

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Aplicação do método de análise de mistura de componentes para desenvolvimento de novas rotas de tecnologias limpas direcionadas aos inibidores de corrosão

Elizandra C. S. Elias¹, Erika C. A. N. Chrisman²

Abstract

The use of inhibitors for mild steels corrosion control which are in contact with aggressive environment is an accepted practice in acid treatment of oil-wells. Lots of organic compounds are being studied to investigate their corrosion inhibition potential. Studies reveal that organic compounds with N, S and O showed significant inhibition efficiency. But most of these compounds are toxic to living beings. This article gives a statistical analysis and molecular modeling to propose new corrosion inhibitors formulation for oil-well acidizing processes. The experimental results showed that the proposed statistical methodology could be used to propose new corrosion inhibitors formulations based on organic compounds which have low toxicity and high inhibition efficiency for various metal and alloys in aggressive media.

Resumo

O desenvolvimento do setor tecnológico proporcionou um aumento na utilização de componentes metálicos em variadas atividades, o que justifica o estudo de inibidores de corrosão para o controle de processos corrosivos. Na indústria de petróleo, os inibidores apresentam grande utilidade na proteção anticorrosiva de estruturas metálicas. No entanto, é na etapa de extração que os inibidores são imprescindíveis. Eles são empregados em operações de acidificação nos poços, em conjunto com o bombeamento de soluções ácidas para desobstruir canais da matriz rochosa facilitando o escoamento de hidrocarbonetos, recuperando a vazão original ou até mesmo o aumento da produtividade do poço. Entretanto, esta prática eleva a taxa de corrosão nas tubulações metálicas devido a esta exposição. Atualmente, é comum o desenvolvimento de formulações comerciais, cuja composição química consiste numa mistura desconhecida de compostos orgânicos. O interesse das empresas pela busca de produtos da vez mais eficientes leva a síntese de formulações cada vez mais complexas e tóxicas do ponto de vista químico. Entretanto, atualmente observa-se uma grande preocupação ambiental no sentido de utilizar produtos menos tóxicos para evitar impactos ambientais. Muitas empresas têm mostrado grande interesse no desenvolvimento de novas rotas de tecnologias limpas direcionadas aos inibidores de corrosão. Portanto, este trabalho visa propor novas formulações de inibidores comerciais a partir do método estatístico de análise de mistura de componentes. Os resultados experimentais obtidos mostraram-se satisfatórios em termos de eficiência de inibição do processo corrosivo para

¹ Mestre, Estudante de Doutorado – TPQB/Escola de Química da UFRJ

² Professora Adjunta – Escola de Química da UFRJ

diferentes aços e ligas em meio ácido e toxicidade tolerável ao meio ambiente a aos seres vivos.

Palavras-chave: corrosão, inibidores de corrosão, análise de mistura, toxicidade.

Introdução

Os inibidores de corrosão são substâncias que adicionadas ao meio corrosivo, tem por objetivo evitar, prevenir ou impedir o desenvolvimento das reações de corrosão. A eficiência de proteção desempenhada pelos inibidores depende do tipo de metal e liga, bem como da agressividade do meio utilizado (Gentil, 1996).

Os mecanismos de atuação dos inibidores de corrosão estão baseados na formação de barreiras ou filmes protetores na superfície do material, os quais impedem as reações de corrosão. Os inibidores podem ser classificados como anódicos, catódicos, mistos e orgânicos (Gentil, 1996)

Os inibidores de corrosão têm sido muito utilizados nos mais diversos segmentos industriais. No setor petrolífero, por exemplo, apresentam grande eficiência anticorrosiva na proteção interna de oleodutos, gasodutos e caldeiras; na área de refino; na produção, na injeção de água, nas acidificações, nas recuperações secundárias e nos fluidos de perfuração (Mainier, 1996). A injeção de soluções ácidas em poços de petróleo ou gás consiste em uma atividade tradicional da indústria petrolífera, que visa estimular ou aumentar sua produtividade, restaurando e/ou aumentando a permeabilidade da rocha-reservatório, fraturando ou também eliminando incrustações carbonáticas e outros depósitos, aderentes às superfícies das paredes internas das tubulações impedindo ou restringindo o fluxo normal de óleo ou gás (Pereira e Mota, 2000). A penetração do ácido na rocha formando fraturas ou constituindo novos canais para migração do óleo depende de vários fatores, tais como: as pressões de bombeio, a velocidade do fluido, a taxa de dissolução da rocha, a concentração e as características físico-químicas das soluções ácidas e dos aditivos incorporados. Os ácidos mais utilizados nestas operações é o ácido clorídrico, e o ácido fluorídrico em conjunto com misturas de ácidos orgânicos (ácido acético e ácido fórmico) (Aboud, 2006). Contudo, esta prática eleva muito a taxa de corrosão nas tubulações de aço devido a esta exposição.

Atualmente, é muito comum a prática do desenvolvimento de formulações comerciais, cuja composição química consiste numa mistura de compostos orgânicos não identificados. A busca por inibidores de corrosão cada vez mais eficazes pelas indústrias leva a síntese de formulações cada vez mais complexas e conseqüentemente mais tóxicas ao meio ambiente. A maioria dos produtos utilizados com esta finalidade é uma mistura de substâncias orgânicas, altamente tóxicas, com insaturações e/ou grupamentos fortemente polares contendo átomos de nitrogênio, oxigênio ou enxofre. Como exemplo pode citar toluidinas, fenil-hidrazinas, piridinas, imidazóis, mercaptanas, aldeídos, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos (Gentil, 1996, Elkadi *et al.* 2000; Quraishi e Jamal, 2001, Quraishi e Ansari, 2006, Bouklah *et al.* 2006).

No entanto, nos últimos anos observa-se uma certa cautela no que se refere a preservação do meio ambiente no sentido de minimizar ou utilizar produtos menos tóxicos para evitar impactos ambientais (Darling e Rakshpal, 1998). Com isso, observa-se grande interesse no desenvolvimento de novas rotas de tecnologias limpas direcionadas aos inibidores de corrosão.

O presente trabalho visa discutir o uso de inibidores de corrosão, considerando que ainda são utilizadas formulações comerciais tóxicas, porém eficientes, na proteção anticorrosiva de metais e ligas.

O objetivo deste trabalho é verificar a viabilidade de aplicação da modelagem de misturas de componentes como metodologia para a proposta de novas formulações de

produtos que possam atuar como inibidores de corrosão eficientes em processos de acidificação de poços de petróleo e que apresente baixa toxicidade para o meio ambiente.

Material e Métodos

- **Modelagem de Mistura de Componentes**

O planejamento experimental aplicado foi baseado na modelagem de misturas de componentes que consiste numa análise multivariada cuja variável independente (resposta) é função das proporções relativas dos componentes presentes na mistura e não da quantidade total da mistura.

Segundo Barros Neto et al (2001), utiliza-se a modelagem de misturas para estudar o efeito da composição da mistura na variável resposta de um ensaio. Neste caso, duas considerações são importantes: as propriedades de uma mistura são determinadas pelas proporções de seus componentes e as proporções dos diversos componentes são dependentes entre si. Desta forma, caso seja de interesse otimizar as propriedades de uma mistura mudando sua formulação, deve-se sempre obedecer a regra de que a soma dos componentes tem que resultar em 100%.

Experimentos que utilizam modelagem de misturas são freqüentemente realizados, principalmente nos setores de pesquisa química e biológica. Basicamente, este método utiliza-se da resolução de equações pelo método dos mínimos quadrados para encontrar soluções que expressem o comportamento de uma variável dependente em função da proporção de cada componente da mistura (MONTGOMERY, 2004).

Em geral, para modelagem de misturas utilizam-se modelos lineares, quadráticos ou cúbicos que usam o mesmo número de ensaios que o número de coeficientes que se quer estimar. Este método recebeu nome próprio na literatura, sendo conhecido como “planejamento em rede simplex” e sendo utilizado principalmente para misturas de três componentes.

A Figura 1 ilustra um fluxograma lógico referente a proposta da metodologia desenvolvida para o presente trabalho baseado na aplicação da modelagem de misturas de componentes associado a propriedades físico-químicas peculiares provenientes da modelagem molecular de estruturas químicas.

Neste trabalho foi utilizado o programa *Design Expert*, versão 6.0 da *Stat Ease* para a aplicação do método de modelagem de misturas de componentes. Foi proposto um total de 26 ensaios, conforme apresentado na Tabela 1. Para testar a repetibilidade e reprodutibilidade, os ensaios foram executados em duplicata para cada um dos açõs selecionados. As faixas de estudo (concentração) para cada componente selecionado foram estabelecidas de acordo com o valor máximo tolerável determinado pela LD50 (dose letal).

Todas as misturas foram todas preparadas individualmente a seu tempo a partir de substâncias de alto grau de pureza.

- **Seleção das Substâncias Químicas**

A modelagem molecular foi utilizada como ferramenta para estudar e ajudar na seleção de possíveis estruturas moleculares com propriedades físico-químicas peculiares que pudessem atuar como inibidores de corrosão em ácido. A seleção concentrou-se em substâncias químicas que apresentassem propriedades orgânicas potencialmente inibidoras conhecidas na literatura. Tais substâncias deveriam apresentar um caráter nucleofílico, nas quais suas estruturas de cadeia carbônica contivessem centros ativos que pudessem favorecer o mecanismo de quimissorção, ou seja, adsorção com a superfície do metal através da disponibilidade de elétrons. (Darling e Rakshpal, 1998).

Os cálculos de modelagem molecular foram executados em um pacote de programa comercial denominado Spartan Pro 01 da Wavefunction Inc. para as estruturas moleculares neutras e protonadas de modo analisar a distribuição da densidade eletrônica em torno das moléculas. Foi utilizado o método semi-empírico (PM3 – *Parametric Method 3*) da Mecânica Quântica na minimização de energia e otimização da geometria molecular das substâncias químicas. A energia é calculada utilizando a equação de Schrödinger, a partir de parâmetros armazenados.

Os cálculos foram implementados em uma computador do tipo Dell Precision T3400 (Processador Intel Core2 Extreme (4 x 3.00 GHZ), 4GB de memória e 1 TB de disco rígido).

Outro fator relevante foi o potencial de toxicidade. Para se estabelecer a toxicidade de um dado produto utiliza-se como parâmetro a medida da dose letal aguda. A metodologia estabelecida para a determinação da dose letal é aquela capaz de causar a morte de 50% da população de cobaias usadas. Esse dado é expresso como LD50, advindo da sigla do termo inglês “lethal dose”. Os dados toxicológicos são expressos em miligramas do produto por quilograma de peso corpóreo de um indivíduo, conforme apresentado na Tabela 2. (BURGERS, 1995).

A toxicidade por via respiratória é a de maior relevância na definição dos limites de exposição aceitáveis para os trabalhadores das indústrias químicas. Desta forma foi avaliado os dados toxicológicos referente a LD50 via oral em ratos para cada substância selecionada.

Segundo Joia *et al*, (2001), normalmente é adicionada uma concentração média de 2%p/v da substância potencialmente inibidora à solução ácida de tratamento empregada em operações de acidificação nos poços, que corresponde a valores, em massa, inferiores aos limites expresso pela LD50.

- **Materiais Metálicos**

Os materiais metálicos testados foram o aço-carbono P110 e o aço inoxidável martensítico 13%Cr.

As amostras de aço foram confeccionadas em forma de chapas nas dimensões de 20 mm de comprimento, 5 mm de espessura e 8 mm de largura seguido por um orifício central de 3 mm de diâmetro para auxiliar na fixação, nos quais são denominados “corpos-de-prova” (ASTM G103).

- **Preparação da Solução Ácida**

A solução ácida de tratamento (fluido injetor) é preparada a partir da mistura de água destilada, 5% p/p de ácido acético de pureza analítica (P.A - 99,7% p/p; d = 1,05 g/mL), 7%p/p de ácido fórmico (P.A. - 85% p/p; d = 1,22 g/mL) e 1,5%p/p ácido fluorídrico comercial (Bifluoreto de Amônio - 70% p/p; d = 1,23g/mL).

- **Testes de Perda de Massa**

Os ensaios de perda de massa foram realizados a uma temperatura de 70°C por 24 horas de duração. Estes ensaios foram realizados em autoclaves cilíndricas revestidas de teflon, inseridas em estufas de rolos de forma a garantir uniformidade de aquecimento e agitação constante do sistema.

- **Cálculo da Taxa de Corrosão**

A intensidade do processo corrosivo foi expressa a partir do cálculo da taxa de corrosão, em mm/ano, que expressa uma perda da espessura em milímetros por ano de exposição às condições corrosivas, empregando-se a Equação 1 (ASTM G103):

$$\text{Taxa de Corrosão} = \frac{(K \times W)}{(A \times t \times d)} \quad (1)$$

onde K é uma constante (8,76 x 10⁴ para unidades em mm/ano), W refere-se a perda de massa em gramas, A refere-se a área do metal exposta no ensaio de imersão em centímetros quadrados, T refere-se ao tempo de exposição em horas e D a densidade do material em gramas/centímetros cúbicos. Como valor final utilizou-se a média das taxas de corrosão obtidas para os corpos de prova.

Segundo a literatura, para que uma substância atue como um bom inibidor de corrosão em meios agressivos, estimam-se valores aceitáveis de taxa de corrosão de até 5 mm/ano que corresponde a 200 mpy. (Jóia *et al.*, 2001; Cardoso *et al.*, 2005).

Resultados

Na etapa inicial do trabalho, a modelagem molecular foi utilizada como ferramenta útil na pesquisa e seleção de moléculas com atividades potencialmente inibidoras visando o desenvolvimento do referido produto a partir da aplicação da modelagem de misturas de componentes.

Com base nestes resultados foram selecionadas cinco substâncias orgânicas para compor a modelagem de misturas de componentes. Além disso, o teor de toxicidade e a disponibilidade no mercado também foram fatores relevantes para a seleção.

A Tabela 3 mostra os valores de energia HOMO (*highest occupied molecular orbital*), energia LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*), LUMO-HOMO (ΔE), área, volume molecular, taxa de corrosão e índice de eficiência de inibição (I.E%) para cada uma das cinco moléculas selecionadas.

A energia HOMO está diretamente relacionada com a disponibilidade de doação de elétrons. Logo, moléculas com elevados valores de E_{HOMO} estão mais susceptíveis a doação de elétrons (nucleófilos) que favorece a interação com a superfície metálica atuando como inibidores de corrosão eficientes. O gráfico da Figura 2 mostra a relação entre os valores de índice de eficiência de inibição com os níveis de E_{HOMO} calculados para as substâncias selecionadas, confirmando a correlação propriedade/estrutura.

A partir da avaliação do perfil do gráfico, foi observado que à medida se aumenta o índice de eficiência de inibição o valor da E_{HOMO} tende a aumentar ou ficar menos negativo. A molécula de DEG apresentou o menor valor de E_{HOMO} (-10,8605 eV) seguido do resultado menor de eficiência de inibição (11,27 %). A diferença de 2,6252 eV na quantidade de E_{HOMO} entre DEG e oPD, que apresenta o valor mais alto de E_{HOMO} , corresponde a um aumento de 87% no índice de eficiência de inibição. U, DETA e pAP apresentaram diferentes valores de E_{HOMO} , comparados com seus respectivos resultados de índice de eficiência de inibição.

- **Construção e Avaliação dos modelos estatísticos propostos pelo método de modelagem de misturas de componentes**

A Tabela 4 apresenta os resultados dos experimentos sugeridos pelo método de modelagem de misturas de componentes para a resposta (taxa de corrosão) para todos os casos propostos.

A Tabela 5 apresenta os valores obtidos pela análise de variância multivariada (MANOVA) referente aos experimentos realizados em presença das misturas propostas pelo método de modelagem de misturas de componentes.

De acordo com a Tabela 5, verificou-se que modelo cúbico especial é o que melhor descreve a região de análise para a resposta em todos os casos estudados, pois o valor de R^2 é próximo a um (1), baixo valor de desvio padrão e o maior valor de F (Fisher) seguido de uma menor probabilidade de encontrar um F melhor. O pequeno valor de *lack of fit* mostra uma baixa falta de adequação do modelo comparado com os demais modelos.

O gráfico da Figura 3 mostra o perfil sinuoso que corrobora para a boa adequação de modelos não-lineares para a descrição do problema em todos os casos estudados.

A análise do gráfico de *Outlier-T* da Figura 4 mostra que os resultados obtidos estão dentro de um intervalo de confiança de 95%, confirmando a boa adequação do modelo cúbico especial proposto a partir dos resultados experimentais sugeridos pelo método de modelagem de misturas de componentes.

Portanto, a Equação 2 descreve o modelo sugerido pelo método de modelagem de misturas de componentes a partir dos dados experimentais obtidos.

$$\begin{aligned}
 \text{Taxa de Corrosão} = & +88,15A + 1,73B + 237,90C + 4,72D + 6,24E \\
 & + 299,51AB - 195,68AC + 275,49AD + 283,64AE \\
 & - 22,83BC - 3,70BD + 2,29BE + 25,87CD + 62,94CE \\
 & - 3,05DE - 1374,30ABC - 2173,90ABD + 22002,51ABE \\
 & + 3060,80ACD + 15780,20BCD
 \end{aligned} \quad (2)$$

Dando prosseguimento a aplicação do método de modelagem de misturas de componentes, foi realizado o processo de otimização numérica.

O verbo otimizar tem-se como premissa a idéia de que otimizar refere-se a algo que se deseja melhorar até o ponto máximo permitido para que se alcance um determinado estado de “suposta perfeição” dentro dos próprios limites do objeto, situação e natureza.

Em outras palavras, as concentrações dos componentes envolvidos foram previamente estabelecidos com o objetivo de obter-se misturas eficientes e de baixa toxicidade. Para isso, estabeleceu-se que as substâncias mais tóxicas deveriam conter baixas concentrações, enquanto que as demais substâncias, menos tóxicas, poderiam conter concentrações mais elevadas na composição final do produto desejado.

A Tabela 6 apresenta as misturas propostas pelo processo de otimização do método de modelagem de misturas e suas respectivas concentrações para cada um dos componentes envolvidos.

Baseado nas misturas sugeridas foi executado os testes experimentais de modo a avaliar a eficiência do produto quanto a desempenho como inibidor de corrosão em meio ácido. A mistura 01, sugerida, foi devidamente testada sob as mesmas condições experimentais segundo a norma ASTM G103

Inicialmente, foram testados o aço-carbono P110 e o aço inoxidável 13%Cr. Como foram obtidos resultados relevantes, foram testados também o aço inoxidável duplex 22%Cr, aço inoxidável austenítico 316, aço inoxidável austenítico 304 e aço inoxidável super 13%Cr.

A Tabela 7 mostra os resultados da taxa de corrosão, em mm/ano, obtidos pelos ensaios de perda de massa referentes a todos os materiais metálicos descritos anteriormente. Os resultados obtidos sugerem que a composição da mistura proposta pelo método de modelagem de misturas de componentes pode ser considerado um produto ideal contra ação corrosiva de estruturas metálicas em meio ácido.

Conclusões

Após utilizar o planejamento experimental para avaliar o efeito da composição de misturas de substâncias químicas de natureza orgânica na formulação de inibidores de corrosão para operação de acidificação de matriz em poços de petróleo, concluiu-se que:

- Os menores valores de taxa foram encontrados para as composições que apresentaram as substâncias B, D e E em maiores concentrações, contribuindo com o processo de adsorção na superfície do metal;
- Composições de misturas que apresentam combinações das substâncias B, D e E, em diferentes concentrações, juntamente com as demais substâncias A e C, contribuíram para obtenção de menores taxa de corrosão;
- Composições químicas que apresentam combinações das substâncias menos tóxicas (A e E) são potencializadas com a adição de baixas concentrações das substâncias menos tolerantes ao meio ambiente (B, C e D), contribuindo para a obtenção de um produto final de baixa toxicidade e eficiente quanto ao desempenho de inibidor de corrosão.

Foi possível delimitar uma gama de composições de misturas a partir das substâncias A, B, C, D e E selecionadas, que sugere uma melhoria do desempenho da eficiência de inibição para o desenvolvimento de novas formulações de inibidores de corrosão para meio ácido utilizadas na etapa extração de petróleo. Entretanto, foi possível testar apenas a composição da mistura 01 de fato, corroborando para o desempenho da metodologia aplicada.

Para satisfazer as restrições impostas de otimização, na composição da mistura 01 foi um dos casos em que as concentrações das substâncias D e E foram nulas, juntamente com a adição, no máximo, em até 62% em peso, 4% da substância B, 34% da substância C.

Referências bibliográficas

- Gentil, V. Em *Corrosão*, 3rd ed., LTC Editora S.A: Rio de Janeiro, **1996**.
- Mainier, F.B.; Resumo do 5^o Congresso Latino Americano de Hidrocarbonetos- *CONEXPO-ARPEL 96*, Rio de Janeiro, Brasil, **1996**.
- Pereira, A.Z.; Motta, E.P.; Resumo do *Rio Oil & Gas Expo and Conference*, Rio de Janeiro, Brasil, **2000**.
- Aboud, R.; *Petro & Química*, **2006**, 112, 287. (ISSN: 0101-5397)
- Elkadi, L.; Mernari, B.; Trainel, M.; Bentiss, F.; Lagrenée, M.; *Corros. Sci.* **2000**, 42, 703.
- Quraishi, M.A.; Jamal, D.; *Mater. Chem. Phys.* **2001**, 71,202.
- Quraishi, M.A.; Ansari, F.A.; *J. App. Electrochem.* **2006**, 36, 309.
- Bouklah, M.; Ouassini, A.; Hammouti, B.; Idrissi, A.; *App. Surf. Sci.* **2006**, 252, 2178.
- Darling, D.; Rakshpal, R.; *Mater. Perform.* **1998**, 37, 12.
- Barros Neto, B.; I.S. Scarminio, I.S.; Bruns, R.E. Em *Como fazer experimentos: pesquisa e desenvolvimento na ciência e na indústria*, Editora Unicamp: Campinas, São Paulo, **2001**.
- MONTGOMERY, D. C. Design and Analysis of Experiments, 6 ed. John Wiley and Sons, New York, 2004.
- Burgers, W.A. Em *Recognition of Health Hazards in Industry - A review of Material and Process*; 2nd. ed., Wiley: New York, **1995**.
- Joia, C.J.B.M.; Brito, R.F.; Barbosa, B.C.; Moraes, F.D.; Pereira, A.Z.I.; Marques, L.C.C. *Corrosion/2001 (Houston, Texas: NACE International, 2001)* paper 01007.
- ASTM G1-03. Standard Practice For Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens, United States, **2003**.

Cardoso, S.P.; Gomes, J.A.C.P.; Hollauer, E.; *Quím Nova*, 2005, 28, 756.

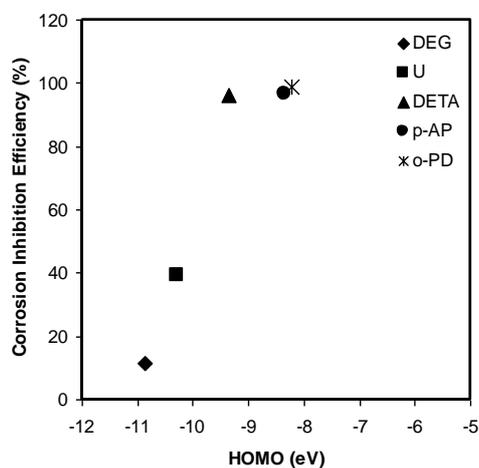
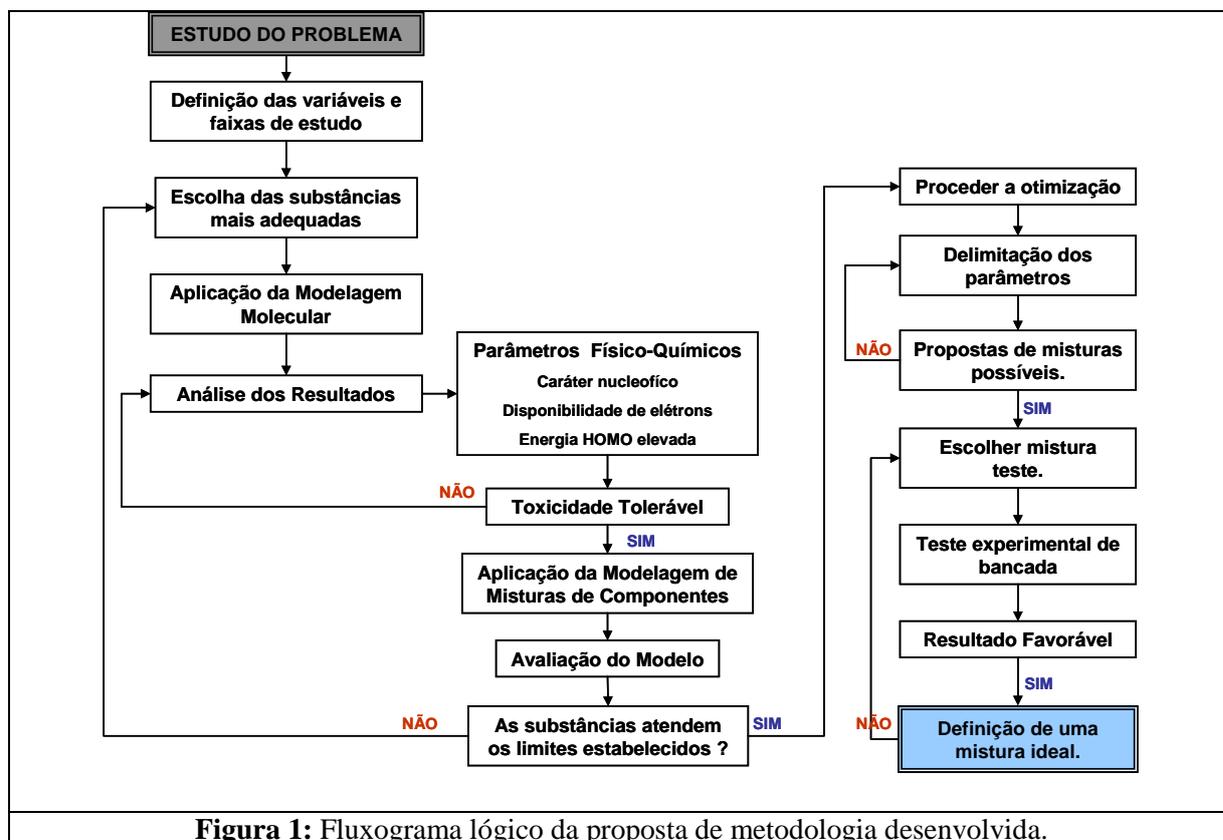


Figura 2. Gráfico de E_{HOMO} versus índice de eficiência de inibição para as substâncias orgânicas selecionadas.

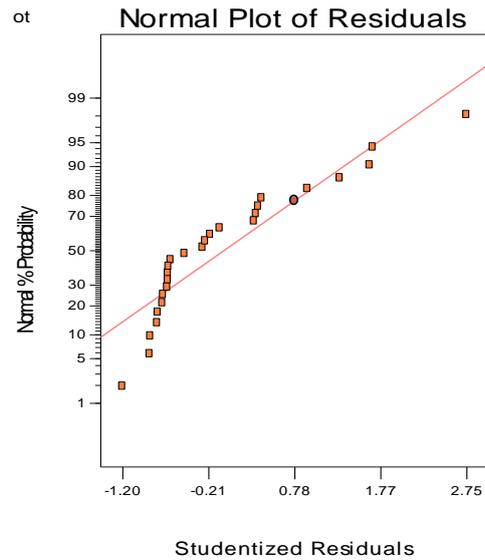


Figura 3 – Exemplo do perfil do gráfico de probabilidade normal dos conjuntos de resultados obtidos com o modelo cúbico especial gerado pelo método de modelagem de misturas de componentes para o aço-carbono P110.

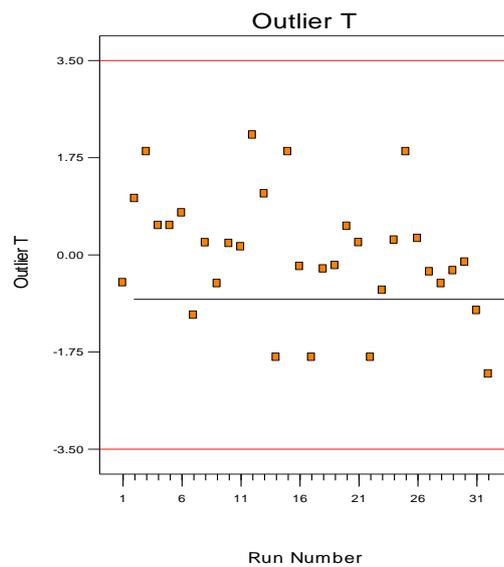


Figura 4 – Exemplo do perfil do gráfico de *Outlier T* do conjunto de resultados obtidos para o modelo cúbico especial gerado pelo método de modelagem de misturas de componentes com 95% de confiabilidade para o aço-carbono P110.

Tabela 1. Proporções dos componentes para a preparação das misturas – Modelo Completo

Proporção de cada componente (%)					
Misturas	Ureia	4-aminofenol	Dietilenoglicol	1,2-Diaminobenzeno	Dietilenotriamina
1	100	0	0	0	0
2	50	50	0	0	0
3	50	0	50	0	0
4	50	0	0	50	0
5	50	0	0	0	50
6	0	100	0	0	0
7	0	50	50	0	0
8	0	50	0	50	0
9	0	50	0	0	50
10	0	0	100	0	0
11	0	0	50	50	0
12	0	0	50	0	50
13	0	0	0	100	0
14	0	0	0	50	50
15	0	0	0	0	100
16	60	10	10	10	10
17	10	60	10	10	10
18	10	10	60	10	10
19	10	10	10	60	10
20	10	10	10	10	60
21	20	20	20	20	20
22	0	100	0	0	0
23	100	0	0	0	0
24	0	0	100	0	0
25	0	0	0	100	0
26	0	0	0	0	100

Tabela 2 - Estrutura Molecular, abreviação e peso molecular das substâncias orgânicas selecionadas

Substâncias Selecionadas	Abreviação	Peso Molecular	LD 50 (via oral/ratos)
Ureia	U	60,06	8471 mg/kg
Dietilenoglicol	DEG	106,12	12565 mg/kg
1,2-Diaminobenzeno	<i>o</i> PD	108,14	720 mg/kg
Dietilenotriamina	DETA	103,17	1400 mg/Kg
4-aminofenol	<i>p</i> AP	109,13	375 mg/kg

Tabela 3. Resultados de energia HOMO, energia LUMO, LUMO - HOMO, volume, área, taxa de corrosão e índice de eficiência de inibição das substâncias orgânicas selecionadas.

Propriedades	DEG	U	DETA	<i>p</i> AP	<i>o</i> PD
Energia HOMO (eV)	-10,8605	-10,2947	-9,3518	-8,3462	-8,2349
Energia LUMO (eV)	2,3073	0,9748	2,3423	0,3050	0,4151
LUMO-HOMO (ΔE)	13,168	11,27	11,6941	8,6512	8,6500
Volume Molecular (Å^3)	133,26	72,95	146,77	131,7	135,35
Área (Å^2)	172,02	96,12	178,23	150,73	152,47
Taxa de Corrosão (mpy)	24460	16739	1079	388	273
IE (%)	11,27	39,29	96,09	98,59	99,01

Tabela 4. Resultados de taxa de corrosão dos experimentos planejados pelo método de modelagem de misturas de componentes.

Misturas	Proporção dos Componentes na Mistura (%)					Taxa de Corrosão (mm/ano)	
	U (A)	pAP (B)	DEG (C)	oPD (D)	DETA (E)	P110	13%Cr
1	100	0	0	0	0	88,01	31,50
2	50	50	0	0	0	120,21	51,94
3	50	0	50	0	0	114,5	65,50
4	50	0	0	50	0	115,70	59,90
5	50	0	0	0	50	118,50	43,50
6	0	100	0	0	0	2,05	0,90
7	0	50	50	0	0	114,50	52,57
8	0	50	0	50	0	2,69	1,12
9	0	50	0	0	50	4,95	5,74
10	0	0	100	0	0	243,03	113,43
11	0	0	50	50	0	128,17	56,21
12	0	0	50	0	50	138,20	68,78
13	0	0	0	100	0	4,60	1,49
14	0	0	0	50	50	5,11	6,29
15	0	0	0	0	100	6,54	6,47
16	60	10	10	10	10	187,11	95,03
17	10	60	10	10	10	188,01	96,50
18	10	10	60	10	10	202,09	98,76
19	10	10	10	60	10	164,50	88,09
20	10	10	10	10	60	194,50	87,50
21	20	20	20	20	20	323,50	178,32
22	0	100	0	0	0	1,60	1,10
23	100	0	0	0	0	88,50	29,50
24	0	0	100	0	0	233,43	106,11
25	0	0	0	100	0	5,03	2,34
26	0	0	0	0	100	6,14	7,10

Tabela 5. Aplicação de MANOVA aos dados experimentais planejados pelo método de modelagem de misturas de componentes.

Aço	Aço-carbono P110			Aço inoxidável martensítico 13% Cr		
	Linear	Quadrática	Cúbico Especial	Linear	Quadrática	Cúbico Especial
<i>Soma dos Quadrados</i>	93952,00	57910,09	50566,77	20031,66	14864,91	12703,48
<i>Valor do Teste F</i>	4,54	1,26	635,86	3,81	1,28	395,90
<i>Prob. >F</i>	0,0084	0,3549	< 0,0001	0,0176	0,3430	<0,0001
<i>Desvio Padrão</i>	71,90	67,86	3,99	36,26	34,04	2,53
<i>Lack of Fit /F</i>	672,90	836,86	4,47	249,34	306,44	0,57
<i>Lack of Fit / Prob > F</i>	< 0,0001	<0,0001	0,0882	< 0,0001	< 0,0001	0,4838
<i>R²</i>	0,4639	0,7498	0,9995	0,4205	0,7325	0,9992
<i>R² ajustado</i>	0,3618	0,4315	0,9980	0,3101	0,3921	0,9966

Tabela 6. Concentrações dos componentes das misturas propostas pelo processo de otimização.

Misturas propostas	U (A)	pAP (B)	DEG (C)	oPD (D)	DETA (E)	Desejabilidade
01	62	4	34	0	0	0,993
02	57	4	39	0	0	0,992
03	68	4	28	0	0	0,992
04	66	4	30	0	0	0,992
05	78	5	16	0	0	0,989
06	70	8	19	0	3	0,976
07	0	34	0	33	33	0,780
08	0	0	11	48	42	0,753
09	18	79	3	0	0	0,733

Tabela 7. Desempenho da inibição da corrosão máxima obtida frente à “mistura teste 01”.

Material Metálico	Taxa de Corrosão (mm/ano)	
	Corpo de prova 1	Corpo de prova 2
aço carbono API P110	6,11	6,43
aço inoxidável martensítico 13%Cr	4,52	4,60
aço inoxidável duplex 22%Cr	3,42	3,45
aço inoxidável austenítico 316	2,93	2,88
aço inoxidável austenítico 304	3,08	3,12
aço inoxidável super 13%Cr	3,60	3,95