



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÂNICA



PROJETO FINAL DE CURSO

**ESTUDO DE INIBIDORES SINTÉTICOS DE CORROSÃO PARA O AÇO
CARBONO 1020 EM MEIOS ALTAMENTE CORROSIVOS**

Marcos Vinícius dos Santos Romualdo

Orientadora: Dsc. Eliane D'Elia

Co-Orientadora: Dsc. Lúcia C. de Sequeira Aguiar

Rio de Janeiro

2012

ESTUDO DE INIBIDORES SINTÉTICOS DE CORROSÃO PARA O AÇO
CARBONO 1020 EM MEIOS ALTAMENTE CORROSIVOS

MARCOS VINÍCIUS DOS SANTOS ROMUALDO

Projeto final submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ), como parte dos requisitos necessários a obtenção do diploma de químico com atribuições tecnológicas.

Aprovado por:

Orientadora: DSc. Eliane D'Elia (IQ/UFRJ)

Co-Orientadora: DSc. Lúcia C. de Sequeira Aguiar (IQ/UFRJ)

DSc. Dalva Cristina Baptista do Lago (IQ/UERJ)

DSc. Guilherme Cordeiro da Graça de Oliveira (IQ/UFRJ)

DSc. Flávia Carvalho de Souza (IFRJ)

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu amado Deus e Pai por ter me possibilitado chegar ao fim de uma longa e dura jornada, concedendo-me vitória sobre as adversidades e estando comigo em todos os momentos.

À minha família por todo suporte, apoio, força e orações.

Às minhas orientadoras Eliane D'Elia e Lúcia Sequeira por toda a orientação e ensino.

Aos meus amigos de laboratório, em especial a Gil Mendes Viana e Tatiana Lopez Fernandez por sua amizade, incontáveis ajudas, paciência e por todo o companheirismo.

Aos meus amigos Rafaela Santana, Gabrielly Peregrino, Diego Germano, Danielly Mariano, Glauca Wanzeller, Lívia Gonçalves e Guilherme Santos por serem grandes e verdadeiros amigos que tornaram essa jornada memorável.

Aos meus demais amigos que me acompanharam em toda essa etapa da minha vida

À banca de examinadores que se disponibilizaram a me avaliar

À agência nacional do petróleo (ANP) pelo suporte financeiro

RESUMO
PROJETO FINAL DE CURSO

TÍTULO: ESTUDO DE INIBIDORES SINTÉTICOS DE CORROSÃO PARA O AÇO CARBONO 1020 EM MEIOS ALTAMENTE CORROSIVOS

ALUNO: Marcos Vinícius dos Santos Romualdo

ORIENTADORA: Dsc. Eliane D'Elia, DQI – Instituto de Química - UFRJ

CO-ORIENTADORA: Dsc. Lúcia C. de S. Aguiar, DQO – Instituto de Química – UFRJ.

A indústria de petróleo e gás apresenta sérios problemas relacionados à corrosão. Nas petroquímicas e nas instalações de refino de petróleo, cerca de 50 % das falhas de materiais estão relacionadas com a corrosão. A nova área exploratória do pré-sal apresenta condições mais severas de temperatura, pressão e salinidade, fazendo com que o processo corrosivo seja consideravelmente potencializado, tornando cada vez mais necessário o estudo de inibidores de corrosão com alta eficiência, resistência e que não agridam o meio ambiente. Estudos anteriores indicam que sais orgânicos de urotropina (hexametilenotetramina – HMTA) possuem considerável potencial anticorrosivo, além de apresentarem baixo custo e pouca toxicidade.

Este projeto tem como objetivos a síntese, estudo e avaliação de sais orgânicos de urotropina (haletos de alquil urotropina) como potenciais inibidores de corrosão para o aço carbono 1020, em meios altamente corrosivos: um meio de alta acidez caracterizado por uma concentração 1M de HCl e um meio que simula condições de exploração encontradas na camada pré-sal e se caracteriza por alta salinidade temperaturas e pressões elevadas e além da presença de CO₂.

Foram sintetizados 11 sais com estruturas de radicais variados, o processo sintético se mostrou viável com rendimentos médios de 70 %, a caracterização via H¹RMN mostrou êxito nas sínteses. Os compostos foram avaliados quanto às suas eficiências de inibição (E.I.) em meio de HCl 1M e em meio de alta salinidade saturado com CO₂. No primeiro apresentaram alto desempenho com eficiências médias de 80% ao passo que no segundo apresentaram resultados insatisfatórios com eficiência média de 16% resultado que inviabilizou o prosseguimento do estudo no referido meio. O sal que apresentou melhor resultado em solução de HCl 1M foi o iodeto de isopropil urotropina, com o qual o estudo foi aprofundado juntamente com o iodeto de n-butil urotropina para efeito comparativo. Ensaio com variação de concentração e temperatura mostraram relação direta das mesmas com a E.I. Calcularam-se através destes experimentos constantes cinéticas e termodinâmicas do sistema. Realizaram-se ainda ensaios eletroquímicos e MEV que corroboraram o potencial inibitório dos compostos.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Corrosão causada por CO ₂ em uma tubulação de escoamento de fluidos-----	9
Figura 2: Estrutura do dicloreto de N, N'-Bis (dodecildimetil)-3-oxa-1, 5 pentanodiamonio -----	25
Figura 3: Estrutura modelo de um sal de urotropina em diferentes perspectivas-----	26
Figura 4: Estruturas dos sais de urotropina sintetizados-----	28
Figura 5: Aparato experimental para síntese dos sais de urotropina-----	29
Figura 6: Sistema montado para ensaio de perda de massa à temperatura ambiente, em meio de HCl 1M-----	31
Figura 7: Borbulhamento do sistema com CO ₂ para troca de atmosfera-----	32
Figura 8: Sistema autoclave pressurizado a 5 bar-----	32
Figura 9: Aparelhagem utilizada nos ensaios de perda de massa com controle de temperatura-----	35
Figura 10: Eletrodo de aço carbono 1020 (trabalho)-----	36
Figura 11: Eletrodo de calomelano saturado (referência)-----	36
Figura 12: Eletrodo de platina (contra-eletrodo) -----	36
Figura 13: Potenciostato/galvanostato e célula eletrolítica utilizados nos ensaos eletroquímicos-----	37

Figura 14: Apresentação do método da extrapolação de Tafel para determinação de densidade de corrente de corrosão-----	41
Figura 15: Sais de urotropina sintetizados-----	44
Figura 16: Comparação gráfica entre as E.I. obtidas a partir dos ensaios de perda de massa dos inibidores selecionados-----	51
Figura 17a: Isoterma de Langmuir para o iodeto de n-butilurotropina-----	52
Figura 17b: Isoterma de Langmuir para o iodeto de isopropilurotropina-----	52
Figura 18a: Isoterma de Freundlich para o iodeto de n-butilurotropina-----	53
Figura 18b: Isoterma de Freundlich para o iodeto de isopropilurotropina-----	53
Figura 19a: Isoterma de Tenkin para o iodeto de n-butilurotropina-----	54
Figura 19b: Isoterma de Tenkin para o iodeto de isopropilurotropina-----	54
Figura 20: Comparação gráfica entre as E.I. obtidas a partir dos ensaios de perda de massa em cada temperatura dos inibidores selecionados-----	57
Figura 21a: Gráfico da relação $\log W \times 1/T$ para o sistema aço carbono 1020 em solução de HCl 1M na ausência de iodeto de n-butilurotropina-----	58
Figura 21b: Gráfico da relação $\log W \times 1/T$ para o sistema aço carbono 1020 em solução de HCl 1M na presença de iodeto de n-butilurotropina-----	58
Figura 22a: Gráfico da relação $\log W \times 1/T$ para o sistema aço carbono 1020 em solução de HCl 1M na ausência de iodeto de isopropilurotropina-----	59

Figura 22b: Gráfico da relação $\log W \times 1/T$ para o sistema aço carbono 1020 em solução de HCl 1M na presença de iodeto de isopropilurotropina-----	59
Figura 23: Diagramas de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1M na presença de iodeto de n-butilurotropina em diversas concentrações-----	63
Figura 24: Diagramas de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1M na presença de iodeto de isopropil urotropina em diversas concentrações-----	64
Figura 25: Comparação gráfica entre as E.I. por impedância eletroquímica dos inibidores selecionados-----	65
Figura 26: Curvas de polarização o aço carbono 1020 em solução de HCl 1M na presença de iodeto de n-butilurotropina em diversas concentrações -----	67
Figura 27: Curvas de polarização o aço carbono 1020 em solução de HCl 1M na presença iodeto de isopropilurotropina em diversas concentrações-----	68
Figura 28: Comparação gráfica entre as E.I. obtidas a partir dos valores de J_{corr} dos inibidores selecionados-----	69
Figura 29: Superfície do aço-carbono 1020 submetido ao ensaio de perda de massa em solução de HCl 1M na ausência do inibidor-----	70
Figura 30: Superfície do aço-carbono 1020 submetido ao ensaio de perda de massa em solução de HCl 1M na presença de iodeto de n-butilurotropina-----	71
Figura 31: Superfície do aço-carbono 1020 submetido ao ensaio de perda de massa em solução de HCl 1M na presença de iodeto de isopropil urotropina-----	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Nomes dos sais de urotropina sintetizados-----	19
Tabela 2: Rendimento do processo sintético dos sais de urotropina-----	43
Tabela 3: Resultados de taxa de corrosão e eficiências de inibição obtidas para os ensaios de perda de massa em meio de HCl 1 M-----	45
Tabela 4: Resultados de taxa de corrosão e eficiências de inibição, obtidas para os ensaios de perda de massa em meio salino saturado com CO ₂ -----	48
Tabela 5: Relação concentração x E.I. para o iodeto de n-butil urotropina-----	50
Tabela 6: Relação concentração x E.I. para o iodeto de isopropilurotropina-----	50
Tabela 7: Relação Temperatura x E.I. para o iodeto de n-butil urotropina (10 ⁻³ M)-----	56
Tabela 8: Relação Temperatura x E.I. para o iodeto de isopropilurotropina (10 ⁻³ M)-----	57
Tabela 9: Eficiências de inibição e os parâmetros eletroquímicos calculados para o iodeto de n-butilurotropina nos ensaios de impedância eletroquímica-----	63
Tabela 10: Eficiências de inibição e os parâmetros eletroquímicos calculados para o iodeto de isopropilurotropina nos ensaios de impedância eletroquímica-----	64
Tabela 11: Eficiências de inibição e os parâmetros eletroquímicos calculados pelas curvas de polarização eletroquímica para o iodeto de n-butilurotropina-----	67
Tabela 12: Eficiências de inibição e os parâmetros eletroquímicos calculados pelas curvas de polarização eletroquímica para o iodeto de isopropilurotropina-----	68

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	1
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
3.1. Corrosão	2
3.1.1. Conceitos básicos sobre a corrosão	2
3.1.2. Formas de corrosão	3
3.1.3. Meios corrosivos	4
3.1.4. Corrosão do aço em meio ácido	5
3.1.5. Mecanismos da corrosão	6
3.1.6. Corrosão na indústria do petróleo	8
3.1.6.1. Panorama geral	8
3.1.6.2. Corrosão por gás carbônico (CO ₂)	9
3.1.6.3. Corrosão por ácidos naftênicos	10
3.1.6.4. Emprego do aço carbono	10
3.1.7. Estratégias de combate/prevenção da corrosão	11
3.1.8. Ensaio de corrosão	12
3.1.9. Avaliação e Monitoramento da corrosão	12
3.2. Inibidores de corrosão	14
3.2.1. Conceitos gerais	14
3.2.2. Classificação dos inibidores	15

3.2.3. Compostos orgânicos como inibidores de corrosão-----	17
3.2.3.1. Aspectos gerais-----	17
3.2.3.2. Adsorção-----	18
3.2.3.3. Formação de filmes insolúveis-----	18
3.2.3.4. Influencia de diversos fatores que afetam a eficiência de inibição-----	20
3.2.3.5. Aminas e iminas-----	23
3.2.3.6. Compostos sulfurados-----	23
3.2.3.7. Compostos insaturados contendo ligações duplas e triplas-----	24
3.2.3.8. Sal de amônio biquaternário – estudo do dicloreto de N, N ⁺ -Bis (dodecildimetil)-3-oxa-1, 5 pentanodiamonio-----	25
3.3. Sais de urotropina como inibidores de corrosão-----	26
4. APLICAÇÃO À INDÚSTRIA DO PETRÓLEO-----	27
5. MATERIAIS E MÉTODOS-----	27
5.1. Síntese e caracterização dos sais de urotropina-----	27
5.2. Ensaio de perda de massa e determinação das eficiências de inibição (E.I.)-----	30
5.2.1. Meio de HCl 1M-----	31
5.2.2. Meio salino saturado com CO ₂ -----	31
5.3. Estudos do comportamento da E.I. com a variação da concentração-----	32
5.4. Estudos do comportamento da E.I. com a variação da temperatura-----	35
5.5. Ensaio eletroquímico-----	36
5.5.1. Potencial de circuito aberto estacionário-----	38
5.5.2. Impedância eletroquímica-----	38
5.5.3. Polarização eletroquímica-----	40

5.6. Ensaio de Microscopia eletrônica de varredura (MEV)-----	42
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES-----	43
6.1. Síntese e caracterização dos sais de urotropina-----	43
6.2. Ensaio de perda de massa e determinação das eficiências de inibição (E.I.)-----	45
6.2.1. Meio de HCl 1M-----	45
6.2.2. Meio salino saturado com CO ₂ -----	48
6.3. Estudos do comportamento da E.I. com a variação da concentração-----	50
6.4. Estudos do comportamento da E.I. com a variação da temperatura-----	56
6.5. Ensaio eletroquímico-----	62
6.5.1. Potencial de circuito aberto-----	62
6.5.2. Impedância eletroquímica-----	62
6.5.3. Polarização eletroquímica-----	63
6.6. Ensaio de Microscopia eletrônica de varredura (MEV)-----	70
7. CONCLUSÕES-----	72
8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS-----	74
9. APÊNDICE-----	78

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, causada por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não a esforços mecânicos. É um processo espontâneo que reduz o desempenho e a vida útil dos materiais. Tal fenômeno é responsável por uma série de problemas nas construções civis e industriais como: explosões de caldeiras, rompimento de adutoras de água ou derramamentos de petróleo, provocados por furos em tanques e oleodutos. Estima-se que no Brasil os prejuízos decorrentes da corrosão ultrapassem a casa dos bilhões de dólares.

Uma das maneiras possíveis de combater a corrosão é a utilização de inibidores, a presença destes compostos retarda o processo de corrosão e mantém a taxa desta em valores mínimos. Vários inibidores de corrosão vêm sendo estudados para conter o problema de oxidação em ligas metálicas empregadas na indústria de petróleo. A busca de um inibidor de corrosão ambientalmente adequado é indubitavelmente uma necessidade.

Em estudos da literatura ^[1,2] verifica-se que sais orgânicos de urotropina (hexametenotetramina – HMTA) apresentam considerável atividade anticorrosiva, podendo ter uma interessante aplicação nos setores de petróleo e gás, apresentando as vantagens de serem de fácil preparação, baixo custo e baixa toxicidade.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivos a síntese, caracterização e o estudo de diversos sais orgânicos de urotropina (haletos de alquil urotropina) como potenciais inibidores de corrosão do aço carbono 1020, em meio altamente corrosivo como a solução HCl 1M e em outro meio que simula algumas condições de exploração encontradas na camada pré-sal, tais como a presença de CO₂ e alta salinidade.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Corrosão

3.1.1. Conceitos básicos sobre da corrosão ^[3]

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso.

Alguns autores também consideram como corrosão a deterioração, por ação química do meio, de materiais não metálicos, como, por exemplo, o concreto, borracha, polímeros e madeira. Assim a deterioração do cimento por ação de sulfato, a perda da elasticidade da borracha devido à oxidação por ozônio, a perda da resistência da madeira exposta à solução de ácidos ou sais ácidos devido à hidrólise da celulose são considerados casos de corrosão.

Sendo a corrosão, em geral um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos, reduzindo sua durabilidade e desempenho, fazendo com que os mesmos deixem de atender os fins a que se destinam.

3.1.2. Formas de corrosão ^[4]

Os processos corrosivos podem ser classificados como:

- **Corrosão eletroquímica** – ocorre na presença de um meio eletrolítico
- **Oxidação direta** - ocorre na ausência de um meio eletrolítico

Quanto à forma é possível dividi-los em quatro grupos:

- **Uniforme** – ocorre em toda a extensão da superfície metálica provocando desgaste homogêneo.
- **Localizada** – ocorre em regiões isoladas da superfície metálica
- **Seletiva** – ataca apenas determinados componentes de uma liga metálica
- **Intergranular** ou **transgranular** – ocorre microscopicamente na estrutura cristalina do metal

Finalmente quanto à fenomenologia, a corrosão apresenta oito classificações sendo estas:

- **Galvânica** – Formação de um par Redox entre dois metais;
- **Célula oclusa** – devido à diferença de aeração entre dois meios;
- **Corrosão-erosão** – devido ao desgaste contínuo de camadas protetoras do metal;
- **Corrosão fadiga** – devido à solicitações mecânicas;
- **Corrosão sobre tensão** – ocorre em materiais tensionados ou sob pressão;

- **Corrosão atmosférica** – devido aos agentes presentes no próprio ar;
- **Corrosão microbiológica** – devido à microorganismos que metabolizam determinadas substancias e excretam ácidos como produtos metabólicos, atacando assim os metais.
- **Ataque por hidrogênio** – devido ao alojamento de hidrogênio atômico em poros e cavidades do metal, gerando fraturas.

3.1.3. Meios corrosivos ^[5]

Existem diversos meios que propiciam os fenômenos corrosivos, cada um apresentando características próprias que resultam também em estudos distintos dos mecanismos de ação e formas de combate. Dentre os meios existentes os mais frequentemente encontrados são:

- | | |
|----------------------|-----------------------------------|
| • Atmosfera; | • Alimentos; |
| • Águas naturais; | • Substâncias fundidas; |
| • Solo; | • Solventes orgânicos; |
| • Produtos químicos; | • Madeira e plástico (polímeros). |

Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos, que podem ser reunidos em quatro grupos, a saber:

- Corrosão em meios aquosos (90%)
- Oxidação e corrosão em altas temperaturas (8%)
- Corrosão em meios orgânicos (1,8%)
- Corrosão por metais líquidos (0,2%)

Entre parênteses está indicada, de forma estimada, a incidência de cada um dos tipos de corrosão. Nota-se de longe, que a corrosão em meios aquosos é a mais comum.

A própria corrosão atmosférica, que é um dos meios de maior incidência, ocorre pela condensação da umidade na superfície do metal. A adição de produtos químicos na água pode aumentar ou diminuir sua ação corrosiva. Sais como cromato de sódio ou potássio, nitrito e fosfato de sódio, por exemplo, agem como inibidores de corrosão em meio aquoso, ou em outros meios contendo álcool, gasolina ou petróleo. Os íons cloretos, quando dissolvidos em água, aumentam muito a sua ação corrosiva, provocando ação perfurante ou fraturante, que são as formas mais sérias de corrosão, que quase todos os materiais metálicos apresentam. Na apreciação do caráter corrosivo da água também devem ser considerados o pH, a temperatura, a velocidade e a ação mecânica.

3.1.4 Corrosão do aço em meio ácido ^[5]

Os principais ácidos empregados na limpeza e tratamento da superfície dos aços são: ácido sulfúrico, clorídrico, fosfórico e nítrico. Além da ação desejada de dissolução dos óxidos de ferro, que constituem a ferrugem e calamina, esses ácidos corroem o metal base com desprendimento de hidrogênio, o que acarreta numerosos inconvenientes.

A indústria de petróleo é um dos setores onde há grande incidência de problemas associados a processos de corrosão, que podem ocorrer nas etapas de extração do óleo e gás, durante o transporte, em operações de refino e, também, na estocagem dos produtos finais. Na extração, destaca-se a acidificação da matriz, realizada com o objetivo de promover a estimulação de poços de petróleo, etapa necessária como consequência do depósito de substâncias sólidas que obstruem parcialmente os espaços porosos e canais da matriz rochosa, diminuindo assim a capacidade de produção do poço. Uma solução de ácido clorídrico de 15 a 28% (m/v) é usualmente empregada em caso de rochas carbonáticas. A utilização do ácido clorídrico, contudo, apresenta limitações. A principal delas é a elevada taxa de corrosão imposta aos diferentes materiais metálicos que constituem a estrutura do poço. A corrosão sofrida pelo aço-carbono se concentra principalmente no ferro, componente de maior percentual. A indústria dos inibidores de decapagem, cuja ação assenta essencialmente em fenômenos de adsorção, adquiriu grande dimensão; os inibidores mais utilizados são, em geral, compostos orgânicos contendo enxofre e/ou nitrogênio.

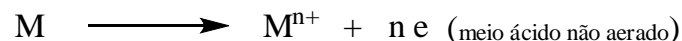
3.1.5. Mecanismos da corrosão ^[3]

Os mecanismos presentes na corrosão podem ser classificados em:

- **Mecanismo eletroquímico:** figura-se quando ocorrem reações químicas que envolvem transferência de carga ou elétrons através de uma interface ou eletrólito. São os casos de corrosão em que os materiais metálicos estão em presença de um eletrólito podendo este estar em solução ou fundido. Neste tipo de corrosão os elétrons são cedidos em uma região e recebidos em outra, surgindo com isso uma pilha de corrosão. Esse processo pode ser decomposto em três etapas principais:
 1. **Processo anódico:** passagem de íons para a solução
 2. **Deslocamento de elétrons e íons:** transferência de elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e difusão de ânions e cátions para a solução
 3. **Processo catódico:** recepção de elétrons, na área catódica, pelos íons ou moléculas presentes na solução.

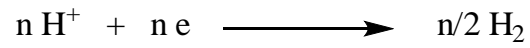
No mecanismo eletroquímico ocorrem as chamadas reações catódicas e anódicas, inerentes aos processos das etapas mencionadas. Podemos representar tais reações para um metal genérico M.

Reação anódica – oxidação do metal M

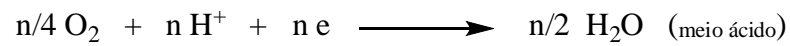
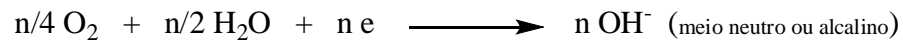


Reações catódicas:

- redução do íon H^+ (meio ácido)



- redução do oxigênio:



- **Mecanismo químico:** neste caso há reações diretamente entre o material, metálico ou não, e o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica, ao contrário do mecanismo anterior.

3.1.6. Corrosão na indústria do petróleo ^[6]

3.1.6.1. Panorama geral ^[6]

A corrosão ataca todos os equipamentos em todas as etapas da produção de óleo e gás na indústria de petróleo. Das linhas de extração às plataformas de produção, da perfuração ao abandono do poço de produção, a corrosão é uma forte adversária para as altas tecnologias e pesquisas. O oxigênio, o qual tem grande papel na corrosão, não está normalmente presente nas formações originais de produção, ele geralmente é introduzido no estágio de perfuração junto com fluidos ou lodos de perfuração. Lodos de perfuração* podem causar a corrosão não apenas dos equipamentos de perfuração, oleodutos como também dos equipamentos de injeção do mesmo. A água e o dióxido de carbono (CO_2 – gás carbônico) produzidos ou injetados podem também causar corrosão severa nas linhas de produção. Os ácidos usados para reduzir formações carbonáticas causam danos em torno do poço, como por exemplo, a fragilização por hidrogênio causada pelo sulfeto de hidrogênio (H_2S). Em conjunto a estas situações de corrosão, complicações em altas temperaturas, pressões e tensões que estão envolvidas na perfuração e na produção de petróleo, requerem uma atenção especial dos engenheiros de corrosão. Pelo fato de ser quase impossível prevenir a corrosão, o controle da taxa de corrosão está se tornando a solução mais viável economicamente. Cada vez mais, pesquisadores estão envolvidos em estimar o custo da prevenção da corrosão e da vida útil dos equipamentos.

A partir da década de 80 houve um incremento na prospecção e refino de petróleos pesados e mais agressivos, com elevados teores de compostos nitrogenados, o que fez com que a partir deste período houvesse um aumento num dos mais danosos mecanismos de corrosão: os danos por hidrogênio em meios úmidos contendo H_2S .

O gás carbônico (CO_2) e o ácido sulfídrico (H_2S) são os principais agentes de corrosão na indústria do petróleo. Em particular, H_2S se torna muito perigoso nos processos corrosivos, o qual gera hidrogênio atômico (H^0) na superfície do aço o qual pode penetrar na estrutura metálica causando muitas trincas e fraturas. O processo de fragilização por hidrogênio é um dos mais severos tipos de fratura.

No refino de petróleo, o craqueamento catalítico do gasóleo para obtenção de produtos mais leves é uma das operações mais rentáveis que eleva sobremaneira o faturamento da refinaria, sendo esta operação normalmente realizada nas unidades conhecidas como FCC (*fluid catalitic cracking*). No craqueamento destas frações pesadas do petróleo ocorre a formação de

compostos como ácido sulfídrico (H_2S), ácido cianídrico (HCN) e amônia (NH_3), que determinam a corrosividade deste ambiente. Isto faz com que, dentre as diversas atividades de refino, estas unidades sejam normalmente as mais susceptíveis a danos por hidrogênio. O significativo aumento na participação de petróleos com elevados teores de nitrogênio no total da produção nacional se constitui num desafio, em função da maior quantidade de compostos corrosivos gerados no seu processamento, tornando a monitoramento e a mitigação dos processos corrosivos, aspectos vitais para a indústria petroquímica.

*Os lodos, ou fluidos, de perfuração podem apresentar formulações diversas dependendo do tipo de poço a ser perfurado, podem ser a base água ou a base óleo. Em geral são adicionados diversos aditivos e substâncias químicas que auxiliam a perfuração, dentre estes os próprios inibidores de corrosão.

3.1.6.2. Corrosão por gás carbônico (CO_2) ^[6]

Como o H_2S , o gás carbônico é um gás extremamente ácido e se torna corrosivo em presença de água, pois ocorre a formação de ácido carbônico (H_2CO_3). A formação do produto de corrosão sobre a superfície sofre influência da composição do aço, do fluxo e das condições ambientais, como pH, temperatura, pressão, composição do eletrólito, existência de inibidores, dentre outros. A formação irregular da camada de corrosão e sua destruição localizada são os principais fatores que contribuem para a corrosão localizada por CO_2 . Camadas protetoras compostas pelos próprios produtos de corrosão como carbonatos ou hidróxidos são capazes de diminuir a taxa de corrosão inicial até três vezes, levando a uma taxa de corrosão mínima com o passar do tempo.

A figura 1 mostra o aspecto da corrosão causada pelo CO_2 em tubulações onde ocorre o movimento de fluidos;

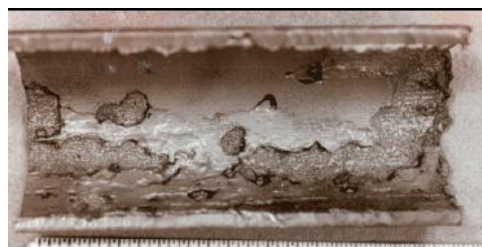


Figura 1: Corrosão causada por CO_2 em uma tubulação de escoamento de fluidos

3.1.6.3. Corrosão por ácidos naftênicos ^[7, 8]

Ácidos naftênicos são compostos orgânicos naturais derivados de fração ácida do petróleo encontrado em diferentes concentrações dependendo do reservatório. São caracterizados por possuírem um grupo monocarboxílico e um anel saturado em sua cadeia, são quimicamente estáveis, não voláteis e agem como surfactantes. A presença dos mesmos no petróleo é uma das maiores preocupações na indústria do refino de óleo. Diversos estudos apontam estes compostos como principais responsáveis pela corrosão em fase líquida durante o refino. Além disso, é conhecido que a corrosão provocada por esses compostos, em refinarias, está em aumento significativo.

O ataque provocado por ácidos naftênicos aos metais de unidades de destilação é definido como um processo de corrosão em altas temperaturas que ocorre numa faixa de 200 – 400 °C, e considerada como um fenômeno de fase líquida, ou seja, o ataque é mais severo no ponto de condensação quando o vapor se liquefaz sobre o metal.

3.1.6.4. Emprego do aço carbono ^[9]

O custo mais baixo, a facilidade de fabricação dos equipamentos, a resistência e a disponibilidade do aço carbono fazem deste material uma das ligas mais escolhidas na indústria do petróleo. Essa liga em contato com diferentes meios aquosos está sujeita a sofrer corrosão. Assim a aplicação de medidas para minimizar esse processo de degradação e, portanto perdas econômicas devido à substituição periódica de equipamentos e/ou paradas de produção são de importante relevância. A utilização do aço carbono em lugar de ligas mais nobres é justificada pelo alto custo das mesmas, comparado com o custo de operações de controle de corrosão requeridas.

3.1.7. Estratégias de combate/prevenção da corrosão. ^[3]

Atualmente existem diversos métodos e práticas ao combate da corrosão no intuito de neutralizar ou minimizar os danos associados à mesma. Tais técnicas podem se classificadas em:

1. Métodos baseados na modificação do processo

- Projeto da estrutura
- Condições da superfície
- Por aplicação de proteção anódica

2. Métodos baseados na modificação do meio corrosivo

- Desaeração da água ou solução neutra
- Purificação ou diminuição da umidade do ar
- Adição de inibidores de corrosão

3. Métodos baseados na modificação do metal

- Aumento da pureza
- Adição de elementos
- Tratamento térmico

4. Métodos baseados em revestimentos protetores

- Revestimento com produtos da reação - tratamento químico ou eletroquímico da superfície metálica
- Revestimentos orgânicos – tintas, resinas, polímeros etc.
- Revestimentos inorgânicos – esmaltes, cimentos, etc.
- Revestimentos metálicos
- Proteção temporária – faz-se com inibidor impregnado em papel Kraft ou plásticos, para proteção durante armazenagem ou transporte.

Em todos esses métodos usados para controlar a corrosão, o fator econômico é primordial. Qualquer medida de proteção será vantajosa economicamente se o custo de manutenção for baixo. Daí ser necessário um balanço econômico para julgar as vantagens da medida de proteção recomendadas para um determinado equipamento.

3.1.8. Ensaio de corrosão ^[3]

Para determinar a agressividade de um determinado meio corrosivo e fornecer fundamentos básicos para o controle da corrosão, realizam-se os chamados ensaios de corrosão. A corrosão dos materiais metálicos é influenciada por vários fatores que modificam o ataque químico ou eletroquímico, não havendo, portanto um único método de ensaio de corrosão; na prática os fenômenos corrosivos se multiplicam, obrigando a uma variedade de ensaios.

Ensaio de laboratório e de campo

Os ensaios de corrosão podem ser feitos no laboratório ou no campo dependendo dos objetivos a serem alcançados. Nos ensaios de laboratório utilizam-se pequenos corpos de prova bem definidos, a composição do meio corrosivo é fixada com exatidão, as condições do ensaio podem ser mantidas e o processo é acelerado para a obtenção mais rápida de resultados. Nos ensaios de campo a peça a ser testada está submetida diretamente às condições reais do meio corrosivo, sendo as condições de ataque muito variáveis e às vezes não controláveis. Estes ensaios realizam-se sob condições análogas às de serviço, permitindo, portanto uma avaliação mais correta da ação do meio corrosivo sobre o material metálico o que permite obter resultados mais completos depois de longos períodos de tempo, porque assim verifica-se também a ação dos fatores aceleradores e retardadores, dentre os quais é possível citar: a atmosfera, temperatura, umidade, composição, agentes poluentes, ventos, irradiação solar, chuva, crescimento biológico, etc.

3.1.9. Avaliação e Monitoramento da corrosão ^[3]

Entre os métodos para verificar corpos de prova utilizados nos ensaios de corrosão, a fim de avaliar qualitativa e quantitativamente o processo corrosivo e ter uma medida da extensão do ataque, é interessante citar:

- Observação visual – permite verificar, no caso de ataque, se o mesmo foi uniforme ou localizado;
- Perda ou ganho de peso – permite determinar taxas de corrosão;

- Desprendimento de hidrogênio – indicativo de oxidação do material metálico e redução de íons H^+ ;
- Adsorção de oxigênio;
- Observação ao microscópio;
- Métodos eletroquímicos – para medir a diferença de potencial de metais diferentes - curvas de polarização catódica e anódica;
- Métodos eletrométricos – para medir espessuras de películas de oxidação;
- Métodos óticos – para estudar o crescimento da película de oxidação;
- Modificação nas propriedades físicas – para verificar ductibilidade, resistência ao impacto;
- Alteração da resistência do material metálico.

Monitoramento da corrosão

O monitoramento da corrosão pode ser definido como uma forma sistemática de medição da corrosão ou da degradação de um determinado componente de um equipamento, com o objetivo de auxiliar a compreensão do processo corrosivo e/ou obter informações úteis para o controle da corrosão e suas consequências. Os métodos de monitoramento podem ser classificados em:

- **Métodos não destrutivos:** ultrassom, correntes parasitas, emissão acústica, radiografia, partícula magnética, líquido penetrante, exame visual, termografia, etc.
- **Métodos analíticos:** análise química, medida de pH, do teor de oxigênio e da atividade microbológica.
- **Métodos de engenharia de corrosão:** abrangem os não eletroquímicos, que são os cupons de corrosão, resistência elétrica e os provadores de hidrogênio, bem como os eletroquímicos como resistência à polarização ou polarização linear, potencial de corrosão, amperometria de resistência nula, impedância eletroquímica e ruído eletroquímico.

3.2. Inibidores de corrosão ^[3]

3.2.1. Conceitos gerais

Dentre as diversas formas de combate à corrosão, se destaca o uso de inibidores, foco dos estudos do presente trabalho. O inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão. Substâncias com essas características têm sido largamente utilizadas (em processos de decapagem ácida, limpeza química de caldeiras, indústria petrolífera, sistemas de resfriamento, tubos de condensadores, sistemas de geração de vapor, tubulações de água potável, proteção de cobre e alumínio, etc.) como um dos melhores métodos para proteção contra a corrosão e muitas pesquisas são estimuladas por diversas indústrias visando o desenvolvimento e utilização de novos compostos com esse fim.

Para o emprego de um inibidor de forma mais correta e eficiente é necessário considerar quatro aspectos sendo estes:

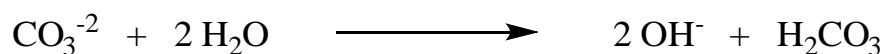
1. **As causas da corrosão do sistema:** a fim de identificar problemas que podem ser solucionados com a adição de inibidores.
2. **O custo de sua utilização:** para verificar se excede ou não o das perdas associadas ao processo corrosivo
3. **As propriedades e os mecanismos da ação dos inibidores a serem utilizados:**
A fim de verificar sua compatibilidade com o processo em operação e com os materiais metálicos usados.
4. **As condições adequadas de adição e controle:** para evitar possíveis inconvenientes como formação de espuma devido à agitação do meio, formação de depósito de fosfatos, silicatos ou carbonatos de cálcio em caldeiras, efeitos tóxicos (principalmente em equipamentos de processamento de alimentos e em abastecimento de água potável), ação poluente (quando não for feito o tratamento prévio dos despejos industriais), perda de inibidores devido à baixa solubilidade no meio, reação dos inibidores com possíveis contaminantes do meio corrosivo, possíveis problemas de saúde a trabalhadores devido à toxidez de alguns inibidores.

3.2.2. Classificação dos inibidores ^[3]

Existem diferentes classificações para os inibidores, entre as quais aquelas baseadas na composição e no comportamento. Assim sendo tem-se:

- **Quanto à composição:** inibidores orgânicos e inorgânicos
- **Quanto ao comportamento:** inibidores oxidantes, não oxidantes, anódicos, catódicos e de adsorção.

Inibidores Anódicos: tais substâncias agem reprimindo as reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação do anodo. Funcionam, geralmente, reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado, gerando um filme aderente e extremamente insolúvel na superfície do metal. Substâncias como hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos e fosfatos terciários de metais alcalinos são exemplos de inibidores anódicos, pois reagem com os íons metálicos M^{n+} produzidos no anodo, formando produtos insolúveis que apresentam ação protetora. Esses produtos são quase sempre hidróxidos, resultando o íon OH^- da hidrólise dos inibidores citados. Exemplificando com os carbonatos, tem-se a sua hidrólise com formação do íon hidroxila de acordo com a reação:



Em seguida o íon OH^- reage com o íon metálico M^{n+} inicialmente formado na oxidação do anodo:



Inibidores Catódicos: atuam reprimindo as reações catódicas. São substâncias que fornecem íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica, produzindo compostos insolúveis, os quais envolvem a área catódica impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, inibindo conseqüentemente o processo. Exemplos deste tipo de inibidor são os sulfatos de zinco, magnésio e níquel, pois os íons desses metais formam com as hidroxilas os seus respectivos hidróxidos insolúveis - $Zn(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$ – cessando o processo corrosivo.

Inibidores de Adsorção: Funcionam como películas protetoras. Algumas substâncias apresentam a capacidade de formar películas sobre as áreas anódicas e catódicas, interferindo na ação eletroquímica. Neste grupo estão incluídas moléculas orgânicas com grupos fortemente polares que dão lugar a formação de películas por adsorção, entre elas estão os colóides, sabões de metais pesados e substâncias orgânicas com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, podendo-se citar os aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, ureia e tiouréias substituídas.

3.2.3. Compostos orgânicos como inibidores de corrosão ^[10]

3.2.3.1. Aspectos gerais

Entre os diversos tipos de inibidores existentes destacam-se uma variada classe de moléculas orgânicas que apresentam elevadas atividades inibitórias. A estrutura química das moléculas orgânicas desempenha um papel significativo e determina a sua eficácia como inibidores da corrosão. Alguns fatores que contribuem para a eficácia de inibidores orgânicos são:

- a) O tamanho da molécula orgânica;
- b) A aromaticidade e / ou existência de ligações conjugadas;
- c) O comprimento da cadeia carbônica;
- d) A força de ligação do substrato metálico;
- e) O tipo e o número de átomos ou grupos ligados na molécula (π ou σ);
- f) A capacidade de uma camada a tornar-se compacto ou de ligação cruzada;
- g) A capacidade de formar um complexo com o átomo como um sólido dentro da estrutura metálica;
- h) Solubilidade suficiente no meio corrosivo.

Estudiosos da área discutiram a influência dos substituintes no efeito protetor dos inibidores orgânicos. Muitos destes inibidores apresentam átomos de S ou N no anel. Acredita-se que as moléculas inibidoras são anexadas ao metal através dos mesmos. Se o átomo ligado ao carbono no anel é substituído por grupos (- NH₂, - NO₂, - CHO ou - COOH) a inibição, geralmente melhora. Um grupo eletrofílico tal como (NH₃⁺) adquire uma carga elétrica. Um grupo nucleofílico como (-COO) opera como uma "fonte de elétrons". No entanto, a carga que se move a partir do ou para o anel benzênico é inferior a uma carga elétrica e é distribuída por todo o anel. Se o anel é ligado à superfície do metal através do átomo de N ou S a densidade de elétrons do metal no ponto de ligação pode ser alterado. Isto resulta no retardamento de reação catódica ou anódica desde elétrons consumidos no catodo e depositados no anodo.

Estudos afirmam que compostos orgânicos que contém enxofre apresentam uma eficácia especial uma vez que estes compostos são melhores doadores de elétrons do que aqueles que contém oxigênio e nitrogênio. É relatada que a eficácia de inibição do tiocarbanoil substituído R-CS - NH₂ e compostos correlatos depende da ressonância eletrônica no grupo R.

3.2.3.2. Adsorção ^[10]

As curvas que relacionam a taxa de corrosão do aço em meios ácidos e a concentração de inibidores orgânicos têm a forma de isotermas de adsorção, sugerindo um mecanismo de adsorção. Vários inibidores, por exemplo, anidrido butírico, aminas, alcalóides, polímero de butilaminas em ácidos; e aminas, aminoalcoóis, sais benzoicos, ácidos salicílico e ftálico em soluções de água ou neutras se comportam desta maneira.

Em concentrações ótimas de inibidores, em que a isoterma se aproxima a uma linha paralela ao eixo de concentração, um mínimo em taxas de corrosão é por vezes observado.

Considera-se que as moléculas orgânicas inibem a corrosão por se adsorveram na interface metal-solução. Adsorção depende da natureza química da molécula inibidora, do ambiente, da natureza da superfície do metal e do potencial eletroquímico da interface metal-solução.

3.2.3.3. Formação de filmes insolúveis ^[10]

Acredita-se que a inibição por compostos orgânicos é resultado da formação de películas de proteção insolúveis formadas como resultado de reações entre o metal (ou seus íons), o inibidor e íons presentes no meio corrosivo.

Observou-se que a atividade protetora de alguns inibidores como diamilamina, dibutilamina, triamilamine para o aço em H_2SO_4 foi mantida mesmo após o metal ser transferido para meio ácido sem inibidor. Estes fatos provam que a inibição não é devida apenas a uma adsorção física.

Iodeto de tetrafenilfosfônio, contendo iodo radioativo, foi encontrado fortemente adsorvido no aço em H_2SO_4 e a película de proteção estava presente mesmo após a lavagem e limpeza.

Aminas e bases nitrogenadas heterocíclicas, as quais são os inibidores de ácidos mais conhecidos, são capazes de reagir com cloreto férrico para formar produtos insolúveis, por exemplo: formas de metilamina $(CH_3NH_3)(FeCl_4)$, formas de piridina $(C_6H_5NH)(FeCl_4)$. Complexos de ferro insolúveis são também formados por outros inibidores de corrosão, por exemplo, tioéteres, tioalcoóis e tioamidas. Proteínas são usadas como inibidores por formarem uma película gelatinosa na superfície de metal por um processo de coagulação.

Mostrou-se que, quando íon férrico (FeCl_3) é adicionado a uma solução de benzoato com pH 5,5 um precipitado amarelo-laranja amorfo é formado, o qual é insolúvel em água e éter, porém é ligeiramente solúvel em álcool. Seu conteúdo de ferro (17,79%) confirma que o composto formado é $[\text{Fe}_3-(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2)]_6 (\text{OH})_3$. Nenhum precipitado foi formado em valores de pH inferiores 5,5, indicando que o benzoato apresenta atividade protetora apenas a valores de pH acima de 5,5.

Estudos realizados com benzoato de sódio marcado provaram que o inibidor foi incorporado à película de proteção e não pôde ser removido, mesmo quando o ferro tratado foi lavado várias vezes com água, metanol, etc.

O poder protetor do sulfato de dimetilânina para o ferro em H_2SO_4 é aumentado na presença de íons halogeneto, o que é explicado pela formação de um complexo de ferro insolúvel $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}][\text{FeCl}_4]$ contendo 13% de Fe e 35% de Cl. Compostos semelhantes foram formados em experiências onde cloreto férrico foi reagido com sulfato de dimetil anilina em H_2SO_4 . Complexos de ferro são formados por reação entre o sal de ferro e fenilhidrazina, anilina, o-toluidina e p-toluidina, os quais constituem bons inibidores de corrosão. O filme formado no ferro, na presença de quinolina em HCl tinha a mesma composição - $[\text{C}_9\text{H}_7\text{NH}][\text{FeCl}_4]$ - do precipitado obtido quando o cloreto férrico foi feito reagir com HCl em quinolina.

Foram testados os efeitos inibitórios da urotropina, compostos de amônio quaternário, tanino, tiouréia, di- orto- toliltiouréia, e benzoato sobre o alumínio, ferro e zinco em meios ácidos e alcalinos com uma vasta gama de valores de pH. Obteve-se uma estreita relação entre a inibição e a solubilidade das camadas de óxido ou hidróxido formadas, as quais dependem dos valores de pH.

Mercaptanas utilizadas como inibidores da corrosão para o ferro em ácidos são decompostas em contato com os metais, nos quais é formada uma película protetora de sulfureto de ferro. Mercaptanas contendo o grupo alilo ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 -$) são mais facilmente decompostos, no entanto são inibidores mais ativos.

Com base nas constatações acima mencionadas foi concluído que, embora a adsorção dos inibidores sobre a superfície do metal é o primeiro passo para o efeito inibitório, a inibição real é atribuída à formação de filmes protetores insolúveis sobre a mesma.

3.2.3.4. Influencia de diversos fatores que afetam a eficiência de inibição ^[10]

1. Efeito da temperatura

A taxa de corrosão de metais aumenta com a temperatura. A eficácia da maior parte dos inibidores diminui com o aumento da temperatura devido à redução da cobertura da superfície de metal pelos inibidores adsorvidos.

A diminuição da eficácia do inibidor a temperaturas mais elevadas é causada por dessorção de inibidores adsorvidos e é também devido ao esgotamento de oxigênio, na ausência dos quais alguns inibidores não-oxidantes, por exemplo, benzoato de sódio, não têm ação protetora.

Na presença de alguns inibidores, por exemplo, dibenzilo sulfureto, sulfóxido de dibenzilo e anilina o coeficiente de temperatura, bem como a taxa de corrosão são reduzidos.

A reta do tipo Arrhenius (\log taxa de corrosão $\times 1/T$) é freqüentemente linear tanto na presença como na ausência de inibidores. No entanto, mostrou-se que há três tipos de relações:

- a) Inibidores de corrosão que retardam a corrosão à baixas temperaturas tornam-se menos eficazes em temperatura mais elevadas. Nesses casos a energia de ativação torna-se maior na presença de inibidores. Como exemplo tem-se que, na presença de tiouréia no sistema aço em H_2SO_4 , mediu-se uma E_a de 17,2 kcal/mol, em comparação com 11,6 kcal/mol, na ausência da mesma.
- b) Inibidores que mantêm o efeito de inibição a temperaturas mais elevadas com mesma energia de ativação que no sistema desinibido. Como exemplo a energia de ativação é de 15,8 kcal/mol para o sistema aço em HCl na presença de hexamina e também na ausência de qualquer inibidor. Outros exemplos deste tipo de inibidor são tioglicol e alcalóides em H_2SO_4 , e formaldeído, dietilanilina e outras aminas e brometo de potássio em HCl.
- c) O terceiro grupo de inibidores é caracterizado por um valor de coeficiente de temperatura, que é menor do que para o processo corrosivo na sua ausência dos mesmos. Estes inibidores são de valor prático em situações na quais se deseja o retardo de corrosão a temperaturas elevadas. A energia de ativação é reduzida na presença deste tipo

de inibidor, por exemplo, a energia de ativação para a corrosão do aço em HCl é de 21 kcal/mol ao passo que na presença de narcotina a energia de ativação cai a 12 kcal/ mol. Outros exemplos são fornecidos pelo sulfureto de dibenzilo, sulfóxido de dibenzilo e iodetos em H₂SO₄ e alcalóides e bases nitrogenadas em HCl. A orto-toliltiouréia em 5% H₂SO₄ é um melhor inibidor, a temperaturas elevadas do que à temperatura ambiente por causa do melhor adsorção e da melhoria da estrutura do filme em temperaturas mais elevadas. Estes inibidores paradoxalmente reduzem tanto a taxa de reação quanto o valor de energia de ativação. Eles estão firmemente adsorvidos na superfície do metal e, em alguns casos quimicamente. A queda da energia de ativação é atribuída ao aumento da área superficial do metal coberto por moléculas de inibidor como o aumento da temperatura.

2. Efeito da concentração

Como mencionado anteriormente as curvas relativas à dependência da taxa de corrosão do aço em ácidos com a concentração de inibidores orgânicos têm a forma de isothermas de adsorção para a maioria dos inibidores, o que sugere um mecanismo de adsorção. Isto é observado no caso do anidrido butírico em HCl para o aço e polímero butilimina em H₂SO₄. Isto, no entanto, é evidente apenas em baixas concentrações de inibidor. Da mesma forma, o efeito de proteção de aldeídos alifáticos (propinaldeído, butiraldeído, formaldeído) para o aço em HCl diminui acima 50 mmol / l de concentração de aldeído. Isto foi atribuído à ação despolarizante crescente do hidrogênio dos aldeídos, que são reduzidos a álcoois.

3. Velocidade de agitação

O desempenho dos inibidores é normalmente prejudicado por uma forte agitação. Uma relação linear foi observada entre a velocidade do fluido e as taxas de corrosão do aço carbono em HCl na presença de inibidores comerciais (Cronex 170 e Rodine 213). Mostrou-se que uma maior agitação leva a primeira a um decréscimo, seguido de rápida aceleração da corrosão, no entanto verificou-se que a fenil-hidrazina, tiouréia ou atebriina preservaram o efeito de retardamento sobre a corrosão do aço em 5 M H₂SO₄ numa determinada gama de velocidades.

4. Cátions metálicos

Cátions monovalentes não têm efeito sobre os inibidores. A altas concentrações cátions bivalentes podem precipitar inibidores orgânicos, como por exemplo, sulfonatos (RSO_3^-)

5. Cloretos

Cloretos são adsorvidos em metais e tendem a destruir a película protetora de óxido. Geralmente, uma concentração mais elevada de inibidor é necessária na presença de maior teor de cloreto no meio.

6. Tipo do metal

A ação dos inibidores é seletiva e depende da natureza do metal a ser protegido, sua composição e ao tratamento metalúrgico empregado no mesmo. Um inibidor, que é bastante eficaz para um metal pode não ser satisfatório para outro. Muitos inibidores de metais ferrosos são ineficazes para metais não ferrosos, tais como zinco e alumínio. No entanto, alguns inibidores ou suas misturas podem proteger mais do que um metal. Por exemplo, uma série de derivados de quinolina e acridina, e hexamina retardam a corrosão de aço e de alumínio em diferentes ácidos. Tioderivados orgânicos são capazes de proteger latão e aço em HCl.

7. Eletrólitos

A natureza do eletrólito tem um efeito considerável sobre a ação protetora de inibidores. Por exemplo, a quinolina e aminas retardam a corrosão do aço em ácido clorídrico muito mais fortemente do que em ácido sulfúrico. Proteínas são mais eficazes para o aço em ácido sulfúrico. Hexamina, quinolina e acridina são eficazes para o aço em ácidos sulfúrico, clorídrico e nítrico.

8. pH

Muitos inibidores podem se tornar ineficazes, em pHs inferiores ou superiores ao ótimo. Por exemplo, benzoato de sódio é ineficaz em eletrólitos com pH inferior a 5,5 uma vez que nenhum filme protetor de benzoato de ferro insolúvel pode ser formado a valores de pH mais baixos. Foi mostrado que o KI é muito mais eficaz em solução de Na_2SO_4 em pHs de 1 à 2,5.

3.2.3.5. Aminas e iminas ^[10]

Estudos apontaram que o poder de proteção e a adsorção de aminas alifáticas aumentam com o aumento do peso molecular das mesmas, por exemplo, metilamina <etilamina <propilamina. A solubilidade diminui em comprimentos de cadeia mais elevados. Os compostos quaternários são mais solúveis. A eficácia de trimetil brometo de amônio $[N(CH_3)_3R]Br$ aumenta com aumento do comprimento de R.

Brometo de Hexadecil piridínio é um melhor inibidor, com um grupo alquil quaternário de mesmo comprimento de cadeia ligada ao átomo de nitrogênio. Aminas primeiramente removem as moléculas de água ligadas ao metal e formam um filme inibidor.

Iminas de polimetileno e diaminas de polimetileno foram estudadas. A inibição é devido à formação de moléculas de polímero.

Outras aminas úteis são iodato de hexametenotetramina e a própria hexametenotetramina para de aço em HCl e compostos n-alquil isoquinolínio de cadeia longa para o aço em H_2SO_4 , HCl e HBr. Propileno diamina efetivamente inibe o ataque no aço em HCl. Sais de bases mais elevadas de piridina são usados como inibidores durante a regeneração e neutralização dos efluentes ácidos.

3.2.3.6. Compostos sulfurados ^[10]

A inibição da corrosão do aço em H_2SO_4 e HCl por compostos sulfurados foi estudada, constatou-se que a tiouréia adsorvida impede a corrosão, mas a sua decomposição, formando sulfuretos, promove ataque. Assim esta inibe a corrosão do alumínio, aço, cobre e zinco em HCl, HNO_3 e H_2SO_4 , quando usada em baixas concentrações. Altas concentrações aceleram o ataque.

Provou-se que o sulfureto dibenzilo, um produto secundário de sulfóxido de dibenzilo, impede corrosão de ferro, zinco e alumínio em HCl diluído.

Dimetilsulfóxido estimula a corrosão, mas de dibutilo e outros sulfóxidos são inibidores. Sulfuretos aromáticos e aril alifáticos têm sido estudados para a inibição da corrosão do ferro em ácido.

Foram realizados estudos que investigaram a inibição de penetração de hidrogênio no metal, causando sua fragilização, em ácidos contendo vários compostos orgânicos. Estes incluíram sulfóxido de dibenzilo, urotropina, tiouréia, alfa-naftilamina e ácido caprílico. A presença de espécies orgânicas contendo hidretos de As, B, Bi, P, S, Sb, Se e Te aumenta a penetração de hidrogênio em metais (ferro, níquel, cobalto, aço). Os compostos orgânicos que são adsorvidos no catodo sob a forma de íons ou moléculas, inibiram a penetração de hidrogênio. Investigou-se o efeito de tiouréia e tiocompostos na absorção de hidrogênio por aços de carbono durante a imersão em H_2SO_4 (1 M) a 40°C . A absorção de hidrogênio diminuiu com o aumento da concentração de inibidor.

3.2.3.7. Compostos insaturados contendo ligações duplas e triplas ^[10]

Substâncias orgânicas com ligações duplas ou triplas entre os átomos de C nas suas moléculas são inibidores eficazes em soluções ácidas. Estudiosos sugerem que a inibição é devido à quimissorção.

As ligações triplas e os sítios anódicos são ligados com dois elétrons comuns. No entanto, demonstrou-se que as substâncias com ligações triplas têm propriedades protetoras mais elevadas do que aquelas com ligações duplas. Substâncias com duas ligações duplas adjacentes têm uma eficácia intermediária entre as triplas e duplas.

Os testes com o pó de ferro colocado em contato com HCl contendo acetileno e 15 outras substâncias com duplas e triplas ligações mostraram que o acetileno foi o inibidor mais eficaz. Atribuiu-se a propriedade inibitória à formação de produtos de polimerização de fracamente solúveis na superfície metálica, a qual se torna hidrofóbica. O produto foi isolado e continha 80,07% de C, 11,12% de H e 8,81% de O. Esta composição é mais próxima da fórmula empírica $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}$. Experiências similares foram realizadas com outros compostos contendo duplas e triplas ligações.

3.2.3.8. Sal de amônio biquaternários – estudo do dicloreto de N, N'-Bis (dodecildimetil)-3-oxa-1, 5 pentanodiamonio ^[11]

Como exposto anteriormente sais de amônio quaternário apresentam relevantes propriedades inibitórias.

A eficácia do dicloreto de N, N'-Bis (dodecildimetil)-3-oxa-1, 5 pentanodiamonio (sal de amônio biquaternário – Figura 2) usado como inibidor de corrosão para o aço de carbono, em HCl 1,0 M, foi investigada por perda de massa e técnicas eletroquímicas. As superfícies foram caracterizadas pela

microscopia eletrônica de varredura. O desempenho do sal de amônio bisquaternary foi também comparado com a da urotropina, um inibidor de corrosão de meios ácidos encontrados nas indústrias. Os resultados mostraram boa ação inibidora do inibidor. A eficiência de inibição aumenta com a concentração de inibidor, mas é independente da temperatura. O dicloreto de N, N'-Bis (dodecildimetil)-3-oxa-1, 5 pentanodiamonio atua principalmente como um inibidor de tipo misto. A inibição deste sal de amônio biquaternário foi assumida a ocorrer através de adsorção da molécula de inibidor na superfície do metal sem afetar os mecanismos de corrosão. A adsorção do inibidor sobre a superfície do metal em solução de HCl foi obedeceu à isoterma de Frumkin, apresentou uma eficiência máxima de 97,0% (0,3g/L em 4h de imersão em HCl 1M a 25 °C) a qual decresceu com o aumento do tempo de imersão, com a dição de íons Fe³⁺ no meio, com o aumento da concentração de HCl e aumentou com o aumento da temperatura.

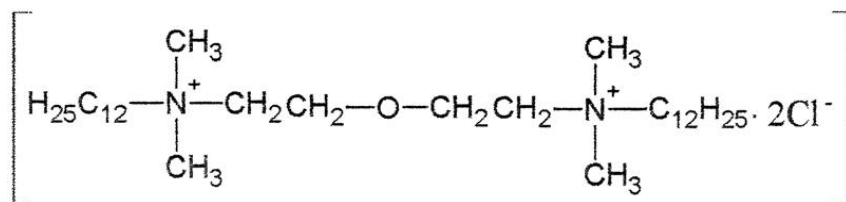


Figura 2: Estrutura do dicloreto de N, N'-Bis (dodecildimetil)-3-oxa-1, 5 pentanodiamonio

3.3. Sais orgânicos de urotropina como inibidores de corrosão.

Como mencionado anteriormente vários inibidores vêm sendo utilizados (muito além daqueles exemplificados), porém, uma grande parte deles apresenta alta toxicidade, tanto para os seres humanos quanto para o meio ambiente, fazendo-se necessário o estudo de novos inibidores que resistam às condições adversas com o mínimo de agressão ao meio ambiente e à saúde.

^[9] Compostos orgânicos contendo átomos de nitrogênio tais como aminas, amidas, sais de amônio quaternário e imidazolinias com cadeias hidrocarbônicas simples, ramificadas, cíclicas e aromáticas são amplamente utilizadas na indústria de petróleo com esse fim. Em geral estas moléculas se adsorvem na superfície metálica formando um filme protetor que interfere nas reações eletroquímicas envolvidas no processo de corrosão. Por meio de estudos pela literatura ^[1,2] verifica-se que sais orgânicos de urotropina (hexametilenotetramina - HMTA) possuem considerável atividade anticorrosiva, revelando ação protetora em meios contendo H₂SO₄ 20% (m/v), HCl 4M, H₃PO₄ ou HOAc, quando em concentração de 1x10⁻³M do sal de urotropina, apresentando aumento da eficiência de inibição (E.I.) com o passar do tempo e altíssimos valores da mesma em temperaturas relativamente altas (~99% em H₂SO₄ a 85 °C para o iodeto de n-butil urotropina). Existem patentes, ainda privadas, indiciando o uso da HMTA ou de seus sais no desenvolvimento de inibidores de corrosão, testados inclusive em caldeiras industriais a elevadas temperaturas ^[12,13]. É relatado ainda o efeito sinérgico que esses compostos possuem, aumentando a E.I. de determinadas substâncias em cerca de 30% ^[14]. Tais estudos apresentam grande potencial tecnológico, podendo ter uma interessante aplicação em diversos setores onde a corrosão se faz presente incluindo o setor de petróleo e gás, apresentando vantagens como fácil preparação, baixo custo e baixa toxicidade. Os referidos compostos são sais de amônio quaternários originalmente utilizados como intermediários em processos de síntese orgânica. Sua estrutura é basicamente representada por um heterociclo composto por quatro átomos de nitrogênio interligados por seis grupos metila (de onde se derivou o nome hexametilenotetramina), um dos nitrogênios é ligado a um radical R adquirindo carga positiva, balanceado pela carga negativa de um contra íon halogênico (Cl⁻, Br⁻ ou I⁻). A figura 3 apresenta a estrutura básica do mesmo.

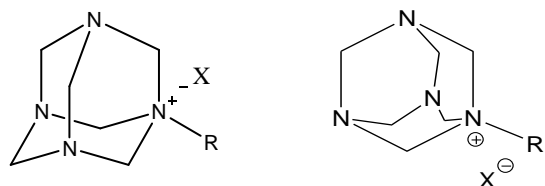


Figura 3: Estrutura modelo de um sal de urotropina em diferentes perspectivas.

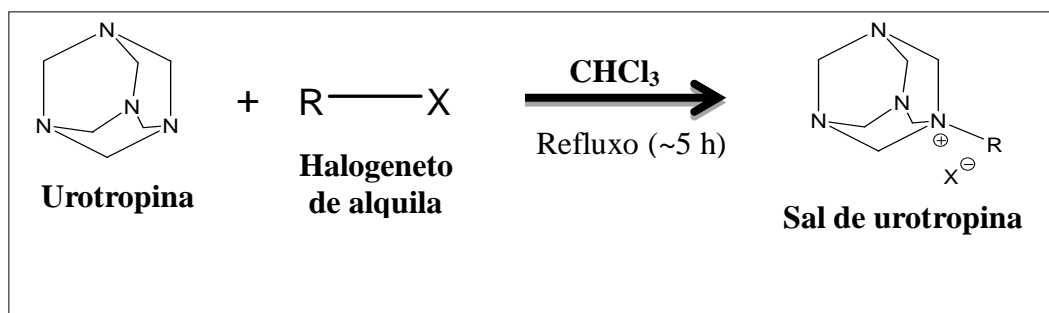
4. APLICAÇÃO À INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

O uso de inibidores de corrosão para proteção de materiais aplicados na indústria de petróleo e a importância de se conhecer os mecanismos de inibição são fundamentais quando se trata de ambientes altamente corrosivos. A escolha adequada do inibidor de corrosão é importante para a segurança, o custo do processo e preservação ambiental, além de absolutamente oportuna para operação nas condições do pré-sal.

5. MATERIAIS E MÉTODOS

5.1. Síntese e caracterização dos sais de urotropina

A síntese dos sais de urotropina consistiu basicamente em reagir o HMTA (urotropina) com um haleto orgânico numa proporção 1:1,1 sob agitação e refluxo por cerca de 5h utilizando clorofórmio como solvente (Esquema1/ Figura 4). O progresso da reação foi acompanhado por cromatografia de camada fina (CCF). Após o tempo reacional o sistema foi filtrado a vácuo, lavado com o próprio solvente e seco. O excesso de haleto é justificado por esse ser solúvel no solvente e facilmente retirado do sistema no processo de isolamento. Finalmente o composto sintetizado foi caracterizado por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (H^1 RMN). Os Reagentes comerciais foram utilizados sem purificação adicional. Os espectros de H^1 RMN foram registados num espectrómetro Bruker Avance de 200 MHz utilizando D_2O ou $DMSO-d_6$ como solventes. O software padrão Bruker foi utilizado em todas as análises. Os desvios químicos são dados em ppm (escala δ) e as constantes de acoplamento (J) são dadas em hertz (Anexo).



Esquema 1: Reação de síntese dos sais de urotropina

Foi sintetizado um total de 11 sais com diferentes radicais R e contra íons. Suas estruturas, além da própria urotropina, estão representadas a seguir na Figura 4 e seus respectivos nomes na Tabela 1.

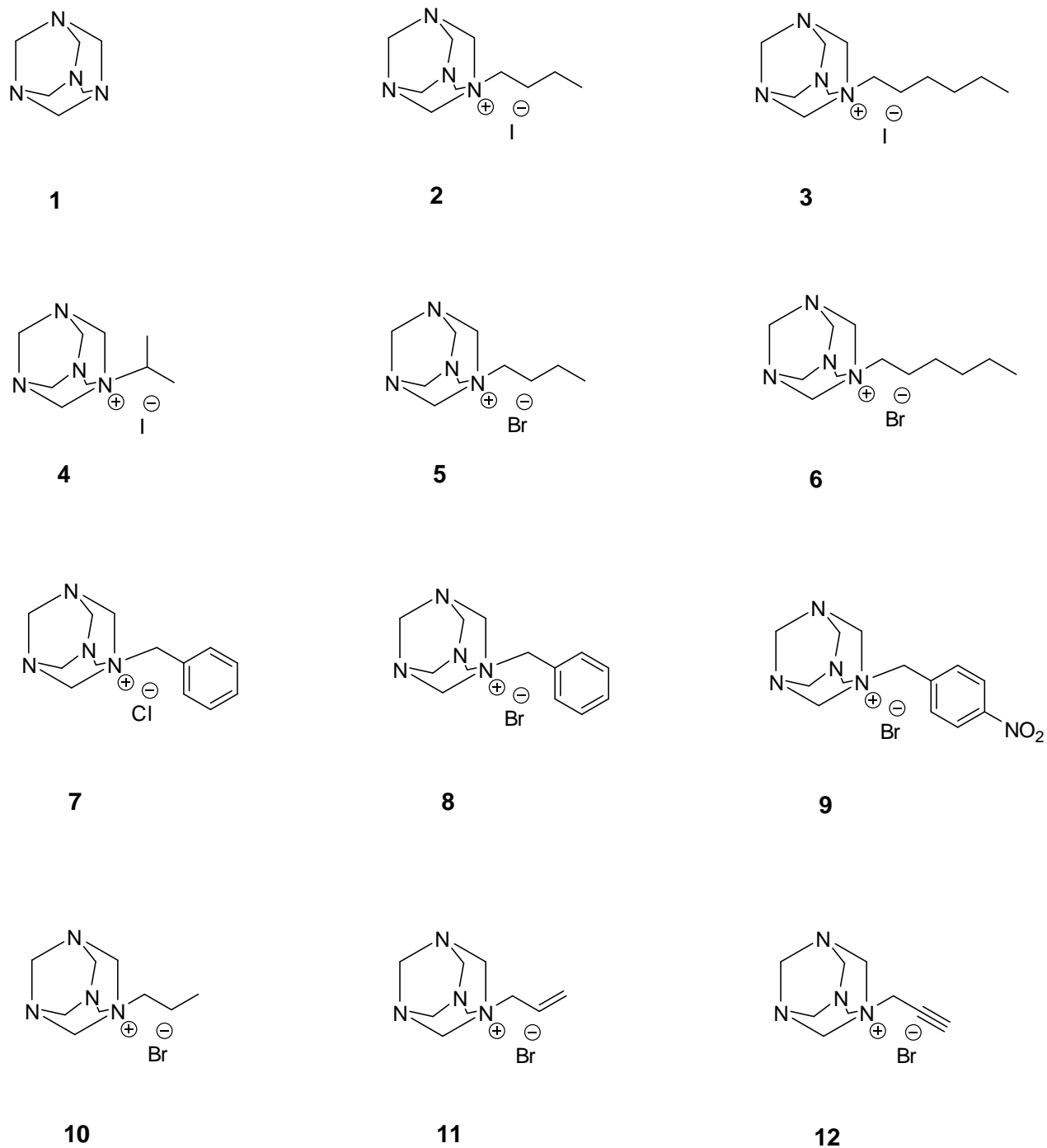


Figura 4: Estruturas dos sais de urotropina sintetizados

Tabela 1: Nomes dos sais de urotropina sintetizados

1	Urotropina	7	Cloreto de benzil urotropina
2	Iodeto de n-butilurotropina	8	Brometo de benzil urotropina
3	Iodeto de n-hexilurotropina	9	Brometo de p-nitrobenzilurotropina
4	Iodeto de isopropilurotropina	10	Brometo de n-propil urotropina
5	Brometo de n-butilurotropina	11	Brometo de alil urotropina
6	Brometo de n-hexilurotropina	12	Brometo de n-propargil urotropina



Figura 5: Aparato experimental para síntese dos sais de urotropina.

5.2. Ensaios de perda de massa e determinação das eficiências de inibição (E.I.)

Uma vez realizada a preparação de sais, estes tiveram suas eficiências de inibição preliminarmente determinadas por ensaios de perda de massa. Esses ensaios consistem basicamente em se colocar placas (corpos de prova), de um determinado metal ou liga metálica com massa e área superficial previamente medidas submersas em uma solução corrosiva por certo período de tempo. Após o devido tratamento de limpeza e secagem, suas massas são novamente medidas, gerando a determinação de uma grandeza chamada perda de massa (variação da massa/área superficial), com a qual é possível calcular a eficiência de inibição do inibidor, mediante a consideração da perda de massa obtida no ensaio do ensaio em branco (sem inibidor), por meio da seguinte relação matemática:

$$E.I (\%) = \frac{(\Delta m_0 - \Delta m_i)}{\Delta m_0} \times 100 \quad \text{em que,}$$

E.I = eficiência de inibição

Δm_0 = perda de massa do ensaio em branco

Δm_i = perda de massa do ensaio com inibidor

Tal estudo permitiu um mapeamento dos sais indicando o melhor inibidor. Os ensaios foram realizados em dois sistemas já mencionados: HCl 1M e meio salino saturado de CO₂.

Nos ensaios foi utilizado o aço-carbono 1020 (composição: 0,18% C; 0,30% Mn; 0,04% P; 0,05% S m/m), uma liga largamente empregada nas indústrias, especialmente, na indústria de petróleo. Os corpos-de-prova foram confeccionados com área superficial de aproximadamente 14 cm². Estes foram previamente submetidos a um processo de jateamento, no qual recebiam um forte jato de areia promovendo a limpeza da superfície (retirando óxidos, incrustações, etc.) e tornando-a mais ativa. Cada ensaio foi realizado em triplicata e as respectivas perdas de massa foram calculadas a partir da média das mesmas.

5.2.1. Meio de HCl 1M

Neste meio as placas metálicas de aço carbono 1020 (corpos de prova) com suas massas e áreas superficiais previamente medidas foram imersas em uma solução de HCl 1M com uma concentração de inibidor igual a 5×10^{-4} M durante 4h (foi feito também um ensaio em branco - sem inibidor). Em seguida os corpos de prova foram lavados sucessivamente com água destilada, etanol e acetona, e seos via ar quente. A figura 6 mostra o simples sistema montado para os ensaios de perda de massa.



Figura 6: Sistema montado para ensaio de perda de massa à temperatura ambiente, em meio de HCl 1M

5.2.2. Meio salino saturado com CO₂

Neste sistema uma solução de NaCl (150.000 ppm) contendo o inibidor a uma concentração de 5×10^{-4} M e um corpo de prova de aço carbono 1020 com massa e área superficial previamente medidas, foi borbulhada por 20 min com CO₂ em uma cuba de vidro (resistente à pressão) para retirada de oxigênio do meio e posteriormente pressurizada até 5 bar com CO₂, sendo mantidas assim por 24h em um sistema de autoclave. Ao fim do processo o corpo de prova foi imerso em solução de Clark para decapagem (retirada de possíveis óxidos formados), lavado sucessivamente com água destilada, etanol e acetona, seco com ar quente, sendo as suas área e massa novamente medidas para determinação da E.I. As figuras 7 e 8 apresentam o sistema montado para este meio.



Figura 7: Borbulhamento do sistema com CO₂ para troca de atmosfera



Figura 8: Sistema autoclave pressurizado a 5 bar

5.3. Estudos do comportamento da E.I. com a variação da concentração.

Após a determinação dos melhores inibidores pelos ensaios de perda de massa, prosseguimos o estudo com os mesmos variando sua concentração no meio e verificando o comportamento da E.I. frente a tal variação. Os ensaios foram realizados nas concentrações de 5×10^{-5} M, 1×10^{-4} M, 5×10^{-4} M, 1×10^{-3} M e 5×10^{-3} M do sal. Através deste estudo foi possível a determinação de grandezas termodinâmicas como a constante de adsorção (K_{ads}) e a energia livre de Gibbs de adsorção (ΔG_{ads}) dos inibidores. Tais determinações foram realizadas mediante ao uso de isotermas de adsorção que são equações matemáticas usadas para descrever, em termos quantitativos, a adsorção de solutos por sólidos, a temperaturas constantes.

[15] Uma isoterma de adsorção mostra a quantidade de um determinado soluto adsorvida por uma superfície adsorvente, em função da concentração de equilíbrio do soluto. A técnica usada para gerar os dados de adsorção é, a princípio, bastante simples, pois uma quantidade conhecida do soluto é adicionada ao sistema contendo uma quantidade conhecida de adsorvente. Admite-se que a diferença entre a quantidade adicionada e a remanescente na solução encontra-se adsorvida na superfície adsorvente.

[16] Para se construir uma isoterma de adsorção coloca-se em contato a solução contendo o componente a ser adsorvido em diferentes concentrações iniciais e em temperatura constante até o equilíbrio, determinando-se assim a quantidade de material adsorvido. No processo de adsorção, o pH, a temperatura e o tipo de material adsorvente são parâmetros que influenciam na forma da isoterma. O comportamento gráfico das isotermas pode apresentar-se de várias formas, fornecendo informações importantes sobre o modelo matemático que o representa. Em nosso estudo foram testadas três isotermas diferentes: a isoterma de Langmuir, a de Freundlich e a de Tenkin.

[15] A equação de Langmuir, que foi inicialmente utilizada para descrever a adsorção de gases por sólidos, baseia-se em três suposições:

- (a) a superfície de adsorção é homogênea, isto é, a adsorção é constante e independente da extensão da cobertura da superfície;
- (b) a adsorção ocorre em sítios específicos, sem interação com as moléculas do soluto;
- (c) a adsorção torna-se máxima quando uma camada monomolecular cobre totalmente a superfície do adsorvente.

A forma mais comum da equação de Langmuir é: $x/m = K_L \cdot C \cdot b_L / 1 + K_L \cdot C$; em que

x/m é a massa de soluto por unidade de massa do adsorvente;

K_L é a constante relacionada à energia de ligação soluto-superfície adsorvente;

C é a concentração de equilíbrio do soluto e

b_L é a quantidade máxima de soluto que pode ser adsorvida, o que ocorre após a formação de uma camada monomolecular completa.

[15, 16] O modelo de isoterma de Freundlich considera que a adsorção ocorre em multicamadas e é útil para descrever a adsorção em superfícies altamente heterogêneas. A equação de Freundlich sugere que a energia de adsorção decresce logaritmicamente, à medida que a superfície vai se tornando coberta pelo soluto, o que a diferencia da equação de Langmuir. A forma linear da Equação de Freundlich é dada pela equação:

$$\log q_e = \log K_f + 1/n \log C_e$$

sendo K_f (mg g^{-1}) e n constantes relacionadas com a capacidade de adsorção.

As quais podem ser obtidas pela intersecção e inclinação do gráfico linear de $\log q_e$ vs $\log C_e$. O valor de n entre 2 e 10 indica adsorção favorável.

[17,18] O modelo de Temkin considera os efeitos das interações indiretas adsorbato – adsorbato no processo de adsorção. Temkin observou experimentalmente que os calores de adsorção geralmente diminuem com o aumento da adsorção sobre a superfície do sólido. Deste modo, Temkin derivou um modelo assumindo que o calor de adsorção de todas as moléculas na camada diminui linearmente com a cobertura da superfície do adsorvente. A isoterma de Temkin é representada pela seguinte equação:

$$q_e = RT/b \ln(K_T C_e)$$

5.4. Estudos do comportamento da E.I com a variação da temperatura.

Nesta etapa do trabalho fixamos os ensaios em uma concentração de $1 \times 10^{-3} \text{M}$ e variamos a temperatura do meio para novamente verificarmos como a E.I se comportava frente a tais condições. Os experimentos foram realizados nas temperaturas de 25°C , 35°C , 45°C e 55°C , na ausência (branco) e presença do inibidor. A aparelhagem consistia em duas cubas de vidro encamisadas com uma jaqueta pela qual passava a água oriunda de um banho termostatizado, a estas foram adicionadas as soluções de HCl 1M (uma contendo o inibidor e outra sem o mesmo - branco), nas quais os corpos de prova foram mantidos por 4h (Figura 9). Com isso foi possível a determinação de uma grandeza cinética do sistema, sendo esta a energia de ativação do processo corrosivo (E_a) e a classificação do inibidor quanto ao tipo de adsorção (química ou física) que o mesmo apresentava na superfície do metal.



Figura 9: Aparelhagem utilizada nos ensaios de perda de massa com controle de temperatura.



5.5. Ensaio eletroquímicos

A fim de prosseguir na análise dos inibidores, foram realizados ensaios de medidas de potencial de circuito aberto, impedância eletroquímica e curvas de polarização, fornecendo assim novas informações, bem como trouxeram medidas alternativas do desempenho dos inibidores. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos: o aço-carbono 1020 como eletrodo de trabalho (Figura 10), o eletrodo de calomelano saturado como referência (Figura 11) e um fio de platina (0,5 mm de espessura) de grande área superficial como contra eletrodo (Figura 12). Todas as análises foram feitas à temperatura ambiente. A área superficial do eletrodo de trabalho foi de aproximadamente 1 cm^2 , e foram lixados em uma poltriz Aropol 2V, marca Arotec, utilizando-se lixas d'água de diferentes granulometrias: 600, 1200, 1500 e 2000 mesh. Após este processo, o eletrodo foi lavado com água para retirar qualquer resíduo proveniente da lixa e posteriormente com etanol e acetona no intuito de desgordurar a superfície metálica. Os ensaios eletroquímicos foram todos realizados em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB – METROHN PGSTAT 128N (Figura 13)



Figura 10: Eletrodo de aço carbono 1020 (trabalho)



Figura 11: Eletrodo de calomelano saturado (referência)

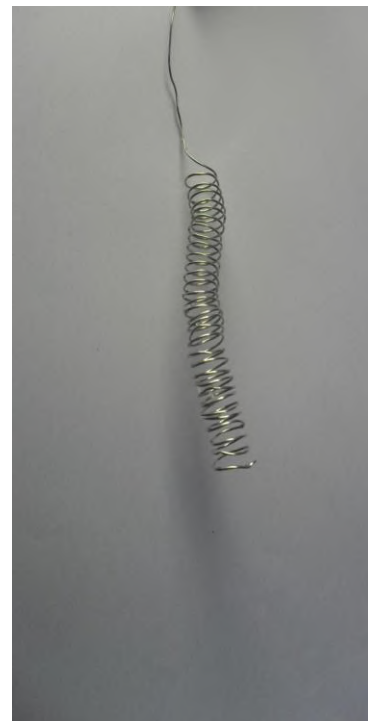


Figura 12: Eletrodo de platina (contra-eletrodo)

Potenciostato /galvanostato

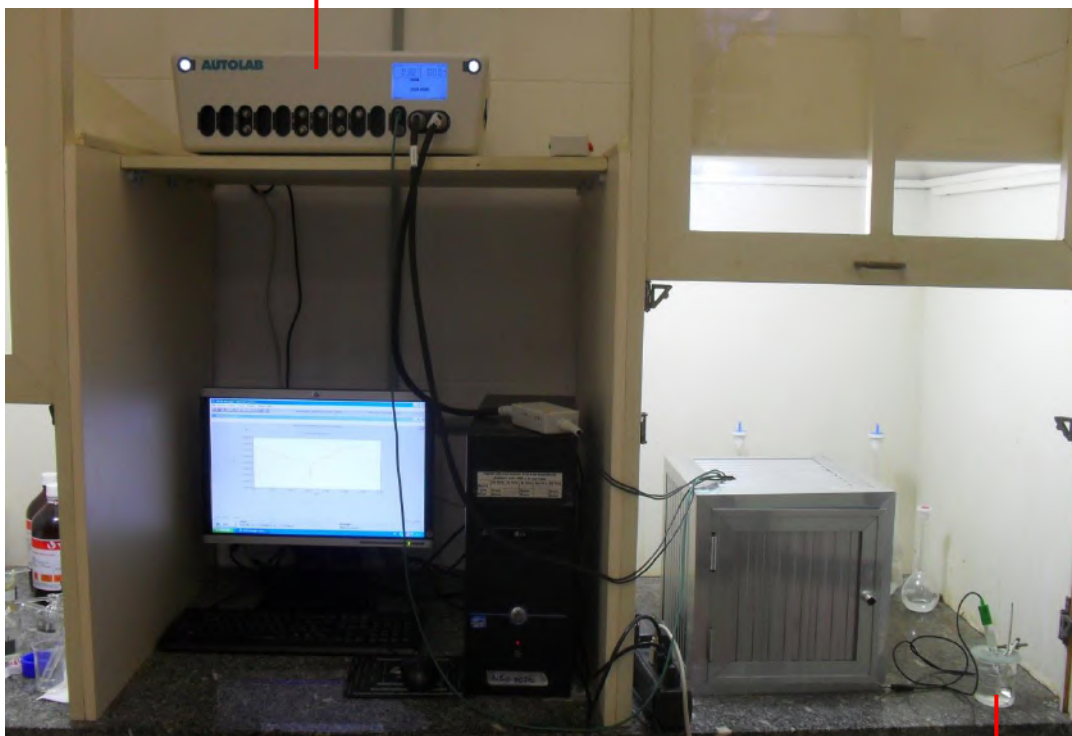


Figura 13: Potenciostato /galvanostato e célula eletrolítica utilizados nos ensaios eletroquímicos



Célula eletrolítica

5.5.1. Potencial de circuito aberto estacionário ^[5]

Um metal que sofre corrosão numa dada solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, designado potencial de corrosão (E_{corr}). Em combinação com outros métodos, este parâmetro pode fornecer informações importantes sobre o mecanismo de reação. O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Este pode ser medido em relação a um eletrodo de referência. Esta medida também é designada como medida de potencial em circuito aberto estacionário. Nos ensaios realizados o potencial de circuito aberto foi monitorado por 1h 30 min a fim de se garantir a estabilização do mesmo.

5.5.2. Impedância eletroquímica ^[5]

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica utilizada na análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica. Trata-se de uma técnica eletroquímica não estacionária onde parâmetros cinéticos podem ser determinados a partir da resposta de frequência do sistema eletroquímico em estudo. Em tais experimentos utiliza-se um Analisador de Respostas de Frequência, acoplado a uma interface eletroquímica, o qual mede a resposta da corrente do sistema à medida que se altera a frequência de um sinal senoidal de potencial. Esta resposta do sistema é função das diferentes constantes de tempo que caracterizam os diversos processos que podem estar ocorrendo na interface metal/solução. A impedância de um circuito elétrico representa o nível de dificuldade pelo qual um sinal elétrico (potencial ou corrente) enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo. É uma combinação de elementos passivos de um circuito elétrico: resistência, capacitância e indutância. A capacitância é devida ao eletrodo de trabalho, enquanto que a resistência inclui os componentes resistivos do processo do eletrodo, da solução, etc. Os resultados de medições por EIS podem ser representados de diversas maneiras, o mais usual é o diagrama chamado de “Nyquist”, diagrama de impedância ou espectro de impedância, onde o gráfico $Z = Z' + jZ''$, parte real e parte imaginária, respectivamente, são medidos em diferentes frequências.

O diagrama é um plano complexo (real imaginário) de coordenadas cartesianas, onde se tem nas abscissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Os dados de impedância representados no plano cartesiano sob uma larga variação de frequência (100 kHz a 1 mHz) geram configurações típicas, de acordo com o mecanismo predominante.

A característica de uma interface metal-solução aquosa, no domínio da sobretensão de ativação, em termos de diagrama de impedância, corresponde a um arco capacitivo em mais altas frequências, devido à relaxação da dupla camada elétrica, seguido por arcos capacitivos e/ou indutivos dependendo do sistema. Estes arcos em frequências menores são devidos às relaxações das concentrações superficiais dos intermediários adsorvidos e a sua impedância. Enquanto a EIS envolve a aplicação de uma pequena perturbação, nos métodos baseados em varredura linear ou degrau de potencial, o sistema é perturbado longe do equilíbrio.

Tal ensaio é capaz de medir a resistência de polarização (R_p) do metal em um meio considerado, que representa o valor limite da impedância quando a frequência tende a zero. Quanto maior tal resistência menor o efeito da corrosão na superfície metálica, ou seja, mais protegida ela está. A partir das R_p obtidas foram calculadas as respectivas eficiências de inibição pela relação:

$$E.I (\%) = \frac{(R_{p_i} - R_{p_0})}{R_{p_i}} \times 100 \quad \text{em que,}$$

$E.I$ = eficiência de inibição

R_{p_0} = resistência de polarização do ensaio em branco

R_{p_i} = resistência de polarização do ensaio com inibidor

Calculou-se também a capacitância da dupla camada elétrica pela relação abaixo:

$$CDE = 1/(2\pi \cdot f \cdot R_p) \quad \text{em que,}$$

f = frequência máxima

R_p = resistência de polarização

Tal grandeza nos fornece uma medida do quão carregada está a superfície metálica, o que é um indicativo da tendência à oxidação, assim quanto menor tal grandeza mais protegido está o metal.

5.5.3. Polarização eletroquímica ^[5]

O princípio da técnica de polarização é a aplicação de sobrepotenciais em relação ao ECA, tanto no sentido anódico (potenciais mais elevados) como no sentido catódico (potenciais mais baixos), exercendo assim, uma polarização no metal. As curvas de polarização permitem, pela magnitude dos valores numéricos medidos, que se façam análises preliminares confiáveis sobre o tipo de processo corrosivo em estudo e o mecanismo de atuação do inibidor, podem também fornecer informações importantes sobre a cinética de eletrodo, a formação de filmes protetores e a ocorrência de corrosão localizada.

Tal ensaio indica como se comporta a densidade de corrente que percorre o metal com a variação do potencial. Quanto menor essa densidade de corrente para um determinado potencial maior é o efeito inibitório.

As eficiências de inibição foram calculadas a partir das densidades de corrente de corrosão (J_{corr}) dos ensaios inibidos em relação aos do ensaio em branco pela relação:

$$\text{E.I (\%)} = \frac{(J_{\text{corr}}^0 - J_{\text{corr}}^i)}{J_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad \text{em que,}$$

E.I = eficiência de inibição

J_{corr}^0 = densidade de corrente de corrosão do ensaio em branco

J_{corr}^i = densidades de corrente de corrosão do ensaio com inibidor

Os valores de E_{corr} e J_{corr} foram determinados pelo método da extrapolação das retas de Tafel. A figura 14 exemplifica tal procedimento

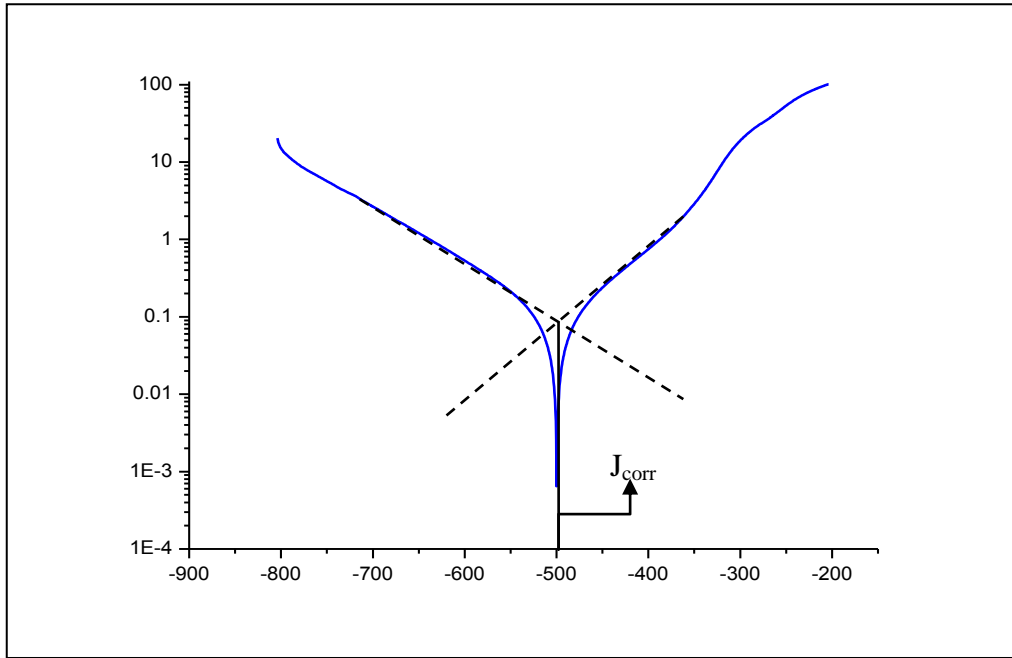


Figura 14: Apresentação do método da extrapolação de Tafel para determinação de densidade de corrente de corrosão.

Por meio das retas o *software* calcula os termos **ba** para a reta traçada na região anódica e **bc** para a reta traçada na região catódica, estes nos informam o quanto o inibidor altera os mecanismos das reações anódica e/ou catódica, respectivamente. Se o E_{corr} se deslocar para valores bem mais anódicos ou para valores bem mais catódicos ele pode ser considerado anódico ou catódico respectivamente.

5.6. Ensaios de Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Como última análise de poder inibitório dos compostos estudados foram realizados ensaios de MEV a fim de se verificar com clareza o estado da superfície das placas de aço carbono em sistemas com e sem o inibidor, evidenciando, ou não, sua ação na preservação da integridade do material.

[19] O MEV é um dos mais versáteis instrumentos disponíveis para a observação e análise de características micro estruturais de objetos sólidos, permitindo aumentos de 300.000 vezes ou mais. A principal razão de sua utilização é a alta resolução que pode ser obtida quando as amostras são observadas; valores da ordem de 2 a 5 nanômetros são geralmente apresentados por instrumentos comerciais, enquanto instrumentos de pesquisa avançada são capazes de alcançar uma resolução maior que 1 nm Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo compatível com a observação de superfícies rugosas. É um aparelho que pode fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1. Síntese e caracterização dos sais de urotropina.

Os sais sintetizados apresentaram, boa solubilidade em água, coloração branca, aspecto de pó e odor amoniacal (Figura 15). O rendimento médio das sínteses foi de aproximadamente 70%. A tabela 2 indica os rendimentos dos mesmos.

Tabela 2: Rendimento do processo sintético dos sais de urotropina

Sal de urotropina sintetizado	Rendimento (%)
Iodeto de n-butilurotropina	62
Iodeto de n-hexilurotropina	66
Iodeto de isopropilurotropina	58
Brometo de n-butilurotropina	21
Brometo de n-hexilurotropina	98
Cloreto de benzil urotropina	92
Brometo de benzil urotropina	87
Brometo de p-nitrobenzilurotropina	97
Brometo de n-propil urotropina	39
Brometo de alil urotropina	65
Brometo de n-propargil urotropina	72

Na grande parte dos espectros de H^1 RMN dos sais sintetizados percebe-se a repetição de um padrão de picos em aproximadamente 5,00 ppm e cerca de 4,70 a 4,80 ppm referentes aos deslocamentos químicos dos hidrogênios pertencentes aos metilenos que compõem o heterociclo da urotropina, flutuações em torno desses valores estarão ligadas ao grupamento R constituinte do sal em questão.

Os sais com cadeia carbônica linear apresentaram, nos espectros, picos com deslocamentos químicos progressivamente menores, justificados pela atenuação do efeito da eletronegatividade do átomo de nitrogênio, deixando-os mais blindados.

No caso do iodeto de isopropilurotropina os hidrogênios das metilas ramificadas foram identificados em 1,29 ppm sendo mais blindados do que em cadeias lineares.

Nos sais que apresentam grupamentos aromáticos foram identificados multipletos em torno de 7,7 e 7,5 ppm, porém no caso do Brometo de p-nitrobenzilurotropina tais picos foram deslocados para 8,30 e 8,80 ppm evidenciando o efeito do grupamento $-NO_2$ de retirada de elétrons promovendo o desblindagem dos hidrogênios do anel.



Figura 15: Sais de urotropina sintetizados

Os dados espectroscópicos completos dos sais de urotropina sintetizados são apresentados no Apêndice

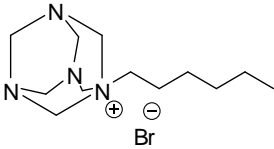
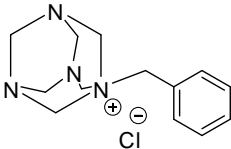
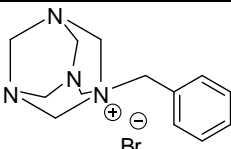
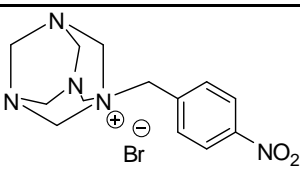
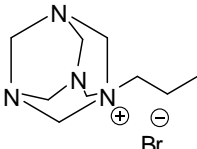
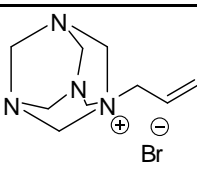
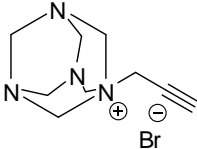
6.2. Ensaio de perda de massa e determinação das eficiências de inibição (E.I.)

6.2.1. Meio de HCl 1M.

Os ensaios preliminares de perda de massa realizados em meios corrosivo de HCl 1M mostraram eficiências de inibição relativamente elevadas considerando-se a baixa concentração do inibidor no meio (5×10^{-4} M). Em uma análise visual do processo verificou-se um evolução contínua de bolhas de hidrogênio (H_2) no ensaio em branco e um desprendimento apenas inicial das mesmas nos ensaios inibidos, ao término do experimento os corpos de prova adquiriram tonalidade levemente amarelada oriunda de certa oxidação. A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 3: Resultados de perda de massa e eficiências de inibição obtidas para os ensaios de perda de massa em meio de HCl 1 M

Estrutura do inibidor	Nome	Δ_m (g/cm ²)	E.I (%)
1 	Urotropina	$0,00180 \pm 0,00020$	76,4
2 	Iodeto de n-butilurotropina	$0,00156 \pm 0,00014$	85,3
3 	Iodeto de n-hexilurotropina	$0,00188 \pm 0,00006$	83,4
4 	Iodeto de isopropilurotropina	$0,00112 \pm 0,00007$	89,5
5 	Brometo de n-butilurotropina	$0,00223 \pm 0,00007$	79,3

6		Brometo de n-hexilurotropina	0,00170 ± 0,00009	85,0
7		Cloreto de benzil urotropina	0,00120 ± 0,00008	88,7
8		Brometo de benzil urotropina	0,00118 ± 0,00003	88,9
9		Brometo de p-nitrobenzilurotropina	0,00151 ± 0,00010	80,2
10		Brometo de n-propil urotropina	0,00220 ± 0,00014	79,6
11		Brometo de alil urotropina	0,00192 ± 0,00010	81,9
12		Brometo de n-propargil urotropina	0,00152 ± 0,00005	85,7

* Alguns valores eficiência de inibição podem aparentemente não fazer sentido na tabela devido ao fato de certos inibidores apresentarem ensaios com perdas de massa maiores e terem E.I maiores do que outros que apresentaram perdas mais baixas. Tal fato é explicado por se tratarem de ensaios com brancos diferentes, e como o HCl não constitui um padrão primário, pequenas variações de concentração podem ocorrer, refletindo nos ensaios, no entanto que mais importará na avaliação será a variação de massa em si para um determinado branco

** valores após o sinal ± são referentes ao desvio padrão das triplicatas

Uma análise na tabela permite verificar que o iodeto de isopropilurotropina foi o inibidor que apresentou maior desempenho no combate à corrosão. O que é extremamente interessante uma vez que o mesmo é uma molécula não estudada anteriormente, não havendo registros na literatura sobre a mesma (assim como de outros dos sais sintetizados).

Assim sendo prosseguimos nossos estudos comparando o desempenho deste inibidor com o de um inibidor já estudado o iodeto de n-butil urotropina.

Quanto à relação estrutura molecular x E.I., aparentemente o tamanho da cadeia alifática não apresentou uma relação bem definida com o desempenho do inibidor, haja visto o fato de que nos casos (5), (6) e (10) percebe-se que o aumento da cadeia não gerou uma diferença apreciável no aumento da E.I em (5) e (6), mas aumentou em (10). De forma contrária o aumento da cadeia em (2) e (3) proporcionou redução da E.I.

Considerando a variação do contra-íon, vê-se que este não apresentaria grande influência na resposta, analisando os casos (3) e (6) / (7) e (8) em que a mudança do contra-íon não produziu diferenças significativas nas respostas. Os casos (2) e (5) apresentaram uma distinção um pouco maior favorecendo o íon iodeto. Quanto à presença de grupos aromáticos, pode-se afirmar por (7) e (8) que estes contribuem ligeiramente para o aumento da E.I. comparando-se com as moléculas com radicais lineares e não aromáticos. Outro resultado interessante pode ser constatado quando olhamos para (8) e (9), onde a inserção de um grupo retirador de elétrons (-NO₂) provocou uma queda apreciável na E.I. Finalmente observando as moléculas (10), (11) e (12), poderíamos afirmar que a adição de ligações múltiplas no radical R confere um aumento na E.I.

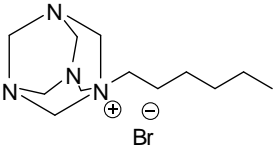
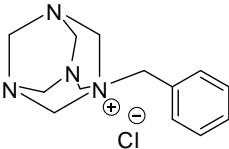
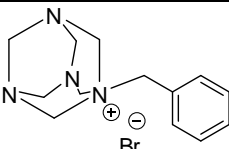
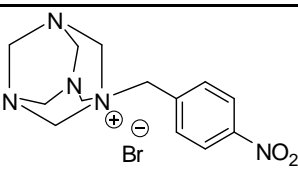
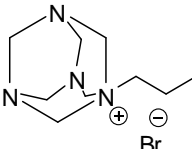
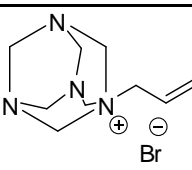
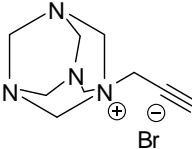
Algumas conclusões que podem ser retiradas destes resultados são que o tamanho da cadeia e o contra-íon não influenciam fortemente no desempenho do inibidor, porém a presença de elétrons fracamente ligados tanto no caso da presença de anel aromático quanto no caso de ligações múltiplas são um fator preponderante na resposta do inibidor. A partir de tal observação poderíamos conjecturar que o mecanismo de ação dos inibidores passe por uma etapa de doação de elétrons, a qual seria mais beneficiada, quanto mais disponíveis os mesmos estivessem.

6.2.2. Meio salino saturado com CO₂

Nos ensaios realizados em solução salina saturada com CO₂, que simula de forma simplória as condições encontradas no pré-sal, os inibidores em estudo não apresentam desempenho inibitório relevante, suas E.I foram consideradas muito baixas, inviabilizando o prosseguimento de seu estudo nestas condições. Tais resultados podem estar ligados ao mecanismo de ação dos sais de urotropina em sua atividade inibitória, que podem ser incompatíveis com o tipo de corrosão gerada pelo meio considerado. Há de se avaliar também que as condições dos experimentos laboratoriais estavam muito distantes das condições reais onde ocorrem temperaturas e pressões muito mais elevadas. Em uma análise visual os corpos de prova se apresentavam ao fim do processo com uma coloração mais escura. Os resultados obtidos pelos ensaios de perda de massa são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4: Resultados de perda de massa e eficiências de inibição, obtidas para os ensaios de perda de massa em meio salino de 150.000 ppm de NaCl saturado com CO₂

Estrutura do inibidor	Nome	Δ_m (g/cm²)	E.I (%)
1	Urotropina	0.00133	12,7
2	Iodeto de n-butilurotropina	0.00128	15,7
3	Iodeto de n-hexilurotropina	0.00122	19,8
4	Iodeto de isopropilurotropina	0.00099	34,7
5	Brometo de n-butilurotropina	0,00132	13,0

6		Brometo de n-hexilurotropina	0,00130	14,4
7		Cloreto de benzilurotropina	0.00098	35,4
8		Brometo de benzilurotropina	0.00128	16,0
9		Brometo de p-nitrobenzilurotropina	0.00130	15,0
10		Brometo de n-propilurotropina	0,00151	0,54
11		Brometo de alilurotropina	0,00138	9,3
12		Brometo de n-propargilurotropina	0,00145	4,8

*Não foi possível calcular o desvio padrão desses ensaios pois os mesmos não foram realizados em triplicata

Devido aos resultados insatisfatórios prosseguimos nossos estudos somente com a avaliação dos inibidores em meio de HCl 1M.

6.3. Estudos do comportamento da E.I. com a variação da concentração.

Como mencionado anteriormente depois da triagem feita pelos testes preliminares de perda de massa aprofundamos os estudos com dois sais: o Iodeto de n-butilurotropina e o iodeto de isopropilurotropina. Nos ensaios de perda de massa com variação da concentração, foi constatada uma relação direta entre a concentração e a E.I. Os resultados para os dois inibidores avaliados seguem nas tabelas 5 e 6.

Tabela 5: Relação concentração x E.I. para o iodeto de n-butilurotropina

Concentração (mol/L)	Δ_m (g/cm ²)	Eficiência de inibição (%)
Branco	0,010606 ± 0,00058	*
5x10⁻⁵	0,002678 ± 0,00009	74,8
1x10⁻⁴	0,002349 ± 0,00018	77,9
5x10⁻⁴	0,001558 ± 0,00014	85,3
1x10⁻³	0,001331 ± 0,00007	87,5
5x10⁻³	0,000808 ± 0,00006	92,4

Tabela 6: Relação concentração x E.I. para o iodeto de isopropilurotropina

Concentração (mol/L)	Δ_m (g/cm ²)	Eficiência de inibição (%)
Branco	0,010631 ± 0,00012	*
5x10⁻⁵	0,002213 ± 0,00003	79,2
1x10⁻⁴	0,001544 ± 0,00008	85,5
5x10⁻⁴	0,001121 ± 0,00007	89,5
1x10⁻³	0,001047 ± 0,00003	90,2
5x10⁻³	0,000705 ± 0,00007	93,4

Verifica-se que em cada concentração testada o iodeto de isopropilurotropina apresentou desempenho ligeiramente superior ao iodeto de n-butilurotropina. A Figura 16 mostra mais claramente tal observação.

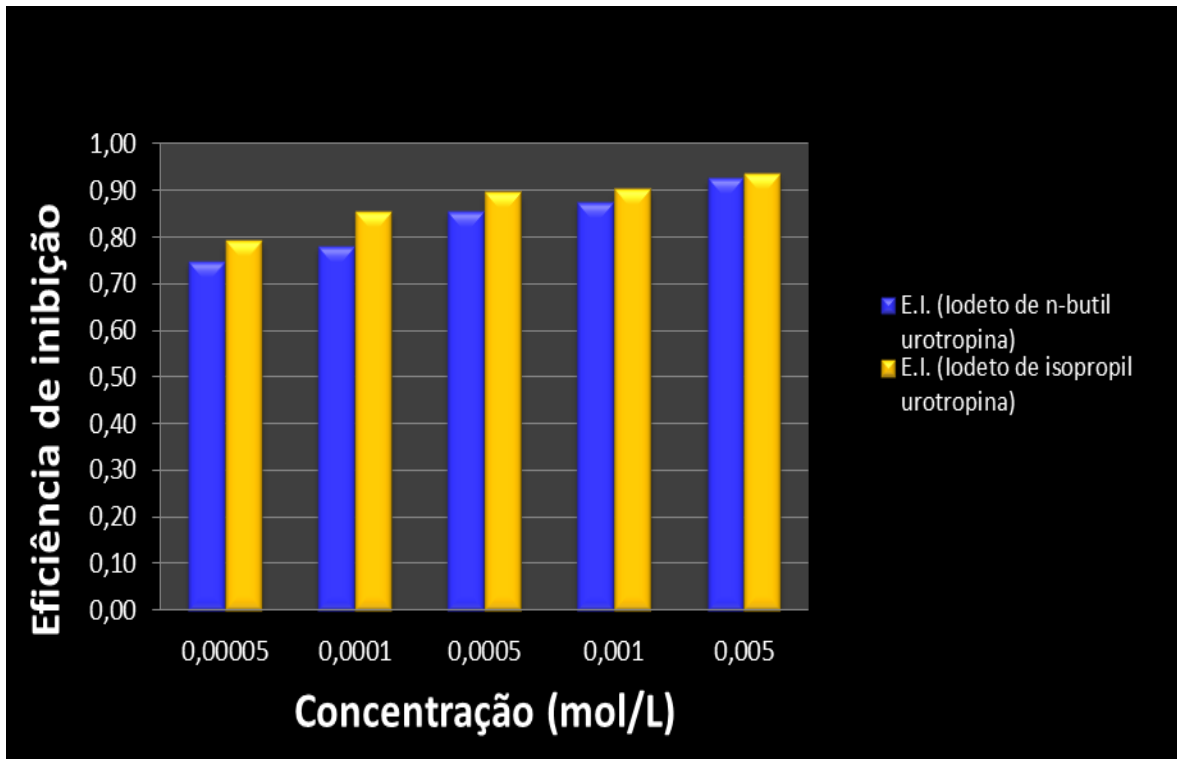


Figura 16: Comparação gráfica entre as E.I. obtidas a partir dos ensaios de perda de massa dos inibidores selecionados

Através dos valores obtidos foi possível traçar isotermas para cada inibidor. Como mencionado anteriormente foram testadas três isotermas: a isoterma de Langmuir (Figuras 17a e 17b), a de Freundlich (Figuras 18a, 18b) e a de Tenkin (Figuras 19a e 19b). Verificou-se em ambos os casos que o comportamento dos sais obedeceu com um excelente coeficiente de correlação linear a isoterma de Langmuir.

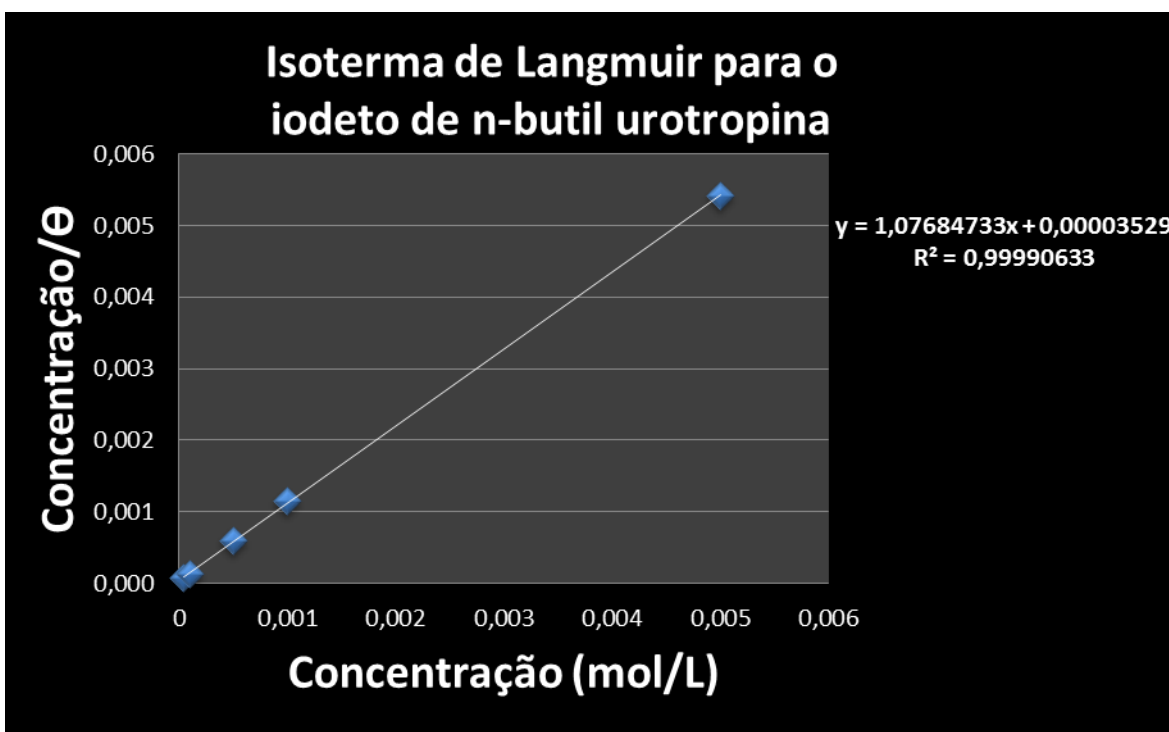


Figura 17a: Isoterma de Langmuir para o iodeto de n-butilurotropina

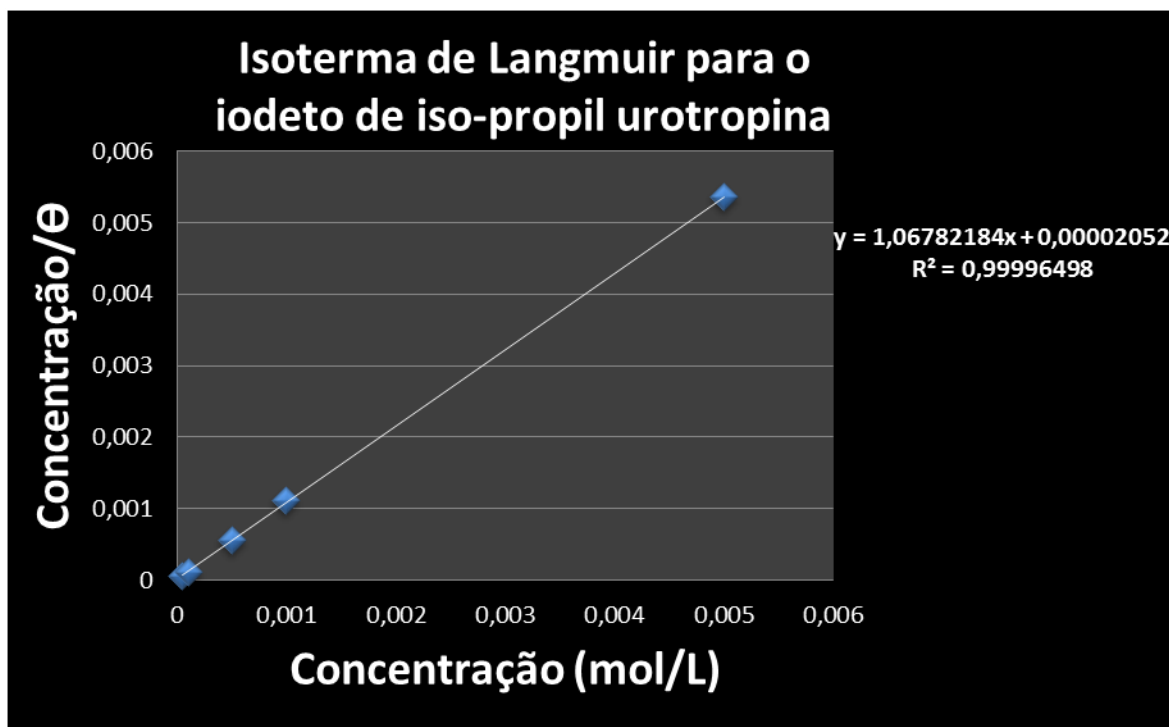


Figura 17b: Isoterma de Langmuir para o iodeto de isopropilurotropina

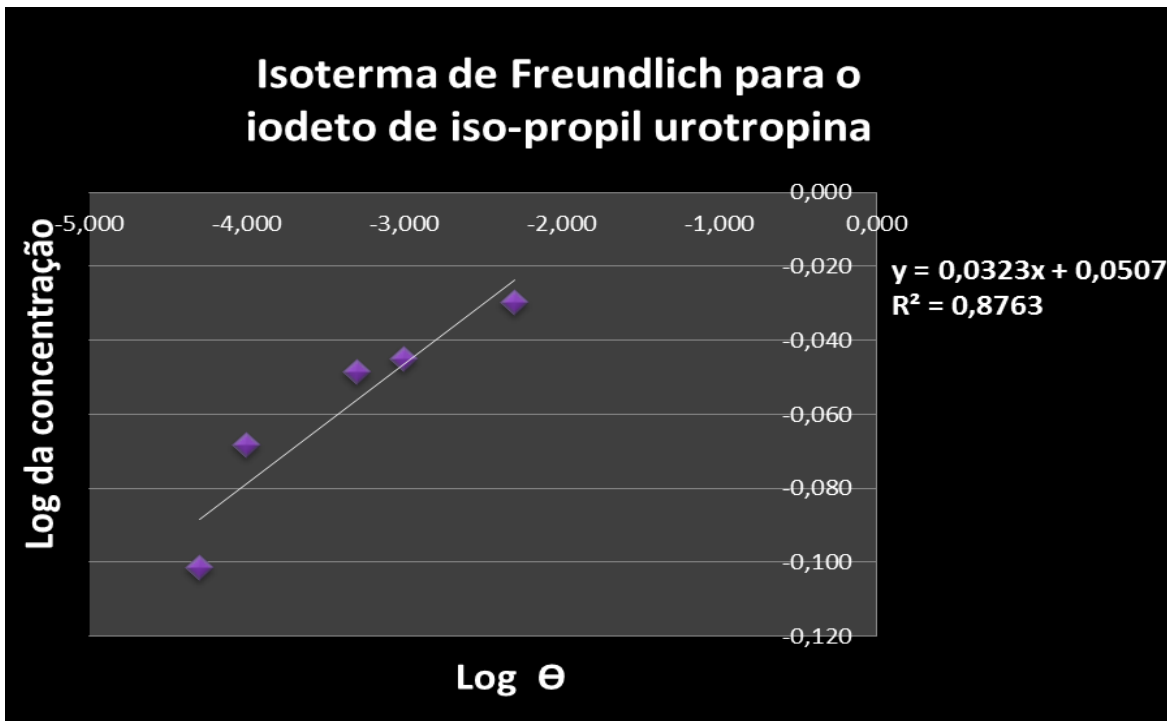


Figura 18a: Isoterma de Freundlich para o iodeto de n-butilurotropina

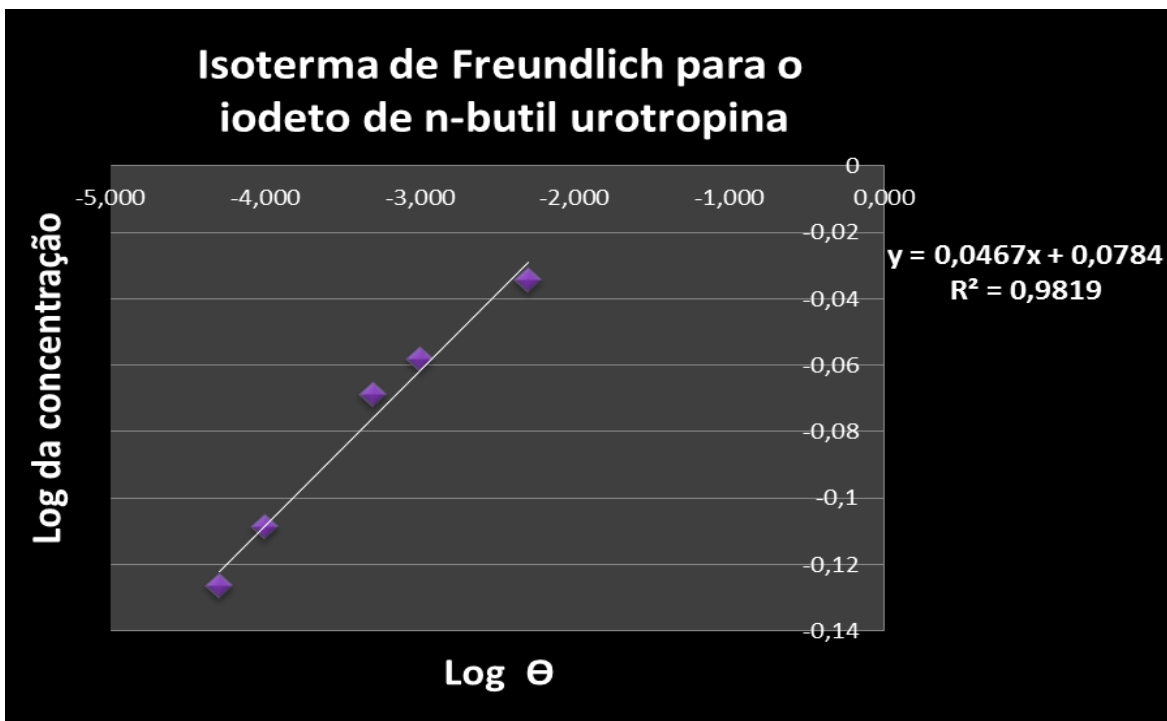


Figura 18b: Isoterma de Freundlich para o iodeto de isopropilurotropina



Figura 19a: Isoterma de Tenkin para o iodeto de n-butilurotropina

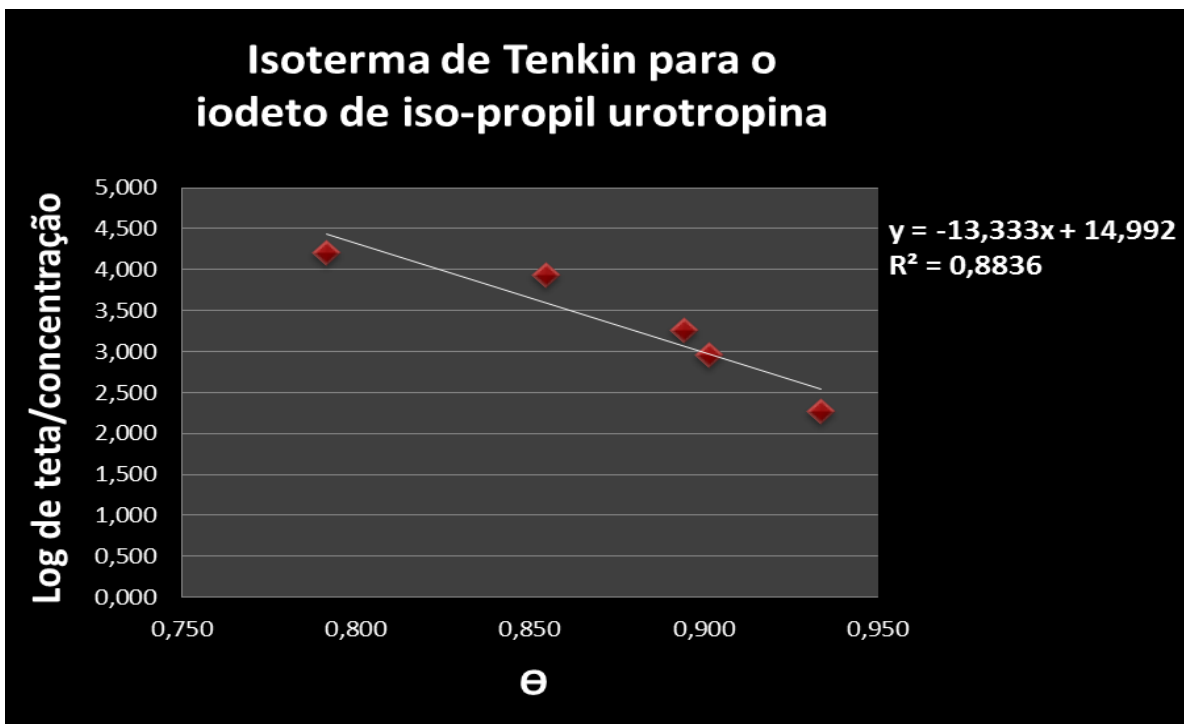


Figura 19b: Isoterma de Tenkin para o iodeto de isopropilurotropina

Uma vez que a Isoterma de Langmuir apresentou melhor modelagem ao sistema dos inibidores, calculamos a partir da mesma a constante de adsorção (K_{ads}) e a Energia livre de Gibbs de adsorção (ΔG_{ads}).

Tomado a relação $C/\Theta = C + 1/K$, como a equação da reta que descreve a Isoterma de Langmuir, onde:

C = concentração (mol/L)

Θ = grau de recobrimento (eficiência de inibição/100)

K = constante de adsorção

Temos que o coeficiente linear da reta é igual a $1/K$, o qual igualado com o valor calculado pelo programa nos fornece a constante de adsorção. Assim:

Para o iodeto de n-butilurotropina $1/K = 0,00003529$, logo $K_{ads} = 28.337 \text{ L/mol}$

Para o iodeto de isopropilurotropina $1/K = 0,00002052$, logo $K_{ads} = 48.733 \text{ L/mol}$

O ΔG_{ads} é definido pela relação: $\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln K$, onde:

R = constante dos gases ideais (8,314 J/K · mol)

T = Temperatura (298 K)

Consequentemente temos:

Para o iodeto de n-butilurotropina: $\Delta G_{ads}^0 = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln(28.337) = -25,40 \text{ kJ/mol}$

Para o iodeto de iso-propilurotropina: $\Delta G_{ads}^0 = -8,314 \cdot 298 \cdot \ln(48.733) = -26,74 \text{ kJ/mol}$

Analisando os resultados obtidos, podemos afirmar que os inibidores em questão muito provavelmente apresentam em seu mecanismo de ação, uma etapa de adsorção, possivelmente formando um filme na superfície metálica e conseqüentemente protegendo a mesma do meio corrosivo. É interessante notar que o iodeto de isopropilurotropina apresentou uma K_{ads} bem maior do que o iodeto de n-butilurotropina fato condizente com sua maior eficiência de inibição em cada concentração. As energias livres de Gibbs indicam uma adsorção termodinamicamente favorável e estável.

6.4. Estudos do comportamento da E.I com a variação da temperatura.

Nesta série de experimentos constatou-se que em ambos os sais apresentaram aumento da ação inibitória com o aumento da temperatura do meio, segundo Ebenso ^[20] tal comportamento indica que estes inibidores apresentam uma adsorção do tipo química, a qual é mais forte e estável do que uma adsorção do tipo física, caso que ocorreria se a E.I. diminuísse com o aumento da temperatura. É interessante mencionar que o aumento da temperatura provocou deteriorações mais visíveis especialmente nos ensaios em branco, onde foi possível constatar, além de uma coloração mais escura e ferruginosa, certa porosidade e até pites (orifícios) na superfície dos corpos de prova. A seguir, nas Tabelas 7 e 8, são mostrados os valores das E.I. nas temperaturas estudadas, para os dois sais.

Tabela 7: Relação Temperatura x E.I. para o iodeto de n-butil urotropina (10^{-3} M)

Temperatura ($^{\circ}$ C)	$\Delta_m B$ (g/cm 2)	$\Delta_m I$ (g/cm 2)	E.I. (%)
25	0,00994 \pm 0,00037	0,00147 \pm 0,00008	82,5
35	0,02058 \pm 0,00034	0,00247 \pm 0,00006	88,5
45	0,03643 \pm 0,00086	0,00330 \pm 0,00022	89,5
55	0,05936 \pm 0,00050	0,00552 \pm 0,00037	90,6

Tabela 8: Relação Temperatura x E.I. para o iodeto de isopropilurotropina (10^{-3} M)

Temperatura ($^{\circ}$ C)	$\Delta_m B$ (g/cm 2)	$\Delta_m I$ (g/cm 2)	E.I. (%)
25	$0,01096 \pm 0,00018$	$0,001187 \pm 0,00003$	82,5
35	$0,01828 \pm 0,00070$	$0,001544 \pm 0,00003$	88,5
45	$0,02889 \pm 0,00013$	$0,002102 \pm 0,00009$	89,5
55	$0,04049 \pm 0,01586$	$0,002526 \pm 0,00007$	90,6

A Figura 20 realiza a comparação entre o desempenho de inibição dos compostos em cada temperatura. Novamente verifica-se certa superioridade do iodeto de isopropilurotropina.

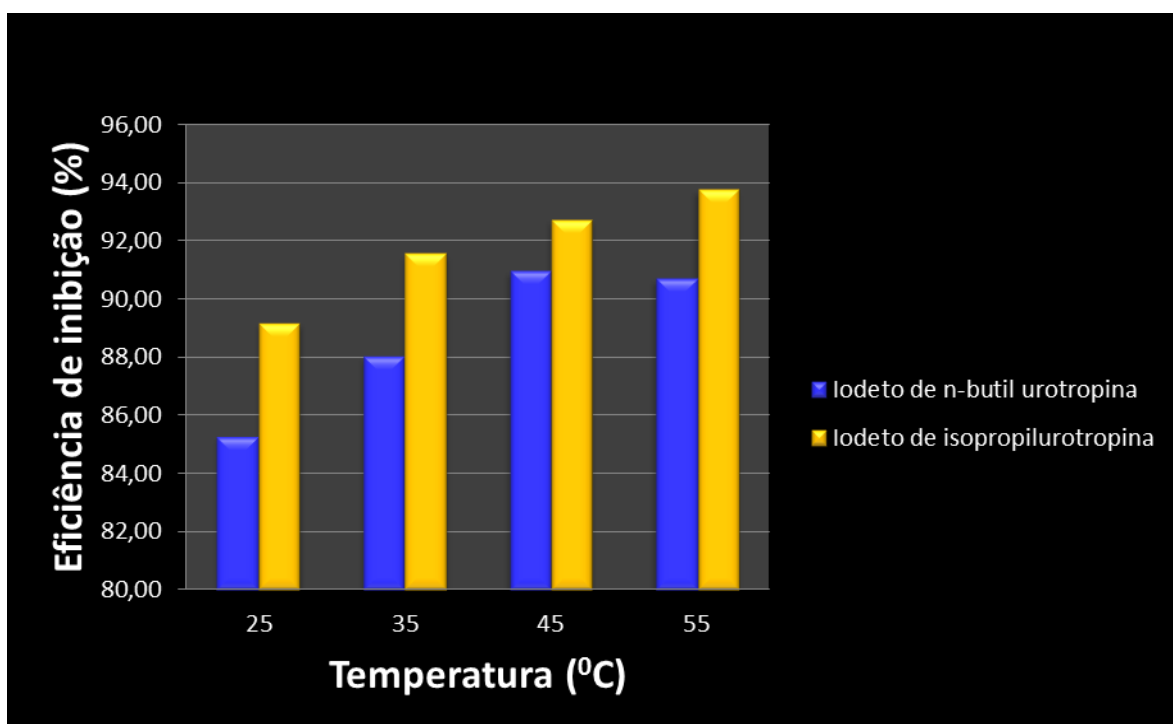


Figura 20: Comparação gráfica entre as E.I. obtidas a partir dos ensaios de perda de massa em cada temperatura dos inibidores selecionados

Com tais dados foi possível correlacionar \log de W com $1/T$, onde W é igual a taxa de corrosão pelo tempo reacional, ou seja, $(\Delta m/A.t)$. Tais gráficos são apresentados a seguir para o sistema em branco e para o sistema inibido de ambos os sais, (Figuras 21a, 21b, 22a e 22b).

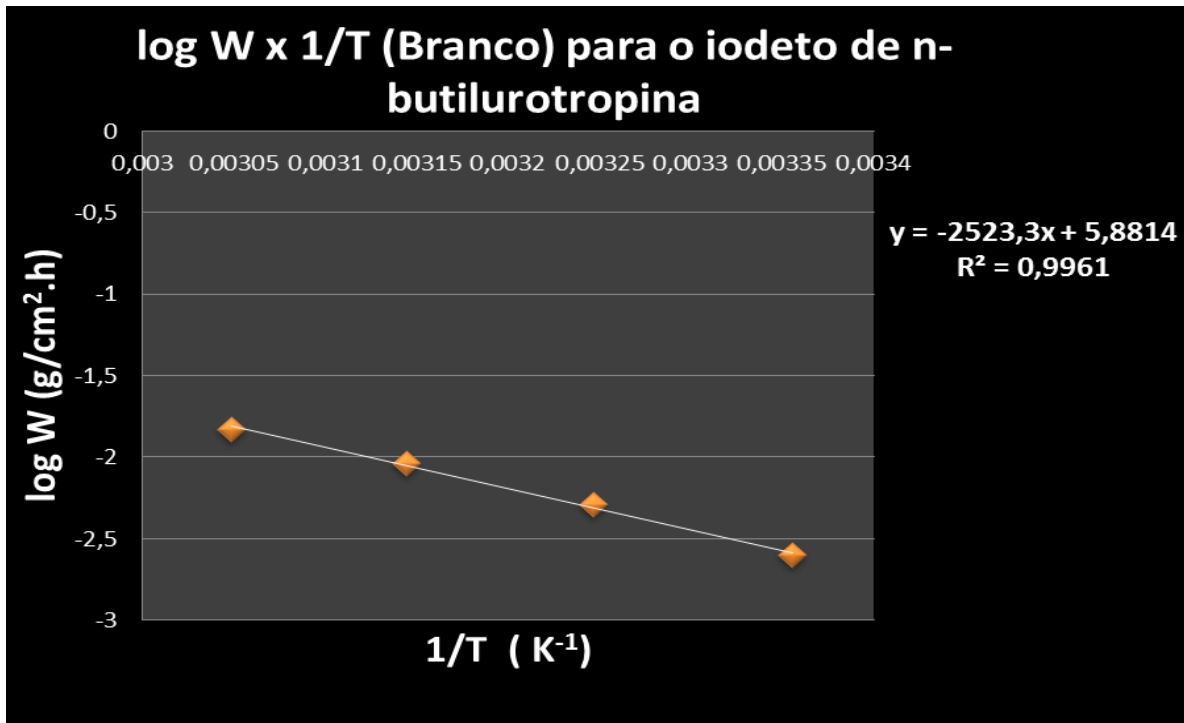


Figura 21a: Gráfico da relação $\log W \times 1/T$ para o sistema aço carbono 1020 em solução de HCl 1M na ausência de iodeto de n-butilurotropina

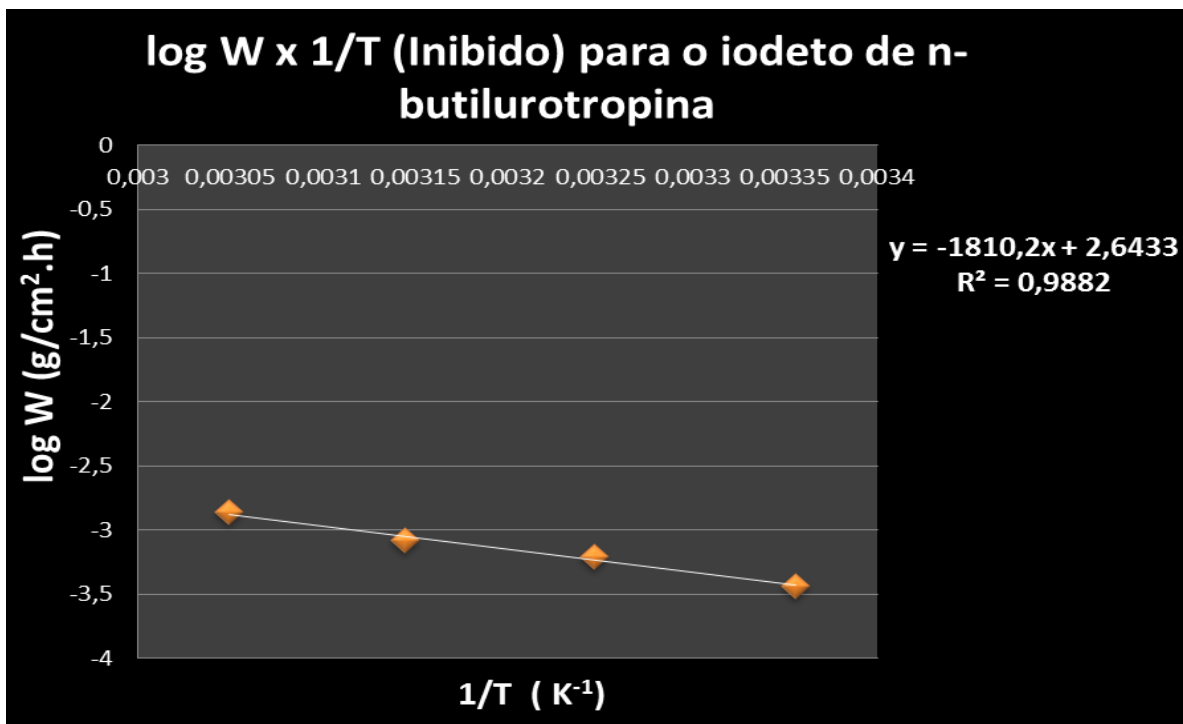


Figura 21b: Gráfico da relação $\log W \times 1/T$ para o sistema aço carbono 1020 em solução de HCl 1M na presença de iodeto de n-butilurotropina

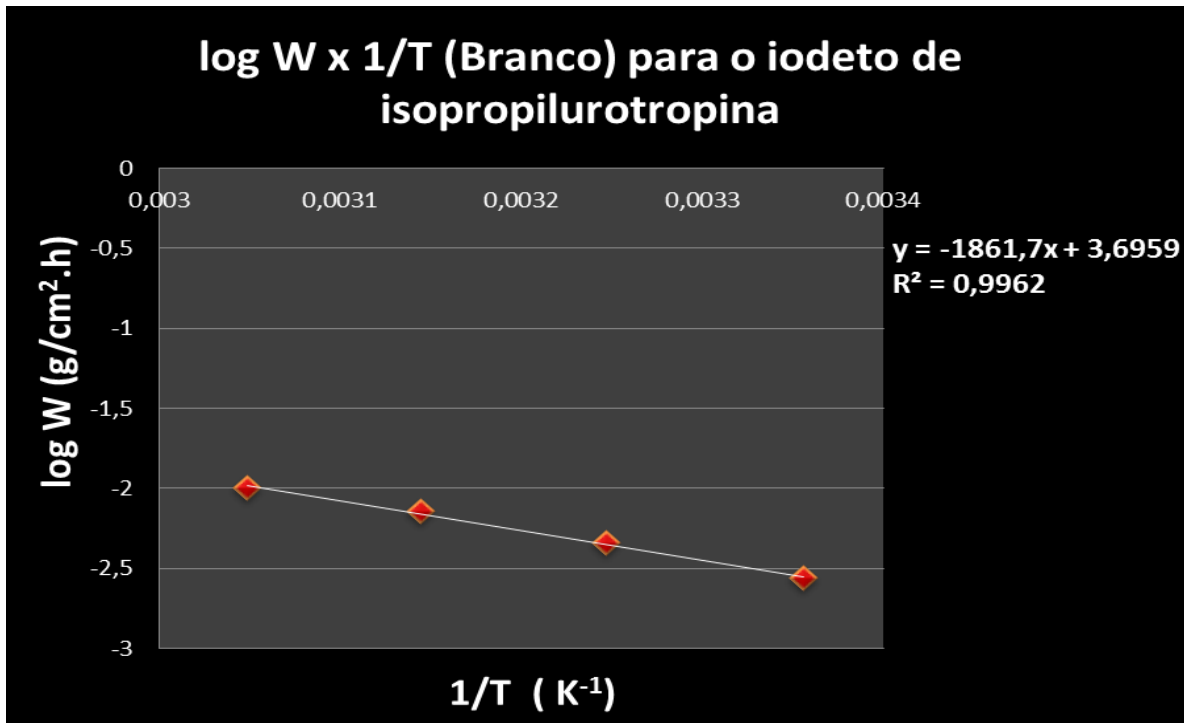


Figura 22a: Gráfico da relação $\log W \times 1/T$ para o sistema aço carbono 1020 em solução de HCl 1M na ausência de iodeto de isopropilurotropina

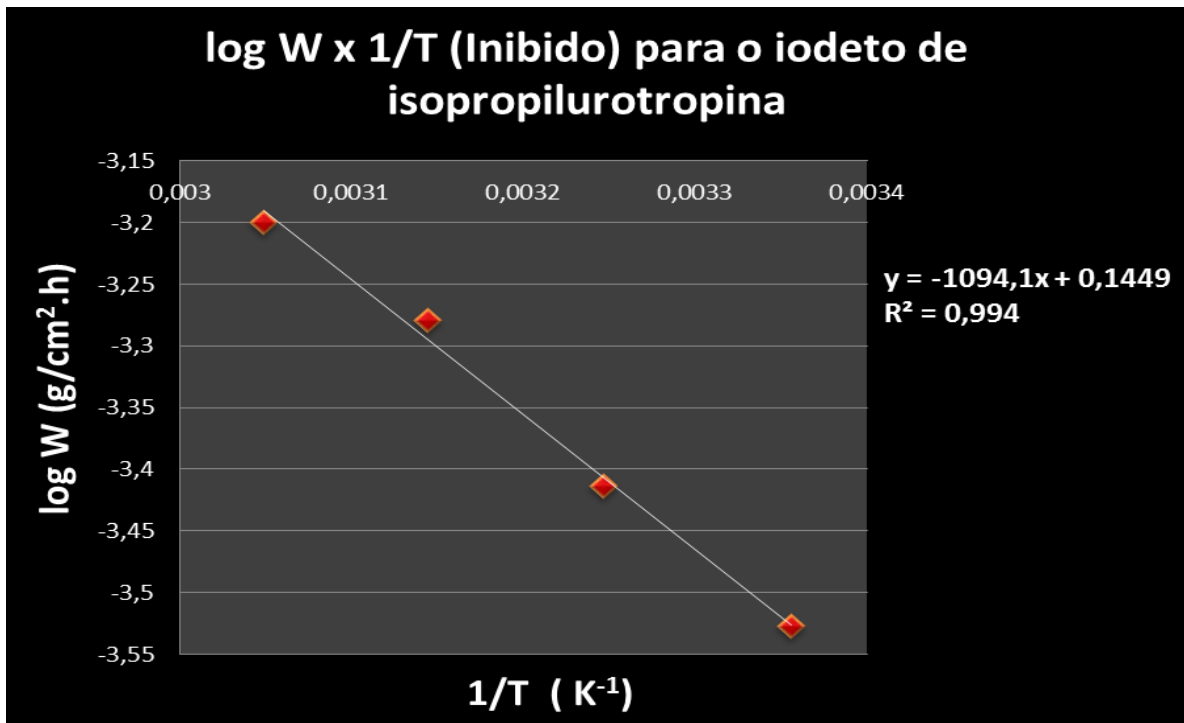


Figura 22b: Gráfico da relação $\log W \times 1/T$ para o sistema aço carbono 1020 em solução de HCl 1M na presença de iodeto de isopropilurotropina

Como já mencionado, os ensaios de perda de massa com variação da temperatura e a plotagem dos gráficos anteriores, nos possibilitaram a determinação de outra grandeza: a energia de ativação do sistema, tanto no branco quanto no sistema inibido. A resolução é mostrada abaixo:

Partindo da equação de Arrhenius temos: $W = A \exp(-E_a/RT)$

Aplicando a função **ln** apresenta-se a forma: $\ln W = \ln A - (E_a/RT)$.

A qual, transformada na função **log** resulta em: $2,303 \log W = 2,303 \log K - E_a/RT$.

A partir da equação acima se resulta a seguinte relação:

$$E_a = - \alpha (2,303 R)$$

Tomando α_b como o coeficiente angular calculado para a reta $\log W$ versus $1/T$ do ensaio em branco, e α_i como o coeficiente angular calculado para a reta $\log W$ versus $1/T$ do ensaio com inibidor, tem-se:

Para o iodeto de n-butilurotropina:

$$E_a = - \alpha_b (2,303 R) = - (-2523,3 \cdot 2,303 \cdot 8,314) = 48.310 \text{ J/mol} = \mathbf{48,31 \text{ kJ/mol (branco)}}$$

$$E_a = - \alpha_i (2,303 R) = - (-1810,2 \cdot 2,303 \cdot 8,314) = 34.660 \text{ J/mol} = \mathbf{34,66 \text{ kJ/mol (inibido)}}$$

Para o iodeto de isopropilurotropina:

$$E_a = - \alpha_b (2,303 R) = - (-1861,7 \cdot 2,303 \cdot 8,314) = 35.650 \text{ J/mol} = \mathbf{35,65 \text{ kJ/mol (branco)}}$$

$$E_a = - \alpha_i (2,303 R) = - (-1094,1 \cdot 2,303 \cdot 8,314) = 20.950 \text{ J/mol} = \mathbf{20,95 \text{ kJ/mol (inibido)}}$$

* A diferença de resultados obtidos entre os dois brancos é explicada, como anteriormente, pelo fato de os ensaios terem sido feitos com HCl proveniente de garrafas diferentes, e como esse não é um padrão primário pode ter havido diferença de concentração. O procedimento mais correto seria realizar uma titulação para sua padronização, porém tal diferença não é tão relevante para o resultado final.

Como mencionado anteriormente constatou-se, através dos testes, que a adsorção envolvida no mecanismo de proteção destes inibidores é do tipo química, uma vez que a E.I. aumentou com a temperatura, e a E_a diminuiu em relação ao branco ^[20]

^[21] Adsorção é um processo físico-químico no qual certos componentes de uma fase fluida (gás ou líquido) são transferidos (adsorvidos) para a superfície de um sólido (adsorvente). O conceito de adsorvente aplica-se, usualmente, a um sólido que mantém o soluto na sua superfície pela ação de forças físicas, e a substância adsorvida é denominada adsorvato.

Desta forma acontece a transferência seletiva de componentes da fase fluida para a superfície do sólido (adsorvente), ocorrendo apenas um fenômeno físico de separação, isto é, uma transferência de massa. Quando ocorre o contato entre as duas fases, o soluto (adsorvato) desloca-se por difusão do seio da fase fluida até a interface líquido-sólido devido à diferença de concentração entre a solução e a superfície do adsorvente. Após atingir à superfície, o soluto difunde-se através dos microporos do adsorvente e finalmente é adsorvido pelos sítios ativos. A capacidade de remoção do soluto está relacionada com a área superficial disponível no material e com o tamanho da molécula do adsorvato.

A retenção de adsorvatos pode ocorrer por dois tipos de mecanismos: fisissorção e/ou quimissorção. A adsorção física (fisissorção) ocorre quando as forças intermoleculares de atração entre as moléculas da fase fluida e da superfície sólida são maiores do que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido. O calor de adsorção é pequeno, e da mesma ordem de grandeza dos calores de condensação. A adsorção física é completamente reversível, podendo o adsorvente ser usado outras vezes (regenerado). Pode acontecer em camadas múltiplas, sendo sempre exotérmica. Na adsorção, há uma diminuição da energia livre superficial do sistema sendo, portanto, um processo espontâneo, ou seja, a variação da energia livre de Gibbs (ΔG) é menor do que zero. Entretanto, há uma diminuição do número de graus de liberdade do sistema, pois as moléculas do adsorvato só podem se deslocar sobre a superfície do adsorvente, isto é, a variação de entropia (ΔS) é menor do que zero. Como $\Delta G = \Delta H - T(\Delta S)$, a variação de entalpia (ΔH) será negativa, mostrando que a adsorção é também um processo exotérmico.

6.5. Ensaio eletroquímico.

Os ensaios eletroquímicos corroboraram os resultados de eficiência inibitória determinados por métodos já mencionados bem como trouxeram novos dados sobre os sistemas em estudo.

6.5.1. Potencial de circuito aberto estacionário.

Em média o potencial de circuito aberto foi estabilizado em torno de 500 mV, e estabilizavam em cerca de 1h.

6.5.2. Impedância eletroquímica.

Os ensaios de impedância eletroquímica mostraram que o aumento da concentração de ambos os inibidores no meio fez com que a resistência de polarização aumentasse continuamente (arcos maiores), corroborando os resultados de obtidos pelos ensaios de perda de massa. Constata-se também que a capacitância da dupla camada elétrica diminui com o aumento da concentração, reafirmando a maior proteção ao metal com o aumento da concentração dos inibidores. Aparentemente tal diminuição atinge um nível de saturação quando em concentrações mais elevadas. Tais afirmativas podem ser constatadas pelas figuras 23 e 24.

As Tabelas 9 e 10 apresentam as eficiências de inibição e os parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de impedância eletroquímica para cada um dos inibidores.

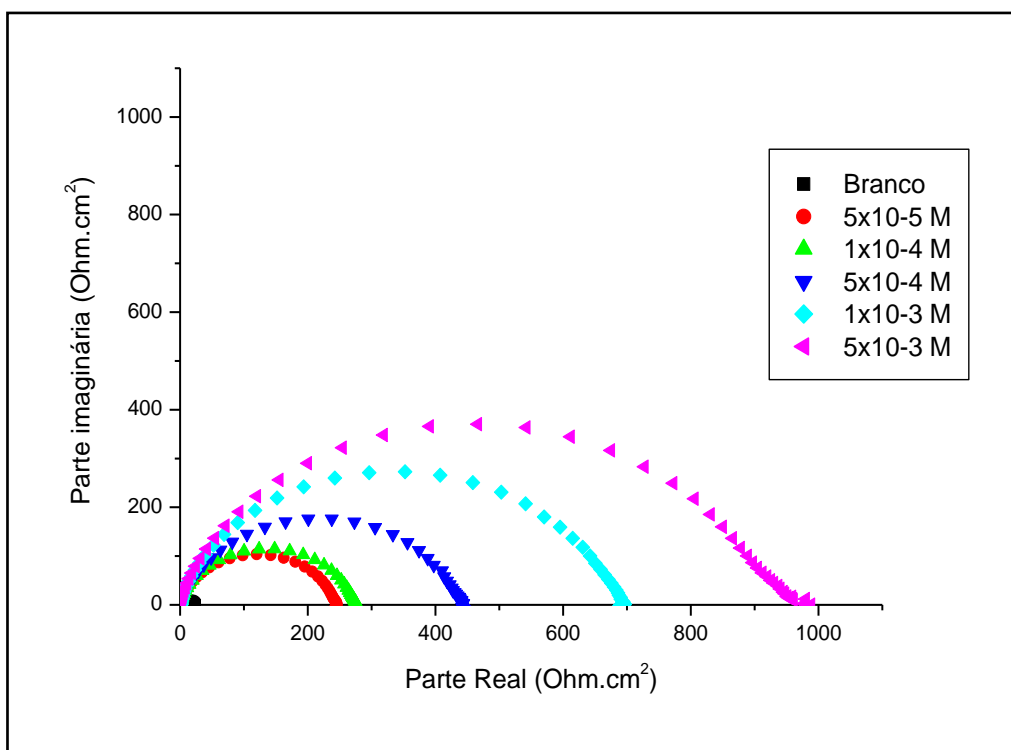


Figura 23: Diagramas de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1M na presença de iodeto de n-butilurotropina em diversas concentrações

Tabela 9: Eficiências de inibição e os parâmetros eletroquímicos calculados para o iodeto de n-butilurotropina nos ensaios de impedância eletroquímica

Concentração (M)	fmax.(Hz)	Rp (Ω)	ECA (mV)	Capacitância da dupla camada elétrica (F)	EI (%)
Branco	28,56	24	-495	2.32×10^{-4}	0
5×10^{-5}	11,24	245	-505	0.58×10^{-4}	90,2
1×10^{-4}	11,24	276	-512	0.51×10^{-4}	91,3
5×10^{-4}	11,24	442	-502	0.32×10^{-4}	94,6
1×10^{-3}	7,05	693	-496	0.33×10^{-4}	96,5
5×10^{-3}	5,58	988	-477	0.29×10^{-4}	97,6

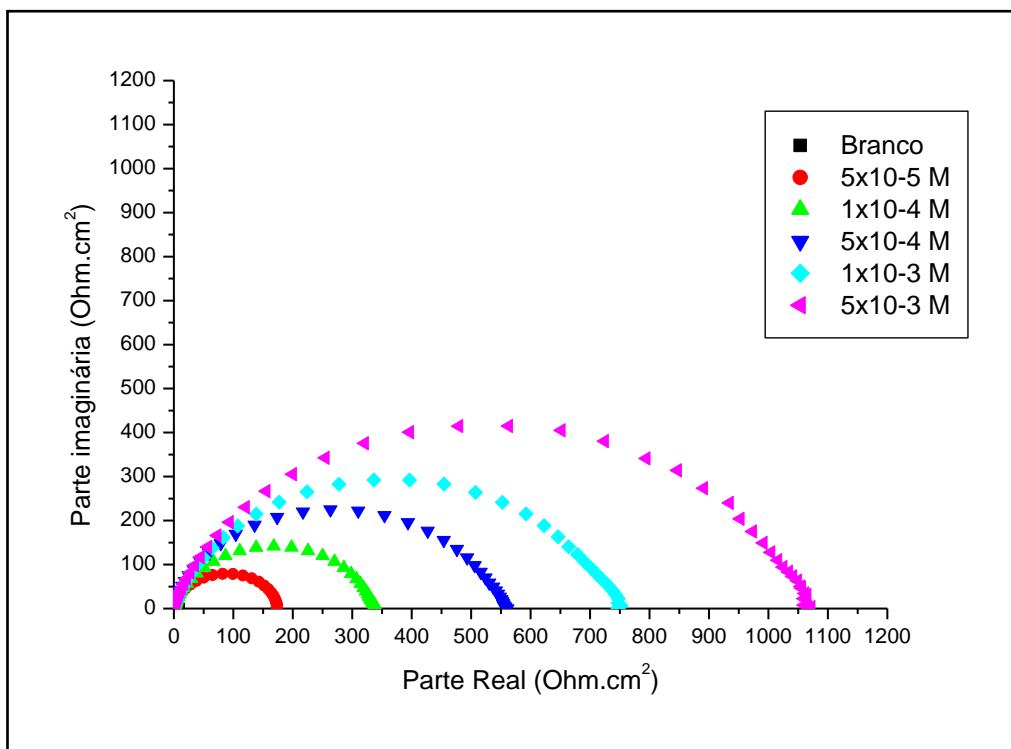


Figura 24: Diagramas de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1M na presença de iodeto de isopropil urotropina em diversas concentrações

Tabela 10: Eficiências de inibição e os parâmetros eletroquímicos calculados para o iodeto de isopropilurotropina nos ensaios de impedância eletroquímica

Concentração (M)	fmax.(Hz)	Rp (Ω)	ECA (mV)	Capacitância da dupla camada elétrica (F)	EI (%)
Branco	28,56	24	-495	2.36×10^{-4}	-
5×10^{-5}	7,05	174	-526	1.29×10^{-4}	86,2
1×10^{-4}	11,24	338	-544	0.41×10^{-4}	92,9
5×10^{-4}	8,9	561	-552	0.32×10^{-4}	95,7
1×10^{-3}	7,05	746	-536	0.30×10^{-4}	96,8
5×10^{-3}	4,42	1072	-525	0.33×10^{-4}	97,8

As E.I. calculadas são maiores do que nos ensaios de perda de massa, devido ao fato de que nestes ensaios os corpos de prova foram submetidos ao processo de jateamento, tornando a superfície metálica mais ativa, no entanto nos ensaios eletroquímicos o eletrodo de trabalho (eletrodo de aço carbono 1020) era polido por lixas de diferentes granulometrias, fazendo assim uma superfície menos ativa. Tal diferença reflete nas E.I. A Figura 25 compara novamente as E.I. calculadas para os dois inibidores pelos ensaios de impedância eletroquímica

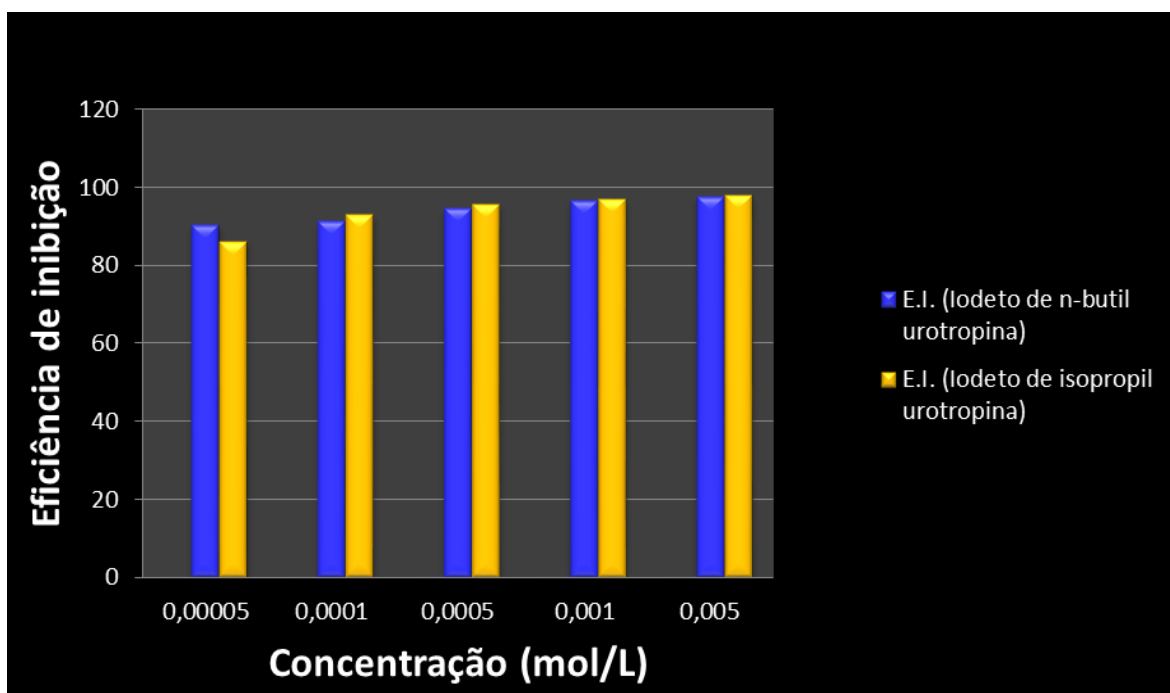


Figura 25: Comparação gráfica entre as E.I. por impedância eletroquímica dos inibidores selecionados

Uma análise da figura acima nos permite concluir que pela impedância eletroquímica os inibidores são praticamente equivalentes.

6.5.3. Polarização eletroquímica.

Os ensaios de polarização eletroquímica mostraram em ambos inibidores uma diminuição da densidade de corrente com o aumento da concentração do inibidor, especialmente na região catódica, caracterizando os sais estudados como inibidores predominantemente catódicos. Tal característica pode ser explicada pelo fato de que o íon orgânico dos sais de urotropina apresenta carga positiva, interagindo assim com os sítios catódicos que apresentam carga negativa.

As Figuras 26 e 27 mostram as curvas de polarização para os sais estudados em concentrações variadas. As tabelas 11 e 12 apresentam as eficiências de inibição e os parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização eletroquímica para cada um dos inibidores.

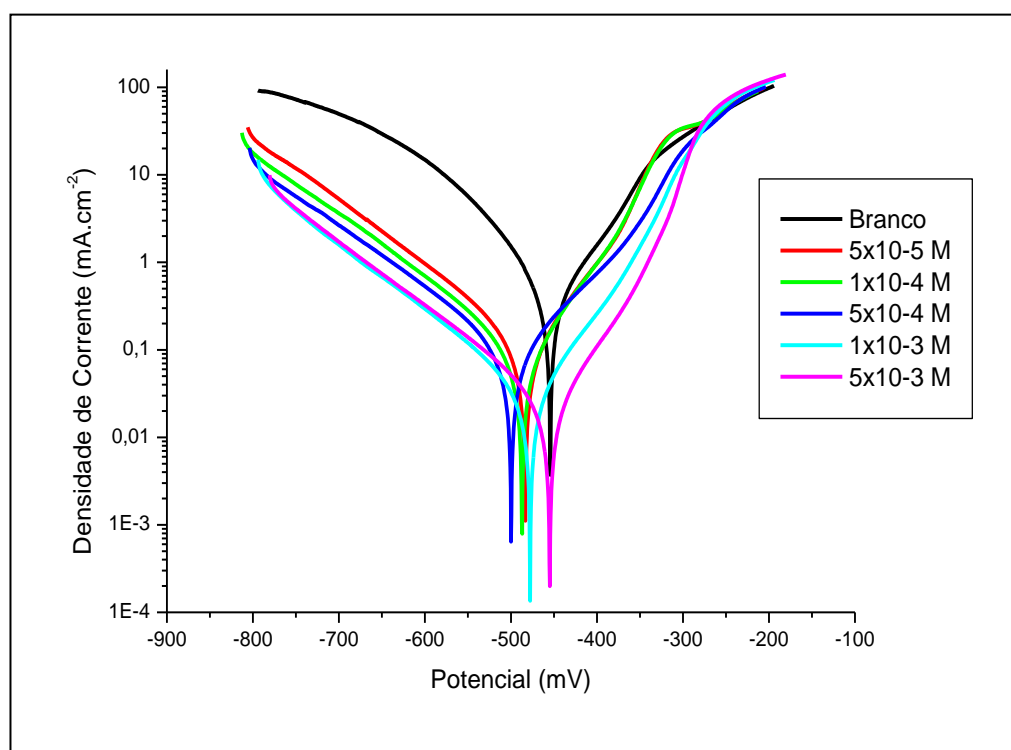


Figura 26: Curvas de polarização o aço carbono 1020 em solução de HCl 1M na presença de iodeto de n-butilurotropina em diversas concentrações

Tabela 11: Eficiências de inibição e os parâmetros eletroquímicos calculados pelas curvas de polarização eletroquímica para o iodeto de n-butilurotropina

Concentração (M)	ba (mV/dec)	bc (mV/dec)	E_{corr} (mV)	J_{corr} (mA/cm ²)	Ei (%)
Branco	74	103	-439	0,4662	*
5 x 10⁻⁵	77	132	-474	0,1065	77,2
1 x 10⁻⁴	73	134	-478	0,0843	81,9
5 x 10⁻⁴	102	139	-498	0,0809	82,7
1 x 10⁻³	76	136	-473	0,0276	94,1
5 x 10⁻³	66	136	-444	0,0230	95,1

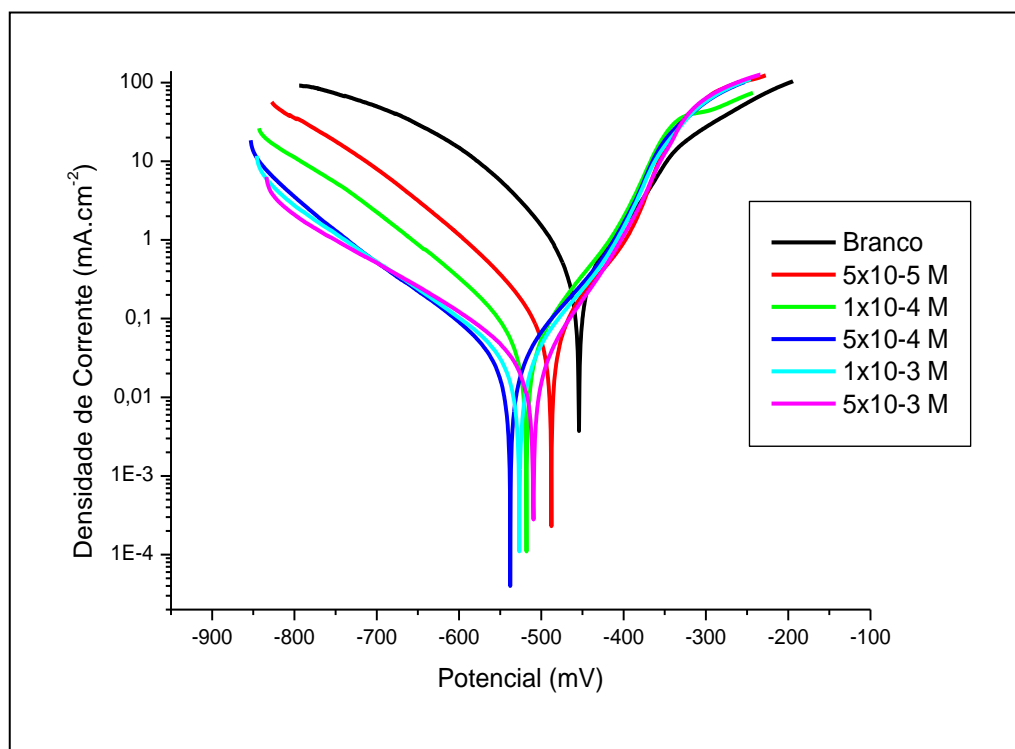


Figura 27: Curvas de polarização o aço carbono 1020 em solução de HCl 1M na presença iodeto de isopropilurotropina em diversas concentrações

Tabela 12: Eficiências de inibição e os parâmetros eletroquímicos calculados pelas curvas de polarização eletroquímica para o iodeto de isopropilurotropina

Concentração (M)	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	E_{corr} (mV)	J_{corr} (mA/cm ²)	E_i (%)
Branco	74	103	-439	0,4662	*
5 x 10⁻⁵	77	104	-480	0,0801	82,8
1 x 10⁻⁴	73	112	-511	0,0423	90,9
5 x 10⁻⁴	81	133	-531	0,0267	94,3
1 x 10⁻³	76	137	-521	0,0293	93,7
5 x 10⁻³	63	154	-500	0,0251	94,6

A Figura 28 compara novamente as E.I. calculadas para os dois inibidores pelos ensaios de polarização eletroquímica.

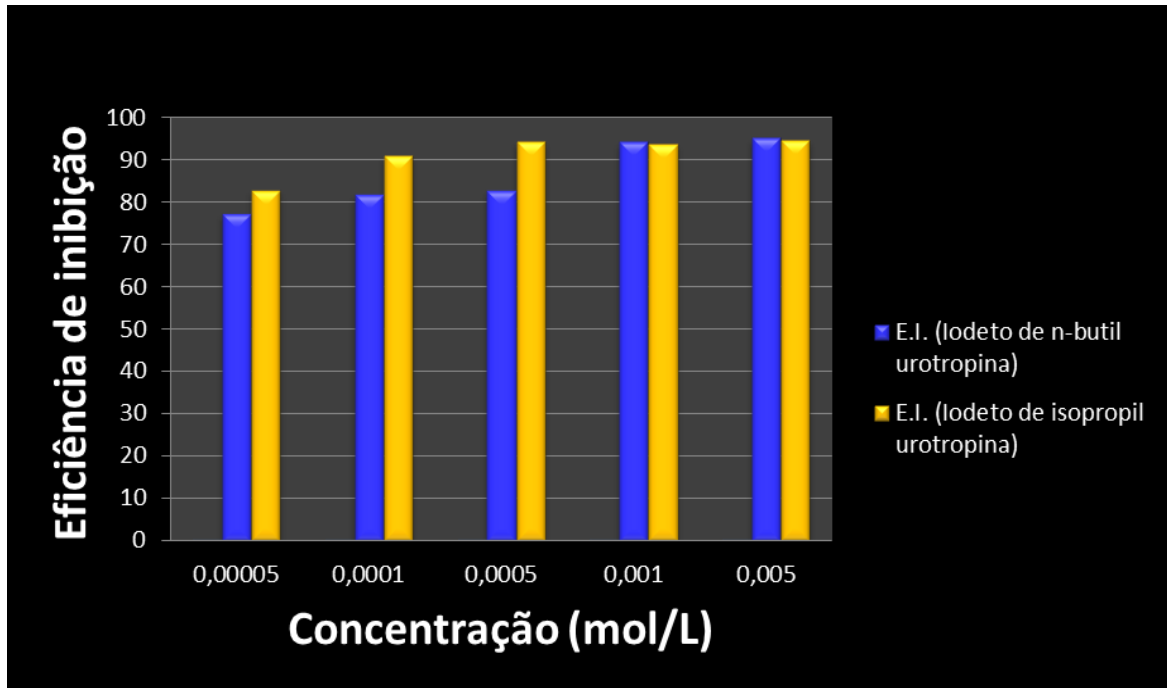


Figura 28: Comparação gráfica entre as E.I. obtidas a partir dos valores de J_{corr} dos inibidores selecionados

6.6. Ensaios de Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Os ensaios em MEV possibilitaram a análise visual do efeito da presença dos inibidores no meio corrosivo. Verifica-se nitidamente pelas imagens geradas, que o corpo de prova que permaneceu no meio sem os sais apresentou uma superfície muito mais deteriorada (Figura 29) do que aquelas referentes aos corpos de prova oriundos de soluções contendo os respectivos inibidores (Figuras 30 e 31), as quais tiveram suas integridades superficiais mais preservadas.



Figura 29: Superfície do aço-carbono 1020 submetido ao ensaio de perda de massa em solução de HCl 1M na ausência do inibidor

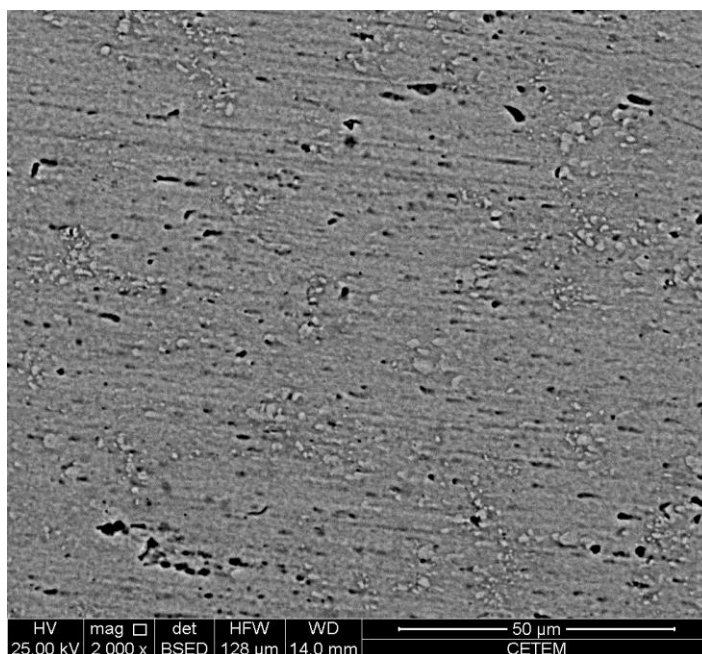


Figura 30: Superfície do aço-carbono 1020 submetido ao ensaio de perda de massa em solução de HCl 1M na presença de iodeto de n-butilurotropina

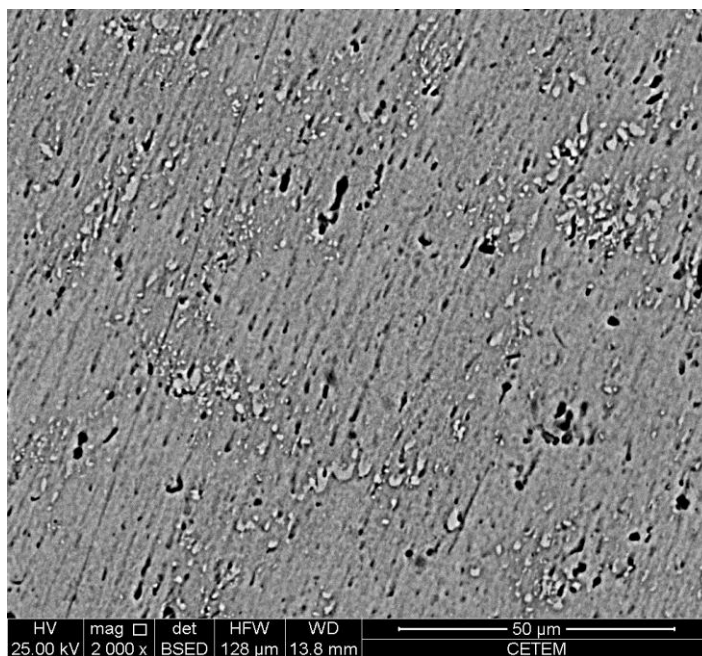


Figura 31: Superfície do aço-carbono 1020 submetido ao ensaio de perda de massa em solução de HCl 1M na presença de iodeto de isopropil urotropina

7. CONCLUSÕES

- Os sais orgânicos de urotropina se mostraram de fácil síntese e purificação e de rendimentos médios a altos em geral.
- Os sais sintetizados se mostraram inibidores de eficiências elevadas em meio ácido de HCl 1M, com eficiências em média de 80% em concentração relativamente baixa, porém não apresentaram o mesmo desempenho em meio de alta salinidade pressurizado com CO₂ provavelmente devido aos distintos mecanismos de ação corrosiva que estes meios apresentam e incompatibilidade do mecanismo de ação do inibidor com o segundo meio mencionado.
- A relação estrutura molecular x eficiência de inibição não se apresentou bem definida no universo de inibidores testados, porém aparentemente a presença de anéis aromáticos e ligações múltiplas na estrutura dos inibidores conferiam aos mesmos melhores desempenhos, no meio de HCl 1M
- Dentre os dois inibidores estudados mais profundamente (iodeto de n-butil urotropina e o iodeto de isopropil urotropina) o iodeto de isopropil urotropina apresentou desempenho ligeiramente superior nos ensaio de perda de massa com variação da concentração.
- Ambos os sais obedeceram a isoterma de Langmuir, com a qual foram calculadas suas respectivas constantes de adsorção. Obteve-se uma $K_{ads} = 28.337$ L/mol para o iodeto de n-butil urotropina e uma $K_{ads} = 48.733$ L/mol para o iodeto de isopropil urotropina, mostrando, devido aos altos valores, que os inibidores provavelmente apresentam uma ação adsorvente na superfície metálica e que o primeiro adsorve menos do que o segundo o que reflete nas E.I. calculadas.
- Quanto aos ΔG_{ads} os inibidores testados mostraram tal grandeza praticamente igual apresentando valores bem próximos -25,40 kJ/mol para o iodeto de n-butil urotropina e -26,74 kJ/mol para o iodeto de isopropil urotropina. Por apresentarem valores negativos mostra que o processo de adsorção é espontâneo e sendo desta magnitude indica que estes sais de urotropina foram quimicamente adsorvidos sobre a superfície do aço carbono.

- Nos ensaios com variação de temperatura novamente o iodeto de isopropil urotropina apresentou E.I. maiores do que o iodeto de n-butil urotropina.
- Ambos os inibidores aumentaram suas E.I. com a temperatura além de apresentarem energias de ativação menores do que os respectivos ensaios em branco, 34,66 kJ/mol para o iodeto de n-butil urotropina e 20,95 kJ/mol para o iodeto de isopropil urotropina caracterizando-os como inibidores de adsorção química
- Nos ensaios de impedância eletroquímica os sais testados apresentaram resistências de polarização maiores (arcos maiores) em cada aumento de concentração obtendo-se altas eficiências de inibição (na faixa de 90 – 97 %)
- Verificou-se também a diminuição contínua da capacitância da dupla camada elétrica ao aumentar a concentração do inibidor no meio, mostrando uma proteção gradativamente maior.
- As curvas de polarização obtidas mostram quedas bem acentuadas da densidade de corrente na região catódica (potenciais mais baixos do que o potencial de circuito aberto) para ambos os inibidores. Com isso podemos classifica-los como inibidores majoritariamente catódicos.
- As imagens originadas a partir da MEV indicam de maneira clara que os inibidores atuam eficientemente na proteção do aço carbono, conservando em grande parte a integridade da superfície do material.

8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. CORROSION-INHIBITING ACTION OF SOME UROTROPINE DERIVATES. Kirilyuk, S.S.; Titakova, I.K.; Korsunskaya, A.L.; miskidzh'yan, S.P. L'vov, USSR. Zashchita Metallov (1980), 16(2), 180-1. CODEN: ZAMEA9 ISSN: 0044-1856. Journal written in Russian. CAN 93:11740 AN 1980 : 411740 CAPLUS.
2. BENZYLHEXAMETHYLENETETRAMINIUM CHLORIDE AS NA IN INHIBITOR OF ACID CORROSION. Podobae, N. I.; Zimova, L. N.; Semikolenov, G. F. Mosk. Gos. Pedagog. Inst., Moscow, USSR. Zashchita Metallov (1977), 13(5), 600-2. CODEN: ZAMEA9 ISSN: 0044-1856. Journal written in Russian. CAN 88:43070 NA 1978:43070 CAPLUS
3. GENTIL, V., Corrosão. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S. A. 6ª ed., 2011.
4. JAMBO H.C. MEDABER e FOFANO S. Corrosão: fundamentos, monitoração e controle, Ciência Moderna Editora. 2008
5. TORRES, VANESSA VASCONCELOS. Extratos de produtos naturais como inibidores de corrosão para o aço carbono 1020. Rio de Janeiro: UFRJ/ IQ / DQI, 2008. Dissertação de mestrado
6. SILVA, ALEKSANDRA GOUVEIA SANTOS GOMES DA. Estudo do comportamento eletroquímico do nióbio sob carregamentos e descarregamento de hidrogênio. Curitiba: UFP / PIPE, 2007. Dissertação de mestrado
7. EFEITOS DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS NA CORROSÃO ELETROLÍTICA DE AÇOS PARA DUTOS DE PETRÓLEO, Priscila schütz, Porto Alegre UFRGS, programa de pós graduação em engenharia de minas, metalúrgica e de materiais – PPGEM. Dissertação de Mestrado. 2009

8. ESTUDO DE ÁCIDOS NAFTÊNICOS EM PETRÓLEO BRASILEIRO: MÉTODOS DE EXTRAÇÃO E ANÁLISE CROMATOGRÁFICA, Gruber, Liliane Dailei Almeida, Porto Alegre UFRGS, programa de pós graduação em química. Dissertação de mestrado. 2009

9. SILVA, ADRIANA BARBOSA DA. Inibidores de corrosão para meios de elevada salinidade. Rio de Janeiro: UFRJ / COPPE Programa de pós-graduação em engenharia metalúrgica e de materiais 2010. Qualificação ao doutorado.

10. ORGANIC COMPOUNDS AS CORROSION INHIBITORS IN DIFFERENT ENVIRONMENTS - A REVIEW Progress in Organic Coatings, 9 (1981) 165 - 236 165 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne -- Printed in The Netherlands

11. INHIBITION OF THE CORROSION OF CARBON STEEL IN HYDROCHLORIC ACID SOLUTION BY BISQUATERNARY AMMONIUM SALT Wang Huilong, Zheng Jiashen, Liu Jing. Anti-Corrosion Methods and Materials, Emerald Article.. Volume 49 · Number 2 · 2002 · 127–132

12. PATENT: GREEN CORROSION AND SCALE INHIBITOR FOR HOT WATER BOILER. By: Shen, Ni; Wang, Shuangtian; Bai, Jianli; Shan, Suling; Wen, Cuojie; Shen, Lintao. Bluestar Environmental Engineering Co., Ltd., Peop. Rep. China. Patent Information: Jun 27, 2012, CN 102515373, A. Application: Dec 16, 2011, CN 2011-10422657. Source: Faming Zhuanli Shenqing, 5pp., Patent, 2012, CODEN: CNXXEV. Accession Number: 2012:935491, CAN 157:143550, CAPLUS. Language: Chinese.

13. PATENT: SURFACE-ACTIVE AMINE CORROSION INHIBITOR FOR SHUTDOWN PROTECTION FOR THERMAL POWER PLANT BOILER By: Deng, Yuqiang; Cao, Jieyu; Zhang, Xiangjin; Ni, Ruitao; Qi, Dongdong. Assignee: Xi'an Thermal Power Research Institute Co., Ltd., Peop. Rep. China. Patent Information: Dec 28, 2011, CN 102296296, A. Application: Jun 01, 2011, CN 2011-10146499. Priority: Jun 01, 2011, CN 2011-10146499. Source: Faming Zhuanli Shenqing, 5pp., Patent, 2011, CODEN: CNXXEV. Accession Number: 2012:3538, CAN 156:154725, CAPLUS. Language: Chinese

14. PATENT: INHIBITION PERFORMANCES OF COMPOUND OF AMINO ACID CORROSION INHIBITORS FOR CARBON STEEL IN HCL SOLUTION. By: Cao, Yi; Rui, Yulan; Huang, Kaihong. Source: Biaomian Jishu, Volume: 40, Issue: 5, Pages: 13-17, Journal, 2011, CODEN: BIJIF7, ISSN: 1001-3660. Company/Organization: School of Chemical Engineering, Hebei United University, Tangshan, Peop. Rep. China, 063009. Accession Number: 2012:115905, CAPLUS. Publisher: Biaomian Jishu Bianjibu. Language: Chinese

15. L.R.F. ALLEONI, O.A. CAMARGO, J.C. CASA GRANDE. Isotermas de langmuir e de Freundlich na descrição da adsorção de boro em solos altamente intemperizados. Scientia Agricola vol. 55 n.3 Piracicaba 1998

16. GERÔNIMO V. TAGLIAFERRO, PAULO HENRIQUE F. PEREIRA, LIANA A. RODRIGUES E MARIA L. C. PINTO DA SILVA, Adsorção de chumbo, cádmio e prata em óxido de nióbio (v) hidratado preparado pelo método da precipitação em solução homogênea. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 1, 101-105, 2011

17. SCHNEIDER, EDUARDO LUIZ, Adsorção de compostos fenólicos sobre carvão ativado, Universidade Estadual do Oeste do Paraná CECE – Centro de Engenharias e Ciências Exatas Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Dissertação de Mestrado. 2008

18. GUILHERME L. DOTTO, MERY L. G. VIEIRA, JANAÍNA O. GONÇALVES e LUIZ A. A. PINTO Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 7, 1193-1199, 2011

19. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA: APLICAÇÕES E PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS : MATERIAIS POLIMÉRICOS, METÁLICOS E SEMICONDUTORES. Berenice Anina Dedavid, Carmem Isse Gomes, Giovanna Machado. – Porto Alegre : EDIPUCRS, 2007.

20. THERMODYNAMIC AND DENSITY FUNCTIONAL THEORY INVESTIGATION OF SULPHATHIAZOLE AS GREEN CORROSION INHIBITOR AT MILD STEEL/HYDROCHLORIC ACID INTERFACE. *I.B. Obot^{1,*}, E.E. Ebenso, I. A. Akpan¹, Z. M. Gasem, Ayo S. Afolabi.* *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 (2012) 1978 – 1996

21. ADSORÇÃO DOS CORANTES REATIVOS AZUL 5G E AZUL TURQUESA QG EM CARVÃO ATIVADO COMERCIAL. Daiana Schimmel. Universidade Estadual do Oeste do Paraná - UNIOESTE, Centro de Engenharias e Ciências Exatas, Programa de pós-graduação “stricto sensu” em Engenharia Química – nível mestrado. 2008

APÊNDICE I

DADOS ESPECTROSCÓPICOS DOS SAIS DE UROTROPINA SINTETIZADOS

Iodeto de n-butilurotropina

^1H RMN (200 MHz, D_2O): $\delta = 5,04$ (s, 6H), 4,80-4,40 (m, 6H), 2,91-2,75 (m, 2H), 1,71-1,51 (m, 2H), 1,40-1,18 (m, 2H), 0,86 (t, $J = 7,26$ Hz, 3H).

Brometo de n-butilurotropina

^1H NMR (200 MHz, D_2O): $\delta = 5,13$ (s, 6H), 4,89-4,53 (m, 6H), 3,02-2,87 (m, 2H), 1,82-1,62 (m, 2H), 1,50-1,27 (m, 2H), 0,96 (t, $J = 7,25$ Hz, 3H).

Iodeto de n-hexilurotropina

^1H RMN (200 MHz, DMSO): $\delta = 5,08$ (s, 6H), 4,62 (d, $J = 12,40$ Hz, 3H), 4,46 (d, $J = 12,40$ Hz, 3H), 2,81-2,70 (m, 2H), 1,74-1,53 (m, 2H), 1,40-1,16 (m, 6H), 0,88 (t, $J = 6,45$ Hz, 3H).

Brometo de n-hexilurotropina

^1H RMN (200 MHz, DMSO): $\delta = 5,22$ (s, 6H), 4,71 (d, $J = 12,40$ Hz, 3H), 4,57 (d, $J = 12,40$ Hz, 3H), 2,95-2,82 (m, 2H), 1,82-1,64 (m, 2H), 1,49-1,29 (m, 6H), 0,98 (t, $J = 6,11$ Hz, 3H).

Iodeto de isopropilurotropina

^1H RMN (200 MHz, D_2O): $\delta = 5,07$ (s, 6H), 4,74-4,45 (m, 6H), 3,36-3,20 (m, 1H), 1,29 (d, $J = 6,74$ Hz, 6H).

Brometo de benzil urotropina

^1H RMN (200 MHz, D_2O): $\delta = 7,66$ -7,47 (m, 5H), 5,15 (s, 6H), 4,73 (d, $J = 12,50$ Hz, 3H), 4,52 (d, $J = 12,50$ Hz, 3H), 4,19 (s, 2H).

Cloreto de benzil urotropina

^1H RMN (200 MHz, D_2O): $\delta = 7,71$ -7,48 (m, 5H), 5,14 (s, 6H), 4,73 (d, $J = 12,50$ Hz, 3H), 4,52 (d, $J = 12,50$ Hz, 3H), 4,18 (s, 2H).

Brometo de p-nitrobenzilurotropina

^1H RMN (200 MHz, D_2O): $\delta = 8,28$ (d, $J = 8,76$ Hz, 2H), $7,65$ (d, $J = 8,76$ Hz, 2H), $5,08$ (s, 6H), $4,77$ - $4,37$ (m, 6H), $4,19$ (s, 2H).

Brometo de n-propil urotropina

^1H RMN (200 MHz, D_2O): $\square = 5,13$ (s, 6H), $4,87$ - $4,53$ (m, 6H), $2,97$ - $2,83$ (m, 2H), $1,88$ - $1,64$ (m, 2H), $0,98$ (t, $J = 7,30$ Hz, 3H).

Brometo de alil urotropina

^1H RMN (200 MHz, D_2O): $\delta = 6,00$ - $5,78$ (m, 1H), $5,68$ (d, $J = 7,77$ Hz, 2H), $5,04$ (s, 6H), $4,77$ - $4,43$ (m, 6H), $3,50$ (d, $J = 7,16$ Hz, 2H).

Brometo de n-propargil urotropina

^1H RMN (200 MHz, D_2O): $\delta = 5,20$ (s, 7H), $4,75$ - $4,51$ (m, 6H), $3,87$ (s, 2H).