

MARCO ANTONIO GOMES VALENTE JUNIOR

**Metodologias de avaliação do Inibidor Volátil de Corrosão (VCI) na
proteção do aço.**

**Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como
parte dos requisitos para obtenção do
título de Doutor em Química.**

**Orientador: Prof. Dr. Cecilio Sadao Fugivara
Co-Orientador: Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti**

**Araraquara
2018**

FICHA CATALOGRÁFICA

V154m Valente Junior, Marco Antonio Gomes
Metodologias de avaliação do inibidor volátil de corrosão
(VCI) na proteção do aço / Marco Antonio Gomes Valente Junior. –
Araraquara : [s.n.], 2018
119 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto
de Química
Orientador: Cecílio Sadao Fugivara
Coorientador: Assis Vicente Benedetti

1. Corrosão e anticorrosivos. 2. Funcionais de densidade.
3. Comparações múltiplas (Estatística). 4. Adsorção.
5. Espectroscopia de impedância. I. Título.

Elaboração: Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação
Biblioteca do Instituto de Química, Unesp, câmpus de Araraquara

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO DA TESE: "Metodologias de avaliação do Inibidor Volátil de Corrosão (VCI) na proteção do aço"

AUTOR: MARCO ANTONIO GOMES VALENTE JUNIOR

ORIENTADOR: CECILIO SADAU FUGIVARA

COORDENADOR: ASSIS VICENTE BENEDETTI

Aprovado como parte das exigências para obtenção do Título de Doutor em QUÍMICA, pela Comissão Examinadora:

Cecilio Sadau Fugivara

Prof. Dr. CECILIO SADAU FUGIVARA

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Gustavo Troiano Feliciano

Prof. Dr. GUSTAVO TROIANO FELICIANO

Departamento de Físico-Química / Instituto de Química - UNESP - Araraquara

Elivelton Alves Ferreira

Prof. Dr. ELIVELTON ALVES FERREIRA

Departamento de Físico-Química / Instituto de Ciências Exatas - UFF- Volta Redonda

Elisabete Alves Pereira

Prof^a. Dr^a. ELISABETE ALVES PEREIRA

Departamento de Física, Química e Matemática / Centro de Ciências e Tecnologia para a Sustentabilidade - UFSCar - Sorocaba

Luís Moreira Gonçalves

Prof. Dr. LUÍS MOREIRA GONÇALVES

Departamento de Química Fundamental / Instituto de Química - USP - São Paulo

Araraquara, 18 de maio de 2018

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Marco Antonio Gomes Valente Junior

Nome em citações bibliográficas

VALENTE JUNIOR, M. A. G; VALENTE JR., MARCO A. G; GOMES VALENTE JR, MARCO ANTONIO; Marco Antônio Gomes Valente Junior; VALENTE JR., MARCO ANTÔNIO; VALENTE, MARCO A. G.

Endereço Profissional:

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química de Araraquara.

Rua Prof. Francisco Degni, s/n

Quitandinha

14800900 - Araraquara, SP - Brasil

Telefone: (016) 33016600

Formação acadêmica/titulação:

2008 – 2011

Graduação em bacharelado em química.

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

2012 – 2014

Mestrado em Química (Conceito CAPES 7).

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

Título: Avaliação de inibidores voláteis de corrosão por técnicas eletroquímicas sobre o aço.

Orientador: Cecilio Sadao Fugivara.

Formação Complementar

2013

Escola de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. (Carga horária: 40h).

Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, Brasil.

Artigos completos publicados em periódicos

- 1- PASSARETTI FILHO, JULIANO ; VALENTE JR., MARCO ANTÔNIO ; PAULO CLAIRMONT, GOMES ; FUGIVARA, CECÍLIO SADAÓ ; CARDOSO, ARNALDO. Determination of Fe(iii) using digital images: study of corrosion in steel plates using a polyester laser printed device. *Analytical Methods*, v. 9, n. 4, p. 655–663, 2017.
- 2- PERDIZIO SAKITA, ALAN MASSAYUKI; GOMES VALENTE JR, MARCO ANTONIO; DELLA NOCE, RODRIGO ; FUGIVARA, CECÍLIO SADAÓ ; MAGNANI, MARINA ; BENEDETTI, ASSIS. Low-voltage carbon films deposition by electro-exfoliation of graphite into graphene oxide. *RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences.*, v. 6, n. 87, p. 84194–84199, 2016.
- 3- TEIXEIRA, DEIVER A.; VALENTE JUNIOR, M. A. G.; BENEDETTI, ASSIS V.; FELICIANO, GUSTAVO T.; Silva, S. C.; FUGIVARA, C. S.. Experimental and Theoretical Studies of Volatile Corrosion Inhibitors Adsorption on Zinc Electrode. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 26, n. 3, p. 434–450, 2015.
- 4- VALENTE, MARCO A. G.; TEIXEIRA, DEIVER A. ; AZEVEDO, DAVID L. ; FELICIANO, GUSTAVO T. ; BENEDETTI, ASSIS V. ; FUGIVARA, CECÍLIO S.. Caprylate Salts Based on Amines as Volatile Corrosion Inhibitors for Metallic Zinc: Theoretical and Experimental Studies. *Frontiers in Chemistry*, v. 5, n. May, p. 1–18, 2017.

Participação em eventos, congressos, exposições e feiras.

1. XIX Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica. Curvas de polarização cíclica com medidas in situ de pH local para avaliação de inibidores à base de aminas. 2013. (Simpósio).
2. Encontro e exposição brasileira de tratamentos de superfície. Avaliação dos parâmetros de Tafel variando o sobrepotencial catódico no aço em solução contendo cloretos. 2012. (encontro).
3. XXIII Congresso de Iniciação Científica da Unesp. Influência do sobrepotencial catódico na obtenção dos parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização.. 2011. (Congresso).
4. XXII Congresso de Iniciação Científica da Unesp. ESTUDO DE INIBIDORES À BASE DE AMINAS NA CORROSÃO DO AÇO EM MEIO DE ÁGUA- ETANOL CONTENDO CLORETOS. 2010. (Congresso).
5. XXI Congresso de Iniciação Científica da UNESP. INIBIDORES DE AMINAS NA CORROSÃO DO AÇO. 2009. (Congresso).

Dedico este trabalho...

O Deus que é o Caminho, a Verdade e a Vida

Aos meus Pais, Marco Antonio Gomes Valente e Mirian Cleide Cavalcante de Oliveira Valente, que sempre me amaram, apoiaram e sonharam juntos comigo para eu obter o título de doutor.

Ao meu irmão Eduardo e minha cunhada Juliana pelos incentivos, que juntos com nossa família sempre acreditaram em mim.

À minha namorada Bárbara de Freitas Silva Loures por toda paciência e apoio nos momentos difíceis, por ser minha grande companheira e pelo seu amor.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química – UNESP/Araraquara e a Universidade do Porto pela oportunidade oferecida para o desenvolvimento deste trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

Ao programa CAPES-FCT pelo financiamento do intercâmbio realizado na Universidade do Porto em 2017.

Ao meu orientador Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara, por ter aberto as portas da vida acadêmica, sempre presente e paciente, pelos ensinamentos, por todo apoio dado durante a execução deste trabalho e todo o período que trabalhamos juntos.

Ao Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti pela coorientação, ensinamentos e amizade.

Ao Prof. Dr. Arnaldo Alves Cardoso e Prof. José Antônio Maia Rodrigues pela coorientação das atividades realizadas na Universidade do Porto.

Ao Dr. Alan Massayuki Perdizio Sakita, Dr. Juliano Passaretti e Prof. Dr. Deiver Alessandro Teixeira pela contribuição neste trabalho com discussões científicas.

Aos pelo Núcleo de Computação Científica (NCC/GridUNESP) da Universidade Estadual Paulista (UNESP) pelos recursos computacionais para realização dos cálculos teóricos.

Aos membros da banca examinadora por terem aceitado o convite.

Aos meus colegas do grupo GEMAT e QuAQuA (Química Analítica e Qualidade Alimentar) pelo apoio e bom convívio.

Aos meus amigos da “Xurupitas” pelo entretenimento nos últimos anos e por diversas conversas científicas ou não, que contribuíram na minha formação profissional e pessoal.

“O processo pelo qual a razão descobre aquilo que ignorava consiste em aplicar os princípios comuns, conhecidos imediatamente, a determinadas matérias, e daí proceder a certas conclusões particulares, e destas a outras. Diz-se, conseqüentemente, que alguém ensina um outro porque aquele expõe a este, mediante signos, o mesmo percurso da razão que faz em si mesmo pela razão natural, de modo que a razão natural do discípulo alcança o conhecimento daquilo que ignorava por meio dos sinais propostos, servindo-se deles como instrumentos. Logo, assim como se diz que o médico causa a saúde do enfermo, cooperando com a natureza, assim também se diz que um homem causa ciência em outro, cooperando com sua razão natural. E isto é ensinar. É neste sentido que se diz que um homem ensina o outro e que é seu mestre.”

(São Tomás de Aquino – *De Magistro; Quaestiones disputatae de veritate*, q. XI)

RESUMO

Os inibidores voláteis de corrosão (VCI) são compostos que se vaporizam e condensam sobre uma superfície tornando-a menos suscetível à corrosão. Geralmente, são empregados para proteger as peças metálicas durante armazenamento e transporte em longos períodos. Na literatura são relatadas várias condições experimentais para avaliar o VCI. Em vista disso, neste trabalho foram feitos estudos comparativos para avaliar a eficiência do VCI em meios aquosos ácidos ou NaCl, empregando testes de câmara úmida e eletroquímica, quando foram analisados a superfície do metal e do vapor saturado com VCI para compreender o mecanismo de proteção, volatilização e seleção do VCI obtidos no laboratório para estender aos testes em campo. Os compostos de VCI estudados foram aminas, ácidos carboxílicos e seus respectivos sais. Nos estudos em meio aquoso ácido para estimar a eficiência de inibição do VCI foram realizados os testes de câmara úmida em atmosfera contendo vapor de HCl ou testes eletroquímicos em solução aquosa de HCl, que permitiram obter as isotermas de adsorção. Além disso, empregando a teoria do funcional da densidade (DFT) foi feito um estudo sobre a densidade eletrônica do VCI. Com os dados de eficiência de inibição do VCI obtidos no teste de câmara úmida, energias dos orbitais moleculares obtidas por DFT e suas propriedades físico-químicas foram correlacionadas por um modelo de regressão linear múltipla. Nos experimentos em meio aquoso em NaCl sem controle de pH foi estudado a composição do vapor de VCI em função do tempo por micro extração de difusão gasosa (GDME-*Gas diffusion micro-extraction*) e por análise cromatográfica por HPLC-UV (*High Performance Liquid Chromatography*). Também foi investigada a influência do vapor de VCI na superfície do metal por espectroscopia Raman *in situ* através do efeito SERS (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*). Além disso, na câmara úmida foram feitos ensaios com cristais de NaCl deliquescentes para simular o eletrólito condensado da fase vapor e, também ensaios de impedância eletroquímica (EIS) em solução aquosa de NaCl com VCI dissolvido. A partir dos resultados obtidos conclui-se que o mecanismo de proteção dos VCI pode ocorrer por adsorção física do VCI saturado na atmosfera e que também pode modificar a composição da camada de óxido primário causada pelas variações de pH resultante da atmosfera do inibidor (pH_{GDME}). A seleção do VCI por testes laboratoriais, principalmente os eletroquímicos, podem não ser confiáveis para indicar o VCI mais apropriado para os testes de campo. Neste trabalho sugere que as aminas CHA e DCHA combinada com os sais de VCI podem prolongar a eficiência do VCI, devido à rápida saturação inicial das aminas voláteis e com o tempo de armazenamento das peças, os sais de VCI podem manter a saturação do ambiente em caso de esgotamento das aminas.

Palavras-chave: Inibidores voláteis de corrosão, perda de massa, deliquescência, isotermas de adsorção, EIS, GDME, DFT.

ABSTRACT

The volatile corrosion inhibitors (VCI) are compounds that vaporize and condense on a surface making it less susceptible to corrosion. They are generally used to protect metal parts during long term storage and transportation. Several experiments have been reported in the literature to assess VCI. In this work, comparative studies were performed to evaluate the efficiency of VCI in aqueous or aqueous NaCl using wet chamber and electrochemical tests when the surface of the metal and VCI saturated vapor were analyzed to understand the mechanism of protection, volatilization and VCI obtained in the laboratory to extend the field tests. The VCI compounds studied were amines, carboxylic acids and their salts. In the studies in aqueous acid medium to estimate the efficiency of inhibition of the VCI were carried out the wet chamber tests in atmosphere containing HCl vapor or electrochemical tests in aqueous solution of HCl, that allowed to obtain the isotherms of adsorption. In addition, using the density functional theory (DFT), a study was made on the electronic density of the VCI. With the VCI inhibition efficiency data obtained in the wet chamber test, the energies of the molecular orbitals obtained by the DFT and its physicochemical properties were correlated by a multiple linear regression model. In aqueous NaCl experiments, the VCI vapor composition was studied over time by GDME (*Gas diffusion micro-extraction*) and by chromatographic analysis HPLC-UV (*High Performance Liquid Chromatography*). The influence of VCI vapor on the metal surface was also investigated by Raman spectroscopy in situ through the Surface-Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) effect. In addition, in the wet chamber tests were performed with NaCl deliquescent crystals to simulate the vapor phase condensed electrolyte and also electrochemical impedance (EIS) tests in aqueous solution of NaCl with dissolved VCI. From the results obtained it is concluded that the protection mechanism of the VCI can occur by physical adsorption of the saturated VCI in the atmosphere and that also can modify the composition of the primary oxide layer caused by the variations of pH resulting from the atmosphere of the inhibitor (pH_{GDME}). Selection of VCI by laboratory tests, especially electrochemical, may not be reliable to indicate the most appropriate VCI for field tests. In this work, it is suggested that the amines CHA and DCHA combined with the VCI salts can prolong the efficiency of the VCI due to the rapid initial saturation of the volatile amines and, with the storage time of the pieces, the VCI salts can maintain the saturation of the environment in case of exhaustion of the amines.

Keywords: Volatile corrosion inhibitors, mass loss, deliquescence, adsorption isotherms, EIS, GDME, DFT.

LISTAS DE SIGLAS E ABREVIATURAS

Abs – Absorbância

AE – Afinidade Eletrônica

ATEL – *Adsorbed Thin Electrolyte Layer*

C – Capacitor

COP – Camada de Óxido Primário

CHA – ciclohexilamina

CHA(DCHA) – ciclohexilamina proveniente da dicitclohexilamina 99%

CHA-CRO – crotonato de ciclohexilamina

CHA-CAP – caprilato de ciclohexilamina

CPE – Elemento de Fase Constante

CRO – ácido crotônico

D – Fase Depositada ou precipitada

DFT – *Density Functional Theory*

DCHA – dicitclohexilamina

DCHA-CRO – crotonato de dicitclohexilamina

DCHA-CAP – caprilato de dicitclohexilamina

E – Região Eletródica

EDS – *Electron Dispersive Spectroscopy*

Efic. – Eficiência de inibição obtida por EIS na solução de HCl

EIS – *Electrochemical Impedance Spectroscopy*

ETA – etanolamina

G – Fase Gasosa

GDME – *Gas Diffusion Micro-Extraction*

HMTA – hexametilenotetramina

HPLC – *High Performance Liquid Chromatography*

HOMO – *Highest Occupied Molecular Orbital*

I – Interface

L – Fase Líquida

LUMO – *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*

NpAg – nano partículas de prata

Par – Parâmetros físico-químicos

PCA – p-cloroanilina

PEEK – poli (éter-éter-cetona)

PI – Potencial de Ionização

PITC – fenil isotiocianato

PRO – 1-propanol

PTFE – politetrafluoretileno

PV. – Pressão de Vapor do VCI

QSAR – *Quantitative Structure–Activity Relationship*

R – Resistor

S – fator de Sinergia

S – Fase Sólida

SEM – Microscópio Eletrônico de Varredura

SERS – *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*

Sol. – solubilidade do VCI em água

TEA – trietanolamina

VCI – Inibidor Volátil de Corrosão

LISTA DE SÍMBOLO

a – Parâmetro de interação molecular (isoterma de Frumkin) ou de heterogeneidade da superfície (isoterma de Temkin)

A – Área exposta do metal

A_{ocup.} – Área ocupada por uma molécula

A_{ocup.}^{*} – Área ocupada pelo VCI

βa – Coeficiente de Tafel anódico

βc – Coeficiente de Tafel catódico

c – concentração do inibidor

d – espessura do eletrólito

d₀ – espessura do eletrólito constante

E_{corr} – Potencial de corrosão

H_i – coeficiente da lei de Henry

i_{anod.} – densidade de corrosão anódica

i_{cat.} – densidade de corrosão catódica

i_{corr.} – densidade de corrosão

k – constante de equilíbrio de adsorção

K_{ps} – produto de solubilidade

n – grau de heterogeneidade obtido por EIS

p_i – pressão de vapor da espécie na fase gasosa

pH_{ATEL} – pH da camada fina de eletrólito adsorvido

pH_{GDME} – pH medido após o método de extração GDME

R_p – Resistência de polarização

R_pⁱ – Resistência de polarização na presença de inibidor

R_p⁰ – Resistência de polarização na ausência de inibidor

R_s – Resistência da solução

R_{tc} – Resistência de transferência de carga

R_{tc}^{*} – Resistência de transferência de carga na presença de inibidor

t – tempo de deliquescência

x – fator de tamanho

ΔE_{L-H} – diferença de energia entre os orbitais de fronteiras

ΔG_{ads}^0 – energia de adsorção padrão de Gibbs

Δm – perda de massa na fase vapor de HCl

ΔN – fração de elétrons transferidos

η – Dureza total

η_d – eficiência de inibição obtida pelo teste de deliquescência

η_d – eficiência de inibição obtida por EIS em solução de NaCl

θ – grau de cobertura

θ_A – grau de cobertura do cloreto

θ_i – grau de cobertura sem cloreto

θ_{i+A}^* - grau de cobertura de CHA na solução de cloretos

μ – momento dipolo

ν – taxa de corrosão

ν_i – taxa de corrosão na presença de VCI

ν_0 – taxa de corrosão na ausência de VCI

χ – Eletronegatividade

ω – frequência angular em rad s^{-1}

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Compostos encontrados na camada de óxido primário.....	29
Tabela 2 – Parâmetros químico-quânticos calculados para os VCI.	49
Tabela 3 – Os parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização do aço na solução de HCl 0,1 mol L ⁻¹ na presença e ausência de inibidores.....	56
Tabela 4 – Parâmetros obtidos pelos ajustes dos dados experimentais com os circuitos equivalentes utilizando o programa Zview2.....	60
Tabela 5 – Parâmetros obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção dos inibidores dissolvidos na solução de HCl 0,1 mol L ⁻¹	65
Tabela 6 – Parâmetros obtidos pelos ajustes dos dados experimentais do aço em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na presença e ausência de CHA e KCl 0,1 mol L ⁻¹	68
Tabela 7 – Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção de CHA em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na presença e ausência de KCl 0,1 mol L ⁻¹	70
Tabela 8 – Dados utilizados no ajuste do modelo de regressão linear múltipla.....	75
Tabela 9 – Características analíticas do método proposto e tempo de retenção dos compostos analisados.....	91
Tabela 10 – Parâmetros obtidos dos testes de deliquescência (ν e ηd), dos ensaios de EIS (R_p e η_e) e do pH medido pelo método GDME (pH _{GDME}).	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação esquemática das fases e interfaces (GILDES) envolvidas na corrosão atmosférica. (G) – Fase gasosa; (I) – Interface gás-líquido; (L) – Fase líquida; (D) – Fase depositada; (E) – Região eletródica; (S) – Fase sólida;.....	25
Figura 2 – Representação esquemática dos fenômenos que ocorrem durante a condensação.....	30
Figura 3 - Representação esquemática dos fenômenos que ocorrem na fase condensada.	30
Figura 4 – Representação esquemática dos fenômenos que ocorrem na etapa de secagem.	31
Figura 5 – (a) Esquema do ciclo úmido-seco e os diferentes estágios do modelo proposto por (STRATMANN; STRECKEL, 1990a). Variações de taxas de consumo de ferro (linha pontilhada) e oxigênio (linha contínua). (b) Variações da espessura do eletrólito (d)	32
Figura 6 – Teste de câmara úmida: (a) com exposição direta com o VCI: (1a) tampa, (2a) fio ou linha, (3a) amostra metálica, (4a) frasco de vidro, (5a) frasco contendo VCI, (6a) solução de água/glicerina; e (b) com filme plástico: (1b) tampa, (2b) fio ou linha, (3b) filme plástico, (4b) amostra metálica, (5b) VCI impregnando no filme plástico, (6b)frasco de vidro, (7b) solução de água/glicerina.	36
Figura 7 – Deliquescência de NaCl na superfície do cobre no plano inclinado de $\approx 20^\circ$, exposto à umidade relativa de 90% após (a) 0 min, (b) 2 min, (c) 4 min, (d) 8 min, (e) 12 min, (f) 16 min, (g) 20 min e (h) 40 min.	38
Figura 8 – Histograma do tamanho de partículas obtidas por impressões de micro gotas de NaCl 1 mol L ⁻¹ , sobreposto numa imagem de microscópio eletrônico de varredura (MEV).	39
Figura 9 – Sistemas de proteção contra corrosão com VCI e dessecante: 1 - caixa de baixa permeabilidade; 2 - peça metálica; 3 - dessecante; 4 – VCI impregnado em plásticos; 5 - dessecante; 6 - Inibidor (difusores VCI, dispositivos, pós, etc.)	40
Figura 10 – Arranjo experimental do aço exposto à atmosfera contendo VCI e vapor da solução aquosa de HCl 10% (m/m).	44
Figura 11 – Configuração espacial de menor energia, a localização dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO), o vetor do momento dipolo (μ) e as cargas de Mulliken, obtidos nos cálculos quânticos em nível B3LYP/6-31g/solvente água para os VCI.	50

Figura 12 – Curvas de polarização do aço na solução em HCl 0,1 mol L ⁻¹ contendo os inibidores dissolvidos em diferentes concentrações.	55
Figura 13 – Diagramas de Nyquist do aço em HCl 0,1 mol L ⁻¹ na presença e ausência de inibidores e circuito equivalente utilizado no ajuste dos espectros de impedância.	59
Figura 14 – Grau de cobertura (θ) em função da concentração dos inibidores dissolvidos na solução de HCl 0,1 mol L ⁻¹	64
Figura 15 – Diagramas de Nyquist do aço em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na presença e ausência de CHA e KCl 0,1 mol L ⁻¹	67
Figura 16 – Grau de cobertura em função da concentração de CHA em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na presença e ausência de KCl 0,1 mol L ⁻¹	69
Figura 17 – Variação do fator de sinergia em função da concentração de CHA.	71
Figura 18 – Esquema da precipitação do cloreto de amina sobre a superfície do aço em soluções ácidas contendo íons cloretos.	72
Figura 19 – Perda de massa do aço em função do tempo de exposição à atmosfera úmida de HCl.	73
Figura 20 – Perda de massa do aço exposto ($\approx 35 \text{ cm}^2$) ao vapor com inibidores e atmosfera úmida de HCl após 24 horas.	74
Figura 21 – Correlação entre valores de log Δm experimental e calculado para os inibidores pelo modelo de regressão linear.	76
Figura 22 – Imagens obtidas por SEM das superfícies do aço após os testes de câmara úmida durante 1 dia na presença e ausência dos VCI. A) antes do experimento; B) ausência de VCI; presença de C) CHA; D) ETA; E) CRO; F) DCHA; G) PCA; H) TEA e I) PRO.	78
Figura 23 – EDS das superfícies do aço após os testes de câmara úmida durante 1 dia na presença e ausência dos VCI.	79
Figura 24 – Arranjo experimental do método de extração GDME para frascos com abertura de 23 ou 6 mm de diâmetro e sequência de derivatização.	85
Figura 25 – Arranjo experimental do método de extração GDME contendo 2 frascos com abertura de 6 mm de diâmetro e sequência de derivatização.	85
Figura 26 – Arranjo experimental do método de extração GDME para estimativa do pH da camada fina de eletrólito (pH _{GDME}).	86
Figura 27 – Arranjo experimental que mostra o aço exposto à atmosfera contendo VCI antes do início da deliquescência do sal de NaCl. 1) aço embutido no PEEK com	

NaCl na superfície; 2) frasco contendo 500 mg de VCI; 3) entrada para injeção de água no sistema.....	87
Figura 28 – Esquema da câmara de exposição usada para coletar os espectros Raman in situ (efeito SERS).	88
Figura 29 – Cromatogramas da solução padrão de CRO, CHA e DCHA obtidos com o detector de 240 nm.	90
Figura 30 – Cromatograma da solução padrão de CAP obtidos com o detector de 210 nm.....	90
Figura 31 – Curva de calibração de A) CHA; B) DCHA; C) CRO; D) CAP.....	91
Figura 32 – Concentração dos compostos na solução extratora de tampão fosfato pH 7,2 armazenados em frascos com aberturas de A) 23 mm e B) 6 mm.....	93
Figura 33 – Concentração das aminas CHA, DCHA e CHA(DCHA) na solução aceitadora nos seguintes ensaios: A) com os sais de ácido crotônico (CHA-CRO) e ácido caprílico (CHA-CAP); e B) com os sais de ácido crotônico (DCHA-CRO) e ácido caprílico (DCHA-CAP).	94
Figura 34 – Concentração dos compostos detectados nos ensaios contendo 2 frascos separados com abertura de 6 mm contendo: A) CHA e CRO; B) CRO e DCHA.....	95
Figura 35 – Espectro Raman obtido para o aço com partículas de Ag depositadas (efeito SERS).	97
Figura 36 – Espectro Raman do aço contendo nano partículas de Ag exposto na atmosfera de CHA após um período de 24 horas.	98
Figura 37 – Espectros Raman do aço contendo nano partículas de Ag e exposto a atmosfera de CRO após um período de 24 horas.	99
Figura 38 – (A) Espectros de absorção da solução padrão de íons Fe III e (B) a curva analítica.....	99
Figura 39 – Taxa de corrosão do aço exposto ao vapor com inibidores e após 24 horas de deliquescência de NaCl.....	101
Figura 40 – Diagrama de Bode do aço em 2 mol L^{-1} de NaCl na ausência e presença de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de inibidores.	102
Figura 41 – Correlação entre os parâmetros: A) $\log v$ e $\log R_p$; B) $\log v$ e pH_{GDME} ...	104
Figura 42 – Imagem SEM <i>ex situ</i> do aço após 24 horas do ensaio de deliquescência: A) antes do ensaio; B) atmosfera sem inibidor; C) atmosfera na presença de CHA; e D) atmosfera na presença de CRO.	106

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS.....	22
2.1. Objetivos específicos.....	22
3. APRESENTAÇÃO DA TESE	23
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
4.1. Corrosão atmosférica	25
4.1.1. Corrosão <i>Indoor</i> e ciclo de umidade	27
4.1.2. Mecanismo da corrosão atmosférica no aço	28
4.2. Atuação dos VCI.....	32
4.3. Princípios e métodos para estimar a eficiência de inibição	35
4.3.1. Testes de câmara úmida.....	36
4.3.2. Testes eletroquímicos da amostra com filmes deliquescentes de NaCl ..	37
4.3.3. Ensaios de corrosão no campo	39
5. ATUAÇÃO DO VCI EM MEIO AQUOSO CONTENDO HCl.....	41
5.1. Introdução	41
5.2. Materiais e métodos	43
5.2.1. Metodologia dos cálculos computacionais (DFT)	43
5.2.2. Ensaios eletroquímicos	43
5.2.3. Perda de massa	44
5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM).....	45
5.3. Resultados e discussão	46
5.3.1. Cálculos computacionais dos orbitais moleculares.....	46
5.3.2. Curvas de Polarização	54
5.3.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)	56
5.3.4. Isotermas de adsorção	60
5.3.5. Efeito dos ânions na adsorção de aminas	66

5.3.6. Ensaio de perda de massa na fase vapor.	72
5.3.7. Correlação entre estrutura, propriedades e atividade dos VCIs (QSAR) .	74
5.3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e EDS	77
5.4. Conclusões da atuação do VCI em meio aquoso contendo HCl	80
6. ATUAÇÃO DO VCI EM MEIO AQUOSO CONTENDO NaCl.....	82
6.1. Introdução	82
6.2. Materiais e métodos	83
6.2.1. Reagentes e amostras	83
6.2.2. Extração do VCI e procedimento de derivatização	84
6.2.3. Análise no HPLC-UV	85
6.2.4. Análise do pH da solução extratora.....	86
6.2.5. Determinação da perda de massa por espectrofotometria UV/Vis	87
6.2.6. Espectroscopia Raman	88
6.2.7. Espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS.....	89
6.3. Resultados e discussão	89
6.3.1. Curvas de calibração dos compostos VCI no HPLC-UV.....	89
6.3.2. Análise da concentração dos VCI em função do tempo	92
6.3.3. Influência dos frascos separados	95
6.3.4. Espectroscopia Raman	96
6.3.5. Determinação da perda de massa.....	99
6.3.6. Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIS.....	101
6.3.7. Correlação entre taxa de corrosão, pH_{GDME} e R_p	103
6.3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM.....	105
6.4. Conclusões da atuação do VCI em meio aquoso contendo NaCl	107
7. CONCLUSÃO	108
REFERÊNCIAS	113

1. INTRODUÇÃO

A corrosão de um material metálico em seu ambiente atmosférico é uma reação interfacial irreversível que resulta na degradação deste material e, conseqüentemente, prejuízos em nossa sociedade. Por exemplo, nos Estados Unidos, o custo total para todas as formas de corrosão tem sido estimado em cerca de mil dólares por pessoa/ano, sendo uma parte significativa destes custos, devido à corrosão atmosférica (LEYGRAF et al., 2016). O valor exato dos custos é difícil de calcular, pois existem custos diretos e indiretos. Entre os custos diretos estão à reparação de falhas induzidas pela corrosão, como as de infraestrutura, pontes, sistemas ferroviários, rodoviários, etc. Nos custos indiretos, estão incluídos os prejuízos difíceis de estimar, que sejam causados pela corrosão, por exemplo, como alguma falha no sistema de segurança de aeronaves, automóveis ou processos industriais que podem resultar em acidentes com vítimas.

Por estas razões, a corrosão atmosférica tem sido objeto de estudo, em grande parte empiricamente, há quase um século. Durante a Segunda Guerra Mundial, tornou-se necessário proteger equipamentos militares e peças de reposição contra a corrosão durante o armazenamento em diferentes condições climáticas. Nesse caso, os procedimentos de embalagem industrial existente eram inadequados, pois eram usados óleos lubrificantes como barreira contra a corrosão, mas muitos destes processos apresentavam baixa eficiência na proteção, além da insalubridade dos solventes e custos para remover os óleos antes do equipamento entrar em serviço (BAKER, 1952). Por isso, foi necessário desenvolver novos métodos de embalagens e produtos de proteção contra a corrosão.

Nesta mesma época, em meio às pesquisas sobre um fluido hidráulico aquoso não inflamável, surgiu um novo inibidor que reduziu a ferrugem de metais ferrosos em contato com vapor dos sistemas hidráulicos. Os compostos voláteis presentes neste fluido hidráulico foram utilizados durante muitos anos no controle da corrosão em sistemas de aquecimento, devido à sua eficiência. Desde então, esses compostos voláteis passaram a ser empregados como inibidores para proteger os equipamentos militares (BAKER, 1952). Com isso, ocorreu um aumento significativo nas pesquisas e emprego de inibidores voláteis na área de corrosão, surgindo novas aplicações.

De um modo geral, os inibidores voláteis de corrosão (VCI) são empregados para proteger as peças metálicas que após passarem pelo processo de conformação, devem ser armazenadas e transportadas, frequentemente, durante longo período antes de serem efetivamente utilizadas (BASTIDAS; CANO; MORA, 2005). Na chegada ao destino, a superfície das peças deve manter as características originais e não necessitar de um processo posterior para tratamento da superfície, que podem gerar contaminantes difíceis de serem tratados e aumentar o custo. Este fato tem grande importância nas indústrias, especialmente a automobilística e de máquinas em geral devido ao elevado prejuízo econômico quando ocorre alguma falha nessa proteção. Com a ação da umidade e de poluentes atmosféricos, a superfície das peças desprotegidas contra à corrosão podem se deteriorar.

Os VCI são compostos que se vaporizam e condensam sobre uma superfície tornando-a menos suscetível à corrosão (VUORINEN; KÁLMÁN; FOCKE, 2004). A principal vantagem do VCI em relação aos métodos convencionais de controle da corrosão é que o transporte na fase gasosa atinge toda a superfície metálica. O filme de VCI formado sobre o metal é bastante fino e, portanto, não interfere no tratamento subsequente da superfície protegida, como na fosfatização do aço e pintura eletroforética (BASTIDAS; CANO; MORA, 2005; VUORINEN; KÁLMÁN; FOCKE, 2004).

A literatura mostra que existe um grande esforço para encontrar um VCI específico e eficiente para determinados metais. No desenvolvimento do VCI contribuíram estudos sobre adsorção de inibidores (JEYAPRABHA; SATHIYANARAYANAN; VENKATACHARI, 2005; LI et al., 1997), eletroquímicos (CHEN; CHEN; GUO, 2014; CHEN et al., 2012; GAO; LIANG, 2007), cálculos de interação dos inibidores com a superfície metálica (TEIXEIRA et al., 2015), método para testes de eficiência, como a câmara úmida (QURAISHI; ANSARI; RAWAT, 2009; SKINNER; DU PREEZ; VUORINEN, 1999) e sua composição na fase vapor (FOCKE; NHLAPO; VUORINEN, 2013; NHLAPO; FOCKE; VUORINEN, 2012; RAMMELT; KOEHLER; REINHARD, 2009).

Nos estudos eletroquímicos, geralmente os testes para avaliar a eficiência de inibição são feitos em soluções ácidas para que a superfície do metal esteja praticamente livre de óxidos, que se solubilizam em meio ácido. Isto permite que a corrosão seja uniforme, facilitando os estudos dos processos de adsorção dos

inibidores. No entanto, em condições de transporte e armazenamento de peças, a corrosão atmosférica ocorre em meios com contaminantes como NaCl que, ao contrário do meio ácido, pode causar corrosão localizada e formar óxidos e hidróxidos que podem participar das etapas de proteção dos inibidores. Portanto, dependendo dos meios para estudar os inibidores de corrosão podem levar diferentes resultados no processo de inibição. Por esta razão, neste trabalho foi estudado o VCI em meio de HCl ou NaCl.

Nas diversas áreas do conhecimento em que o VCI vem sendo estudado, ainda é um desafio compreender os mecanismos de proteção e propor novos compostos capazes de proteger com elevada eficiência os materiais em diversas condições. Seguindo este desafio, foi proposto neste trabalho estudar novas técnicas de laboratório para estudar o mecanismo de proteção de alguns VCI, com a finalidade de selecionar um VCI apropriado para ser aplicado em testes de campo.

2. OBJETIVOS

Estudar a eficiência dos VCI empregando testes em câmara úmida e eletroquímico, além de caracterizar a superfície do metal e do vapor saturado com VCI. Com isto, pretende-se estudar o mecanismo de proteção e volatilização do VCI em testes de laboratório e selecionar o mais apropriado para os testes em campo.

2.1. Objetivos específicos

- Estudar o efeito de proteção contra a corrosão do aço em diferentes tipos de VCI (aminas, ácidos carboxílicos e seus respectivos sais).
- Compreender como a densidade eletrônica e as propriedades físico-químicas do VCI podem influenciar no mecanismo de proteção do aço.
- Estudar o efeito da composição do VCI na fase vapor para estimar o tempo de saturação no ambiente.
- Avaliação de diferentes metodologias para selecionar a que melhor reproduzem as condições de corrosão atmosférica do aço na presença do VCI: **a)** câmara úmida contendo vapor de HCl ou com micro cristais de NaCl em ambiente úmido e **b)** eletroquímicos com célula convencional em soluções de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ou em NaCl 2 mol L^{-1} .

3. APRESENTAÇÃO DA TESE

Esta tese consta de três partes, sendo na primeira (capítulo 4), a revisão bibliográfica sobre a corrosão atmosférica, atuação dos VCI e os métodos para estimar a eficiência de inibição. A segunda (capítulo 5) e a terceira parte (capítulo 6) mostram os resultados obtidos no estudo das metodologias para avaliar eficiência dos VCI. Na literatura encontram-se diferentes condições experimentais, mas neste trabalho foram feitos apenas em meio ácido ou neutro. Nos testes eletroquímicos, a avaliação da eficiência dos inibidores foi estudada em soluções ácidas ou em NaCl, sem controle do pH. No entanto, os testes de câmara úmida são feitos em ambientes com vapor de água e isentos de contaminantes que podem mudar o pH do eletrólito condensado na superfície do metal. Isto dificulta as comparações e, portanto, a conclusão sobre a eficiência de inibição. Por estas razões, nesta tese foram estudadas o comportamento da proteção do VCI contra a corrosão do aço em meios aquosos ácidos (capítulo 5) ou em NaCl, na ausência do controle de pH (capítulo 6).

O quinto capítulo trata dos estudos dos compostos de VCI à base de aminas, álcool ou ácido carboxílico. As técnicas utilizadas para estimar a eficiência de inibição foram testes de câmara úmida em atmosfera contendo vapor de HCl e testes eletroquímicos em solução aquosa de HCl. A partir das curvas de polarização e impedância eletroquímica foram obtidas as isotermas de adsorção que permitiu compreender os mecanismos de inibição da corrosão pelo VCI. Além disso, empregando a teoria do funcional da densidade (DFT) foi feito um estudo sobre a densidade eletrônica do VCI. A partir dos dados obtidos de eficiência de inibição do VCI na câmara úmida, energias dos orbitais moleculares por DFT, com suas propriedades físico-químicas foram correlacionadas por um modelo de regressão linear múltipla.

No sexto capítulo, foram estudados o VCI na forma de aminas, ácidos carboxílicos e seus respectivos sais em meio aquoso de NaCl. A composição do vapor de VCI em função do tempo foi analisada por micro extração de difusão gasosa (GDME-*Gas diffusion micro-extraction*) e por análise cromatográfica por HPLC-UV (*High performance liquid chromatography*). Também foi investigada a influência do vapor de VCI na superfície do metal por espectroscopia Raman *in situ* por meio do efeito SERS (*Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*). As eficiências

de inibição do VCI na corrosão foram obtidas pelos testes de câmara úmida com cristais de NaCl deliquescentes e, também por impedância eletroquímica (EIS) em solução aquosa de NaCl e VCI dissolvido.

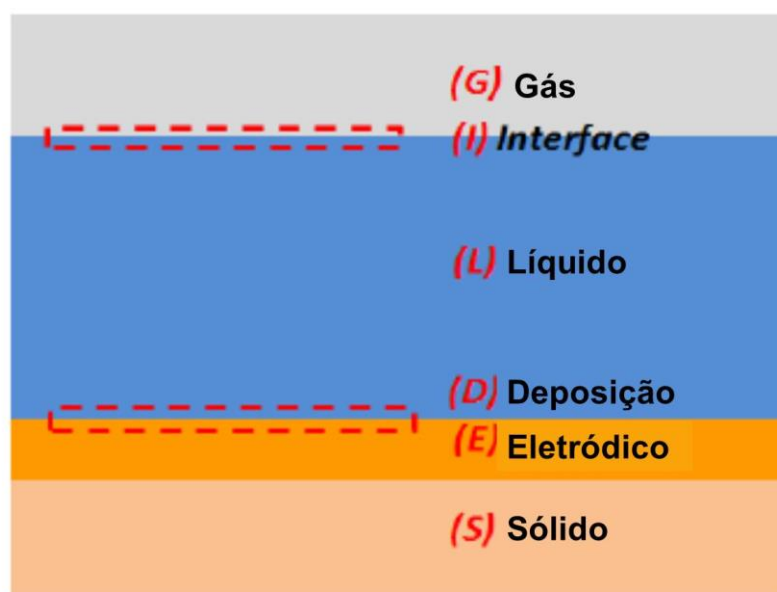
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Corrosão atmosférica

A corrosão atmosférica envolve processos químicos, eletroquímicos e físicos nas fases gasosa, líquida e sólida. O que torna o estudo da corrosão atmosférica complexo é o fato de que processos importantes ocorrem nestas três fases e entre suas interfaces, cujas reações químicas e eletroquímicas podem induzir mudanças na superfície metálica (FARROW; GRAEDEL; LEYGRAF, 1996; GRAEDEL, 1996).

A Figura 01 mostra um modelo proposto por Graedel (1996) para a corrosão atmosférica envolvendo as várias fases (gás, líquido e sólido) com suas interfaces.

Figura 1 – Representação esquemática das fases e interfaces (GILDES) envolvidas na corrosão atmosférica. (G) – Fase gasosa; (I) – Interface gás-líquido; (L) – Fase líquida; (D) – Fase depositada; (E) – Região eletródica; (S) – Fase sólida;



Fonte: (HEDBERG, 2009)

Na fase gasosa (G), a composição das espécies depende de dois fatores: a) a fonte que fornece os componentes para a fase gasosa e sua quantidade em função do tempo pode alterar a interface. b) condições atmosféricas constantes (LEYGRAF et al., 2016), que podem ser reproduzidas e controladas no laboratório. Pressupõe-se que as espécies são sempre transportadas da fase gasosa para a superfície, exceto quando a espécie volátil, inicialmente está dissolvida em alta concentração na fase líquida, tende a evaporar até entrar em equilíbrio com a fase gasosa.

As espécies na fase gasosa transportadas até a superfície úmida, devem antes atravessar a interface gás-líquido (I) (HEDBERG, 2009). Para uma superfície úmida com baixa concentração da espécie volátil dissolvida, a concentração dessa espécie $[M_i]$ no meio líquido é dada pelo equilíbrio entre a fase vapor e o líquido, expressa pela lei de Henry:

$$[M_i] = H_i p_i \quad (1)$$

onde p_i é a pressão de vapor da espécie na fase gasosa. A constante de proporcionalidade, H_i , denominada de coeficiente da lei de Henry, depende da temperatura, onde a solubilidade dos gases diminui com o aumento da temperatura. A lei de Henry mostra que quanto maior a pressão de vapor de uma espécie maior será sua concentração no líquido da superfície úmida.

A fase líquida (L) é formada sobre um metal exposto a um ambiente com vapor de água na atmosfera. Dependendo da umidade relativa (RH) e da superfície do metal, esta camada de água pode ter uma espessura de até 3 nm à temperatura ambiente, correspondendo a aproximadamente 10 monocamadas de moléculas de água (PHIPPS; RICE, 1979). Quanto maior a espessura da camada de água adsorvida, as suas propriedades se aproximam de uma solução aquosa cujos solutos são os gases da atmosfera dissolvidos. Além disso, a camada de água adsorvida pode promover as reações eletroquímicas na superfície metálica, como a oxidação do metal e a redução do oxigênio do ar (EVANS; TAYLOR, 1974; EVANS, 1960). Quando as espécies da fase gasosa se dissolvem na fase líquida, podem ocorrer três tipos de reações no eletrólito formado (LEYGRAF et al., 2016). As mais rápidas são as reações com os ácidos ou bases, seguidas das reações de oxidação-redução envolvendo radicais livres, íons, ruptura e formação de ligações. As reações mais lentas são as que envolvem mudanças de fases sólida/líquida como a precipitação e dissolução da fase sólida, formando a fase depositada (LEYGRAF et al., 2016).

Geralmente a fase depositada (D) é formada durante o primeiro contato do metal com o oxigênio na atmosfera, resultando numa camada de óxido natural na interface metal / ar, composta de hidróxidos ou oxi-hidróxidos. Dependendo do metal e da atmosfera, esta camada de óxido primário (COP) é mais ou menos estável, levando a um comportamento passivo em condições moderadas (KOEHLER;

REINHARD, 2014). A formação dos precipitados dependerá das propriedades da fase líquida, como força iônica, pH e das espécies dissolvidas nesta fase.

Uma vez formada a camada de produtos de corrosão na superfície, qualquer interação subsequente entre a superfície e a solução do eletrólito é necessária que as espécies permeiem para dentro da camada de precipitados e que os produtos da dissolução sejam removidos (HEDBERG, 2009). As camadas depositadas se comportam como membranas, onde pode ocorrer permeação dos íons. Normalmente, devido à densidade de cargas, os íons grandes e com uma única carga encontram menor resistência ao transporte do que os íons pequenos com cargas múltiplas. Os produtos de corrosão naturalmente formados inibem fortemente o transporte de íons pela camada chamados de passivos.

A região onde as espécies, iônicas ou moleculares, formam os precipitados na superfície do metal é denominada região eletródica (E). Nessa região, geralmente ocorrem as reações de transferência de carga, e dependendo do metal, podem ser rápidas ou lentas. Além disso, a cinética das reações eletroquímicas varia com as espécies adsorvidas, funcionando como inibidores de corrosão podendo formar uma barreira entre o metal e as espécies ativas da fase líquida. No entanto, a dissolução da fase sólida (S) depende das espécies ativas, pH do eletrólito e os ligantes que formam complexos solúveis ou insolúveis. Quanto mais solúvel o complexo formado maior será a taxa de dissolução do metal (GRAEDEL, 1996).

4.1.1. Corrosão *Indoor* e ciclo de umidade

Os processos da corrosão *indoor* (ambiente interno ou fechado) são os mesmos que ocorrem na corrosão atmosférica. Em condições internas (*indoor*) e externas (*outdoor*) existem grandes diferenças, como a umidade, fluxo de ar, iluminação, temperatura e composição dos gases corrosivos. Por exemplo, as taxas de fluxo de ar em ambiente interno são de aproximadamente $0,1-1 \text{ m s}^{-1}$, enquanto as taxas ao ar livre são $1-10 \text{ m s}^{-1}$ (LEYGRAF et al., 2016). A corrosão em monumentos históricos preservados nos museus, circuitos eletrônicos e em peças metálicas armazenadas e transportadas nos contêineres são exemplos de corrosão *indoor* (HEDBERG, 2009).

Dentro de um contêiner, por exemplo, a umidade relativa muda com as variações de temperatura, que podem variar mais de 50°C durante uma única

viagem. Pelo fato do ar quente conter mais umidade que o ar frio causado pela maior pressão de vapor, se o ar quente for resfriado, torna-se mais úmido podendo até condensar nas superfícies frias. Uma mudança de temperatura ao redor de 5 a 10 °C, geralmente causa a condensação e, conseqüentemente, aumento da corrosão. Mesmo na ausência da condensação, havendo elevada umidade relativa, após certo tempo, também pode causar danos ao material. Muitos metais começam a corroer com umidade relativa de 60% e acima de 80%, a corrosão é acelerada. Quando a umidade relativa do ar é inferior a 50%, a corrosão é minimizada (LYUBLINSKI et al., 2015b).

4.1.2. Mecanismo da corrosão atmosférica no aço

O mecanismo da corrosão atmosférica para o ferro e aço na fase inicial ainda não está bem estabelecida (STRATMANN; STRECKEL, 1990a, 1990b; STRATMANN et al., 1990), apenas admite-se que no início da corrosão existe uma camada de óxido primário (COP). A corrosão atmosférica de metais é um processo eletroquímico que necessita elevada umidade relativa para ocorrer. Para o ferro ou aços, a corrosão atmosférica ocorre conforme a equação genérica:



tendo o Fe como metal base (substrato), O₂ é o oxigênio da atmosfera, H₂O é a fase condensada da umidade e FeOOH é a COP. A Tabela 1 mostra a composição da COP para o ferro ou aço. Geralmente os óxidos encontrados na superfície do aço são a magnetita (Fe₃O₄), goethita (α-FeOOH) e lepidocrocita (γ-FeOOH) (HÖERLÉ et al., 2004).

Tabela 1 - Compostos encontrados na camada de óxido primário

Composição	Nome
Fe_3O_4	Magnetita*
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Maghemita
$\alpha\text{-FeOOH}$	Goethita*
$\beta\text{-FeOOH}$	Akaganeite
$\gamma\text{-FeOOH}$	Lepidocrocita*
$\gamma\text{-Fe}\cdot\text{OH}\cdot\text{OH}$	Lepidocrocita reduzida
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	Hidróxido Ferroso

*indica as espécies mais comuns.

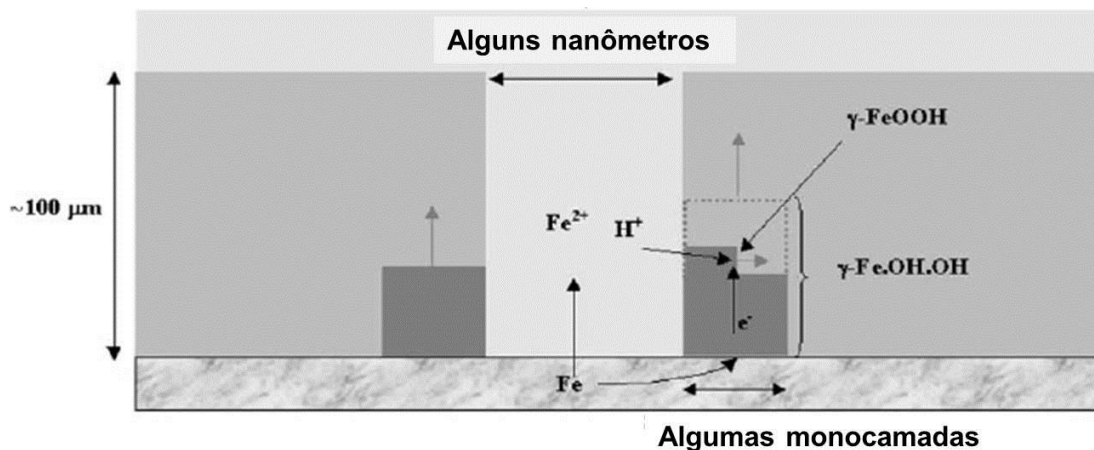
Para estudos mais confiáveis da corrosão atmosférica *indoor* do ferro foram feitos experimentos com ciclo úmido-seco (MORCILLO et al., 2014), controlando o número e a frequência de ciclos já que estão correlacionados com a taxa de corrosão e as mudanças na COP.

No experimento do ciclo úmido-seco, quando o ambiente está úmido, ao ocorrer condensação na superfície do metal, a espessura do eletrólito pode atingir cerca de 100 μm (HÖERLÉ et al., 2004). O estudo da corrosão atmosférica pelo ciclo úmido-seco passa pelos estágios: 1 - condensação; 2 – fase condensada e 3 - secagem.

No primeiro estágio, início do acúmulo de umidade e formação de eletrólito na superfície, ocorre também dissolução anódica inicial do ferro (EVANS; TAYLOR, 1972). Entretanto, para ocorrer à reação anódica é necessária uma reação de redução, que não ocorre com o oxigênio dissolvido na camada do eletrólito formado sobre a COP porque este não conduz elétrons. Por isso, nesta etapa foi proposta inicialmente, a redução da COP (STRATMANN; BOHNENKAMP; ENGELL, 1983), sendo que um dos componentes, a lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) interage com o próton da água e os elétrons da reação anódica do ferro formam uma nova fase reduzida (equação 3) sobre a camada de óxido primário (Fig. 02).



Figura 2 – Representação esquemática dos fenômenos que ocorrem durante a condensação.

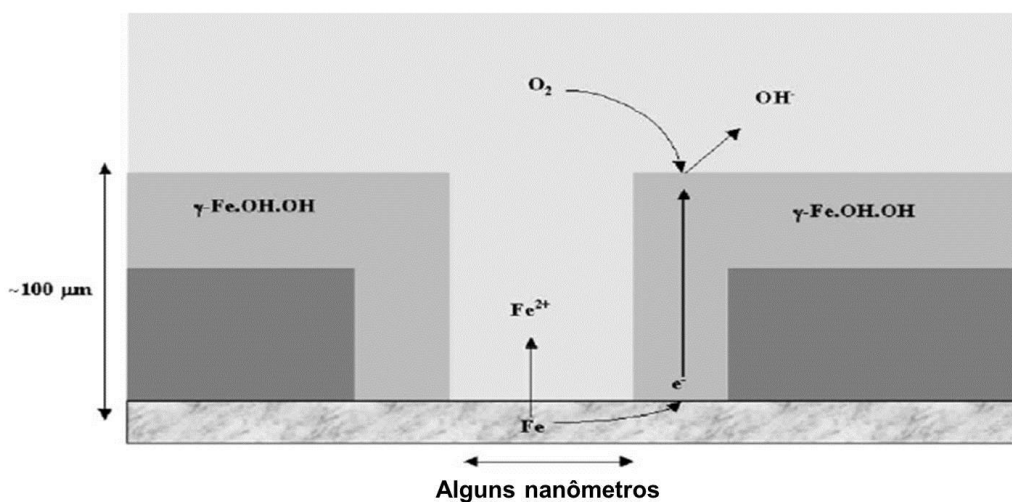


Fonte: (HCERLÉ et al., 2004)

Na segunda etapa, cuja condensação atinge uma determinada espessura, a nova fase da lepidocrocita reduzida formada sobre a COP, possui estrutura cristalina condutora de elétrons. Assim, nesta superfície da lepidocrocita reduzida ocorre a reação de redução de oxigênio (Equação 4 e Fig. 03) (VAGO; CALVO; STRATMANN, 1994).



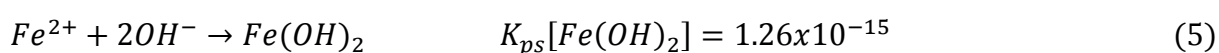
Figura 3 - Representação esquemática dos fenômenos que ocorrem na fase condensada.



Fonte: (HCERLÉ et al., 2004)

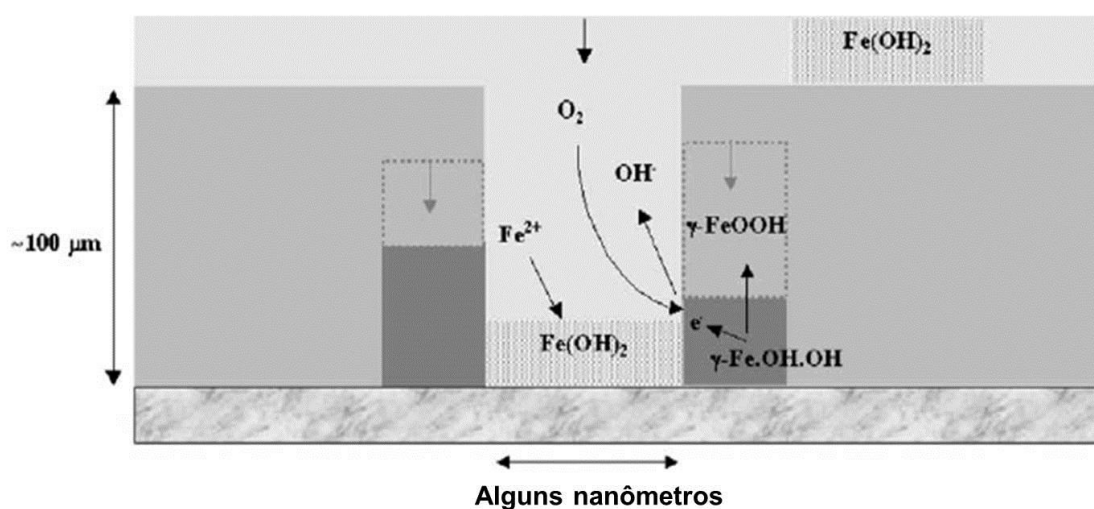
Nesta etapa, a reação anódica é limitada pelo tamanho dos poros dos óxidos, enquanto que as reações catódicas são limitadas pela difusão do oxigênio dissolvido na camada condensada (STRATMANN; STRECKEL, 1990a). Quando a espessura da camada condensada diminui, aumenta a difusão do oxigênio na camada e, portanto, acelera a reação catódica, resultando num aumento da taxa de corrosão.

Na etapa de secagem do condensado, a espessura do eletrólito diminui até desaparecer. Após certo tempo, os produtos das reações eletroquímicas modificam a composição da COP. Na menor espessura da camada de eletrólito concentra os íons Fe^{2+} e OH^- que atingem o produto de solubilidade (K_{ps}), precipitando na forma de hidróxidos ferrosos (Equação 5):



que bloqueiam as reações anódicas e catódicas, (Fig. 04). Após a secagem da superfície, cessa a corrosão e a camada é reoxidada.

Figura 4 – Representação esquemática dos fenômenos que ocorrem na etapa de secagem.

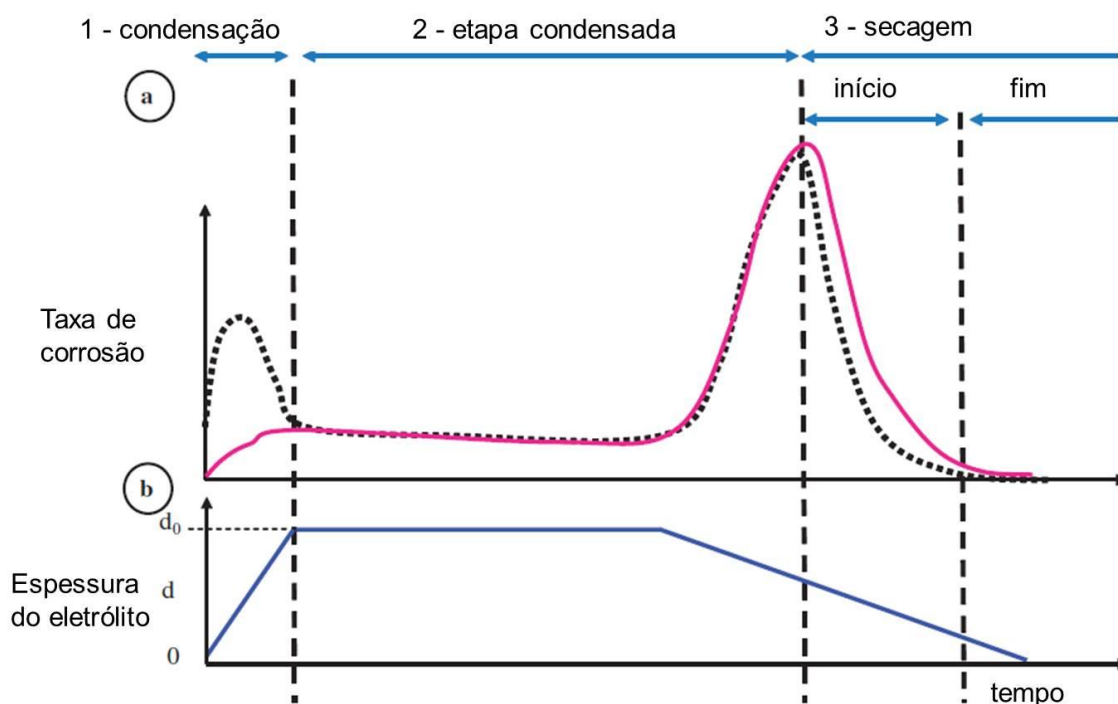


Fonte: (HCERLÉ et al., 2004)

Stratmann (1990) propôs um esquema (Fig. 05) do mecanismo de corrosão atmosférica do ferro em um ciclo úmido-seco, após estudar a corrosão do ferro exposto a ciclos úmido-secos controlados e acompanhando o consumo de O_2 . Na Fig. 5, durante o estágio de condensação (etapa 1), a variação da espessura do

eletrólito aumenta até um valor constante (d a d_0), a corrosão é controlada pela reação de redução da lepidocrocita. Na etapa 2, na fase condensada a espessura do eletrólito não se altera ($d=d_0$) e a corrosão é controlada pela redução de O_2 . Na etapa 3, durante a secagem, a espessura do eletrólito diminui até desaparecer ($d = 0$), cujos sítios anódicos e catódicos são bloqueados pela formação de hidróxido ferroso e, após secagem, é formada uma nova camada de óxidos.

Figura 5 – (a) Esquema do ciclo úmido-seco e os diferentes estágios do modelo proposto por (STRATMANN; STRECKEL, 1990a). Variações de taxas de consumo de ferro (linha pontilhada) e oxigênio (linha contínua). (b) Variações da espessura do eletrólito (d)



Fonte: (HOERLÉ et al., 2004)

3.2. Atuação dos VCI

A atuação dos inibidores voláteis de corrosão (VCI) na superfície metálica pode ser descrito de dois modos (BASTIDAS; CANO; MORA, 2005): (a) as moléculas são volatilizadas e interagem quando alcançam a superfície metálica; ou (b) o inibidor se dissocia antes de chegar à superfície metálica, saturam a atmosfera em contato com o metal e os grupos protetores interagem com a superfície. O processo de volatilização/condensação e adsorção na superfície é influenciado pela

quantidade de vapor de água no ambiente, principalmente se a solubilidade do VCI neste meio for alta. O VCI dissolvido na fina camada sobre a superfície metálica, pode alterar o pH local e definir a atuação destes inibidores e modificar a composição química da superfície metálica (KOEHLER; REINHARD, 2014).

O VCI é definido como um composto que produz uma fina camada protetora sobre a superfície do metal, limitando desta forma o contato de espécies corrosivas (VUORINEN; KÁLMÁN; FOCKE, 2004). Os compostos utilizados como VCI podem ser sais de aminas com nitritos (aço carbono e latão), carbonatos (aço), benzoatos (aço), cromatos (bronze) e fosfatos (alumínio) (BASTIDAS; CANO; MORA, 2005), etc. Damborenea, Bastidas e Vázquez (1997) utilizaram as aminas como VCI para a inibição da corrosão do ferro e suas ligas, pois apresentam outras vantagens como baixo peso molecular e solubilidade em meio aquoso relativamente alto. A maioria dos inibidores orgânicos de corrosão tem um ou mais átomos eletronegativos (por exemplo, o oxigênio, nitrogênio ou enxofre) na forma de grupos funcionais e/ou ligações insaturadas (VUORINEN; KÁLMÁN; FOCKE, 2004).

Atualmente, a maioria dos compostos VCI contém misturas de derivados de aminas à base de ácidos carboxílicos, como caprilatos de aminas (VUORINEN; SKINNER, 2002) e isentos de produtos não recomendados pela indústria automobilística (ANDREEV; GONCHAROVA; VESELY, 2013), como os nitritos que são compostos carcinogênicos. Devido à maior demanda industrial, a maioria dos estudos com compostos de VCI são para proteção do aço.

Os estudos sobre a proteção dos compostos amino sobre o aço apontam para a elevada alcalinidade do meio que acaba passivando sua superfície (ANDREEV; GONCHAROVA, 2004) e também pela interação do nitrogênio no composto VCI (CHEN; CHEN; GUO, 2014). Além disso, moléculas do grupo funcional amino podem ser aplicadas como inibidores de corrosão na superfície do aço (RAMMELT; KOEHLER; REINHARD, 2009; SUBRAMANIAN et al., 1999; TEIXEIRA et al., 2015) e o caprilato de diciclohexilamina no zinco (VALENTE et al., 2017). A atuação destes compostos como inibidores de corrosão se caracterizam por suas estruturas químicas, tais como alta densidade eletrônica, presença de oxigênio, enxofre, nitrogênio e ligações π (QURAIISHI; BHARDWAJ; RAWAT, 2002; VUORINEN; KÁLMÁN; FOCKE, 2004)

No caso dos ácidos carboxílicos, a sua capacidade inibidora é causada pela ação sinérgica entre o oxigênio dissolvido no eletrólito e os ânions carboxilatos

(MROWCZYNSKI; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1979). Os sais de ácidos fracos podem passivar o ferro somente quando o pH da solução exceder um valor crítico em soluções oxigenadas, por exemplo, no caso dos caprilatos a concentração crítica é $\geq 0,010 \text{ mol L}^{-1}$ e o pH crítico $\geq 5,9$. (FORKER; REINHARD; RAHNER, 1979). A passivação do aço pelos íons caboxilatos é causado pelo bloqueio de complexos insolúveis de carboxilatos de ferro (III) formados nos sítios ativos da camada de óxidos primários (REINHARD; RADTKE; RAMMELT, 1992).

O VCI apresenta várias vantagens em relação aos métodos usuais de proteção contra a corrosão, como o baixo custo de operação, fácil aplicação e não interferem nos tratamentos posteriores da superfície protegida. Estes inibidores são utilizados na forma de filmes plásticos ou embalagens de papel impregnado com VCI e grânulos envolvidos em saches (VUORINEN; KÁLMÁN; FOCKE, 2004; BASTIDAS; CANO; MORA, 2005).

A eficiência do VCI depende bastante da sua pressão de vapor, natureza do inibidor, temperatura e pressão ambiente. O inibidor com elevada pressão de vapor poderá se adsorver e/ou condensar em grande quantidade na superfície metálica, dificultando as etapas posteriores de tratamento como a fosfatização do aço. Além disso, uma rápida vaporização do VCI levará a um rápido consumo, diminuindo o período de proteção. Entretanto, se a pressão de vapor for muito baixa, a cobertura do inibidor será lenta e não conseguirá cobrir totalmente a superfície antes do ataque por agentes corrosivos. Os valores de pressão de vapor à temperatura ambiente podem variar entre 10^{+2} a 10^{-7} mmHg (BASTIDAS; CANO; MORA, 2005; LYUBLINSKI et al., 2015a). Geralmente cadeias carbônicas de 6 a 12 átomos de carbonos melhoram a eficiência do inibidor, devido à baixa solubilidade no meio (DAMBORENEA; BASTIDAS; VÁZQUEZ, 1997). A adsorção de um VCI e a espessura do filme adsorvido está relacionada com os grupos funcionais (alcalinos e hidrofóbicos) ligados ao núcleo da molécula inibidora (DAMBORENEA; BASTIDAS; VÁZQUEZ, 1997). Alguns inibidores atuam como solução tampão, mantendo o pH na interface metal-inibidor, proporcionando uma ótima proteção à corrosão (BASTIDAS; CANO; MORA, 2005).

4.3. Princípios e métodos para estimar a eficiência de inibição

A seleção do VCI depende da avaliação das suas propriedades de proteção contra a corrosão (ANDREEV; KUZNETSOV, 2013). A busca de um teste acelerado da eficiência do inibidor é uma etapa importante no desenvolvimento do VCI. A eficiência de inibição mede, em porcentagem, o quanto um inibidor é capaz de proteger o metal contra a corrosão numa determinada condição. A eficiência pode ser obtida por medidas de: perda de massa, resistência de polarização (CHEN; CHEN; GUO, 2014) ou uma simples análise visual da peça metálica (BAKER, 1952). Atualmente, segundo o teste de Skinner, um inibidor é considerado eficaz se sua eficiência for $> 90\%$ e ineficiente se $< 50\%$ (VUORINEN; SKINNER, 2002).

A estimativa da eficiência de um inibidor pode ser obtida por meio de testes laboratoriais ou testes de campo (ANDREEV; KUZNETSOV, 2013). Testes de campo são feitos em condições reais de uso da peça. Estes testes são decisivos na seleção e aplicação em larga escala do VCI. No entanto, tais testes são caros e demandam longo tempo de análise. Os testes de laboratório podem ser classificados em testes de câmara úmida, testes eletroquímicos e outros.

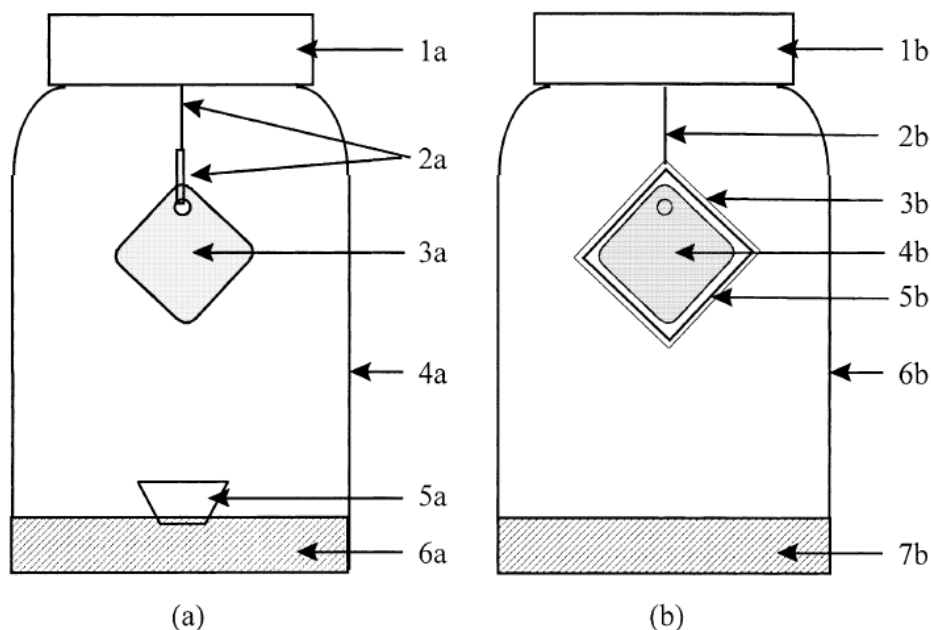
Nos testes de câmara úmida são simuladas as condições típicas encontradas durante o transporte e armazenamento e, geralmente, a eficiência do inibidor é obtida por perda de massa (SKINNER, 1993). No entanto, as taxas de corrosão obtidas na câmara úmida apresentam baixas reprodutibilidades devido às variáveis como a temperatura, tempo de exposição, área superficial e, principalmente, no método da perda de massa (VUORINEN; BOTHA, 2013). Por causa do longo tempo de ensaio e baixa reprodutibilidade nos resultados nos testes de câmara com VCI, estão sendo feitos estudos para desenvolver métodos alternativos como os eletroquímicos. Embora estes métodos sejam rápidos e reprodutíveis, na maioria dos trabalhos, ainda empregam célula eletroquímica convencional cuja amostra metálica estará imersa numa lâmina bastante espessa do eletrólito, condição que não ocorre durante armazenagem e transporte dessas peças metálicas em contato com vapor de água e VCI e, portanto, os resultados podem não ser comparáveis (ANDREEV; KUZNETSOV, 2013).

4.3.1. Testes de câmara úmida

Os testes de câmara úmida conhecidos na literatura (ESTEVÃO; NASCIMENTO, 2001; SKINNER, 1993; WAN et al., 2005) permite fornecer os valores das eficiências de inibição do VCI a partir da perda de massa da amostra, que está relacionada com a corrosão atmosférica. No entanto, somente a medida da perda de massa pode não ser a técnica mais apropriada para a avaliação da corrosão, já que necessita de uma etapa adicional para remover os óxidos formados na corrosão e com isso, pode gerar um erro relativo, devido ao fato de atacar também o metal base (WANG; SONG, 2004).

Geralmente, na câmara úmida, no arranjo experimental pode conter um frasco com a amostra metálica, o vapor de VCI, umidade relativa controlada e promotora da corrosão como cloretos ou sulfatos. Na Fig. 06, para estudar a corrosão de metais expostos ao VCI, observam-se dois exemplos de arranjos experimentais, (a) VCI no recipiente interno que se volatiliza para o frasco ou (b) VCI impregnado no plástico da embalagem (ESTEVÃO; NASCIMENTO, 2001).

Figura 6 – Teste de câmara úmida: (a) com exposição direta com o VCI: (1a) tampa, (2a) fio ou linha, (3a) amostra metálica, (4a) frasco de vidro, (5a) frasco contendo VCI, (6a) solução de água/glicerina; e (b) com filme plástico: (1b) tampa, (2b) fio ou linha, (3b) filme plástico, (4b) amostra metálica, (5b) VCI impregnando no filme plástico, (6b) frasco de vidro, (7b) solução de água/glicerina.



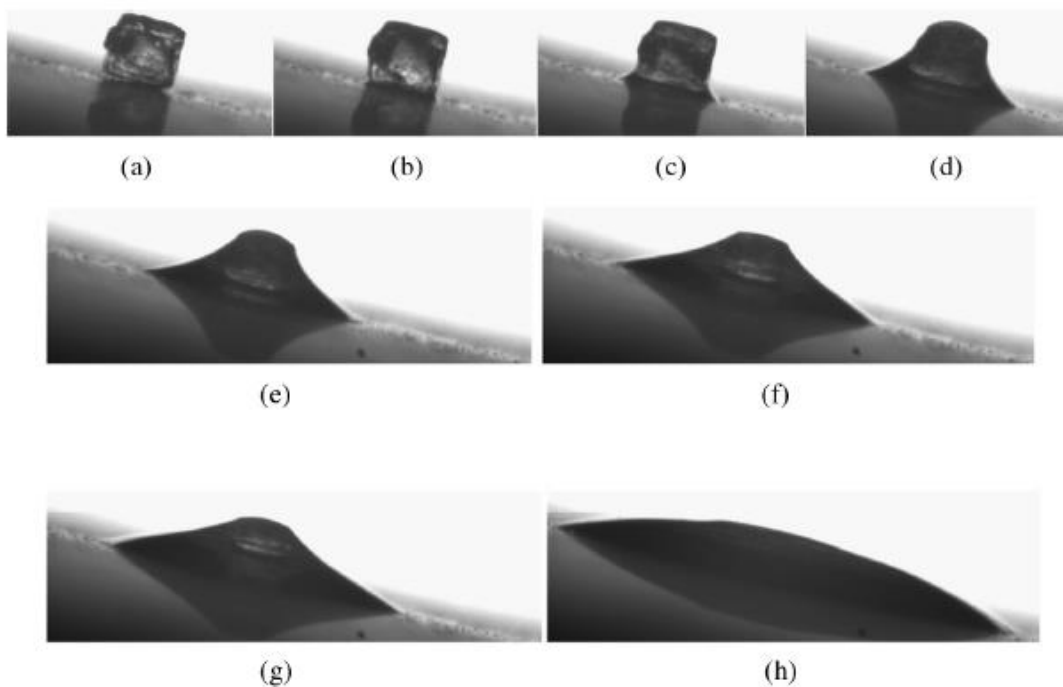
Fonte: (ESTEVÃO; NASCIMENTO, 2001)

4.3.2. Testes eletroquímicos da amostra com filmes deliquescentes de NaCl

Os testes eletroquímicos convencionais são feitos com o metal imerso numa solução aquosa contendo íons que promovem a corrosão, como cloretos e sulfatos. Nestes testes, a eficiência de inibição pode ser obtida a partir dos valores da corrente de corrosão (i_{corr}) ou a resistência de polarização (R_p), cujos parâmetros podem ser relacionados com a perda de massa do material (MCCAFFERTY, 2005). Embora estas medidas eletroquímicas sejam relativamente rápidas, o fato de o metal ser imerso numa solução aquosa não reproduz as condições de corrosão atmosférica como discutido anteriormente. Por esta razão, em alguns trabalhos as células eletroquímicas foram adaptadas para utilizar uma fina camada de eletrólito com 100 a 500 μm sobre a superfície da amostra e, com isso, apresentaram resultados corroboram com os testes de câmara úmida (CHEN; CHEN; GUO, 2014; CHEN et al., 2012). No entanto, um problema nestes experimentos é a dificuldade de reproduzir a fina camada de eletrólito condensado na superfície com a mesma espessura, pois uma pequena variação pode levar a diferentes valores de taxa de corrosão (STRATMANN; STRECKEL, 1990a).

Atualmente, os experimentos com uma fina camada aquosa condensada necessitam de íons para iniciar a corrosão e simular a condição atmosférica (CHEN; CHEN; GUO, 2014; CHEN et al., 2012). Estes sais são depositados na superfície metálica e num ambiente com elevada umidade relativa ocorre à deliquescência. A deliquescência é a absorção de moléculas de água da atmosfera sobre o sal, seguido pela sua dissolução completa. A Fig. 07 apresenta a deliquescência de um cristal de NaCl sobre uma superfície metálica em função do tempo (WANG; ZHANG; LU, 2015).

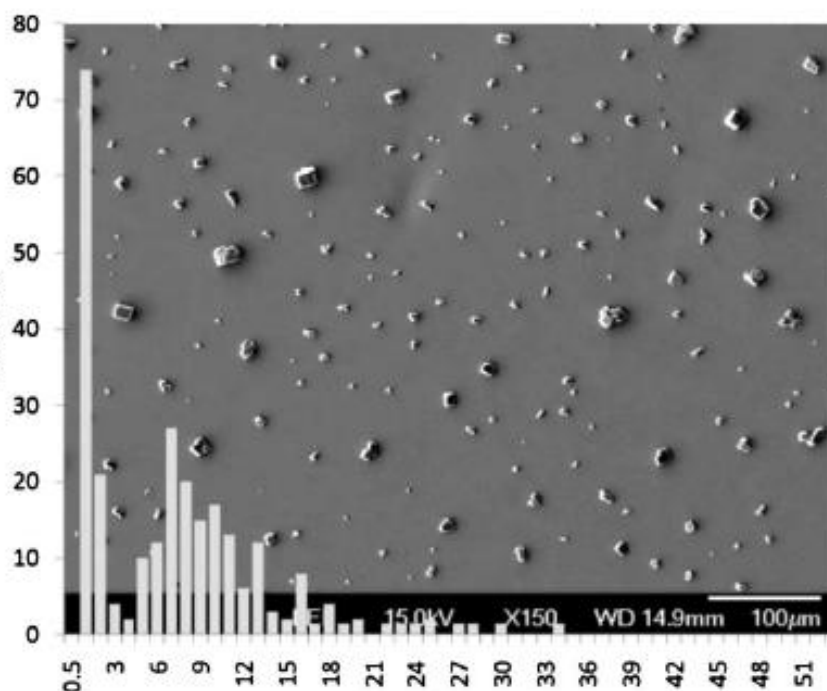
Figura 7 – Deliquescência de NaCl na superfície do cobre no plano inclinado de $\approx 20^\circ$, exposto à umidade relativa de 90% após (a) 0 min, (b) 2 min, (c) 4 min, (d) 8 min, (e) 12 min, (f) 16 min, (g) 20 min e (h) 40 min.



Fonte: (WANG; ZHANG; LU, 2015)

A metodologia para a deposição de cristais de NaCl na superfície compreende: (1) selecionar e colocar manualmente microcristais de NaCl com tamanhos de $\approx 200\mu\text{m}$ (WANG; ZHANG; LU, 2015; WANG et al., 2013); ou (2) aspergir ou gotejar manualmente 150 μL de uma solução aquosa contendo $0,1\text{ mol L}^{-1}$ de NaCl na superfície (CHEN; CHEN; GUO, 2014; CHEN et al., 2012); ou (3) usar uma impressora jato de tinta para gotejar micro gotas ($\approx 1,5\text{ pL}$) de uma solução de NaCl sobre a superfície (SCHINDELHOLZ; KELLY, 2010). Dentre estes métodos, o que mais se assemelha com as condições reais de corrosão atmosférica é o método (3), pois a maioria dos cristais de NaCl encontradas na superfície são menores que $20\text{ }\mu\text{m}$ resultando assim numa camada de eletrólito mais fina do que os cristais de $200\text{ }\mu\text{m}$ usados no método (1). Além disso, o método (3) apresenta maior reprodutibilidade, pois as micro gotas são controladas por uma impressora jato de tinta ao invés de manualmente. Desta forma os cristais de NaCl ficam distribuídos homogeneamente sobre a superfície (Fig. 08) (SCHINDELHOLZ; KELLY, 2010). Entretanto, o método (3) ainda é pouco utilizado no estudo da corrosão atmosférica.

Figura 8 – Histograma do tamanho de partículas obtidas por impressões de micro gotas de NaCl 1 mol L⁻¹, sobreposto numa imagem de microscópio eletrônico de varredura (MEV).



Fonte: (SCHINDELHOLZ; KELLY, 2010)

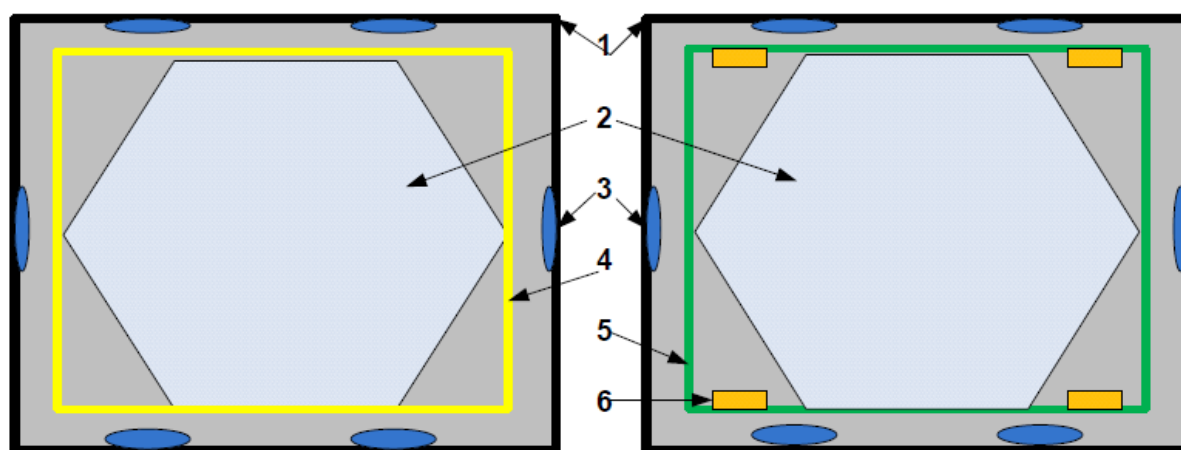
4.3.3. Ensaios de corrosão no campo

Após selecionar o VCI mais apropriado pelos testes eletroquímicos e câmara úmida foram realizados os testes de corrosão no campo para confirmar a eficiência do VCI, que compreende a sua impregnação em sacos plásticos na forma de sachês ou dentro de um recipiente plástico cuja tampa contém uma abertura para difundir o VCI (LYUBLINSKI et al., 2015b). Durante o armazenamento e transporte estes VCI podem proteger o metal com um sistema de duas camadas (Fig. 09), sendo a primeira, com dessecante para remover a umidade e a segunda, com VCI para inibir a corrosão quando a umidade relativa for superior a 50%. O dessecante é colocado no espaço entre a parte externa do contêiner e a embalagem plástica impregnado com VCI ou dentro de um recipiente difusor de VCI.

O sistema de duas camadas (Fig. 09) é usado em ambientes de armazenamento e transporte sob condições extremamente agressivas: umidade relativa $\approx 100\%$, temperaturas de $+40^{\circ}\text{C}$ a -20°C , atmosferas de ambientes marinhos

e industriais. Geralmente, nos testes de campo a avaliação da eficiência é feita por uma inspeção visual no material protegido.

Figura 9 – Sistemas de proteção contra corrosão com VCI e dessecante: 1 - caixa de baixa permeabilidade; 2 - peça metálica; 3 - dessecante; 4 – VCI impregnado em plásticos; 5 - dessecante; 6 - Inibidor (difusores VCI, dispositivos, pós, etc.)



Fonte: (LYUBLINSKI et al., 2015b)

5. ATUAÇÃO DO VCI EM MEIO AQUOSO CONTENDO HCl

5.1. Introdução

Uma alternativa para estudar o processo de inibição, é a combinação dos dados experimentais com as propriedades obtidas por modelagem molecular (GECE, 2008). Ultimamente, os cálculos computacionais em nível clássico ou quântico são utilizados para uma melhor interpretação dos resultados experimentais, assim, pode ser simulado o mecanismo e a interação do inibidor com a superfície do metal (BÜRGER; MAGDANS; GIES, 2013; GECE, 2008; JAFARI et al., 2013). As simulações podem ser feitas no vácuo ou com solvente, fornecendo informações da geometria dos orbitais moleculares, eletronegatividade, energia de interação, entre outros. Desta forma, vários autores têm correlacionado a eficiência dos inibidores obtidos por métodos experimentais com os orbitais moleculares de fronteira HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), bem como a diferença de energia entre estes orbitais ($\Delta E_{L-H} = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), cargas atômicas e momento de dipolo (μ) (BENTISS et al., 2003; OUTIRITE et al., 2010). Estas propriedades estão associadas à eficiência de inibição por métodos multivariados. O mais usual é a relação quantitativa da estrutura e atividade (QSAR), que permite entender a influência de cada parâmetro quântico pertinente a cada inibidor e correlacionar com a eficiência dos compostos (BENTISS et al., 2003; KIKUCHI, 1987; OUTIRITE et al., 2010).

Os métodos eletroquímicos apresentam a vantagem de serem relativamente mais rápidos que os testes de câmara úmida, no entanto, a amostra metálica deve estar em contato com uma lâmina bastante espessa de um eletrólito condutor, condição que não é observada durante armazenagem e transporte dessas peças metálicas, onde a umidade pode condensar e formar um filme do líquido ou gotículas sobre parte da superfície (CHEN; CHEN; GUO, 2014). Admitindo-se estas condições, apesar das desvantagens das técnicas eletroquímicas, estudos do VCI por curvas de polarização ou espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), foram feitos com a finalidade de compreender os mecanismos de proteção e obter uma estimativa da eficiência de inibição (BASTIDAS; MORA, 1998; GAO; LIANG, 2007; QURAISHI; ANSARI; RAWAT, 2009; QURAISHI; BHARDWAJ; RAWAT, 2002; QURAISHI; JAMAL, 2002; RAMMELT; KOEHLER; REINHARD, 2009, 2011; TEIXEIRA et al., 2015; VALENTE et al., 2017; ZHANG; GAO; ZHOU, 2007; ZHANG

et al., 2006). Nestes trabalhos, são utilizadas células eletroquímicas convencionais cujo volume de solução apresenta uma espessura de alguns centímetros sobre a superfície metálica, porém esta condição não é observada na corrosão atmosférica.

De um modo geral, quando os testes de inibidores empregando métodos eletroquímicos em soluções ácidas de HCl ou H₂SO₄ são usadas a fim de eliminar interferentes como os óxidos metálicos (GUTIÉRREZ et al., 2016; JEYAPRABHA et al., 2006; LI et al., 1997; LI; DENG; FU, 2009). No entanto, a solubilização de inibidores numa solução ácida não permite observar a variação de pH que o inibidor pode causar. Na avaliação da eficiência do VCI, geralmente são estudados numa solução aquosa contendo um eletrólito com VCI dissolvido, podendo o pH variar com a solubilização do inibidor (QURAISHI; ANSARI; RAWAT, 2009; RAMMELT; KOEHLER; REINHARD, 2009; TEIXEIRA et al., 2015). Neste capítulo, optou-se por estudar o VCI somente em solução de HCl devido a ausência dos óxidos metálicos e, para facilitar a comparação, os testes de câmara úmida foram feitos com uma atmosfera contendo vapor HCl.

Neste capítulo trata do estudo de um grupo de moléculas voláteis por métodos eletroquímicos e testes de câmara úmida, ambos num ambiente ácido. As taxas de inibição obtidas em solução são estimadas por espectroscopia de impedância eletroquímica e corroborados por medidas de curvas de polarização. As taxas de inibição obtidas na fase vapor são estimadas por perda de massa. A fim de gerar um modelo para determinar a eficácia de inibição de corrosão numa atmosfera ácida, uma relação com descritores calculados a partir de DFT é proposto para prever o fenómeno da eficiência de inibição da corrosão.

5.2. Materiais e métodos

5.2.1. Metodologia dos cálculos computacionais (DFT)

Para os cálculos computacionais utilizou-se da teoria do funcional da densidade (DFT) devido ao menor custo computacional quando comparado a cálculos *ab initio* como Hartree Fock (BECKE, 1988; GECE, 2008; RASSOLOV et al., 1998). O desenvolvimento foi feito utilizando o programa computacional GAUSSIAN09W (FRISCH et al., 2009), usando o funcional B3LYP (MIEHLICH et al., 1989) e conjunto de base 6-31G (RASSOLOV et al., 2001).

A geometria dos sais VCl, bem como as propriedades moleculares como momento dipolar (μ), orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO), volume e área ocupada foram obtidas pelos ajustes das variáveis geométricas.

5.2.2. Ensaios eletroquímicos

Os compostos estudados como inibidores voláteis foram: ácido crotônico (CRO), 1-propanol (PRO), p-cloroanilina (PCA), etanolamina (ETA), trietanolamina (TEA), ciclohexilamina (CHA), diciclohexilamina (DCHA). As soluções contendo inibidores foram preparadas pela dissolução destes reagentes, grau analítico (Sigma-Aldrich) numa solução aquosa de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, cuja solução foi usada para avaliar a eficiência dos inibidores de corrosão. Para estudar o efeito dos ânions na adsorção de ciclohexilamina foram preparadas duas soluções: a) solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e b) solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

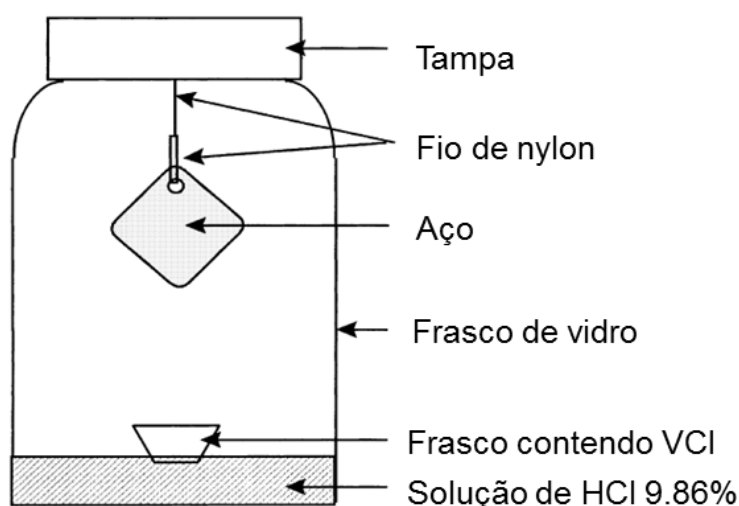
As placas de aço (C: 0,04, Mn: 0,31, S: 0,017, Cr: 0,0004 m/m%) foram polidas com lixa de granulometria 1200, seguido de limpeza com isopropanol em ultrassom por 5 minutos. Logo em seguida foram realizados os ensaios eletroquímicos numa célula de vidro borossilicato tendo como eletrodo auxiliar, uma espiral de platina soldada em vidro e eletrodo de referência de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$. Todos os potenciais do eletrodo de trabalho foram referidos ao eletrodo de $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{KCl}_{\text{sat}}$. Após 15 minutos de imersão, seguiu-se a medida de impedância eletroquímica aplicando o potencial de circuito aberto e sinal senoidal de 10 mV (rms) na frequência de 10 kHz a 100 mHz, com 10 pontos por década. As curvas de polarização foram obtidas entre os sobrepotenciais de -0,12 V até 0,12 V numa velocidade de $0,17 \text{ mV s}^{-1}$. As medidas eletroquímicas foram obtidas num potenciostato Bio-Logic VSP controlado

pelo software EC-LAB 10.44. Os dados de EIS foram tratados com o programa Zview2. Todos os experimentos foram feitos em triplicata.

5.2.3. Perda de massa

O arranjo experimental (Fig. 10) utilizado para simular a corrosão foi proposto por Estevão e Nascimento (ESTEVÃO; NASCIMENTO, 2001), exceto que a solução aquosa de HCl 10 % (m/m) foi adicionada por um orifício após 7 dias de saturação do VCI no ambiente do frasco. Nestes foram utilizadas amostras de aço com área superficial de aproximadamente 35 cm^2 , suspensas por um fio de Nylon no interior de um frasco de vidro de 1,4 L tendo no seu interior um pequeno bquer com 2 g de VCI e 30 mL de solução aquosa de HCl 10 % (m/m) ao redor deste frasco. As amostras ficaram em contato com a atmosfera ácida formada no interior dos frascos durante 24 horas, seguida das medidas de perda de massa na balança (OHAUS AS200). A perda de massa das amostras foi feita com uma medida de massa antes do experimento e outra após o experimento e remoção dos óxidos. A remoção dos óxidos da superfície formada na atmosfera ácida foi feita por imersão em HCl 18 % (m/m) aquosa, contendo o inibidor hexametilenotetramina (HMTA) $3,5 \text{ g L}^{-1}$ (AMERICAN..., 1999) para evitar a dissolução do substrato de aço. Todos os ensaios de perda de massa foram feitos em triplicata.

Figura 10 – Arranjo experimental do aço exposto à atmosfera contendo VCI e vapor da solução aquosa de HCl 10% (m/m).



5.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM)

As superfícies das chapas de aço submetidas em atmosfera ácida na presença e ausência das VCI na câmara úmida durante 24 horas foram analisadas utilizando um Microscópio de Varredura Eletrônica de Alta resolução (FEG-MEV; JEOL modelo 7500F).

5.3. Resultados e discussão

5.3.1. Cálculos computacionais dos orbitais moleculares

A Fig. 11 mostra a configuração espacial de menor energia, a localização dos orbitais moleculares de fronteira (*Highest Occupied Molecular Orbital* – HOMO; *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – LUMO), o vetor do momento dipolar (μ) e as cargas de Mulliken dos VCI, obtidos dos cálculos quânticos em nível B3LYP/6-31g em solvente água.

Nas moléculas de trietanolamina (TEA) e etanolamina (ETA), os orbitais de fronteira HOMO estão localizados sobre o nitrogênio, enquanto que o orbital LUMO é localizado sobre um átomo de oxigênio. Ambos os orbitais de fronteira são de interesse, pois a característica doadora do HOMO e receptora do LUMO faz referência ao processo de inibição de corrosão (EDDY; EBENSO, 2010; MACEDO et al., 2012). O vetor do momento dipolar (μ) está posicionado na direção do átomo de nitrogênio e o oxigênio. O átomo com carga de Mulliken mais negativo para a TEA é o nitrogênio, enquanto que para o ETA é o oxigênio. De acordo com a literatura, o heteroátomo carregado mais negativamente apresenta maior capacidade de adsorver sobre a superfície do metal através da interação doador-receptor (OBOT; MACDONALD; GASEM, 2015). Para os inibidores TEA e ETA, os átomos de nitrogênio e oxigênio são os principais responsáveis pela interação entre inibidor e metal.

Nas moléculas de ciclohexilamina (CHA) e diciclohexilamina (DCHA), o orbital HOMO está localizado sobre o átomo de nitrogênio e o LUMO sobre os átomos de carbonos vizinhos. O átomo de nitrogênio é o que apresenta a carga de Mulliken mais negativo e com isso o vetor do momento dipolar é dado em sua direção. Para o CHA e DCHA, pode-se afirmar que o nitrogênio é o maior responsável pela interação inibidor-metal.

Os inibidores ácido crotônico (CRO) e p-cloroanilina (PCA) apresentam orbitais de fronteiras localizados sobre alguns átomos de carbonos. No CRO os orbitais HOMO e LUMO são localizados sobre o átomo de oxigênio e a ligação π entre os carbonos. No entanto, o LUMO também está localizado sobre o carbono do grupo carbonila. O vetor μ é dado na direção da carbonila e o par de elétrons π , enquanto que os átomos de oxigênio são os mais negativos. Já para o PCA, os orbitais HOMO são localizados sobre o átomo de nitrogênio e a ligação π entre os carbonos do anel

aromático. O LUMO está localizado sobre os carbonos do grupo aromático e o vetor μ é dado na direção do anel e o átomo de nitrogênio, sendo este o átomo com maior carga de Mulliken. Nesses dois compostos, tanto o CRO quanto o PCA, a presença de elétrons π da ligação entre carbonos e os heteroátomos (oxigênio e nitrogênio) são relevantes no processo de adsorção no metal.

Nos compostos 1-propanol (PRO), assim como CHA e DCHA, pode-se afirmar que o heteroátomo do oxigênio é o maior responsável pelo processo de adsorção, pois o oxigênio é o átomo com maior carga de Mulliken. Além disso, os orbitais de fronteira estão localizados sobre o oxigênio.

Os parâmetros químico-quânticos calculados para os VCI em interação com o ferro são apresentados na Tabela 2. A diferença entre as energias dos orbitais de fronteira (ΔE_{L-H}) bem como os valores individuais de cada orbital, quando comparados um com o outro, podem ser relacionados à eficiência do processo de inibição da corrosão. Orbitais HOMO de maiores valores de energia doam elétrons com maior facilidade aos orbitais d dos metais. Por outro lado, orbitais LUMO de baixo valor tem maior tendência para receber elétrons dos orbitais d dos metais. A diferença entre os orbitais HOMO e LUMO (ΔE_{L-H}) de moléculas no estado fundamental está relacionado à atividade da molécula, isto é, quanto menor o ΔE_{L-H} maior a eficiência de inibição (GECE, 2008; MACEDO et al., 2012). Relacionando em ordem crescente os valores de ΔE_{L-H} , observa-se a seguinte ordem:

PCA < CRO < DCHA < TEA < ETA < CHA < PRO.

A diferença de energia entre HOMO e LUMO pode concordar com muitos sistemas (GECE, 2008), entretanto deve ser mais bem avaliado se considerar estes orbitais de fronteira interagindo com o metal. Para isso foi utilizado o teorema de Koopmans (KOOPMANS, 1934), onde a eletronegatividade e afinidade eletrônica foram avaliadas a partir dos orbitais. Neste caso, a energia do orbital HOMO é relacionada com o potencial de ionização (PI), que mede a disponibilidade da molécula em compartilhar ou doar os seus elétrons. A energia do orbital LUMO relaciona-se com a afinidade eletrônica (AE) da molécula, capacidade em atrair elétrons. Deste modo se consegue obter a eletronegatividade e a dureza total a partir do valor de PI (Equação 6) e AE (Equação 7).

$$PI = -E_{HOMO} \quad (6)$$

$$AE = -E_{LUMO} \quad (7)$$

Eletronegatividade (Equação 8) e dureza total (Equação 9).

$$\chi = \frac{PI + AE}{2} \quad (8)$$

$$\eta = \frac{PI - AE}{2} \quad (9)$$

Seguindo as equações 6-9, a Tabela 2 mostra o χ e η para os VCI, e apresenta a fração de elétrons transferidos (ΔN) (LARABI et al., 2006) do inibidor para o metal, conforme calculado pela equação 10.

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{metal}} - \chi_{\text{inibidor}}}{2 (\eta_{\text{metal}} + \eta_{\text{inibidor}})} \quad (10)$$

Onde, χ_{metal} e χ_{inibidor} indica a eletronegatividade, η_{metal} e η_{inibidor} a dureza global, ambos respectivamente ao metal e inibidor. Assim, numa reação com dois sistemas de diferentes eletronegatividades, como para uma superfície metálica e uma molécula de inibidor, deve ocorrer o seguinte mecanismo: o fluxo de elétrons ocorre da molécula de menor eletronegatividade (molécula de inibidor) para o de maior eletronegatividade (superfície metálica), até que os potenciais químicos sejam os mesmos (OBOT; MACDONALD; GASEM, 2015). No cálculo da transferência de elétrons entre o ferro e a molécula de inibidor, empregou-se um valor teórico de 7 eV mol⁻¹ para a eletronegatividade do ferro e um valor nulo para a dureza global do Fe. Geralmente admite-se que no “bulk metal” o valor de $PI = AE$ (PEARSON, 1988).

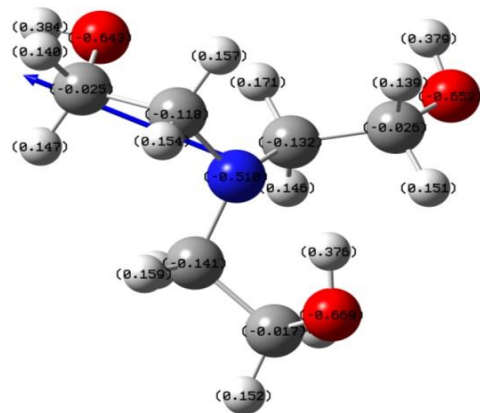
Tabela 2 – Parâmetros químico-quânticos calculados para os VCI.

Inibidor	$A_{\text{ocup.}}$ $\text{\AA}^2 /$ molécula	μ (Debye)	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	$\Delta E_{\text{L-H}}$ (eV)	$\chi_{\text{inib.}}$ (eV)	η_{inib} (eV)	ΔN_{Fe}
Trietanolamina	40,8	7,08	-5,75	1,83	7,58	1,96	3,79	0,67
Etanolamina	23,4	1,56	-6,08	1,93	8,01	2,07	4,00	0,62
Ciclohexilamina	34,6	1,67	-5,96	2,33	8,29	1,82	4,15	0,62
Diciclohexilamina	51,6	1,41	-5,37	2,03	7,40	1,67	3,70	0,72
Ácido crotônico	28,4	2,52	-7,48	-1,49	6,00	4,48	3,00	0,42
p-cloroanilina	31,8	5,92	-5,50	-0,25	5,25	2,87	2,62	0,79
1-propanol	24,8	2,46	-7,23	2,11	9,34	2,56	4,67	0,48

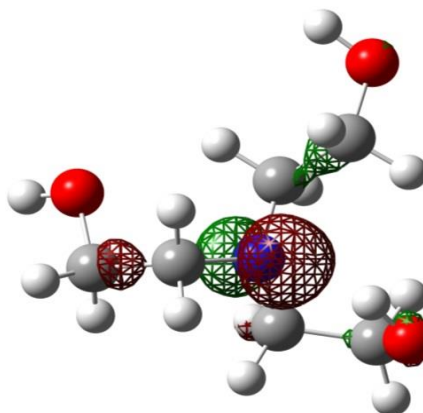
De acordo com estudos de Lukovits's (WÖLL, 2007), se $\Delta N < 3,6$, a inibição da corrosão ocorre pela transferência de elétrons do inibidor para o metal, por outro lado, se o valor encontrado é maior, ocorre transferência de elétrons do metal para o inibidor. Além disso, a eficiência do inibidor aumenta com a capacidade doadora de elétrons para superfície do metal.

Para os inibidores estudados (Tabela 2), todos os valores de ΔN são menores que o valor de referência (3,6), indicando que ocorre a transferência de elétrons dos VCI para o metal.

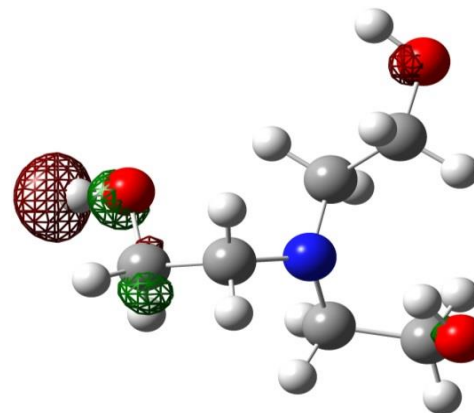
Figura 11 – Configuração espacial de menor energia, a localização dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO), o vetor do momento dipolo (μ) e as cargas de Mulliken, obtidos nos cálculos quânticos em nível B3LYP/6-31g/solvente água para os VCI.



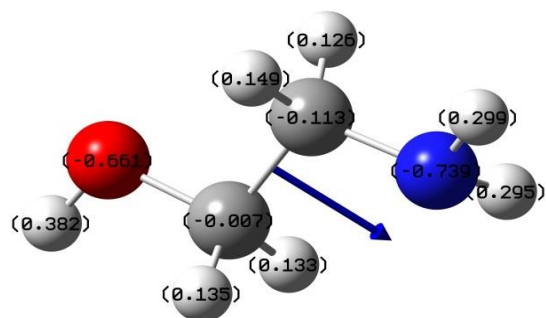
Trietanolamina



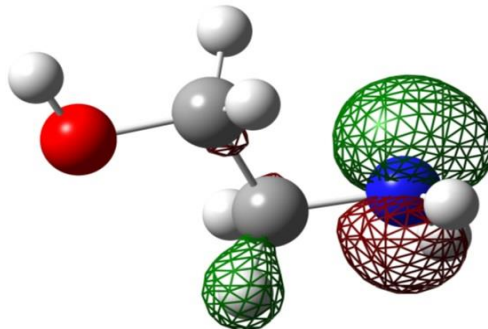
HOMO



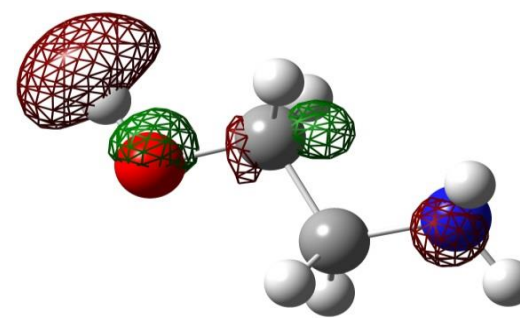
LUMO



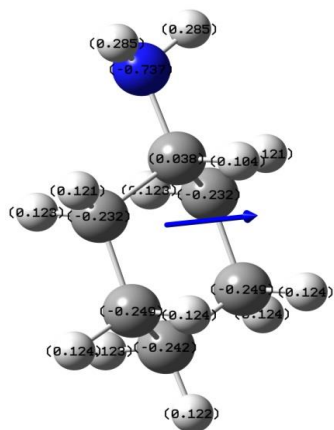
Etanolamina



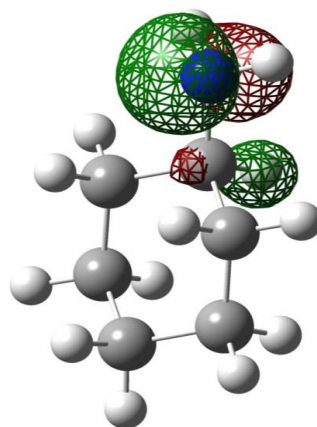
HOMO



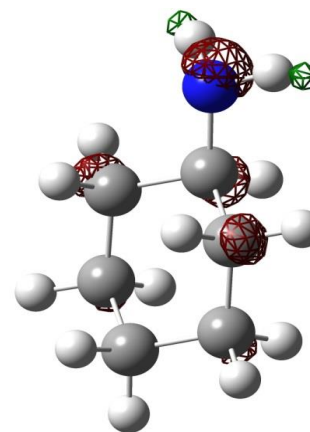
LUMO



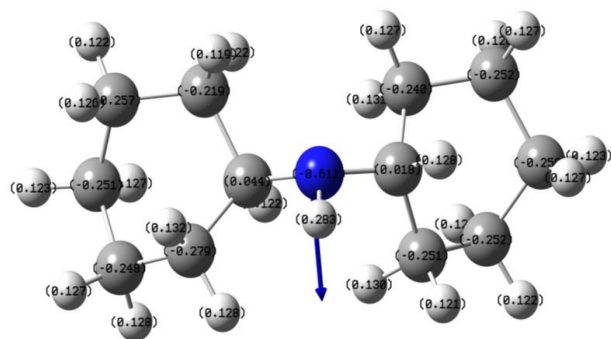
Ciclohexilamina



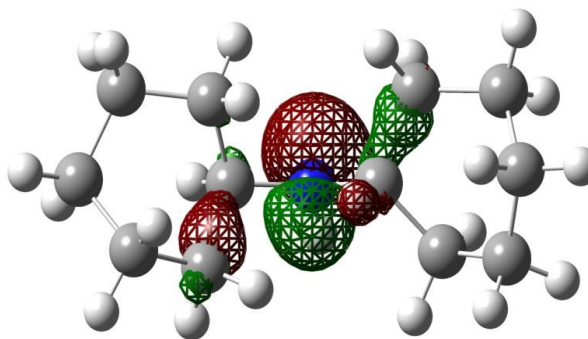
HOMO



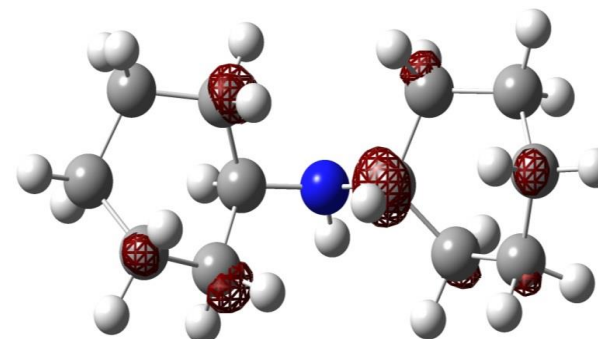
LUMO



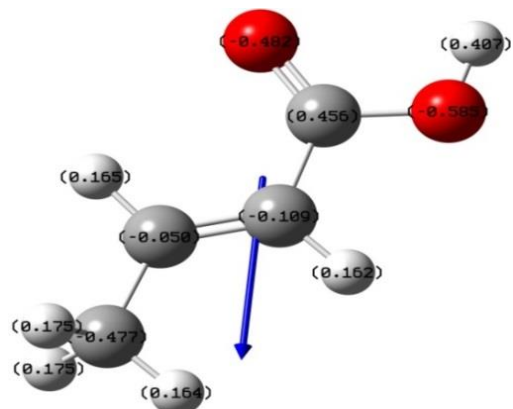
Diciclohexilamina



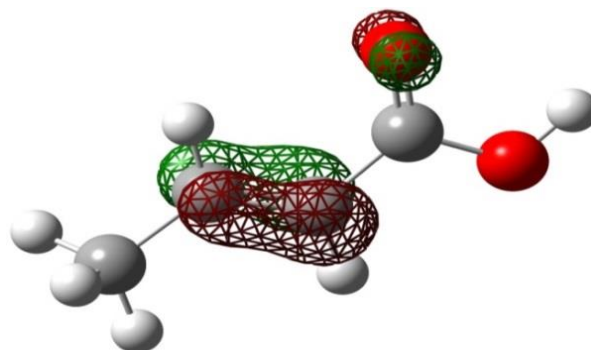
HOMO



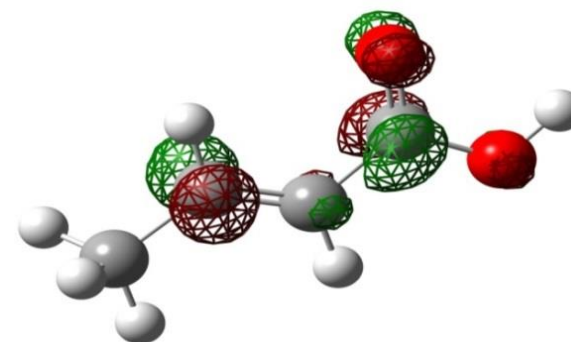
LUMO



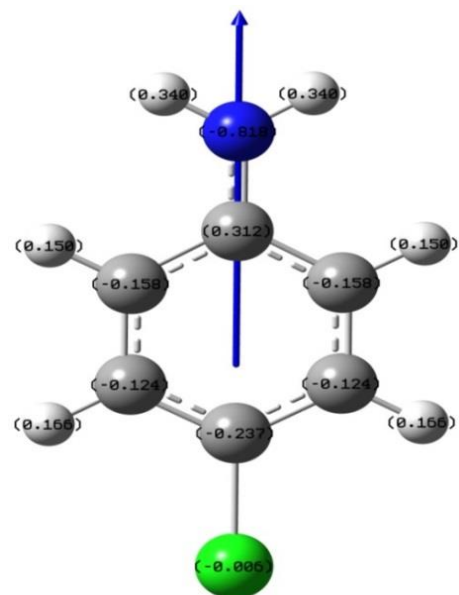
Ácido crotônico



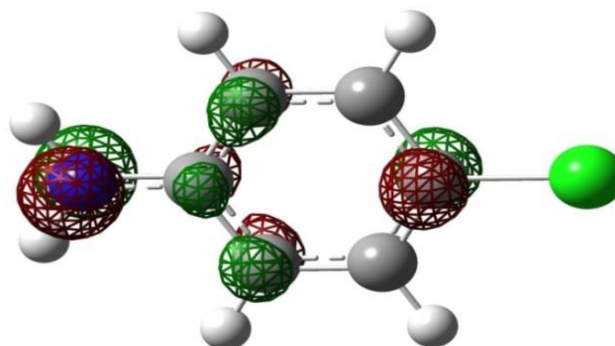
HOMO



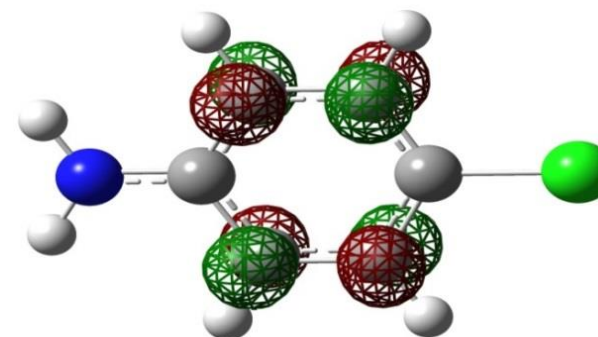
LUMO



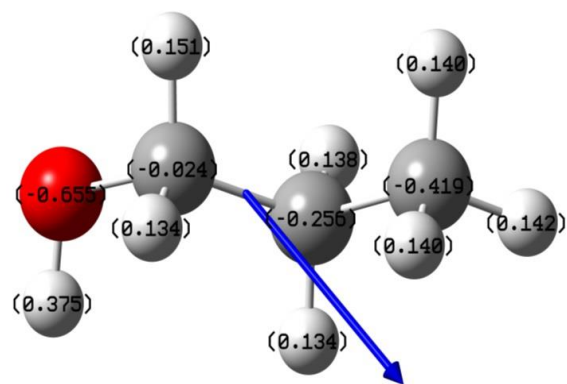
P-cloroanilina



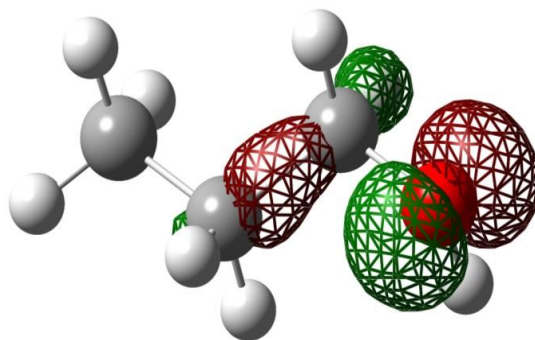
HOMO



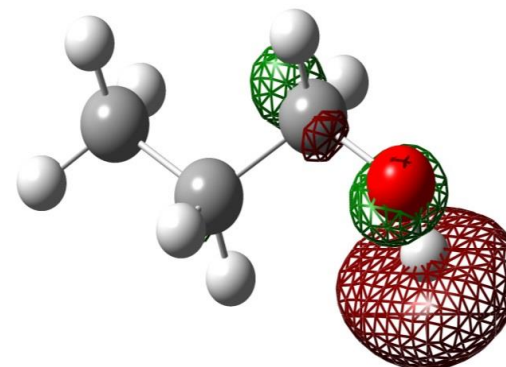
LUMO



1-Propanol



HOMO



LUMO

5.3.2. Curvas de Polarização

A Fig. 12 apresenta as curvas de polarização do aço na solução em HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo os inibidores dissolvidos em diferentes concentrações. A Tabela 3 mostra os parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização, como potencial de corrosão (E_{Corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{Corr}), coeficiente de Tafel anódico (β_a) e catódico (β_c). Observa-se nas curvas de polarização que a presença dos inibidores diminui as densidades de corrente anódica (i_{anod}) e catódicas (i_{cat}). Para a TEA, ETA e CHA observa-se diminuição mais pronunciada nos valores de i_{cat} e o E_{Corr} se desloca para valores mais negativos, indicando que estes inibidores são do tipo catódico, ou seja, diminuem a cinética da geração do hidrogênio. Para a DCHA, CRO e PRO, o aumento do E_{Corr} para valores mais positivos e a diminuição da densidade de corrente anódica, indicam que estes inibidores são do tipo anódico, isto é, estes inibidores devem reduzir a dissolução anódica do metal. Para o PCA, observou-se que o E_{Corr} praticamente não variou, entretanto, diminuiu os valores de i_{anod} e i_{cat} .

Na Tabela 3 observa-se que a densidade de corrente de corrosão diminui com o aumento da concentração dos inibidores. Além disso, o coeficiente de Tafel anódico não variou significativamente com a presença dos inibidores, apesar de reduzir a densidade de corrente, indicando que os inibidores diminuem a cinética de dissolução do metal, mas não o processo de eletrodo. Estes inibidores não afetaram os coeficientes de Tafel catódico, exceto para as aminas em elevadas concentrações, indicando que as moléculas de inibidor adsorvido não afeta a geração de hidrogênio, isto é, a diminuição da geração de hidrogênio é dada pelo efeito do bloqueio de superfície. (DE ASSUNÇÃO ARAÚJO PEREIRA et al., 2012).

Figura 12 – Curvas de polarização do aço na solução em HCl 0,1 mol L⁻¹ contendo os inibidores dissolvidos em diferentes concentrações.

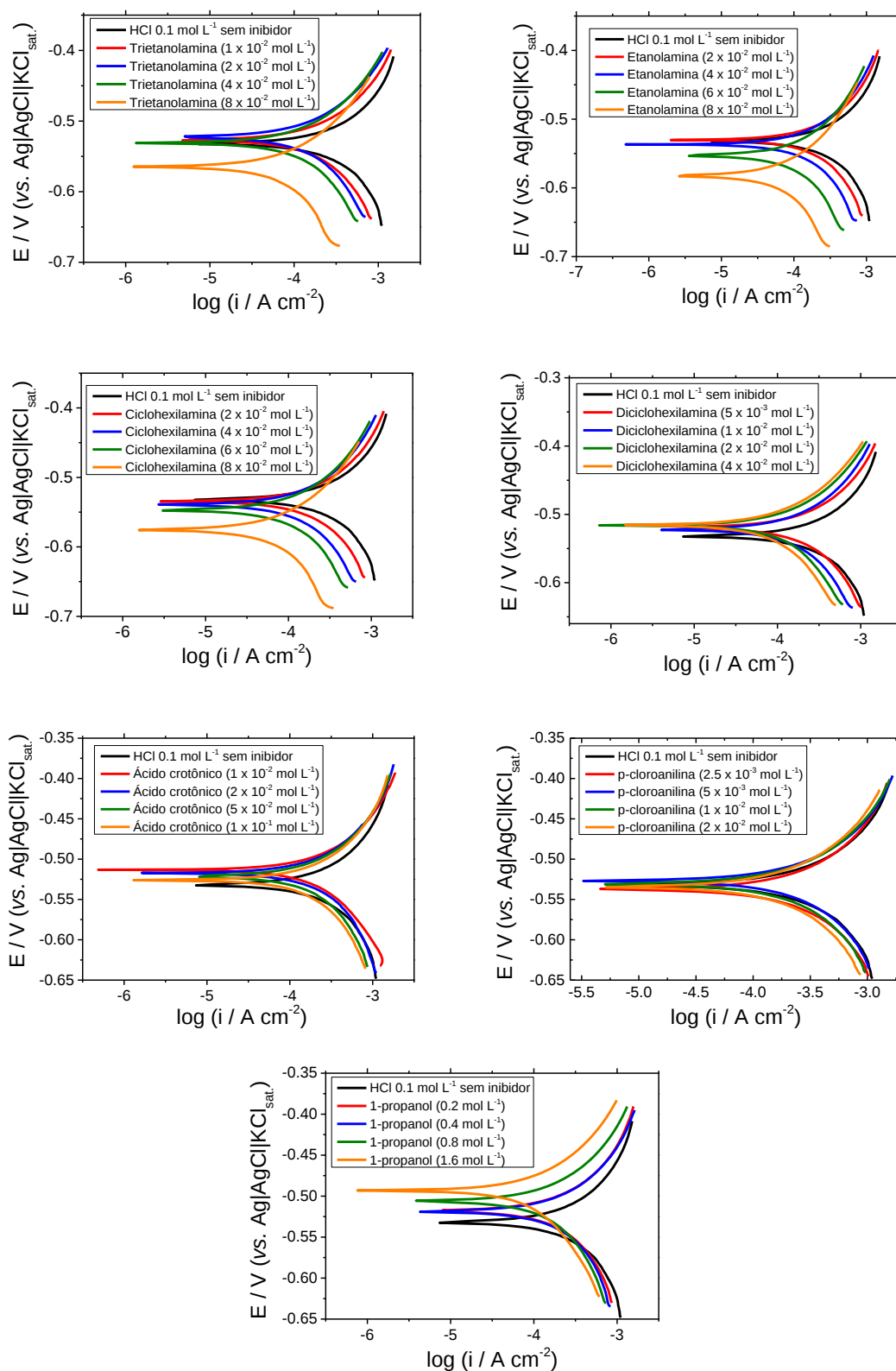


Tabela 3 – Os parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização do aço na solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ na presença e ausência de inibidores.

	Conc. / (10 ⁻³ mol L ⁻¹)	E _{Corr} / (V)	i _{Corr} / (A cm ⁻²)	β _a / (V déc ⁻¹)	-β _c / (V déc ⁻¹)
Sem inibidor	0	-0,53	2,51 x 10 ⁻⁴	0,12	0,14
Trietanolamina	10	-0,53	1,66 x 10 ⁻⁴	0,11	0,13
	20	-0,52	1,41 x 10 ⁻⁴	0,11	0,14
	40	-0,53	1,00 x 10 ⁻⁴	0,10	0,13
	80	-0,56	7,24 x 10 ⁻⁵	0,11	0,18
Etanolamina	20	-0,53	1,94 x 10 ⁻⁴	0,12	0,14
	40	-0,54	1,12 x 10 ⁻⁴	0,09	0,12
	60	-0,55	1,02 x 10 ⁻⁴	0,12	0,15
	80	-0,58	7,94 x 10 ⁻⁵	0,12	0,20
Ciclohexilamina	20	-0,53	1,51 x 10 ⁻⁴	0,10	0,13
	40	-0,54	1,32 x 10 ⁻⁴	0,12	0,15
	60	-0,55	1,17 x 10 ⁻⁴	0,13	0,17
	80	-0,58	7,76 x 10 ⁻⁴	0,12	0,22
Diciclohexilamina	5	-0,52	2,00 x 10 ⁻⁴	0,11	0,15
	10	-0,52	1,51 x 10 ⁻⁴	0,11	0,16
	20	-0,52	1,15 x 10 ⁻⁴	0,11	0,15
	40	-0,52	1,07 x 10 ⁻⁴	0,11	0,18
Ácido crotônico	10	-0,51	2,29 x 10 ⁻⁴	0,11	0,14
	20	-0,52	1,99 x 10 ⁻⁴	0,11	0,13
	50	-0,52	1,78 x 10 ⁻⁴	0,10	0,13
	100	-0,52	1,58 x 10 ⁻⁴	0,10	0,13
p-cloroanilina	2,5	-0,52	2,63 x 10 ⁻⁴	0,13	0,16
	5	-0,53	2,19 x 10 ⁻⁴	0,12	0,14
	10	-0,53	1,99 x 10 ⁻⁴	0,12	0,14
	20	-0,53	1,86 x 10 ⁻⁴	0,13	0,15
1-Propanol	200	-0,52	1,78 x 10 ⁻⁴	0,10	0,14
	400	-0,52	1,69 x 10 ⁻⁴	0,10	0,13
	800	-0,51	1,38 x 10 ⁻⁴	0,10	0,14
	1600	-0,49	8,91 x 10 ⁻⁵	0,09	0,14

5.3.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os VCI's também foram estudados pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, que é um método eficaz para avaliar a eficiência dos inibidores e indicar o processo do eletrodo. Cada inibidor foi avaliado em quatro concentrações diferentes, escolhidas conforme a solubilidade dos mesmos em meio HCl 0,1 mol L⁻¹.

A Fig. 13 mostra os diagramas de Nyquist do aço em HCl 0,1 mol L⁻¹ na presença e ausência de inibidores. Observa-se em todos os diagramas, arco capacitivo achatado, que podem ser atribuídos à heterogeneidade da superfície influenciada pela resistência de transferência de carga e à capacitância da dupla camada elétrica. A resistência de transferência de carga pode ser estimada pela diferença entre as impedâncias reais em baixas e altas frequências. A distorção do arco capacitivo é uma característica de eletrodos sólidos devido à presença da rugosidade e a heterogeneidade da superfície (BRUG et al., 1984). Frequentemente para corrigir essa distorção é usado um elemento de fase constante (CPE). A impedância do elemento de fase constante pode ser representada por (ORAZEM; TRIBOLLET, 2008):

$$Z_{CPE} = Y_o^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (11)$$

Onde $j = (-1)^{1/2}$, ω é a frequência angular em rad s⁻¹, Y_o está associado a uma capacitância e n ao expoente que indica o grau de heterogeneidade da superfície. Para $n = 0$, Z_{CPE} representa um resistor ($R = Y_o^{-1}$), para $n = 1$, uma capacitância ($C = Y_o$) e para $n = 0,5$ corresponde a um processo difusional semi-infinito (Warburg).

Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica foram ajustados com o circuito equivalente mostrado na Fig. 13. O circuito equivalente usado consiste na combinação em paralelo da resistência de transferência de carga (R_{tc}) e o elemento de fase constante (CPE). Essa combinação é colocada em série com a resistência da solução (R_s).

A Tabela 4 mostra os parâmetros obtidos pelos ajustes dos dados experimentais com o circuito equivalente utilizando o programa Zview2. Os ajustes com os circuitos da Tabela 4 foram feitos excluindo os dados de muito baixa e alta frequência (0,1 Hz < ajuste < 20 kHz), a fim de eliminar os pontos de impedância que não seguiam a tendência das curvas. Os valores de χ^2 foram obtidos em torno de 10⁻⁴ a 10⁻⁵, esses correspondem ao baixo erro para cada parâmetro indicando que o diagrama está de acordo com o circuito equivalente. Os resultados mostram que o valor de R_{tc} aumenta com a presença dos inibidores e aumento das concentrações. O grau de heterogeneidade da superfície (n) entre 0,79 e 0,84 indica que o CPE tem um comportamento próximo de um capacitor e que os inibidores praticamente não alteram a heterogeneidade da superfície. A resistência da solução

é alterada com a concentração dos inibidores, por isso os diagramas de Nyquist foram plotados normalizando a impedância real em altas frequências.

Os dados de impedância mostram que todos os compostos apresentam boas propriedades inibidoras. A eficiência de inibição EI (%) foi calculado a partir da resistência de transferência de carga (R_{tc}) segundo a equação:

$$EI (\%) = \left(1 - \frac{R_{tc}}{R_{tc}^*}\right) \times 100 \quad (12)$$

onde R_{tc} e R_{tc}^* são a resistência de transferência de carga na ausência e na presença do inibidor, respectivamente. As maiores eficiências de inibição foram obtidas para as aminas, principalmente a DCHA. No entanto, esta comparação não é correta, pois as eficiências dos inibidores foram medidas em diferentes concentrações. Por esta razão, geralmente a eficiência de um inibidor é associada com sua energia de adsorção na superfície do eletrodo.

Figura 13 – Diagramas de Nyquist do aço em HCl 0,1 mol L⁻¹ na presença e ausência de inibidores e circuito equivalente utilizado no ajuste dos espectros de impedância.

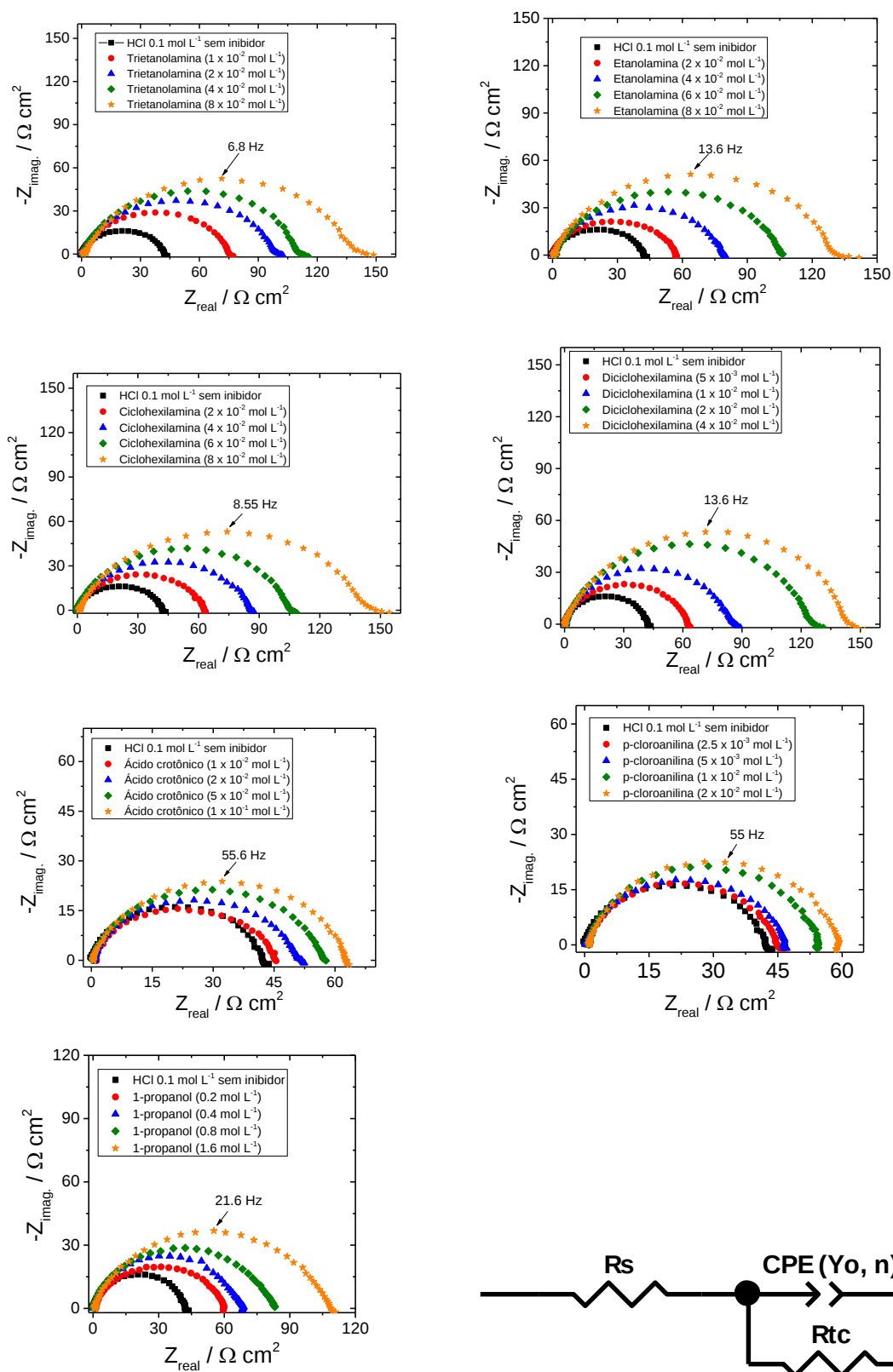


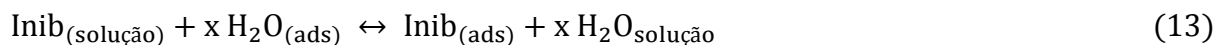
Tabela 4 – Parâmetros obtidos pelos ajustes dos dados experimentais com os circuitos equivalentes utilizando o programa Zview2.

	Conc. / (10^{-3} mol L $^{-1}$)	R _{Sol} / (Ω cm 2)	Y _o / (S s n cm $^{-2}$)	n	R _{tc} / (Ω cm 2)	Efic. / (%)
Sem inibidor	0	40,8	$1,0 \times 10^{-4}$	0,84	43,4	---
Trietanolamina	10	43,0	$1,2 \times 10^{-4}$	0,84	73,0	40,5
	20	46,3	$1,5 \times 10^{-4}$	0,82	93,4	53,4
	40	57,9	$1,5 \times 10^{-4}$	0,84	111,4	61,0
	80	108,4	$2,1 \times 10^{-4}$	0,84	133,4	67,4
Etanolamina	20	47,9	$1,1 \times 10^{-4}$	0,83	57,8	24,8
	40	56,5	$1,2 \times 10^{-4}$	0,84	87,4	50,3
	60	73,2	$1,2 \times 10^{-4}$	0,84	101,6	57,2
	80	96,5	$2,1 \times 10^{-4}$	0,84	129,8	66,5
Ciclohexilamina	20	48,0	$1,2 \times 10^{-4}$	0,82	65,0	33,1
	40	59,4	$1,2 \times 10^{-4}$	0,84	84,8	48,8
	60	75,5	$1,4 \times 10^{-4}$	0,84	109,7	60,4
	80	107,8	$2,7 \times 10^{-4}$	0,82	142,6	69,5
Diciclohexilamina	5	39,0	$1,2 \times 10^{-4}$	0,83	64,1	32,1
	10	41,6	$1,1 \times 10^{-4}$	0,84	83,0	47,6
	20	44,4	$1,4 \times 10^{-4}$	0,82	123,0	64,6
	40	58,9	$1,9 \times 10^{-4}$	0,81	145,1	70,0
Ácido crotônico	10	35,3	$1,4 \times 10^{-4}$	0,81	46,4	6,3
	20	40,1	$1,3 \times 10^{-4}$	0,81	50,3	13,6
	50	40,4	$1,3 \times 10^{-4}$	0,82	57,9	25,0
	100	43,8	$1,3 \times 10^{-4}$	0,82	64,8	33,0
p-cloroanilina	2,5	42,7	$1,3 \times 10^{-4}$	0,82	45,4	4,3
	5	39,7	$1,2 \times 10^{-4}$	0,83	48,5	10,5
	10	43,7	$1,1 \times 10^{-4}$	0,83	55,1	21,1
	20	49,3	$1,2 \times 10^{-4}$	0,83	57,9	24,9
1-Propanol	200	43,3	$1,8 \times 10^{-4}$	0,79	58,2	25,3
	400	44,5	$1,3 \times 10^{-4}$	0,82	64,7	32,8
	800	48,8	$1,8 \times 10^{-4}$	0,78	84,9	48,9
	1600	54,1	$2,0 \times 10^{-4}$	0,77	107,1	59,4

5.3.4. Isotermas de adsorção

A utilização de modelos de isotermas de adsorção que descrevem o mecanismo de adsorção do inibidor de corrosão é importante, pois eles fornecem informações sobre a interação de metal-inibidor. O processo de adsorção depende das características eletrônicas do inibidor, a natureza da superfície do metal, a temperatura, efeito estérico e os vários graus de atividade da superfície (EL-

AWADY; ABD-EL-NABEY; AZIZ, 1992). A adsorção de um inibidor na superfície metálica é considerada como um processo de adsorção de substituição entre o inibidor e as moléculas de água adsorvida (ATEYA; EL-ANADOULI, 1984):



O termo x na equação 13 é o chamado fator de tamanho. Fisicamente, este é definido como o número de moléculas de solvente substituído por uma molécula adsorvida. O seu valor quantitativo depende do modelo da camada de adsorção. Para os modelos que consideram a formação de uma monocamada, x é definido por (TRASATTI, 1992):

$$x = \frac{A_{\text{ocup.}}^*}{A_{\text{ocup.}}} \quad (14)$$

onde $A_{\text{ocup.}}^*$ e $A_{\text{ocup.}}$ são as áreas ocupadas na superfície do eletrodo pela molécula de inibidor e de água, respectivamente.

O equilíbrio de adsorção pode ser descrito por isotermas de adsorção. Basicamente todos os modelos de isotermas são da forma (KERN; LANDOLT, 2001):

$$f(\theta, x)e^{-2a\theta} = kC \quad (15)$$

onde k é a constante de equilíbrio de adsorção, C é a concentração de inibidor, θ é o grau de cobertura e a é um parâmetro de interação molecular dependendo das interações moleculares na camada de adsorção (isoterma de Frumkin) ou um parâmetro de heterogeneidade da superfície (isoterma de Temkin). Frequentemente usam-se as isotermas explicitando o parâmetro x ou a , mas dificilmente ambos.

A isoterma mais usual é a de Langmuir (DAMASKIN; PETRII; BATROKOV, 1971):

$$\frac{\theta}{(1 - \theta)} = kC \quad (16)$$

Rearranjando para forma logarítmica:

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \log k + \log C \quad (17)$$

O modelo de Langmuir assume que não existem interações laterais entre as moléculas adsorvidas, além de uma superfície homogênea ($a = 0$) e que as moléculas ocupam apenas um sítio de adsorção, ou seja, o inibidor deverá deslocar apenas uma molécula de solvente para se adsorver ($x = 1$).

A isoterma de Temkin é frequentemente utilizada para descrever superfícies heterogêneas, dada pela equação (DAMASKIN; PETRII; BATROKOV, 1971):

$$e^{-2a\theta} = kC \quad (18)$$

Rearranjando para forma logarítmica:

$$\theta = -\frac{2,303}{2a} \log C - \frac{2,303 \log k}{2a} \quad (19)$$

onde o parâmetro de heterogeneidade da superfície a , tem que ser negativo. Quando $a < 0$ indica que os sítios de adsorção apresentam energias diferentes. No entanto, esta isoterma não considera o tamanho dos inibidores ($x = 1$) e nem as interações laterais.

Quando são levadas em conta as interações laterais, a isoterma mais usual é a isoterma de Frumkin (DAMASKIN; PETRII; BATROKOV, 1971):

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} e^{-2a\theta} = kC \quad (20)$$

Rearranjando para forma logarítmica:

$$2,303 \log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) - 2,303 \log C = 2,303 \log k + 2a\theta \quad (21)$$

onde o parâmetro de interação lateral **a**, pode ser tanto positivo ou negativo. Quando **a** > 0 indica um aumento da energia de adsorção com o aumento de θ devido à atração entre as moléculas. Entretanto, a isoterma de Frumkin considera uma superfície homogênea e desconsidera o tamanho dos inibidores (**x** = 1).

A isoterma de Dhar-Flory-Huggins tem sido usada para descrever o processo de adsorção para moléculas cujo tamanho seja maior que o do solvente, onde **x** > 1 (DHAR; CONWAY; JOSHI, 1973)

$$\left(\frac{\theta}{e^{(x-1)}(1-\theta)^x} \right) = kC \quad (22)$$

Rearranjando para forma logarítmica:

$$2,303 \log \theta - ((x-1) + x 2,303 \log(1-\theta)) = 2,303 \log k + 2,303 \log C \quad (23)$$

Nesta isoterma, o parâmetro de tamanho **x** foi previamente calculado seguindo a equação 09, a partir dos dados da tabela 1, onde a $A_{\text{ocup.}}$ da água foi atribuída com o valor de 11,1 Å² por molécula.

A cobertura da superfície (**θ**) foi obtida com base nos valores de resistência de transferência de carga (**R_{tc}**), obtidos dos parâmetros dos dados de EIS (Tabela 4).

$$\theta = 1 - \frac{R_{tc}}{R_{tc}^*} \quad (24)$$

Onde R_{tc}^* e R_{tc} representam as resistências de polarização na presença e ausência do inibidor, respectivamente.

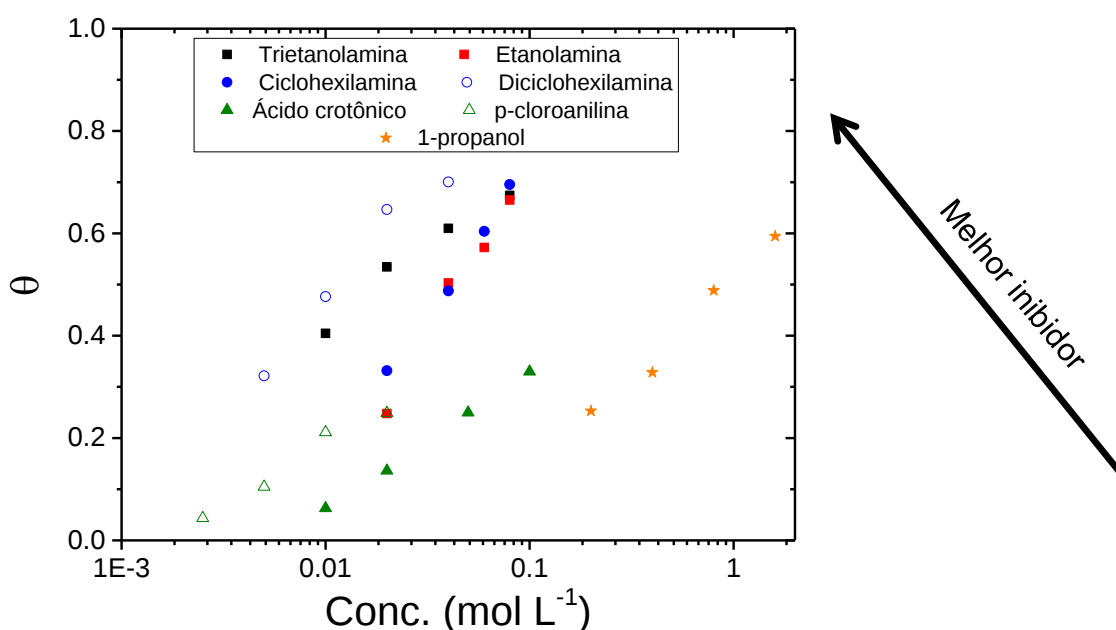
A constante de equilíbrio do processo de adsorção está relacionada com a energia de adsorção padrão de Gibbs (**ΔG^o_{ads}**) (ATEYA; EL-ANADOULI, 1984):

$$\Delta G_{\text{ads}}^{\text{o}} = -RT \ln(55,5 k) \quad (25)$$

Todas as isotermas de adsorção foram avaliadas considerando a sua base teórica e quanto a sua linearidade, isto é, a isoterma cujo valor de r^2 que mais se aproxima de 1, admite-se mais adequada ao sistema.

A Fig. 14 mostra o grau de cobertura (θ) em função da concentração dos inibidores. Observa-se que a diciclohexilamina atinge elevados valores de cobertura θ em concentrações relativamente baixas, ao contrário de 1-propanol que necessita de concentrações maiores que 1 mol L^{-1} para atingir a cobertura máxima. Este comportamento mostra que a diciclohexilamina apresenta uma forte interação com a superfície.

Figura 14 – Grau de cobertura (θ) em função da concentração dos inibidores dissolvidos na solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



A partir dos valores de θ em função da concentração foram obtidas as isotermas de Langmuir, Temkin, Frumkin e Dhar-Flory-Huggins. Os parâmetros obtidos a partir da regressão linear das isotermas de adsorção são mostrados na Tabela 5.

Os resultados da Tabela 5 mostram que os comportamentos dos inibidores não se ajustaram apenas ao modelo de Frumkin, ou seja, as interações laterais não são significativas no processo de adsorção destes inibidores. Entretanto, os inibidores apresentaram boa correlação com os modelos de Langmuir, Temkin e Dhar-Flory-Huggins.

Tabela 5 – Parâmetros obtidos a partir da linearização das isotermas de adsorção dos inibidores dissolvidos na solução de HCl 0,1 mol L⁻¹.

Isoterma	Parâmetros	TEA	ETA	CHA	DCHA	CRO	PCA	PRO
Langmuir	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	-15,1	-19,6	-18,6	-18,7	-13,4	-17,2	-10,1
	r^2	0,98	0,98	0,99	0,97	0,98	0,94	0,99
Temkin	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	-29,8	-21,9	-22,7	-27,7	-22,6	-25,9	-17,4
	<i>a</i>	-3,96	-1,70	-1,91	-2,67	-4,26	-4,79	-2,95
	r^2	0,97	0,98	0,99	0,96	0,99	0,97	0,98
Frumkin	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	-24,2	-16,4	-17,5	-22,1	-15,1	-17,4	-12,0
	<i>a</i>	-1,75	0,48	0,18	-0,46	-0,60	0,02	-0,74
	r^2	0,89	0,78	0,53	0,46	0,54	0,01	0,83
Dhar- Flory- Huggins	ΔG°_{ads} (kJ mol ⁻¹)	-20,9	-23,7	-26,5	-33,0	-12,3	-16,2	-9,3
	<i>x</i> *	3,7	2,1	3,1	4,7	2,6	2,9	2,2
	r^2	0,99	0,98	0,98	0,98	0,99	0,95	0,99

*o parâmetro *x* foi previamente calculado.

Seguindo o modelo de Langmuir observa-se que a ETA apresenta a maior energia de adsorção, enquanto que o PRO, a menor energia. No entanto, estes resultados não estão de acordo com a isoterma de Langmuir, em que a maior energia de adsorção deveria ocorrer num elevado grau de cobertura e baixas concentrações. Nesse caso, a DCHA deveria apresentar a maior energia de adsorção. Este fato não ocorreu, porque a isoterma de Langmuir considera que a superfície apresenta sítios homogêneos, sem interações laterais e a molécula adsorvida ocupa apenas um sítio. Portanto, se alguns desses fatores não seguem a isoterma de Langmuir, os resultados podem estar equivocados, mesmo se ajustando com esta isoterma.

Empregando o modelo de Temkin, as energias de adsorção mostraram uma ordem diferente do modelo de Langmuir, com a TEA apresentando o maior ΔG°_{ads} e a PRO, a menor. Os parâmetros de heterogeneidade da superfície (*a*) obtidos são todos valores negativos, indicando que a superfície é heterogênea. No entanto,

estes parâmetros são diferentes para cada inibidor, sugerindo que para cada sítio de adsorção, dependendo do inibidor, ΔG°_{ads} pode ser diferente de outro inibidor. Conforme a Tabela 5, segundo o modelo de Temkin, a TEA deveria apresentar a maior eficiência de inibição, porque possui o maior ΔG°_{ads} , mas os resultados mostram que a DCHA é o melhor inibidor.

No modelo de Dhar-Flory-Huggins, onde a ΔG°_{ads} é corrigida com o fator de tamanho (x) dos inibidores, a DCHA apresenta a maior ΔG°_{ads} e a PRO, a menor. De um modo geral, estes resultados concordam que numa concentração menor deveria haver um elevado grau de cobertura, exceto para a TEA, cuja molécula é maior que a ETA e apresentou um ΔG°_{ads} menor. Isto indica que nenhum dos modelos propostos foi capaz de estabelecer uma ordem de ΔG°_{ads} que concorde plenamente com os resultados experimentais da eficiência de inibição, pois estas isotermas têm limitações para abranger simultaneamente os parâmetros (x e a).

Portanto, as isotermas de adsorção indicam que o fator de heterogeneidade e o tamanho das moléculas a serem adsorvidas tem grande importância no processo de adsorção dos inibidores. No entanto, apenas com os valores de ΔG°_{ads} não é possível indicar uma ordem de eficiência do inibidor, mas é possível afirmar que estes inibidores podem estar adsorvidos fisicamente, pois os valores entre -5 e -35 kJ mol⁻¹ indicam uma fraca interação do inibidor com a superfície.

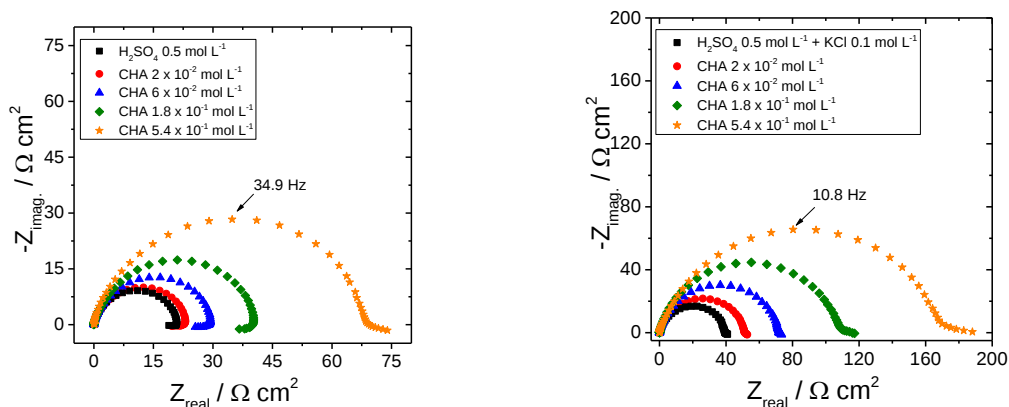
5.3.5. Efeito dos ânions na adsorção de aminas

A presença de haletos em meio ácido aumenta sinergicamente a eficácia de inibição de alguns compostos orgânicos. Sabe-se que os haletos são capazes de melhorar a adsorção dos cátions orgânicos por meio da formação de pontes intermediárias entre a superfície de metal carregado positivamente e o dipolo positivo do inibidor orgânico (ARAMAKI; HACKERMAN, 1969; BROLO; TEMPERINI; AGOSTINHO, 1998; LUO; GUAN; HAN, 1998). Foi estudada por espectroscopia de impedância eletroquímica, a adsorção da ciclohexilamina (CHA) em meio aquoso de H₂SO₄ na ausência e presença de cloretos.

A Fig. 15 mostra os diagramas de Nyquist do aço em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na presença e ausência de CHA e KCl 0,1 mol L⁻¹. Nota-se em todos os diagramas a presença de um arco capacitivo distorcido, atribuído a uma constante de tempo relacionado à resistência de transferência de carga e a capacitância da dupla

camada elétrica (BRUG et al., 1984). Os resultados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica foram ajustados com um circuito equivalente (Fig. 13).

Figura 15 – Diagramas de Nyquist do aço em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença e ausência de CHA e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.



A Tabela 6 mostra os parâmetros obtidos dos ajustes experimentais com os circuitos equivalentes. Observa-se que o valor de R_{tc} aumenta com a adição de cloretos na solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + CHA em diferentes concentrações. O valor do grau de heterogeneidade da superfície (n) entre 0,83 e 0,90 indica que o CPE tem um comportamento próximo de um capacitor e que o inibidor na presença ou ausência de cloretos praticamente não altera a heterogeneidade da superfície. A resistência da solução varia com a concentração de cloretos e CHA e, por isso, os diagramas de Nyquist foram plotados, subtraindo estes valores da impedância real total em altas frequências.

Tabela 6 – Parâmetros obtidos pelos ajustes dos dados experimentais do aço em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença e ausência de CHA e KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

	Conc. / CHA ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)	$R_{\text{Sol}} /$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	$Y_o /$ ($\text{S s}^n \text{ cm}^{-2}$)	N	$R_{\text{tc}} /$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	Efic. / (%)	
H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	0	8,1	$1,5 \times 10^{-4}$	0,90	21,1	---	
	20	8,5	$1,5 \times 10^{-4}$	0,88	23,3	9,3	
	60	8,7	$1,4 \times 10^{-4}$	0,88	28,4	25,8	
	180	10,9	$1,4 \times 10^{-4}$	0,87	40,1	47,3	
	540	25,1	$1,3 \times 10^{-4}$	0,87	71,8	70,6	
H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ +	0	7,3	$1,5 \times 10^{-4}$	0,88	39,9	---	47,1**
	20	7,4	$1,5 \times 10^{-4}$	0,87	51,4	22,4*	58,9**
	60	8,0	$1,3 \times 10^{-4}$	0,87	71,6	44,2*	70,5**
KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$	180	9,9	$1,4 \times 10^{-4}$	0,86	109,7	63,6*	80,7**
	540	20,8	$1,8 \times 10^{-4}$	0,83	167,9	76,2*	87,4**

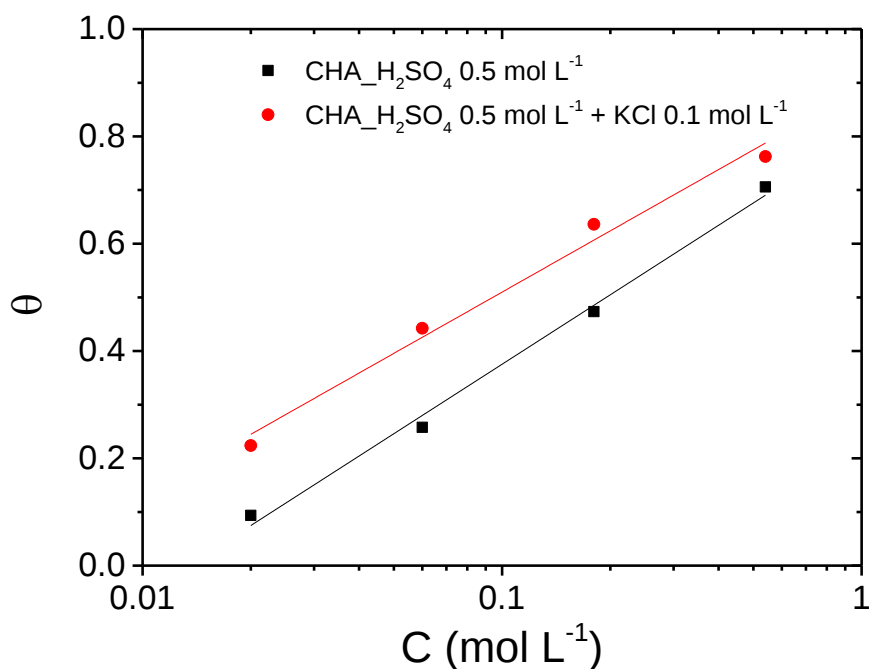
*Eficiência obtida em relação à solução sem inibidor de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ utilizada no cálculo de isotermas de adsorção.

**Eficiência obtida em relação à solução sem inibidor de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ utilizada no cálculo do efeito sinérgico.

Os resultados de adsorção de CHA em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença e ausência de cloretos foram analisados de duas maneiras: isotermas de adsorção da amina e o efeito sinérgico entre a amina e o cloreto.

As energias de adsorção foram obtidas a partir dos valores da Tabela 6 e o grau de cobertura (θ) obtido pela equação 24. No entanto, para os cálculos das isotermas de adsorção de CHA em meio de cloretos, o valor da cobertura θ foi calculado empregando a R_{tc} sem inibidor da solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ + KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Na Fig. 16, observa-se que variando as concentrações de CHA na presença de cloretos, o grau de cobertura θ é sempre maior, indicando que os cloretos favorecem o processo de adsorção da amina.

Figura 16 – Grau de cobertura em função da concentração de CHA em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença e ausência de KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$



Na Tabela 7, os parâmetros obtidos dos valores de θ em diferentes concentrações de CHA em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, contendo ou não KCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ foram correlacionados com as isotermas de adsorção de Langmuir, Temkin, Frumkin e Dhar-Flory-Huggins. Verifica-se que a isoterma de Frumkin não apresentou boa correlação com os dados experimentais, ao contrário das isotermas de Langmuir, Temkin e Dhar-Flory-Huggins, que se ajustaram aos dados experimentais.

Analisando a isoterma de Temkin, observa-se um aumento no valor de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$, com a adição de cloretos de $-20,6$ para $-23,3 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando que existe uma interação entre a amina CHA e o cloreto durante a adsorção na superfície. Além disso, pela isoterma de Temkin, o fator de heterogeneidade superficial, na presença de cloretos, aumentou de $-2,67$ para $-3,04$.

Tabela 7 – Parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção de CHA em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na presença e ausência de KCl 0,1 mol L^{-1} .

Isoterma	Parâmetros	H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}	H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} + KCl 0,1 mol L^{-1}
Langmuir	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ mol $^{-1}$)	-13,7	-14,2
	r^2	0,99	0,99
Temkin	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ mol $^{-1}$)	-20,6	-23,3
	a	-2,67	-3,04
	r^2	0,99	0,99
Frumkin	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ mol $^{-1}$)	-14,3	-17,7
	a	-0,14	-0,76
	r^2	0,57	0,84
Dhar-Flory-Huggins	$\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ (kJ mol $^{-1}$)	-14,7	-16,1
	x^*	3,1	3,1
	r^2	0,99	0,99

* o parâmetro x foi previamente calculado.

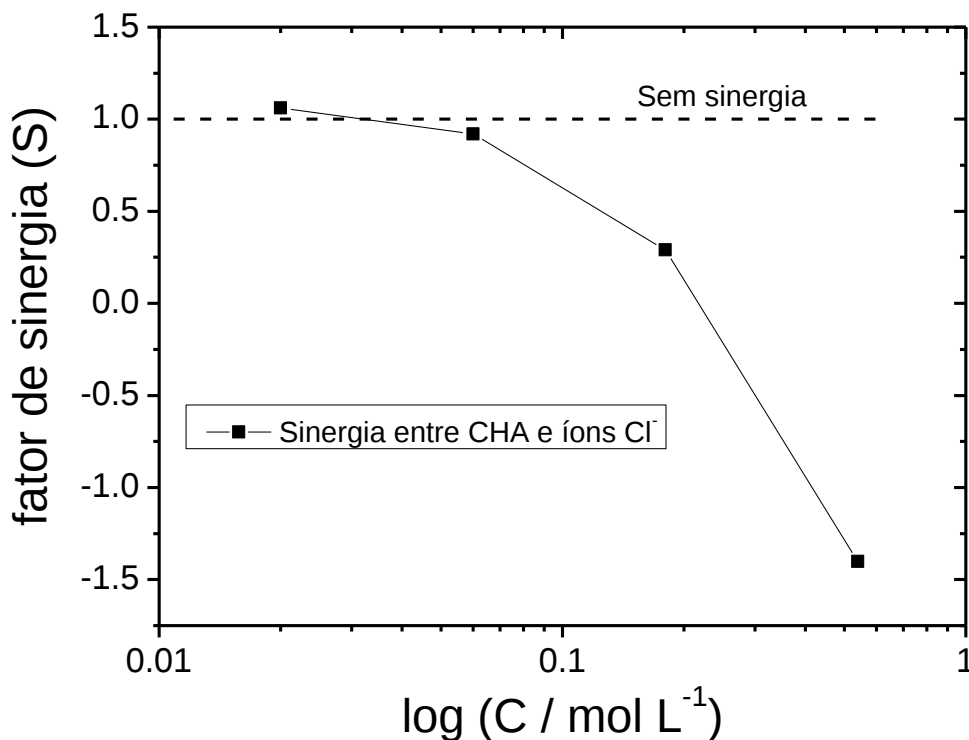
A interação entre a amina CHA e o cloreto no processo de adsorção pode ser considerado como um efeito sinérgico. O fator de sinergia S foi avaliado pela relação dada por (ARAMAKI; HACKERMAN, 1969):

$$S = \frac{1 - \theta_{i+A}}{1 - \theta_{i+A}^*} \quad (26)$$

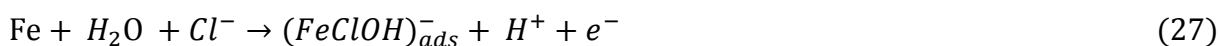
Onde $\theta_{i+A} = (\theta_i + \theta_A)$, θ_A é o grau de cobertura do cloreto (0,47), θ_i o grau de cobertura de CHA na solução sem cloretos e θ_{i+A}^* é o grau de cobertura obtido de CHA na solução contendo cloretos. O fator de sinergia mostra a existência do efeito sinérgico entre o inibidor e o ânion, onde $S \neq 1$, indica o efeito sinérgico entre os compostos existe.

A variação do fator de sinergia em função da concentração da amina (Fig. 17) mostra que em baixas concentrações entre 0,02 e 0,06 mol L^{-1} , a sinergia entre os compostos é pequeno, no entanto, se a concentração aumenta para 0,18 e 0,54 mol L^{-1} o efeito sinérgico torna-se evidente. Isto mostra que os cloretos influenciam no processo de adsorção das aminas.

Figura 17 – Variação do fator de sinergia em função da concentração de CHA.



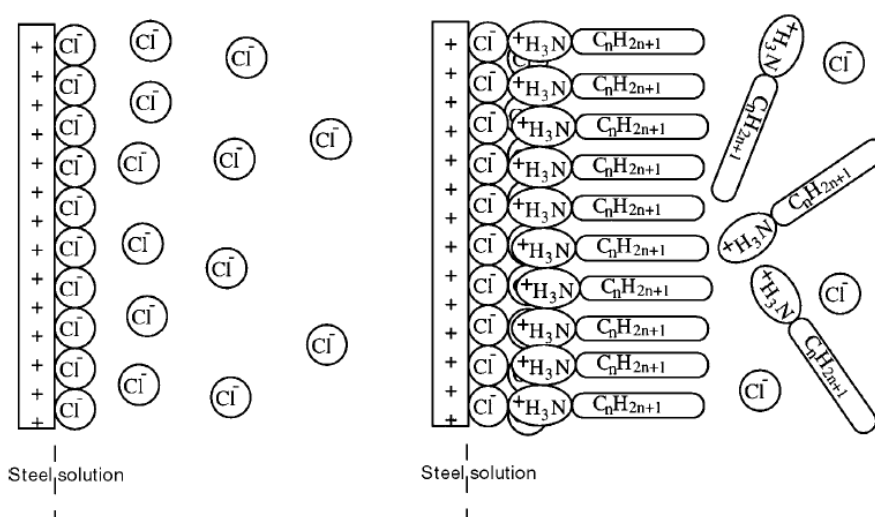
A adsorção de cloretos ocorre pela substituição de íons OH^- adsorvidos na superfície do metal, reduzindo assim o efeito catalítico dos íons OH^- (BALA, 1984; CHIN; NOBE, 1972):



Nesse mecanismo, com a adsorção dos cloretos, a superfície torna-se carregada negativamente. Em meio ácido, as aminas encontram-se protonadas com cargas positivas, que permite um aumento na interação da amina com a superfície. Luo, Guan e Han (1998) estudando a influência das aminas sobre o aço em soluções ácidas contendo cloretos, mostraram que a eficiência de inibição destas

aminas protonadas não é devido à adsorção do par de elétrons do nitrogênio, mas pelo ataque dos cloretos na superfície. Por consequência, a aproximação das aminas por interação eletrostática aumenta a concentração destas espécies até atingir o produto de solubilidade ocorrendo à precipitação do sal de cloridrato orgânico (cloreto de amina) na superfície do eletrodo. Na Fig. 18 observa-se o esquema de precipitação do íon cloreto de amina sobre a superfície do aço em soluções ácidas contendo íons cloretos.

Figura 18 – Esquema da precipitação do cloreto de amina sobre a superfície do aço em soluções ácidas contendo íons cloretos.

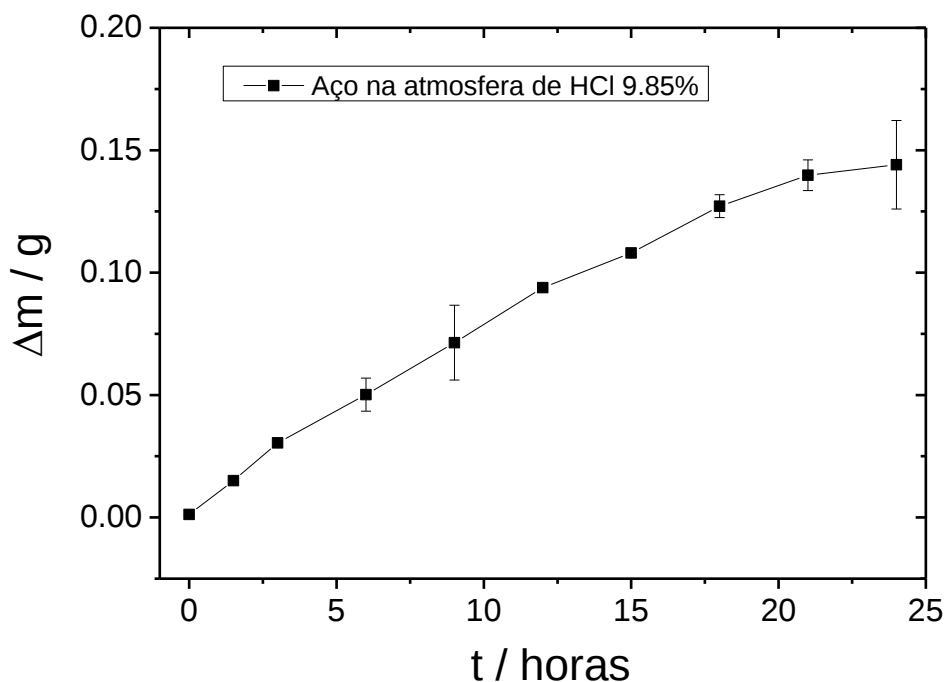


Fonte: (LUO; GUAN; HAN, 1998).

5.3.6. Ensaio de perda de massa na fase vapor.

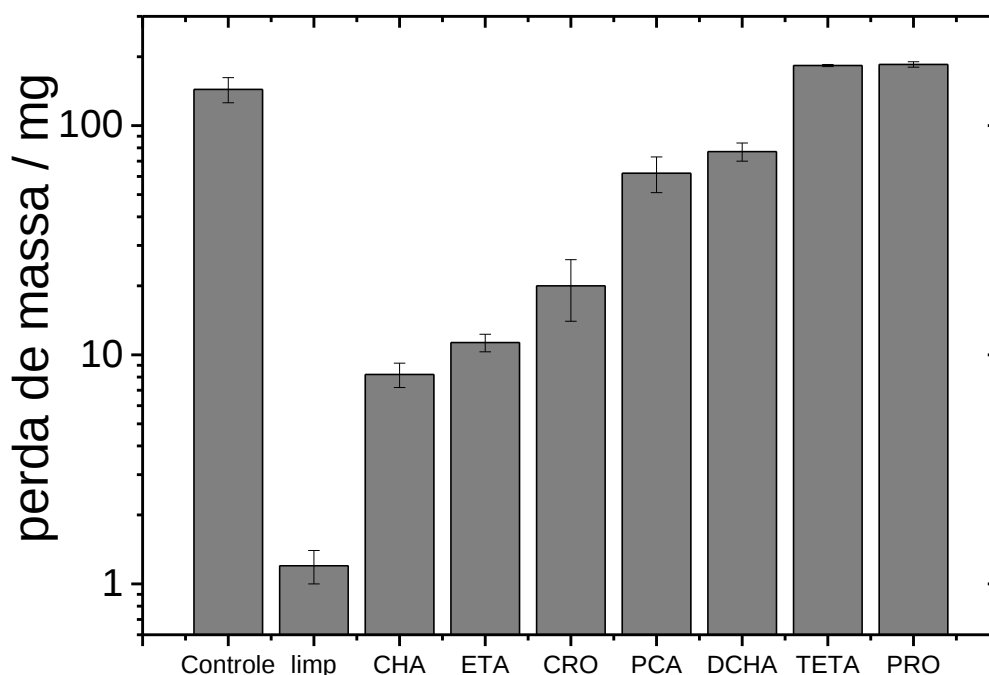
A Fig. 19 mostra a variação da perda de massa do aço com o tempo de exposição à atmosfera aquosa de vapor de HCl. Nessa atmosfera, a pressão de vapor de HCl encontra-se entre $3,5 \times 10^{-3}$ e $8,9 \times 10^{-3}$ mmHg (FRITZ; FUGET, 1956). Nesta figura observa-se que a perda de massa não varia muito após 20 horas de exposição. Portanto, os valores de perda de massa contendo os VCIs foram obtidos após um tempo de exposição de 24 horas na atmosfera úmida de HCl.

Figura 19 – Perda de massa do aço em função do tempo de exposição à atmosfera úmida de HCl.



A Fig. 20 mostra a perda de massa do aço exposto ao vapor com inibidores e atmosfera úmida de HCl. Observa-se que a ciclohexilamina (CHA) apresentou a menor variação na perda de massa (8,2 mg), seguido de etanolamina (ETA), ácido crotonico (CRO), p-cloroanilina (PCA) e dicitclohexilamina (DCHA). Os compostos trietanolamina (TEA) e 1-propanol (PRO) não apresentaram nenhum efeito protetivo. A remoção dos óxidos durante o procedimento de limpeza em solução aquosa de HCl 18,5% + hexametilenotetramina (HMTA) 3,5 g L⁻¹ (AMERICAN..., 1999) não tem grande influência nas medidas de perda de massa, já que o desvio medido foi pequeno ($1,2 \pm 0,2$ mg).

Figura 20 – Perda de massa do aço exposto ($\approx 35 \text{ cm}^2$) ao vapor com inibidores e atmosfera úmida de HCl após 24 horas.



A comparação entre as medidas de perda de massa das amostras de aço na fase vapor não concordam com as medidas eletroquímicas, onde as amostras são imersas em solução de HCl contendo os mesmos inibidores dissolvidos. Os resultados de perda de massa na fase vapor indicam que o inibidor mais eficiente é a CHA, enquanto que em solução, o inibidor com maior eficiência foi a DCHA. Esta diferença pode ser explicada pela pressão de vapor dos compostos, a CHA apresenta uma pressão de vapor de 10,1 mmHg enquanto que a DCHA é de 0,034 mmHg. Esta diferença na pressão de vapor permite que a CHA possa atingir mais rapidamente a superfície do metal do que a DCHA. Estes resultados foram analisados pelo método de regressão linear múltipla com a intenção de verificar os parâmetros mais efetivos no processo de proteção contra a corrosão dos VCIs

5.3.7. Correlação entre estrutura, propriedades e atividade dos VCIs (QSAR)

A perda de massa obtidos dos testes na fase vapor dos inibidores foi correlacionada com os seus respectivos parâmetros quânticos e propriedades físico-químicas. Com isso foi possível obter uma correlação matemática entre as perdas de massa de cada inibidor com a diferença de energias dos orbitais de fronteira (ΔE_{L-H})

(BENTISS et al., 2003), propriedades físico-químicas como pKa, solubilidade (**Sol.**) e pressão de vapor (**PV**) (ROYAL..., 2016). A Tabela 8 mostra os dados de perda de massa, pKa, solubilidade, pressão de vapor e ΔE_{L-H} .

Tabela 8 – Dados utilizados no ajuste do modelo de regressão linear múltipla.

VCI	log (Δm / mg)	pKa	log (sol. / mol L ⁻¹)	log (PV / mmHg)	ΔE_{L-H} (eV)
ETA	1,05	9,50	1,21	-0,39	8,01
TEA	2,26	8,44	0,83	-5,44	7,58
CHA	0,91	10,45	1,00	1,00	8,29
DCHA	1,89	11,12	-3,24	-1,47	7,40
CRO	1,32	4,90	0,00	-0,49	6,00
PCA	1,79	4,15	-1,51	-1,57	5,25
PRO	2,27	7,56*	1,22	1,32	9,34

*Valor de pH medido para a solução de 1-propanol 2×10^{-3} mol L⁻¹.

Desta forma, obteve-se a correlação entre os dados experimentais e as propriedades dos inibidores aplicando o modelo de regressão linear múltipla (BENTISS et al., 2003; OUTIRITE et al., 2010) seguindo a equação:

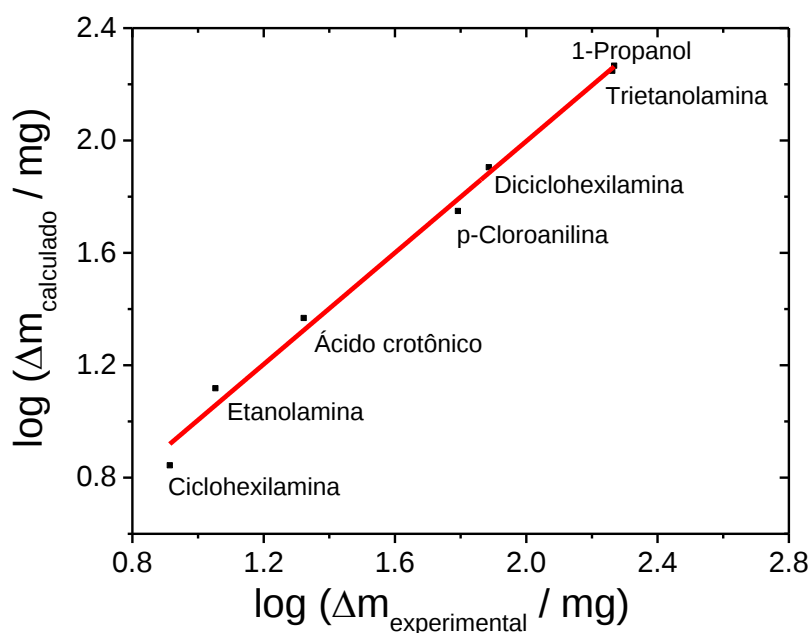
$$\log \Delta m = \sum_i (A\text{Par}_1 + B\text{Par}_2 + \dots + C\text{P}_n) \quad (30)$$

Onde $\log \Delta m$ é o logaritmo da perda de massa, A, B e C são coeficientes da regressão linear obtidas dos parâmetros físico-químicos (*Par*).

A Fig. 21 mostra a correlação entre valores de $\log \Delta m$ experimental e calculado para os inibidores pelo modelo de regressão linear. A equação 31 correlaciona os dados experimentais com as propriedades físico-químicas. Os valores dos coeficientes do pKa, log (**Sol.**) e log (**PV**) são negativos, indicando que quanto mais positivo forem estes parâmetros menor será a perda de massa e, consequentemente, maior a eficiência do inibidor. O elevado valor de pKa pode indicar um efeito de passivação do aço pelo aumento do pH local, pois o aço pode ser passivado em $\text{pH} > 11$ (MROWCZYNSKI; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1979). Quando existe alta umidade relativa no recipiente onde está armazenado o aço, uma fina camada de eletrólito é formada na superfície (CHEN et al., 2012) e, com isso,

um inibidor com alta solubilidade apresenta-se em alta concentração nessa fina camada de eletrólito, contribuindo para uma melhor eficiência de inibição. A elevada pressão de vapor do inibidor permite a sua atuação em todo o momento, justificando a pequena perda de massa obtida com a CHA, pois este composto apresenta elevado valor de pKa, solubilidade e pressão de vapor. Enquanto que a DCHA, mesmo tendo elevado pKa não é eficiente, devido a sua baixa solubilidade e pressão de vapor.

Figura 21 – Correlação entre valores de $\log \Delta m$ experimental e calculado para os inibidores pelo modelo de regressão linear.



$$\begin{aligned} \log \Delta m = & -0,28 (\pm 0,09) \text{ pKa} - 0,33 (\pm 0,12) \log \text{Sol.} - 0,20 (\pm 0,07) \log \text{PV} \\ & + 0,72 (\pm 0,22) \Delta E_{\text{L-H}} - 1,68 (\pm 1,15) \end{aligned} \quad (31)$$

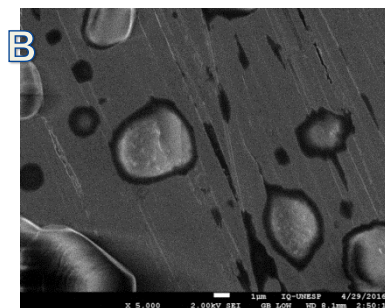
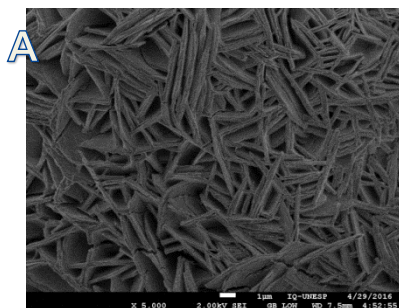
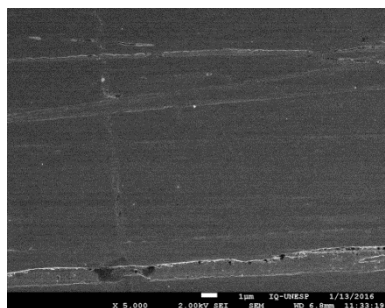
$N = 7; r^2 = 0,9920$

O coeficiente positivo do $\Delta E_{\text{L-H}}$ indica que quanto menor for esta energia maior será a tendência de inibição, este argumento está de acordo com a literatura (GECE, 2008). Este parâmetro explica como o ácido crotônico, que mesmo apresentando baixo pKa, mostrou uma perda de massa relativamente pequena. Pois o par de elétrons π presentes na ligação $\text{C}=\text{C}$ do ácido crotônico faz com que este composto tenha um baixo $\Delta E_{\text{L-H}}$ e, com isso, consiga ser adsorvido no metal, protegendo-o contra a corrosão.

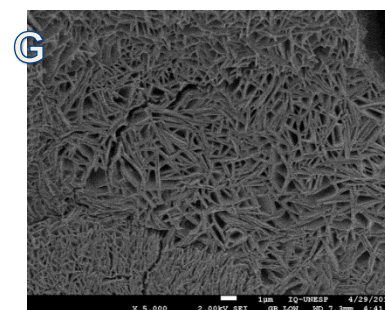
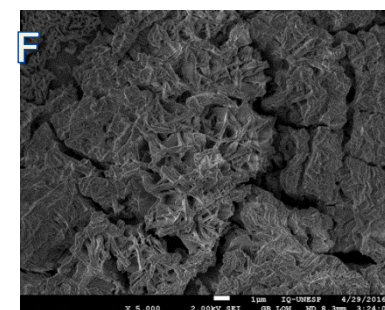
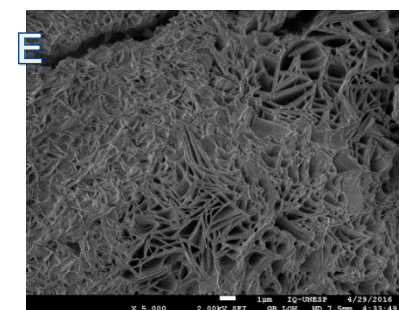
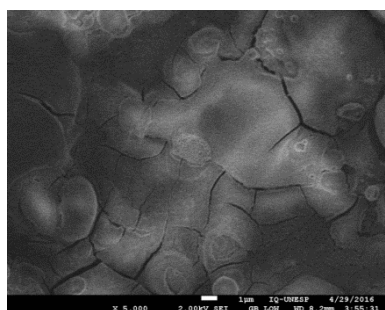
5.3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e EDS

A Fig. 22 mostram as imagens obtidas por SEM enquanto a Fig. 23 mostra os EDS (*Electron Dispersive Spectroscopy*) das superfícies do aço após os testes de câmara úmida durante 1 dia na presença e ausência dos VCI. Observa-se nas micrografias que os produtos de corrosão do aço desprotegido apresentam uma estrutura semelhantes a lâminas finas típico da lepidocrocita (γ -FeOOH) (ANTUNES et al., 2014; MORCILLO et al., 2011). O EDS indica que o cloreto está presente nos produtos de corrosão quando o aço está desprotegido. Nos compostos que não foram eficientes na proteção do aço como PCA, DCHA, TEA e PRO, também se observa nas micrografias, estruturas de lâminas finas. Na presença de CHA, parte da superfície não foi atacada, mas com alguns produtos de corrosão. O EDS mostra que estes produtos podem ser de algum composto orgânico devido a detecção da presença de carbono. Na atmosfera de ETA, parte da superfície também permaneceu intacta, no entanto, o EDS mostra que os produtos de corrosão não contem matéria orgânica, sugerindo que a eficiência de ETA é causada pela reação com o HCl na atmosfera, formando um sal solúvel. A micrografia do aço após exposição à atmosfera de ácido crotonico mostra a formação de um filme mais compacto em relação ao aço desprotegido. Este filme compacto pode ser a formação de um crotonato de ferro na superfície (REINHARD; RADTKE; RAMMELT, 1992), pois o EDS indica a presença de carbonos neste filme formado.

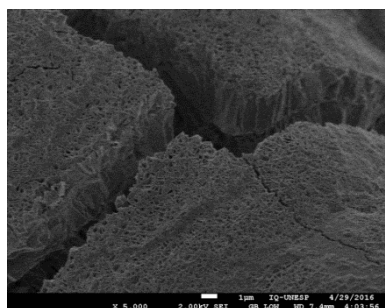
Figura 22 – Imagens obtidas por SEM das superfícies do aço após os testes de câmara úmida durante 1 dia na presença e ausência dos VCI. A) antes do experimento; B) ausência de VCI; presença de C) CHA; D) ETA; E) CRO; F) DCHA; G) PCA; H) TEA e I) PRO.



D

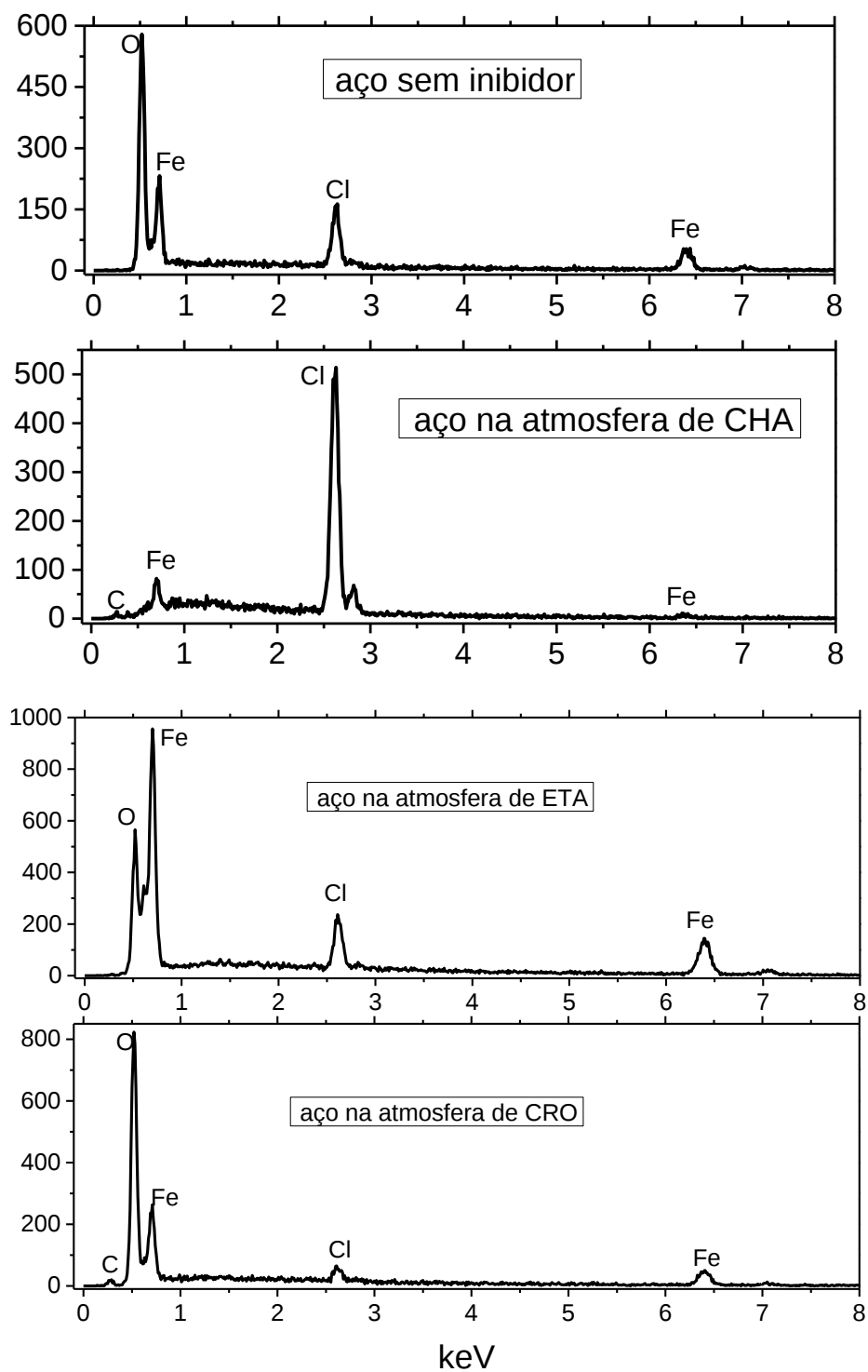


H



I

Figura 23 – EDS das superfícies do aço após os testes de câmara úmida durante 1 dia na presença e ausência dos VCI.



5.4. Conclusões da atuação do VCI em meio aquoso contendo HCl

Os inibidores voláteis de corrosão foram avaliados por métodos eletroquímicos, teste de câmara úmida, ambos num ambiente ácido, cálculos de química quântica (DFT) e caracterização da superfície por SEM, EDS e espectroscopia Raman. Os resultados obtidos conduzem as seguintes conclusões:

Os parâmetros quânticos calculados dos inibidores (E_{LUMO} e E_{HOMO}) indicam que o processo de proteção ou adsorção é dado por uma transferência de elétrons dos VCI para o metal. Além disso, o menor ΔE_{L-H} indica que o PCA deveria apresentar melhor desempenho de adsorção ou inibição.

As curvas de polarização do aço na solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ mostraram que os inibidores de corrosão podem ser do tipo misto (PCA), do tipo catódico (TEA, ETA e CHA) que diminui as reações de redução de hidrogénio e do tipo anódico (DCHA, CRO e PRO) onde a dissolução de metal é bloqueada. Os espectros de impedância mostram que a eficácia de inibição à corrosão aumentou com a concentração de inibidor. A DCHA apresentou a maior eficiência de inibição para o aço na solução de HCl 0,1 mol L⁻¹.

A adsorção dos inibidores de corrosão na superfície do aço na solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ segue o modelo de Langmuir, Temkin e Dhar-Flory-Huggins. No entanto, as isotermas de adsorção indicam que o fator de heterogeneidade e o tamanho das moléculas a serem adsorvidas tem grande importância no processo de adsorção dos inibidores. Os valores entre -5 e -35 kJ mol⁻¹ indicam uma fraca interação do inibidor com a superfície, sugerindo que inibidores podem estar adsorvidos por uma interação física (fisissorção).

A presença de cloretos na adsorção da amina (CHA) causa uma variação na ΔG°_{ads} , indicando que existe uma interação entre a amina CHA e o cloreto no processo de adsorção. Esta interação pode ser dada por uma atração eletrostática entre a amina protonada e os cloretos.

O ensaio de perda de massa obtido para o aço exposto na atmosfera contendo inibidor e HCl mostra que o inibidor mais eficiente é a CHA. No entanto, estes resultados não concordam com os resultados obtidos com a amostra imersa em solução de HCl contendo os inibidores dissolvidos. Neste caso, o inibidor mais eficiente é a DCHA. Portanto, os testes realizados com inibidores dissolvidos em solução não são confiáveis para obter dados de eficiência de inibição para os VCIs.

A correlação entre estrutura, propriedades e atividade dos VCIs (QSAR) foi obtida pelo método de regressão linear múltipla. De acordo este modelo, é possível associar a perda de massa de um inibidor com as propriedades como a diferença de energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO), pKa, solubilidade (**Sol.**) e a pressão de vapor (**PV**). O modelo mostra que quanto menor o ΔE_{L-H} e maior o pKa, a solubilidade e a pressão de vapor de um inibidor, deve diminuir a perda de massa do aço exposto a atmosfera ácida, ou seja, maior será sua eficiência de inibição.

As imagens obtidas por SEM mostram que apenas os inibidores CHA, CRO, e ETA impediram o crescimento do produto de corrosão (lepidocrocita). Além disso, o EDS indica que os produtos de corrosão na presença de CHA e CRO podem ser resultado da formação de composto contendo o inibidor, ferro e cloreto.

6. ATUAÇÃO DO VCI EM MEIO AQUOSO CONTENDO NaCl

6.1. Introdução

Os testes de câmara úmida conhecidos para avaliação de VCI fornecem as eficiências de inibição a partir da perda de massa da amostra (SKINNER, 1993; WAN et al., 2005). Nestes testes a amostra é condicionada num ambiente com alta umidade relativa e na presença do VCI. Estudos mais recentes realizaram os testes de câmara úmida adicionando uma quantidade de NaCl na superfície do metal e quando os valores desejados de temperatura e umidade relativa eram atingidos, uma camada fina de eletrólito (ATEL) era formado por toda a superfície para que a corrosão fosse acelerada (CHEN; CHEN; GUO, 2014; CHEN et al., 2012). Geralmente, os testes de câmara úmida são mais demorados que os eletroquímicos, porém apresentam a vantagem de reproduzir melhor as condições reais de armazenamento e transportes. Por este motivo, neste capítulo, optou-se por comparar os testes de câmara úmida feitos com a deliquescência de NaCl e os testes eletroquímicos com uma solução de NaCl contendo o VCI dissolvido, pois em ambos os testes são feitos em condições com o mesmo eletrólito e o pH é resultante do VCI dissolvido.

Na literatura, poucos trabalhos procuram entender as misturas de VCI quanto à cinética em sua composição na fase vapor (FOCKE; NHLAPO; VUORINEN, 2013; NHLAPO; FOCKE; VUORINEN, 2012). Esses estudos foram feitos utilizando a técnica TGA-FTIR (thermogravimetric analysis e Fourier transform infrared spectroscopy) e estudaram misturas de aminas e ácidos carboxílicos nas proporções 1:1 e 1:3. Os resultados mostraram que para as misturas 1:1 revelaram-se eficazes como VCI para aço no teste Skinner e para as misturas 1:3 foram significativamente pior quando comparadas às das misturas equimolares. Em tempos iniciais, a composição do vapor é enriquecida em amina, no entanto a fração da amina no vapor diminui com o aumento da proporção do ácido de 1:1 para 1:3. Assim, esses estudos concluíram que a eficiência dos sais de VCI em longo prazo pode não concordar com os resultados obtidos por testes de desempenho de inibidores de curto prazo (FOCKE; NHLAPO; VUORINEN, 2013).

O conhecimento da composição dos gases na fase vapor é importante para compreender as reações envolvidas na superfície do metal e entender os resultados obtidos nos testes de eficiência de inibição dos VCI. Além disso, a quantidade de

vapor de inibidor está relacionada com o dispositivo que é usado, como sachês e saco plástico impregnado com VCI, ou seja, a área exposta do VCI tem uma influência direta na taxa de difusão do gás (PITOMBO; CARDOSO, 1990). No entanto, os diferentes dispositivos e suas influências não são explorados nos testes de câmara úmida encontrados na literatura (ESTEVÃO; NASCIMENTO, 2001; SKINNER, 1993; WAN et al., 2005).

Neste capítulo propõe-se estudar sais de VCI de caprilatos e crotonatos com ciclohexilamina e dicitclohexilamina, com a finalidade de entender a cinética de saturação destes compostos no ambiente de armazenamento a 25°C, onde as amostras de VCI armazenadas em diferentes dispositivos serão coletadas pela técnica Gas diffusion micro-extraction (GDME) (PACHECO et al., 2010) e analisadas por HPLC-UV para a quantificação individual de cada VCI que compõem a mistura na fase vapor (VALENTE et al., 2012). Além disso, investigou-se a influência da composição do vapor de VCI na superfície do metal (Espectroscopia Raman) e avaliou-se sua eficiência contra a corrosão pelo método de perda de massa após o experimento de câmara úmida e o teste eletroquímico convencional (EIS).

6.2. Materiais e métodos

6.2.1. Reagentes e amostras

Os compostos inibidores voláteis de corrosão: ácido crotônico (CRO), ácido caprílico (CAP), ciclohexilamina (CHA) e dicitclohexilamina (DCHA), e o derivatizante fenil isotiocianato (PITC) foram adquiridos com grau analítico Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). Os sais de crotonato de ciclohexilamina (CHA-CRO), crotonato de dicitclohexilamina (DCHA-CRO), caprilato de ciclohexilamina (CHA-CAP) e caprilato de dicitclohexilamina (DCHA-CAP) foram sintetizados pela dissolução das aminas CHA ou DCHA em metanol com CRO ou CAP numa proporção equimolar, seguido por secagem a 25°C. As soluções padrão de CHA e CRO (1.0 g L^{-1}) e de DCHA e CAP (0.5 g L^{-1}) foram preparadas em solução tampão fosfato, pH 7.2 ($10 \text{ mmol L}^{-1} \text{ Na}_3\text{PO}_4 + 20 \text{ mmol L}^{-1} \text{ NaH}_2\text{PO}_4$). A diluição das aminas e dos ácidos foram feitas utilizando a solução tampão fosfato pH 7.2. A solução de PITC (0.5% v/v) foi preparada pela diluição do reagente em acetonitrila.

Utilizou-se água de alta pureza (resistividade não inferior a $18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) de um sistema de purificação de água Millipore Simplicity 185 (Millipore Iberian, Madrid,

Espanha) para todas as análises químicas e lavagem de vidros. A acetonitrila de grau HPLC foi adquirida junto à Fisher.

6.2.2. Extração do VCI e procedimento de derivatização

A extração do VCI foi realizada pelo método Gas diffusion micro-extraction (GDME) como previamente descrito por Pacheco et al. com algumas modificações (PACHECO et al., 2010). O procedimento está resumido na Fig. 24 para os testes com dispositivos (frascos) com abertura de 23 ou 6 mm, na Fig. 25 para os testes com 2 dispositivos no mesmo ambiente. Colocou-se 500 mg de amostra num dispositivo dentro da câmara de extração termostática a 25°C e colocou-se 500 µL de solução tampão fosfato pH 7.2 (aceitadora) no interior do dispositivo GDME, que já estava imerso no interior da câmara. As membranas comerciais de politetrafluoretileno (PTFE) de 10 mm de diâmetro utilizadas no dispositivo (Mitex™, tamanho de poro de 5,0 µm da Millipore).

No final da extração, 250 µL foram coletados da solução aceitadora e transferidos para um frasco de 2 mL para a etapa de derivatização (VALENTE et al., 2012). Em seguida, foram adicionados 250 µL da solução tampão fosfato pH 7.2, 200 µL de Na₃PO₄ (0,1 mol L⁻¹) e 800 µL da solução PITC (0,5% v/v). Após 10 minutos em temperatura ambiente, 200 µL de HCl (0,1 mol L⁻¹) foram adicionados para parar a reação antes da análise cromatográfica. Em amostras contendo o ácido caprílico não foi necessário realizar a etapa de derivatização, pois este ácido foi quantificado num comprimento de onda de 210 nm, diferente das amins e ácido crotônico (240 nm).

Figura 24 – Arranjo experimental do método de extração GDME para frascos com abertura de 23 ou 6 mm de diâmetro e sequência de derivatização.

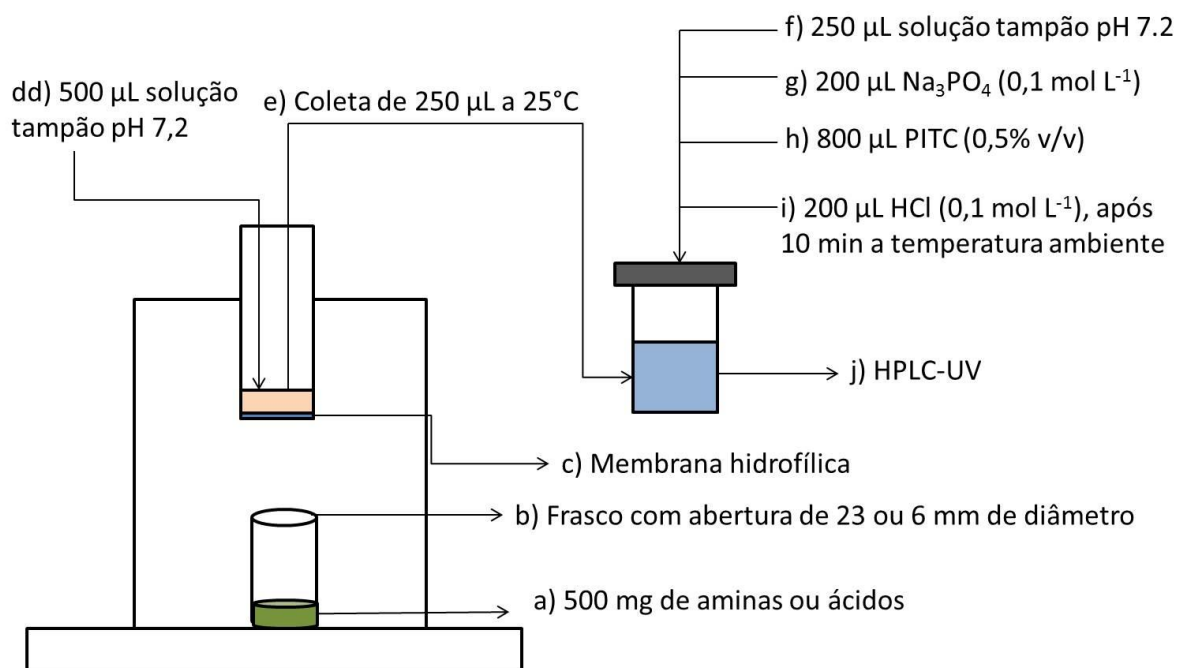
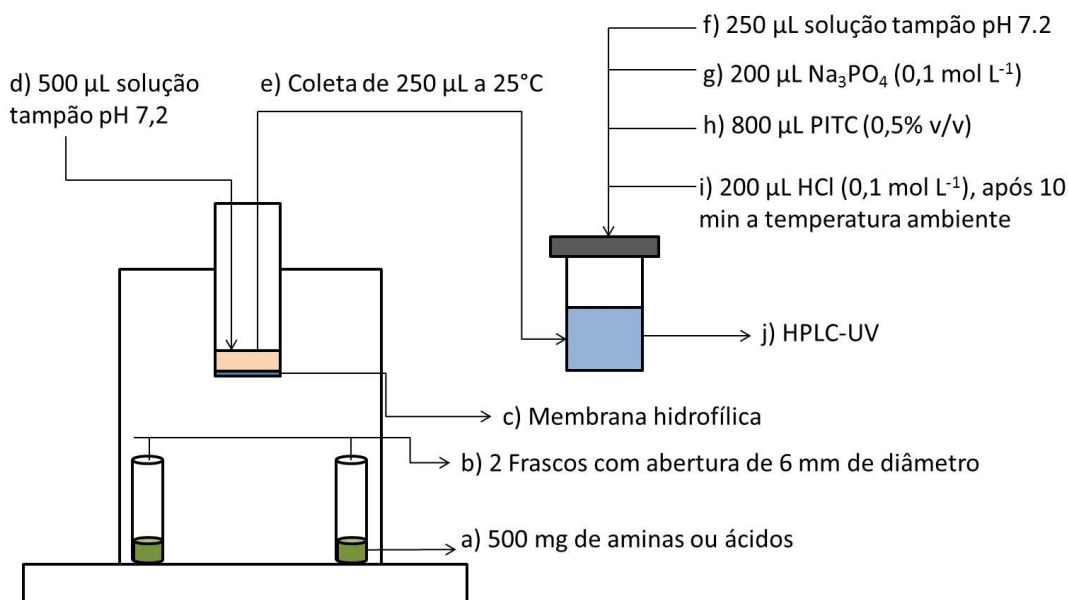


Figura 25 – Arranjo experimental do método de extração GDME contendo 2 frascos com abertura de 6 mm de diâmetro e sequência de derivatização.



6.2.3. Análise no HPLC-UV

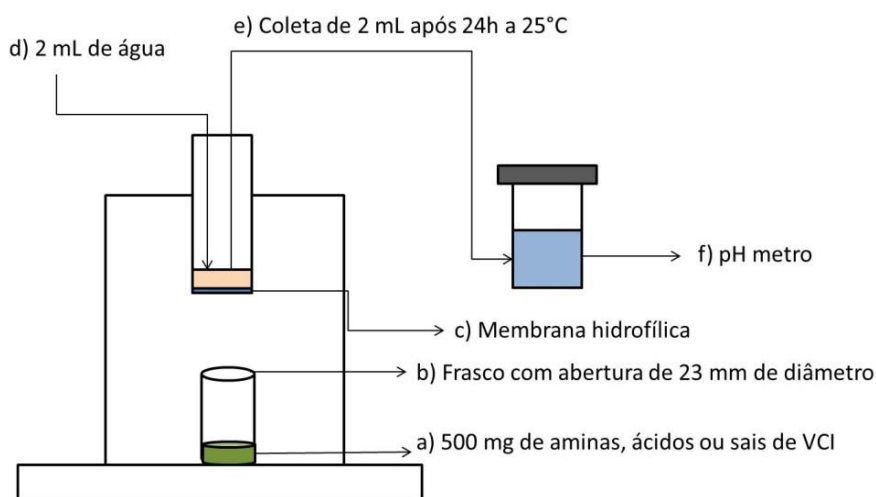
Utilizou-se um sistema HPLC Perkin-Elmer S200 com um detector UV S200 (San Jose, EUA), com uma coluna Gemini 3u C18 110A (150 x 4.60 mm, 5 µm de partícula) para análise cromatográfica. Todas as separações cromatográficas foram

feitas à temperatura ambiente. A análise cromatográfica dos extratos foi realizada de acordo com Valente et al. (2012) com algumas modificações para obter uma melhor resolução dos picos. Foi usado um fluxo de 0.45 mL min^{-1} e o volume injetado foi de $20 \mu\text{L}$. A detecção UV foi realizada em 240 nm (VALENTE et al., 2012), exceto para o ácido caprílico que foi detectado em 210 nm (HERRERA et al., 2009). O HPLC foi operado num sistema binário consistindo de acetonitrila e água com 0,1% v/v de ácido fórmico. O sistema foi controlado com acetonitrila a 55% durante 8 min, aumentado linearmente para 80% de acetonitrila em 7 min, permanecendo por 5 minutos com 80% de acetonitrila, voltando linearmente às condições iniciais em 5 minutos e mantidas por mais 5 minutos. Todos os experimentos foram realizados em duplicata.

6.2.4. Análise do pH da solução extratora

Para estimar o pH de um meio aquoso exposto em atmosfera de VCI, foi realizada uma extração pelo método GDME. O procedimento está resumido na Fig. 26. Colocaram-se 500 mg de amostra numa câmara de extração termostática a 25°C e colocaram-se 2 mL de água no interior do dispositivo GDME que já estava imerso no interior da câmara. Após 24 horas, os 2 mL foram coletados e transferidos para um béquer para a medida do pH. O pH medido (pH_{GDME}) pode ser usado como uma estimativa do pH da camada fina de eletrólito adsorvido (pH_{ATEL}) na superfície metálica, ou seja, admite-se que $\text{pH}_{\text{GDME}} \approx \text{pH}_{\text{ATEL}}$.

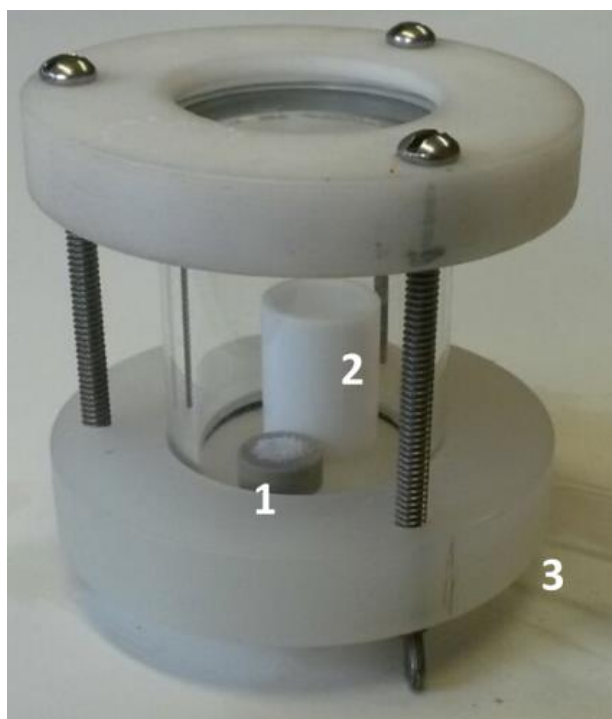
Figura 26 – Arranjo experimental do método de extração GDME para estimativa do pH da camada fina de eletrólito (pH_{GDME}).



6.2.5. Determinação da perda de massa por espectrofotometria UV/Vis

Os discos de aço (C: 0,04, Mn: 0,31, S: 0,017, Cr: 0,0004 m/m%), embutidos no plástico PEEK, com área exposta de 0.95 cm^2 , foram polidos com lixa de granulometria 1200, seguido de limpeza com isopropanol em ultrassom por 5 minutos. Após o polimento foram colocados 20 mg de NaCl na superfície do aço e exposto por 24 horas numa atmosfera contendo o VCI, como no arranjo experimental da Fig. 27. Após o tempo de saturação foram adicionados 2 mL de água para aumentar a umidade relativa no interior do recipiente e, com isso, ocorrer a deliquescência do sal de NaCl para acelerar a corrosão do aço.

Figura 27 – Arranjo experimental que mostra o aço exposto à atmosfera contendo VCI antes do início da deliquescência do sal de NaCl. 1) aço embutido no PEEK com NaCl na superfície; 2) frasco contendo 500 mg de VCI; 3) entrada para injeção de água no sistema.



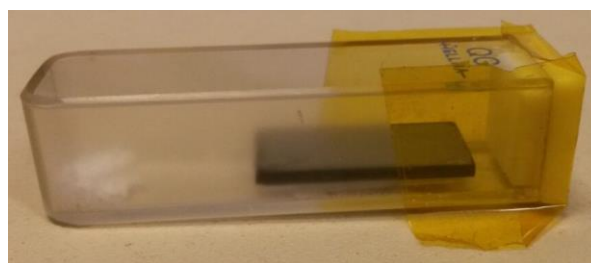
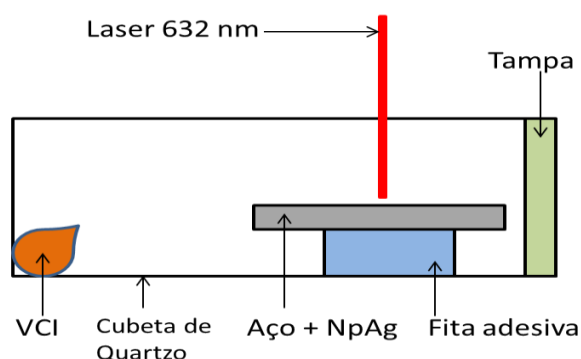
Após 24 horas do início da deliquescência, foi feito o procedimento de perda de massa das amostras de aço. Para a remoção dos óxidos da superfície, o aço foi imerso, durante 1 minuto, em 1 mL da solução aquosa de HCl 18,5% (m/m) contendo hexametilenotetramina (HMTA) $3,5 \text{ g L}^{-1}$ (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1999) para evitar a dissolução do substrato de aço durante ataque ácido. Após a dissolução dos óxidos de ferro, a solução foi

transferida para um balão volumétrico de 25 mL, seguida da adição de 10 μL de H_2O_2 para oxidar os íons Fe^{2+} a Fe^{3+} e 2 mL de NH_4SCN (tiocianato de amônio) como agente cromóforo. O produto dessa reação mostra uma absorbância máxima na região do visível em 465 nm. A solução padrão de Fe foi preparada com sulfato ferroso amoniacal $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Na determinação da curva de calibração da solução padrão, cada alíquota foi dissolvida em 2 mL da solução aquosa de HCl 18,5% contendo hexametilenotetramina $3,5 \text{ g L}^{-1}$, seguido da adição de 10 μL de H_2O_2 e 2 mL de NH_4SCN . As medidas por espectrofotometria foram realizadas num espectrofotômetro UV-Vis (U-2000, Hitachi, Tokyo, Japan), utilizando cubetas com um caminho ótico de 10,0 mm.

6.2.6. Espectroscopia Raman

A análise *in situ* dos VCI na superfície do aço foi precedida do acondicionamento do aço num ambiente contendo o vapor de VCI (TORMOEN et al., 2006) durante 24 horas. Para isto, foi empregada uma célula de quartzo (Fig. 28) contendo a amostra em contato com vapor de VCI, que permitiu a obtenção dos espectros Raman.

Figura 28 – Esquema da câmara de exposição usada para coletar os espectros Raman *in situ* (efeito SERS).



Para as medidas dos espectros por efeito SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy), as placas de aço foram polidas com lixa de granulometria 1200, seguido de limpeza com isopropanol em ultrassom por 5 minutos e imersas numa solução de AgNO_3 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ + HNO_3 $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ por 10 minutos, para gerar uma película de nanopartículas de Ag (NpAg) (GUI; DEVINE, 1991a). Em

seguida, o aço foi lavado com água, imerso na solução de HCl 0,1 mol L⁻¹ por mais 10 minutos e novamente lavado com água e seco.

Os espectros de Raman foram medidos num micro-Raman Horiba Jobin Yvon modelo LabRAM HR 800, operando com um laser de He-Ne em 632,81 nm, equipado com câmera CCD modelo DU420A-OE-325 do mesmo fabricante. A grade de difração utilizada foi de 600 linhas/mm. A relação sinal/ruído foi otimizada fazendo-se 2 varreduras com tempo de aquisição de 30 segundos.

6.2.7. Espectroscopia de impedância eletroquímica - EIS

As placas de aço (C: 0,04, Mn: 0,31, S: 0,017, Cr: 0,0004 wt%) foram polidas com lixa de granulometria 1200, seguido de limpeza com isopropanol em ultrassom por 5 minutos. Logo em seguida foram realizados os ensaios eletroquímicos numa célula de vidro borossilicato tendo como eletrodo auxiliar uma espiral de platina soldada em vidro e eletrodo de referência de Ag|AgCl|KCl_{sat}. Todos os potenciais do eletrodo de trabalho foram referidos ao eletrodo de Ag|AgCl|KCl_{sat}. A solução de estudo foi composta por 5 mM de inibidor e 2 M de NaCl. Após 2 horas da imersão do aço na solução de estudo, procedeu-se a medida de impedância eletroquímica aplicando o potencial de circuito aberto e sinal senoidal de 10 mV (rms) no intervalo de frequência de 10 kHz a 100 mHz, com aquisição de 10 pontos por década de frequência.

6.3. Resultados e discussão

6.3.1. Curvas de calibração dos compostos VCI no HPLC-UV

A Fig. 29 mostra os cromatogramas de separação dos compostos CRO, CHA e DCHA, enquanto na Fig. 30, para o composto CAP. A linearidade do método foi avaliada pela construção das curvas analíticas, com a área do pico de cada padrão em função da sua concentração do inibidor. A Fig. 31 mostra a curva de calibração da solução padrão dos compostos CHA, DCHA, CRO e CAP. Os parâmetros de linearidade das curvas de calibração e o tempo de retenção para cada composto são mostrados na Tabela 9. Os coeficientes de correlação (r^2) acima de 0,95 indicam uma linearidade adequada das curvas analíticas.

Figura 29 – Cromatogramas da solução padrão de CRO, CHA e DCHA obtidos com o detector de 240 nm.

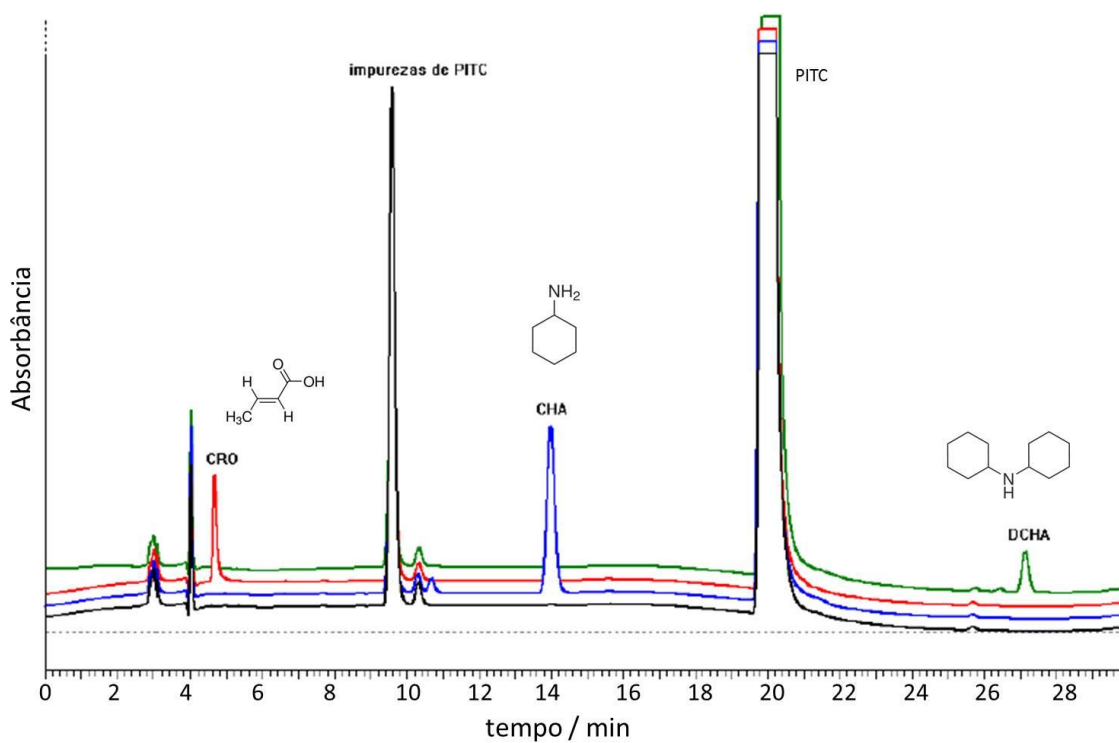


Figura 30 – Cromatograma da solução padrão de CAP obtidos com o detector de 210 nm.

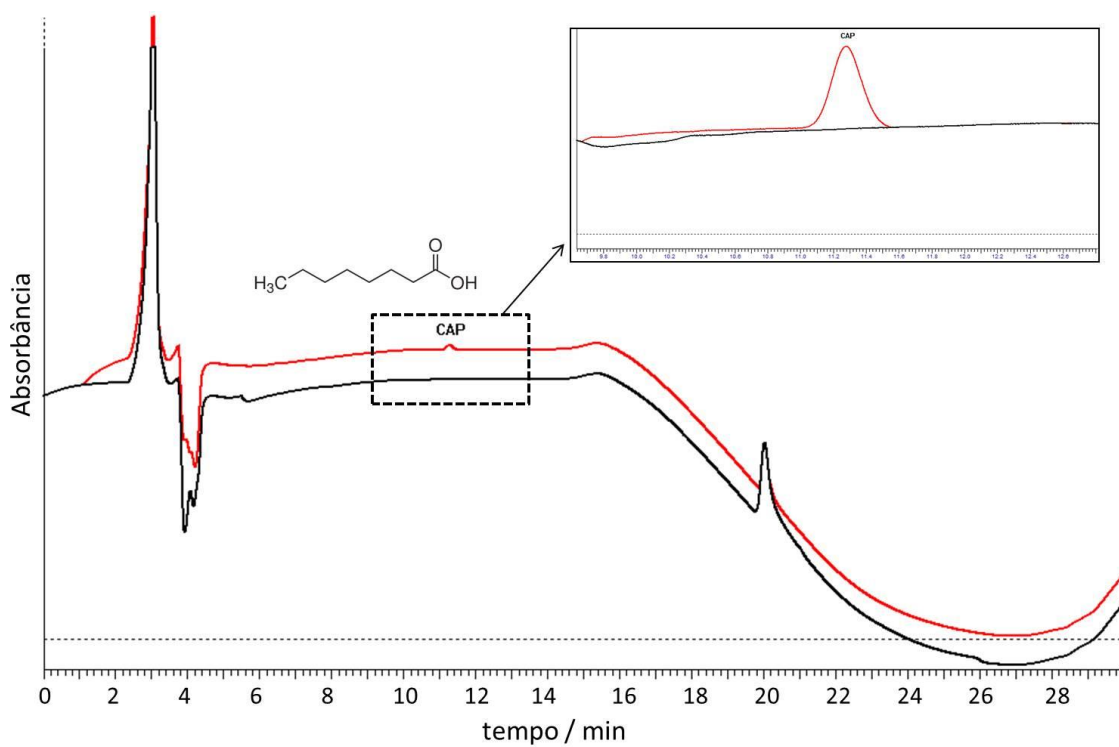
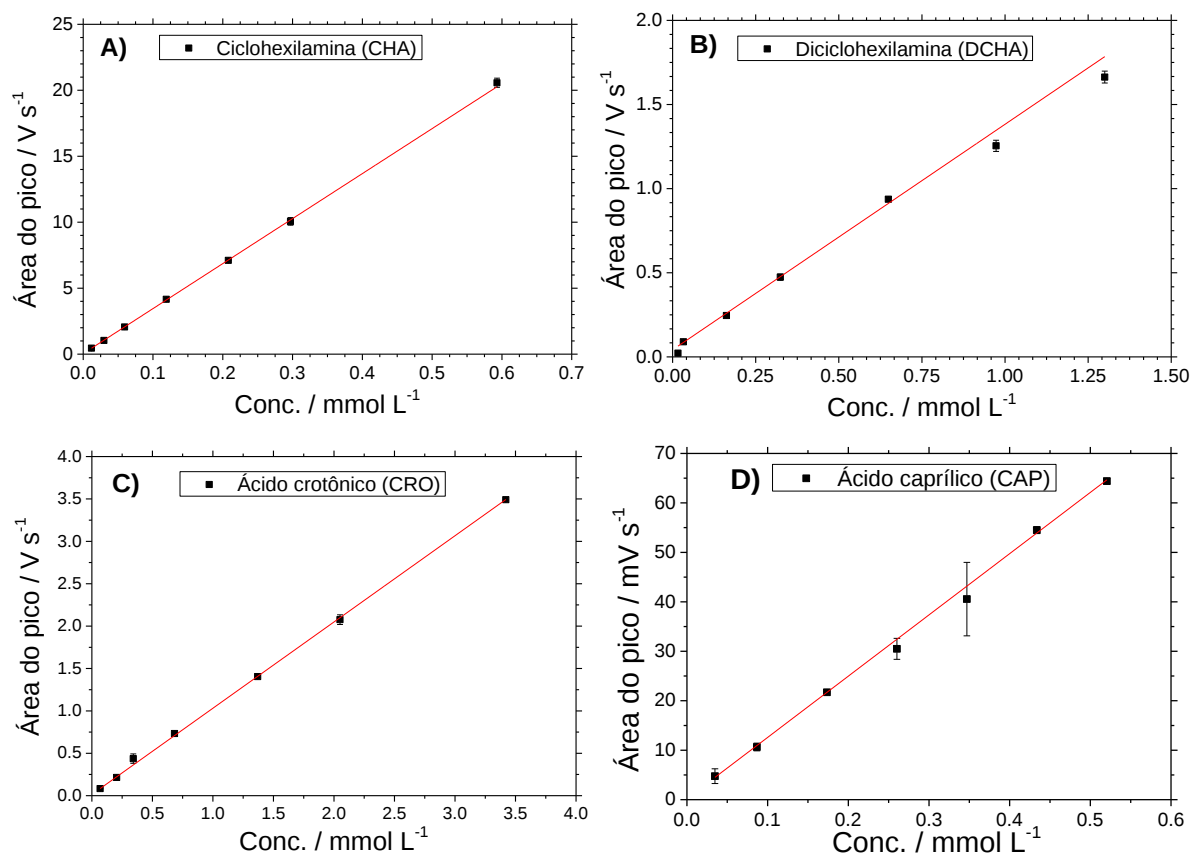


Figura 31 – Curva de calibração de A) CHA; B) DCHA; C) CRO; D) CAP.**Tabela 9** – Características analíticas do método proposto e tempo de retenção dos compostos analisados.

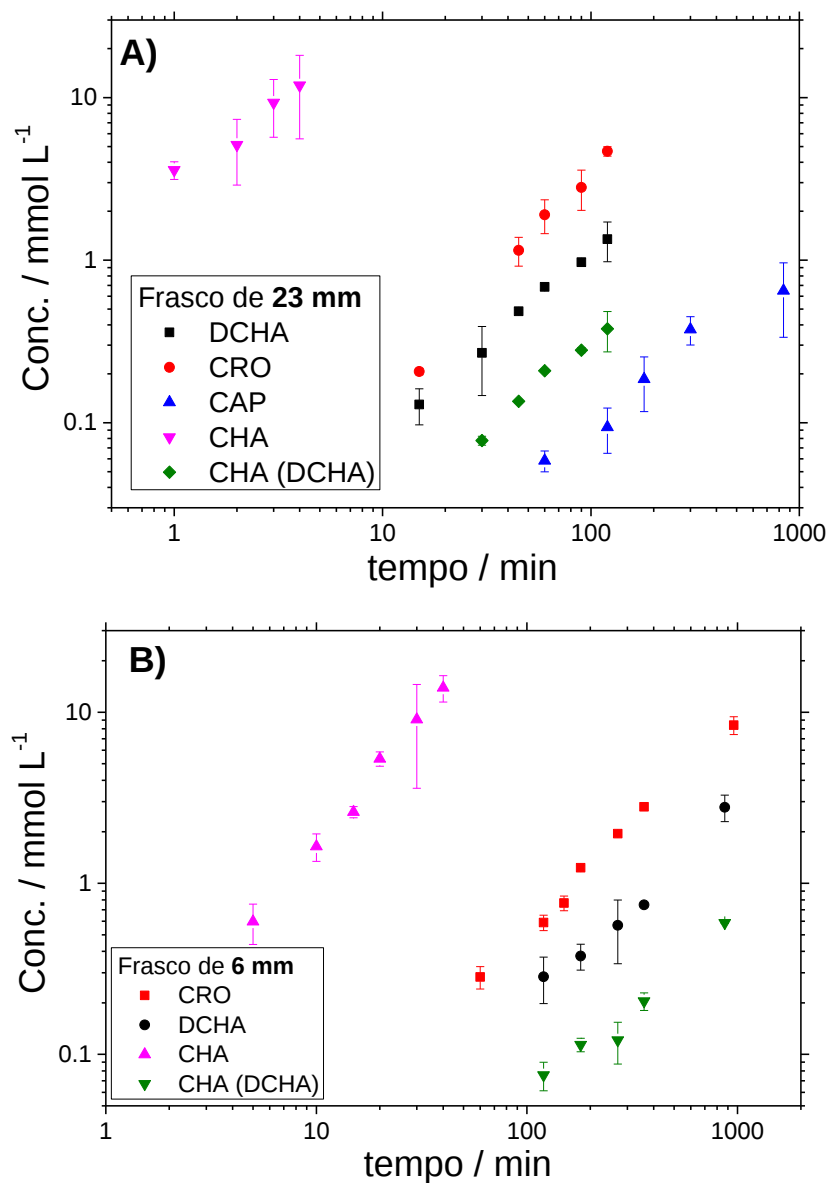
Composto	Coef. Angular	Coef. Linear	r ²	Tempo de retenção / min
CHA	34.1 ±0.18	0.042 ±0.013	0.999	14.2
DCHA	1.34 ±0.11	0.042 ±0.007	0.965	27.1
CRO	1.02 ±0.03	0.014 ±0.001	0.999	4.7
CAP	0.124 ±0.001	0.002 ±0.001	0.999	11.3

6.3.2. Análise da concentração dos VCI em função do tempo

A Fig. 32 mostra a concentração dos compostos na solução extratora de tampão fosfato pH 7.2 armazenados em frascos com aberturas de 23 e 6 mm. Nos ensaios com frasco de 23 mm de abertura, o composto CHA é detectado rapidamente em tempos menores que 10 minutos. O CRO e DCHA são detectados em tempos entre 10 a 100 minutos, respectivamente. Observa-se que nos ensaios realizados com DCHA é possível detectar também CHA (denominada no texto como CHA(DCHA)), isto porque a DCHA utilizada tem uma pureza de 99% e pode conter certa quantidade de CHA. O CAP somente é detectado em tempos maiores do que 100 minutos. A sequência detectada de tempos curtos para longos coincide com os valores da pressão de vapor de cada composto a 25°C: CHA (10 mmHg) > CRO (0,32 mmHg) > DCHA (0,034 mmHg) > CAP (0,003 mmHg). A diferença nos tempos de detecção entre a CHA e CHA(DCHA) pode ser explicada pela pequena quantidade de CHA existente na DCHA (< 1%).

Nos ensaios com frasco de 6 mm de abertura, a sequência detectada é a mesma que no frasco de 23 mm de abertura, no entanto, os compostos demoram mais tempo para serem detectados, pois como a abertura é menor a taxa de difusão do composto também é menor (PITOMBO; CARDOSO, 1990) e, por isso, o composto CAP não foi detectado em tempos inferiores a 1000 minutos.

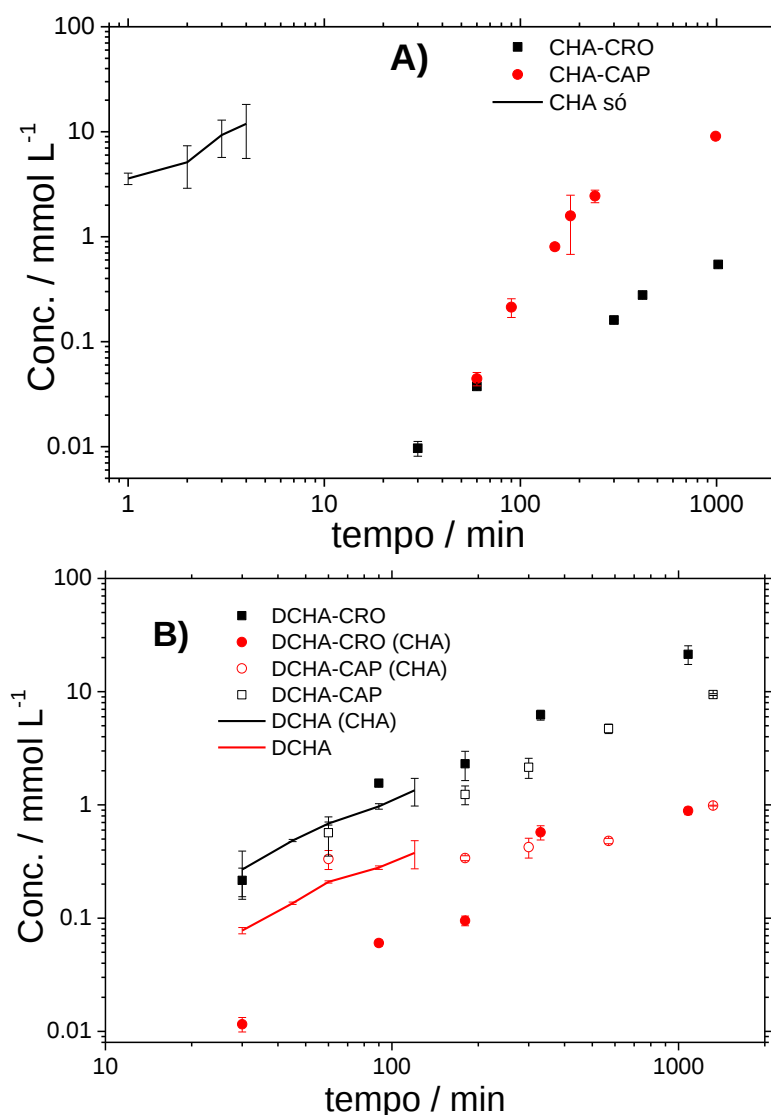
Figura 32 – Concentração dos compostos na solução extratora de tampão fosfato pH 7,2 armazenados em frascos com aberturas de A) 23 mm e B) 6 mm.



Nos ensaios com sais de aminas derivados dos ácidos fracos, os compostos detectados foram somente as substâncias com o grupo amino. A Fig. 33A mostra a concentração da CHA detectada nos ensaios com os sais de ácido crôtonico (CHA-CRO) e ácido caprílico (CHA-CAP). Observa-se que a CHA proveniente dos sais é detectada num tempo bem superior ao do ensaio da CHA pura. Entre os sais CHA-CAP e CHA-CRO, a CHA é volatilizada com maior facilidade a partir do sal CHA-CAP do que do CHA-CRO. Isto é, a volatilidade da CHA é afetada pelo tipo de ácido usado para formar o sal.

A Fig. 33B mostra as concentrações de DCHA e CHA(dCHA) detectadas nos ensaios com os sais de ácido crônico (DCHA-CRO) e ácido caprílico (DCHA-CAP). Observa-se que as concentrações detectadas de DCHA e CHA(DCHA) provenientes dos sais são próximas das aminas no ensaio da DCHA pura. No entanto, em longos tempos, a concentração de DCHA-CRO é ligeiramente superior àquela do sal DCHA-CAP.

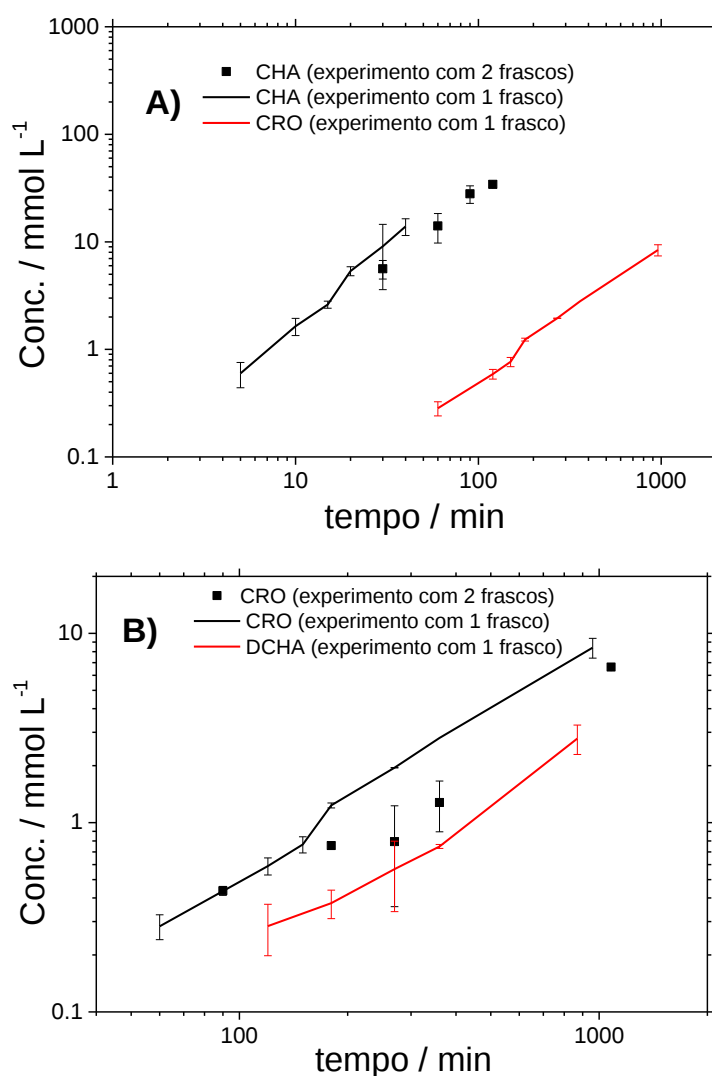
Figura 33 – Concentração das aminas CHA, DCHA e CHA(DCHA) na solução aceitadora nos seguintes ensaios: A) com os sais de ácido crônico (CHA-CRO) e ácido caprílico (CHA-CAP); e B) com os sais de ácido crônico (DCHA-CRO) e ácido caprílico (DCHA-CAP).



6.3.3. Influência dos frascos separados

A Fig. 34 mostra os compostos detectados nos ensaios com 2 frascos com abertura de 6 mm contendo uma amina e um ácido. No ensaio com um frasco contendo CHA e outro CRO (Fig. 34A) observa-se que somente a CHA é detectada. No ensaio com um frasco contendo DCHA e outro CRO (Fig. 34B) nota-se que somente o CRO é detectado. Nesses dois experimentos os compostos detectados são os que apresentam maior pressão de vapor em relação ao composto que não foi detectado. Isto ocorre porque os compostos com maior pressão de vapor, ao atingir o frasco do composto com menor pressão, são neutralizados ao formar um sal da amina com o ácido, dificultando a difusão desses compostos.

Figura 34 – Concentração dos compostos detectados nos ensaios contendo 2 frascos separados com abertura de 6 mm contendo: A) CHA e CRO; B) CRO e DCHA.



Nos dois tipos de dispositivos estudados, um com abertura de 23 mm e outro com 6 mm, nota-se que a diferença entre eles é o tempo de saturação de vapor que varia com a abertura do aparelho, ou seja, quanto maior a área exposta do VCI, mais rapidamente a pressão de vapor será atingida. Além disso, em outro sistema estudado com dois dispositivos separados de 6 mm colocados no mesmo ambiente para misturar os componentes de um ácido e uma amina na fase de vapor falhou, porque somente o composto mais volátil predomina na fase de vapor.

6.3.4. Espectroscopia Raman

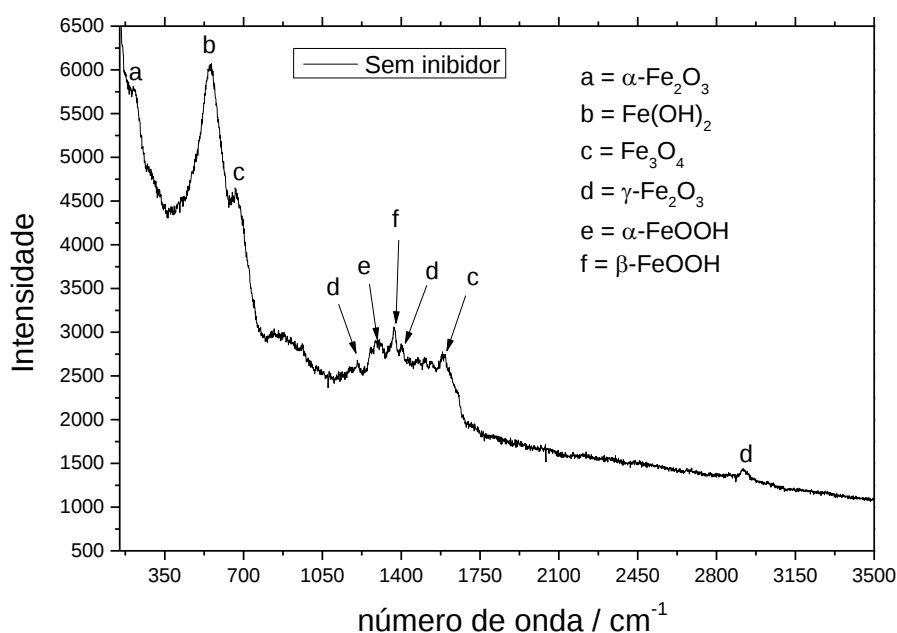
A técnica de espectroscopia Raman fundamenta-se com a passagem da luz monocromática de frequência conhecida pela amostra e então espalhamento inelástico é detectado (Sala, 2008). As mudanças de frequência estão relacionadas aos modos e frequências vibratórias das moléculas. A dispersão normal de Raman depende de muitos fatores do volume de amostragem como a dispersão das seções transversais de moléculas, a distância focal ótica e a transparência da superfície. Assim, a espectroscopia Raman normal não é adequada para estudar filmes de superfície e adsorção de moléculas (TORMOEN et al., 2006). Por esta razão, o efeito SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) explora o aumento de quase milhões de vezes da seção transversal de dispersão Raman pelos efeitos de campo local de nano partículas de metais (por exemplo, Ag, Au ou Cu). O efeito SERS cai rapidamente com a distância da partícula ativa SERS e, portanto, pode ser utilizado para isolar fenômenos de superfície, como adsorção e formação de filme passivo (OBLONSKY; DEVINE, 1995). Geralmente, em medidas com o efeito SERS, inicialmente é preparado uma superfície e, em seguida, é examinada a adsorção da molécula de interesse nesta superfície. No entanto, a presença de partículas ativas SERS (por exemplo, Ag ou Au) pode influenciar a eletroquímica e adsorção de moléculas na superfície de interesse (por exemplo, ferro).

Neste estudo, para a detecção do inibidor na superfície do aço, foi necessário depositar nano partículas de Ag nesta superfície, que induz a um aumento no sinal espalhado na superfície (efeito SERS) e, com isso, a presença dos inibidores pode ser facilmente detectada nesta superfície (TORMOEN et al., 2006).

A Fig. 35 mostra o espectro Raman obtido para o aço com partículas de Ag depositadas. A diminuição acentuada na intensidade com o aumento do número de

onda a partir de 100 cm^{-1} é causada pelo espalhamento Rayleigh. As características mais notáveis na Fig. 35 são a presença dos picos nos comprimentos de onda de $\approx 220, 550, 680, 1200, 1301, 1375, 1410, 1600$ e 2908 cm^{-1} . Esses picos são frequentemente atribuídos a presença de uma mistura de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (220 cm^{-1}), $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (550 cm^{-1}), Fe_3O_4 (680 e 1600 cm^{-1}), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($1200, 1410$ e 2908 cm^{-1}), $\alpha\text{-FeOOH}$ (1301 cm^{-1}) e $\beta\text{-FeOOH}$ (1410 cm^{-1}) (DUNN et al., 2000; GUI; DEVINE, 1991b).

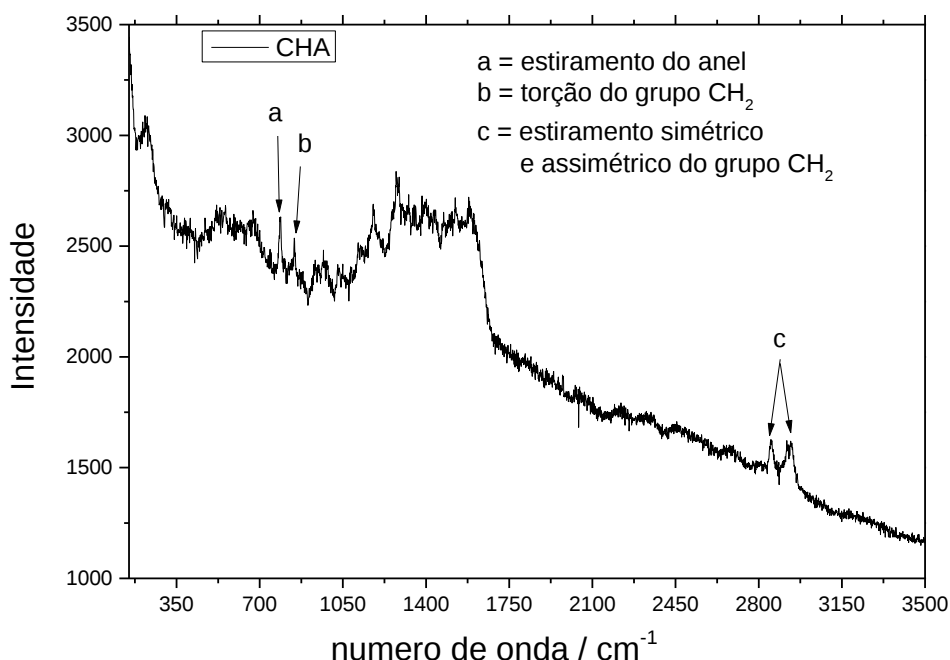
Figura 35 – Espectro Raman obtido para o aço com partículas de Ag depositadas (efeito SERS).



A Fig. 36 mostra o espectro Raman do aço contendo nano partículas de Ag e exposto a atmosfera de CHA após um período de 24 horas, no qual se observam picos mais intensos do composto CHA. Os picos referentes à CHA, observados na superfície do aço, estão em $779, 843, 2853$ e 2934 cm^{-1} . Os picos 779 e 843 cm^{-1} são devidos ao alongamento do anel ciclohexano e torção do grupo CH_2 respectivamente. Os sinais em 2853 e 2934 cm^{-1} são atribuídos à vibração de alongamento simétrico e assimétrico do grupo CH_2 respectivamente (DARKHALIL et al., 2015). Além disso, observa-se uma diminuição no pico relacionado ao $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (550 cm^{-1}) sobre o aço, indicando que os hidróxidos são dissolvidos ou as hidroxilas foram substituídas pela amina. No entanto, não é possível afirmar que existe algum tipo de interação entre o inibidor e a superfície por adsorção química, pois não foi

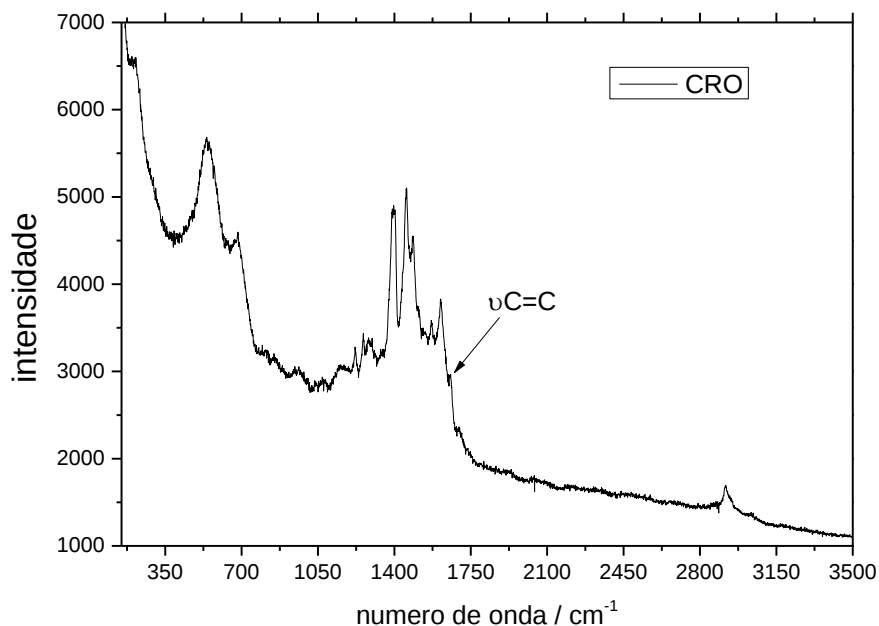
detectado sinal de adsorção do inibidor no metal ou esta ligação pode não apresentar atividade no espectro Raman (TORMOEN et al., 2006). Entretanto, a detecção dos sinais do inibidor na superfície revela que existe um acúmulo do composto sobre a superfície, ou seja, o inibidor foi adsorvido, mas não foi possível conhecer seu mecanismo de adsorção.

Figura 36 – Espectro Raman do aço contendo nano partículas de Ag exposto na atmosfera de CHA após um período de 24 horas.



A Fig. 37 mostra os espectros Raman do aço contendo nano partículas de Ag exposto à atmosfera de CRO após um período de 24 horas, no qual se nota um pequeno sinal em 1650 cm^{-1} relacionado à vibração da ligação $\text{C}=\text{C}$; pico mais intenso do composto CRO (FAUSTO, 1996). Além disso, observa-se um aumento nos picos relacionados à $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (1410 e 1461 cm^{-1}) sobre o aço, indicando que a presença do ácido crotônico induz a formação de produtos de corrosão como $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Isto indica que nas etapas iniciais de interação do ácido crotônico com o aço ocorre a indução de corrosão.

Figura 37 – Espectros Raman do aço contendo nano partículas de Ag e exposto a atmosfera de CRO após um período de 24 horas.

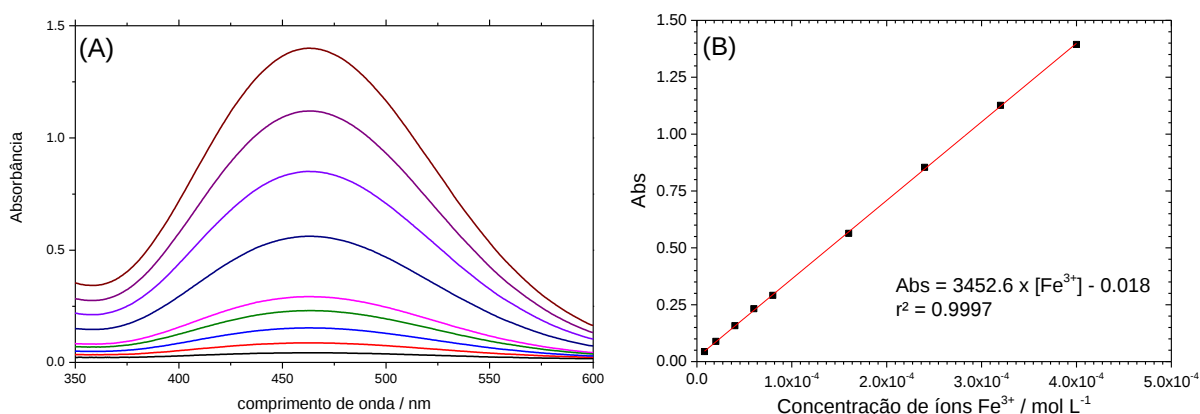


6.3.5. Determinação da perda de massa

A Fig. 38 apresenta os espectros de absorção da solução padrão de íons Fe III (38A) e a curva analítica (38B). A equação 32, obtida da curva de calibração, foi usada para calcular os valores de perda massa do aço após 24 horas de deliquescência.

$$Abs = 3452.6 * \text{concentração} - 0,018 \quad (32)$$

Figura 38 – (A) Espectros de absorção da solução padrão de íons Fe III e (B) a curva analítica.



A perda de massa (Δm) de ferro foi determinada pela quantificação de íons Fe^{3+} por espectrofotometria UV/Vis após a remoção dos produtos de corrosão da superfície de acordo com norma padrão ASTM G1-90 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1999). A taxa média de corrosão (ν) e as eficiências de inibição pelo ensaio de deliquescência (η_d) foram obtidas após o período de exposição e calculadas a partir das seguintes equações:

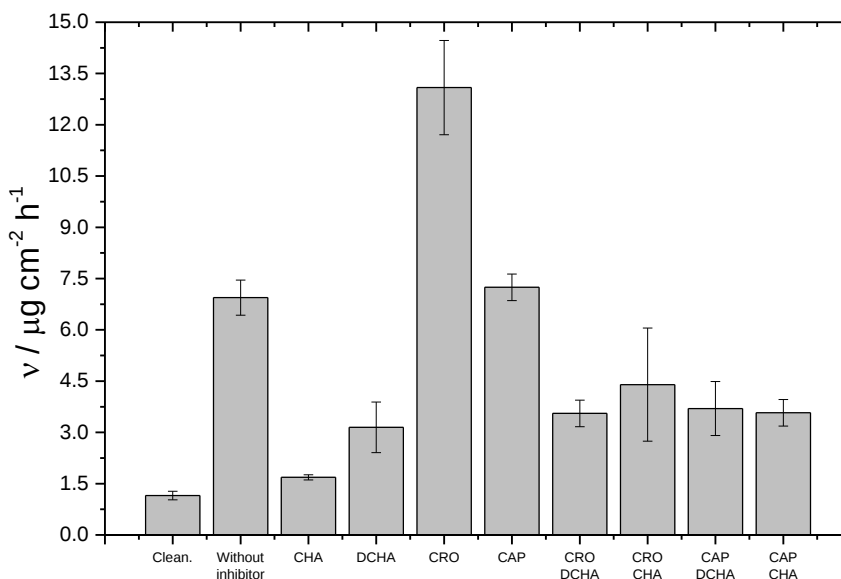
$$\nu = \frac{\Delta m}{A \times t} \quad (33)$$

$$\eta_d(\%) = \left(1 - \frac{\nu_i}{\nu_0}\right) \times 100 \quad (34)$$

onde ν é dado em $\mu\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$, A é área exposta da amostra (em cm^2), t é o tempo da amostra exposta a umidade ou o tempo de deliquescência (em horas), Δm é a perda de massa do aço (em μg), e ν_i e ν_0 são as taxas de corrosão na presença e ausência de VCI, respectivamente.

A Fig. 39 mostra a perda de massa do aço exposto ao vapor com inibidores e após 24 horas de deliquescência. Nota-se que a CHA apresentou a menor variação na ν ($1,7 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$), seguida da DCHA e os sais de crotonatos e caprilatos à base de aminas. Os compostos ácidos crotônico e caprílico não apresentaram nenhum efeito protetivo, no caso do CRO houve um aceleração da corrosão aumentando a perda de massa em relação à amostra sem inibidor (Controle). A remoção dos óxidos durante o procedimento de limpeza em solução aquosa de HCl 18,5% + HMTA $3,5 \text{ g L}^{-1}$ (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, 1999) não tem grande influência nas medidas de ν ($1,1 \mu\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$).

Figura 39 – Taxa de corrosão do aço exposto ao vapor com inibidores e após 24 horas de deliquescência de NaCl.



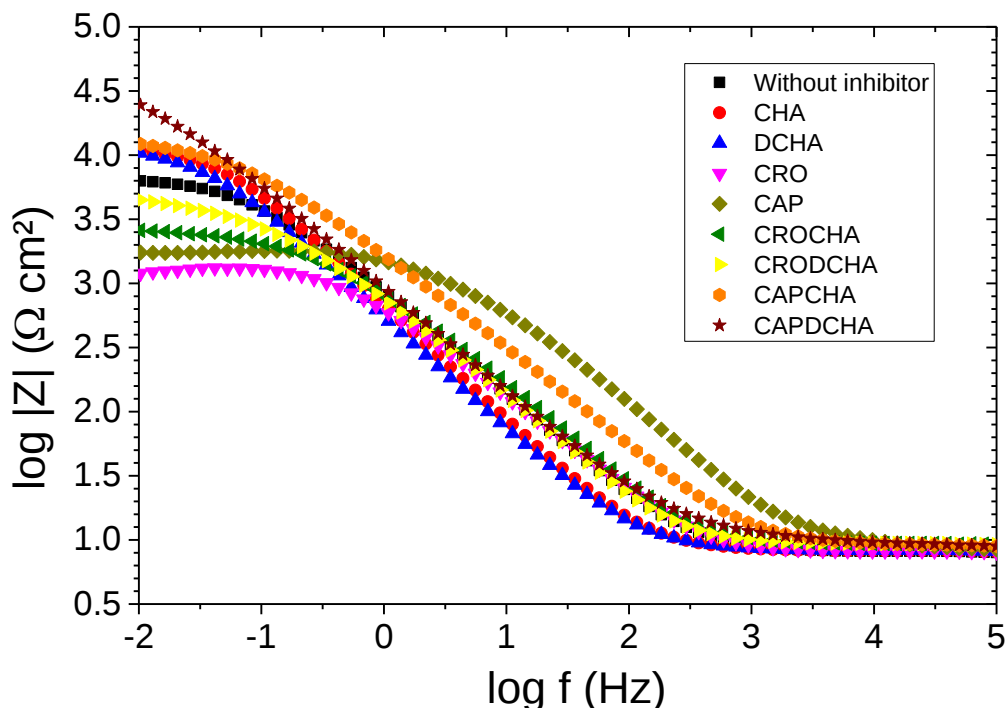
6.3.6. Espectroscopia de impedância eletroquímica – EIS

A partir das medidas EIS obteve-se as resistências de polarização (R_p) assumindo o valor de $\log |Z|$ na frequência de 10 mHz. A Fig. 40 mostra o diagrama de Bode do aço em 2 M NaCl na ausência e presença de 5 mM de inibidores. Observa-se que o sal de caprilato de diciclohexilamina (CAPDCHA) apresentou a maior R_p (24,5 k Ω cm²), enquanto que o ensaio sem inibidor a R_p foi de 6,3 k Ω cm². A eficiência de inibição pelo ensaio eletroquímico (η_e) é dado pela equação:

$$\eta_e(\%) = \left(1 - \frac{R_p^0}{R_p^i}\right) \times 100 \quad (35)$$

onde R_p^i e R_p^0 são as resistências de polarização na presença e ausência de VCI, respectivamente.

Figura 40 – Diagrama de Bode do aço em 2 mol L⁻¹ de NaCl na ausência e presença de 5x10⁻³ mol L⁻¹ de inibidores.



A eficiência de inibição dos sais de caprilatos dissolvidos em solução aquosa de NaCl está relacionado com o seu pH ($\approx 7,0$) que excede o valor crítico (pH_c 5,9), pois nestas condições ocorre a passivação do aço pela formação de complexos insolúveis de caprilatos de ferro (III). Nos experimentos feitos com aminas, cujo pH da solução é maior que 11, a eficiência de inibição provavelmente esteja associada à alta alcalinidade do meio que passiva o metal pela formação de hidróxidos (ANDREEV; GONCHAROVA, 2004). No caso dos ácidos caprílicos e crotônicos, a R_p foi menor que da solução sem inibidor, indicando que os ácidos podem acelerar a corrosão, isto porque o pH da solução é menor que 5 e, assim, os óxidos de ferro são solubilizados ativando a superfície do metal. Os resultados dos experimentos feitos com sais de crotonatos mostraram que também podem acelerar a corrosão, pois estes sais quando dissolvidos na solução apresentam $\text{pH} \approx 6,3$ e não excedem o valor crítico de 6,5 (REINHARD; RADTKE; RAMMELT, 1992), desta maneira não ocorre a formação de complexos insolúveis.

Embora as técnicas eletroquímicas ajudem a elucidar os mecanismos de atuação dos VCI, os estudos da literatura não fazem uma correlação com a eficiência obtida pelo método eletroquímico em solução e a perda de massa na fase

vapor. Entretanto, alguns trabalhos empregam somente técnicas eletroquímicas convencionais para estimar a eficiência do VCI (GAO; LIANG, 2007; QURAISHI; ANSARI; RAWAT, 2009; QURAISHI; JAMAL, 2002; RAMMELT; KOEHLER; REINHARD, 2009, 2011; TEIXEIRA et al., 2015; VALENTE et al., 2017; ZHANG; GAO; ZHOU, 2007), deixando de determinar a eficiência do VCI em sua fase vapor e, com isso, não levam em consideração que a composição do VCI na fase vapor é diferente do VCI dissolvido em solução.

6.3.7. Correlação entre taxa de corrosão, pH_{GDME} e R_p

A taxa de corrosão obtida dos testes de deliquescência (ν) foi correlacionada com os respectivos valores de resistência de polarização (R_p) e pH medidos pelo método GDME (pH_{GDME}). Estes dados são mostrados na Tabela 10 e a correlação destes parâmetros na Fig. 41.

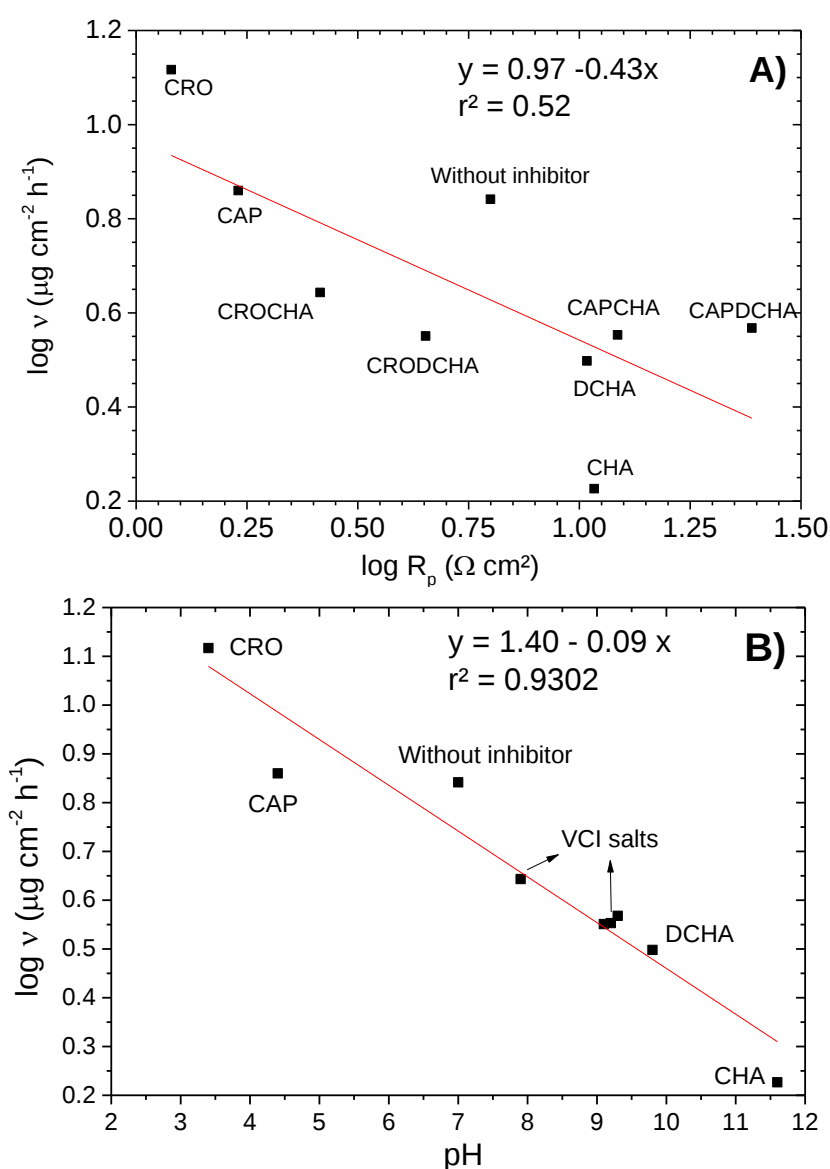
Tabela 10 – Parâmetros obtidos dos testes de deliquescência (ν e η_d), dos ensaios de EIS (R_p e η_e) e do pH medido pelo método GDME (pH_{GDME}).

	pH_{GDME}	ν ($\mu\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	η_d (%)	R_p ($\text{k}\Omega \text{cm}^2$)	η_e (%)
Sem inibidor	7.0	6.94	0	6.3	0
CHA	11.6	1.68	75.7	10.8	41.7
DCHA	9.8	3.15	54.7	10.4	39.4
CRO	3.4	13.1	-88.5	1.2	-425
CAP	4.4	7.24	-4.3	1.7	-270
CRO-CHA	7.9	4.40	36.6	2.6	-142
CRO-DCHA	9.1	3.55	48.8	4.5	-40
CAP-CHA	9.2	3.57	48.5	12.2	48.4
CAP-DCHA	9.3	3.7	46.7	24.5	74.3

A figura 41A mostra que não existe boa correlação entre ν e R_p ($r^2 = 0.52$), ou seja, os experimentos eletroquímicos convencionais (como EIS) dificilmente poderão prever a eficiência de um bom VCI. Por exemplo, o VCI mais eficiente pelo ensaio de deliquescência foi a CHA, enquanto que pelo método de EIS o sal CAPDCHA seria o VCI mais eficiente.

Por outro lado, a fig. 41B mostra que existe uma variação linear entre a ν e pH_{GDME} , enquanto o pH da fina camada de eletrólito (pH_{ATEL}) sobre a superfície metálica na presença da atmosfera do inibidor varia linearmente com $\log \nu$. Isto é, quanto maior for o valor de pH_{GDME} menor será o valor de ν do aço. Isto mostra que é possível indicar compostos que sejam eficientes, como as aminas CHA e DCHA que apresentam elevado pKa e quando dissolvidos em água o pH será também elevado.

Figura 41 – Correlação entre os parâmetros: A) $\log \nu$ e $\log R_p$; B) $\log \nu$ e pH_{GDME}



É bem conhecido que a atuação do VCI está diretamente relacionada com a estabilidade das camadas de óxidos primários presentes na superfície dos metais, pois dependendo da mistura de VCI empregada o pH_{ATEL} pode ser alterado e desestabilizar os óxidos, podendo induzir a corrosão (KOEHLER; REINHARD, 2014). O elevado valor de pK_a do VCI pode indicar um efeito de passivação sobre o aço pelo aumento do pH_{ATEL} , pois o aço pode ser passivado em $pH > 11$ pela formação de hidróxidos de ferro (MROWCZYNSKI; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, 1979). No entanto, existe uma diferença entre a ν de CHA e DCHA, isto pode ser devido à solubilidade e a pressão de vapor desses compostos. Quando existe elevada umidade relativa no recipiente onde está armazenado o aço, uma fina camada de eletrólito é formada na superfície (CHEN et al., 2012) e, com isso, um inibidor com alta solubilidade e pressão de vapor apresenta-se em alta concentração nessa fina camada de eletrólito, contribuindo para uma melhor eficiência de inibição. A elevada pressão de vapor permite a atuação do inibidor em todo o momento, justificando o menor valor de ν obtida com a CHA, pois esse composto apresenta elevados valores de pK_a , solubilidade e pressão de vapor. Enquanto que a DCHA, mesmo tendo elevado pK_a , não apresenta a mesma eficiência, devido a sua baixa solubilidade e pressão de vapor.

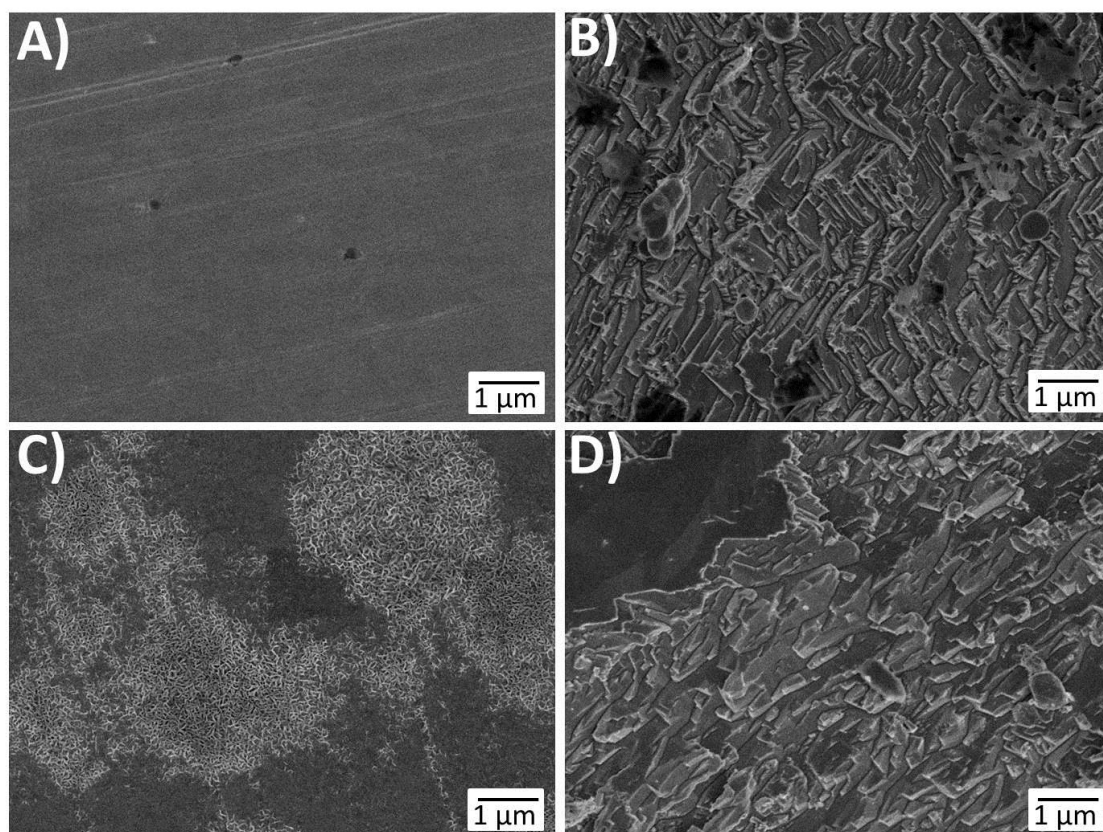
Da mesma maneira, os compostos ácidos aceleram a corrosão, pois em meio ácido o aço é corroído pela dissolução ou solubilização da camada de óxidos primários. No caso de sais de VCI, como discutido e observado na Fig. 33, os compostos detectados na fase vapor são as aminas, porém, numa menor proporção do que as aminas puras. Por essa razão, os sais de VCI reduzem a ν do aço, no entanto, não reduz com tanta eficiência como as aminas puras: DCHA e CHA.

6.3.8. Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM

A Fig. 42 apresenta as imagens SEM *ex situ* após 24 horas do ensaio de corrosão de deliquescência de NaCl na ausência de inibidor e na presença de CHA e CRO. Nota-se que a superfície da amostra exposta a uma atmosfera sem inibidor apresenta uma superfície corroída com alguns pites. Enquanto que para amostra exposta à atmosfera de CHA, a superfície é quase inalterada, mas com algumas regiões com estruturas semelhantes a lâminas finas típico da lepidocrocita (γ -FeOOH). Na presença de uma atmosfera com ácido crotônico observa-se que a

superfície apresenta-se corroída assim como a amostra sem inibidor. Esses resultados corroboram as taxas de corrosão nos ensaios de deliquescência.

Figura 42 – Imagem SEM *ex situ* do aço após 24 horas do ensaio de deliquescência: A) antes do ensaio; B) atmosfera sem inibidor; C) atmosfera na presença de CHA; e D) atmosfera na presença de CRO.



6.4. Conclusões da atuação do VCI em meio aquoso contendo NaCl

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de uma nova metodologia para a análise de inibidores voláteis de corrosão (VCI) por Gas diffusion micro-extraction (GDME) e a avaliação de sua eficiência pela taxa de corrosão obtida dos testes de deliquescência de NaCl (ν) e a partir das medidas de resistências de polarização (R_p) obtidas por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). A superfície do aço foi analisada pelas técnicas de espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de varredura (SEM).

A metodologia GDME foi aplicada com sucesso para a análise dos compostos ciclohexilamina (CHA), diciclohexilamina (DCHA), ácido crotônico (CRO), ácido caprílico (CAP) e os sais formados pela mistura equimolar de uma amina com um ácido. A rapidez com que são detectados os VCI é inversamente proporcional à sua pressão de vapor. Ao expor à atmosfera dois VCI em frascos separados, apenas é detectado o de maior pressão de vapor e na exposição aos sais de VCI apenas a amina é detectada.

O CHA foi o VCI mais eficiente para proteção do aço por apresentar a menor ν . Uma boa correlação linear foi obtida entre ν e pH resultante da atmosfera do inibidor (pH_{GDME}), indicando que quanto maior valor de pH_{GDME} menor será a taxa de corrosão, portanto, maior eficiência de inibição da corrosão do aço. No entanto, a correlação entre ν e R_p é fraca, indicando que os experimentos eletroquímicos convencionais (como EIS) dificilmente poderão prever a eficiência de um bom VCI.

As imagens de SEM corroboram os dados de perda de massa, indicando que a CHA é o melhor VCI. Os espectros Raman obtidos para o aço com partículas de Ag depositadas (efeito SERS) pode ser utilizado para monitorar a adsorção de compostos VCI em tempo real (*in situ*) e as modificações que os inibidores podem causar.

7. CONCLUSÃO

Os inibidores voláteis de corrosão (VCI) foram estudados por várias técnicas a fim de compreender os mecanismos de proteção contra a corrosão para propor novos compostos inibidores mais eficiente em diferentes condições.

Na atmosfera de soluções ácidas (Capítulo 5) foram estudados os compostos de VCI a base de aminas, álcool ou ácido carboxílico. A partir destes resultados conclui-se que o mecanismo de proteção destes VCI pode ocorrer por adsorção física e no caso das aminas a interação pode ser dada via interação eletrostática entre a amina protonada e os íons cloretos. Os testes para estimar a eficiência de inibição não concordaram entre si, pois se encontrou que para o aço na solução de HCl, a DCHA foi o VCI com maior eficiência de inibição, enquanto na atmosfera contendo HCl, a CHA foi o VCI mais eficiente. Portanto, os testes realizados com o VCI dissolvido na solução não levaram à resultados confiáveis, porque não reproduzem as condições da fase vapor do VCI. Quanto às características físico-químicas conclui-se que o VCI com menor ΔE_{L-H} , maior pKa, solubilidade e pressão de vapor são os que tem maior probabilidade de serem os mais eficientes na proteção da corrosão do aço.

Os estudos das aminas, ácidos carboxílicos e seus respectivos sais foram feitos tanto na atmosfera como imerso em solução aquosa de NaCl (Capítulo 6), onde foram avaliadas a eficiência de inibição, composição do vapor de VCI e seus efeitos na superfície do aço. Os experimentos propostos para estudar a composição do vapor de VCI mostraram que a saturação de vapor de VCI no ambiente depende da sua pressão de vapor, pois quanto maior esta pressão de vapor maior a velocidade de saturação e será predominará na presença de outro VCI de menor pressão de vapor. Entretanto, com os sais de VCI, apenas a amina foi detectada no ambiente. Na atmosfera saturada com VCI é possível monitorar a adsorção de VCI em tempo real (*in situ*) e pela espectroscopia Raman (efeito SERS), verificar as modificações que ocorrem na superfície do aço. A eficiência de inibição foi estimada pelo teste de deliquescência em NaCl e eletroquímico, mas não houve concordância entre si. Observou-se que no teste de deliquescência, a CHA foi o VCI mais eficiente na proteção do aço, enquanto no teste eletroquímico, os mais eficientes foram os caprilatos de amina. Este fato permitiu concluir que o parâmetro mais importante de

proteção do aço foi o pH resultante da atmosfera do inibidor (pH_{GDME}), onde quanto maior valor de pH_{GDME} , maior deverá ser a eficiência de inibição.

Com isto, conclui-se que a proteção do VCI no aço pode ocorrer por adsorção física do VCI saturado na atmosfera, que pode modificar a composição da camada de óxido primário devido às variações de pH causado pela atmosfera do inibidor (pH_{GDME}). A seleção do VCI por testes laboratoriais, principalmente os eletroquímicos, podem não ser confiáveis para indicar VCI mais apropriado para os testes de campo. Neste trabalho observou-se que para os testes de campo, o VCI a base das aminas CHA e DCHA, combinados ou não com sais de VCI e conforme o arranjo experimental e tempo de armazenamento das peças, os sais de VCI podem complementar a saturação do ambiente no caso de esgotamento das aminas puras.

REFERÊNCIAS

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Standard Practice for Preparing , Cleaning , and Evaluating Corrosion TestSignificance**, 1999.

ANDREEV, N. N.; GONCHAROVA, O. A. On the Effect of OH- Ions on the Inhibition of Steel Corrosion with Amines. **Protection of Metals**, v. 40, n. 3, p. 257–263, 2004.

ANDREEV, N. N.; GONCHAROVA, O. A.; VESELY, S. S. Volatile inhibitors of atmospheric corrosion. IV. Evolution of vapor-phase protection in the light of patent literature. **Int. J. Corros. Scale Inhib**, v. 2, n. 3, p. 162–193, 2013.

ANDREEV, N. N.; KUZNETSOV, Y. I. Volatile inhibitors of atmospheric corrosion . III . Principles and methods of efficiency estimation. **Int J. Corros. Scale Inhib.**, v. 2, n. 1, p. 39–51, 2013.

ANTUNES, R. A. et al. Characterization of corrosion products on carbon steel exposed to natural weathering and to accelerated corrosion tests. **International Journal of Corrosion**, v. 2014, 2014.

ARAMAKI, K.; HACKERMAN, N. Inhibition Mechanism of Medium-Sized Polymethyleneimine. **J. Electrochem. Soc.: ELECTROCHEMICAL SCIENCE**, v. 116, n. 5, p. 568–574, 1969.

ATEYA, B.; EL-ANADOULI, B. The adsorption of thiourea on mild steel. **Corrosion science**, v. 24, n. 6, p. 509–515, 1984.

BAKER, H. R. Volatile Rust Inhibitors. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 46, n. 12, p. 2592–2598, 1952.

BALA, H. The Corrosion of Iron in Sulphate Solutions at pH=2. **Electrochimica Acta**, v. 29, n. 1, p. 119–129, 1984.

BASTIDAS, D. M.; CANO, E.; MORA, E. M. Volatile corrosion inhibitors: a review. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 52, p. 71–77, 2005.

BASTIDAS, J. M.; MORA, E. M. A Laboratory Study of Mild Steel Vapour Phase Corrosion and Its Inhibition by Dicyclohexylamine Nitrite. **Canadian Metallurgical Quarterly**, v. 37, n. 1, p. 57–65, 1998.

BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098–3100, 1988.

BENTISS, F. et al. Linear resistance model of the inhibition mechanism of steel in HCl by triazole and oxadiazole derivatives: Structure-activity correlations. **Corrosion Science**, v. 45, p. 371–380, 2003.

BROLO, A. G.; TEMPERINI, M. L. A.; AGOSTINHO, S. M. L. Copper dissolution in bromide medium in the absence and presence of hexamethylenetetramine (HMTA). **Electrochimica Acta**, v. 44, p. 559–571, 1998.

BRUG, G. J. et al. The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, v. 176, p. 275–295, 1984.

BÜRGER, A.; MAGDANS, U.; GIES, H. Adsorption of amino acids on the magnetite-(111)-surface: a force field study. **Journal of molecular modeling**, v. 19, n. 2, p. 851–7, 2013.

CHEN, J.; CHEN, Z.; GUO, X. 2-Propynylamine as a Vapor Corrosion Inhibitor for Carbon Steel under Adsorbed Thin Electrolyte Layers. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 161, n. 3, p. C151–C155, 2014.

CHEN, Z. et al. Benzotriazole as a volatile corrosion inhibitor during the early stage of copper corrosion under adsorbed thin electrolyte layers. **Corrosion Science**, v. 65, p. 214–222, 2012.

CHIN, R. J.; NOBE, K. Electrodissolution kinetics of iron in chloride solutions III. Acidic solutions. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 119, n. 11, p. 1457–1461, 1972.

DAMASKIN, B. .; PETRII, O. A.; BATROKOV, V. V. **Adsorption of Organic Compounds on Electrodes**. Springer US, 1971.

DARKHALIL, I. D. et al. Conformational stability, infrared and Raman spectra, vibrational assignments, and theoretical calculations of cyclohexylamine. **Journal of Molecular Structure**, v. 1088, p. 169–178, 2015.

DE ASSUNÇÃO ARAÚJO PEREIRA, S. S. et al. Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 65, p. 360–366, 2012.

DHAR, H. P.; CONWAY, B. E.; JOSHI, K. M. On the form of adsorption isotherms for substitutional adsorption of molecules of different sizes. **Electrochimica Acta**, v. 18, n. 11, p. 789–798, 1973.

DUNN, D. S. et al. Corrosion of iron under alternating wet and dry conditions. **CORROSION** **99**, v. 56, n. 5, p. 470–481, 2000.

EDDY, N. O.; EBENSO, E. E. Adsorption and quantum chemical studies on cloxacillin and halides for the corrosion of mild steel in acidic medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 5, n. 6, p. 731–750, 2010.

EL- AWADY, A A; ABD- EL- NABEY, B. A; AZIZ, S. G. Kinetic- Thermodynamic and Adsorption Isotherms Analyses for the Inhibition of the Acid Corrosion of Steel by Cyclic and Open- Chain Amines. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 139, n. 8, p. 2149–2154, 1992.

ESTEVAO, L. R. M.; NASCIMENTO, R. S. V. Modifications in the volatilization rate of volatile corrosion inhibitors by means of host-guest systems. **Corrosion Science**, v. 43, p. 1133–1153, 2001.

EVANS, U. R.; TAYLOR, C. A. J. Mechanism of atmospheric rusting. **Corrosion Science**, v. 12, n. 3, p. 227–246, 1972.

EVANS, U. R.; TAYLOR, C. A. J. Critical Humidity for Rusting in the Presence of Sea Salt. **British Corrosion Journal**, v. 9, n. 1, p. 26–28, 1974.

FARROW, L. A.; GRAEDEL, T. E.; LEYGRAF, C. Gildes model studies of aqueous chemistry. II. The corrosion of zinc in gaseous exposure chambers. **Corrosion Science**, v. 38, n. 12, p. 2181–2199, 1996.

FAUSTO, R. An infrared and Raman spectroscopic study of crystalline trans-crotonic acid. **Journal of Molecular Structure**, v. 377, p. 181–192, 1996.

FOCKE, W. W.; NHLAPO, N. S.; VUORINEN, E. Thermal analysis and FTIR studies of volatile corrosion inhibitor model systems. **Corrosion Science**, v. 77, p. 88–96, 2013.

FORKER, W.; REINHARD, G.; RAHNER, D. Mechanism of the action of weak acids and their salts on the passivation of iron by oxygen. **Corrosion Science**, v. 19, n. October 1978, p. 745–751, 1979.

FRISCH, M. J. et al. **G09in Gaussian 09 (Revision D.2)**, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 2009.

FRITZ, J. J.; FUGET, C. R. Vapor Pressure of Aqueous Hydrogen Chloride Solutions, 0° to 50° C. **Industrial & Engineering Chemistry Chemical & Engineering Data Series**, v. 1, n. 1, p. 10–12, 1956.

GAO, G.; LIANG, C. H. 1,3-Bis-diethylamino-propan-2-ol as volatile corrosion inhibitor for brass. **Corrosion Science**, v. 49, p. 3479–3493, 2007.

GECE, G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. **Corrosion Science**, v. 50, n. 11, p. 2981–2992, 2008.

GOLDSTEIN, E. M. The Corrosion and Oxidation of Metals: Scientific Principles and Practical Applications (Evans, Ulick R.). **Journal of Chemical Education**, v. 37, n. 12, p. 662, 1960.

GRAEDEL, T. E. Gildes model studies of aqueous chemistry. I. Formulation and potential applications of the multi-regime model. **Corrosion Science**, v. 38, n. 12, p. 2153–2180, 1996.

GUI, J.; DEVINE, T. M. Obtaining Surface-Enhanced Raman Spectra from the Passive Film on Iron. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 138, n. 5, p. 1376, 1991a.

GUI, J.; DEVINE, T. M. In situ vibrational spectra of the passive film on iron in buffered borate solution. **Corrosion Science**, v. 32, n. 10, p. 1105–1124, 1991b.

GUTIÉRREZ, E. et al. Development of a predictive model for corrosion inhibition of carbon steel by imidazole and benzimidazole derivatives. **Corrosion Science**, v. 108, p. 23–35, 2016.

HEDBERG, J. **A Molecular view of initial Atmospheric Corrosion**. 2009.

HERRERA, M. et al. Development and validation of a reverse phase HPLC method for the determination of caprylic acid in formulations of therapeutic immunoglobulins and its application to antivenom production. **Biologicals**, v. 37, n. 4, p. 230–234, 2009.

HØERLÉ, S. et al. Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modelling of wet-dry cycles. **Corrosion Science**, v. 46, n. 6, p. 1431–1465, 2004.

JAFARI, H. et al. Electrochemical and Theoretical Studies of Adsorption and Corrosion Inhibition of N,N'-Bis(2-hydroxyethoxyacetophenone)-2,2-dimethyl-1,2-propanediimine on Low Carbon Steel (API 5L Grade B) in Acidic Solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 20, p. 6617–6632, 2013.

JEYAPRABHA, C. et al. Corrosion Inhibition of Iron in 0.5 mol L⁻¹ H₂ SO₄ by Halide Ions. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 17, n. 1, p. 61–67, 2006.

JEYAPRABHA, C.; SATHIYANARAYANAN, S.; VENKATACHARI, G. Corrosion inhibition of pure iron in 0.5M H₂SO₄ solutions by ethanolamines. **Applied Surface Science**, v. 246, p. 108–116, 2005.

KERN, P.; LANDOLT, D. Adsorption of an Organic Corrosion Inhibitor on Iron and Gold Studied with a Rotating EQCM. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, p. B228, 2001.

KIKUCHI, O. Systematic QSAR Procedures with Quantum Chemical Descriptors. **Quantitative Structure-Activity Relationships**, v. 6, n. 4, p. 179–184, 1987.

KOEHLER, S.; REINHARD, G. VCI containing package materials- Mode of functioning. **Int. J. Corros. Scale Inhib.**, v. 3, n. 4, p. 286–306, 2014.

KOOPMANS, T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. **Physica**, v. 1, n. 1-6, p. 104–113, 1934.

LARABI, L. et al. 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 1371–1378, 2006.

LEYGRAF, C. et al. **Atmospheric Corrosion**. Second edition. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2016.

LI, P. et al. Electrochemical impedance and X-ray photoelectron spectroscopic studies of the inhibition of mild steel corrosion in acids by cyclohexylamine. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 4, p. 605–615, 1997.

LI, X.; DENG, S.; FU, H. Synergism between red tetrazolium and uracil on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution. **Corrosion Science**, v. 51, n. 6, p. 1344–1355, 2009.

LUO, H.; GUAN, Y. C.; HAN, K. N. Corrosion Inhibition of a Mild Steel by Aniline and Alkylamines in Acidic Solutions. **Corrosion**, v. 54, n. 9, p. 721–731, 1998.

LYUBLINSKI, E. et al. New hibernation systems for corrosion protection of internal substrate surfaces of chemical processing plants. **Int. J. Corros. Scale Inhib.**, v. 4, n. 3, p. 197–209, 2015a.

LYUBLINSKI, P. E. et al. Application Experience and New Approaches for Volatile Corrosion Inhibitors. **Int. J. Corros. Scale Inhib.**, v. 4, n. 2, p. 176–192, 2015b.

MACEDO, M. C. S. S. et al. Iron Corrosion Inhibition by Imidazoles in 3.5% NaCl Medium: Experimental and Theoretical Results. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 159, n. 4, p. C160, 2012.

MCCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. **Corrosion Science**, v. 47, p. 3202–3215, 2005.

MIEHLICH, B. et al. Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. **Chemical Physics Letters**, v. 157, n. 3, p. 200–206, 1989.

MORCILLO, M. et al. Atmospheric corrosion of mild steel. **Revista de Metalurgia**, v. 47, n. 5, p. 426–444, 2011.

MORCILLO, M. et al. Weathering steels: From empirical development to scientific design. A review. **Corrosion Science**, v. 83, p. 6–31, 2014.

MROWCZYNSKI, G.; SZKLARSKA-SMIALOWSKA, Z. Electrochemical and eclipsometric study of iron corrosion inhibition in sodium sulphate solutions containing aliphatic acids. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 9, p. 201–207, 1979.

NHLAPO, N. S.; FOCKE, W. W.; VUORINEN, E. TGA-FTIR study of the vapors released by triethylamine-acetic acid mixtures. **Thermochimica Acta**, v. 546, p. 113–119, 2012.

OBLONSKY, L. J.; DEVINE, T. M. A surface enhanced Raman spectroscopic study of the passive films formed in borate buffer on iron, nickel, chromium and stainless steel. **Corrosion Science**, v. 37, n. 1, p. 17–41, 1995.

OBOT, I. B.; MACDONALD, D. D.; GASEM, Z. M. Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview. **Corrosion Science**, v. 99, p. 1–30, 2015.

ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. **Electrochemical Impedance Spectroscopy**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008.

OUTIRITE, M. et al. ac impedance, X-ray photoelectron spectroscopy and density functional theory studies of 3,5-bis(n-pyridyl)-1,2,4-oxadiazoles as efficient corrosion inhibitors for carbon steel surface in hydrochloric acid solution. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 1670–1681, 2010.

PACHECO, J. G. et al. Gas-diffusion microextraction. **Journal of Separation Science**, v. 33, n. 20, p. 3207–3212, out. 2010.

PEARSON, R. G. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. **Inorg. Chem.**, v. 27, n. 7, p. 734–740, 1988.

PHIPPS, P. B. P.; RICE, D. W. **The Role of Water in Atmospheric Corrosion**. ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1979. p. 235–261.

PITOMBO, L. R. M.; CARDOSO, A. A. Standard Gas Mixture Production Based on the Diffusion Method. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry**, v. 39, n. 4, p. 349–360, 1990.

QURASHI, M. A.; ANSARI, F. A.; RAWAT, J. Investigation of Piperazine and its Derivative as Vapor Phase Corrosion Inhibitors for Mild Steel. **The Open Electrochemistry Journal**, v. 1, n. model 173, p. 32–36, 2009.

QURASHI, M. A.; BHARDWAJ, V.; RAWAT, J. Prevention of metallic corrosion by lauric hydrazide and its salts under vapor phase conditions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 79, n. 6, p. 603–609, 2002.

QURASHI, M. A.; JAMAL, D. Development and testing of all organic volatile corrosion inhibitors. **Corrosion**, v. 58, n. 5, p. 387–391, 2002.

RAMMELT, U.; KOEHLER, S.; REINHARD, G. Use of vapour phase corrosion inhibitors in packages for protecting mild steel against corrosion. **Corrosion Science**, v. 51, n. 4, p. 921–925, 2009.

RAMMELT, U.; KOEHLER, S.; REINHARD, G. Efficiency of vapor phase corrosion inhibitors for ferrous metals in neutral and alkaline solutions. **Corrosion**, v. 67, n. 4, p. 0450011–0450017, 2011.

RASSOLOV, V. A. et al. 6-31G* basis set for atoms K through Zn. **The Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 4, p. 1223, 1998.

RASSOLOV, V. A. et al. 6-31G* basis set for third-row atoms. **Journal of Computational Chemistry**, v. 22, n. 9, p. 976–984, 2001.

REINHARD, G.; RADTKE, M.; RAMMELT, U. On the role of the salts of weak acids in the chemical passivation of iron and steel in aqueous solutions. **Corrosion Science**, v. 33, n. 2, p. 307–313, 1992.

SCHINDELHOLZ, E.; KELLY, R. G. Application of Inkjet Printing for Depositing Salt Prior to Atmospheric Corrosion Testing. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 13, n. 10, p. C29, 2010.

SKINNER, W. A new method for quantitative evaluation of volatile corrosion inhibitors. **Corrosion Science**, v. 35, n. 5-8, p. 1491–1494, 1993.

SKINNER, W.; DU PREEZ, F.; VUORINEN, E. Evaluation of vapour phase corrosion inhibitors. **British Corrosion Journal**, v. 34, n. 2, p. 151–152, 1999.

STRATMANN, M. et al. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers-iii. the measurement of polarisation curves on metal surfaces which are covered by thin electrolyte layers. **Corrosion Science**, v. 30, n. 6, p. 715–734, 1990.

STRATMANN, M.; BOHNENKAMP, K.; ENGELL, H.-J. An electrochemical study of phase-transitions in rust layers. **Corrosion Science**, v. 23, n. 9, p. 969–985, 1983.

STRATMANN, M.; STRECKEL, H. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers—I. Verification of the experimental technique. **Corrosion Science**, v. 30, n. 6, p. 681–696, 1990a.

STRATMANN, M.; STRECKEL, H. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers—II. Experimental results. **Corrosion Science**, v. 30, n. 6, p. 697–714, 1990b.

SUBRAMANIAN, A. et al. Corrosion behaviour of metals in SO environment and its prevention by some volatile corrosion inhibitors. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 46, p. 346–351, 1999.

TEIXEIRA, D. A. et al. Experimental and Theoretical Studies of Volatile Corrosion Inhibitors Adsorption on Zinc Electrode. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 26, n. 3, p. 434–450, 2015.

TORMOEN, G. et al. Monitoring the adsorption of volatile corrosion inhibitors in real time with surface-enhanced Raman spectroscopy. **Corrosion**, v. 62, n. December, p. 1082–1091, 2006.

TRASATTI, S. Adsorption of organic substances at electrodes: Recent advances. **Electrochimica Acta**, v. 37, n. 12, p. 2137–2144, 1992.

VAGO, E. R.; CALVO, E. J.; STRATMANN, M. Electrocatalysis of oxygen reduction at well-defined iron oxide electrodes. **Electrochimica Acta**, v. 39, n. 11-12, p. 1655–1659, 1994.

VALENTE, I. M. et al. Application of gas-diffusion microextraction for high-performance liquid chromatographic analysis of aliphatic amines in fermented beverages. **Analytical Methods**, v. 4, p. 2569–2573, 2012.

VALENTE, M. A. G. et al. Caprylate Salts Based on Amines as Volatile Corrosion Inhibitors for Metallic Zinc: Theoretical and Experimental Studies. **Frontiers in Chemistry**, v. 5, n. May, p. 1–18, 2017.

VUORINEN, E.; BOTHA, A. Optimisation of a humidity chamber method for the quantitative evaluation of vapour phase corrosion inhibitors for mild steel. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 46, n. 9, p. 3612–3615, 2013.

VUORINEN, E.; KÁLMÁN, E.; FOCKE, W. Introduction to Vapour Phase Corrosion Inhibitors in Metal Packaging. **Surface Engineering**, v. 20, n. 4, p. 281–284, 2004.

VUORINEN, E.; SKINNER, W. Amine carboxylates as vapour phase corrosion inhibitors. **British Corrosion Journal**, v. 37, p. 159–160, 2002.

WAN, H. et al. **A modified method for evaluation of materials containing volatile corrosion inhibitor** *Journal of Central South University of Technology*, 2005.

WANG, P. et al. Super-hydrophobic film prepared on zinc and its effect on corrosion in simulated marine atmosphere. **Corrosion Science**, v. 69, p. 23–30, 2013.

WANG, P.; ZHANG, D.; LU, Z. Advantage of super-hydrophobic surface as a barrier against atmospheric corrosion induced by salt deliquescence. **Corrosion Science**, v. 90, p. 23–32, 2015.

WANG, S.; SONG, S. Image analysis of atmospheric corrosion exposure of zinc. **Materials Science and Engineering A**, v. 385, p. 377–381, 2004.

WÖLL, C. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. **Progress in Surface Science**, v. 82, n. 2-3, p. 55–120, 2007.

ZHANG, D. et al. Volatile corrosion inhibitor film formation on carbon steel surface and its inhibition effect on the atmospheric corrosion of carbon steel. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 1343–1348, 2006.

ZHANG, D. Q.; GAO, L. X.; ZHOU, G. D. Polyamine compound as a volatile corrosion inhibitor for atmospheric corrosion of mild steel. **Materials and Corrosion**, v. 58, n. 8, p. 594–598, 2007.