura 64a, observa-se que o diâmetro do arco de impedância após 1 hora de ensaio atinge um valor que diminuiu gradativamente para os tempos de 3 e 5 horas. Após isso o diâmetro do arco volta a aumentar mas mesmo com 16 horas após o início do ensaio seu valor permanece menor do que o encontrado com 1 hora. A exemplo do que aconteceu com 800 ppm, onde um salto do diâmetro do arco acontece após 24 horas de imersão, após 20 horas do início do ensaio para 2000 ppm percebe-se considerável ganho no diâmetro do arco, ultrapassando o valor encontrado na primeira hora e que se mantém praticamente constante até 24 horas de imersão.



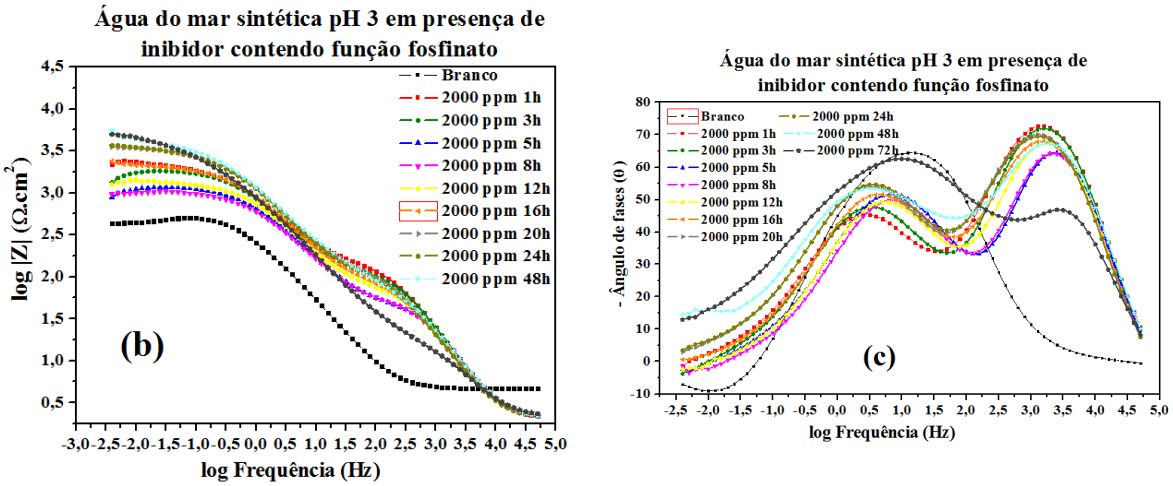


Figura 64 – Diagrama de Nyquist (a) e de Bode (b) módulo de impedância e (c) ângulo de fases para aço carbono em meio água do mar sintética pH 3 na presença de 2000 ppm de inibidor à base de fosfinato.

Percebe-se pelo diagrama de Bode da Figura 64c a presença das mesmas constantes de tempo das exibidas na Figura 63c.

O aumento considerável de concentração testada entre um ensaio e outro não refletiu na mesma proporção na proteção do metal, como pode ser comparado pelo módulo de impedância em baixa frequência da Figura 63b com o módulo de impedância em baixa frequência da Figura 64b. Dessa forma optou-se por não mais testar outras concentrações desse composto. O ganho percebido na inibição de corrosão, não justifica o custo de se ter de aumentar tanto a concentração de 800 para 2000 ppm.

5.7.2. Análise por espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier – *FTIR*

Os espectros de absorção no FTIR para o inibidor contendo a função fosfinato estão ilustrados nas Figura 65 e Figura 66.

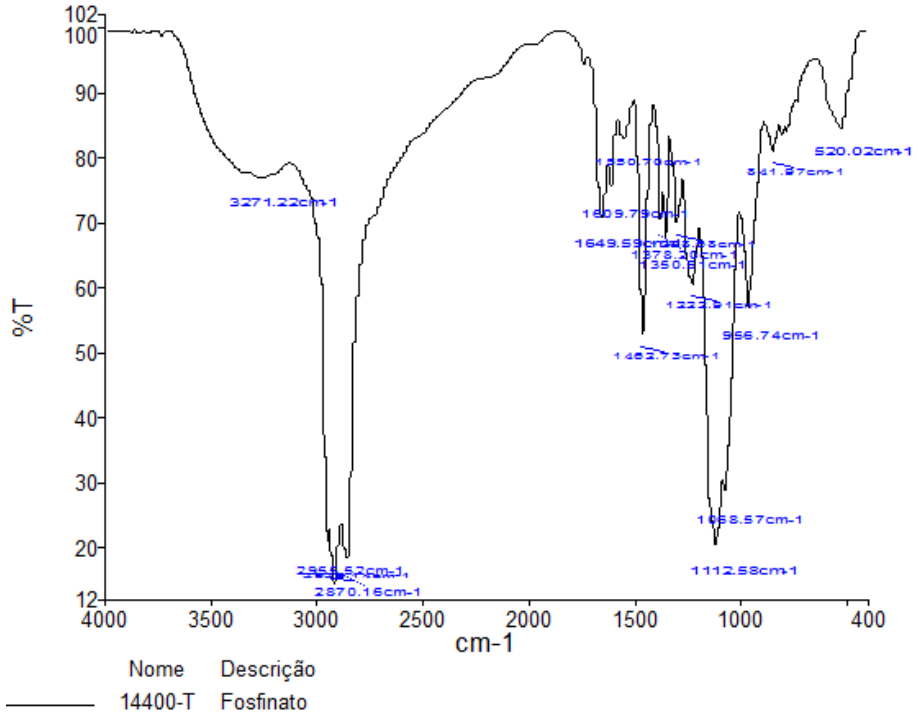


Figura 65 – Espectro de absorção do infravermelho em função da transmitância do composto à base de fosfinato.

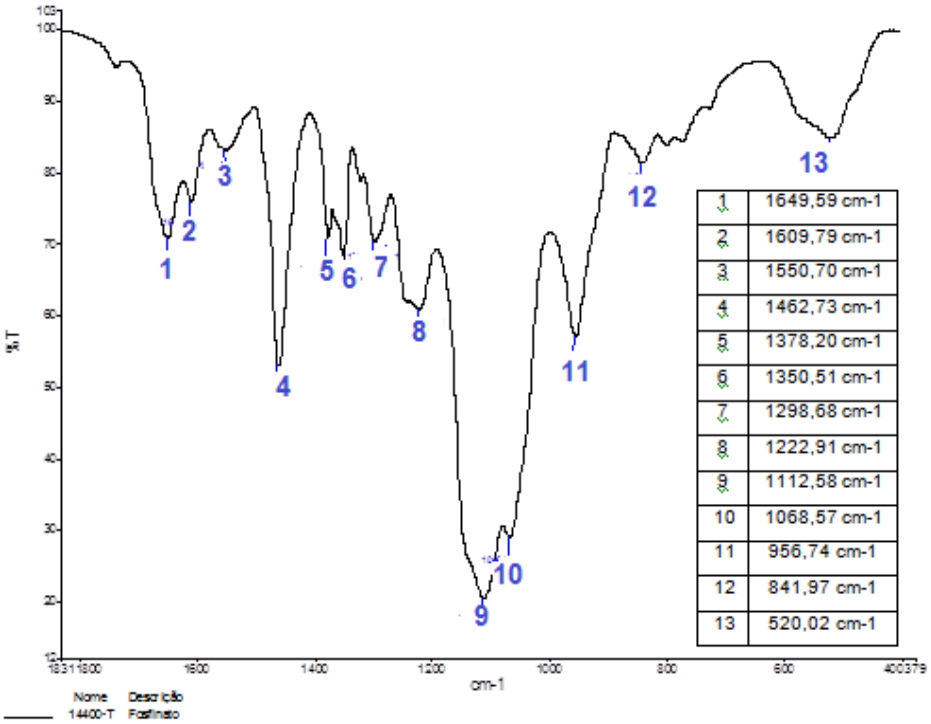


Figura 66 – Espectro detalhado de absorção do infravermelho em função da transmitância para melhorar a resolução os picos na região de 379 a 1831 cm^{-1}.

A Tabela 19 mostra as bandas de absorção obtidas e seus respectivos valores de porcentagem de transmitância para análise por espectroscopia na região do infravermelho realizada com amostra do composto à base de fosfinato.

Tabela 19– Bandas de absorção e sua atribuição e seus respectivos valores de transmitância obtidos nas análises por espectroscopia de infravermelho

Bandas de adsorção (cm^{-1}) e atribuição	Transmitância (%)
3271 deformação axial N-H de amida secundária	77,09
2956 deformação axial C-H sp^3 de alcanos	20,71
2926 deformação axial C-H sp^3de alcanos	14,25
2870 deformação axial C-H sp^3 de alcanos	18,38
1650 deformação axial C=O de amida secundária	70,91
1610 deformação angular N-H de amina secundária	75,97
1551 deformação angular N-H de amida secundária	83,21
1463 deformação angular $–CH_2$ de alcanos	53,05
1378 deformação angular $–CH_3$ de alcanos	70,73
1351 estiramento simétrico de nitrocomposto alifático	67,98
1299 deformação axial de P=O de ésteres fosfato	70,36
1223 deformação axial C-N de amina alifática	60,91
1113 deformação axial de P=O em alifáticos	20,52
1069 deformação axial P-O-C em alifáticos	29,01
957 deformação axial P-OH	57,12
842 deformação axial P-O	81,35
520 deformação axial C-Br ou C-I	84,82

Através das bandas de absorção obtidas pela análise por FTIR, pode-se constatar a presença do inibidor à base de fosfinato e uma mistura de outros grupos funcionais com P na molécula além da presença de aminas e amidas no inibidor. Isto pode ser confirmado pela estrutura genérica desse inibidor, ilustrada na Figura 67 e também pela fórmula geral dos fosfinatos $R_2P(=O)(OR')$.

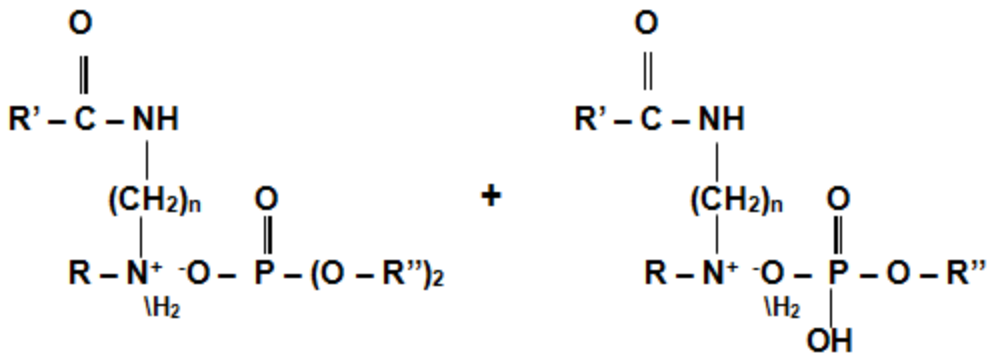


Figura 67 – Reação usada para obtenção da molécula à base de fosfinato.

Pela Figura 65, observa-se a presença das bandas referentes às deformações axiais de P=O de éster de fosfato e de cadeia alifática; a deformação axial P-O-C de cadeia alifática que apresenta forte intensidade no espectro de absorção; a deformação axial de P-OH e de P-O.

Além disso, observa-se a deformação axial C=O de amida secundária também presente na estrutura da Figura 66, a deformação axial e angular de N-H de amida secundária, bem como a deformação axial N-H de amina secundária. A diferença entre essas bandas de deformação angular e axial é que a deformação angular possui maior energia de absorção que a deformação axial. A Figura 68 mostra um esquema das deformações angulares e axiais.

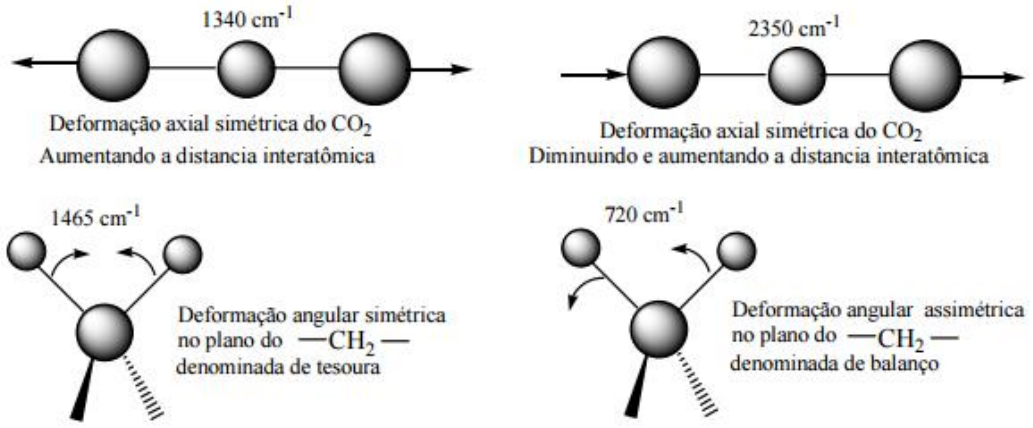


Figura 68 – Esquema ilustrando as deformações axiais e angulares sofridas quando submetidas à vibração da luz de infravermelho (Adaptado de Solomons (2005)).

O espectro de absorção de IV também apresentou as bandas referentes às deformações angulares $–CH_2$ de alcanos e $–CH_3$ de alcanos, bem como deformações axiais referentes às ligações C-H sp^3 de alcanos. A deformação axial C-Br ou C-I também foi observada, porém, como é de baixa intensidade, pode ser considerado como resquício do processo de obteção do fosfinato, cuja reação pode ser representada pela Figura 67.

5.8. Caracterização da superfície do aço após ensaio de imersão por microscopia eletrônica de varredura - MEV

Foram realizados ensaios de imersão dos corpos de prova em água do mar acidificada a pH 3 na ausência e presença dos inibidores que apresentaram os melhores resultados de inibição, a saber PGH, PGH-PO4 e imidazolina quaternária, todos na concentração de 400 ppm, com posterior análise da superfície dos corpos de prova por MEV e EDS. A Figura 69 apresenta o aspecto dos corpos de prova antes e após o término do ensaio, onde a Figura 69a é o corpo de prova após tratamento superficial sem imersão no meio, a Figura 69b é o corpo de prova após imersão em água do mar acidificada até pH3, a Figura 69c é o corpo de prova após imersão no meio na presença de 400 ppm de PGH, a Figura 69d é o corpo de prova após imersão no meio na presença de 400 ppm de PGH-PO4 e a Figura 69e é o corpo de prova após imersão no meio na presença de 400 ppm de imidazolina quaternária.

A simples análise visual dos corpos de prova permite fazer algumas observações.

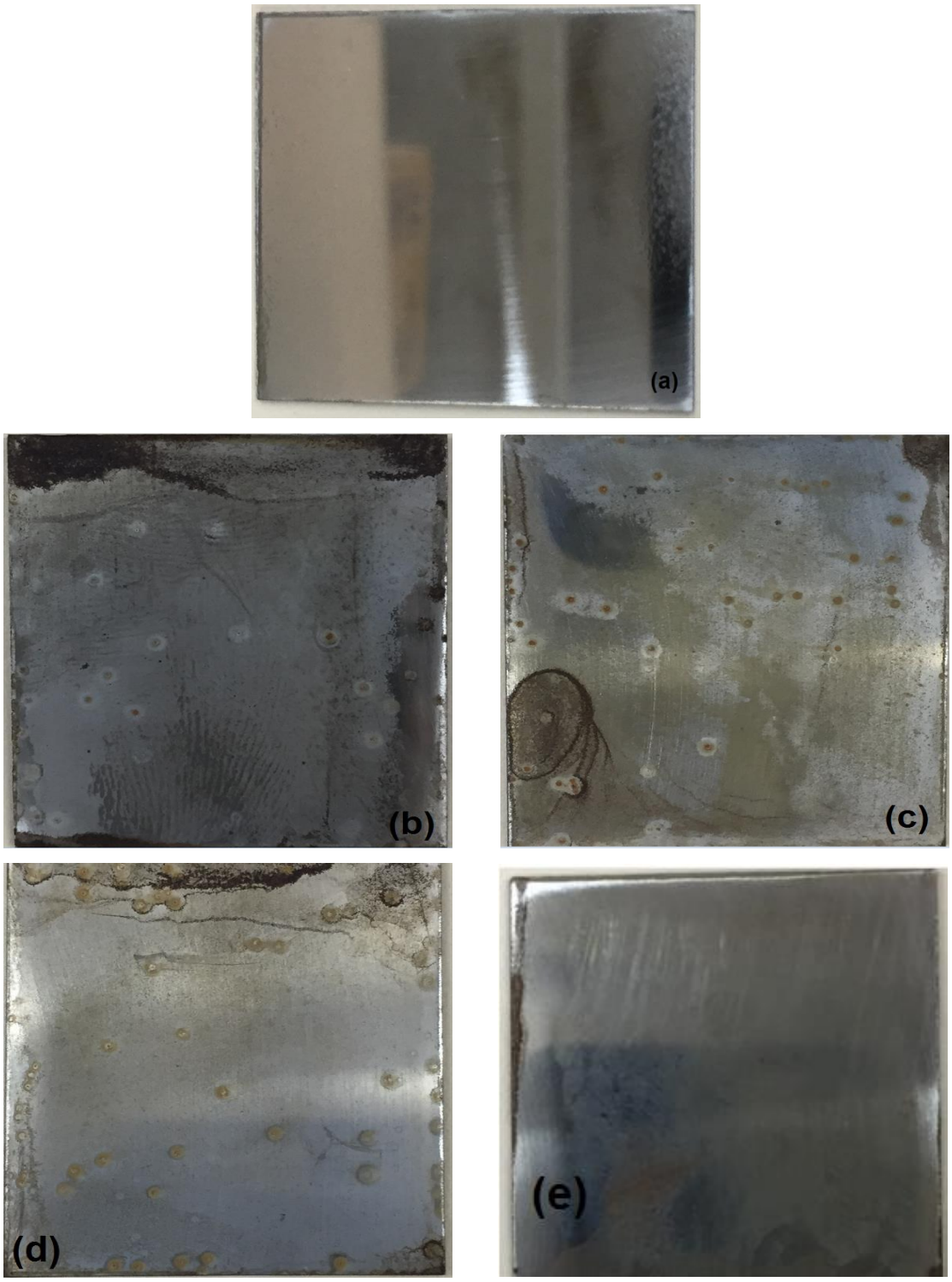


Figura 69 – Fotografia dos corpos de prova de aço carbono em meio água do mar acidificada em pH 3 antes e após o ensaio de imersão por 5 horas, onde: a) após tratamento superficial sem imersão; b) após imersão no meio água do mar acidificada até pH 3; c) após imersão no meio na presença de 400 ppm de PGH; d) após imersão no meio na presença de 400 ppm de PGH-PO_4; e) após imersão no meio na presença de 400 ppm de imidazolina quaternária.

Em concordância com o que foi mostrado nos ensaios eletroquímicos, a presença da imidazolina quaternária, Figura 69e, foi a mais efetiva no combate a corrosão, uma vez que o cp não apresenta quaisquer sinais de corrosão localizada ou generalizada, além de manter a superfície livre de produtos de corrosão e sem brilho pela formação de um filme de imidazolina que permanece adsorvida no metal mesmo após a retirada do cp do meio contendo o inibidor e sua lavagem com água. O PGH-PO_4 também mostrou algum poder de proteção contra a corrosão (ver Figura 69d).

Na Figura 69b, Figura 69c e Figura 69d, as superfícies dos corpos de prova encontram-se mais foscas e escuras por causa do ataque, em escalas diferentes, do meio agressivo e com a presença de diversos pontos de aparente corrosão localizada.

Comparando-se o aspecto dos cps das figuras Figura 69b e Figura 69c, em ambas as bordas estão presentes regiões mais escuras, sendo a superfície do corpo do prova da figura Figura 69b mais fosca do que a superfície da figura Figura 69c, que por sua vez apresenta mais pontos de corrosão localizada espalhados por sua superfície.

No corpo de prova imerso em água do mar na presença de PGH-PO_4, a aparência da superfície mostra-se um pouco mais intacta, brilhante em algumas regiões e com menos sinais de corrosão generalizada.

A Figura 70 mostra as imagens de elétrons secundários da superfície dos diferentes cps, onde a Figura 70a é o corpo de prova após tratamento superficial sem imersão no meio, a Figura 70b é o corpo de prova após imersão em água do mar acidificada até pH3, a Figura 70c é o corpo de prova após imersão no meio na presença de 400 ppm de PGH, a Figura 70d é o corpo de prova após imersão no meio na presença de 400 ppm de PGH-PO_4 e a Figura 70e é o corpo de prova após imersão no meio na presença de 400 ppm de imidazolina quaternária.

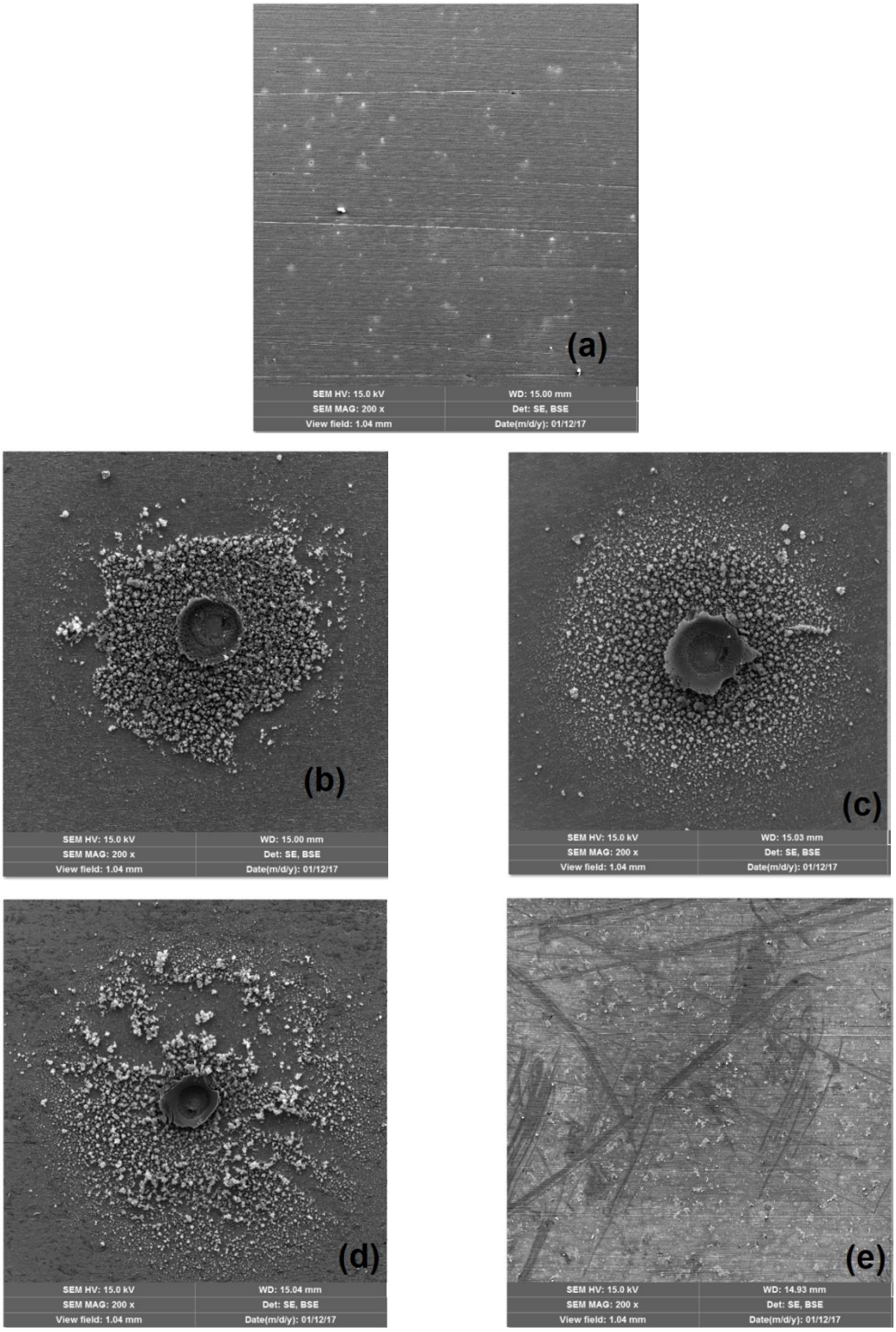


Figura 70– Imagem de elétrons secundários obtidas por MEV dos corpos de prova de aço carbono em meio água do mar acidificada em pH 3 antes e após o ensaio de imersão por 5 horas, onde a) após tratamento superficial sem imersão; b) após imersão no meio água do mar acidificada até pH 3; c) após imersão no meio na presença de 400 ppm de PGH; d) após imersão no meio na presença de 400 ppm de PGH-PO_4; e) após imersão no meio na presença de 400 ppm de imidazolina quaternária.

Analisando as imagens obtidas por MEV, é possível fazer análise semelhante à realizada pelas fotografias da Figura 69. Usando como base a Figura 70a, nota-se que as ranhuras provenientes do tratamento superficial são vistas claramente, continuam visíveis na Figura 70e o que indica a eficiência da inibição causada pela imidazolina quaternária.

Para os outros três casos, Figura 70b, Figura 70c e Figura 70d, as ranhuras estão ausentes, a superfície do corpo de prova apresenta coloração escura por conta da presença de produtos de corrosão do aço e ataques típicos de corrosão localizada podem ser observados.

Aprofundando a discussão, na Figura 71a temos a imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV e na Figura 71b, Figura 71c e Figura 71d os espectros de EDS dos pontos 1, 2 e 3 respectivamente, para o corpo de prova de aço carbono após tratamento superficial sem imersão. É possível observar nos espectros a presença de picos de ferro e carbono, principais componentes do aço e, apenas em um ponto mais escuro (ponto 2) um único pico de oxigênio, talvez pela formação de pequena quantidade de óxido gerada pela breve exposição do corpo de prova ao ar atmosférico antes da análise.

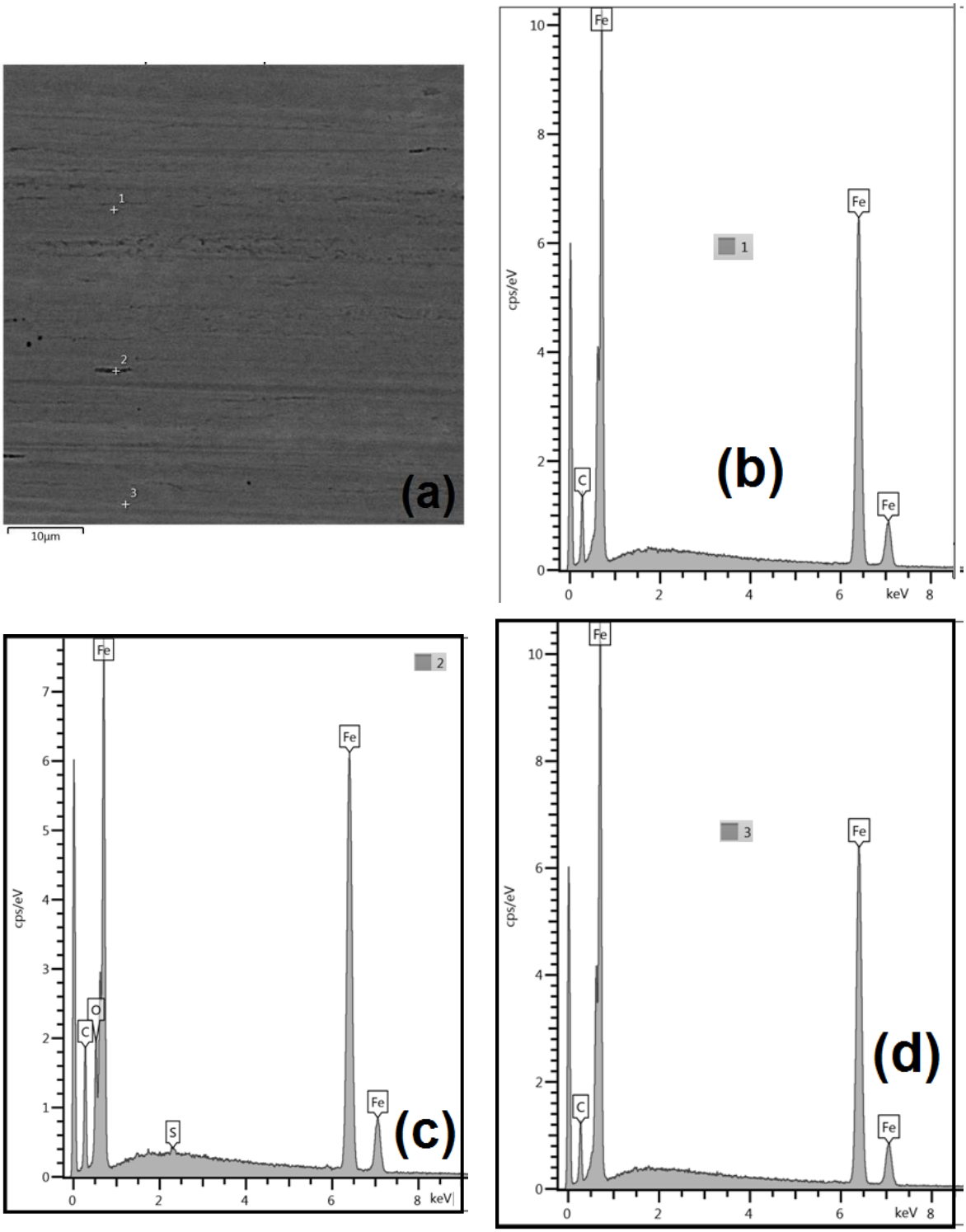


Figura 71 – Imagem de elétrons retroespalhados obtida por MEV e espectros de EDS para o aço carbono após tratamento superficial, onde: (a) Imagem do elétrons retroespalhados; (b) espectro de EDS do ponto 1; (c) espectro de EDS do ponto 2; (d) espectro de EDS do ponto 3 conforme indicado na figura 73a.

Na Figura 71a onde se tem a imagem de elétrons retroespalhados vê-se uma superfície com as ranhuras do processo de lixamento e alguns pontos mais escuros

(ponto 2) que aparece assim por conta do contraste entre elementos de diferente número atômico, ficando mais escuras as áreas ricas em elementos mais leves como é o caso do ponto 2 (ver espectro na Figura 71c) onde há a presença de oxigênio. A Figura 72 apresenta a imagem por elétrons retroespalhados e os mapas de elementos por EDS para o corpo de prova imerso no meio agressivo sem a presença de inibidores. Pelas imagens nota-se que o elemento oxigênio concentra-se na região da cavidade e no seu entorno indicando a presença de óxidos devido à corrosão localizada. Nessa região a presença de enxofre, proveniente do meio de imersão, também se destaca, ao contrário dos elementos ferro, carbono e silício que apresentam distribuição mais uniforme. O elemento silício provavelmente foi incorporado ao metal durante o tratamento superficial, já que a lixa empregada tem em sua composição carbeto de silício.

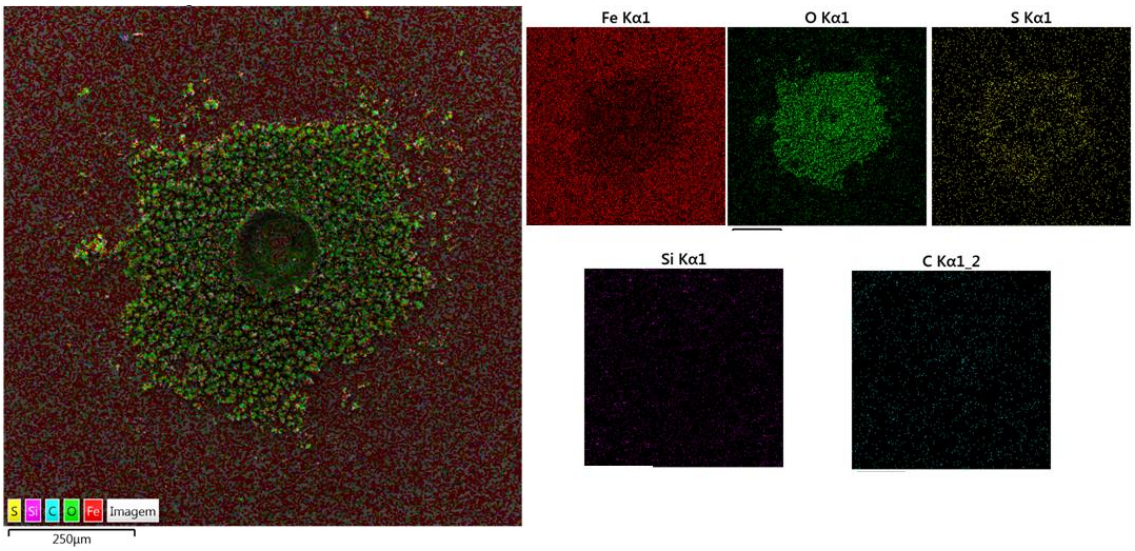


Figura 72 – Mapa de elementos por EDS no corpo de prova de aço carbono após imersão em meio de água do mar sintética acidificada em pH 3, onde as cores vermelho, verde, amarelo, lilás e azul correspondem aos elementos ferro, oxigênio, enxofre, silício e carbono, respectivamente.

Para o poliglicerol hiper-ramificado, PGH, as imagens de elétrons retroespalhados obtidos por MEV e os espectros de EDS são mostrados na Figura 73. Na Figura 73a nota-se que a superfície do cp apresenta-se mais rugosa, as ranhuras do tratamento superficial desaparecem, indicando corrosão generalizada ao longo da extensão da peça, além de regiões mais escuras que podem indicar a presença de elementos de menor número atômico, como o carbono, proveniente do composto orgânico PGH e oxigênio dos produtos de corrosão à base óxidos de ferro.

Nos espectros de EDS nos pontos 1 e 2, Figura 73b e Figura 73c, respectivamente, tem-se a presença de picos de oxigênio, provenientes possivelmente da formação de óxidos, além da presença de elementos de menor número atômico como o carbono. É possível obervar ainda, a presença de picos de silício, enxofre e potássio, sendo o primeiro elemento oriundo, provavelmente, das lixas de carbeto de silício utilizadas no preparo da superfície dos corpos de prova e os dois últimos elementos vindos da própria composição do eletrólito de trabalho. Um ponto que chama a atenção é o fato de não ter aparecido o elemento fósforo que compõe o PGH-PO_4.

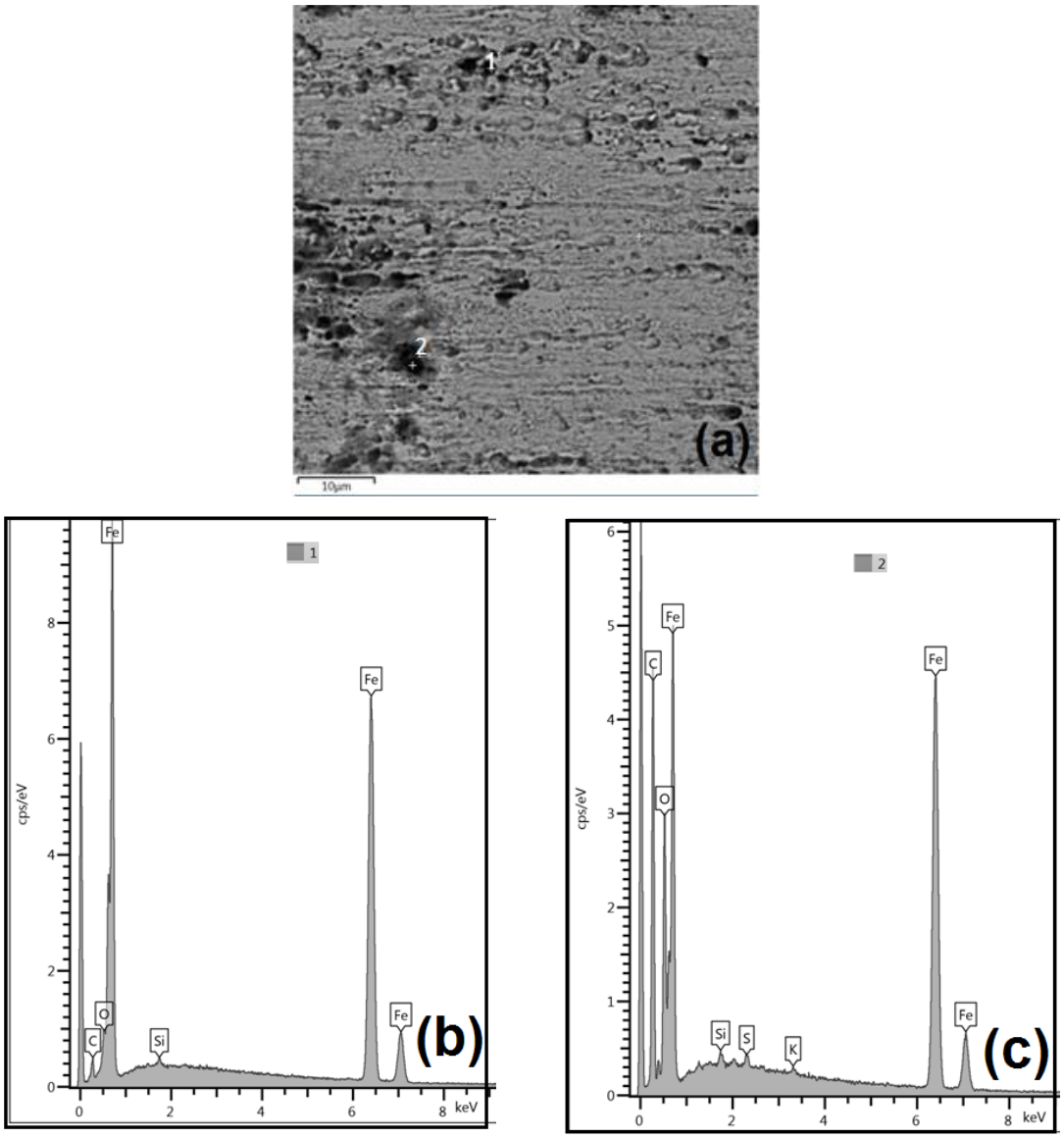


Figura 73 – (a) Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por MEV para aço carbono em meio de água do mar sintética acidificada em pH 3 após imersão, na presença de 400 ppm de PGH; (b) espectro de EDS do ponto 1; (c) espectro de EDS do ponto 2 da figura 75a.

Usando a região delimitada pela Figura 74 traçou-se um mapa de elementos detectados por EDS onde é possível notar através dos pontos azuis a presença de oxigênio, provavelmente da formação de óxidos, por toda a superfície do corpo de prova (Figura 74), indicando corrosão generalizada ao contrário do que foi mostrado na Figura 72 para a imersão na ausência de inibidor onde se vê claramente ataque localizado do substrato metálico.

Isso mostra, a exemplo do ensaio de perda de massa, que a presença desse composto acelera o processo de corrosão, uma vez que no corpo de prova sem imersão a presença de oxigênio limitou-se em pontos específicos da peça.

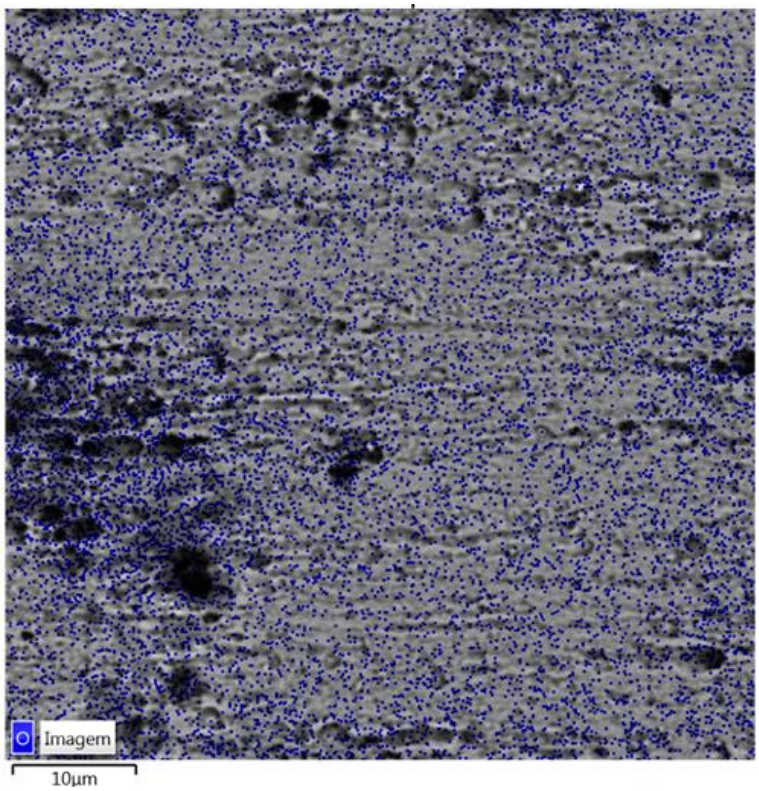


Figura 74 – Mapa do elemento oxigênio por EDS do corpo de prova de aço carbono imerso em água do mar sintética acidificada em pH 3 na presença de 400 ppm PGH após imersão.

Em um dos pontos de corrosão localizada desse material, mostrado na Figura 70c, obteve-se imagem de elétrons retroespalhados por MEV e traçou-se espectro de EDS de alguns pontos dessa região. A Figura 75 mostra esses resultados.

Nos pontos 1 e 2, regiões escuras da Figura 75a, os espectros de EDS traçados e mostrados na Figura 75b e Figura 75c, verifica-se a presença de picos de oxigênio,

ferro, silício, enxofre e cloro. Os picos de oxigênio se devem a provável formação de óxido de ferro. O silício presente provém, provavelmente, das lixas de carbeto de silício utilizada no tratamento superficial. Os demais elementos identificados fazem parte do eletrólito de trabalho. Já na região central, ponto 3, Figura 75d, destaca-se a existência do pico de carbono que não aparece nos outros pontos. A presença desse elemento no centro da cavidade do ataque localizado pode indicar local atacado pelo meio ou a presença de resquício do inibidor (composto orgânico rico em carbono) na superfície do aço tendo em conta a elevada intensidade do pico de carbono.

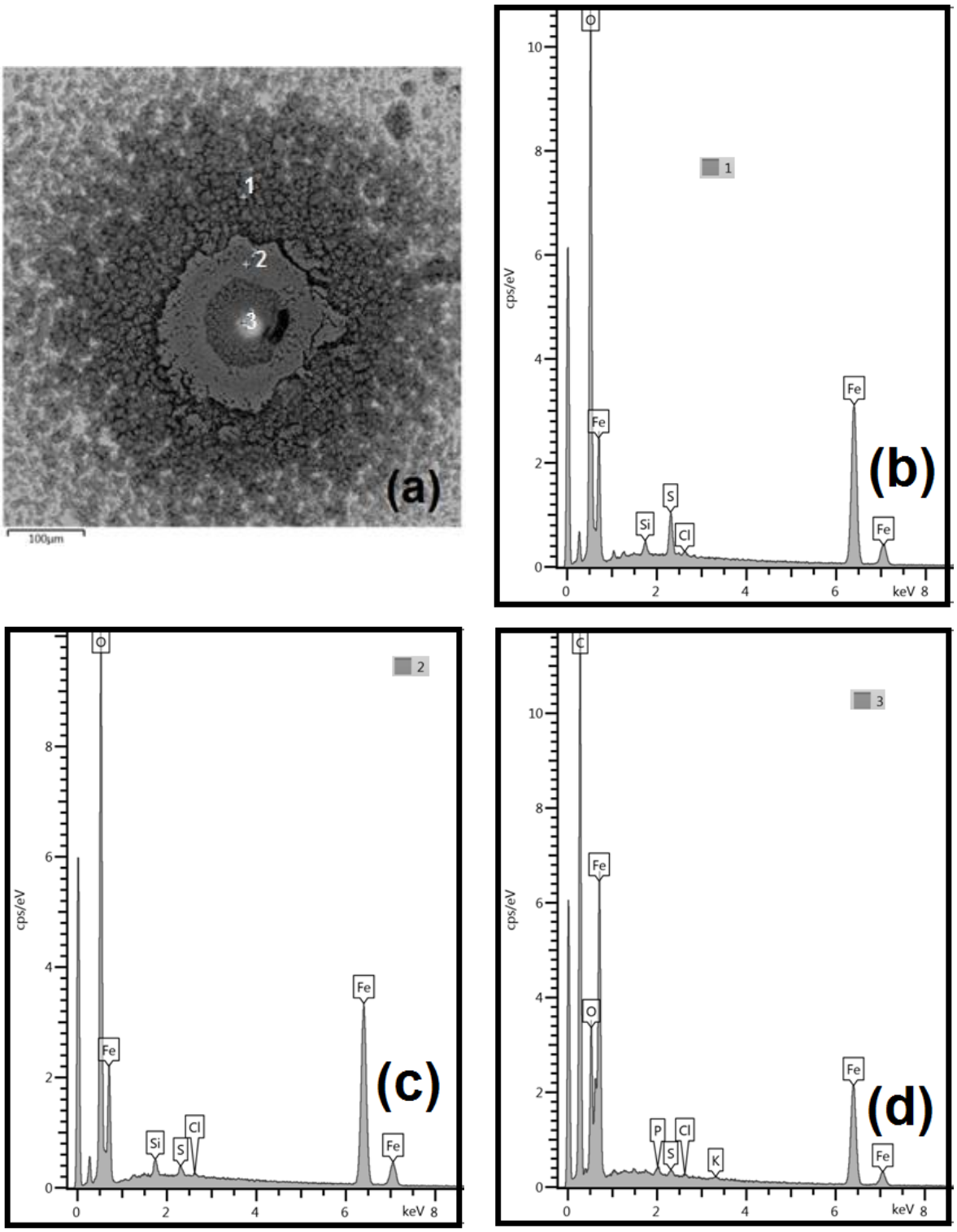


Figura 75 – (a) Imagem dos elétrons retroespalhados obtidos por MEV para o aço carbono imerso em água do mar acidificada em pH 3 na presença de 400 ppm de PGH após imersão; (b) espectro de EDS do ponto 1; (c) espectro de EDS do ponto 2; (d) espectro de EDS do ponto 3 da Figura 77a.

Ainda para a região da Figura 70c na presença do inibidor PGH, foi traçado um mapa de EDS com a distribuição dos elementos presentes nessa região (Figura 76). Nessa representação fica mais claro que o oxigênio (pontos azuis) encontra-se espalhado pela superfície do cp, assim como o próprio silício da lixa e o sulfeto da água do mar.

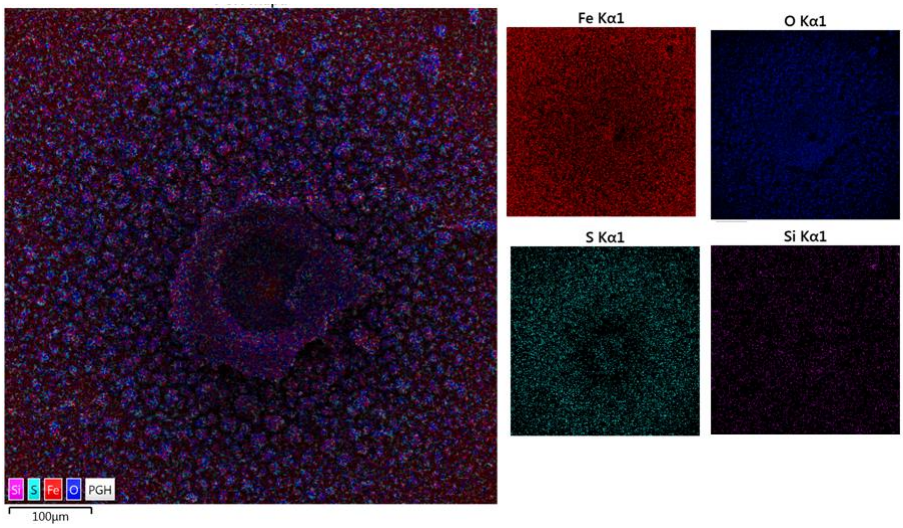


Figura 76 – Mapa de elementos por EDS do corpo de prova de aço carbono imerso em água do mar sintética acidificada em pH 3 na presença de 400 ppm PGH após imersão por 5 horas.

As mesmas análises por imagens de elétrons retroespalhados e EDS realizados para o meio com PGH, também foram feitas para o meio na presença de 400 ppm de PGH-PO4. Na Figura 77, tem-se a imagem de elétrons retroespalhados e nota-se a presença de pontos escuros de onde foram levantados os espectros por EDS. Nesses espectros temos picos de elementos de baixo número atômico como o carbono e o fósforo, cuja origem pode ser associada ao composto orgânico adicionado, uma vez que em regiões mais escuras das outras amostras a presença de fósforo não foi notada. Isso pode ser melhor visto pela Figura 78, onde a distribuição dos pontos lilás (fósforo) e verde (carbono) acontece de forma homogênea, reforçando a ideia de que provêm do PGH-PO4 . A distribuição dos pontos azuis (oxigênio) também segue esse padrão, porém de forma mais espaçada sinalizando um ataque menos severo do que o encontrado para o ensaio em branco

e também para o ensaio na presença de PGH. Isso vem de encontro ao que foi encontrado nos ensaios gravimétricos.

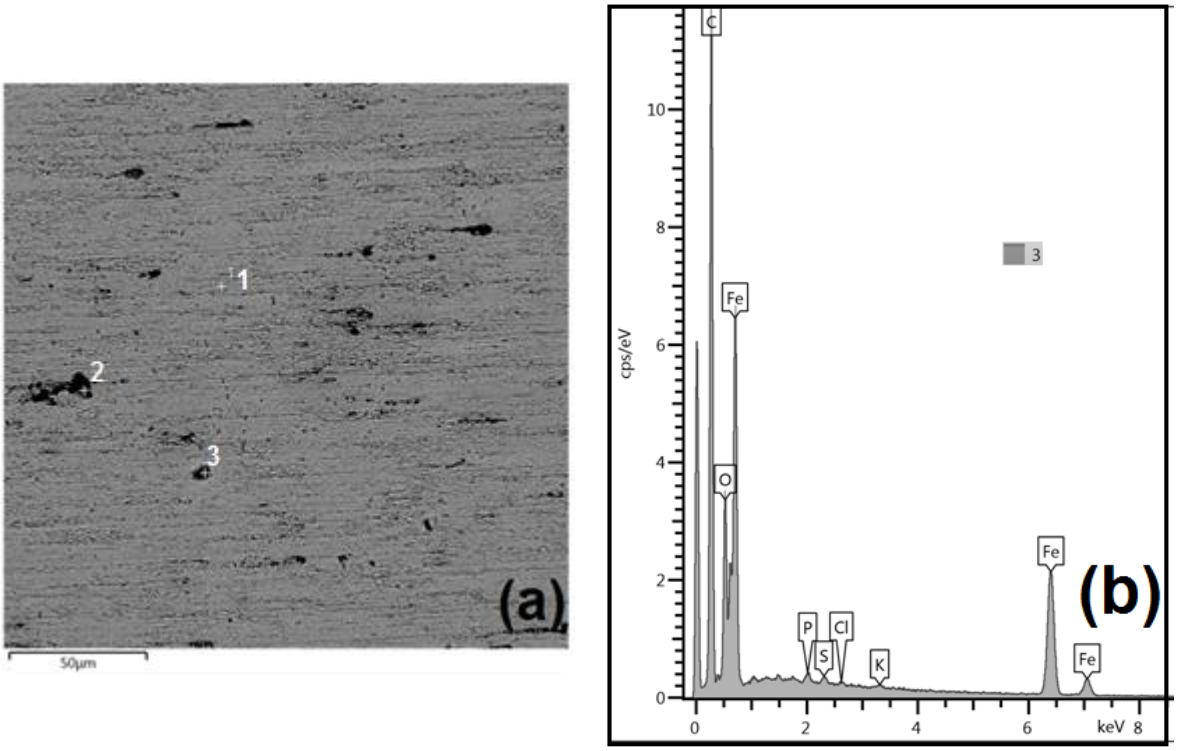


Figura 77 – (a) Imagem dos elétrons retroespalhados obtidos por MEV para aço carbono em meio água do mar sintética acidificada em pH 3 na presença de 400 ppm de PGH-PO_4 após imersão; (b) espectro de EDS do ponto 3;

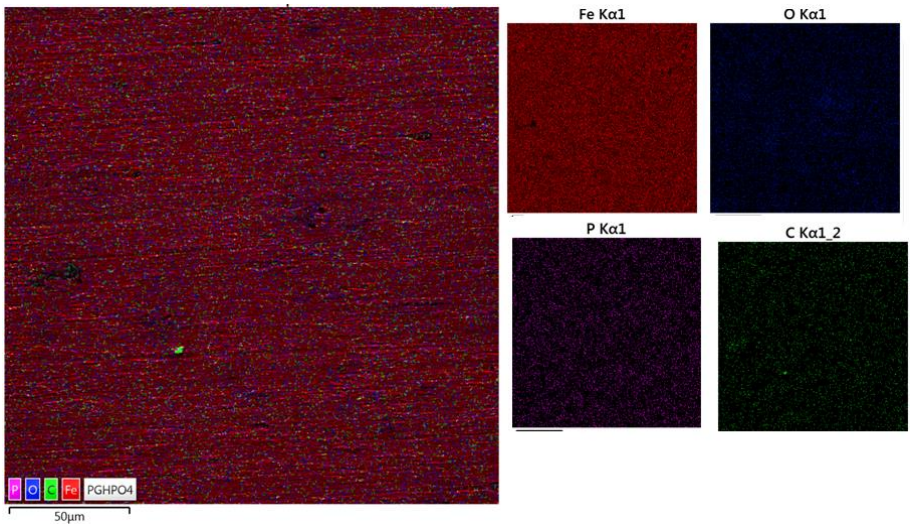


Figura 78 – Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por MEV com mapa de EDS para aço carbono imerso em água do mar acidificada em pH 3 na presença de 400 ppm de PGH-PO4, onde os pontos vermelhos, azuis, lilás e verde representam, respectivamente os elementos ferro, oxigênio, fósforo e carbono.

Analisando um ponto de corrosão localizada para esse corpo de prova foi levantado um espectro de EDS para a mesma região observada na figura Figura 70d. Na Figura 79 estão contidos esses resultados, assim como a imagem de elétrons retroespalhados obtidos por MEV. A presença de picos de oxigênio nos espectros das Figura 79b, Figura 79c e Figura 79d indica provável formação de óxidos, enquanto os picos de ferro, em especial o alto pico de ferro da Figura 79b, devem possuir relação maior com a matriz metálica. A presença de picos de carbono e fósforo em regiões mais escuras pode indicar acúmulo do composto orgânico, uma vez que a presença de elemento de menor número atômico tende a gerar regiões mais escuras em imagens de elétrons retroespalhados. O ponto 3 revela um pico de elevadíssima intensidade, e provavelmente corresponde à uma partícula de carbeto de silício, incrustada durante o polimento do corpo de prova e em torno da qual a corrosão foi mais acentuada e localizada.

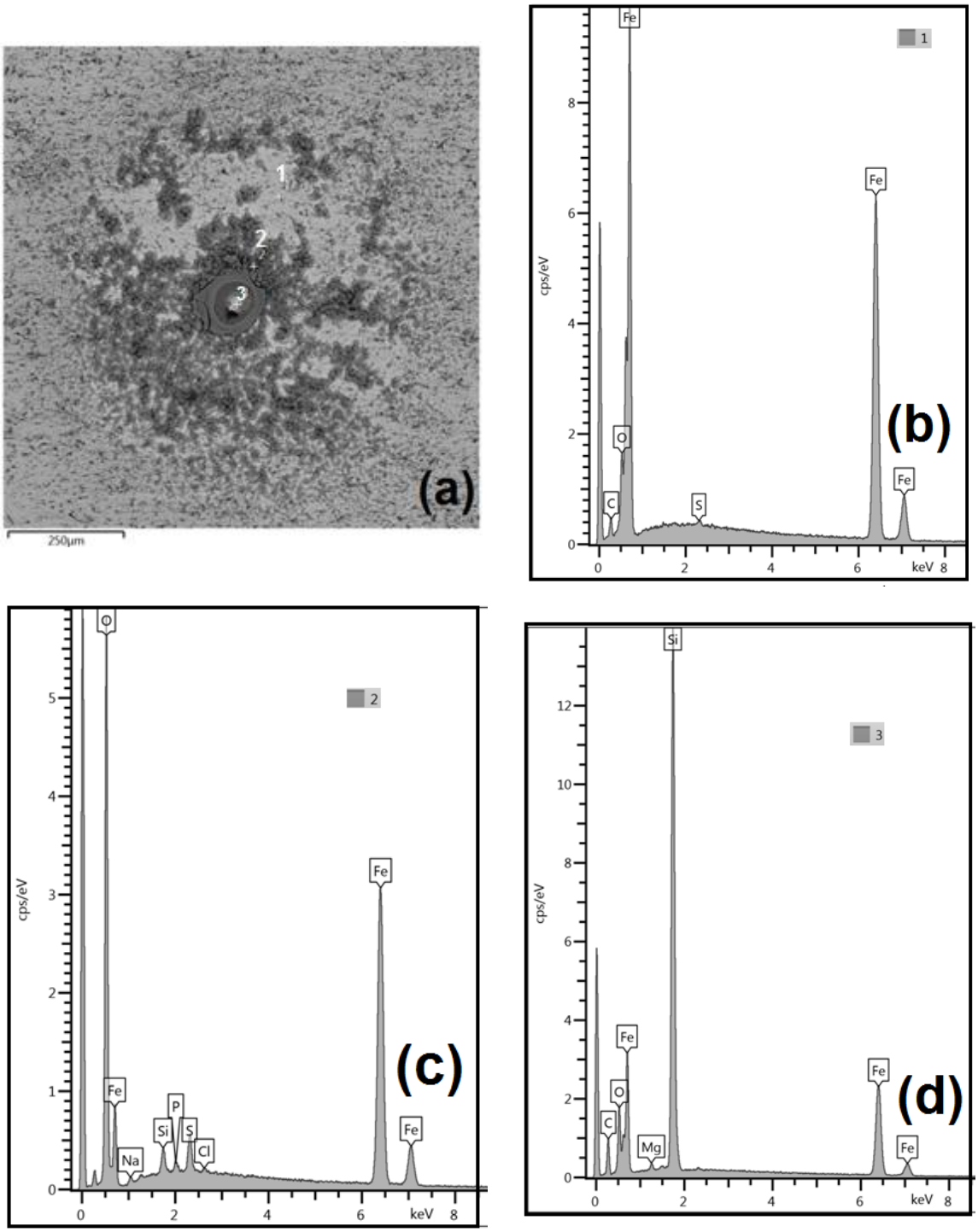


Figura 79 – (a) Imagem dos elétrons retroespalhados obtidos por MEV para o aço carbono imerso em água do mar acidificada em pH 3 na presença de 400 ppm de PGH-PO4 após imersão; (b) espectro de EDS do ponto 1; (c) espectro de EDS do ponto 2; (d) espectro de EDS do ponto 3.

Mapas de distribuição de elementos presentes por EDS na região da Figura 79a foi obtido para melhor compreensão do fenômeno desenvolvido. A Figura 80 apresenta esses mapas.

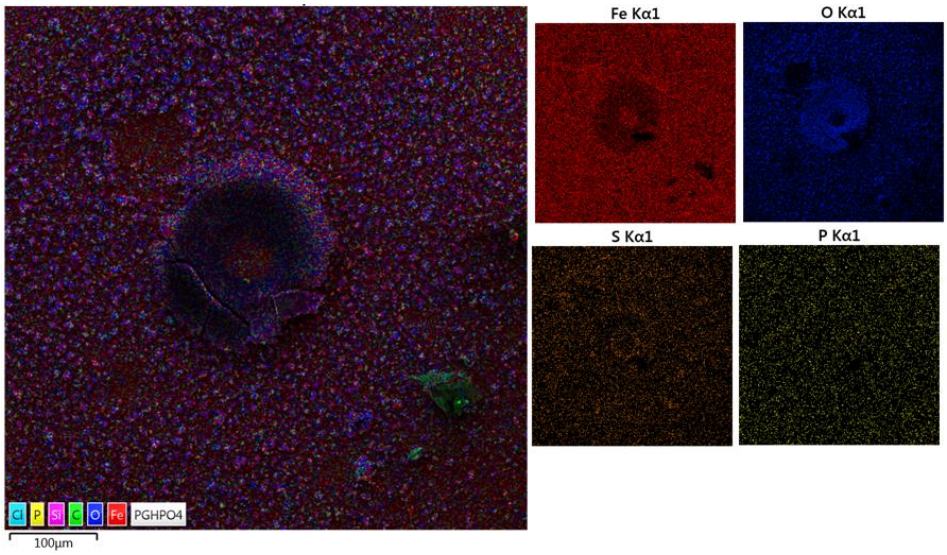


Figura 80 – Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por MEV com mapa de elementos por EDS para aço carbono imerso em água do mar acidificada em pH 3 na presença de 400 ppm de PGH-PO4, onde os pontos vermelhos, azuis, laranja e amarelo representam, respectivamente os elementos ferro, oxigênio, enxofre e fósforo.

Na Figura 80, apesar de ser possível notar a concentração de oxigênio, juntamente com pouca presença de ferro ao redor da cavidade, o que indica formação de produto de corrosão no local, tem-se por toda a superfície analisada a presença de oxigênio e fósforo, possivelmente do grupo fosfato presente no PGH-PO4. Essa distribuição pode explicar o melhor desempenho protetor desse composto em relação ao PGH, o que vem de encontro ao obtido no ensaio gravimétrico.

Por fim, procedeu-se da mesma forma com o corpo de prova imerso no meio em presença de 400 ppm de imidazolina quaternária, que segundo os ensaios eletroquímicos, isotermas de adsorção e analise visual direta do cp após ensaio, gerou os melhores resultados de inibição de corrosão.

A Figura 81 representa as imagens dos elétrons retroespalhados obtidos por MEV (Figura 81a) e os espectros de EDS (Figura 81b, Figura 81c e Figura 81d) de diferentes pontos dessa amostra.

Pela Figura 81a é possível notar que a quase totalidade da imagem representa a própria matriz metálica, havendo pequeníssimos pontos escuros em sua extensão.

Em todos os pontos escuros que tiveram seus espectros traçados, Figura 81b, Figura 81c e Figura 81d, é possível notar picos de carbono que provavelmente conferem essa coloração e provêm da própria imidazolina quaternária adsorvida sobre o aço.

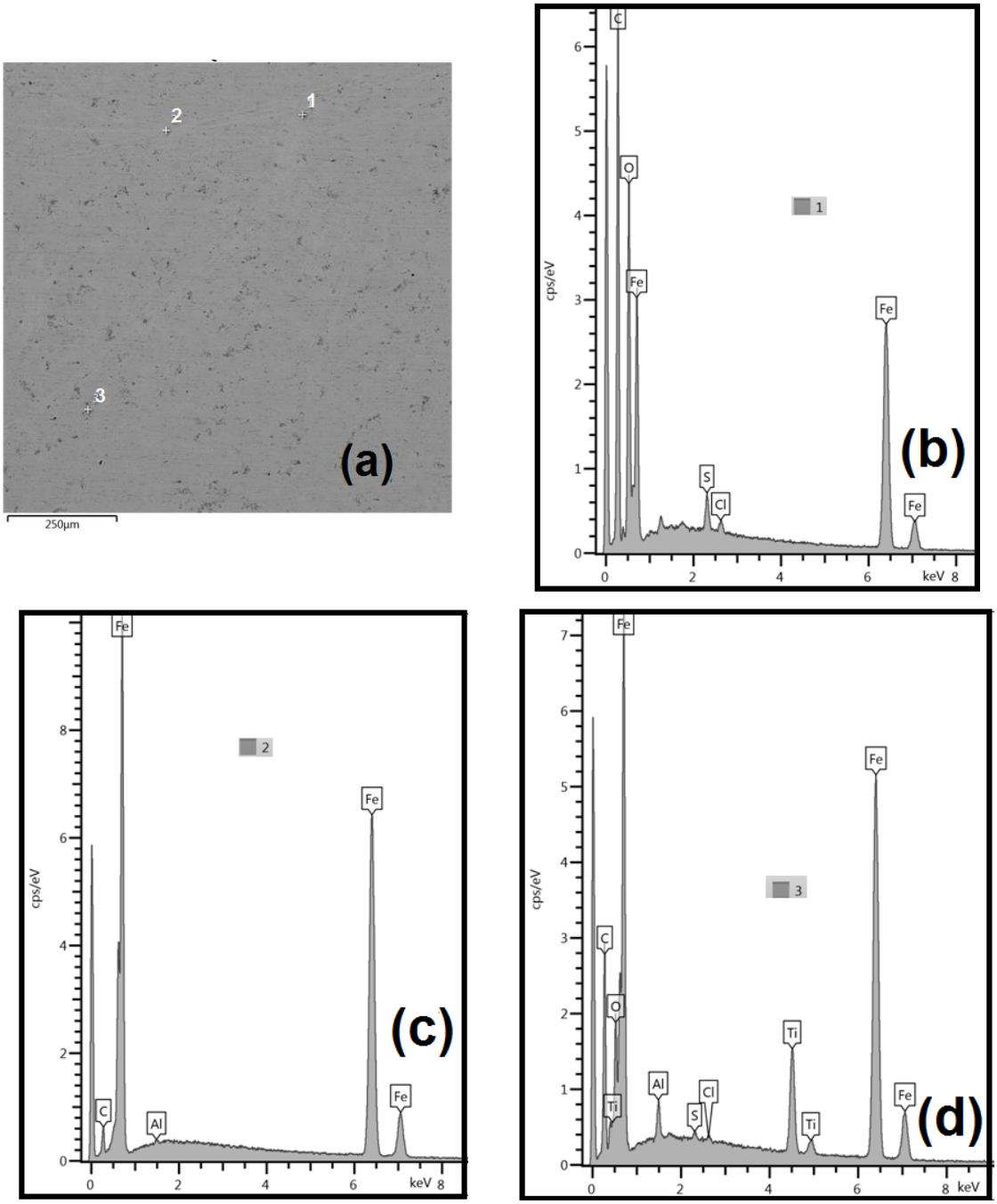


Figura 81 – (a) Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por MEV para o aço carbono imerso em água do mar acidificada em pH 3 na presença de 400 ppm de imidazolina quaternária após imersão; (b) espectro de EDS do ponto 1; (c) espectro de EDS do ponto 2; (d) espectro de EDS do ponto 3.

Um mapa de elementos obtido por EDS da região mostrada na Figura 70e na presença de imidazolina quaternária também foi realizado e o resultado pode ser visto na Figura 82. Tem-se ao longo de toda a superfície a presença de ferro do próprio metal e de carbono, também presente na composição do metal, mas majoritariamente proveniente da imidazolina quaternária, uma vez que nos outros corpos de prova essa homogeneidade em relação a esse elemento é praticamente inexistente, se limitando a pontos específicos. Apesar da presença de oxigênio, sinais de corrosão acentuada não são notados.

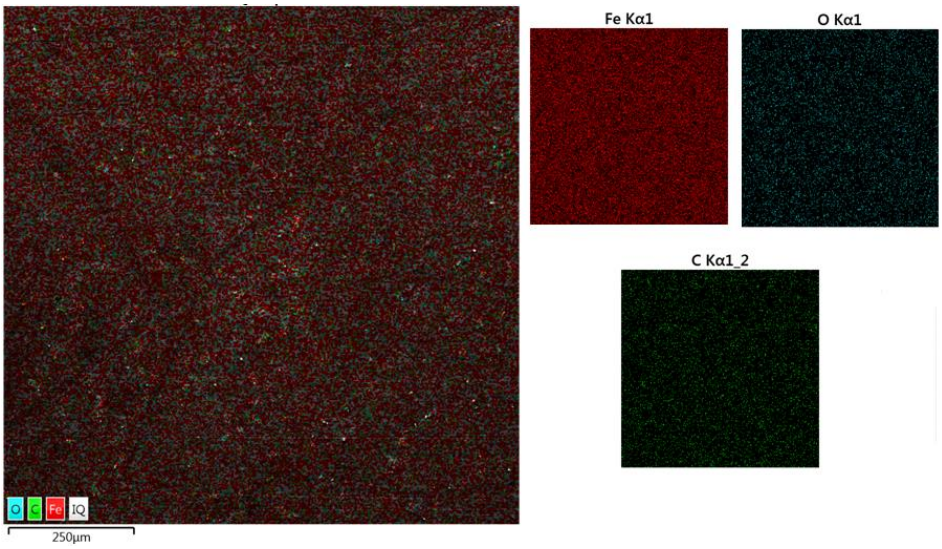


Figura 82 – Imagem de elétrons retroespalhados obtidos por MEV com mapa de EDS para aço carbono imerso em água do mar acidificada em pH 3 na presença de 400 ppm de imidazolina quaternária, onde os pontos vermelhos, azuis, laranja e amarelo representam, respectivamente os elementos ferro, oxigênio, enxofre e fósforo.

Com base nos resultados obtidos e nas análises feitas é possível concluir que a imidazolina quaternária foi o composto que melhor se comportou no meio agressivo evitando o ataque corrosivo do meio ao metal.

O composto PGH-PO_4 apresenta desempenho protetor mas em escala bem menor, uma vez que não se observa corrosão generalizada no corpo de prova, mas há presença de diversos pontos de corrosão localizada mostrando que sua eficiência é limitada. A presença do elemento fósforo na maioria das análises feitas mostra que o grupo fosfato contribui para esse efeito protetor.

O composto PGH apresentou comportamento muito semelhante ao ensaio em branco, sem a presença de inibidores. Muitos pontos de corrosão localizada foram encontrados e poucos pontos com presença de carbono, mostram que o composto orgânico não se adsorveu para proteger a superfície metálica.

6. CONCLUSÕES

Os polímeros hiper-ramificados sintetizados, apesar de possuírem estrutura e grupos funcionais com características inibidoras, não apresentaram caráter protetor.

Os ensaios gravimétricos e de espectroscopia de impedância eletroquímica ao longo do tempo com poliglicerol hiper-ramificado (PGH) mostraram que esse composto não atua como inibidor de corrosão. Os resultados obtidos indicam que sua presença no meio tende a acelerar o processo corrosivo. As curvas de polarização potenciodinâmica não demonstraram ação inibidora para esse composto. O tratamento estatístico com desvio padrão e barra de erros, mostrou baixa reprodutibilidade nos ensaios e pouca influência da variação da concentração do inibidor na eficiência do composto.

Os ensaios gravimétricos com poliglicerol hiper-ramificado modificado com dicloro-fosfato mostraram que a concentração ótima desse composto é 400 ppm, onde um ligeiro desempenho anticorrosivo pode ser obtido. Concentrações maiores desse composto tende a favorecer a aceleração da degadação do metal. Os resultados das curvas de polarização potenciodinâmica estão em concordância com os sresultados de gravimetria e não demonstraram ação inibidora para esse composto.

Para o poliglicerol hiper-ramificado modificado com o grupo tiol, todas as técnicas eletroquímicas empregadas demonstraram que o composto atuou acelerando a corrosão do aço carbono.

O poliglicerol hiper-ramificado modificado com grupo tiol na presença do antioxidante ditiotritol, apresentou resultados que mostraram que o agente inibidor de oxidação foi o maior responsável pela ligeira proteção apresentada na medidas de EIE e resistência de polarização.

O poliglicerol hiper-ramificado funcionalizado com grupo sulfonato acelerou o processo de corrosão segundo os resultados de todos os ensaios eletroquímicos realizados.

Apesar dos resultados encontrados com os poligliceróis, em termos de eficiência, não terem apresentado desempenho satisfatório, vale ressaltar a importância que

tiveram por propiciarem uma melhor compreensão da corrosão metálica, bem como das ferramentas e técnicas empregadas para o estudo de pelos aspectos desse fenômeno.

A imidazolina quaternária testada em ensaios eletroquímicos e gravimétricos mostrou ser inibidor altamente eficiente na proteção do aço carbono contra a corrosão em meio de água do mar sintéstica em pH 3.

O ajuste dos dados gravimétricos com a imidazolina quaternária à isotermas de adsorção foi melhor para o modelo de Flory-Huggins, porém os altos valores de R^2 das isotermas de Langmuir e Temkin também permitem dizer que tais modelos de adsorção são seguidos.

O composto contendo função fosfinato demonstrou através dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica atuar como inibidor de corrosão na concentração de 2000 ppm. Seu desempenho atinge melhor resultado após 24 horas de imersão no meio.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Estudar o modelo de adsorção da imidazolina quaternária em água do mar sintética e pH 3 em diferentes temperaturas.

8. REFERÊNCIAS

ABU-DALO, M.A.; AL-RAWASHDEH, N.A.F, MUTLAQ, A.A. Green Approach to Corrosion Inhibition of MildSteel by Lignin Sulfonate in Acidic Media, **Journal of iron and steel research**, v. 23, n. 7, pp 722-732, 2016.

AFIA, L. et al., Argan hulls extract: green inhibitor of mild steel corrosion in 1 M HCl solution, **Research on Chemical Intermediates**, v. 38, n.8, pp 1707–1717, 2012.

AHAMAD, I.; PRASAD, R.; QURAISHI, M.A. Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media, Corrosion Science, v. 52, pp 1472 - 1481, 2010.

ALENCAR, M. F. A. et al. **Extratos de plantas da *Caatinga* como inibidor de corrosão**, 5º Congresso Norte-Nordeste de Química, Natal, Rio Grande do Norte, 2013.

ALMEIDA, N.L.; PANOSSIAN, Z.; **Inibidores de corrosão atóxicos para tintas a base d'água,**Trabalho técnico do IPT,2003.

AL-SULTANI, K. F.; ABDULSADA, S. A., Improvement Corrosion Resistance of Low Carbon Steel by Using Natural Corrosion Inhibitor, **International Journal of Advanced Research**, v.1, n.4, pp 239-243, 2013.

AMIN, M.A.; KHALED, K.F.; MOHSEN, Q.; ARIDA, H.A. A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids, **Corrosion Science**, v. 52, pp 1684 - 1695, 2010.

AOKI, I. V.; de MELO, H. G. Fundamentos da Técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), ***Metalurgia e Materiais***, v. 66, p. 201-206, 2009.

ARORA, A.; PANDEY, S. K. **Review on Materials for Corrosion Prevention in Oil Industry,** SPE International Conference & Workshop on Oilfield Corrosion Upper, Aberdeen, Reino Unido, 2012

ASSUNÇÃO, S. S..; AMADO, R. S.; D'ELIA, E. **Uso do óleo de alho comercial como inibidor de corrosão do cobre em meio ácido**, *31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, 2008.*

BALLAUFF, M.;LIKOS, C. N. Dendrimers in Solution: Insight from Theory and Simulation, **Angewandte Chemie Intertnationl***, v.43, n. 23, pp* 2998 – 3020, 2014.

BANERJEE, S.; SRIVASTAVA, V.; SINGH M.M. Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium, **Corrosion Science**, v. 59, pp 35–41, 2012.

BARAN, E.; CAKIR, A.; YAZICI, B. Inhibitory effect of Gentiana olivieri extracts on the corrosion of mild steel in 0.5 M HCl: Electrochemical and phytochemical evaluation, **Arabian Journal of Chemistry**, 2016.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y.J.K.; LIMA, D.P. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas, **Química Nova**, v.34, n. 2, pp 306-319, 2011.

BEHPOURA, M. et al. Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of Punica granatum peel and main constituents, **Materials Chemistry and Physics**, v. 131, n. 3, pp 621– 633, 2012.

BERTO, A. S.; MENDES, B. L.; NOGUEIRA, M. B. As complexidades da exploração do pré-sal no que se refere à inovação na indústria em engenharia e novos materiais, mão de obra e aspectos econômicos e geopolíticos, Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense, v. 2, n. 1, p. 41-47, 2012.

BRETT, C.M.A.; BRETT, A.M.O.**Electrochemistry:** Principles, Methods, and Applications. New York: Oxford University Press, 1993.

BRUICE, P. Y.. **Química Orgânica**. 4 ed. São Paulo: Pearson/Prentice Hall, 2006.

CARVALHO, L. A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R.; Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações, heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis, **Quimica Nova***,* v. 29, n. 4, pp 796-804, 2006.

CASTONGUAY, A.; KAKKAR, A. K. Dendrimer templated construction of silver nanoparticles, **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 160, n. 1-2, pp 76–87, 2010.

CHEN, G.; ZHAO, J. Corrosion Inhibition of Imidazoline Derivates with BenzeneRings on Mild Steel in CO2-Saturated Brine Solution, **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 28, n. 4, pp 691-695, 2012.

CHIDIEBERE, M. A. et al. Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of Punica granatum Extract on Mild Steel in Acidic Environments: Experimental and Theoretical Studies, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.51, pp 668–677, 2012.

CRUZ, J.; MARTINEZ, R.; GENESCA, J.; GARCIA-OCHOA, E.; 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. 566, pp 111–121, 2004.

DARIVA, C.G; GALIO, A.F. **Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications, Developments in Corrosion Protection**. Disponível em: http://www.intechopen.com/books/developments-in-corrosionprotection/corrosion-inhibitors-principles-mechanisms-and-applications, acesso em 02/03/2016.

DEDAVID, B. A.; GOMES, I. C.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicações e preparação de amostras**, Porto Alegre, EDIPUCRS, 2007, 60p.

DEVARAYAN, K.; SULOCHANA, N.; MAYAKRISHNAN, G., Green Inhibitors for Corrosion of Metals : A Review, **Chemical Science Review and Letters**, v.1, pp 1-8, 2012.

DYKES, G. M. Review Dendrimers: a review of their appeal and Applications, **Journal of Chemical Technology and Biotechnology***,* v. 76, n. 9, pp 903-918, 2001.

FARELAS, F.; GALICIA, M.; BROWN, B.; NESIC, S.; CASTANEDA, H. Evolution of dissolution processes at the interface of carbon steel corrodingin a CO2 environment studied by EIS, **Corrosion Science**, v. 52, pp 509-517, 2010.

FARIA, D.L.A.; SANTOS, L.G.C. Uma demonstração sobre o espalhamento inelástico da luz: repetindo o experimento de Raman, **Química Nova**, v.20, n.3, 1997

FEDERAÇÃO DAS INDUSTRIAS DO ESTADO DO PARANA [2015] Disponível em: http://www.fiepr.org.br/fomentoedesenvolvimento/cadeiasprodutivas/uploadAddress/petroleogas%5B19590%5D.pdf, acesso em 23/06/2015.

FERREIRA, V.F.; ROCHA, D.R. Potencialidades e oportunidades na química da sacarose e outros açucares, **Química Nova**, v.32, n.3, pp 623-638, 2009.

FINŠGAR, M.; JACKSON, J., Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review , **Corrosion Science**, v. 86, pp 17–41, 2014

FINK, J. **Petroleum engineer's guide to oil field chemicals and fluids**. 1ª ed. Oxford: Elsevier, 2012.

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**. Nova Iorque, 3ªEd, Editora McGraw-Hill, 1986.

GABLER, C.; TOMASTIK, C.; BRENNER, J.; PISAROVA, L.; DOERR, N.; ALLMAIER, G. Corrosion properties of ammonium based ionic liquids evaluated by SEM-EDX, XPS and ICP-OES, **Green Chemistry**,v.13, pp 2869-2877, 2011.

GENTIL, V. **Corrosão.** Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 1996. 335p.

GHAREBA, S.; OMANOVIC, S.; 12-Aminododecanoic acid as a corrosion inhibitor for carbon steel, **Electrochimica Acta**, v.56, pp 3890–3898, 2011.

GONÇALVES, A. C. **Estudo das propriedades inibidoras de corrosão das imidazolinas oleica e quaternária e seu encapsulamento em partículas inertes**. 2015. 128p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.

GUEDES, I. C. **Eficiência dos Inibidores de Corrosão Benzotriazol, N-Feniltiouréia e Cloreto de Hexadeciltrimetil Amônio Quaternário para Ferro Puro, Aço Carbono e Aço ARBL em meio Ácido Sulfúrico**, 1996.178p. Tese

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. (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

INOUE, K.; Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers, **Progress in Polymer Scence**, v. 25, pp 453-571, 2000.

JEVREMOBIC, I.; MISKOVIC-STANKOVIC, V.B.; SINGER, M. Inhibition properties of self-assembled corrosion inhibitor talloil diethylenetriamine imidazoline for mild steel

corrosion in chloride solution satured with carbon dioxide, **Corrosion Science**, v.77, pp 265-272, 2013.

JONES, D., **Principles and Prevention of Corrosion**, Nova Jersey, 2ª Ed. Editora Prentice Hall, 1996

KAMAL, C.; SETHURAMAN M. G. Hydroclathrus clathratus marine alga as a Green inhibitor of acid corrosion of mild steel, **Research on Chemical Intermediates**, v.39, n.8,pp 3813-3828, 2013.

KANTHETI, S.; NARAYAN, R.; VSN RAJU, K. Click Chemistry Engineered Hyperbranched Polyurethane−Urea for Functional Coating Applications, **Industrial & Engineering Chemical Research**, v. 53, pp 8357−8365, 2014.

KHADRAOUI, A.; KHELIFA A. Ethanolic extract of Ruta chalepensis as an eco-friendly inhibitor of acid corrosion of steel, **Research on Chemical Intermediates,** v. 39, pp 3937 3948, 2013.

KIM, E.;YOO, S.; RO, H.; HAN, H.; BAEK, Y.; EOM, I.; KIM, H.; KIM, P.; CHOI, K. Aquatic Toxicity Assessment of Phosphate Compounds, **Environmental Health and Toxicology**, v.28, 2013.

KUANG, F. et al. Microencapsulation technology for thiourea corrosion inhibitor, Journal of Solid State Electrochemistry, v. 13, n.11, pp 1729–1735, 2009.

KUMAR, K. P. V. et al; Green corrosion inhibitor from seed extract of Areca catechu for mild steel in hydrochloric acid médium, **Journal of Material Science**, v. 46, n. 15, pp 5208-5215, 2011.

KUMAR, K. P. V.; PILLAI, M. S. N.; THUSNAVIS, G. R. Green corrosion inhibitor from seed extract of Areca catechu for mild steel in hydrochloric acid médium, **Journal Material Science**, v.46, n.15, pp 5208–5215, 2011.

LAHHIT, N. et al. Fennel (*Foeniculum Vulgare*) Essential Oil as Green Corrosion Inhibitor of Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution, **Portugaliae Electrochimica Acta**, v.29, n.2 pp *127-138, 2011.*

LASIA, A. Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry, **Modern Aspects of Electrochemistry** v. 32, pp 143-248 (EBOOK)

LE, T. C. et al. Structural properties of hyperbranched polymers in the melt under shear via nonequilibrium molecular dynamics simulation, **The Journal of Chemical Physics**, v. 130, n.7, 2009.

LIAO, L.L.; MO, S.; LEI, J.L.; LUO, H.Q.; LI, N.B. Application of a cosmetic additive as an eco-friendly inhibitor for mild steel corrosion in HCl solution, **Journal of Colloid and Interface Science**, v.474, pp 68-77, 2016.

MANSFELD, F. Electrochemical impedance spectroscopy (eis) as a new tool for investigating methods of corrosion protection, **Electrochimica Acta**, v*. 35, n. 10. pp. 1533-1544, 1990*

MIGAHED, M.A..; I.F. NASSAR, Corrosion inhibition of Tubing steel during acidization of oil and gas wells, **Electrochimica Acta**, n.53, v. 6, pp 2877–2882, 2008

NACE TM0169/G31 − 12ª, Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals 2012

NASCIMENTO, M. C. V.; Amado, R. S.; D'Elia, E.; **Efeito inibidor do extrato de milho verde (Zea mays L.) na corrosão do aço-carbono 1020 em meio de ácido clorídrico 1 mol.L-1**. *31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP , 2008.*

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

NIEDERHAFNER, P.; SEBESTIK, J.; JESEK, J. Peptide dendrimers Review, ***Journal of. Peptide Science***, v. 11, n. 12, pp 757–788, 2005.

ODEWUNMI, N.A.; Umoren S.A.; Gasem Z.M. Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, n., pp 239–247, 2005.

OGUNLEYE I. O.; Adeyemi, G. J.; Oyegoke A.O.V. Effect of grape fruit juice on the corrosion behaviour of mild steel in acidic médium, ***American Journal of Scientific and Industrial Research***, v.2, n.4, pp 611-615, 2011.

OKAFOR, P.C.et al . Inhibitory action of Phyllanthus amarus extracts on the corrosion of mild steel in acidic media, **Corrosion Science**, v. 50, n.8, pp 2310–2317, 2008.

OKAFOR, P,C et al. Inhibition of CO_2 corrosion of N80 carbon steel by carboxylic quaternary imidazoline and halide ions additives, **Journal Applied Electrochemistry**, v. 39, pp 2535 – 2543, 2009.

OKAFOR, P.C.; XIA, L.; YUGUI, Z. Corrosion inhibition and adsorption behavior of imidazoline salt on N80 carbon steel in CO_2- saturated solutions and it synergism with thiourea, **Journal os Solid State Electrochemistry**, v. 14, pp 1367-1376, 2010.

OLIVI, P.; COSTA, C.R.; BOTTA, C.M.R; ESPÍNDOLA, E.L.G. A toxicidade em ambientes aquáticos: discussão e métodos de avaliação, **Química Nova**, v. 31, n.7, pp 1820-1830, 2008.

PALOU, R. M.; XOMELT,O.O.;LIKHANOVA, N. V.(2014). **Environmentally Friendly Corrosion Inhibitors, Developments in Corrosion Protection**. Editora Dr. M. Aliofkhazraei. Disponível em http://www.intechopen.com/books/developments-in-corrosion-protection/environmentally-friendly-corrosion-inhibitors, acesso em 21/062015

PEREZ, E.T. Corrosion in the Oil and Gas Industry: An Increasing Challenge for Materials**, The Journal of The Minerals**, v. 65, n. 8, pp 1033-1042, 2013

PETROBRAS [2015], Disponível em http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/areas-deatuacao/exploracao-e-producao-de-petroleo-e-gas/pre-sal/, acesso em 23/06/2015.

PETRY, C. F. **Determinação de Elementos Traço na determinação de Amostras Ambientais por ICP-OES**. 2005. 73p. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

POPOOLA, L. T. et al. Corrosion problems during oil and gás production and its mitigation, **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 4, n. 35, 2013, 4:35

PRABHA, S. S. et al. Corrosion problems in petroleum industry ad their solution, **European Chemical. Bulletin***, v. 3, n. 3, pp* 300-307, 2014.

PRASANNA B. et al. Ketosulfone Drug as a Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in Acidic Medium, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 20, pp 8436−8444, 2014

PRIYA, S. L.; A. Chitra, S. Rajendran and K. Anuradha, Corrosion behaviour of aluminium in rain water containing garlic extract, **Surface Engineering**, v.21, n.3, pp 229-231, 2005.

PU, W.F. et al. Water-Soluble Core−Shell Hyperbranched Polymers for Enhanced Oil Recovery, **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 54, n. 3, pp 798-807, 2015.

RAJA, P. B. et al. Indole Alkaloids of Alstonia angustifolia var. latifólia as Green Inhibitor for Mild Steel Corrosion in 1 M HCl Media, **Journal of Materials Engineering and Performance**, v.22, n. 4, pp 1072-1078, 2013.

RAJA, P. B.; SETHURAMAN, M. G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review, ***Materials Letters***, v.62, n.1, pp 113–116, 2008.

RANI, B. E. A.; BASU, B. B. J. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview, **International Journal of Corrosion**, v. 2012, Article ID 380217, 15 pages 2012

REEDY, M.C.; SANKETI, B.D.; KUMAR, S.N. Corrosion inhibition of mild steel byCapsicum annuum fruit paste, **Perspectives in Science**, v.8, pp 603-605, 2016.

REICHERT, S. **Synthesis of Hyperbranched Polyglycerol Dye Conjugates for in vitro and in vivo Targeting Studies**, 2011. 127p. Tese (Doutorado) – Freien Universität Berlin, Berlim, 2011. Disponível em < http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_000000010193/Diss_online,_Stephanie_Reichert.pdf>.

ROCHA, J. C.; GOMES, J. A. C. P.; D'ELIA, E. **Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais**, Painel PEMM, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications. 2ª ed. Londres: Academic Press.1999

SAMADZADEHA, M. et al. A review on self-healing coatings based on micro/nanocapsules, **Progress in Organic Coatings**, v. 68, n.3, pp 159–164, 2010

SANYAL, B.; Organic Compounds as Corrosion Inhibitors in Different Environments - A Review, ***Progress in Organic Coatings***, v.9 n.2, pp 165 – 236, 1981.

SASTRI, V. S. **Corrosion inhibitors: principles and applications***.* West Sussex. Editora John Wiley & Sons. 1998. 926p.

SASTRI, V.S.**Green corrosion inhibitors – Theory and Practice.** New Jersey: John Wiley & Sons,2011.

SEILER, M. Hyperbranched polymers: Phase behavior and new applications in the field of chemical engineering, **Fluid Phase Equilibria,** v.241, pp 155–174, 2006.

SINGH, A.; SINGH, V. K.;QURAISHI, M. A. Aqueous Extract of Kalmegh (Andrographis paniculata) Leaves as Green Inhibitor for Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution, ***International Journal of Corrosion***, vol. 2010, Article ID 275983, 10 pages, 2010. doi:10.1155/2010/275983

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

SOLOMONS, T.W.G. **Química orgânica**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2001.

SUNDER, A.; HEINEMANN, J.; FREY, H. Controlling the Growth of Polymer Trees: Concepts and Perspectives for Hyperbranched Polymers, **CHEMISTRY A European Journal** , v. 6, n.14, pp 2499 – 25066, 2000.

Swinburne Unniversity of Technology [2015] Disponível em http://www.swinburne.edu.au/ict/success/cms/documents/disertations/Tu%20Cam%20Le/Chapter%202%20Hyperbranched%20polymers.pdf Acesso em 19/06/2015

TEIXEIRA, G. T. et al. Hyperbranched Polyglycerols, Obtained from Environmentally Benign Monomer, as Reactive Clays Inhibitors for Water-Based Drilling Fluids, ***Journal of Applied Polymer Science***, v. 131, n. 12, 2014.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de engenharia de petróleo.** Rio de Janeiro : Editora Interciência : PETROBRAS, 2001.

TULLY, D. C.; Fréchet, J. M. J. Dendrimers at surfaces and interfaces: chemistry and applications, **Chemical Communications**, n.14, pp 1229–1239, 2001.

UHLIG, H. H. **Corrosion and Corrosion Control**, Nova Jersey., 4ª Ed, Editora John Wiley & Sons Inc. Hoboken, 2008

UMOREN, S.A.; GASEM, Z.M.; OBOT, I.B. Date palm (Phoenix dactylifera) leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in 1M hydrochloric acid solution, **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v.62, pp 19-28, 2015.

VALCARCE, M.M.; VÁZQUEZ,M. Phosphate íons used as green inhibitor against cooper corrosion in tap water, **Corrosion Science**, v.52, pp 1413-1420, 2010.

WIESENER, M.; SCHINKINGER, B.; GRUNDMEIER, G. Complementary in-situ electrochemical ICP-OES and corrosion studies of hot-formed zinc alloy coated steel, **Materials and Corrosion**, v. 66, n.11, pp 1198-1205, 2015.

WILMS, D.; STIRIBA, S.; FREY,H. Hyperbranched Polyglycerols: From the Controlled Synthesis of Biocompatible Polyether Polyols to Multipurpose Applications, **Accounts of Chemical Research**, v.43, pp 129-141,2010.

WOLYNEC, S.; **Técnicas Eletroquímicas Em Corrosão**, São Paulo,Edusp, 2003.

YOO, S. et al. Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil, **Corrosion Science**, v. 59, pp 42–54, 2012

ZHAO, L. et al. Corrosion inhibition approach of oil production systems in offshore oilfields, **Materials and Corrosion**, v.55, n.9, pp 684-688, 2004.

ZIN, I.M.; LYON, S.B.; POKHMURSKII, V.I. Corrosion control of galvanized steel usinga phosphate/calcium ion inhibitor mixture, **Corrosion Science**, v.45, pp 777-788, 2003.