INTERCORR2008_269

Copyright 2008, ABRACO
Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2008, em Recife/PE, no mês de maio de 2008.
As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação do desempenho de inibidores num sistema de resfriamento industrial baseado em medidas de potencial a circuito aberto.

Eduardo A. de Souza[1], José A.C. Ponciano Gomes[2], Lúcio Sahtler[3], Leila Y. Reznik[4]

Abstract

In the present work, it tried to evaluate the behavior of an inhibitors mixture in the relationship 6:4:1:1 (MoO_4^{2-}: HEDP: PO_4^{3-}: Zn^{2+}), through measures of potential of samples of steel-carbon in solution contends 1050 ppm Cl^- and 450 ppm Ca^{2+}. The rehearsals were accomplished in the temperatures of 40°C and 60°C, being varied the inhibitors concentration. Starting from the experimental results, it was possible to notice a correlation between the action of the inhibitor and the potential to open circuit. This behavior was confirmed by the rehearsals of mass loss, where a reduction of the corrosion rate was observed with the increase of the inhibitors concentration, accompanied of potential increase. However, it is important to highlight the effect of the temperature on the corrosion rate, for a same inhibitor concentration, once a variation in the temperature tends to alter the electrode potential. Thus, that characteristic favors the proposition of a method electrochemical for accompaniment in field of the action of the inhibitor in cooling systems based on potential measures to open circuit, executed in a simple way, using electrodes installed in specific points of the system of circulation of water.

Resumo

No presente trabalho, procurou-se avaliar o comportamento de uma mistura de inibidores na relação 6:4:1:1 (MoO_4^{2-}: HEDP: PO_4^{3-}: Zn^{2+}), através de medidas de potencial de amostras de aço-carbono em solução contendo 1050 ppm Cl^- e 450 ppm Ca^{2+}. Os ensaios foram realizados nas temperaturas de 40°C e 60°C, variando-se a concentração de inibidores. A partir dos resultados experimentais, foi possível perceber uma correlação entre a ação do inibidor e o potencial a circuito aberto. Este comportamento foi confirmado pelos ensaios de perda de massa, onde se observou uma redução da taxa de corrosão com o aumento da concentração de inibidores, acompanhado de aumento de potencial. No entanto, é importante destacar o efeito da temperatura sobre o potencial de eletrodo, para uma mesma concentração de inibidor, uma vez que uma variação na temperatura tende a reduzir o potencial de eletrodo, provavelmente em função de uma menor solubilidade do oxigênio no meio. Não obstante, uma vez considerada uma correção de valores em função da temperatura, o comportamento verificado do potencial viabiliza a proposição de um método eletroquímico para acompanhamento em campo da ação do inibidor em sistemas de resfriamento baseado em medidas de potencial a circuito aberto. As medidas podem ser executadas de forma simples, empregando eletrodos instalados em pontos específicos do sistema de circulação de água.

Palavras-chave: inibidores de corrosão, potencial a circuito aberto, água de resfriamento.

1 Mestre, Engenheiro Químico – Doutorando, COPPE/UFRJ.
2 Doutor, Engenheiro Metalurgista – Professor Associado, COPPE/UFRJ.
3 Doutor, Engenheiro Metalurgista – Professor Associado, COPPE/UFRJ.
4 Doutora, Engenheira Química – Pesquisadora, COPPE/UFRJ.

Introdução

Há hoje no mundo uma grande discussão a respeito da disponibilidade hídrica nas diferentes regiões do planeta. Um grande desafio que as indústrias tenderão a enfrentar é maximizar o uso de um volume de água que tende a ser progressivamente restrito em seus processos produtivos, principalmente nos sistemas de resfriamento, que utilizam grandes volumes de água. Atualmente, grande parte dos sistemas de resfriamentos industriais utiliza ciclos de concentração na faixa de 3,0 a 7,0, com intuito de reutilizar ao máximo a água no processo [2,3]. Porém, a elevação do ciclo de concentração pode causar um aumento significativo no processo corrosivo e na formação de depósitos. Baseado nisto, a busca por novas misturas de inibidores, dispersantes, biocidas e biodispersantes têm crescido muito nos últimos anos para suprir esta necessidade de uso mais restrito da água. O exemplo mais comum é a utilização de misturas sinérgicas, elaboradas para este propósito. Segundo Groysman [4], misturas sinérgicas contendo íons molibdato (MoO_4^{2-}), íons zinco (Zn^{2+}), fosfonatos e dispersantes oferecem boa proteção ao aço-carbono contra corrosão nos circuitos de resfriamento. Alguns autores encontram uma boa correlação entre os ensaios de perda de massa e as técnicas eletroquímicas. Contudo, outros autores [5] relatam que os resultados promissores obtidos nos laboratórios com métodos eletroquímicos não têm se reproduzido em campo, devido à degradação da mistura de inibidores com o tempo. Uma correlação entre o desempenho da mistura de inibidores e o potencial de eletrodo é potencialmente interessante, pois permitiria avaliar em tempo real a eficiência do processo de inibição.
O principal objetivo deste trabalho é avaliar o desempenho de uma mistura de inibidores em função do potencial de eletrodo numa água sintética de elevada agressividade, em relação ao seu potencial corrosivo (elevado ciclo de concentração), nas temperaturas de 40ºC e 60ºC em pH 7,5. O material utilizado foi o aço-carbono 1020 num sistema fechado tipo “Loop” e a eficiência de inibição foi obtida através de medidas de potencial a circuito aberto e ensaios de perda de massa.

Metodologia

Foram preparadas soluções contendo os compostos inibidores de corrosão adicionadas a água com elevadas concentrações de íons cloreto (Cl^-) e cálcio (Ca^{2+}), para se avaliar a eficiência de proteção. A Tabela 1, a seguir, indica a as concentrações de inibidores e íons nas soluções estudadas:

Tabela 1: Composição dos inibidores e íons nas soluções estudadas [1].

Solução	**Composição (ppm)**					
	MoO_4^{2-}	HEDP	PO_4^{3-}	Zn^{2+}	Ca^{2+}	Cl^-
Sem inibidor	-	-	-	-	450	1050
54 ppm de inibidores	27	18	4,5	4,5	450	1050
180 ppm de inibidores	90	60	15	15	450	1050

Logo, a razão MoO_4^{2-} / HEDP / PO_4^{3-} / Zn^{2+} entre as combinações de inibidores permaneceu a mesma de 6:4:1:1, exceto para a solução que não continha inibidor.
Os ensaios foram realizados em duas temperaturas: 40º ± 2ºC e 60º ± 1ºC. A faixa de temperatura de 40º ± 2ºC deveria representar a temperatura ambiente, porém não foi possível devido ao aquecimento natural da solução em conseqüência do calor fornecido pela bomba e do isolamento térmico existente no circuito fechado.

A vazão de operação do circuito fechado foi mantida constante em 24 L/min para todos os ensaios, resultando em aproximadamente 0,8 m/s a velocidade do fluido na superfície dos corpos-de-prova. Todos os ensaios foram realizados num período de 72 horas (3 dias) de duração, devido à degradação dos inibidores acima deste período [6].

1 - Medições efetuadas:

Foram realizadas medições de potencial a circuito aberto e de perda de massa, observando-se os aspectos de superfície dos corpos-de-prova ao fim de cada ensaio. A seguir é apresentada uma breve descrição das técnicas utilizadas:

1.1 - Medidas de potencial a Circuito Aberto:

As medidas de potencial a circuito aberto foram efetuadas em função do tempo de imersão, num período de 72 horas. Foram feitas medições no tempo de 1, 24, 48 e 72 horas na linha do circuito fechado, onde ficaram embutidos os corpos-de-prova. A referência utilizada foi o eletrodo de calomelano saturado, também incluso na linha.
Assim, foram medidos os potenciais de circuito aberto de todos os corpos-de-prova, sendo que os resultados apresentados neste trabalho são aqueles registrados nos tempos que antecederam ao uso do corpo-de-prova para polarização.

1.2 - Perda de Massa:

As medidas de perda de massa foram obtidas segundo Norma ASTM G-1 [7] que padroniza a metodologia para a utilização desta técnica em laboratório. Foram utilizados os quatro cupons inseridos no circuito, retirados ao final de cada ensaio sendo, então, decapados em solução de Clark – Ácido clorídrico (HCl), Óxido de antimônio III (Sb_2O_3) e Cloreto estanhoso ($SnCl_2$) – por 30 segundos, retirando-se o excesso com água destilada e secando-se com álcool anidro em jato de ar quente. Após isso, pesou-se cada um em balança analítica comparando-se com os valores pesados antes do ensaio, cuja diferença representa a massa perdida ao longo do tempo. Logo, a perda de massa foi obtida da média aritmética referente aos quatro cupons inseridos no circuito fechado.
Com o intuito de avaliar a taxa de corrosão do aço-carbono durante os ensaios de perda de massa e de resistência de polarização, Gentil [8] propôs a utilização da Norma NACE-RP-07-75:

Tabela 2: Classificação da taxa de corrosão do aço-carbono [8].

Taxa de Corrosão Uniforme (mm/ano)	**Taxa de Pite (mm/ano)**	**Corrosividade**
<0,025	< 0,130	Baixa
0,025 a 0,120	0,130 a 0,200	Moderada
0,130 a 0,250	0,210 a 0,380	Alta
> 0,250	> 0,380	Severa

Resultados e Discussão

1 - Ensaios de Perda de Massa:

A Tabela 3 a seguir apresenta os resultados obtidos no ensaio de perda de massa durante 72 horas de imersão, nas temperaturas de 40ºC e 60ºC em cada um dos meios propostos.

Tabela 3 – Ensaio de Perda de Massa em 72 horas de Imersão [1].

Meio	**Taxa de Corrosão (mm/ano)**	
	40ºC	60ºC
Sem Inibidor	1,298 ± 0,155	1,494 ± 0,072
54 ppm de Inibidores	0,094 ± 0,008	0,118 ± 0,022
180 ppm de Inibidores	0,066 ± 0,027	0,062 ± 0,007

Conforme indica a Tabela 3, os resultados de perda de massa à temperatura de 40ºC foram menores em relação aos resultados obtidos à temperatura de 60ºC.
A seguir, são apresentadas algumas figuras referentes aos cupons de perda de massa após remoção do ensaio de 72 horas a 60ºC:

Figura 1 – Cupom de perda de massa em meio isento de inibidor a 60ºC e pH 7,5 (72 horas de imersão) [1].

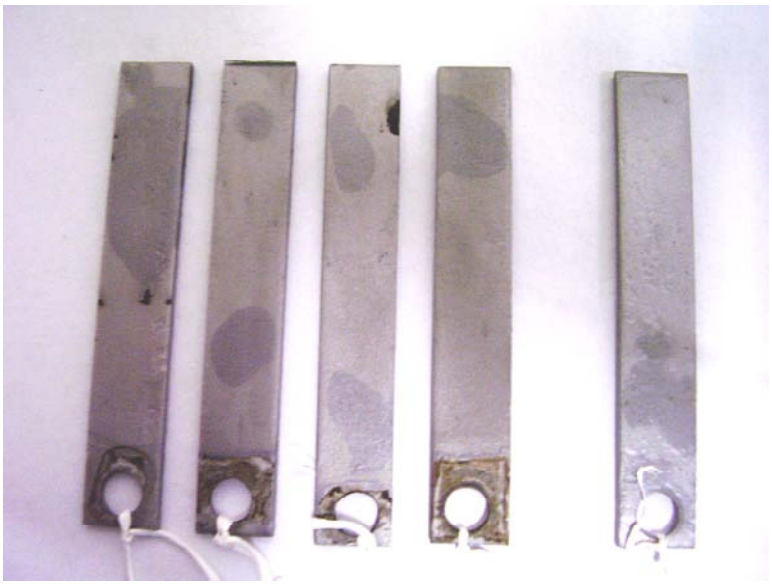

Figura 2 – Cupom de perda de massa em meio com 54 ppm de inibidores a 60ºC e pH 7,5 (72 horas de imersão) [1].

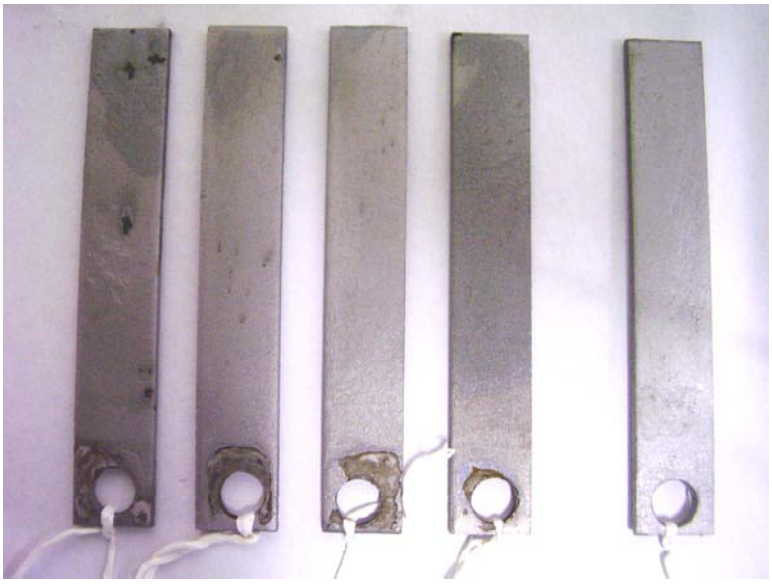

Figura 3 – Cupom de perda de massa em meio com 180 ppm de inibidores a 60ºC e pH 7,5 (72 horas de imersão) [1].

A Figura 1 apresenta os corpos-de-prova retirados do meio sem inibidor à temperatura de 60ºC. Ao final do ensaio, foi possível visualizar a alta agressividade do meio. Os cupons apresentaram grande quantidade de produtos de corrosão aderidos à superfície em ambas as temperaturas, devido à ação dos íons cloretos (Cl^-) em concentrações elevadas, Mesmo o excesso de dureza não foi capaz de reduzir o ataque à superfície metálica, já que os íons cálcio (Ca^{2+}) possuem propriedades inibidoras [6]. Outro aspecto relevante foi o aumento da taxa de corrosão com a elevação da temperatura.

Na Figura 2 (meio com 54 ppm de inibidores), observa-se que a superfície dos cupons de perda de massa apresentou alguns traços de corrosão, mas, no geral, o material permaneceu praticamente protegido indicando o bom desempenho dos inibidores. Assim, a proteção oferecida pelo meio com 54 ppm de inibidores nas temperaturas de 40ºC e 60ºC foi

satisfatória, levando-se em conta a quantidade de íons cloretos (Cl^-) presentes no meio. Mosayebi *et al* [9] encontrou resultados similares num meio com 470 ppm de íons cloreto (Cl^-) e 400 ppm de íons cálcio (Ca^{2+}) à temperatura de 42ºC. A formulação de inibidores apresentava 2,5 ppm de íons molibdato (MoO_4^{2-}), 6 ppm de HEDP e 3 ppm de íons zinco (Zn^{2+}) e obteve taxas de corrosão de 0,13mm/ano. No entanto, quando a concentração de íons cloreto (Cl^-) passou para 950 ppm, a formulação conseguiu inibir o processo corrosivo até a temperatura de 30ºC. Acima desta temperatura, a formulação falhou.
No caso do meio com 180 ppm de inibidores (Figura 3), o comportamento foi um pouco melhor em relação ao meio contendo 54 ppm de inibidores. A superfície metálica apresentou-se isenta de produtos de corrosão. Similarmente, a taxa de corrosão a 60ºC foi um pouco menor em relação à 40ºC. Esta diferença, no aspecto quantitativo, é praticamente desprezível. Porém, este comportamento da taxa de corrosão à 60ºC pode estar associado ao aumento da mobilidade iônica do meio, que facilitou a difusão do oxigênio na superfície metálica, dando origem a um filme mais compacto e/ou mais espesso. Outro fator que também pode ter contribuído foi a presença de carbonato de cálcio ($CaCO_3$) na superfície do metal, devido à diminuição da sua solubilidade com o aumento da temperatura. Segundo Rajendran *et al* [10], a formulação molibdato (MoO_4^{2-}), HEDP e zinco (Zn^{2+}) apresentou uma eficiência de inibição de 97%, enquanto que a formulação molibdato (MoO_4^{2-}) e HEDP apresentou uma eficiência de inibição de 95% num meio contendo 60 ppm de íons cloreto (Cl^-). Em contrapartida, a formulação HEDP e zinco (Zn^{2+}) apresentou uma eficiência de inibição de 22%, revelando a existência de um sinergismo entre o molibdato, o HEDP e o zinco.

2 – Potencial a Circuito Aberto:

As Figuras 4 e 5 representam a variação do potencial de circuito aberto com o tempo de imersão nos meios estudados, nas temperaturas de 40ºC e 60ºC respectivamente.

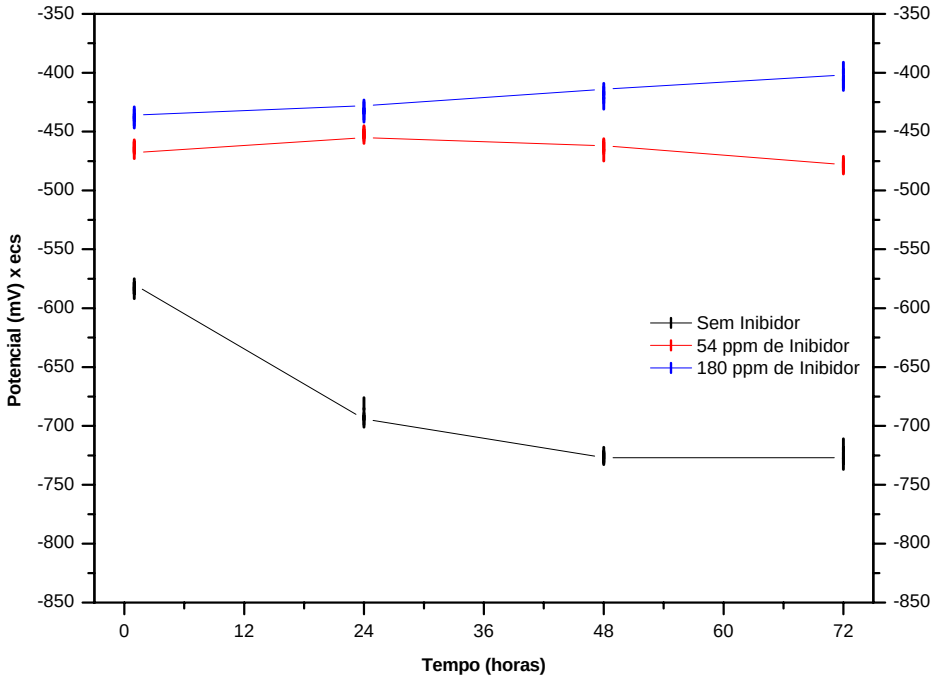

Figura 4 – Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão nos meios estudados à temperatura de 40ºC [1].

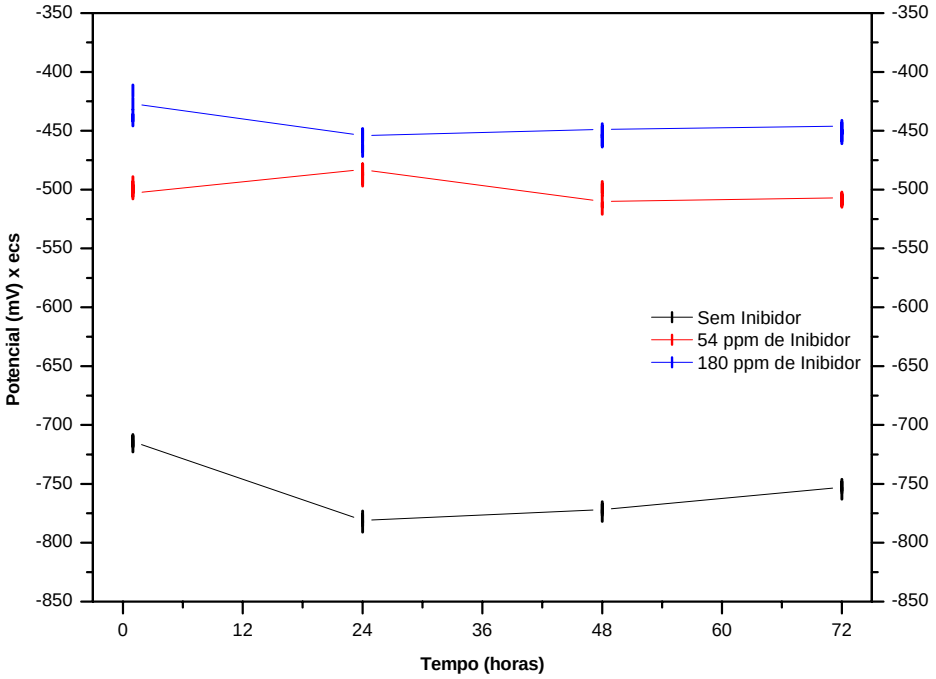

Figura 5 – Variação do potencial a circuito aberto com o tempo de imersão nos meios estudados à temperatura de 60ºC [1].

Sob efeito da temperatura de 40ºC, o potencial de início para o meio ausente de inibidor foi de aproximadamente -580 mV e os potenciais nas soluções com inibidores (54 ppm e 180 ppm) foram -470 mV e -440 mV, respectivamente, conforme ilustrado na Figura 4. Os potenciais na solução com 180 ppm de inibidores forma mais elevados relação aos potenciais medidos nas demais soluções. Ao final da 72ª hora de imersão, somente o potencial na solução com 180 ppm de inibidores ficou mais nobre em relação ao potencial inicial (-400 mV). As soluções sem inibidor e com 54 ppm de inibidores não apresentaram o mesmo comportamento, sendo os valores dos respectivos potenciais aproximadamente de -730 mV e -480 mV.

Na temperatura de 60ºC, os potenciais iniciais para os meios sem inibidor, com 54 ppm de inibidores e 180 ppm de inibidores foram de -715 mV, -500mV e -430 mV, respectivamente, de acordo com a Figura 5. Por sua vez, os potenciais no final das 72 horas de imersão foram de -750 mV, -510 mV e -450 mV, respectivamente. Portanto, todos os potenciais finais nas soluções estudadas foram menores do que os potenciais iniciais. No entanto, as variações de potenciais foram bem pequenas com relação às soluções contendo inibidores.

Os comportamentos dos potenciais nas soluções com inibidores, tanto na temperatura de 40ºC quanto na temperatura de 60ºC, apresentaram-se próximos entre si, em relação à solução isenta de inibidor. Contudo, os potenciais a 60ºC tornaram-se mais negativos com a elevação da temperatura, conforme pode ser visto na Tabela 4:

Tabela 4 – Dados comparativos dos potenciais a circuito aberto [1].

Meio	**Potencial (mV) x ecs**			
	Temperatura de 40ºC		**Temperatura de 60ºC**	
	Inicial	Final	Inicial	Final
Sem Inibidor	-580	-730	-715	-750
54 ppm de Inibidores	-470	-480	-500	-510
180 ppm de Inibidores	-440	-400	-430	-450

No meio sem inibidor, os potenciais iniciais são de -580 mV e -710 mV nas temperaturas de 40ºC e 60ºC, respectivamente. Com o aumento do tempo de imersão, os potenciais atingiram valores mais baixos, ou seja, -730 mV e -750 mV nas respectivas temperaturas de 40ºC e 60ºC. Esses baixos valores de potencial estão associados provavelmente à formação de um filme de óxido na superfície metálica. Considerando-se esse efeito, também é possível inferir que o aumento da temperatura reduziu a solubilidade do oxigênio no meio, originando um ambiente mais redutor, com potenciais da ordem de -750 mV.

Por outro lado, observa-se que a adição da mistura de inibidores ao meio fez elevar o potencial a circuito aberto do aço para valores entre -475 mV e -400 mV, na temperatura de 40ºC, e -500 mV e -450 mV, na temperatura de 60ºC. O aumento do potencial pode ser atribuído à presença de compostos de características anódicas na mistura e que resultaram na formação do filme protetor. Quanto ao efeito da concentração do inibidor, os resultados indicam potenciais mais elevados em concentração mais elevada, sugerindo uma melhor formação de um filme protetor. Estes resultados obtidos pela adição dos inibidores em ambas as concentrações se confirmam no ensaio de perda de massa, onde ocorre uma redução proporcional na taxa de corrosão em relação à concentração de inibidores utilizada nos ensaios, conforme pode ser visto na Tabela 3.

Os resultados de potencial obtidos nos meios estudados também estão de acordo com os trabalhos de Ximenes [6] e Filho [11], sendo que em ambos os trabalhos a concentração de íons cloretos (Cl^-) utilizada foi de 60 ppm à temperatura de 60ºC. No trabalho de Torres [12], os potenciais também assumiram valores próximos a -500 mV. A solução estudada, no entanto, apresentava 30 ppm de íons cloretos à temperatura ambiente.

Os resultados obtidos no ensaio de perda de massa e na técnica de potencial de circuito aberto indicam, portanto, que a mistura de inibidores utilizada – tanto na concentração de 54 ppm quanto na concentração de 180 ppm – apresenta relativa proteção diante da elevada concentração de íons agressivos (1050 ppm de Cl^-). Este comportamento pode ser mais bem representado na Figura 6 a seguir:

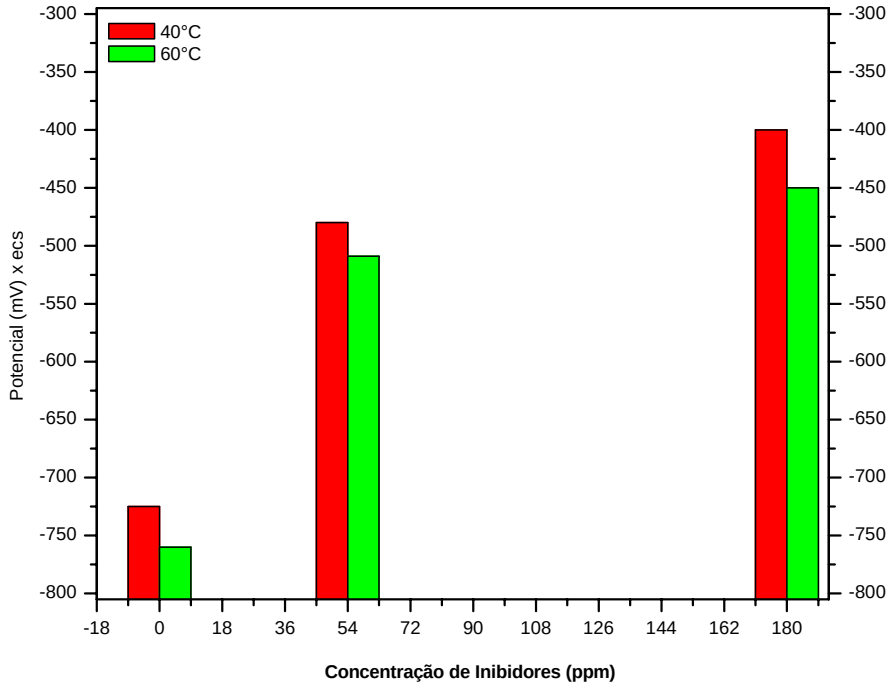

Figura 6 – Comportamento dos potenciais de eletrodo em relação à ação da mistura de inibidores (72 horas de imersão) [1].

A partir dos resultados mostrados na Figura 6, é possível perceber que existe uma correlação entre ação do inibidor e o potencial de eletrodo, mesmo em condições de elevada agressividade do meio. Este comportamento pode ser confirmado através dos ensaios de perda de massa, onde se observa uma redução da taxa de corrosão de acordo com o aumento da concentração de inibidores. Fica assim evidenciado que a ação dos inibidores está diretamente relacionada com o aumento dos potenciais de eletrodo e com a conseqüente redução das taxas de corrosão. Villarroel *et al* [13] também observou este comportamento em sua pesquisa num meio contendo 326 ppm de íons cloreto (Cl^-) e 125 ppm de íons cálcio (Ca^{2+}) à temperatura ambiente, no qual os valores de potenciais de corrosão tornaram-se maiores (-698 mV Ag/AgCl) quando se aumentou a concentração do Na_2MoO_4 para 0,001 M, indicando um provável comportamento anódico. Esta observação também é descrita em outros trabalhos [10], mas neste caso, o sinergismo entre o HEDP e molibdato aumenta mais o potencial de eletrodo da mistura de inibidores.

Conclusão

Os ensaios realizados com o aço-carbono em relação à mistura de inibidores de corrosão proposta num meio com elevado ciclo de concentração (450 ppm Ca^{2+} e 1050 ppm Cl^-) nas temperaturas de 40ºC e 60ºC levaram as seguintes conclusões:

- A proporção de inibidores de 6:4:1:1 (MoO_4^{2-} / HEDP / PO_4^{3-} / Zn^{2+}) utilizada nos ensaios tanto na concentração total de inibidores (180ppm) quanto na concentração reduzida de inibidores (54 ppm) apresentou uma boa eficiência de inibição diante do ciclo de concentração utilizado (fator 10), mantendo a taxa de corrosão em níveis moderados (0,12 mm/ano);

- A redução da concentração da mistura de inibidores (54 ppm) e o aumento da temperatura para 60ºC representaram uma diminuição na proteção da superfície metálica em relação ao meio com 180 ppm de inibidores, com taxas de corrosão próximas a 0,120 mm/ano e potenciais de eletrodo na faixa de -510 mV. Mesmo assim, a concentração de 54 ppm de inibidores se apresentou próxima da concentração limite para proteção do aço-carbono, revelando a eficiência de inibição desta concentração na superfície do metal;

- Os resultados obtidos pelos ensaios de perda de massa e pela técnica de potencial a circuito aberto indicam a existência de uma correspondência entre a ação do inibidor e o potencial de eletrodo, confirmado através dos dados de taxa de corrosão. Isto sugere a proposição de um método eletroquímico para acompanhamento em campo da ação do inibidor em sistemas de resfriamento baseado em medidas de potencial a circuito aberto, executadas de forma simples, empregando eletrodos instalados em pontos específicos do sistema de circulação de água, tais como na bacia da torre de resfriamento. É importante destacar o efeito da temperatura sobre as taxas de corrosão medidas, para uma mesma concentração de inibidor. Esse efeito deve ser avaliado com cautela uma vez que um aumento de temperatura tende a diminuir o potencial de eletrodo, provavelmente pela redução da concentração de O_2 no meio.

Referências Bibliográficas:

[1] Souza, E. A., Fevereiro / 2007, "*Avaliação de Inibidores de Corrosão para Sistemas de Resfriamento Industrial operando com Ciclo Elevado de Concentração*", Tese de M. Sc., COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;

[2] Matte, C., "Water Conservation, Recycling and Reuse", *Corrosion 2005*, paper nº 05537, 2005.

[3] Wilcut, E. and Rios, S., "Water Conservation and Water Reuse in Cooling Water Systems", *Corrosion 2005*, paper nº 05545, 2005.

[4] Groysman, A. and Shvart, I., "Study of Efficiency of Industrial Corrosion Inhibitors for Cooling Water Systems at Oil Refining Industry", *Corrosion Nacexpo 2006*, 61st Annual Conference and Exposition, paper nº 06097, 2006;

[5] Fuhr, G.G., Skjerve, S. and Haldogard, G., "Field Tests of Corrosion Inhibitors for Oil Production", 10 p., In: Proceedings *Eurocorr 2004*, Nice, France, 2004;

[6] Ximenes, L.M.O., Dezembro / 2002, "*Efeito da Dureza da Água sobre a ação do Inibidor de Corrosão HEDP na presença de Zinco*", Tese de M. Sc., COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;

[7] Anônimo, ASTM G1: *Standart Pratice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens*, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, 1990.

[8] Gentil, V., *Corrosão*, 4ª Edição, Editora LTC, 2003;

[9] Mosayebi, B., Kazemeini, M., Badakhshan, A. and Safekordi, A., "Modelling of the effect of operational parameters and concentration of some corrosion inhibitors on the corrosion of carbon steel", Anti-Corrosion Methods and Materials Volume 49, Number 6, 2002, 426–432;

[10] Rajendran, S., Apparao, B.V. and Palaniswam, N., "Analysis of protective film formed on surface of mild steel immersed in Chloride – HEDP – Molybdate – Zn^{2+} Environment", Anti-Corrosion Methods and Materials, Volume 45, Number 6, 1998, 397–402;

[11] Filho, M.A.S., Junho / 1998, "*Avaliação de Inibidores de Corrosão à base de Fósforo pra Águas de Refrigeração Industrial*", Tese de M. Sc., COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;

[12] Torres, F., Maio / 1998, "*Avaliação do Molibdato a baixas concentrações como Inibidores de Corrosão do aço em Águas de Refrigeração*", Tese de M. Sc., COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil;

[13] Villarroel, G., Aoki, I. V., and Guedes, I. C., "Avaliação do filme formado por Molibdato de Sódio sob o aço-carbono ABTN 1005 em meio de água dp Sistema de Resfriamento Industrial quanto às características de inibição de corrosão", *Coteq 050*, Salvador, Bahia, Brasil, Junho de 2007.