

**LETÍCIA CAETANO DA SILVA**

**Desenvolvimento de método para determinação de composição de atmosfera modificada pela presença de inibidores de corrosão.**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

**Orientador:** Prof. Dr. Arnaldo Alves  
Cardoso

**Co-orientadora:** Prof<sup>a</sup>. Dra. Elisabete  
Alves Pereira

Araraquara  
2009

**LETÍCIA CAETANO DA SILVA**

**Desenvolvimento de método para determinação de composição de atmosfera modificada pela presença de inibidores de corrosão.**

Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 23 de junho de 2009.

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso**

Instituto de Química – UNESP, Araraquara

---

**Prof. Dr. Antonio José Felix de Carvalho**

Universidade Federal de São Carlos -UFSCar, Sorocaba

---

**Prof. Dr. Wagner Luiz Polito**

Instituto de Química – USP, São Carlos

*Aos meus pais Caetano e Fátima pelo amor e dedicação incondicional. Ao meu irmão Edgar por todo carinho e atenção. Dedico este trabalho a vocês: minha família, minha história.*

## **AGRADECIMENTOS**

*Acima de tudo agradeço a **Deus** por ter me dado condições de chegar até aqui.*

Por diversos motivos nem sempre é possível no dia-a-dia expressar a gratidão que tenho por aqueles que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho. Por isso, manifesto enfaticamente minha gratidão à essas pessoas, dentre as quais destaco:

*Meu orientador **Arnaldo**, pela paciência, oportunidade, confiança além do incentivo e tranquilidade nos momentos de desânimo. Um exemplo de educador científico, que através de seus porquês e argumentações tornou os desafios e imprevisibilidades da pesquisa em fatores estimulantes e recompensadores.*

*A **Professora Elisabete**, pela co-orientação, paciência e ensinamentos sobre eletroforese.*

*Aos meus pais **Caetano e Fátima** pelos cuidados, por sempre respeitarem minhas opções, pela dedicação de tantos anos, pela paciência e por terem norteado os princípios e valores que trago hoje. Não há agradecimento capaz de retribuir tamanha dedicação. Obrigada.*

*Ao meu irmão **Edgar** pelo redescobrimento de uma nova amizade.*

*Às minhas amigas **Karen** e **Fernanda** pelos 16 anos de amizade, cumplicidade e carinho. Espero que essa amizade perdure até nossas atividades da terceira idade!*

*Ao **João** e **Gabriel** que além de colegas de laboratório se tornaram grandes amigos, tornando os dias de trabalho mais alegres e descontraídos. Obrigada pela receptividade, ajuda, risadas, conselhos e atenção nos momentos de desabafo!*

*Ao **Zé Rufino** e **Rodrigo** por toda ajuda e colaboração na parte espectrofotométrica.*

Aos amigos do IQ que sempre tornaram o horário de almoço um dos momentos mais revigorantes do dia: **Zé Rufino, João, Gabriel, Rodrigo, Tanabi, Juliano, Thiago, Marcos, Sayonara e Zé Renato.**

Aos amigos **Luciana N. e Cláudio Rodrigo** pela amizade, disposição para passeios inesperados, companhia diária e pizzadas!

Ao **Grupo da Igreja Campus Ville** pela atenção, carinho, ensinamentos e boas risadas durante os deliciosos jantares!

Ao meus colegas de laboratório e grupo de Pesquisa **Andrew, Cristine, Thiago, Juliano e alunos de IC** pela receptividade, colaboração, troca de conhecimento e bate-papos.

Aos integrantes da APG, em especial **João, Gabriel, Lentilha e Messias** pelo empenho, disposição e seriedade de trabalho durante nossos mandatos. Foi muito bom e engrandecedor trabalhar com vocês!

Ao **Professor Sadao** pelos conhecimentos, materiais e disponibilidade.

Ao **Professor Sidney, César e Ricardo** pela atenção e fornecimento de materiais.

Ao **Instituto de Química e Programa de Pós-Graduação em Química** pela oportunidade em desenvolver o trabalho.

Às **funcionárias da Seção de Pós Graduação e Biblioteca**, pelo atendimento, esclarecimentos e suporte técnico.

A **todos** que mesmo diante de problemas pessoais e desconfortos fizeram questão de sorrir e tornar os relacionamentos humanos mais agradáveis e harmoniosos.

À **CNPq**, pela bolsa de estudo.

## RESUMO

Inibidores voláteis de corrosão (IVC) são amplamente utilizados para conferir proteção temporária aos metais ferrosos. Estes inibidores são substâncias que possuem a propriedade de volatilizar a temperatura ambiente, formando uma atmosfera de alta concentração que posteriormente irá se condensar na superfície do metal deixando-o menos suscetível a corrosão. No entanto, estes produtos são comercializados sem que haja padronização e avaliação de qualidade. Atualmente longos ensaios eletroquímicos são utilizados ou somente a quantidade de IVC presente nos suportes é analisada. Pouco estudo tem sido realizado a cerca da quantidade de IVC presente na atmosfera formada. Aminas como monoetanolamina (MEA), monociclohexilamina (MCHA) e dicitclohexilamina (DCHA) apresentam propriedades desejáveis de IVC, sendo comumente empregadas. Neste trabalho é desenvolvido um método analítico para avaliar atmosferas modificadas por inibidores voláteis de corrosão. Para coleta e amostragem da atmosfera de interesse otimizou-se um método utilizando micro gotas suspensas. Como técnica de separação e determinação utilizou-se a eletroforese capilar (EC) com detecção indireta a 214 nm. Além de eficiente, EC faz uso de micro volumes tornando-a conveniente para o presente estudo. Alternativamente, otimizou-se um método espectrofotométrico a partir da derivação das aminas com o reagente cromóforo *p*-cloranil, esta técnica foi escolhida visto sua simplicidade e baixo custo. Através dos métodos desenvolvidos foi possível avaliar adequadamente a composição de atmosferas contendo MEA, MCHA e DCHA. Testes colorimétricos em filtros de papel também foram realizados e se mostrou uma alternativa interessante para maiores estudos posteriores. As atmosferas provenientes de amostras plásticas comerciais apresentaram DCHA como principal amina inibidora, apresentando quantidades bem inferiores àquelas no suporte plástico. A quantidade de DCHA sob sua forma de sal nas amostras variou em menos de 0,01% (m/m) após 8 meses de armazenamento em condições ambientes de laboratório. Paralelamente avaliou-se a degradação de MEA sob sua forma de sal e verificou-se significativa modificação em sua solução inicial para formação do sal.

**Palavras-chave:** Inibidores Voláteis de Corrosão, aminas, micro gotas, eletroforese capilar, espectrofotometria.

## ABSTRACT

Volatile Corrosion Inhibitors (VCIs) are widely used to provide ferrous metals temporary protection. These substances have the vaporizing property at room temperature, making a high concentration atmospheric, which subsequently will condense on the metallic surface, making it less susceptible to corrosion. Therefore, these products are commercialized without proper standardization and quality evaluation. Currently lengthy electrochemical tests are applied or only the amount of VCI on support is analyzed. Little study has been done about the amount of VCI in the atmosphere formed. Amines such as monoethanolamine (MEA), monocyclohexylamine (MCHA) and dicyclohexylamine (DCHA) have desirable properties of VCI and this why are commonly used as one. An analytical method to evaluate modified atmospheres by volatile corrosion inhibitors was developed. Hangdrops were used as collector and sampler of atmosphere, several papers have been published about its versatility and efficiency. Such as separation and determination technique the capillary electrophoresis (CE) with indirect detection to 214 nm was used. In addition other advantage is the use the small volumes by CE. Alternatively, spectrophotometric method was enhanced, amines derivatization by chromophore *p*-chloranil reagent was used, this technique has been chosen due its simplicity and low cost. By these developed methods is possible to determine rightly the atmosphere composition with MEA, MCHA and DCHA contained. Colorimetric tests were made on filter paper and the results were promising. Results show commercial plastic samples atmosphere have DCHA as the main inhibitor and it was less quantity on support than atmosphere, although DCHA quantities on support after 8 months was kept. Degradation of MEA under salt form was evaluated and results shown beginner solution modification after few days.

**Keywords:** Volatile Corrosion Inhibitor (VCI), hangdrop, amines, capillary electrophoresis, spectrophotometry.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Inibidores voláteis aplicados em: (a) e (b) suporte plástico; (c) papel e (d) sachês.....	17
<b>Figura 2:</b> Esquema do mecanismo de inibição de um inibidor.....	20
<b>Figura 3:</b> Aminas utilizadas como IVC.....	21
<b>Figura 4:</b> Diagrama esquemático do sistema EC. ....	27
<b>Figura 5:</b> Modelo para absorção de CO <sub>2</sub> (g) em uma gota de água de chuva.....	30
<b>Figura 6:</b> Esquema do sistema A de extração utilizando capilares diferentes para formação e aspiração da gota. ....	36
<b>Figura 7:</b> Esquema do sistema C de extração utilizando seringa de vidro para formação da gota. ....	38
<b>Figura 8:</b> Esquema dos procedimentos para avaliação do tempo de exposição da gota. ....	39
<b>Figura 9.</b> Esquema do sistema de extração D: a) Sistema aberto; b) sistema montado para extração. ....	40
<b>Figura 10:</b> Esquema do sistema montado para avaliação do tempo de saturação das aminas.....	45
<b>Figura 11:</b> Eletroferograma da solução padrão de aminas (10 mgL <sup>-1</sup> ).. ....	46
<b>Figura 12:</b> Espectro do produto obtido pela interação <i>p</i> -cloranil com MEA, com absorção máxima no comprimento de onda de 540 nm.....	48
<b>Figura 13:</b> Proposta de formação do par iônico radicalar proveniente da interação entre <i>p</i> -cloranil e amina. Onde R <sub>2</sub> é um grupo alquila.....	48
<b>Figura 14:</b> (a) Superfície de resposta obtida em função das variáveis, volume adicionado de <i>p</i> -cloranil e peróxido de hidrogênio. (b) Suas curvas de nível.....	51
<b>Figura 15:</b> Sistemas de formação de gota: A, capilares de formação e aspiração da gota em contato superficial com o tubo externo; B, capilares de formação e aspiração da gota com contato superficial com o tubo externo.....	53
<b>Figura 16:</b> Sistema de formação de gota a partir de conexão em “T”. ....	54
<b>Figura 17:</b> Esquema de imersão do sistema de extração em banho térmico de água. ....	57
<b>Figura 18:</b> esquema da alteração do volume da solução de formação da gota. ....	58
<b>Figura 19:</b> Curva Analítica obtida por eletroforese capilar para MEA.....	59
<b>Figura 20:</b> Curva Analítica obtida por eletroforese capilar para MEA.....	60



<b>Figura 21:</b> Curva Analítica obtida por eletroforese capilar para DCHA. ....	60
<b>Figura 22:</b> Estabilidade do produto formado através da reação do <i>p</i> -cloranil com as aminas em estudo: MEA, MCHA e DCHA ( $1,0 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ ).....	62
<b>Figura 23:</b> Curva analítica obtida por espectrofotometria . Absorbância obtida em comprimento de onda de 540nm.....	63
<b>Figura 23:</b> Filtros utilizados como suporte para reação de derivação de aminas utilizando <i>p</i> -cloranil.....	65
<b>Figura 24:</b> Foto de filtros após derivação de solução padrão de amina: a) Filtros inteiros (maior área para ocorrência da derivação); b) $\frac{1}{4}$ do filtro de (a) (menor área para ocorrência da derivação).....	66
<b>Figura 25:</b> Eletroferograma da amostra plástica (A) contendo IVC.. ....	67
<b>Figura 26:</b> Eletroferograma da amostra plástica (B) contendo IVC.. ....	67
<b>Figura 27:</b> Curva analítica de DCHA (em solução aquosa) por EC.....	68
<b>Figura 28:</b> Avaliação de DCHA presente em amostras plásticas por extração em solução aquosa e por gota suspensa (após 0 e 24horas).....	69
<b>Figura 29:</b> Avaliação de DCHA em amostras plásticas comerciais ao longo do tempo. ....	70
<b>Figura 30:</b> Espectros da solução contendo CMEA ao longo de 20 dias. ....	71
<b>Figura 31:</b> Avaliação de concentração de MEA, MCHA e DCHA na câmara de extração em função do tempo. ....	72
<b>Figura 32:</b> Avaliação de concentração de MEA na câmara de extração em função do tempo. ....	73
<b>Figura 33:</b> Avaliação de concentração de MCHA na câmara de extração em função do tempo. ....	73
<b>Figura34:</b> Avaliação de concentração de DCHA na câmara de extração em função do tempo. ....	74

## LISTA DE TABELA

<b>Tabela 1:</b> Concentrações utilizadas para preparo da curva analítica do método utilizando gota suspensa para extração de MEA, MCHA e DCHA, com análise por EC. ....	41
<b>Tabela 2:</b> Concentrações utilizadas para preparo da curva analítica do método utilizando gota suspensa para extração de MEA, MCHA e DCHA, com determinação por espectrofotometria. ....	42
<b>Tabela 3:</b> Absorbâncias obtidas referente aos diferentes níveis das variáveis estudadas.....	49
<b>Tabela 4:</b> Resultados de absorbância dos ensaios realizados no planejamento compostos central*.....	50
<b>Tabela 5.</b> Médias das massas e desvios padrões relativos obtidos pelos diferentes sistemas A de extrações. ....	52
<b>Tabela 6:</b> Médias e desvios obtidos para os diferentes volumes de gotas selecionados. ....	55
<b>Tabela 7:</b> Áreas dos picos eletroforéticos de MCHA, desvio padrão relativo (DPR) e razão, área x volume, referente às extrações de 5 min de MCHA .....	55
<b>Tabela 8:</b> Eficiência de extração da gota frente à diferentes tempos de exposição à atmosfera modificada e condições de temperatura.....	58
<b>Tabela 9:</b> Avaliação dos parâmetros estatísticos por EC. ....	61
<b>Tabela 10:</b> Avaliação dos parâmetros estatísticos por espectrofotometria.....	62
<b>Tabela 11:</b> Condições das variáveis investigadas para análise de aminas em papel de filtro. ....	64
<b>Tabela 12:</b> Avaliação dos parâmetros estatísticos para DCHA em solução aquosa por EC. ....	68

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>CG</b>	Cromatografia Gasosa
<b>CI</b>	Cromatografia Iônica
<b>CDCHA</b>	Caprilato de Diciclohexilamina
<b>CMEA</b>	Caprilato de Monoetanolamina
<b>CLAE</b>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
<b>DCE</b>	Detector por Captura de Eletron,
<b>DCHA</b>	Diciclohexilamina
<b>DCL</b>	Detector por Quimiluminescência
<b>DFC</b>	Detector por Fotometria de Chama
<b>DFN</b>	Detector de Fósforo e Nitrogênio
<b>DIC</b>	Detector por Ionização de Chama
<b>DP</b>	Desvio Padrão
<b>DPR</b>	Desvio Padrão Relativo
<b>EM</b>	Espectrometria de Massa
<b>IVC</b>	Inibidor Volátil de Corrosão
<b>MCHA</b>	Monociclohexilamina
<b>MEA</b>	Monoetanolamina
<b>NQS</b>	ácido 1,2 naftonquinona- 4 – sulfônico
<b>UV</b>	Ultra Violeta
<b>VCI</b>	<i>Volatile Corrosion Inhibitor</i>
<b>vis</b>	Visível
<b>VPI</b>	<i>Vapor Phase Inhibitor</i>

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>1.1. INIBIDORES VOLÁTEIS DE CORROSÃO.....</b>	<b>16</b>
<b>1.2. AMINAS .....</b>	<b>19</b>
<b><u>1.2.1. Monoetanolamina, monociclohexilamina e dicitclohexilamina como inibidores voláteis de corrosão. ....</u></b>	<b><u>20</u></b>
<b><u>1.2.2. Determinação de aminas .....</u></b>	<b><u>22</u></b>
<b>1.2.2.1. Determinações Cromatográficas .....</b>	<b>23</b>
<b>1.2.2.1.1. <i>Por Cromatografia Gasosa</i> .....</b>	<b>23</b>
<b>1.2.2.1.2. <i>Por Cromatografia Líquida</i> .....</b>	<b>25</b>
<b>1.2.2.2. Por Eletroforese Capilar .....</b>	<b>26</b>
<b>1.2.2.3. Determinação espectrofotométrica .....</b>	<b>28</b>
<b>1.3. UTILIZAÇÃO DE MICRO GOTAS PARA EXTRAÇÃO DE VAPORES .....</b>	<b>29</b>
<b><u>2. OBJETIVO .....</u></b>	<b><u>31</u></b>
<b><u>3. MATERIAL E MÉTODOS .....</u></b>	<b><u>32</u></b>
<b>3.1. AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS PROPOSTOS PARA DETERMINAÇÃO DE AMINAS .....</b>	<b>32</b>
<b><u>3.1.2. Determinação por eletroforese capilar .....</u></b>	<b><u>32</u></b>
<b>3.1.2.1. Reagentes e soluções.....</b>	<b>32</b>
<b>3.1.2.2. Equipamento / Condições. ....</b>	<b>32</b>
<b>3.1.2.3. Procedimentos .....</b>	<b>32</b>
<b><u>3.1.3. Determinação por espectrofotometria.....</u></b>	<b><u>33</u></b>
<b>3.1.3.1. Reagentes e soluções.....</b>	<b>33</b>
<b>3.1.3.2. Equipamento.....</b>	<b>33</b>
<b>3.1.3.3. Estudos preliminares de reagentes colorimétricos. ....</b>	<b>33</b>
<b>3.1.3.3.1. <i>Teste com NQS</i>.....</b>	<b>34</b>
<b>3.1.3.3.2. <i>Teste com p-cloranil</i>.....</b>	<b>34</b>
<b><u>3.1.3.3.2.1. Otimização do método colorimétrico utilizando p-cloranil.....</u></b>	<b><u>34</u></b>

<b>3.2. CONSTRUÇÃO DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO ATRAVÉS DE GOTA SUSPensa.....</b>	<b>35</b>
<b><u>3.2.1. Reagentes e soluções.....</u></b>	<b><u>35</u></b>
<b><u>3.2.2. Sistema de extração com a utilização de capilares independentes para formação e aspiração da gota (Sistema A). .....</u></b>	<b><u>35</u></b>
<b><u>3.2.3. Sistema de extração com conexão tipo “T” (Sistema B)......</u></b>	<b><u>37</u></b>
<b><u>3.2.4. Sistema de extração com a utilização de seringa de vidro para a formação e aspiração da gota (Sistema C). .....</u></b>	<b><u>37</u></b>
<b>3.2.4.1. Otimização do sistema C .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2.4.1.1. <i>Repetibilidade de formação da gota</i> .....</b>	<b>38</b>
<b>3.2.4.1. 2. <i>Volume mais adequado da gota</i>.....</b>	<b>38</b>
<b>3.2.4.1. 3. <i>Tempo de exposição da gota</i> .....</b>	<b>38</b>
<b><u>3.2.5. Montagem de sistema de extração com seringa móvel.....</u></b>	<b><u>40</u></b>
<b>3.2.5. 1. Avaliação de parâmetros estatísticos para o sistema D.....</b>	<b>40</b>
<b>3.2.5.1.1. <i>Construção da curva analítica</i>.....</b>	<b>41</b>
<b>3.2.5.1.6. <i>Avaliação de estabilidade do produto por espectrofotometria</i>.....</b>	<b>43</b>
<b>3.3. TESTES DE TOQUE EM PAPEL DE FILTRO.....</b>	<b>43</b>
<b>3.4. ESTUDO DAS AMOSTRAS REAIS DE IVC.....</b>	<b>43</b>
<b><u>3.4.1. Reagentes e soluções.....</u></b>	<b><u>43</u></b>
<b><u>3.4.2. Procedimentos .....</u></b>	<b><u>43</u></b>
<b>3.5. AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE MEA .....</b>	<b>44</b>
<b><u>3.5.1. Análise espectrofotométrica de CMEA.....</u></b>	<b><u>44</u></b>
<b>3.6. AVALIAÇÃO DO TEMPO DE SATURAÇÃO DAS AMINAS.....</b>	<b>45</b>
<b><u>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</u></b>	<b><u>46</u></b>
<b>4.1. DETERMINAÇÃO POR ELETROFORESE CAPILAR .....</b>	<b>46</b>
<b>4.2. ESTUDOS PRELIMINARES DE REAGENTES COLORIMÉTRICOS .....</b>	<b>47</b>
<b><u>4.2.1. Resultados dos Testes com NQS. ....</u></b>	<b><u>47</u></b>
<b><u>4.2.2. Resultados dos testes com <i>p</i>-cloranil .....</u></b>	<b><u>47</u></b>
<b>4.2.2.1. Otimização do método colorimétrico utilizando <i>p</i>-cloranil.....</b>	<b>49</b>
<b>4.3. SISTEMA DE EXTRAÇÃO ATRAVÉS DE GOTA SUSPensa. ....</b>	<b>52</b>
<b><u>4.3.1. Sistema A. ....</u></b>	<b><u>52</u></b>
<b><u>4.3.2. Sistema B. ....</u></b>	<b><u>53</u></b>

<b>4.3.3. Sistema C.....</b>	<b>54</b>
<b>4.3.3.1. Otimização do sistema C.....</b>	<b>54</b>
<b>4.3.3.1.1. Repetibilidade de formação da gota.....</b>	<b>54</b>
<b>4.3.3.1.2. Volume mais adequado da gota.....</b>	<b>55</b>
<b>4.3.3.1.3. Tempo de exposição da gota.....</b>	<b>56</b>
<b>4.4. AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS ESTATÍSTICOS PARA O SISTEMA D. ....</b>	<b>59</b>
<b>4.4.1. Por eletroforese capilar.....</b>	<b>59</b>
<b>4.4.2. Por espectrofotometria.....</b>	<b>61</b>
<b>4.4.2.1. Estabilidade do produto.....</b>	<b>61</b>
<b>4.4.2.2. Curva analítica.....</b>	<b>62</b>
<b>4.5. TESTE DE TOQUE EM PAPEL DE FILTRO.....</b>	<b>63</b>
<b>4.6. ESTUDO DE AMOSTRAS REAIS CONTENDO IVC.....</b>	<b>66</b>
<b>4.7. DEGRADAÇÃO DE MEA SOB FORMA DE SAL.....</b>	<b>70</b>
<b>4.8. AVALIAÇÃO DO TEMPO DE SATURAÇÃO DAS AMINAS.....</b>	<b>72</b>
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>76</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>77</b>

## **1. INTRODUÇÃO**

Prevenir e sanar os diversos inconvenientes gerados pelo processo de corrosão é um dos grandes objetivos dentro do mundo da metalurgia, uma vez que a utilização de metais e suas ligas se faz necessário à humanidade desde os primórdios da civilização.

Corrosão é um fenômeno que ocorre naturalmente com a ação de substâncias presentes no ambiente que atacam a superfície de um material, usualmente metal, e modifica suas propriedades geralmente resultando em um dano que compromete sua utilização (SASTRI, 1998). Se estes metais não passarem por algum tratamento prévio certamente serão afetados por este fenômeno.

Os problemas de corrosão são freqüentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transporte aéreo, ferroviário, marítimo, rodoviário, nos sistemas de telecomunicação e até mesmo em áreas de odontologia e medicina (GENTIL, 1989).

Peças metálicas, fabricadas nas mais diversas indústrias, são transportadas e armazenadas, muitas vezes, por um longo período de tempo antes de serem efetivamente utilizadas. Se estas peças, após a sua fabricação, permanecerem sem qualquer proteção contra a corrosão, sua superfície pode se deteriorar devido à ação da umidade e de componentes atmosféricos. Uma das formas de contornar o problema é fazer um tratamento para criar proteção temporária e com isto evitar a degradação das peças durante o transporte e armazenamento (KINGERLEY, 1995 apud FUGIVARA; BENEDETTI, 2002).

Existem diferentes métodos adotados para diminuir a taxa de corrosão dos materiais metálicos, podendo ser métodos baseados na modificação do meio corrosivo, modificação do metal e de revestimentos protetores, sendo este último indicado na proteção temporária (GENTIL, 1989).

### **1.1. INIBIDORES VOLÁTEIS DE CORROSÃO**

O método mais utilizado para conferir proteção temporária às peças metálicas ferrosas, principalmente aço, é a utilização de inibidores voláteis de corrosão, mais conhecida pela sigla VCIs (do inglês, *Volatile Corrosion Inhibitors*) algumas vezes,

também, chamados de VPIs (*Vapor Phase Inhibitor*) que são utilizados como revestimentos protetores (GENTIL, 1989).

Esse tipo de inibidor geralmente contém uma mistura de sais orgânicos e inorgânicos (nitrito e sais derivados de aminas: monoetanolamina, dietanolamina, monociclohexilamina, entre outras) aplicados em suportes como papel ou plástico que servem para embalar peças metálicas.



(a)



(b)



(c)



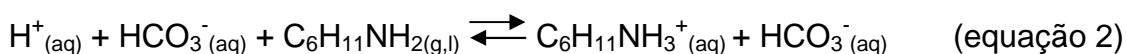
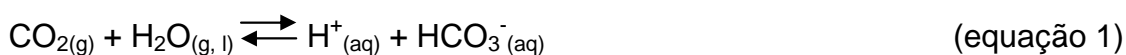
(d)

**Figura 1.** Inibidores voláteis aplicados em: (a) e (b) suporte plástico; (c) papel e (d) sachês. Disponível em: <<http://www.vci2000.com/>> e <<http://www.alibaba.com/product/syfx-10863043-0/productdetail.html>> Acesso em: 06 maio 2009.



A ação deste protetor está baseada na propriedade que alguns compostos possuem de volatilizar a temperatura ambiente e posteriormente se condensar sobre a superfície metálica tornando-a menos suscetível à corrosão (BASTIDAS; CANO; MORA, 2005).

Algumas aminas, como a monociclohexilamina, dietiletanolamina, benzilamina e morfolina devido ao seu caráter básico, também evitam a corrosão pela da neutralização de agentes corrosivos como o CO<sub>2</sub> e o SO<sub>2</sub>. A reação de neutralização entre a monociclohexilamina e o ácido carbônico pode ser evidenciada da seguinte forma (EDGERTON; KENNY; JOSEPH, 1989; GENTIL, 1982):



No entanto, a utilização de alguns IVCs não é indicada em metais não-ferrosos como zinco, magnésio e cádmio, uma vez que o processo de corrosão é acelerado (BASTIDAS; CANO; MOURA, 2005; GENTIL, 1989).

A principal vantagem do IVC em relação aos métodos convencionais de controle da corrosão é que o material protetor, por estar na fase de vapor, pode alcançar toda a superfície metálica, inclusive àquela de difícil alcance em uma aplicação direta sobre o metal. O filme de IVC formado sobre o metal é usualmente bastante fino e, portanto, não interfere no tratamento subsequente da superfície protegida, como na fosfatização e pintura.

Apesar da grande utilização dos IVCs como protetores temporários, alguns usuários (FUGIVARA et al, 2002) têm relatado que esses inibidores falham na proteção de determinadas peças metálicas quando estocadas por alguns meses em ambientes úmidos e com variação de temperatura. Este comportamento pode estar relacionado ao desempenho do inibidor utilizado para a impregnação do suporte e/ou ao tempo que o inibidor permanece adsorvido no suporte (plástico ou papel).

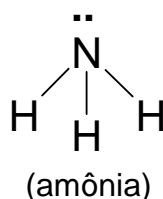
Atualmente o controle de qualidade está baseado apenas na reação em concentração estequiométrica dos reagentes com posterior impregnação do IVC em filme plástico ou outros suportes e teste da amostra selada com este filme

modificado em ambiente úmido a 50°C, via longos procedimentos experimentais de ensaios de corrosão.

Considerando que a proteção efetiva dos IVCs depende da performance da volatilização do inibidor utilizado na impregnação do suporte e/ou ao tempo que o inibidor permanece adsorvido no suporte, além de suas propriedades higroscópicas, é fundamental determinar a composição das atmosferas modificadas pela presença desses inibidores voláteis de corrosão desde o início de fechamento da embalagem até sua utilização. Só assim será possível estabelecer padrões de qualidade e até mesmo comparar produtos existentes no mercado, bem como desenvolver novas formulações.

## 1.2. AMINAS

As aminas são derivados orgânicos da amônia, formadas pela troca de um, dois ou três dos átomos de hidrogênio por grupos alquila. Pode se considerar a hibridação do nitrogênio como sendo  $sp^3$ . Elas são compostos orgânicos de caráter básico e natureza nucleofílica, resultantes da existência de um par de elétrons livre no átomo de nitrogênio. Certamente estes fatores estão ligados à sua propriedade inibidora de corrosão nos metais, no entanto, o mecanismo desse processo ainda não é bem conhecido.



Outras características das aminas que as levam a serem alvo de grande interesse em sua análise é o fato de muitas delas possuírem odores indesejáveis e serem prejudiciais à saúde, isto é, podem sensibilizar e irritar a pele, olhos, membranas mucosas e trato respiratório. Algumas aminas são também suspeitas de serem alergênicas, mutagênicas e carcinogênicas. Além disso, aminas podem não ser tóxicas somente por si mesmas, mas podem se tornar outras substâncias também tóxicas como as N-nitrosaminas através de reações químicas com agentes nitrozantes como nitrito ou nitrato. Recentemente estudos na área de carcinogênese ambiental têm demonstrado que N-nitrosaminas são substâncias potencialmente

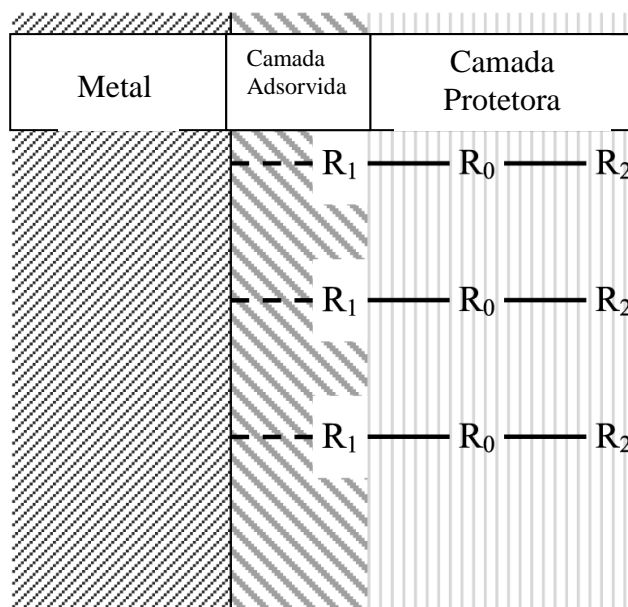
carcinogênicas que desencadeiam ampla variedade de tumores em muitos animais (KATAOKA, 1996; AKYUZ; ATA, 2006; JASTRZEBSKA et al, 2003)

### **1.2.1. Monoetanolamina, monociclohexilamina e dicitclohexilamina como inibidores voláteis de corrosão.**

Além de sua ação neutralizadora de agentes corrosivos como o  $\text{CO}_2$ , devido ao caráter básico das aminas (equação 2), outras diferentes hipóteses são levantadas por autores da área, a fim de justificar sua atuação como agente inibidor de corrosão.

Alguns autores indicam que, devido às aminas fazerem parte de grupos orgânicos fortemente polares, são capazes de dar lugar à formação de filmes finos protetores por adsorção na superfície metálica, impedindo o contato com o meio corrosivo (GENTIL, 1989).

Balezin (1966 apud BATISTA, CANO E MORA, 2005) propôs um esquema do mecanismo de inibição de um inibidor que pode ser visualizado na Figura 2.



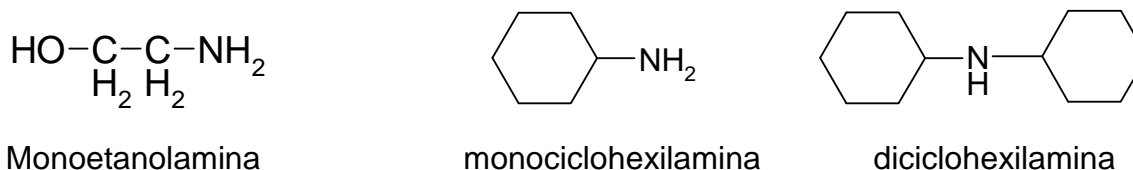
**Figura 2:** Esquema do mecanismo de inibição de um inibidor, adaptado (BALEZIN, 1966, apud BATISTA, CANO E MORA, p.77, 2005).

Em que o grupo funcional  $R_1$ , ligado ao núcleo do grupo  $R_0$  da molécula inibidora, é responsável pela adsorção na superfície metálica. O grupo funcional  $R_2$ ,

também ligado ao grupo  $R_0$ , determina a espessura e a natureza protetora do filme adsorvido formado.

Misiksic e Miller (1980) mostraram em estudos potenciométricos, utilizando eletrodos de aço expostos à vapores de inibidores, que o processo de sorção requer longo tempo para se completar, indicando um processo de natureza química e não física, resultando numa camada quimiosorvida na superfície do metal. No entanto, observou-se que esta interação não apresenta força suficiente para evitar que o inibidor sorvido deixe a superfície do metal, quando este é removido da atmosfera saturada pelo inibidor. Outra observação feita pelos autores é que os inibidores voláteis podem não estar em concentração suficiente na atmosfera para que uma monocamada seja formada na superfície do metal, havendo equilíbrio sorção-desorção de certa quantidade do inibidor na superfície metálica.

Etanolamina, também chamada de monoetanolamina (MEA) e ciclohexilamina ou monociclohexilamina (MCHA), apresentam pressão de vapor 0,2 mmHg e 10 mmHg (20°C) respectivamente, conferindo à estes compostos alta volatilidade, propriedade que as torna de grande interesse como IVC. A diciclohexilamina (DCHA), embora apresente pressão de vapor menor que  $7,5 \times 10^{-2}$  mmHg (20°C) possui um caráter hidrofóbico significativo, diminuindo a possibilidade de transferência de moléculas de água para a superfície metálica sobre a qual está depositado, que por sua vez, amplia suas propriedades anticorrosivas (LIDE, 2002).



**Figura 3:** Aminas utilizadas como IVC.

Normalmente estas aminas são utilizadas sob a forma de sais como nitritos, benzoatos e caprilatos. Há uma busca pela síntese de diferentes sais orgânicos que possuam pressões de vapor intermediárias, que sejam desejáveis para melhor efetividade do inibidor, além disso, acredita-se que as espécies do sal atuem de

forma somatória na proteção anticorrosiva do metal (GENTIL, 1989; MIKSIC; MILLER, 1980).

Assim, os motivos para o desenvolvimento de métodos para a amostragem e determinação de aminas presentes em diferentes tipos de atmosfera são amplos e maior estudo sobre o assunto é de grande interesse.

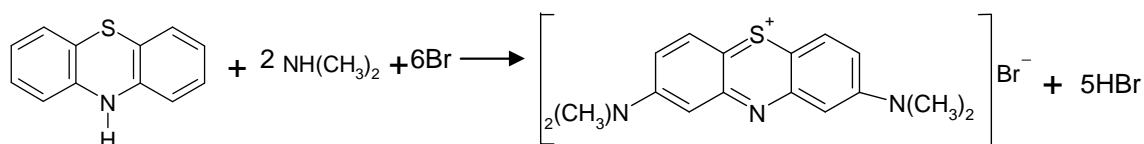
### 1.2.2. Determinação de aminas

Gonçalves em 1977 já apresentava, em uma pesquisa feita com alunos aprovados em disciplina Química Analítica Orgânica, a função amina como a de maior dificuldade de identificação. Neste mesmo trabalho foram levantadas quase 40 reações para identificação e enquadramento de aminas como primárias, secundárias e terciárias.

Para avaliações qualitativas de aminas alguns métodos baseados em análises de toque através de placas de testes, gotas ou provas de chama foram desenvolvidos por Feigl (1966), Cheronis, Entrikin e Rodnett (1965) e Vecera e Gasparic (1971).

Uma típica reação utilizada neste tipo de análise é a identificação de aminas secundárias pela conversão de corantes tiacínicos. O Azul de metileno pode ser sintetizado com a interação da tiodifenilamina com dimetilamina (ou outras dialquil aminas) em presença de bromo (FEIGL; ANGER, 1978).

(equação 3)



No entanto, é importante avaliar com cuidado os reagentes empregados neste tipo de análise, pois muitas delas fazem uso de compostos que não são mais indicados devido sua alta toxicidade como dioxano e tetracloreto de carbono (FEIGL, 1966; CHERONIS; ENTRIKIN; RODNETT, 1965; VECERA; GASPARIC, 1971).

A separação e detecção de aminas é uma tarefa desafiadora, de modo que diferentes técnicas vêm sendo empregadas no desenvolvimento de métodos em busca de resultados mais satisfatórios. Dentre estas técnicas pode-se destacar a cromatografia gasosa (CG), cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), cromatografia iônica (CI) e eletroforese capilar (EC).

### **1.2.2.1. Determinações Cromatográficas**

Cromatografia gasosa (GC) (KAYKHALI; NAZARI; CHAMSAZ, 2005; ABIDI, 1981; PIETSCH et al, 1996; SACHER; LENZ; BRAUCH, 1997; PAN; CHONG; PAWLISZYN, 1997; ABALOS; BAYONA; VENTURA; 1999; ZHAO et al, 2002; MISHRA et al, 2001) e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (CAO et al, 2005; HERNANDEZ, et al, 2006; CHANG; SUNG; HUANG, 2003; LOPEZ et al, 1996; MONSER; GREENWAY, 1996; HUH; MATTUSCH, 1995; TEERLINK et al, 1997; BUSTO et al, 1997; JANDERA; VENTURA; HLADONIKOV´A, 1994; KERSTEN, 1992; LARSON; PFEIFFER, 1983) são as técnicas mais amplamente usadas na determinação de aminas cíclicas e alifáticas em diversas matrizes.

Embora estas técnicas sejam amplamente aceitas, apresentando tempos de análise relativamente curtos (CG e CLAE principalmente), fácil desenvolvimento, boa sensibilidade e/ou seletividade em um grande número de métodos, o mesmo pode não ocorrer para análise de alguns analitos com aminas. Estes métodos têm apresentado algumas limitações práticas, principalmente quando as aminas de interesse são obtidas em baixas concentrações. A seguir são apresentadas as principais técnicas cromatográficas utilizadas para determinação de aminas.

#### **1.2.2.1.1. Por Cromatografia Gasosa**

Embora CG pareça ser a técnica de escolha para análise de aminas voláteis, raramente amostras reais de ar podem ser injetadas diretamente no equipamento. Na maioria dos casos, amostras reais são muito complexas e as concentrações muito baixas para análise direta por CG. Por isso, a maioria das amostras precisa ser sujeita a preparação mais ou menos laboriosas, geralmente baseada no isolamento seletivo ou enriquecimento das aminas ou ainda utilizando-se colunas quimicamente modificadas (AUDUNSSON, 1988; MOLNAR-PER, 2005).

Outro inconveniente é que as aminas são substâncias polares e podem adsorver e se decompor em diferentes partes do sistema cromatográfico gasoso, podendo ser observados picos com caudas, picos fantasmas e baixa sensibilidade de detecção (YANG; LEE; SCRANTON, 1993; MOLNAR-PER, 2005).

Muitas colunas tubulares empacotadas, tratadas com diferentes fases estacionárias, vêm sendo propostas para separação de aminas livres diretamente do ar, de amostras aquosas e em solventes orgânicos (MARZO et al, 1990; SACHER, 1997; MOLNAR-PER, 2005; CORCIA, SAMPERI, 1974). O grupo amino confere um aumento do momento dipolar na molécula e tem a capacidade de formar ligações de hidrogênio, permitindo fortes interações com os grupos silanóis e siloxanos efetuando forte sorção na superfície da coluna, suportes de sílica gel e, em alguns casos, em fases estacionárias de polisiloxano (MOLNAR-PER, 2005).

A análise de aminas por técnicas cromatográficas normalmente exige o tratamento prévio das amostras (AUDUNSSON, 1988). No caso de separação e detecção por cromatografia gasosa, as aminas são normalmente derivadas, ou quando analisada sob sua forma livre, exige condições severas de pH. Além disso, problemas com validação de procedimentos analíticos também são observados devido à escassez de materiais apropriados de referência, incluindo padrões de misturas gasosas. (MOLNAR-PER, 2005; KATAOKA 2006; HUHN; MATTUSH; SCHULZ, 1995; SACHER; LENZ; BRAUCH, 1997; AKYUZ; ATA, 2006; KIJIMA; KATAOKA; MAKITA, 1996).

Técnicas adicionais como extração em fase sólida e injeção por *headspace* têm sido uma forma de minimizar a preparação das amostras e reduzir sua contaminação, uma vez que as aminas de baixa massa molar são mais voláteis e solúveis em água (MOLNAR-PER, 2005; CAI, 2003).

O processo de derivação consiste na utilização de um ou mais reagentes e/ou procedimentos que, ao interagir com o analito, seja capaz de formar um produto com propriedades desejáveis para sua determinação.

Diferentes métodos de derivação têm sido empregados para reduzir a polaridade do grupo amino, melhorar sua habilidade em ser cromatografado (volatilidade, seletividade, sensibilidade e separação), além de poderem formar produtos que absorvam na região do UV-vis que por sua vez é de grande interesse frente aos detectores espectrofotométricos.

Dentre as reações de derivação, pode se destacar como as mais empregadas as de silição, acilação, alquilação, halogenação, formação de carbamatos, formação de sulfonamidas e bases de Schiff (KATAOKA, 1996; MOLNAR-PER, 2005; HUHN; MATTUSH; SCHULZ, 1995; SACHER; LENZ; BRAUCH, 1997; AKYUZ; ATA, 2006; KIJIMA; KATAOKA; MAKITA, 1996).

Embora o procedimento de derivação melhore a análise de aminas, existem alguns inconvenientes como a formação de produtos indesejáveis e o aumento de etapas que por sua vez consomem grande tempo (MOLNAR-PER, 2005).

Assim é necessário cuidado minucioso na escolha do método e detector a ser utilizado. Detector por captura de elétron (DCE), detector por fotometria de chama (DFC) e detector por quimiluminescência (DCL) são normalmente utilizados para determinação de aminas derivadas. Detector por ionização de chama (DIC), detector de fósforo e nitrogênio (DFN) e espectrometria de massa (EM), que pode ser seletivo se operado no modo de monitoramento seletivo, são mais seletivos e normalmente aplicados para detecção tanto de aminas livres como de seus derivados, no entanto requerem equipamentos mais dispendiosos (AKYUZ; ATA, 2006; KIJIMA; KATAOKA; MAKITA, 1996; KATAOKA, 1996; LARSON; PFEIFFER, 1983; PIERACCINI; LUCERI; MONETI, 1993; TSUKIOKA; OZAWA; MURAKAMI, 1993, SACHER; LENZ; BRAUCH, 1997; MARZO et al, 1990; MOLNAR-PER, 2005).

#### **1.2.2.1.2. Por Cromatografia Líquida**

A determinação direta de aminas alifáticas por cromatografia líquida de alta eficiência é ainda mais difícil.

Devido à alta polaridade, as aminas alifáticas de baixa massa molar apresentam fraca retenção em colunas de fase reversa (C<sub>18</sub>) nos valores de acidez normalmente utilizados além de, como já citado, não apresentarem absorção na região do UV-Vis (HUHN; MATTUSCH, 1995).

Uma alternativa é a utilização de agentes derivantes que formam produtos passíveis de análise por CLAE. No entanto, derivados como de o-fitalaldeído, são produtos instáveis, que por sua vez também exigem modificações no método, como utilização de aditivos surfactantes micelares e solventes orgânicos que, ainda assim, nem sempre apresentam resultados satisfatórios. Além disso, para derivados de o-fitalaldeído, somente detectores de fluorescência são utilizados (MOLNAR-PER,



2005; LUNN; HELLWIG, 1998; KUTLÁN; PERL, 2002. MENGERINK, et al, 2002; HANCKO; PERL, 2003; KUTLAN; PERL, 2003; HANCKO et al, 2004; TORO; AGOSTON; PERL, 2004; HANCKÓ et al, 2005; KIJIMA; KATAOKA; MAKITA, 1996).

Mesmo a análise de outros produtos de aminas derivadas como *dansyl*, que permite a utilização de um número maior de diferentes detectores (Ultra-Violeta, ou para aqueles produtos que se mostram mais estáveis, o de detecção por quimiluminescência e fluorescência) é requerido tempo e manipulações mais laboriosas das amostras (MOLNAR-PER, 2005; LUNN; HELLWIG, 1998; KUTLÁN; PERL, 2002. MENGERINK, et al, 2002; HANCKO; PERL, 2003; KUTLAN; PERL, 2003; HANCKO et al, 2004; TORO; AGOSTON; PERL, 2004; HANCKÓ et al, 2005; KIJIMA; KATAOKA; MAKITA, 1996).

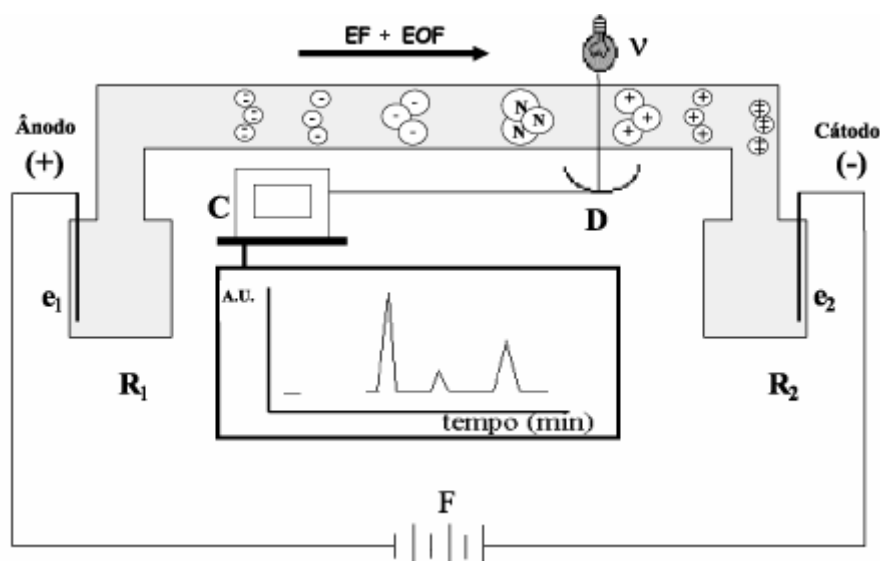
Alguns trabalhos apresentam também a utilização da cromatografia iônica (IC) para análise de aminas de baixa massa molar (KADNAR, 1999). Esta técnica permite a análise de aminas em meios aquosos, mas longos tempos de análise são observados e a escolha da fase móvel é restrita devido ao tipo de suporte polimérico utilizado (LARSON, 1983).

#### **1.2.2.2. Por Eletroforese Capilar**

Eletroforese capilar (EC), uma técnica baseada nas diferenças entre as mobilidades de espécies carregadas (analitos), em eletrólitos, normalmente aquosos ou parcialmente orgânicos (SILVA et al, 2007), representa uma alternativa atrativa para determinação de aminas.

Essa técnica pode oferecer tempos curtos de análise e alta eficiência expressa pelo alto número de pratos teóricos e seletividade de separação que normalmente diferenciam significativamente daqueles alcançados em cromatografia. Além disso, outra vantagem sobre as técnicas cromatográficas é a ausência de fase estacionária que evita a contaminação e deterioração de materiais de empacotamento onerosos, devido à agressividade e impurezas da matriz. No entanto, espécies com estruturas similares (relação carga/raio iônico), podem migrar com velocidades semelhantes, comprometendo sua determinação.

Um diagrama esquemático do sistema EC é apresentado na Figura 4.



**Figura 4:** Diagrama esquemático do sistema EC; R1 e R2 são os recipientes contendo solução eletrolítica onde se encontram os eletrodos (e1 e e2) conectados à fonte de potência (F). Os círculos brancos representam os íons, as áreas representam as massas e os sinais negativos e positivos indicam as cargas. A detecção radial da absorção molecular é representada por uma fonte de radiação (v) e um detector (D) acoplado a um computador (C). No retângulo é mostrado registro temporal dos sinais. Fonte: (GERVÁSIO et al 2003); Disponível em: <[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422003000100013](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422003000100013)> Acesso em: 20 maio 2009.

Assim como na cromatografia, a ausência de grupos cromóforos fortes nos analitos complica sua detecção, visto que a maioria dos equipamentos de eletroforese capilar comerciais é equipada com detectores espectrofotométricos, em especial com UV-vis. Assim, nestes casos, o desenvolvimento de métodos utilizando procedimentos de derivação e/ou determinações indiretas são empregados.

O procedimento de derivação para análise por EC apresenta boa parte dos inconvenientes gerados em relação às técnicas cromatográficas, como interferência dos reagentes utilizados para o procedimento de derivação, instabilidade dos produtos cromóforos formados, além do consumo de longos tempos para tratamento das amostras.

Geralmente em EC as aminas são separadas como espécies catiônicas, que em sua maioria não absorvem na região UV-vis (exceto aminas aromáticas e heterocíclicas) e, por isso, normalmente detectadas indiretamente usando como eletrólito de corrida uma espécie cromófora (YE; HUANG, 2007; BECK; ENGELHARDT, 1992).

A detecção indireta é baseada no uso de um eletrólito de corrida com algum componente que absorve na região UV, de modo que a absorção é monitorada e a passagem do analito indicada pela diminuição de sua intensidade (MOLNAR-PER, 2005).

Pereira e Tavares (2004) determinaram com sucesso seis aminas presentes em IVCs provenientes de suportes plásticos comerciais. Neste caso a detecção é baseada na absorção do imidazol em comprimento de onda de 214nm. O trabalho analisa aminas obtidas pela solubilização dos plásticos em meio aquoso, no entanto, não se sabe se a concentração das aminas liberadas na forma de vapor é a mesma que sua concentração nos suportes.

Uma vez que a eficiência de um inibidor de corrosão depende da quantidade de aminas que se condensam na superfície do metal, determinar sua concentração sob a forma de vapor é fundamental.

### **1.2.2.3. Determinação espectrofotométrica**

Normalmente a análise espectrofotométrica é uma técnica simples e relativamente mais barata se comparada às técnicas como cromatografia e espectrometria, além disso, é tida como de grande confiabilidade para determinação de compostos orgânicos, por estes motivos é de grande interesse para análises de rotina.

Ao contrário do que ocorre na região do ultravioleta, a absorção de fótons na região visível do espectro eletromagnético está restrita a um número limitado de grupos funcionais (chamados cromóforos (SILVA, 1998)), que contém elétrons de valência com energias de excitação relativamente baixas (SKOOG; HOLLER; NIEMAN, 2002). Neste sentido, a técnica de absorção da radiação visível proporciona uma maior seletividade, pois são empregados reagentes seletivos para formação de produtos cromogênicos (SUARES; VIEIRA; FATIBELLO-FILHO, 2005).

Como no caso da análise por técnicas que utilizam detecção por espectrofotometria (item 1.2.2), é comum a utilização de métodos de derivação. Neste caso, o(s) reagente(s) interage(m) com o analito formando produtos que absorvam na região UV-vis.

É bem conhecido que espécies elétron doadoras e elétron aceptoras podem interagir em solução formando complexos de transferência de carga intensamente coloridos (CIAPINA et al 2005).

Aminas são excelentes compostos elétron doadores e podem interagir fortemente com elétron aceptores. Estudos mostraram que tetracloro-*p*-benzoquinona (*p*-cloranil) atua como elétron acceptor, podendo ser utilizado para determinação de aminas alifáticas e aromáticas bem como alguns aminoácidos (CIAPINA et al 2005; RUFINO; PEZZA; PEZZA, 2008; FEIGL, 1958).

Uma ferramenta utilizada para a otimização de condições espectrofotométricas, bastante conveniente, é a utilização de planejamentos fatoriais. Planejamentos fatoriais de dois níveis são muito úteis em investigações preliminares, quando busca-se conhecer quais fatores possuem influência significativa sobre as respostas analíticas, mesmo que sem descrever rigorosamente esse possível efeito (NETO; SCARMINIO, 2002). Para informações mais precisas, a cerca das variáveis envolvidas, alguns softwares estatísticos possibilitam a construção de gráficos de superfície de resposta, através dos quais é possível identificar condições ótimas de trabalho.

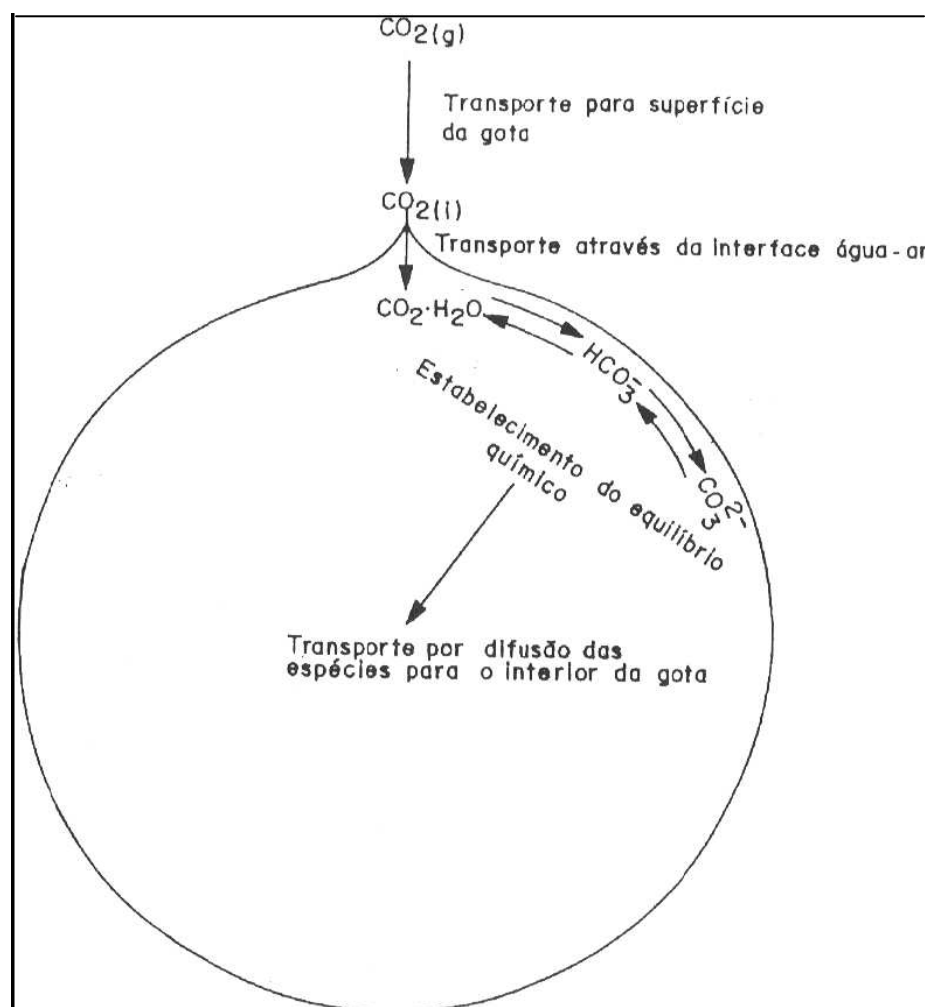
### **1.3. UTILIZAÇÃO DE MICRO GOTAS PARA EXTRAÇÃO DE VAPORES**

As micro gotas funcionam como um sistema de extração líquido-gás (em fase líquida), em que a gota, formada pela solução extratora, fica suspensa e exposta à atmosfera a ser analisada, de modo a solubilizar os analitos de interesse. Esta gota pode então ser submetida à diversos tipos de análises, como a eletroforese capilar (cuja técnica faz uso de micro volumes), técnicas espectrofotométricas, fluorimétricas, dentre outras (CARDOSO; PEREIRA; ROCHA, 1998).

Um grande exemplo de eficiência de extração de micro gotas é o conhecido efeito de limpeza de poluentes da atmosfera pela chuva. Cardoso, Pereira e Rocha (1998) apresentam um possível modelo para absorção de CO<sub>2</sub> por uma gota de água de chuva (Figura 5).

Amônio (FRANCO; CARDOSO; ALLEN, 2000), aldeído (PEREIRA; DASGUPTA, 1997), ozônio (FELIX; CARDOSO, 2006) e sulfeto de hidrogênio (CARDOSO; LIU; DASGUPTA, 1997) foram extraídos e analisados com sucesso com a utilização de gota suspensa.

No entanto, esta técnica está sujeita à variáveis como temperatura, estabilidade física da gota e repetibilidade de sua formação, fazendo com que métodos com procedimentos de otimização da técnica sejam almejados diante de sua potencial aplicabilidade para análise de gases e vapores. (CARDOSO; PEREIRA; ROCHA, 1998; FRANCO; CARDOSO; ALLEN, 2000; PEREIRA; DASGUPTA, 1997; FELIX; CARDOSO, 2006; CARDOSO; LIU; DASGUPTA, 1997).



**Figura 5:** Modelo para absorção de  $\text{CO}_2(\text{g})$  em uma gota de água de chuva (CARDOSO; PEREIRA; ROCHA, 1998).

## **2. OBJETIVO**

- Este estudo tem como principal objetivo desenvolver e/ou otimizar um método analítico que possibilite conhecer a composição de atmosferas modificadas pela ação de inibidores voláteis de corrosão.
- Desenvolver e/ou otimizar método químico colorimétrico para determinação de MEA, MCHA e DCHA.
- Analisar amostras comerciais de inibidores voláteis de corrosão.

### **3. MATERIAL E MÉTODOS**

#### **3.1. AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS PROPOSTOS PARA DETERMINAÇÃO DE AMINAS**

##### **3.1.2. Determinação por eletroforese capilar**

###### **3.1.2.1. Reagentes e soluções**

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, 18-coroa-6 (éter de coroa) e ácido hidróxiisobutírico (HIBA) foram provenientes da Acros Organics (New Jersey, EUA). O pH foi ajustado com ácido clorídrico  $1 \text{ molL}^{-1}$ . Todas as soluções foram preparadas com água de alta pureza (milli-Q, Millipore, EUA). Foram preparadas soluções estoques de MEA  $4,8 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ , MCHA  $1,9 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$  e DCHA  $1,3 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ .

###### **3.1.2.2. Equipamento / Condições.**

O equipamento de eletroforese capilar utilizado foi Agilent Technologies, modelo HP 3D CE, Palo Alto, CA, USA, cujas condições eletrofréticas foram:

- Coluna capilar de sílica fundida com  $75 \mu\text{m}$  d.i., 53 cm de comprimento e 45 cm até o detector;
- tensão de separação: 18KV;
- Injeção hidrodinâmica: 5 s x 30 mBar;
- Eletrólito: imidazol  $0,010 \text{ molL}^{-1}$  contendo HIBA  $0,010 \text{ molL}^{-1}$  e éter de coroa  $0,010 \text{ molL}^{-1}$ , pH 4,3.
- Detecção por absorvância UV indireta a 214 nm.
- Temperatura:  $29^{\circ}\text{C}$ .

###### **3.1.2.3. Procedimentos**

O método testado para a separação e determinação das aminas foi o descrito por Pereira e Tavares (2004). Para isso foram preparadas soluções de MEA, MCHA

e DCHA ( $10 \text{ mgL}^{-1}$ ) e injetados 140  $\mu\text{L}$  sob as condições especificadas no item 3.1.2.2.

O eletrólito de corrida foi preparado diariamente. A coluna capilar foi condicionada por 5 minutos. com  $\text{NaOH } 1 \text{ molL}^{-1}$ , então lavada com água desionizada por 5 min. e condicionada com eletrólido por 40 minutos. Entre as corridas a coluna foi condicionada por 3 minutos.

### **3.1.3. Determinação por espectrofotometria**

#### **3.1.3.1. Reagentes e soluções.**

O reagente ácido 1,2 naftonquinona- 4 – sulfônico (NQS) foi obtido da Sigma-Aldrich (Alemanha) e 2,3,5,6-tetracloro-*p*-benzoquinona (*p*-cloranil) da Sigma (EUA). Hidróxido de sódio (Chemis), bicarbonato de sódio (J.T. Baker), metanol (J.T. Baker), peróxido de hidrogênio (30 volumes, Dinâmica), acetona (Chemis), acetonitrila e dioxano (ambos da Mallinckrodt) utilizados foram de alta pureza. Todas as soluções foram preparadas com água desionizada (Milli-Q, Millipore, EUA).

#### **3.1.3.2. Equipamento**

O espectrofotômetro utilizado foi HITACHI modelo U-2000, Tokyo, Japão.

Os cartuchos de  $\text{C}_{18}$  (300mg) da (Sep-Pack cartridges Waters/Millipore).

#### **3.1.3.3. Estudos preliminares de reagentes colorimétricos.**

Estes estudos preliminares visam apenas a busca de produtos cromóforos formados a partir de reagentes derivantes com as aminas. Nestes estudos testou-se o ácido 1,2 naftonquinona- 4 – sulfônico (NQS) segundo Moliner, Falcó e Hernandez (2004) e Falcó et al (1997) (adaptado) e o *p*-cloranil segundo Rufino, Pezza e Pezza (2008).



### 3.1.3.3.1. Teste com NQS

Os procedimentos para a realização dos testes com a NQS foram adaptados de Moliner, Falcó e Hernandez (2004) e Falcó et al (1997), utilizando a derivação das aminas em cartuchos de extração em fase sólida (C<sub>18</sub>). Os cartuchos foram previamente condicionados através da passagem de 1mL de metanol seguido por 1 mL de bicarbonato de sódio 1% (m/V) a pH 10 (corrigido com NaOH 1molL<sup>-1</sup>). O cartucho foi condicionado com 2 mL da solução de amina (20ppm) e então lavado com 2,5 mL de água desionizada. Em seguida 0,5 mL de NQS 1,83x10<sup>-2</sup> molL<sup>-1</sup> e 0,5 mL de bicarbonato 8% (m/v), pH 10, misturados previamente, foram passados pelo cartucho e após tempo de reação (15 min na primeira tentativa e 30 min na segunda) o cartucho foi lavado com água desionizada. O produto da reação (amina-NQS) foi eluído com solução de acetonitrila:água (50:50, v/v). O espectro de absorvância entre os comprimentos de onda de 190 a 800 nm foi traçado a fim de se observar o comportamento dos reagentes e produtos da reação.

### 3.1.3.3.2. Teste com *p*-cloranil

Os testes realizados com o *p*-cloranil, segundo Rufino, Pezza e Pezza (2008), foram adaptados: 500 µL de 0,010 molL<sup>-1</sup> de cada amina estudada (MEA, MCHA e DCHA), diluídas em metanol, foram adicionadas, separadamente, em balão de 10mL, foram adicionados então 50µL de peróxido de hidrogênio 30 volumes (catalisador) e 500 µL de solução de *p*-cloranil 0,010 molL<sup>-1</sup>(agente derivante), dissolvidos em acetonitrila. O volume de 10 mL foi completado com metanol, sendo em seguida submetida à análise espectrofotométrica, avaliando o espectro de absorvância entre os comprimentos de onda de 190 à 800nm.

#### 3.1.3.3.2.1. Otimização do método colorimétrico utilizando *p*-cloranil.

Para avaliação do efeito dos reagentes envolvidos realizou-se planejamento fatorial completo 2<sup>2</sup>, buscando a concentração do catalisador (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e do reagente colorimétrico (*p*-cloranil) em dois níveis: alto (+) e baixo (-). As concentrações foram selecionadas de acordo com testes preliminares, como apresentado no item 3.1.3.3.2, e podem ser observadas na **Tabela 3** (resultados e discussões). Os testes foram realizados em duplicatas e após breve estudo dos dados obtidos realizou-se

planejamento composto central (planejamento-estrela), estudando as duas variáveis, acima mencionadas, em 5 níveis (ver **Tabela 4** em resultados e discussões). A partir dos dados obtidos e, utilizando o programa Statistica, versão 6,0, construiu-se um gráfico de superfície de resposta, identificando-se então as melhores condições para o método colorimétrico.

### **3.2. CONSTRUÇÃO DO SISTEMA DE EXTRAÇÃO ATRAVÉS DE GOTA SUSPensa.**

Como câmara de extração utilizou-se um recipiente vítreo com tampa plástica com volume nominal de 117mL.

#### **3.2.1. Reagentes e soluções**

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Monoetanolamina (MEA), monociclohexilamina (MCHA) provenientes da Aldrich (Milwaukee, WI, EUA) e dicitlohexilamina (DCHA) da Merck (Darmstadt, Alemanha) e Acetona (Chemis). Foram preparadas soluções estoques de MEA  $4,8 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ , MCHA  $1,9 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$  e DCHA  $1,3 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ . Inicialmente a solução extratora, utilizada para formação da gota, etanol/água 10:90% (v/v), respectivamente, foi preparada diariamente com etanol destilado (Merck). Posteriormente utilizou-se uma solução aquosa acidificada com HCl  $1 \text{ molL}^{-1}$ . Todas as soluções foram preparadas com água desionizada (Milli-Q, Millipore, EUA).

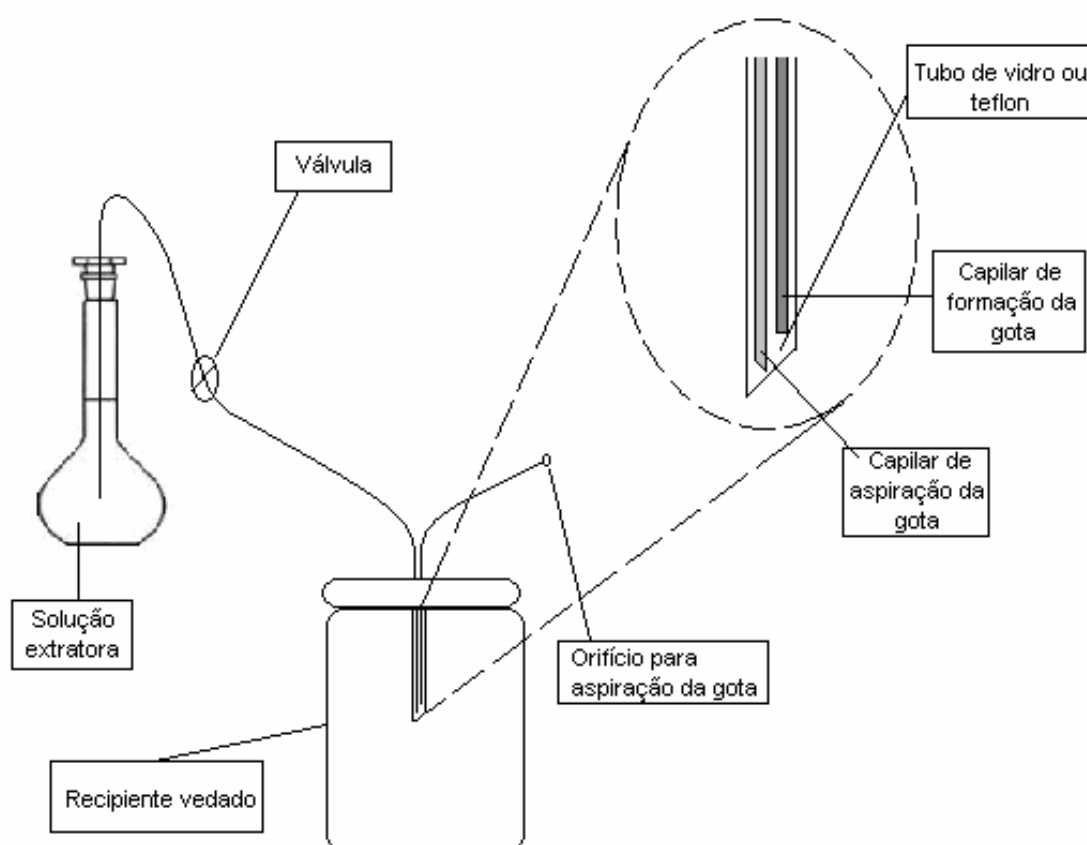
#### **3.2.2. Sistema de extração com a utilização de capilares independentes para formação e aspiração da gota (Sistema A).**

Nesta primeira montagem o sistema, denominado A, a formação da gota foi realizada como descrito a seguir: Um fino tubo de Teflon (capilar) conecta o recipiente contendo a solução extratora que, por gravidade, chega até o tubo de formação da gota, cuja vazão é controlada através válvula. A válvula é mantida aberta até que se obtenha a gota com o volume desejado. Outro capilar, também ligado ao tubo de formação da gota, é utilizado para aspirá-la através de uma seringa. O sistema A é apresentado na Figura 6.

Foram testados tubos de vidro e Teflon, com o objetivo de avaliar a capacidade de sustentação da gota e, após sua aspiração, a ausência de líquidos residuais no interior do tubo.

Os seguintes testes foram realizados para verificar a repetibilidade da gota:

- gotejou-se 10 gotas em béqueres de 10 mL e estas, então, foram pesadas em balanças analíticas, repetindo-se o procedimento por 7 vezes.
- estipulou-se um tempo fixo de permanência da válvula aberta até que se obtivesse uma gota de volume conveniente, sendo o tempo controlado por cronômetro. A gota foi aspirada com seringa (comumente utilizadas em aplicações de insulina, com volume nominal de 1mL) e transferida para um béquer de 10 mL para pesagem em balança analítica. Este procedimento foi realizado com 7 replicatas.



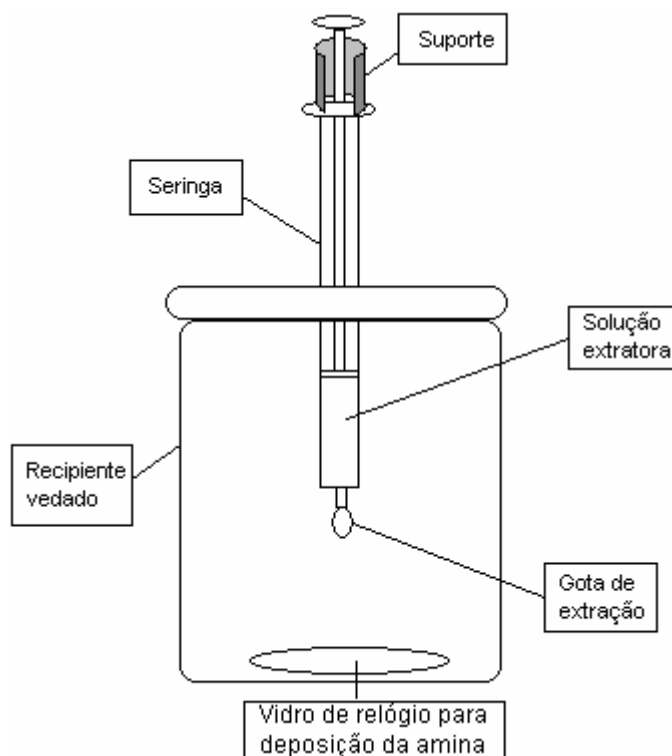
**Figura 6:** Esquema do sistema A de extração utilizando capilares diferentes para formação e aspiração da gota.

### **3.2.3. Sistema de extração com conexão tipo “T” (Sistema B).**

Esta segunda montagem é semelhante ao sistema A, no entanto, uma conexão tipo “T” é acoplada na extremidade de formação da gota. (Figura 16, em resultados e discussões). Este sistema foi denominado B e foi desenvolvido a fim de eliminar os problemas identificados no sistema A.

### **3.2.4. Sistema de extração com a utilização de seringa de vidro para a formação e aspiração da gota (Sistema C).**

Nesta montagem foi utilizada uma seringa de vidro para a formação da gota, acoplada a um recipiente fechado, no qual é inserida pequena porção da amina ou amostra de interesse em vidro de relógio que irá gerar o vapor a ser analisado. Para a formação da gota o êmbolo é pressionado até que a solução extratora forme uma gota com volume desejado. Após a exposição da gota aos vapores de amins, esta é novamente aspirada e submetida à análise. Um suporte é utilizado para manter o êmbolo fixo, a fim de evitar variação no volume da gota durante o período de exposição. Esta montagem foi denominada sistema C e está esquematizada na Figura 7.



**Figura 7:** Esquema do sistema C de extração utilizando seringa de vidro para formação da gota.

### 3.2.4.1. Otimização do sistema C

#### 3.2.4.1.1. Repetibilidade de formação da gota

Semelhante a montagem do sistema A de extração, avaliado no item 3.2.2., realizou-se a pesagem da gota formada (10 replicatas) em balança analítica.

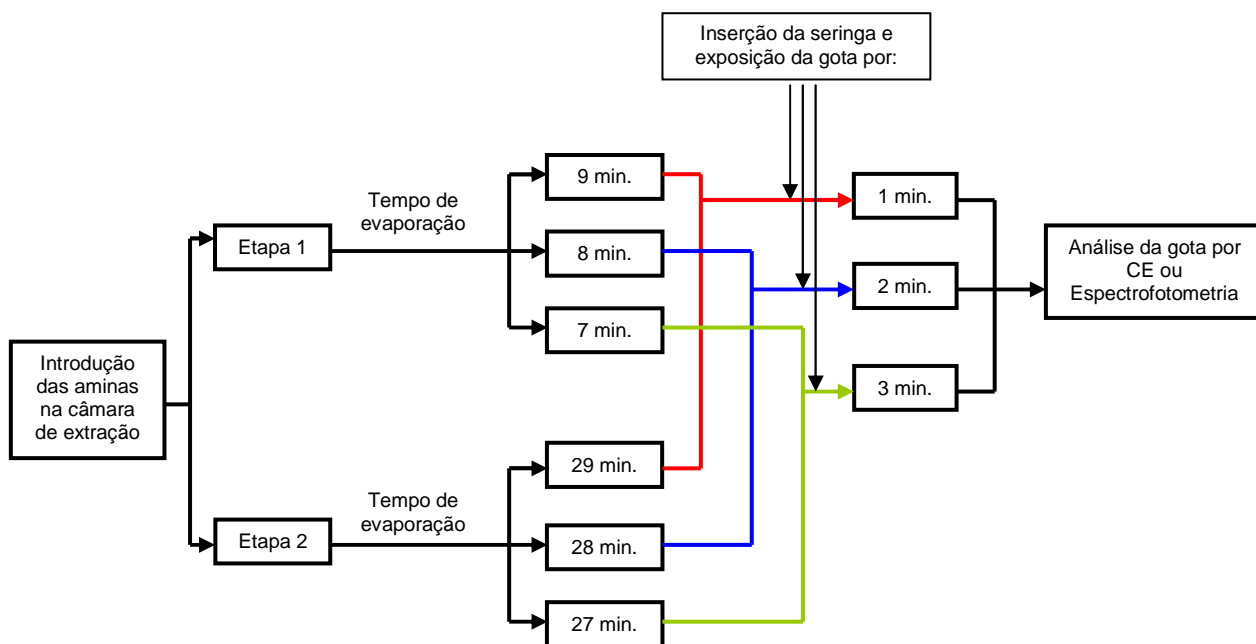
#### 3.2.4.1.2. Volume mais adequado da gota

Com o intuito de verificar o volume de gota mais eficiente, testaram-se três volumes: 16,9; 34,5 e 39,2  $\mu\text{L}$ , os quais foram expostos por 5 minutos aos vapores de 20 $\mu\text{L}$  de MCHA e analisados por eletroforese capilar.

#### 3.2.4.1.3. Tempo de exposição da gota

Para avaliação do tempo mais adequado de exposição da gota utilizou-se 20 $\mu\text{L}$  de MCHA para evaporação e extração. Três valores de tempo de exposição da gota aos vapores de amina foram testados: 1, 2 e 3 minutos. Sendo, respectivamente, na primeira etapa, após 9, 8 e 7 minutos da introdução das aminas

na câmara. E também, após 29, 28 e 27 minutos, da introdução da amina na câmara, em uma segunda etapa. As gotas foram então analisadas por eletroforese capilar. A Figura 8 apresenta um esquema dos procedimentos descritos.



**Figura 8:** Esquema dos procedimentos para avaliação do tempo de exposição da gota.

Estes procedimentos foram realizados em triplicatas sob três condições distintas, como descritas a seguir:

**A) Em temperatura ambiente:** neste caso efetuaram-se os procedimentos acima descritos deixando-os sujeitos às variações de temperaturas que ocorriam ao longo do dia e noite no ambiente de trabalho.

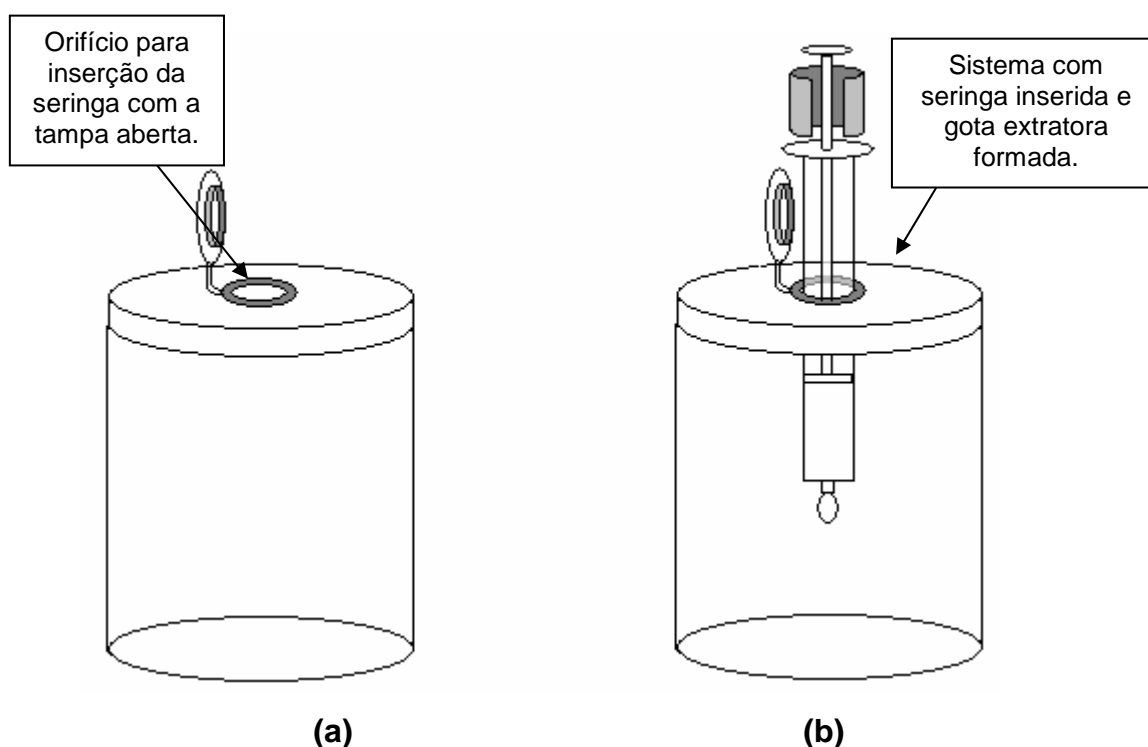
**B) Utilizando banho térmico** (MQBTC99-20, série 0153/01 da Microquímica): Submergiu-se o sistema de extração no banho de água, de modo que somente a seringa ficasse acima do nível de água. O banho foi mantido a temperatura de 25°C e as extrações realizadas como descrito acima.

**C) Desenvolvimento do sistema de extração sob temperatura controlada por ar condicionado:** Ligou-se o ar condicionado e aguardou-se até que a sala de

experimento atingisse 21°C, realizando então as extrações como descrito acima, verificando se a temperatura era mantida durante os experimentos.

### **3.2.5. Montagem de sistema de extração com seringa móvel**

Esta montagem é semelhante à montagem do sistema C já descrita. No entanto, a seringa de vidro não é fixa. O orifício para sua inserção no recipiente de evaporação é vedado por uma tampa plástica, de modo que, durante todo o tempo de evaporação das aminas o sistema fique fechado e que a tampa seja aberta somente no momento de inserção da seringa para formação da gota para extração. Após a extração, a gota é aspirada, a seringa removida e o sistema novamente fechado. Esta montagem foi denominada D e está esquematizada na Figura 9.



**Figura 9.** Esquema do sistema de extração D: a) Sistema aberto; b) sistema montado para extração.

#### **3.2.5. 1. Avaliação de parâmetros estatísticos para o sistema D.**

Visto que a validação do método se reserva aos estudos posteriores, pretende-se avaliar parâmetros estáticos que permitam nortear a aplicação do método e dar subsídios para sua interpretação. Para tanto, alguns parâmetros

utilizados para validação de métodos como desvio padrão, correlação linear, limite de detecção e sensibilidade (RIBANI et al, 2004) foram estudados.

### 3.2.5.1.1. Construção da curva analítica

As determinações das aminas foram feitas por meio de padronização externa permitindo o equacionamento da curva analítica com o que se fizeram as medidas de interesse. Para isso foram feitas medidas de área de picos correspondentes às concentrações conhecidas (y) em relação as respectivas concentrações (x).

**Tabela 1:** Concentrações utilizadas para preparo da curva analítica do método utilizando gota suspensa para extração de MEA, MCHA e DCHA, com análise por EC.

<b>Amina</b>	<b>Concentração da solução padrão (<math>10^{-2} \text{ molL}^{-1}</math>) (em acetona)</b>	<b>Concentração da atmosfera padrão (<math>10^{-6} \text{ molL}^{-1}</math>) *</b>	<b>Composição da atmosfera padrão (ppm)*</b>
<b>MEA</b>	0,7	3,9	0,2
	1,1	6,0	0,4
	1,4	7,9	0,5
	1,8	9,9	0,6
	2,9	15,9	1,0
<b>MCHA</b>	0,4	2,0	0,2
	0,6	3,0	0,4
	0,8	3,9	0,5
	0,9	4,9	0,6
	1,5	7,9	1,0
<b>DCHA</b>	0,2	1,1	0,2
	0,3	1,7	0,3
	0,4	2,3	0,5
	0,5	2,8	0,6
	0,9	4,5	0,9

\* Proveniente de 60  $\mu\text{L}$  da respectiva solução padrão em acetona.

Para isso prepararam-se soluções das aminas em estudo (MEA, MCHA e DCHA) em acetona, a fim de facilitar a evaporação das aminas. Foram adicionados



60µL da solução na câmara de extração e deixados evaporando por 27 minutos. Considerou-se que todo o volume líquido adicionado, após esse tempo, estivesse totalmente evaporado. Esta atmosfera foi utilizada como padrão para o método. Após os 27 minutos inseriu-se a seringa contendo a solução extratora e a gota foi exposta para extração por 3 minutos, e então analisada por EC e espectrofotometria. Nas Tabelas 1 e 2 são apresentadas as concentrações utilizadas para análise por EC e por espectrofotometria. Em ambas curvas cada ponto foi medido por 3 eventos independentes.

**Tabela 2:** Concentrações utilizadas para preparo da curva analítica do método utilizando gota suspensa para extração de MEA, MCHA e DCHA, com determinação por espectrofotometria.

<b>Amina</b>	<b>Concentração da solução padrão (molL<sup>-1</sup>) (em acetona)</b>	<b>Concentração da atmosfera padrão (10<sup>-4</sup>molL<sup>-1</sup>) *</b>	<b>Composição das aminas na atmosfera padrão em ppm<sup>*#</sup></b>
<b>MEA</b>	0,1	0,5	3,1
	0,5	2,6	15,4
	1,0	5,1	30,8
	2,0	10,3	61,6
	5,0	25,6	153,9
<b>MCHA</b>	0,05	0,3	3,1
	0,3	1,3	15,4
	0,5	2,5	30,8
	1,0	5,1	61,6
	2,5	12,7	153,9
<b>DCHA</b>	0,03	0,2	3,1
	0,2	0,8	15,4
	0,3	1,5	30,8
	0,6	3,1	61,6
	1,5	7,7	153,9

\* Proveniente de 60 µL da respectiva solução padrão em acetona.

# Essa unidade foi convenientemente adotada visto que o método faz a determinação de amina total na atmosfera.

### **3.2.5.1.6. Avaliação de estabilidade do produto por espectrofotometria.**

Para a avaliação de estabilidade do produto formado pela reação do *p*-cloranil com as aminas, utilizou-se as condições otimizadas no item 4.2.2.1: 500  $\mu\text{L}$  de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$  de cada amina estudada (MEA, MCHA e DCHA), diluídas em metanol, foram adicionadas, separadamente, em balão de 10,0mL, adicionando-se então 50,0  $\mu\text{L}$  de peróxido de hidrogênio (30 volumes) e 870  $\mu\text{L}$  de solução de *p*-cloranil  $1,0 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ , dissolvidos em acetonitrila. O volume de 10,0 mL do balão foi completado com metanol e em seguida submetida à análise espectrofotométrica, sendo a intensidade de absorvância medida a cada 5 minutos por uma hora.

### **3.3. TESTES DE TOQUE EM PAPEL DE FILTRO**

Visando a possibilidade de identificação colorimétrica das aminas avaliadas (MEA, MCHA e DCHA) em papel de filtro (Watman 42), realizou-se testes utilizando 20 $\mu\text{L}$  da solução padrão de aminas ( $5 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$  (concentrado (30 vol.) e diluído em metanol, 10:90, v/v), *p*-cloranil ( $1,0 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$  e saturado), avaliando a influência do volume, quantidade e ordem dos reagentes, como descrito na Tabela 11.

### **3.4. ESTUDO DAS AMOSTRAS REAIS DE IVC**

#### **3.4.1. Reagentes e soluções**

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico. Etanol, acetona (Chemis), Ácido caprílico. Monoetanolamina (MEA), monociclohexilamina (MCHA) provenientes da Aldrich (Milwaukee, WI, EUA) e diciclohexilamina (DCHA) da Merck (Darmstadt, Germany). Todas as soluções foram preparadas com água desionizada (Milli-Q, Millipore, EUA).

#### **3.4.2. Procedimentos**

Foram analisados plásticos comerciais contendo IVCs de duas marcas diferentes, denominadas A e B, após seu imediato recebimento em laboratório e após 8 meses de estoque em laboratório em saco plástico sob condições ambientes.

Para cada uma delas foram recortadas amostras de 10x10cm e pesadas. A fim de avaliar a quantidade de IVC presente no plástico e na atmosfera por este modificada, as amostras foram analisadas da seguinte forma:

**-Extração por ultra-som:** As amostras foram imersas em 25 mL de solução etanol:água (10/90, v/v) e amostra foi agitada e colocada em banho de ultra-som por 20 min. A solução resultante foi filtrada em membrana de 0,45 µm e analisada por EC segundo o item 3.1.2. Conforme método otimizado por Pereira e Tavares (2004).

**-Extração utilizando gota suspensa:** A amostra foi inserida na câmara de extração e deixada em repouso sob temperatura de 21°C por 27 min. A seringa foi então inserida e a gota exposta por 3 min para extração e então submetida ao método eletroforético descrito no item 3.1.2. Analisou-se outras amostras repetindo-se o procedimento, no entanto, deixando a amostra em repouso por 24h.

### **3.5. AVALIAÇÃO DA DEGRADAÇÃO DE MEA**

Uma vez que inibidores voláteis de corrosão são normalmente fabricados utilizando aminas sob forma de sais, avaliou-se a degradação de MEA sob a forma de caprilato de MEA (CMEA).

O sal foi sintetizado segundo procedimentos sugeridos pelos fabricantes, utilizando reação de neutralização utilizando ácido caprílico e MEA.

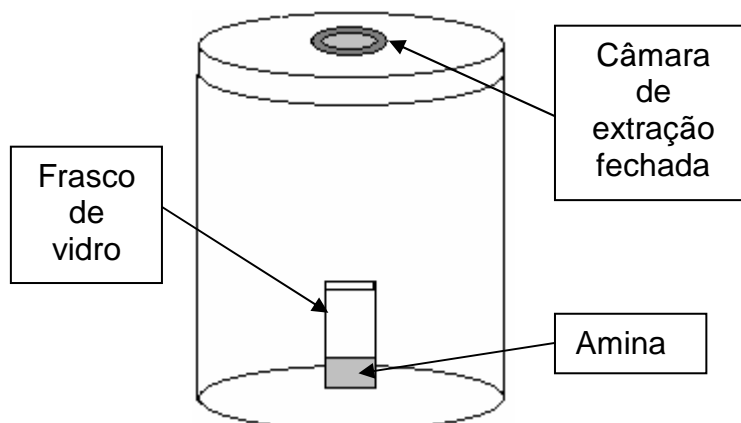
Os reagentes foram previamente diluídos em etanol (50:50, v/v) e então adicionados vagarosamente, sob agitação, em quantidades equimolares. Em seguida a solução foi aquecida a 45°C para formação do sal.

#### **3.5.1. Análise espectrofotométrica de CMEA**

A solução obtida após a síntese do sal foi completada em balão de 5mL com etanol e foi feita leitura do seu espectro em comprimentos de onda de 200 à 800nm. A solução foi então deixada em temperatura ambiente e a solução periodicamente preenchida com etanol em balão de 5mL e novamente submetida à análise espectrofotométrica.

### 3.6. AVALIAÇÃO DO TEMPO DE SATURAÇÃO DAS AMINAS

Para avaliar o tempo necessário para que cada uma das aminas saturasse com seu vapor o recipiente no qual estavam contidas montou-se um sistema como o descrito na Figura 10:



**Figura 10:** Esquema do sistema montado para avaliação do tempo de saturação das aminas.

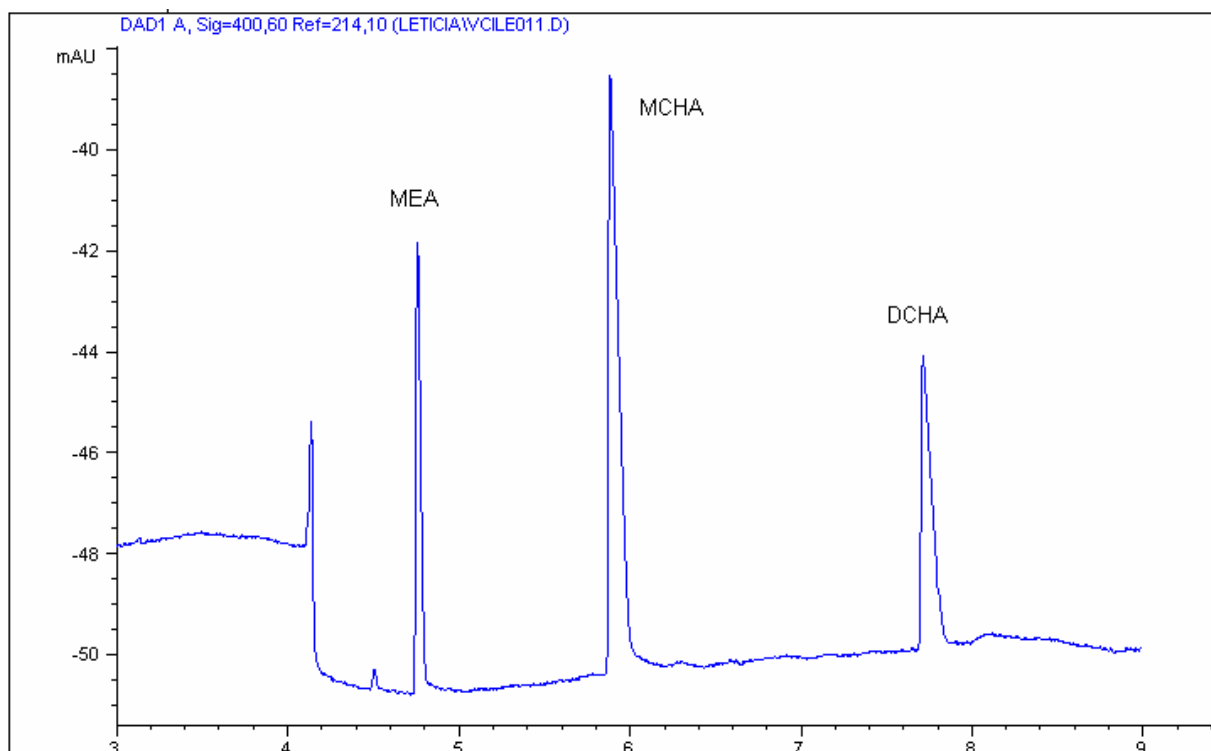
De modo que a quantidade de amina líquida adicionada fosse suficiente para que, mesmo após sua evaporação durante todo o período avaliado, uma parte deste volume se mantivesse sob o estado líquido.

A atmosfera no interior da câmara foi periodicamente avaliada, utilizando o método de extração por gota suspensa otimizado e determinação por EC..

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. DETERMINAÇÃO POR ELETROFORESE CAPILAR

Inicialmente testou-se os procedimentos descritos por Pereira e Tavares (2004) para a separação das aminas selecionadas no presente estudo. É possível observar na Figura 11 que o eletroferograma, obtido da solução padrão de MEA, MCHA e DCHA, apresentou boa resolução entre os picos, indicando que o método é eficiente para o objetivo aqui proposto.



**Figura 11:** Eletroferograma da solução padrão de aminas ( $10 \text{ mgL}^{-1}$ ). Condições de separação: coluna capilar de sílica fundida com  $75 \mu\text{m}$  d.i., 53 cm de comprimento e 45 cm até o detector; tensão de separação: 18KV; Injeção hidrodinâmica: 3 s x 50 mBar; eletrólito: imidazol  $0,010 \text{ molL}^{-1}$ , HIBA  $0,010 \text{ molL}^{-1}$  e éter de coroa  $0,010 \text{ molL}^{-1}$ , pH 4,3; detecção por absorbância UV indireta a 214 nm; temperatura:  $29^\circ\text{C}$ .

## 4.2. ESTUDOS PRELIMINARES DE REAGENTES COLORIMÉTRICOS

### 4.2.1. Resultados dos Testes com NQS.

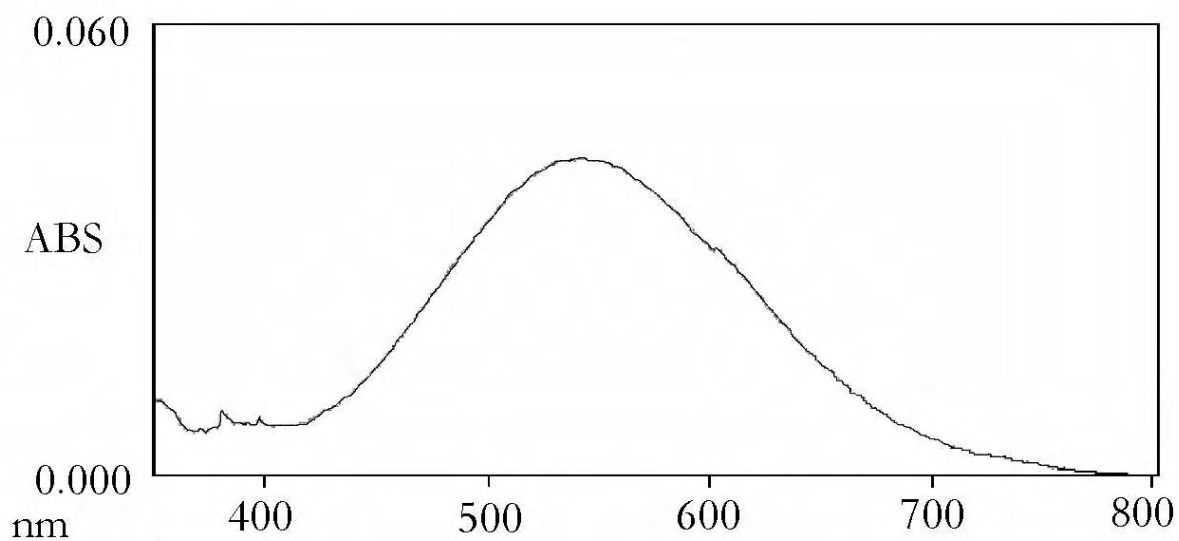
As leituras espectrofotométricas dos testes utilizando o NQS, adaptados de Moliner, Falcó e Hernandez (2004) e Falcó et al (1997), não indicaram picos característicos, que evidenciassem a presença de produtos cromóforos, ainda que realizado um estudo a cerca da concentração das soluções do reagente e das aminas e tempo de reação.

O único pico observado foi referente ao reagente, em torno de 250 nm, visto que absorvância obtida não se diferenciava, significativamente, daquelas obtidas pelas soluções de derivação das aminas. Nenhum pico em torno de 440 e 480nm foi identificado, como citado por Moliner, Falcó e Hernandez (2004), referente às aminas primárias e secundárias, respectivamente.

### 4.2.2. Resultados dos testes com *p*-cloranil

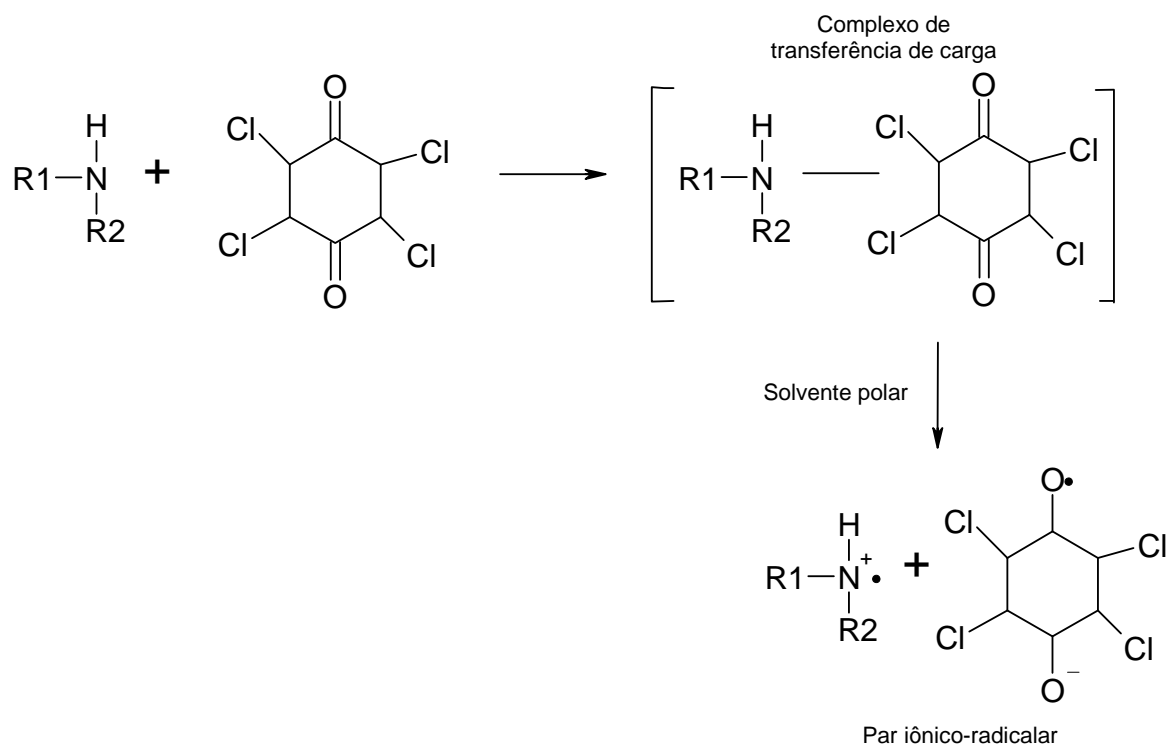
Alguns solventes foram testados para a solubilização do *p*-cloroanil, como acetona, metanol, dioxano e acetonitrila. A acetonitrila foi selecionada pela sua boa ação solubilizante e menor toxicidade em relação ao dioxano, que também apresentou boa solubilização.

Os testes com o *p*-cloranil se mostraram positivos quanto a formação de derivados cromóforos a partir da MEA, MCHA e DCHA, apresentando compostos de coloração púrpura, que absorvem na região visível, em torno de 540 nm, como pode ser observado no espectro do produto obtido pela interação *p*-cloranil com MEA na Figura 12.



**Figura 12:** Espectro do produto obtido pela interação *p*-cloranil com MEA, com absorção máxima no comprimento de onda de 540 nm.

Um dos mecanismos propostos é o de formação de complexo de carga, o qual pode ser visualizado na Figura 13 (RUFINO; PEZZA; PEZZA, 2008).



**Figura 13:** Proposta de formação do par iônico radicalar proveniente da interação entre *p*-cloranil e amina. Onde R<sub>2</sub> é um grupo alquila.

A interação de doadores de elétrons e aceptores estão geralmente associados a formação de complexos de transferência de carga e íons radicalares intensamente coloridos (Figura 13), que absorvem na região visível (RUFINO; PEZZA; PEZZA, 2004). Esta pode ser uma das causas do aparecimento da coloração violácea do produto observado.

Neste caso as aminas tendem a atuar como doadores de elétrons e o *p*-cloranil como receptor. No entanto, a utilização de agentes oxidantes, como peróxido de hidrogênio, formando N-óxidos, cujos átomos de oxigênio têm se mostrado efetivos doadores de elétrons, tornam a reação mais rápida.

#### 4.2.2.1. Otimização do método colorimétrico utilizando *p*-cloranil.

As concentrações avaliadas e os resultados provenientes do planejamento fatorial 2<sup>2</sup> são apresentados na Tabela 3. De acordo com a Tabela é possível observar que maior absorbância é obtida quando são utilizados os níveis mais altos (+) de peróxido de hidrogênio e *p*-cloranil. Assim, avaliou-se nos testes para a construção da superfície de resposta concentrações superiores.

**Tabela 3:** Absorbâncias obtidas referente aos diferentes níveis das variáveis estudadas.

Variáveis codificadas		Variáveis não codificadas				
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<i>p</i> -cloranil	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30V (μL)	<i>p</i> -cloranil 1,0x10 <sup>-2</sup> molL <sup>-1</sup> (μL)	MEA	$\bar{Abs}$ (média)	DPR
-	-	10	250	500μL	0,184	1,54
-	+	10	500	500μL	0,319	0,67
+	-	20	250	500μL	0,181	0,78
+	+	20	500	500μL	0,367	0,77

\*Volume adicionado constante de 500μL de MEA 2,5x10<sup>-2</sup> molL<sup>-1</sup>.

A Tabela 4 mostra os valores de absorbância obtidos para cada ensaio, referente ao planejamento composto central, realizado para a construção do gráfico de superfície de resposta.



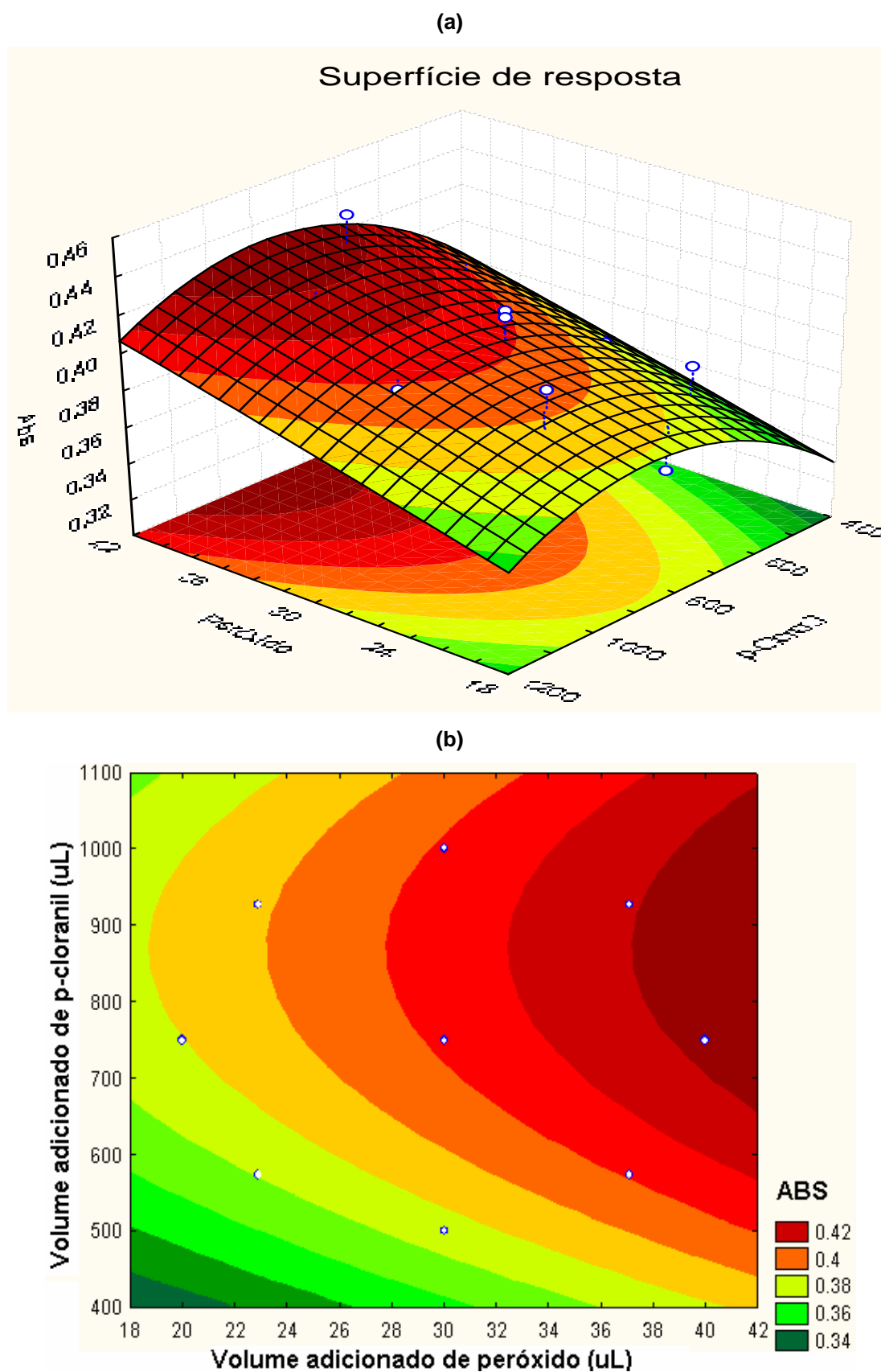
**Tabela 4:** Resultados de absorvância dos ensaios realizados no planejamento compostos central\*.

Experimento	Variáveis codificadas		Variáveis não codificadas		Abs (540 nm)
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	p-cloranil 1,0x10 <sup>-2</sup> molL <sup>-1</sup> (μL)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30 V) (μL)	p-cloranil 1,0x10 <sup>-2</sup> molL <sup>-1</sup> (μL)	
1	0,00	+1,41	30,0	1000	0,395
2	+1,00	+1,00	37,1	928	0,411
3	+1,41	0,00	40,0	750	0,438
4	-1,41	0,00	20,0	750	0,356
5	+1,00	-1,00	22,9	573	0,390
6	0,00	0,00	30,0	750	0,413
7	0,00	0,00	30,0	750	0,389
8	0,00	0,00	30,0	750	0,410
9	0,00	0,00	30,0	750	0,395
10	-1,00	-1,00	22,9	573	0,387
11	0,00	-1,41	30,0	500	0,373
12	-1,00	+1,00	22,9	928	0,408

\*Volume adicionado constante de 500μL de MEA 2,5x10<sup>-2</sup> molL<sup>-1</sup>.

Os resultados obtidos foram processados com auxílio de um software específico (Statistica 6.0) para se obter a superfície de resposta para o sistema em questão, Figura 14.

As coordenadas da superfície de respostas, mostradas na Tabela 4, estão a uma distância de  $\sqrt{2}$  unidades codificadas do ponto central (este codificado como ponto 0). Todos estes pontos estão, portanto, sobre uma circunferência de raio  $\sqrt{2}$ , conforme ilustra a Figura 14. Os efeitos dos fatores, inter-relacionados em todos os respectivos níveis, fornecem uma imagem de superfície de resposta na região investigada.



**Figura 14:** (a) Superfície de resposta obtida em função das variáveis, volume adicionado de  $p$ -cloranil e peróxido de hidrogênio. (b) Suas curvas de nível.

Os resultados dos testes apresentados na Figura 14 mostram que o ponto ótimo (ponto em que as concentrações de peróxido de hidrogênio e *p*-cloranil geram maior absorvância) está localizado na região onde o volume adicionado de *p*-cloranil é em torno 870  $\mu\text{L}$  e tende a valores maiores que 40  $\mu\text{L}$  de peróxido de hidrogênio. Novos testes poderiam ser feitos a fim de verificar a localização exata do ponto ótimo, no entanto, observou-se que a variação das absorvâncias para os testes realizados foi pequena (de 0,356 a 0,438), como é indicado na Tabela 4, de modo que novos testes, com maior gasto de tempo e reagentes, não proveria resultados positivos significativamente diferentes daqueles já obtidos. Assim, foram fixados os volumes de 870  $\mu\text{L}$  e 40  $\mu\text{L}$  de *p*-cloranil  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  e peróxido de hidrogênio 30V, respectivamente, como os valores ideais para a realização dos demais experimentos.

### 4.3. SISTEMA DE EXTRAÇÃO ATRAVÉS DE GOTA SUSPensa.

Para o desenvolvimento dos testes utilizou-se somente água desionizada para a formação das gotas.

#### 4.3.1. Sistema A.

O sistema A apresentou boa repetibilidade quanto a formação da gota, com desvios de 0,2 a 0,5% para os tubos de vidro e Teflon, respectivamente, como pode ser observado na Tabela 5. No entanto, a aspiração da gota, não foi completa, o que pôde ser observado pela existência de resíduos líquidos (gotículas aderidas na superfície interna dos tubos de vidro e Teflon após aspiração da gota) que não apresentaram volumes constantes entre as coletas.

**Tabela 5.** Médias das massas e desvios padrões relativos obtidos pelos diferentes sistemas A de extrações.

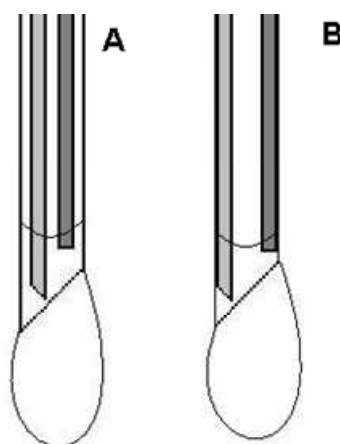
Tubo	M 10 gts (mg)	DPR (%)	M res. (mg)	DPR (%)
Vidro	689,3	0,2	19,1	9,4
TEFLON	567,1	0,5	10,0	11

M 10 gts: média das massas de 10 gotas, n=7.

M res.: média das massas de resíduo remanescente nos tubos, n=7.

A principal causa da presença destes resíduos se deve ao fato dos capilares, não estarem em contato com a superfície interna do tubo de sustentação da gota.

Na tentativa de minimizar estes resíduos líquidos, o tubo de sustentação da gota foi modificado de forma que os capilares internos fossem fixados em sua superfície interna, aumentando sua área de contato de aspiração da gota, como indica a Figura 15. Para essa modificação optou-se pelo tubo de vidro, visto os menores desvios obtidos. Essa modificação se mostrou eficiente, ou seja, não apresentou resíduos após a aspiração da gota e a média das massas e seu desvio padrão relativo foi 364,8 mg e 0,6%, respectivamente.

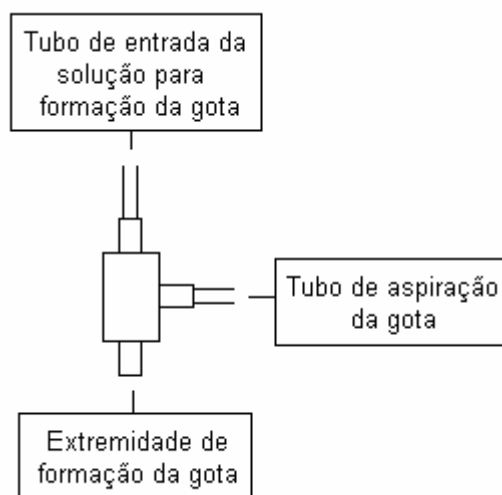


**Figura 15:** Sistemas de formação de gota: A, capilares de formação e aspiração da gota em contato superficial com o tubo externo; B, capilares de formação e aspiração da gota com contato superficial com o tubo externo.

Assim, a gota foi submetida à exposição das aminas para verificar sua eficiência quanto à extração. No entanto, observou-se que o volume da gota exposta não era constante, pois parte deste volume adentrava ao longo do tubo de vidro por efeito de capilaridade ao decorrer do tempo.

#### **4.3.2. Sistema B.**

A montagem para extração utilizando um conector tipo “T” foi testado, buscando evitar assim que espaços vazios permitissem o adentramento da gota, como pode ser observado na Figura 16.



**Figura 16:** Sistema de formação de gota a partir de conexão em “T”.

No entanto foi constatada a presença de resíduo na conexão após a aspiração da gota.

### **4.3.3. Sistema C.**

Diante do problema de formação de resíduos no sistema B, optou-se por testes com sistema utilizando seringa de vidro para a formação da gota, conforme Figura 7. Este sistema se mostrou eficiente, apresentando boa sustentabilidade, nenhum resíduo e boa reprodutibilidade de formação das gotas como pode ser observado no item 4.3.3.1.

#### **4.3.3.1. Otimização do sistema C**

##### **4.3.3.1.1. Repetibilidade de formação da gota**

A fim de garantir a repetibilidade dos volumes das gotas, foram criados suportes, um para cada volume pré-determinado, os quais mantiveram o êmbolo fixo, assegurando que o volume fosse constante.

Os valores de 16,9, 34,5 e 39,2  $\mu\text{L}$  foram determinados experimentalmente, pela pesagem das gotas e conversão para volume, utilizando o valor de densidade obtido na literatura, visto que a seringa utilizada não apresentava graduação com a precisão desejada. Gotas com volumes superiores a 40 $\mu\text{L}$  foram desconsiderados devido à falta de sustentabilidade.

**Tabela 6:** Médias e desvios obtidos para os diferentes volumes de gotas selecionados.

<b>Volume médio da Gota (<math>\mu\text{L}</math>)<sup>*</sup></b>	<b>DPR (%)<sup>#</sup></b>
16,9	0,9
34,5	1,6
39,2	0,5

\*Volumes obtidos a 25°C.

# Referente a n=10.

Através da Tabela 6 é possível observar que o volume de 39,2  $\mu\text{L}$  apresentou melhor repetibilidade, com desvio padrão relativo de 0,5%.

#### **4.3.3.1.2. Volume mais adequado da gota.**

A amina selecionada para a realização dos testes de otimização do sistema de extração foi a monociclohexilamina (MCHA), devido à sua maior volaticidade em relação as demais aminas estudadas (Pressão de vapor = 1,2 KPa a 20°C)<sup>27</sup>.

Para a avaliação do melhor volume propôs-se, inicialmente, o tempo de 10 minutos de volatilização das aminas e exposição da gota às aminas, ou seja, a gota era exposta para extração durante todo o período de evaporação da amina. No entanto, verificou-se a queda da gota quando esta era exposta por mais de 6 minutos, aproximadamente. Desta forma optou-se pelo tempo de 5 minutos, sendo a gota, então, submetida a análise por eletroforese capilar.

Inicialmente a injeção para análise no equipamento de eletroforese capilar foi realizada diretamente a partir da gota extratora. Uma vez verificada a alta concentração de MCHA, efetuou-se sua diluição, transferindo a gota para um balão volumétrico de 10 mL e completando o volume com água desionizada. Foram, então, utilizados 140  $\mu\text{L}$  desta solução para análise.

**Tabela 7:** Áreas dos picos eletroforéticos de MCHA, desvio padrão relativo (DPR) e razão, área x volume, referente às extrações de 5 min de MCHA.

<b>Volume da Gota (<math>\mu\text{L}</math>)</b>	<b>A</b>	<b>DPR</b>	<b>A/V (unid./ <math>\mu\text{L}</math>)</b>
<b>16,9</b>	26,3	5,8	1,56
<b>34,5</b>	46,3	5,9	1,34
<b>39,2</b>	43,6	8,8	1,11

Ā : média da área, n= 3.

Embora o volume de 16,9  $\mu\text{L}$  não tenha apresentado o melhor desvio padrão relativo referente a sua formação, em relação à extração, este apresentou maior eficiência, com razão de área x volume de gota de 1,56 e menor desvio padrão relativo (5,8 %), além disso, seu menor volume oferece melhor sustentabilidade, se mostrando mais vantajoso diante dos procedimentos de manipulação do sistema.

#### **4.3.3.1.3. Tempo de exposição da gota.**

O tempo de exposição da gota à atmosfera modificada pela amina é outro parâmetro fundamental, uma vez que suas características podem ser alteradas, como volume (uma pequena parte do volume da gota pode vir a evaporar), sua capacidade de extração e inclusive sua sustentabilidade ao longo deste período.

Os dados referentes às extrações sob diferentes condições são apresentados na Tabela 8.

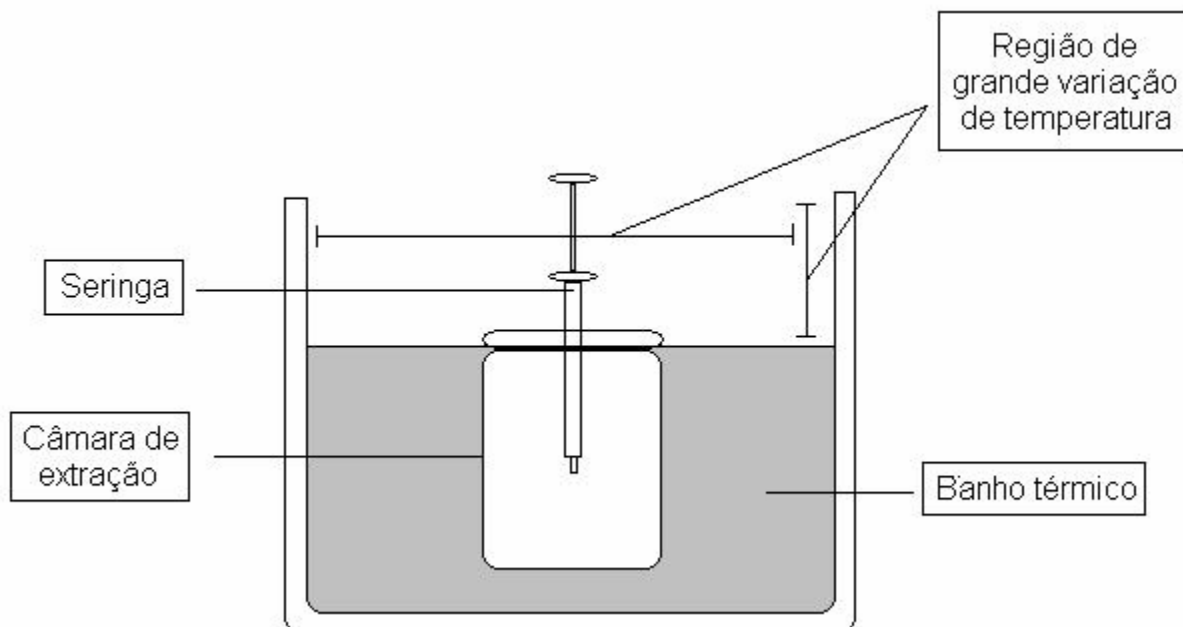
Para o sistema desenvolvido sob a condição A, é possível verificar que embora a variação da temperatura ao longo do dia, aparentemente, não seja muito grande, sua influência no processo de extração da amina pode ser considerado significativo, uma vez que a pressão de vapor é diretamente proporcional a temperatura, contribuindo para os altos valores de desvios obtidos.

Para as extrações desenvolvidas sob as condições A e C, maiores tempos de exposição da gota acarretou em maior extração e os desvios tenderam a diminuir. Certamente isso se deve ao fato de que ao longo do tempo o equilíbrio de solubilização entre a atmosfera e a gota tende a se estabelecer, sendo os primeiros momentos de contato mais instáveis.

Os dados referentes as condições B se mostraram inviáveis. Além de ser um meio laborioso, necessitando de suportes (pesos) que mantivessem o sistema submerso, este apresentou algumas complicações, como descrito a seguir.

No equipamento de banho térmico, para garantir que a água tenha constantemente a temperatura selecionada, as paredes internas do banho são resfriadas quando necessário. Assim, a atmosfera acima da superfície da água está vulnerável às variações de temperatura, de modo que vem a sofrer grandes oscilações causadas pelo aquecimento da água e resfriamento das paredes internas (Figura 17). Dessa forma, parte do sistema de extração (tampa e seringa) que por fim fica exposto à esta atmosfera, sofre influência dessas oscilações de temperatura,

obtendo alguns resultados de extração das aminas com valores de desvios ainda mais altos em relação as extrações realizadas em temperatura ambiente (sistema A).



**Figura 17:** Esquema de imersão do sistema de extração em banho térmico de água.

Diante do exposto, viu-se desnecessário concluir os testes para esta condição, como pode ser observado na Tabela 8.

Assim, optou-se por trabalhar com o sistema de extração sob temperatura controlada por ar condicionado, cujos resultados foram mais proporcionais (resposta analítica), obtiveram os menores desvios padrões relativos além de ser uma condição simples de ser controlada.

É importante ressaltar que o volume de gota utilizado é da ordem de  $10^{-6}$  ( $\mu\text{L}$ ) e que, juntamente às demais fontes de erro como diluição, variação de temperatura, operação e equipamento, pode-se justificar os valores de desvios padrões relativos obtidos para os diversos testes realizados ao longo do presente estudo.



**Tabela 8:** Eficiência de extração da gota frente à diferentes tempos de exposição à atmosfera modificada e condições de temperatura.

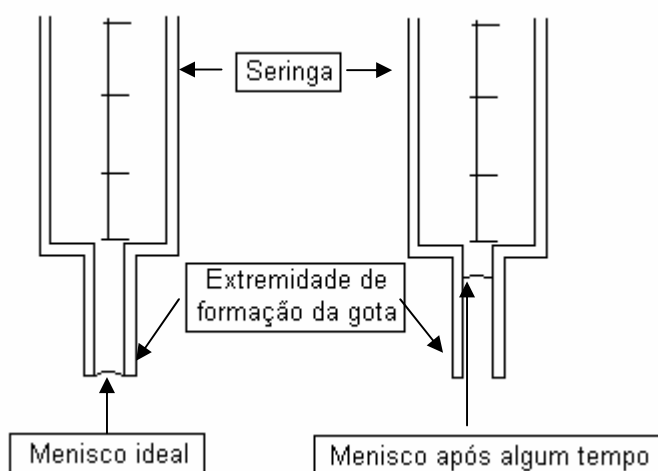
Tempo de Volatização da MCHA (min.)	Tempo de Exposição da Gota (min)	Temperatura Ambiente (A)		Banho Térmico (B)		Ar condicionado (C)	
		Ā	DPR (%) <sup>*</sup>	Ā	DPR (%) <sup>#</sup>	Ā	DPR (%) <sup>#</sup>
10	1	40,05	15,95	48,27	15,91	18,93	28,79
	2	35,94	10,78	67,42	30,90	21,18	15,18
	3	87,108	94,84	46,38	27,57	32,23	5,59
30	1	44,1	53,34	—	—	17,3	18,54
	2	79,37	27,95	—	—	31,2	7,61 <sup>*</sup>
	3	72,97	18,37	—	—	52,23	4,32

Ā : média da área do pico eletroforético.

<sup>\*</sup>n=2.

<sup>#</sup>n=3.

Otimizado este último parâmetro iniciou-se os testes com as aminas com o sistema de extração C, no entanto, verificou-se que após longos tempos de vaporização das aminas a serem analisadas, o volume da solução formadora da gota era alterado, devido à sua evaporação pelo orifício da seringa, como pode ser observado na Figura 18.



**Figura 18:** esquema da alteração do volume da solução de formação da gota.

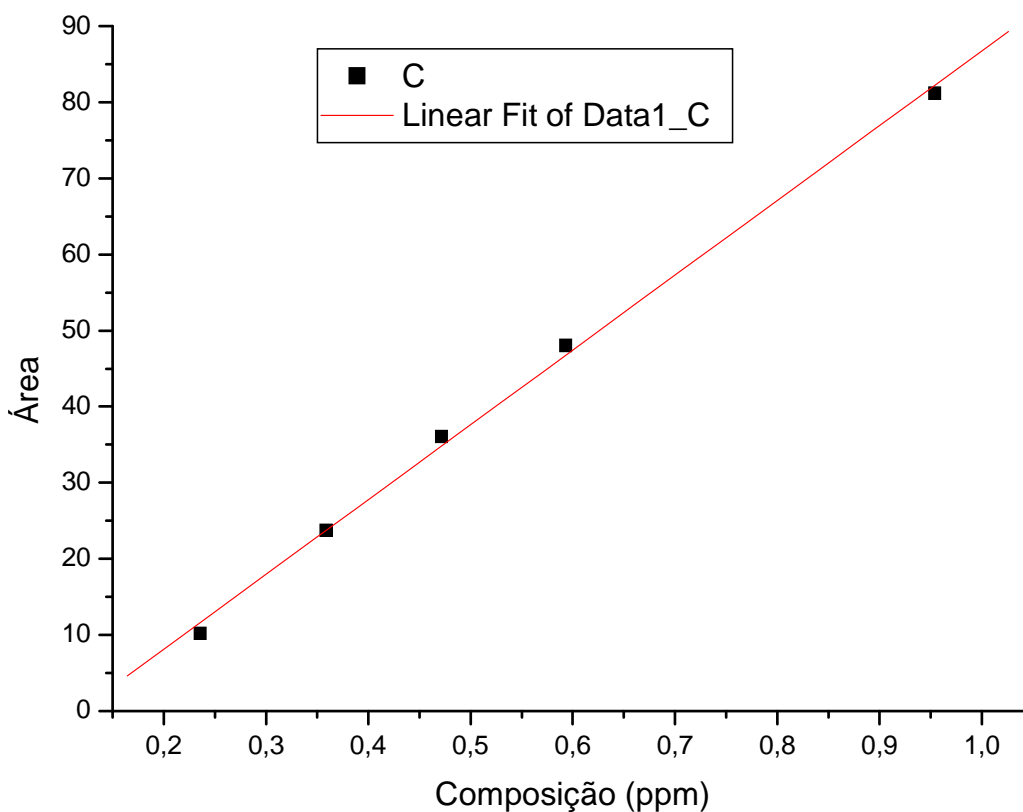
Além disso, observou-se que uma pequena quantidade de vapor de amina também poderia entrar em contato com a solução extratora pelo orifício de formação da gota antes que esta fosse formada. Desta forma viu-se a necessidade de desenvolver uma montagem em que a seringa somente fosse utilizada no momento de extração.

#### 4.4. AVALIAÇÃO DE PARÂMETROS ESTATÍSTICOS PARA O SISTEMA D.

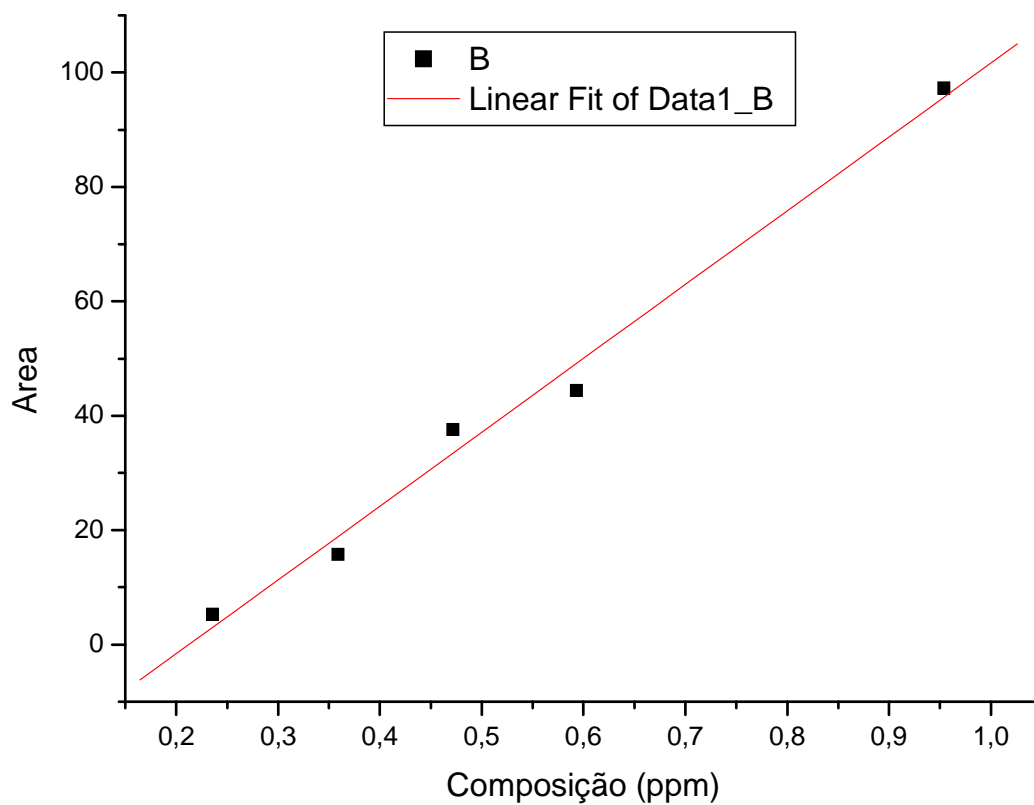
O sistema D não apresentou os inconvenientes referente a presença de resíduos e evaporação da solução extratora, se mostrou prático e fácil de manipular, sendo esta montagem escolhida para análise das atmosferas modificadas.

##### 4.4.1. Por eletroforese capilar

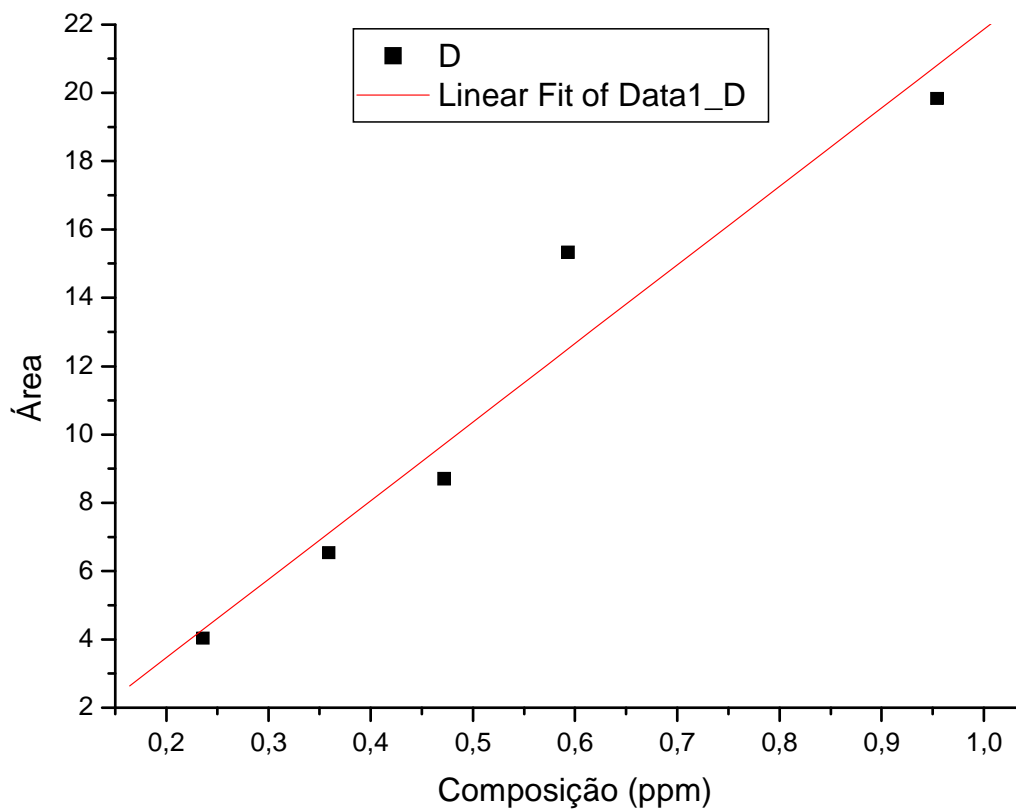
A seguir são apresentadas as curvas analíticas para cada uma das aminas por eletroforese capilar.



**Figura 19:** Curva Analítica obtida por eletroforese capilar para MEA.



**Figura 20:** Curva Analítica obtida por eletroforese capilar para MEA.



**Figura 21:** Curva Analítica obtida por eletroforese capilar para DCHA.

Através da Tabela 9 é possível verificar que a MCHA apresentou melhor correlação linear e menor limite de detecção, no entanto a MEA se mostrou mais sensível, apresentando melhor sinal de resposta, como é possível avaliar pelo seu coeficiente angular. Embora a DCHA não tenha apresentado correlação linear acima de 0,99 como a MEA e MCHA, o método se mostrou viável para sua determinação, visto que foi obtido sinal analítico correspondente às concentrações avaliadas. Como citado no item 4.3.3.1.3., a ordem de grandeza do volume de gota ( $10^{-6}$   $\mu$ L) e , juntamente às demais fontes de erro como diluição, variação de temperatura, operação e equipamento, pode-se justificar os valores de desvios padrões obtidos. Além disso, a concentração das aminas na câmara de extração era da ordem de ppb, para as quais maiores desvios são aceitáveis.

**Tabela 9:** Avaliação dos parâmetros estatísticos por EC.

Amina	Equação da curva analítica <sup>a</sup>	R <sup>2b</sup>	LD* (ppm)	DP <sup>#</sup>
MEA	Y= -27,455+129,128x	0,995	0,11	4,3
MCHA	Y= -11,529+98,296	0,999	0,06	1,5
DCHA	Y= -1,140+23,005x	0,969	0,26	1,8

<sup>a</sup>Intervalo de concentração das aminas: 0,20 a 0,90ppm (200 a 900 ppb)

<sup>b</sup> Coeficiente de correlação linear.

<sup>#</sup>DP é o desvio padrão, obtido pelo software estatístico.

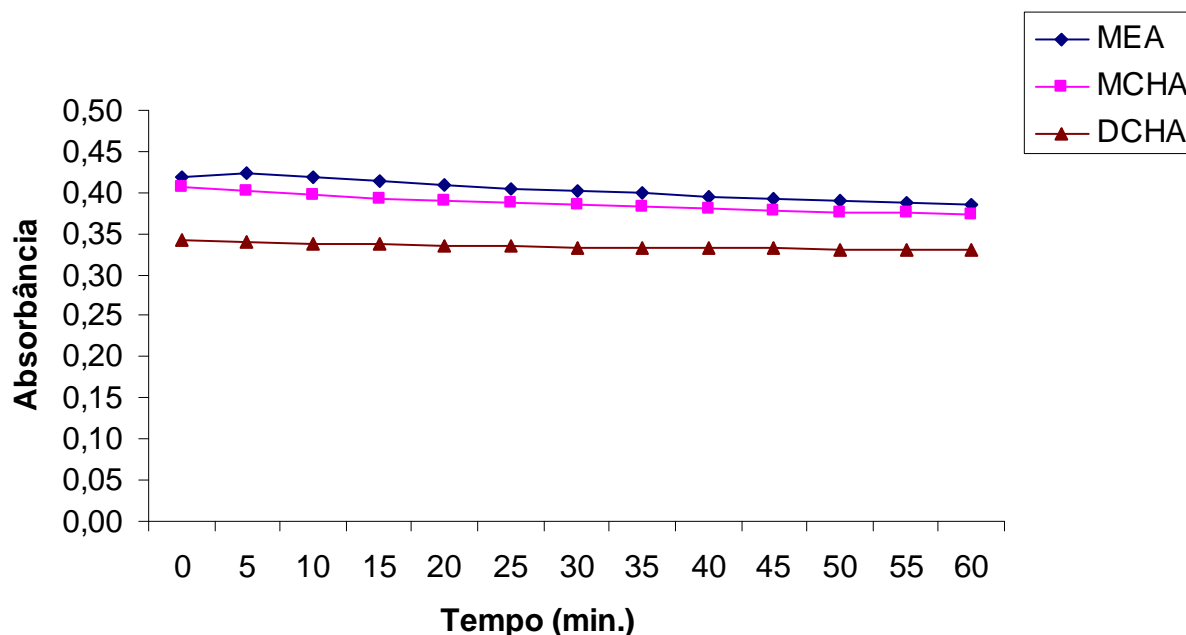
\*Limite de Detecção, calculado através da equação,  $LD= 3,3 \times DP/b$ , em que DP é o desvio padrão, obtido pelo software estatístico e b é o coeficiente angular da equação.

#### **4.4.2. Por espectrofotometria**

##### **4.4.2.1. Estabilidade do produto.**

O produto proveniente da reação do *p*-cloranil com as aminas, catalisada pelo peróxido de hidrogênio, apresentou boa estabilidade, possuindo variação máxima de absorbância para a MCHA (0,033), dentro do período de 1 hora, como pode ser observado no gráfico da Figura 22.

## Estabilidade do produto amina/p-cloranil



**Figura 22:** Estabilidade do produto formado através da reação do *p*-cloranil com as aminas em estudo: MEA, MCHA e DCHA ( $1,0 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$ ).

### 4.4.2.2. Curva analítica

Através da curva analítica apresentada na Figura 23 é possível verificar que o método apresentou correlação linear adequada, acima de 0,99 e baixo desvio padrão se comparado ao método determinado por EC.

Em testes preliminares verificou-se que, embora a espectrofotometria seja tida como uma técnica sensível, pequenas variações de concentração de aminas utilizadas no método não apresentavam significativas variações de absorvância, de modo que optou-se por trabalhar em amplo intervalo de concentração.

**Tabela 10:** Avaliação dos parâmetros estatísticos por espectrofotometria.

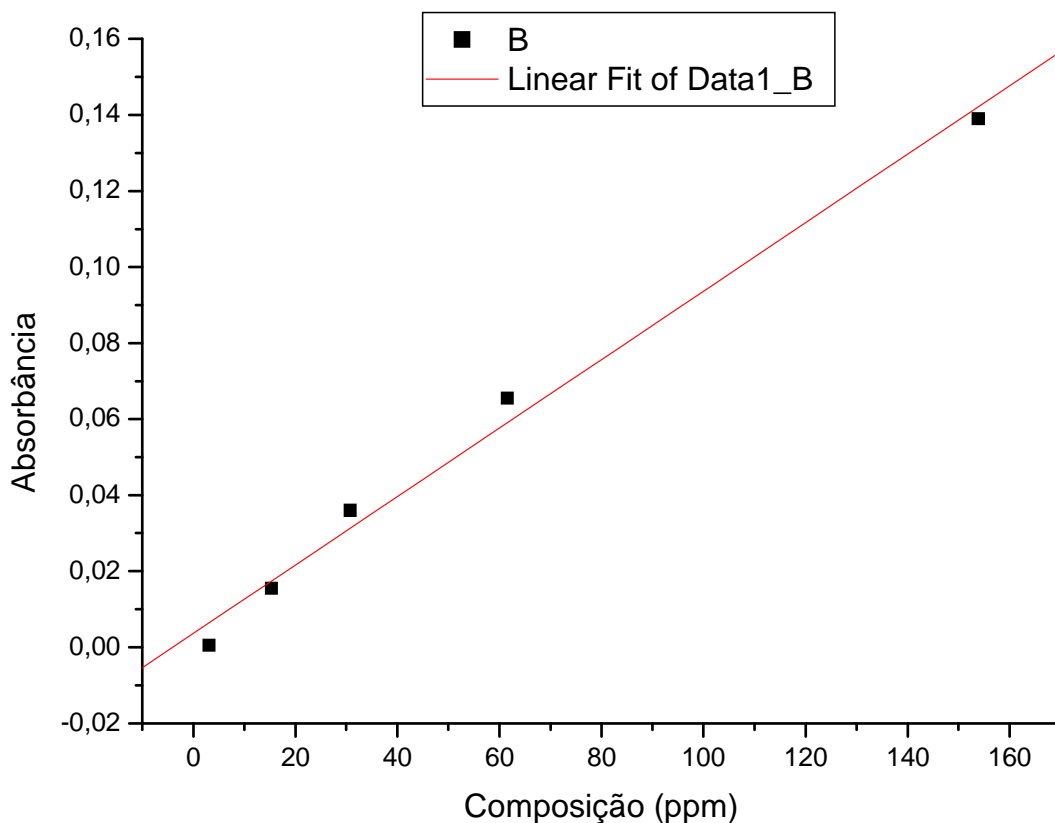
Amina	Equação da curva analítica <sup>a</sup>	R <sup>2b</sup>	LD* (ppm)	DP <sup>#</sup>
Aminas totais (MEA, MCHA e DCHA)	$Y = 3,67 \cdot 10^{-3} + 9,4 \cdot 10^{-4}x$	0,995	2,1	$6,0 \cdot 10^{-3}$

<sup>a</sup>Intervalo de concentração das aminas: 3-154 ppm.

<sup>b</sup> Coeficiente de correlação linear.

<sup>#</sup>DP é o desvio padrão, obtido pelo software estatístico.

\*Limite de Detecção, calculado através da equação,  $LD = 3,3 \times DP/b$ , em que DP é o desvio padrão, obtido pelo software estatístico e b é o coeficiente angular da equação.



**Figura 23:** Curva analítica obtida por espectrofotometria . Absorbância obtida em comprimento de onda de 540nm.

Visto que ainda não existem métodos oficiais para determinação de inibidores voláteis de corrosão, os valores obtidos no presente trabalho são estimativos e correspondem as expectativas do projeto. De modo que parâmetros como exatidão e *teste t* não foram realizados.

#### 4.5. TESTE DE TOQUE EM PAPEL DE FILTRO

Como gotas suspensas são formadas por micro volumes, a utilização da técnica de espectrofotometria convencional (utilizando cubetas com volume de aproximadamente 2 mL) exige que esta gota seja previamente diluída para que seja feita a leitura da de absorbância. Assim, a alternativa de realizar estudos em papel de filtro, possibilitou avaliações utilizando diretamente a gota de extração sem a necessidade de diluições.

Para tanto, alguns estudos prévios foram realizados de acordo com a Tabela 11.

**Tabela 11:** Condições das variáveis investigadas para análise de aminas em papel de filtro.

Nº do Filtro	(1) Aminas (450ppm) ( $\mu\text{L}$ )	(2) $\text{H}_2\text{O}_2$ 30Vols. ( $\mu\text{L}$ )	(3) <i>p</i> -cloranil ( $\mu\text{L}$ ) $1,0 \times 10^{-2} \text{ molL}^{-1}$	(4) Solvente (meOH) ( $\mu\text{L}$ )	Ordem de adição dos reagente
1	20	20 <sup>#</sup>	175	480	(1+4),2,3
2	20	20	175	480	(1+4),2,3
3	20	20	175	480	1,4,2,3
4	20	10	175	-	2,1,3
5	20	-	175	480	(1+4),3
6	Gota*	20	175	-	1,2,3
7	20	20	175	100	(1+4),2,3
8	20	20	50	100	4,1,2,3
9	20	20 <sup>#</sup>	50	480	(1+4),2,3
10	20	20	175 <sup>†</sup>	480	(1+4),2,3
11	20	20	50 <sup>†</sup>	480	(1+4),2,3
12	20	20	50	480	(1+4),2,3

\* Gota suspensa, após exposição à 0,4 ppm de aminas na câmara de extração.

<sup>#</sup> Volume de  $\text{H}_2\text{O}_2$  diluídos em meOH 10:90 (v/v), sendo o volume total adicionado ( $\text{H}_2\text{O}_2$  + meOH) 200  $\mu\text{L}$ .

<sup>†</sup> Solução de *p*-cloranil saturada.

A Figura 23 apresenta foto dos filtros utilizados para realização dos testes. Comparando-se os filtros 1 e 2 é possível verificar, visualmente, que embora a quantidade de peróxido de hidrogênio utilizada seja a mesma, a sua diluição prévia altera a coloração do produto formado. Provavelmente porque, no segundo caso, haja uma maior uniformidade na interação do peróxido com os demais reagentes.

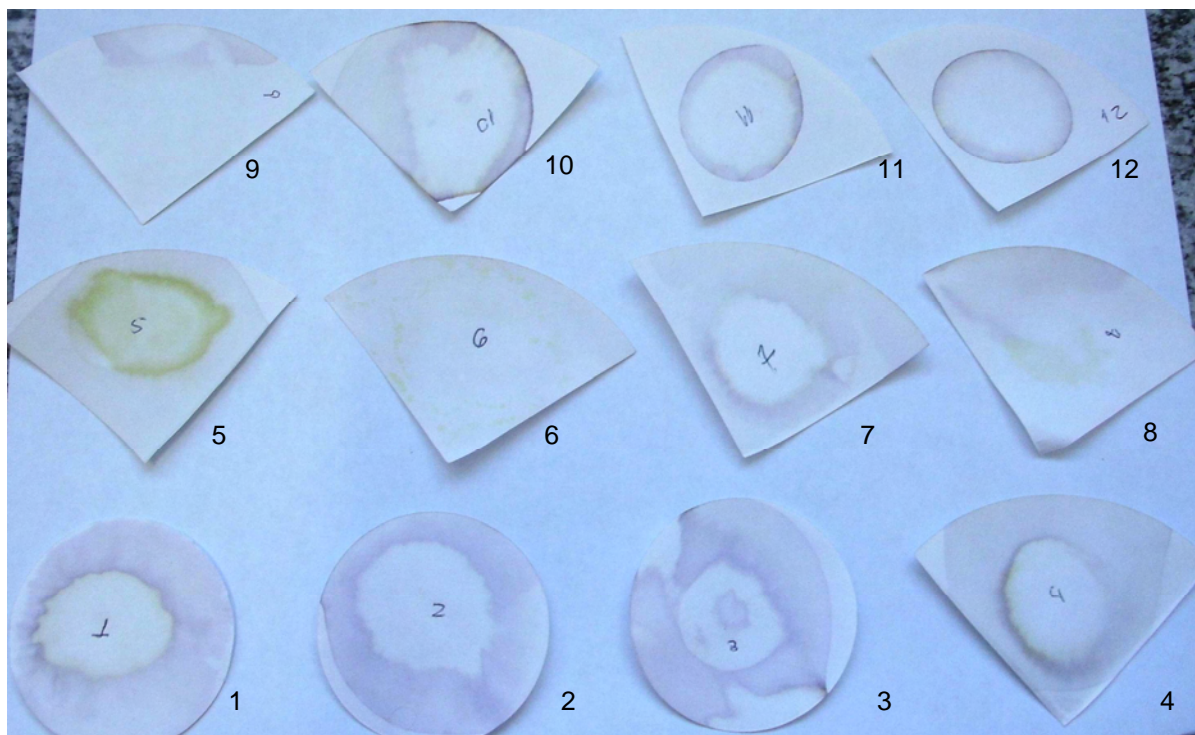
Comparando os filtros 2 e 7, em que são utilizados 480 e 100  $\mu\text{L}$  de meOH, respectivamente, verifica-se a coloração violácea mais intensa no primeiro caso. Provavelmente devido à necessidade deste solvente para estabilizar o produto iônico colorido que é formado (CIAPINA et al, 2005).

A necessidade de utilização de peróxido para ocorrência da reação de derivação é confirmada quando são comparados os filtros 2 e 5, de modo que no filtro 5 não é possível perceber coloração violácea. A necessidade de utilização de peróxido foi discutida no item 4.2.2.

O fato de as aminas serem adicionadas previamente diluídas em metanol, ou adicionadas no filtro já embebido no solvente, aparentemente parece não ter causado efeitos significativos no processo de reação (filtros 2 e 3).

A influência de concentração do *p*-cloranil pode ser percebida se comparados os filtros 2,8 e 10, cujas colorações podem ser distinguíveis.

No filtro 6, em que é utilizada uma gota de extração contendo aminas, a coloração violácea é quase nula, provavelmente devido a gota ser aquosa, prejudicando a interação dos reagentes, visto que o *p*-cloranil é fracamente solúvel em água, outra possibilidade é que as aminas estejam em quantidades abaixo do limite de detecção do método.

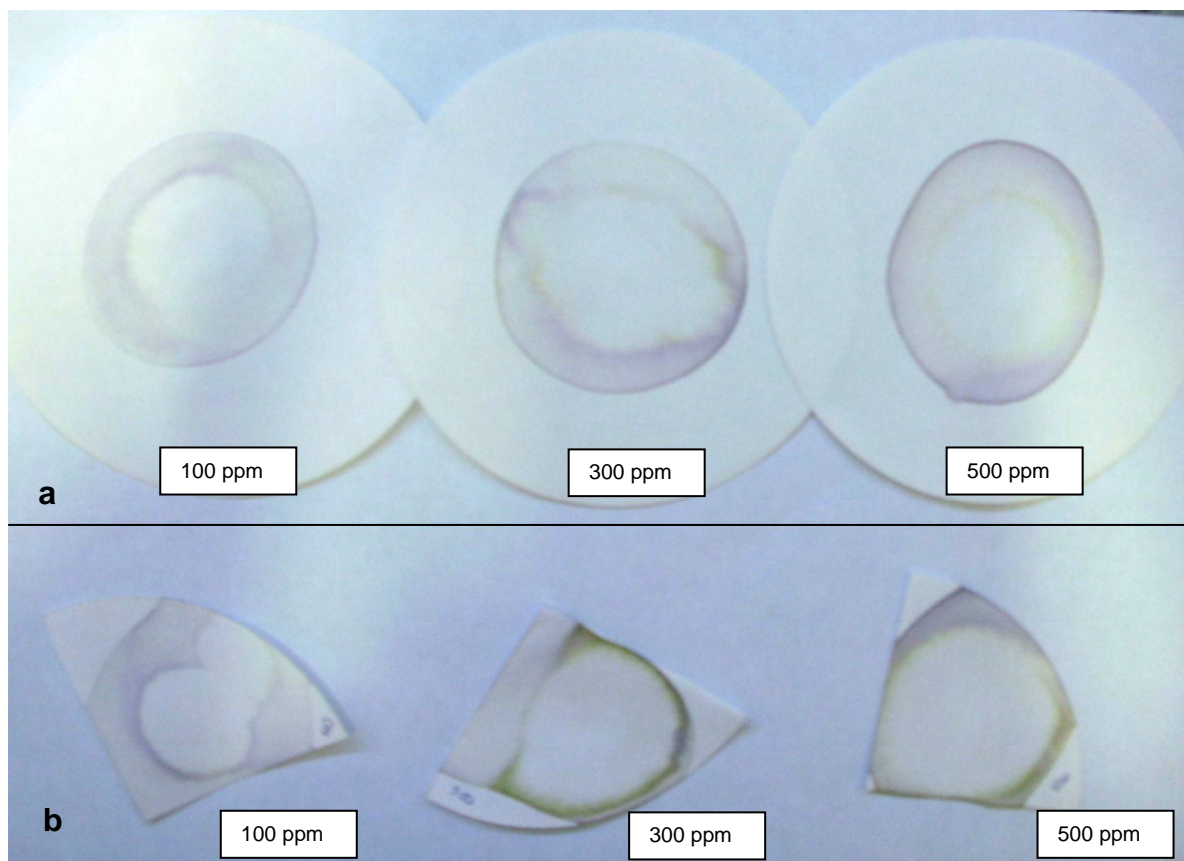


**Figura 23:** Filtros utilizados como suporte para reação de derivação de aminas utilizando *p*-cloranil.

A Figura 24 apresenta um teste de escala de coloração proveniente de concentrações diferentes de aminas, as quais podem ser facilmente distinguíveis. A área superficial dos filtros utilizados também foi avaliada (a e b da Figura 24). O espalhamento dos reagentes sobre o filtro contribui para melhor visualização da cor violácea, visto que esta se dá principalmente em torno do anel formado, assim, os filtros menores parecem não permitir que este anel seja formado e a coloração do



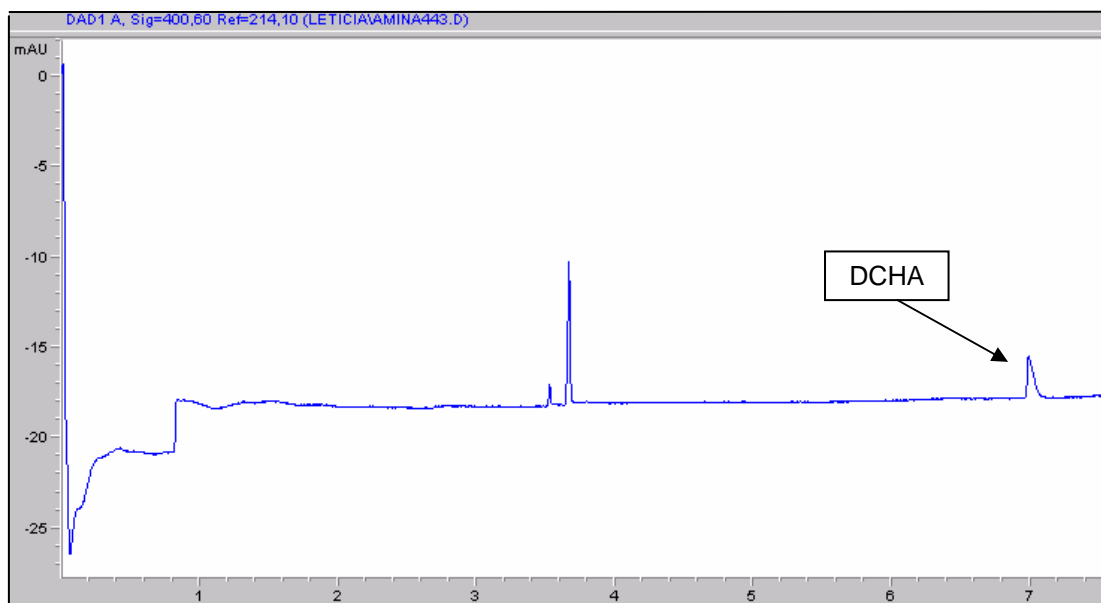
excesso de reagente remanescente (especificamente o *p*-cloranil que apresenta cor amarela) se mistura com a coloração violácea tornando-a menos identificável. No entanto, para melhor compreensão, mais estudos se fazem necessários.



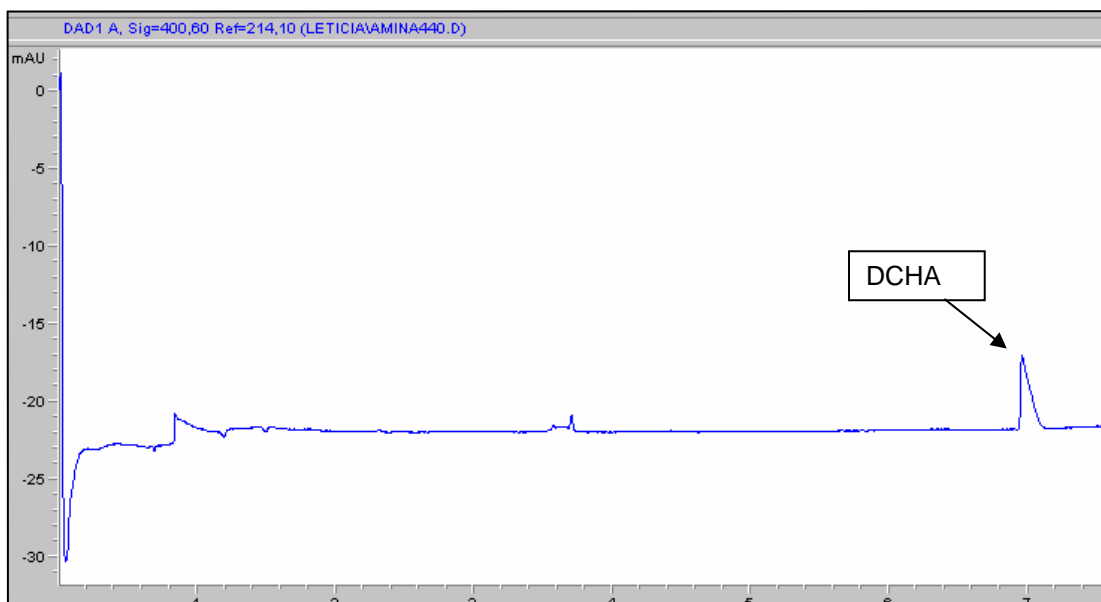
**Figura 24:** Foto de filtros após derivação de solução padrão de amina: a) Filtros inteiros (maior área para ocorrência da derivação); b)  $\frac{1}{4}$  do filtro de (a) (menor área para ocorrência da derivação)

#### 4.6. ESTUDO DE AMOSTRAS REAIS CONTENDO IVC

Através da extração em solução aquosa e foram identificados picos nos eletroferogramas das Figuras 25 e 26 correspondentes à presença de DCHA nos plásticos analisados.

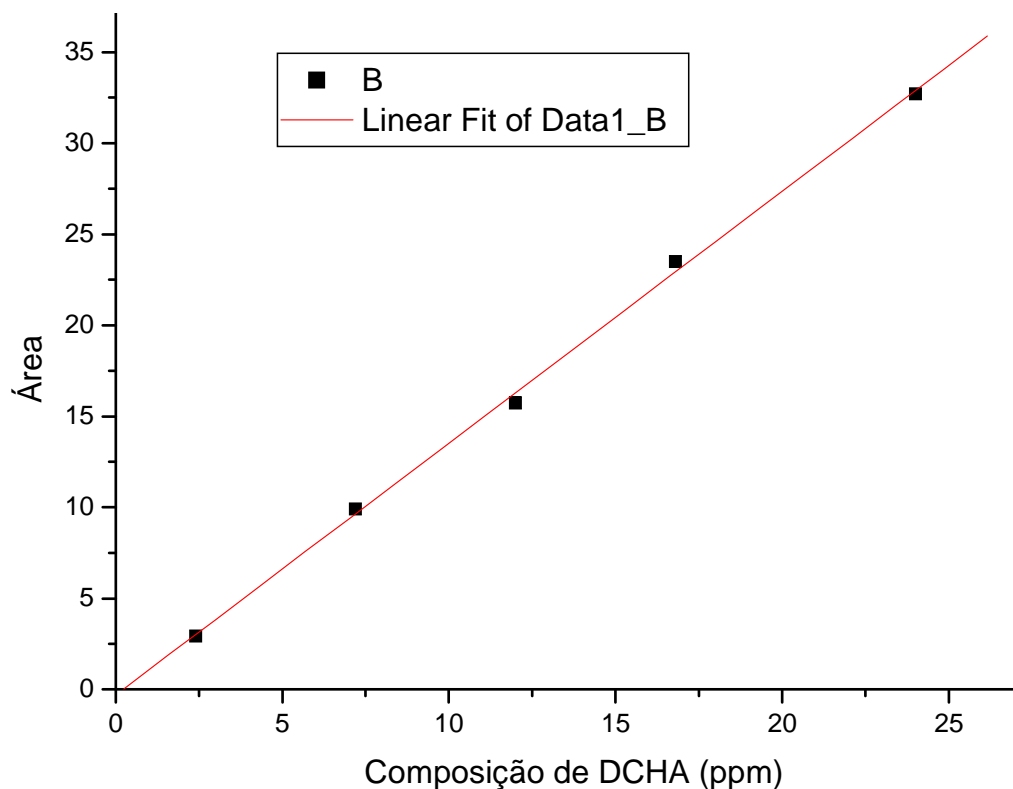


**Figura 25:** Eletroferograma da amostra plástica (A) contendo IVC. Condições de separação: coluna capilar de sílica fundida com 75  $\mu\text{m}$  d.i., 53 cm de comprimento e 45 cm até o detector; tensão de separação: 18KV; Injeção hidrodinâmica: 3 s x 50 mBar; eletrólito: imidazol  $0,010 \text{ molL}^{-1}$ , HIBA  $0,010 \text{ molL}^{-1}$  e éter de coroa  $0,010 \text{ molL}^{-1}$ , pH 4,3; detecção por absorvância UV indireta a 214 nm; temperatura:  $29^\circ\text{C}$ .



**Figura 26:** Eletroferograma da amostra plástica (B) contendo IVC. Condições de separação: coluna capilar de sílica fundida com 75  $\mu\text{m}$  d.i., 53 cm de comprimento e 45 cm até o detector; tensão de separação: 18KV; Injeção hidrodinâmica: 3 s x 50 mBar; eletrólito: imidazol  $0,010 \text{ molL}^{-1}$ , HIBA  $0,010 \text{ molL}^{-1}$  e éter de coroa  $0,010 \text{ molL}^{-1}$ , pH 4,3; detecção por absorvância UV indireta a 214 nm; temperatura:  $29^\circ\text{C}$ .

Para quantificar a DCHA nas amostras plásticas foi construída uma curva analítica, cujos parâmetros estatísticos estão especificados na Tabela 12 e se mostraram adequados para a quantificação das aminas encontradas na amostra plástica.



**Figura 27:** Curva analítica de DCHA (em solução aquosa) por EC.

**Tabela 12:** Avaliação dos parâmetros estatísticos para DCHA em solução aquosa por EC.

Amina	Equação da curva analítica <sup>a</sup>	R <sup>2b</sup>	LD* (ppm)	DP <sup>#</sup>
DCHA	Y=0,3104 + 1,3833x	0,999	1,18	0,50

<sup>a</sup>Intervalo de concentração das aminas: 2,4-24 ppm.

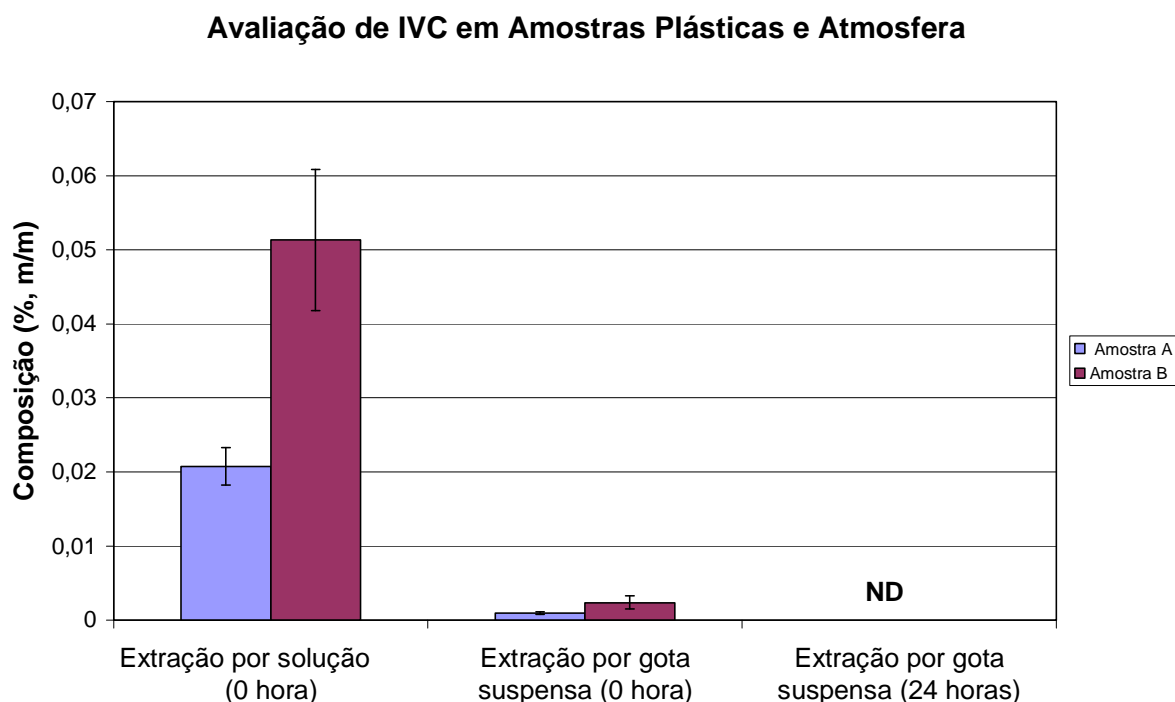
<sup>b</sup> Coeficiente de correlação linear.

<sup>#</sup>DP é o desvio padrão, obtido pelo software estatístico.

\*Limite de Detecção, calculado através da equação,  $LD = 3,3 \times DP/b$ , em que DP é o desvio padrão, obtido pelo software estatístico.

Comparando-se os métodos utilizados para extração de DCHA nas amostras comerciais é possível verificar que a quantidade de amina encontrada na atmosfera (extração por gota suspensa) é inferior àquela obtida nos suportes plásticos (Figura 28). Lembrando que a amina que efetivamente atua no processo anticorrosivo dos metais é aquela sob a forma de vapor e que posteriormente se condensa na

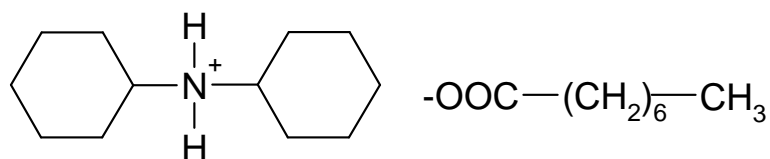
superfície metálica. Assim, fica evidente que é necessário um minucioso estudo da quantidade de aminas a ser depositada no suporte plástico para garantir que na forma de vapor haja concentração suficiente para a efetiva proteção do metal.



**Figura 28:** Avaliação de DCHA presente em amostras plásticas por extração em solução aquosa e por gota suspensa (após 0 e 24horas).

É possível verificar que após 24h não foi detectada nenhuma quantidade de DCHA na atmosfera modificada pela amostra. A perda de DCHA para o ambiente externo à câmara de extração e possível deposição das moléculas sobre a superfície vítrea da câmara são alguns fatores que podem justificar este resultado.

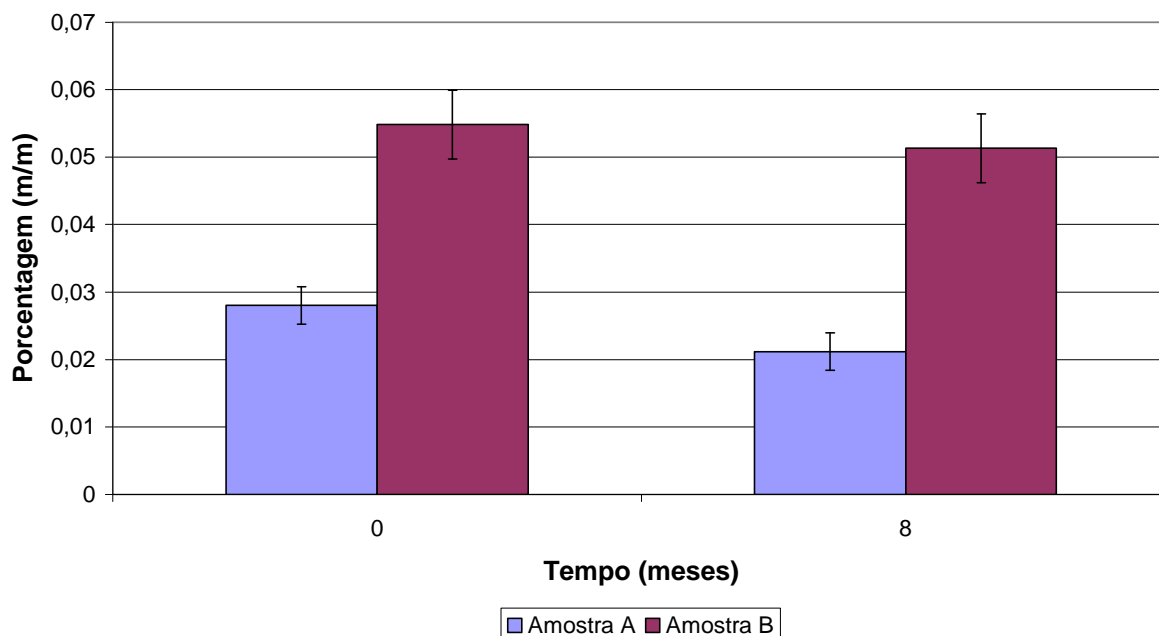
A Figura 29 mostra que a quantidade de DCHA presente em suporte plástico diminuiu menos que 0,01% (mDCHA/mtotal) após 8 meses de estocagem em laboratório. Certamente a DCHA sob a forma de sal é mais estável que a DCHA pura, sob a forma líquida, não só pela diminuição da pressão de vapor, mas possivelmente também pela sua degradação.



Caprilato de DCHA

A DCHA sob sua forma líquida pode ser facilmente oxidada, cuja degradação é normalmente observada pela coloração amarela, as vezes já após alguns meses de uso do reagente. Já a amina sob a forma de sal, possivelmente tem seu par de elétrons menos disponível, dificultando o processo de oxidação. No entanto outros fatores podem estar também associados ao processo de estabilização do sal, como por exemplo, polaridade do sal formado modificando a interação com moléculas de água do ambiente.

Degradação de DCHA em amostras plásticas com VCI

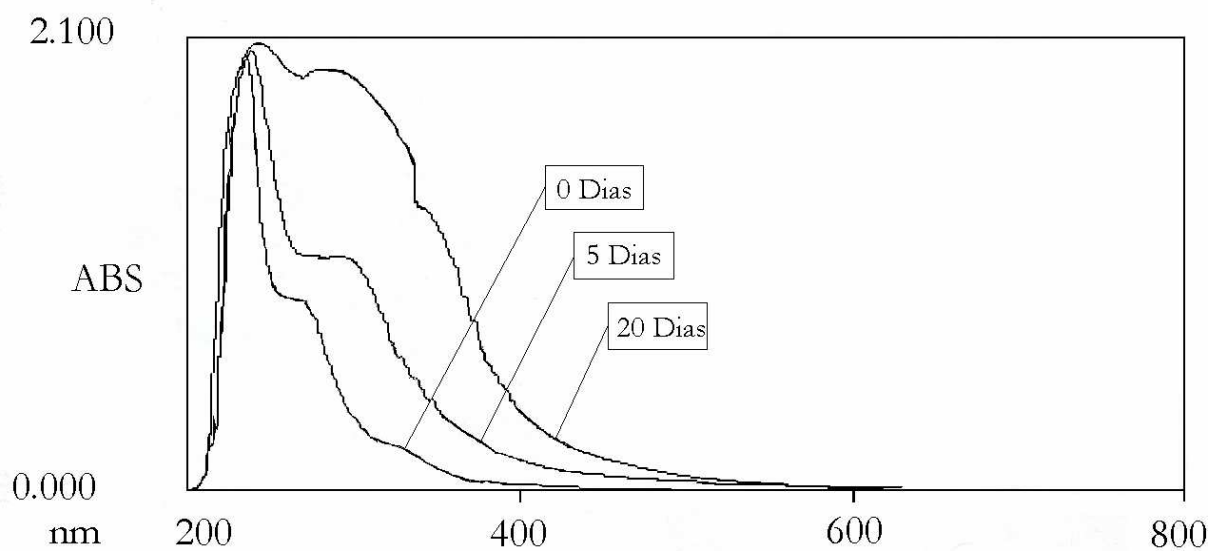


**Figura 29:** Avaliação de DCHA em amostras plásticas comerciais ao longo do tempo.

#### 4.7. DEGRADAÇÃO DE MEA SOB FORMA DE SAL.

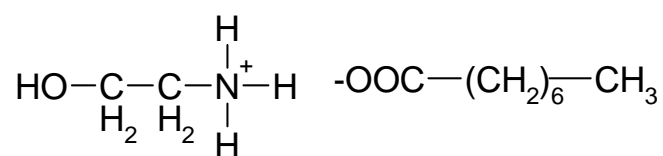
A princípio, o objetivo era avaliar a degradação do sal caprilato de monoetanolamina (CDMEA) ao longo do tempo, no entanto, no processo de

sintetização, em que a solução recém preparada foi deixada para evaporação do solvente (etanol) a 45°C, observou-se que a solução de translúcida passava para amarelada e que a cristalização do sal não ocorria dentro das próximas 75h. Assim, avaliou-se a absorvância da solução obtida ao longo do tempo, cujo espectro pode ser observado na Figura 30.



**Figura 30:** Espectros da solução contendo CMEA ao longo de 20 dias.

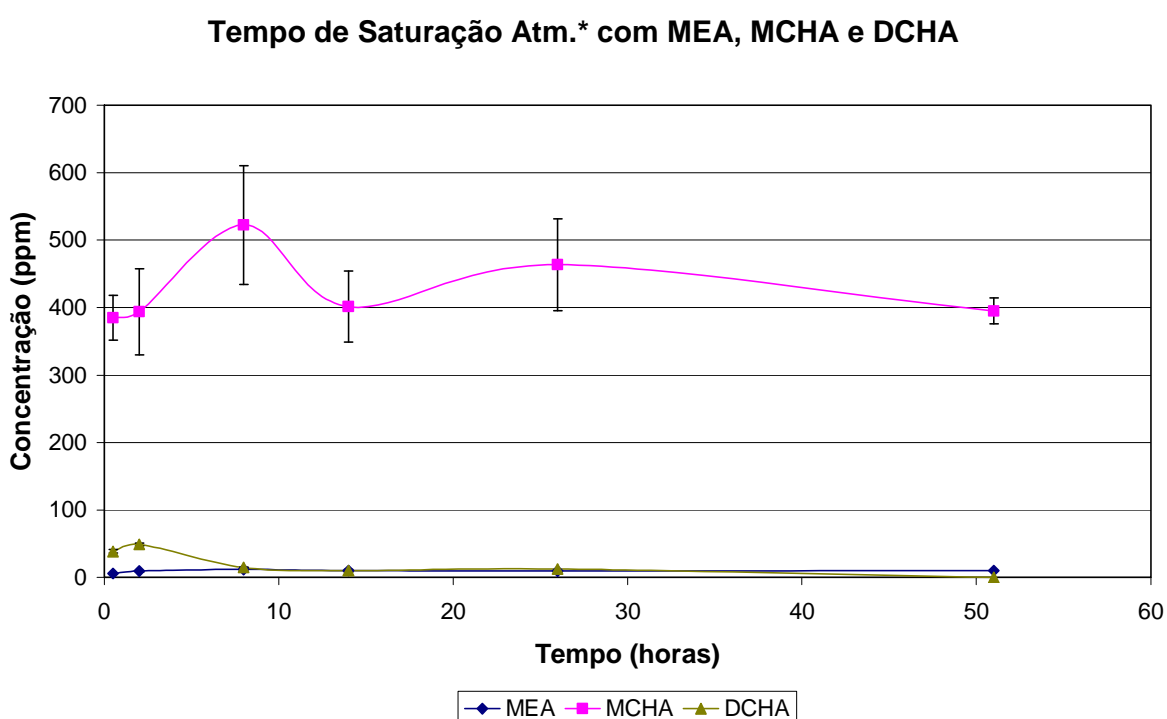
Através dos espectros da Figura 30 é possível identificar, entre os comprimentos de onda 280 e 320 nm, bandas cujas absorções aumentaram ao longo dos 20 dias de avaliação, indicando que houve mudança na solução inicialmente obtida na síntese do sal. É importante que maiores estudos sejam realizados a fim de verificar se essas mudanças interferem no desempenho do sal utilizado como inibidor de corrosão.



Caprilato de Monoetanolamina

#### 4.8. AVALIAÇÃO DO TEMPO DE SATURAÇÃO DAS AMINAS

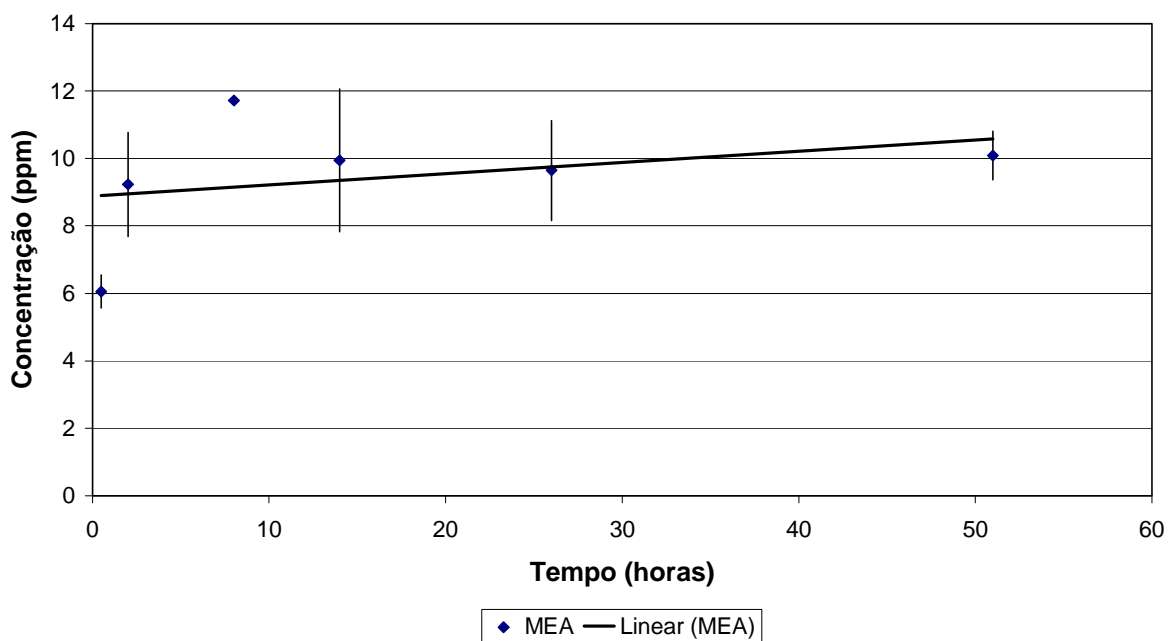
Avaliando a concentração das aminas nas respectivas atmosferas saturadas, é possível verificar que a MCHA apresentou mais de 400ppm, enquanto a MEA e DCHA não ultrapassaram 50ppm (Figura 31). Certamente isso é devido à alta pressão de vapor da MCHA (10mmHg) quando comparada às pressões da MEA e DCHA (0,02 e  $75 \times 10^{-2}$  respectivamente) (LIDE, 2002).



**Figura 31:** Avaliação de concentração de MEA, MCHA e DCHA na câmara de extração em função do tempo.

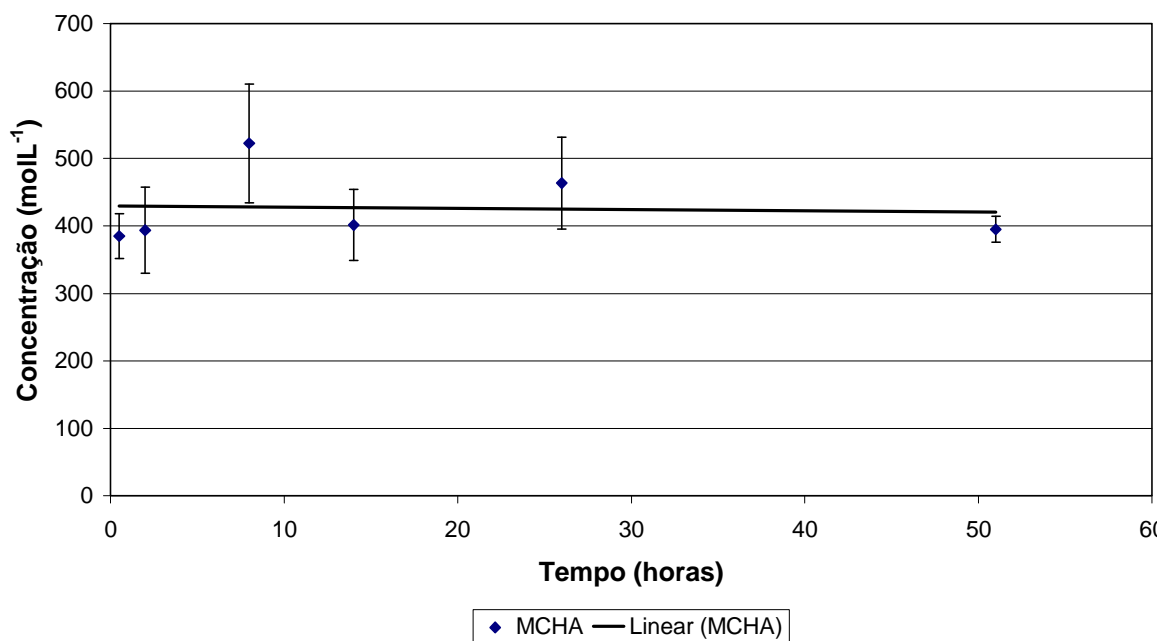
No caso da MEA, é possível verificar na Figura 32 que a atmosfera atinge quantidades estáveis desta substância em menos de 10 horas de sua exposição. O aumento desta quantidade se dá principalmente entre 0 e de 3 horas de exposição.

### Tempo de Saturação Atm.\* Com da MEA



**Figura 32:** Avaliação de concentração de MEA na câmara de extração em função do tempo.

### Tempo de Saturação Atm.\* com MCHA

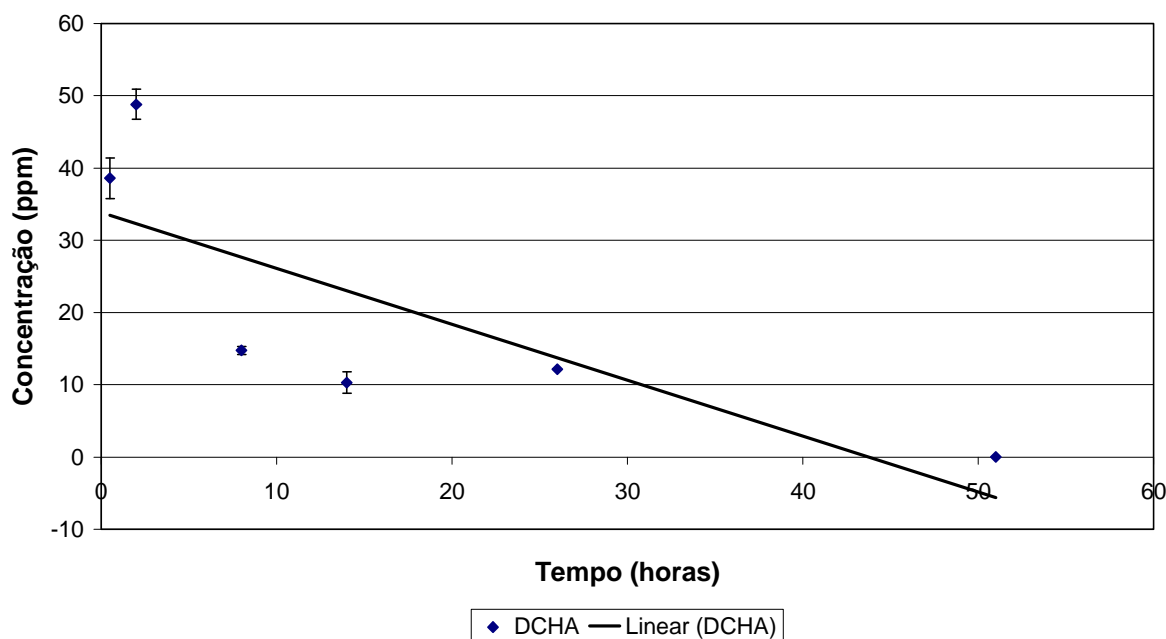


**Figura 33:** Avaliação de concentração de MCHA na câmara de extração em função do tempo.



Devido à maior pressão de vapor da MCHA é possível compreender o fato de, desde a primeira medição (aproximadamente 30 min após o selamento da câmara com a amina), a quantidade determinada da amina já apresentar valores bem próximos àqueles referentes à suposta quantidade de saturação.

#### Tempo de Saturação da Atm\*. Com DCHA



**Figura34:** Avaliação de concentração de DCHA na câmara de extração em função do tempo.

No caso das três aminas é possível verificar que inicialmente ocorre o aumento de suas respectivas concentrações seguido por um decréscimo ao longo do tempo. Para MEA e MCHA este decréscimo é mais suave, sendo que, de acordo com os desvios, podem ser desconsiderados. No entanto, para DCHA esse decréscimo pode ser facilmente visualizado pela inclinação da curva de tendência.

Alguns fatores que podem estar relacionados com essas possíveis quedas de concentração ao longo do tempo é a inevitável perda de moléculas para o ambiente externo e sua deposição na superfície vítrea. Além disso, o comprometimento da fonte de emissão das aminas é um outro fator que certamente deve ser considerado de acordo com o gráfico da Figura 34, o qual indica a ausência total de DCHA na última determinação.

Ao final das 60 horas de amostragem verificou-se o recobrimento da extremidade superior do frasco, em que a amina líquida estava contida, por cristais

brancos, possíveis sais de aminas. Estes cristais estavam em quantidades visivelmente maiores nos frascos contendo DCHA quando comparado com aqueles contendo MCHA e imperceptíveis a olho nu nos frascos contendo MEA.

As causas para formação destes sais se tornaram alvo de grande estudo, pois sua ocorrência não pode ser concisamente compreendida. A possibilidade de haver quantidade de ácido remanescente nos frascos utilizados foi descartada, pois não se tratavam de frascos reutilizados, que pudessem ter sido previamente manipulados. As câmaras de extração eram deixadas de molho em soluções de extran aquosas 5% (v/v) e posteriormente enxaguadas com água destilada e então água mili-Q, sendo que soluções ácidas não eram utilizadas no processo de limpeza.

Sendo assim, fica evidente a necessidade de maiores estudos e experimentos que forneçam mais informações a cerca dos fatores envolvidos no processo de formação destes possíveis sais de aminas.

## **5. CONCLUSÕES**

Diferentes montagens de sistema de extração de atmosfera modificada utilizando gota suspensa foram testados. O sistema de extração com utilização de seringa de vidro móvel (sistema D) se mostrou o mais eficiente.

Utilizando a EC como técnica de determinação das aminas, extraídas de atmosferas modificadas por IVC, é possível detectar MEA, MCHA e DCHA em ordem de ppb em curto espaço de tempo. Para MEA é possível realizar determinações em até 8 minutos, desde sua extração até sua análise por EC.

Para análise de compostos da classe aminas, primárias e secundárias, a derivação utilizando *p*-cloranil se mostrou de grande valia, permitindo que estas aminas sejam determinadas também espectrofotometricamente.

A utilização de papéis de filtro para determinações quali e quantitativas de aminas se mostrou uma alternativa digna de maiores estudos e otimização, visando um método prático, rápido e de baixo custo.

A DCHA foi identificada como amina inibidora de corrosão nas amostras plásticas comerciais avaliadas. A concentração desta amina na atmosférica modificada pela exposição da amostra diminuiu significativamente após 24h, no entanto a quantidade da amina presente no suporte plástico foi praticamente inalterada em um intervalo de 8 meses.

O presente método consiste em um modelo prévio para determinação de aminas em atmosferas, visando meios de baixo custo, menor tempo de análise e maior praticidade. No entanto, devido ao tempo disponível para este projeto, o modelo proposto aqui não foi totalmente abrangente e requer complementação relacionadas a atmosfera formada pela DCHA. Esperamos que no futuro outros experimentos possam ser realizados para melhorar o entendimento sobre o processo envolvido de formação de atmosfera de aminas e posterior interação com superfícies.

## REFERÊNCIAS

ABALOS, M.; BAYONA, J. M.; VENTURA, F. Development of a solid-phase microextraction GC-NPD procedure for the determination of free volatile amines in waste water and sewage polluted waters. *Anal. Chem.*, v. 71, p. 3531-3537, 1999.

ABIDI, S. L. Speciation of aryloxyethoxyethyl benzyl dimethyl ammonium salts by glass capillary gas chromatography and high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr., A*, v. 213, p. 463-474, 1981.

AKYUZ, M.; ATA, S. Simultaneous determination of aliphatic and aromatic amines in water and sediment samples by ion-pair extraction and gas chromatography-mass spectrometry. *J. Chromatogr., A*, v. 1126, p. 88-94, 2006.

AUDUNSSON, P. G. Determination of low parts per billion levels of amines in urine by liquid membrane sample cleanup directly coupled to a gas-liquid chromatograph. *Anal. Chem.*, v. 60, p. 1340-1347, 1988.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, R. E. *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*. 2. ed. Campinas: Ed. UNICAMP, 2002. 401 p.

BASTIDAS, D. M.; CANO, E.; MORA, E. M. Volatile corrosion inhibitors: a review. *Anti-Corros. Methods Mater.*, v. 52/2, p. 71-77, 2005.

BECK, W.; ENGELHARDT, H. Capillary electrophoresis of organic and inorganic cations with indirect UV detection. *Chromatographia*, n. 33, p. 313-316, 1992.

BUSTO, O.; GUASCH, J.; BORRULL, F. Improvement of a solid-phase extraction method for determining biogenic amines in wines. *J. Chromatogr., A*, v. 718, p. 309-317, 1995.

CAI, L. et al. Use of a novel sol-gel dibenzo-18-crown-6 solid-phase microextraction fiber and a new derivatizing reagent for determination of aliphatic amines in lake water and human urine. *Chromatographia*, n. 58, p. 615-621, 2003.

CAO, L. et al. 6-Oxy-(*N*-succinimidyl acetate)-9-(2'-methoxycarbonyl)fluorescein as a new fluorescent labeling reagent for aliphatic amines in environmental and food samples using high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr., A*, v. 1063, p.143-151, 2005.

CARDOSO, A. A.; LIU, H.; DASGUPTA, P. K. Fluorometric fiber optic drop sensor for atmospheric hydrogen sulfide. *Talanta*, v. 44, p. 1099-106, 1997.

CARDOSO, A. A.; PEREIRA, E. A.; ROCHA, J. C. Gotas suspensas: uma proposta para amostra e análise de gases da atmosfera. *Quím. Nova*, v. 21, p. 217-20, 1998.

CHANG, W. Y.; SUNG, Y. H.; HUANG, S. D. Analysis of carcinogenic aromatic amines in water samples by solid-phase microextraction coupled with high-performance liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta*, v. 495, p. 109-122, 2003.

CHERONIS, N. D.; ENTRIKIN, J. B.; RODNETT, E. M. *The systematic identification of organic compounds*. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1965. 379 p.

CIAPINA, E. G. et al. Spectrophotometric determination of diclofenac in pharmaceutical preparations assisted by microwave oven. *Eclet. Quím.*, v. 30, p. 29-36, 2005.

DI CORCIA, A.; SAMPERI, R. Gas chromatographic determination at the parts-per-million level of aliphatic amines in aqueous solution. *Anal. Chem.*, v. 46, p. 977-981, 1974.

EDGERTON, S. A.; KENNY, D. V.; JOSEPH, D. W. Determination of amines in indoor air from steam humidification. *Environ. Sci. Technol.*, v. 23, p. 484-488, 1989.

ERIKA, P.; FELIX, E. P.; CARDOSO, A. A. Colorimetric determination of ambient ozone using indigo blue droplet. *J. Braz. Chem. Soc.*, v. 17, p. 296-301, 2006.

FALCO, P. C. et al. Derivatization of amphetamine and methamphetamine with 1,2-naphthoquinone 4-sulfonic acid into solid-phase extraction cartridges. determination of amphetamine in pharmaceutical and urine samples. *Analyst*, v. 122, p. 673-677, 1997.

FEIGL, F. *Spot tests in organic analysis*. New York: Elsevier, 1958. 240 p.

FEIGL, F.; ANGER, V. *Pruebas a la gota em la analisis organico*. Mexico, DF.: El Manual Modernos, 1978. p. 470.

FOSTER, R. *Organic charge transfer complexes*. New York: Academic Press, 1968. 303 p.

FRANCO, A.; CARDOSO, A. A.; ALLEN, A. G. Extração de amônio de filtros de amostragem, coleta e determinação pelo método da gota suspensa. *Eclet. Quím.*, v. 25, p.161-170, 2000.

FUGIVARA, C. S. et al. Ação de inibidores voláteis de corrosão (IVC) na proteção de chapas de aço com revestimentos de zinco. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 22., 2002, Salvador. *Resumos...* Salvador: [S. I.], 2002.

GENTIL, V. *Corrosão*. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982. 453 p.

GENTIL, V. *Corrosão*. 3. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1989. 453 p.

GERVASIO, A. P. G. et al. Eletroforese capilar acoplada à espectrometria com plasma: uma ferramenta eficiente para a especiação. *Quím. Nova*, v. 26, p. 65-74, 2003. Disponível em: <  
[http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=s0100-0422003000100013](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=s0100-0422003000100013)>.  
Acesso em: 20 maio 2009.

GONÇALVES, J. C. *Detecção de aminas por análise de toque*. 1977. 22 f. Monografia de Conclusão de Curso (Bacharelado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1977.

HANCZKO, R.; MOLINER-PERL, I. Derivatization, stability and chromatographic behavior of *o*-phthaldialdehyde amino acid and amine derivatives: *o*-Phthaldialdehyde/2-mercaptoethanol reagent. *Chromatographia*, n. 57, p. S-103-S123, 2003.

HANCZKO, R. et al. Behavior and characteristics of the *o*-phthaldialdehyde derivatives of *n*-C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub> amines and phenylethylamines with four additive SH-containing reagents. *J. Chromatogr. A*, v. 1031, p.51-66, 2004.

HANCZKO, R. et al. Behavior and characteristics of biogenic amines, ornithine and lysine derivatized with the *o*-phthalaldehyde-ethanethiol-fluorenylmethyl chloroformate reagent. *J. Chromatogr. A*, v. 1087, p. 210-222, 2005.

HERNANDEZ, R. H. et al. An evaluation of solid phase microextraction for aliphatic amines using derivatization with 9-fluorenylmethyl chloroformate and liquid chromatography. *J. Chromatogr., A*, v. 1104, p. 40-46, 2006.

HUHN, G.; MATTUSCH, J. Determination of polyamines in biological materials by HPLC with 9-fluorenylmethyl chloroformate precolumn derivatization. *J. Anal. Chem.*, v. 351, p. 563-566, 1995.

JANDERA, P.; VENTURA, K.; HLADONIKOVÁ, R. Comparison of various sorbents for the enrichment of samples of aliphatic amines using solid-phase extraction prior to the determination by hplc with fluorimetric detection. *J. Liquid. Chromat.*, v. 17, p. 69-95, 1994.

JASTRZEBSKA, A. et al. A review of sources, properties and analysis of volatile amines in the environment. *Chem. Inż. Ekol.*, v. 10, p. 609-626, 2003.

KATAOKA, H. Derivatization reactions for the determination of amines by gas chromatography and their applications in environmental analysis. *J. Chromatogr., A*, v. 733, p. 19-34, 1996.

KAYKHAI, M.; NAZARI, S.; CHAMSAZ, M. Determination of aliphatic amines in water by gas chromatography using headspace solvent microextraction. *Talanta*, v. 65, p. 223-228, 2005.

KERSTEN, B. Ion chromatography of polyhydroxy aliphatic amines of pharmaceutical interest. *Chromatographia*, n. 34, p. 607-612, 1992.

KIJIMA, K.; KATAOKA, H.; MAKITA, M. Determination of aromatic amines as their *n*-dimethylthiophosphoryl derivatives by gas chromatography with flame photometric detection. *J. Chromatogr., A*, v. 738, p. 83-90, 1996.

KUTLÁN, D.; MOLÁR-PERL, I. New aspects of the simultaneous and amines as their *o*-phthaldialdehyde derivatives by high-performance analysis of wine, beer and vinegar. *J. Chromatogr., A*, v. 987, p. 311-322, 2003.

KUTLÁN, D.; PRESITS, P.; MOLNÁR-PERL, I. M. Behavior and characteristics of amine derivatives obtained with *o*-phthaldialdehyde/3-mercaptopropionic acid and with *o*-phthaldialdehyde/*N*-acetyl-L-cysteine reagents. *J. Chromatogr., A*, v. 949, p. 235-248, 2002.

LARSON, J. R.; PFEIFFER, C. D. Determination of alkyl quaternary ammonium compounds by liquid chromatography with indirect photometric detection. *Anal. Chem.*, v. 55, p. 393-396, 1983.

LIDE, D. R. (Ed.). *Handbook of chemistry and physics*. 83rd ed. Boca Raton: CRC, 2002, p. 6.74-6.83.

LOPEZ, R. M. et al. Determination of dimethylamine in groundwater by liquid chromatography and precolumn derivatization with 9-fluorenylmethylchloroformate. *J. Chromatogr., A*, v. 721, p. 231-239, 1996.

LUNN, G.; HELLWIG, L. C. (Ed). *Handbook of derivatization reactions for HPLC*. Flórida: Wiley, 1998. p. 253-624.

MARZO, A. et al. Determination of aliphatic amines by gas and high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr., A*, v. 507, p.241-245, 1990.

MENGERINK, Y. et al. Advances in the evaluation of the stability and characteristics of the amino acid and amine derivatives obtained with the *o*-phthaldialdehyde/3-mercaptopropionic acid and *o*-phthaldialdehyde/*N*-acetyl-L-cysteine reagents: high-performance liquid chromatography–mass spectrometry study. *J. Chromatogr., A*, v. 949, p.99-124, 2002.

MISHRA, S. et al. Simultaneous determination of ammonia, aliphatic amines, aromatic amines and phenols at  $\mu\text{g l}^{-1}$  levels in environmental waters by solid-phase extraction of their benzoyl derivatives and gas chromatography-mass spectrometry. *Analyst*, v. 126, p. 1663-1668, 2001.

MOLINER, Y. M.; FALCÓ, P. C.; HERNANDEZ, R. H. A method for the determination of dimethylamine in air by collection on solid support sorbent with subsequent derivatization and spectrophotometric analysis. *J. Chromatogr., A*, v. 1059, p. 17-24, 2004.

MOLNAR–PER, I. (Ed.). *Quantitation of amino acids and amines by chromatography library: methods and protocols*. Amsterdam: Elsevier, 2005. 665 p.

MONSER, L. I.; GREENWAY, G. M. Liquid chromatographic determination of methylamines. Determination of methylamine in fish samples using a porous graphitic carbon stationary phase. *Anal. Chim. Acta*, v. 322, p. 63-68, 1996.

PAN, L.; CHONG, J. M.; PAWLISZYN, J. Determination of amines in air and water using derivatization combined with solid-phase microextraction. *J. Chromatogr., A*, v. 773, p. 249-260, 1997.



PEREIRA, E. A.; DASGUPTA, P. K. Measurement of atmospheric formaldehyde using a drop collector and in-situ colorimetry. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, v. 66, p. 201-13, 1997.

PEREIRA, E. A.; TAVARES, M. F. M. Determination of volatile corrosion inhibitors by capillary electrophoresis. *J. Chromatogr., A*, v. 1051, p. 303-308, 2004.

PIERACCINI, G.; LUCERI, F.; MONETI, G. New gas-chromatographic/mass spectrometric method for the quantitative analysis of primary aromatic amines in main- and side-stream cigarette smoke. *Mass Spectrom.*, v. 6, p. 406-409, 1992.

PIETSCH, J. et al. Determination of aliphatic and alicyclic amines in water by gas and liquid chromatography after derivatization by chloroformates. *J. Anal. Chem.*, v. 355, p. 164-173, 1996.

RIBANI, M. et al. Validação em métodos cromatográficos e eletroforéticos. *Quim. Nova*, v. 27, p. 771-780, 2004.

RUFINO, J. L.; PEZZA, H. R.; PEZZA, L. Flow-Injection spectrophotometric determination of azithromycin in pharmaceutical formulations using *p*-Chloranil in the presence of hydrogen peroxide. *Anal. Sci.*, v. 24, p. 871-876, 2008.

SACHER, F.; LENZ, S.; BRAUCH, H. J. Analysis of primary and secondary aliphatic amines in waste water and surface water by gas chromatography-mass spectrometry after derivatization with 2,4-dinitrofluorobenzene or benzenesulfonyl chloride. *J. Chromatogr., A*, v. 764, p. 85-93, 1997.

SALEM, H. Spectrophotometric determination of  $\beta$ -adrenergic blocking agents in pharmaceutical formulations. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, v. 29, p. 527-538, 2002.

SILVA, J. A. F. et al. Terminologia para as técnicas analíticas de eletromigração em capilares. *Quím. Nova*, v. 30, p. 740-744, 2007.

SILVA, P. *Farmacologia*. 5. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1998. 1314 p.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. *Princípios de análise instrumental*. 5. ed. Porto Alegre: Bookman, 2002. 301 p.

SUARES, W. T.; VIEIRA, H. J.; FATIBELLO FILHO, O. Determination of paracetamol in pharmaceutical products using a flow injection analysis system with generation of nitrous acid. *Eclét. Quím.*, v. 30, p. 21-28, 2005.

TEERLINK, T. et al. Determination of dimethylamine in biological samples by high-performance liquid chromatography. *J. Chromatogr., A*, v. 691, p. 267-276, 1997.

TORO, T.; AGOSTON, C. S.; PERL, I. M. GC-MS study on the composition of the o-phthaldialdehyde/ethanethiol derivatives of aliphatic amines. *Chromatographia*, n. 60, p. S153-S159, 2004.

TSUKIOKA, T.; OZAWA, H.; MURAKAMI, T. Gas chromatographic-mass spectrometric determination of lower aliphatic tertiary amines in environmental samples. *J. Chromatogr., A*, v. 642, p. 395-400, 1993.

VECERA, M.; GASPARIC, J. *Detection and identification of organic compounds*. New York: Plenum Press, 1971. 423 p.

YANG, X-H.; LEE, C.; SCRANTON, M. I. Determination of nanomolar concentrations of individual dissolved low molecular weight amines and organic acids in seawater. *Anal. Chem.*, v. 65, p. 572-576, 1993.

YE, S.; HUANG, F. Separation of carcinogenic aromatic amines in the dyestuff plant wastewater treatment. *Desalination*, v. 206, p. 78-85, 2007.

ZHAO, Y.Y. et al. Hydroxysuccinimidyl phenylacetate as a novel derivatizing reagent for aliphatic amines in gas chromatography. *Anal. Chim. Acta.*, v. 468, p. 255-262, 2002.