

RESSALVA

Atendendo solicitação do(a) autor(a), o texto completo desta tese será disponibilizado somente a partir de 18/05/2020.

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 diciclohexilamina 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 – diciclohexilamina

DCHA-CRO – crotonato de diciclohexilamina

DCHA-CAP – caprilato de diciclohexilamina

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.

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.

ESTEVÃO, 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.