

Copyright 2014, ABRACO Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014. As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação de um inibidor de corrosão utilizado na indústria do petróleo através de técnicas eletroquímicas e analíticas Adriana C. Gonçalves^a, Klester S. Souza^b, Marcia L.A. Temperini^c, Idalina V. Aoki^d

Abstract

Among the traditional corrosion inhibitors which are already used in the oil industry, oleic imidazoline was studied by electrochemical, gravimetric and analytical techniques to evaluate the effect of inhibition and the inhibitor acts as acid medium. The aggressive medium was a solution of 3.5 % NaCl acidified with hydrochloric acid to achieve a pH = 2 in order to simulate a environment of oil extraction. The substrate used was the 1020 carbon steel. The electrochemical techniques used were: monitoring of open circuit potential, linear polarization measurements, electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization curves . The values of the real and imaginary components of impedance indicate greater resistance to charge transfer processes with increasing inhibitor on the metal characterized by a time constant at high frequencies. It was also confirmed also by micro-Raman spectroscopy on the steel surface after prior immersion in a solution containing the oleic imidazoline, which has adsorbed as a film which protects the metal from the aggressive medium.

Keywords: corrosion inhibitor, oleic imidazoline, electrochemical techniques, Raman

spectroscopy, optical emission spectrometry

Resumo

Entre os inibidores de corrosão clássicos que já são utilizados na indústria do petróleo, foi estudada a imidazolina oleica através de técnicas eletroquímicas, gravimétricas e analíticas, para avaliar a eficiência de inibição e como o inibidor atua em meio ácido. O meio agressivo foi uma solução de NaCl 3,5% em massa acidificado com ácido clorídrico até atingir um pH=2 com o objetivo de simular o ambiente de extração petrolífera. O substrato empregado foi o aço carbono 1020. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram: monitoramento do potencial de circuito aberto, medidas de polarização linear, espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas de polarização. Os valores das componentes real e imaginária de impedância indicam uma resistência maior aos processos de transferência de carga com o aumento da concentração do inibidor e os Diagramas de Bode de ângulo de fase, revelaram a presença de uma camada de inibidor adsorvida sobre o metal com uma constante de tempo em altas frequências. Nos ensaios

^a PG, Mestranda – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo

^b PG, Doutorando – Instituto de Química, Universidade de São Paulo

^c Prof Titular, Docente Pesquisadora – Instituto de Química, Universidade de São Paulo

^d Prof Doutora, Docente Pesquisadora – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo

gravimétricos, os resultados de taxa de corrosão, em mm/ano, foram decrescentes com o tempo e coerentes com os valores médios obtidos após período de imersão de 30 dias, mas o uso das técnicas analíticas foi necessário a fim de se compreender melhor o comportamento da imidazolina oleica no meio estudado. Os resultados da análise de íons férricos em solução, por emissão atômica, foram obtidos durante várias amostragens durante o período do ensaio de perda de massa, e foi possível verificar um processo de inibição da corrosão até doze dias de imersão do metal, depois disto ocorre um disparo na quantidade de ferro liberado em solução, sugerindo que pode estar ocorrendo uma degradação do inibidor após 15 dias de imersão. Para esclarecer esse ponto, análises por espectroscopia Raman da solução contendo o inibidor em diferentes concentrações foram realizadas e os resultados indicam que a degradação pode realmente estar ocorrendo. Foi confirmado, também por espectroscopia Raman sobre a superfície do aço após imersão prévia em solução contendo a imidazolina oleica, que há uma película adsorvida que protege o metal do meio agressivo.

Palavras-chave: imidazolina oleica, inibidor de corrosão, técnicas eletroquímicas, espectroscopia Raman, emissão atômica.

Introdução

Um dos desafios que a indústria do petróleo enfrenta é o problema com a corrosão nos equipamentos de perfuração, a corrosão no material que constituí o equipamento acontece porque o poço de petróleo apresenta uma alta produção logo após a perfuração, mas essa produção vai decrescendo com o tempo de extração[1]. Isso ocorre porque a quantidade de petróleo próximo ao poço reduz e, para continuar a extração, o óleo deve percolar pelos grãos do mineral da rocha até a saída pelo poço, quando a percolação é dificultada deve-se bombear no poço uma solução ácida capaz de dissolver parcialmente a rocha. Mas essa solução causa corrosão para o aço carbono da tubulação de produção e das bombas. Os inconvenientes dessa solução podem ser amenizados utilizando inibidores de corrosão[2].

Os inibidores de corrosão são amplamentes empregados na indústria química de petróleo para proteger equipamentos metálicos utilizados nos processos de perfuração, produção, transporte e refinos de hidrocarbonetos. A eficiência do filme de inibição depende da concentração do inibidor e do tempo de contato com a superfície metálica. Os inibidores de corrosão utilizados na indústria do petróleo podem ser usados na forma líquida ou sólida, desde que reduza a taxa de corrosão pela adsorção na superfície metálica [3-5]. Um dos inibidores mais utilizados é a imidazolina e também seus derivados.

As imidazolinas são tensoativos catiônicos onde, na parte polar da molécula apresentam cargas positivas. Normalmente esses tensoativos são sais quaternários de uma amina graxa. Os tensoativos catiônicos são capazes de baixar a tensão superficial e formar micelas em meio aquoso. Esta classe de tensoativos apresenta alta capacidade de adsorção em substratos via a parte positiva da molécula. Por conta dessa característica de formação de filme hidrófobo sobre as superfícies, esses tensoativos são utilizados como agentes de hidrofobização e inibidores de corrosão [6-9].

Este trabalho tem como objetivo apresentar os resultados obtidos para imidazolina atuando como inibidor de corrosão sobre o aço carbono 1020 em meio de cloretos e acidificado através de técnicas eletroquímicas e analíticas.

Metodologia

O material de estudo utilizado foi o aço carbono 1020, por ser o mais utilizado na indústria e também por seu baixo custo.

Ensaios eletroquímicos

Realizou-se o tratamento superficial dos corpos de prova de aco carbono, com as lixas de granas 80, 120, 320, 400 e 600 consecutivamente, logo em seguida lavou-se com água destilada, álcool etílico e acetona, depois se secou com fluxo de ar quente. Os estudos foram realizados a temperatura ambiente. Foi utilizada uma solução de NaCl 3,5% acidificada com HCl para acertar o pH=2. Esta solução foi escolhida para simular o ambiente agressivo petrolífero. O tensoativo e inibidor de corrosão, no caso a imidazolina oleica foi dissolvida nessa solução com mais 5% de álcool etílico e com a ajuda da sonda ultrassônica Vibracel Sonics VCX 500 nas concentrações: 20, 40, 50, 60, 100, 200, 400, 600 e 1000 ppm, sendo estas concentrações utilizadas para ensaios eletroquímicos e ensaios de perda de massa. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram: medidas de potencial de circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica, polarização linear, polarização potenciodinâmica. As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas logo após a estabilização das medidas de potencial de circuito aberto. Para estas medidas utilizou-se o analisador de frequências Solartron 1255B acoplado a um potenciostato PAR 273^a e foram feitas na faixa de frequências de 50 kHz a 5 mHz com uma perturbação de potencial de 10mV em torno do potencial de corrosão. As curvas de polarização foram realizadas na faixa de potencial de ± 250 mV em torno do potencial de corrosão a uma velocidade de varredura de 1 mV s⁻¹. Para as medidas de resistência de polarização linear foi aplicado uma sobretensão de \pm 20 mV em torno do potencial de corrosão, com uma velocidade de varredura de 0,166mV s⁻¹. Na célula eletroquímica de 3 eletrodos foram empregados o eletrodo de Ag/AgCl/KCl sat como eletrodo de referência, uma placa de platina de 10cm² como contra eletrodo e uma placa de aço 1020 com área exposta de 1cm² como eletrodo de trabalho. Ensaios gravimétricos

As peças testadas foram chapas de aço carbono com área exposta aproximada de 21 cm² (3,0 x 3,0 x 0,3) que foram pesadas com precisão de 0,00001g (balançaMettler Toledo AX) e comparadas com um padrão, no caso um corpo de prova de aço inox 304. Os ensaios forma feitos em triplicatapara cada concentração estudada de inibidor, imidazolina oleica, de 100, 200, 400, 600 e 1000 ppm e o branco (0ppm). Depois do tempo total de imersão de 33 dias, os corpos de prova foram retirados, decapados com solução de Clarke, contendo 20g de Sb₂O₃, 50g SnCl₂ e completada a 1000mL ou com HCl concentrado. Na tentativa de remover todo resíduo orgânico proveniente do inibidor, dos corpos de prova, utilizou-se o xilol para limpar as peças, após a decapagem.

Ensaios analíticos

As técnicas analíticas utilizadas foram: espectrometria de emissão ótica atômica de plasma indutivamente acoplado - ICP OES (inductively coupled plasma optical emission spectrometry) e espectroscopia Raman.

A <u>espectrometria de emissão atómica</u> (ICP-AES), também referida como espectrometria de emissão ótica de plasma (ICP-OES), é uma técnica analítica utilizada para a detecção de baixas concentrações de metais. Trata-se um plasma para produzir átomos excitados e ions que emitem radiação electromagnética em comprimentos de onda característicos de um elemento químico em particular (7). Foram retiradas amostras de 10 mL semanalmente dos béqueres onde estavam sendo conduzidos os ensaios de perda de massa. Essas amostras eram tratadas com 3ml ácido nítrico e 5 ml de peróxido de hidrogênio até a alíquota ficar translúcida por destruição da matéria orgânica presente. Após esse tratamento, a amostra era diluida 5 vezes (5mL em um um balão

volumétrico de 25mL) e prosseguia para a análise no equipamento de ICP (Espectro Ciros CCD).

A <u>espectroscopia Raman</u> é uma técnica que usa uma fonte monocromática de luz a qual, ao atingir um objeto, é espalhada por ele, gerando luz de mesma energia ou de energia diferente da incidente. No primeiro caso, o espalhamento é chamado de elástico e não é de interesse, mas no segundo (espalhamento inelástico) é possível obter muitas informações importantes sobre a composição química do objeto a partir dessa diferença de energia ente o feixe incidente e o feixe espalhado [8]. Para análise do filme adsorvido do inibidor sobre o substrato metálico: o metal ficou imerso em solução agressiva contendo o 1000 ppm de inibidor durante 24horas, e retirouse da solução e após lavagem com água e secagem foi levado para análise no equipamento Renishaw Raman Imaging Microscope System 3000.

Resultados e discussão

Os resultados obtidos pelas diferentes técnicas se encontram neste capítulo e serão mostrados e discutidos a seguir.

Estudos eletroquímicos: curvas de polarização e medidas de resistência de polarização linear Na Figura 1 apresentam-se as curvas de polarização e na Tabela 1 os parâmetros obtidos dessas curvas e medidas. A eficiência de inibição (EI %) foi calculada pela expressão:

 $EI(\%) = \frac{t_{earr(sem inibider)} - t_{earr(sem inibider)}}{t_{earr(sem inibider)}}$

 Tabela 1 - Parâmetros obtidos a partir das curvas de polarização e das medidas de resistência de polarização linear (Rp) para eletrodo de trabalho estático

Concentração				
de inibidor	Ecorr	Icorr	EI%	Rp
	V	(A / cm^{2})		$(10^2 \ \Omega.cm^2)$
sem inibidor	-0,569	3,02E-05		4,65
40ppm	-0,537	1,81E-06	94,0	80,6
50ppm	-0,563	2,50E-06	91,7	156
60 ppm	-0,485	5,50E-07	98,2	247
100ppm	-0,461	5,79E-07	98,1	410
400 ppm	-0,459	3,64E-07	98,8	412
1000 ppm	-0,52	2,38E-07	99,2	493



Figura 1 - Curvas de polarização para aço carbono estático em meio de NaCl 3,5% pH=2 para diferentes concentrações de inibidor imidazolina

Via de regra, na presença do inibidor, obtiveram-se valores de E_{corr} mais positivos. As reações catódicas e anódicas se mostram todas mais polarizadas na presença do inibidor, mostrando que a imidazolina oleica é um inibidor misto, com ação preponderantemente catódica. De um modo geral, o aumento da concentração do inibidor levou a valores de i_{corr} menores. Verifica-se que a eficiência do inibidor (%EI) aumenta para concentrações crescentes do inibidor. As medidas de resistência de polarização linear mostraram-se coerentes com os valores de i_{corr} , apresentando valores crescentes de Rp para concentrações mais elevadas do inibidor.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Na Figura 2 apresentam-se os diagramas obtidos a partir das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.



Figura 2 - Diagramas de Nyquist e de Bode para o aço carbono em meio de 3,5% NaCl pH=2 para diferentes concentrações de inibidor imidazolina oleica.

Através dos Diagramas de Nyquist verifica-se um aumento no diâmetro dos arcos de impedância para maiores concentrações do inibidor de corrosão, indicando uma melhor resistência aos processos de transferência de carga nas concentrações mais altas de imidazolina oleica, caracterizando a inibição contra a corrosão do aço carbono.

No Diagrama de Bode, verifica-se que há uma constante de tempo na ausência do inibidor de corrosão e na presença do inibidor, para concentrações acima de 60 ppm, observam-se duas constantes de tempo, com uma a mais altas frequências, sugerindo a presença de um filme do inibidor adsorvido no metal. Verifica-se que o melhor efeito de inibição foi para a concentração de 1000 ppm representada pelo maior valor de módulo de impedância a baixas frequências.

Ensaios gravimétricos

Na Figura 3 é apresentado o gráfico com os resultados obtidos por ensaio de perda de massa através do valor médio de de velocidade de corrosão em mm/ano para três corpos de prova utilizados.



Figura 3 – Resultados de velocidade de corrosão para o aço carbono em meio de 3,5% NaCl pH=2 na ausência e presença de inibidor.

Observa-se que os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa não são conclusivos mesmo removendo o resíduo orgânico com xilol para tentar eliminar a possibilidade de ainda permanecer o resíduo orgânico da imidazolina oleica no metal. Nota-se pela Figura 3 que há falta de reprodutibilidade e uma tendência clara de comportamento, por isso, foi utilizada a análise do teor de íons de ferro liberados para a solução agressiva, usando a espectrometria de emissão atômica.

Método analítico ICP-OES para monitorar a velocidade de corrosão do aço

A técnica analítica por emissão atômica foi utilizada para obter uma interpretação melhor dos resultados obtidos por ensaio de perda de massa, onde, o objetivo foi verificar a quantidade de ferro liberado no período de imersão dos corpos de prova de aço carbono, ou seja, ao longo do período de trinta e três dias.

Na Figura 4 é apresentado o gráfico obtido a partir dos dados da análise do teor total de ferro por ICP.



ução da Figura 4 – Resultados do teor de ferro total liberado pelos corpos de prova aço carbono imersos em meio corrosão do de 3,5% NaCl pH=2 na ausência e presença de diferentes concentrações de inibidor durante 33 dias. aço no meio

agressivo. As linhas para as diferentes concentrações de inibidor mostram que as maiores concentrações levam à maior inibição da corrosão, com destaque para a maior concentração de 1000 ppm. Verifica-se na Figura 4 um processo de inibição até quinze dias de imersão do metal, revelado pela distância entre as curvas do branco e com as diferentes concentrações do inibidor imidazolina oleica. Depois disso, observa-se um disparo na quantidade de ferro liberado em solução, onde, sugere-se que neste caso ocorre uma degradação no inibidor ou sua interação com alguma espécie, ficando indisponível neste meio estudado, depois dos doze dias. No período de trinta e três dias, com a concentração de 1000 ppm de imidazolina oleica (OI) se obteve o melhor resultado.

Depois de obter esses resultados, houve necessidade de entender porque até doze dias há o efeito de inibição da corrosão para todas as concentrações estudadas e depois ele cai. Assim, utilizouse a espectroscopia Raman para acompanhar se ocorre a degradação do inibidor ou sua reação formando alguma outra espécie estável, tornando-o indisponível no meio.

Espectroscopia Raman para avaliar a formação do filme adsorvido e possível reação envolvendo o inibidor

Análise da imidazolina pura e do filme adsorvido no metal

Na Figura 5 é apresentado o espectro da imidazolina oleica pura, em forma de pasta e também o espectro realizado na superfície do metal previamente imerso por 24h na solução agressiva contendo 1000ppm da imidazolina oleica e na Tabela 2 as atribuições desses picos Raman de acordo com os espectros apresentados.



Figura 5 – A)Espectro Raman da imidazolina oleica utilizada, em pasta. B) Espectro da imidazolina na superfície no metal C) Mesmo que B mas em número de onda menores.

Na Tabela 2 apresentam-se os picos correspondentes à molécula da imidazolina. O anel imidazólico tem picos com mais intensidade nas faixas de 1500-1650 cm⁻¹ [10] estes picos correspondem ao espectro da imidazolina em pasta (sólido).

Em 1651-1750 cm⁻¹ é sugerido que seja a ligação de C=N do anel imidazólico [12]. Entre as bandas a 2920 e 2850 cm⁻¹ podem ser atribuídas às vibrações de alongamento do-CH₂-simétricas e assimétricas, respectivamente [13]. Os picos próximos de 3000 cm⁻¹ também podem estar relacionados com o CH ligado ao anel imidazólico [13].

 Tabela 2 - Atribuição vibracional do Espectro da Imidazolina em pasta e adsorvida na superfície do metal

Picos Raman		
cm- 1	Atribuição vibracional	Referências
		10,11
3006,2879,2841	Estiramento CH assimétrico	12
		13
		14
		10,15,16
		12
1656		17
	Estiramento C=N ligado ao anel	
	imidazólico	
		18
	Respiração do anel imidazólico	19
1441		14
1302		10,17,20
	Estiramento? C-N	
1284	C C	10
1204	Espectro de Imidezoline edeorvide	10
	no metal	
	no metai	
	Anel imidazolinico	
1346		19
1010	Estiramento C-C	17
1232		10
1232	Deformação angular, C-H e N-H	10
1145		21
1875	Atribuição desconhecida	?
1075	runourçuo desconneerdu	•

Para o espectro da imidazolina adsorvida no metal foi verificado que alguns picos são semelhantes àqueles observados para a imidazolina em pasta, há um pico em 1346 cm⁻¹, que também pode estar atribuído a respiração do anel imidazólico , enquanto que os picos apresentados em 1232 cm⁻¹ estão relacionados a estiramento C-C e sendo a banda equivalente em 1145 cm⁻¹ a deformação angular do C-H e N-H. Através dessa análise foi possível mostrar que realmente há um filme adsorvido formado sobre o metal. Entretanto, até o momento, não há relatos na literatura sobre atribuição para a banda em 1875 cm-1. No espectro C foram feitos dois espectros para a mesma superfície em regiões diferentes, onde no espectro verde está nítida a presença de produtos de corrosão, foram verificadas bandas próximas relacionadas aos produtos de corrosão e à formação de um complexo entre imidazolina e íons Fe⁺² e/ou Fe⁺³, melhor especificados na tabela 3. No espectro rosa, verificou-se a presença de outro pico em 218 cm-1, que é um pico muito próximo da formação da interação N-Fe (relativo ao complexo imidazolina –Fe), que será discutido com mais detalhes no próximo item.

Formação do complexo da imidazolina com o ferro

Na Figura 6 apresentam-se os corpos de prova imersos em solução de imidazolina pH=2 e o aspecto da solução onde há um corpo de fundo (precipitado) cujo espectro foi obtido. Após a retirada da alíquota contendo o precipitado do fundo do béquer, foi realizada a filtração e lavagem do precipitado com água e este levado à estufa à 90°C durante uma hora. Na tabela 3 são apresentadas as atribuições Raman dos possíveis produtos de corrosão formados no corpo de fundo e do possível complexo entre íons de ferro e a imidazolina oleica.



Figura 6 - Esquema das amostras do precipitado retiradas do ensaio de perda de massa e o espectro gerado a partir dessa amostra

Tabela 3 - Atribuição Raman a partir do espectro gerado da amostra de sólido formado na solução agressiva durante o período de imersão dos corpos de prova

Pico Raman cm ⁻¹	Atribuição vibracional	Referências
CIII	Att ibulçab vibi aciollai	

Fe ₃ O ₄ magnetita	21,22
γ- Fe ₂ O ₃ maghemita	
	23
α – FeO (OH) goetita	22
α- Fe ₂ O ₃ hematita	21,22,23
γ-FeO (OH) lepidocrocita	24,25
Estiramento Fe-N	26,27
	Fe ₃ O ₄ magnetita γ - Fe ₂ O ₃ maghemita α - FeO (OH) goetita α - Fe ₂ O ₃ hematita γ - FeO (OH) lepidocrocitaEstiramento Fe-N

Na literatura os picos da magnetita se enquadram na faixa de 670 e 550 cm⁻¹ [24].

Magnetita (Fe₃O₄), hematita (α -Fe₂O₃) e goetita (α -FeOOH) são variações de óxidos minerais de ferro gerados por aquecimento. Brown [28] estudou o comportamento destes compostos de ferro associando as modificações no espectro com a potência da radiação utilizada a 633 nm ou mais, que é capaz de causar modificações químicas ou transições de fase, e para este estudo foi utilizada uma faixa de 785nm como radiação excitante por causa da fluorescência e é onde tem um relação sinal ruído bem intensificada.

A maghemita (γ -Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄) apresentam espectros mais fracos, com menos bandas vibracionais também distintas e nem sempre específicas dessas fases, razões que podem tornar difícil a sua detecção ou distinção especialmente no caso de misturas de fase complexas, e se encontram nas faixas de 650-720 cm-1[24].

A hematita (α -Fe₂O₃) encontrada apenas em casos de corrosão a alta temperatura (ou como resultado de um aquecimento a laser) e aparece um pico característico desse composto em 1310 cm-1 [22]. As bandas a 648 e 1300 cm⁻¹ são atribuídas ao espalhamento ineslático da estrutura magnética do cristal de hematita [29]. A hematita situa-se em bandas características entre 350-346 cm⁻¹.

Os cristais de goetita e hematita compartilham uma estrutura cristalina similar baseada em camadas de oxigênio estreitamente empacotadas num formato quase hexagonal, comuns tanto a um quanto a outro. Essas camadas se repetem numa sequência de empacotamento duas a duas (ABAB...). Cátions Fe³⁺ ocupam metade dos interstícios octaédricos em goetita e dois terços em hematita . Para a goetita, as vibrações do cristal ativas no Raman estão próximas de 346 - 390cm-1. A goetita tem seu pico mais intenso em 386 cm, o qual é bem próximo ao valor do segundo pico mais intenso da lepidocrocita, e, o segundo pico mais intenso está por volta de 386

cm-1 [24]. Os picos intensos em 250 cm⁻¹ (mais intenso) e 385 cm⁻¹ são característicos da lepidocrocita, segundo resultados publicados por alguns autores [24].

Para o pico em 215 cm-1 não foi encontrada nenhuma relação a qualquer produto de corrosão, mas sim à vibração da interação de Fe-N que segundo Wang et al. [28] ocorre na superfície do metal quando o inibidor de corrosão fica adsorvido (ver nossa Figura 5C) ou na formação de complexos com compostos imidazólicos e íons de metais de transição como o ferro, cujos picos se encontram em regiões baixas de número de onda de deslocamento Raman [27]. Dessa forma, se prova que houve a formação do complexo entre a imidazolina oleica e íons de ferro, justificando a diminuição da concentração da molécula do inibidor na solução agressiva, após 12 dias de imersão.

Conclusões

- De acordo com os ensaios eletroquímicos, o inibidor de corrosão estudado é eficiente na inibição da corrosão do aço e a eficiência aumenta para concentrações crescentes do inibidor.
- Foi confirmado por Raman que a imidazolina se adsorve no metal.
- Pelos resultados de análise de íons de ferro por espectroscopia de emissão ótica atômica, o inibidor apresentou o efeito de inibição até doze dias de imersão, confirmado pela espectroscopia Raman que mostrou que o inibidor protege o metal neste período, mas depois desse período a quantidade de íons de ferro aumenta porque, de fato há a formação preferencial do complexo da imidazolina com o ferro que está presente no corpo de fundo, ou seja, o inibidor protege inicialmente e depois se complexa e o metal fica desprotegido depois desse período pela diminuição da concentração do inibidor no meio agressivo.
- As técnicas analíticas foram importantes ferramentas de apoio para a compreensão das discrepâncias nos ensaios de perda de massa e a demonstração do que ocorre realmente durante a imersão do metal no meio contendo o inibidor, sinalizando que após doze dias é preciso repor a quantidade de inibidor para os níveis iniciais, durante o uso em serviço.

Referências Bibliográficas

- 1. SANTOS, A.O. Estudo da resistência a corrosão em aço e revestimentos visando apliação em hastes de bombeio de petróleo. Dissertação de Mestrado- Universidade Tiradentes Aracaju, SE, 2008.
- 2. DALTIN, D. Tensoativos: química, propriedades e aplicações. São Paulo ,Blucher. p. 307-308, 2011.
- 3. DEYAB, M.A., ABO DIEF, H.A., EISSA, E.A., TAMAN, A.R. Electrochemical investigations of naphthenic acid corrosion for carbono steel and the inhibitive effect by some ethoxylated fatty acids. **Electrochimica Acta**, v 52, n28, p 8105-8110,2007.

- 4. ABD EL REHIM,S.S, DEYAB, M.A. Inhibitory effect of tungstate, molybdate and nitrite ions on the carbon steel pitting corrosion in alkaline formation water containing Cl⁻ ion. **Electrochimica Acta**, v 53, n 4, p 1754–1760, 2007.
- REYNAUD- MORALES, A.G.;CASLES-DÍAZ,M.; CHACÓN-NAVA, J.G.; MARTÍNEZ-GÓMEZ, L.; MARTÍNEZ-GÓMEZ,L.; MARTÍNEZ-VILLAFAÑE, A.; GONZÁLEX-RODRÍGUEZ, J.G. Efecto de la imidazolina [IM-NH17] em El proceso de corrosión del acero api51-x52 em salmueras acidificadas. Ingeniería investigacíon y tecnología. v 10, n. 4, 363-372,2009.
- 6. ALCIDES,O.W.N. Aplicação de sabões de ácidos graxos epoxidados como inibidores de corrosão em oleodutos. Tese de Doutorado-Universidade Federal do Rio Grande do Norte,RN,2009.
- 7. MIGAHED, M.A. Corrosion inhibition of steel pipelines in oil fields by N, N-di(poly oxyethylene) amino propyl lauryl amide. **Progress in Organic Coatings**. v 54,n 24, p91-98, 2005.
- 8. KEERA, S.T, DEYAB, M.A.Effect of some organic surfactants on the eletrochemical behaviour of carbono steel in formation water. Colloids and Surfaces: Physico chemical and Engineering Aspects, v 266, n 1-3, p 129-140, 2005.
- 9. FOAB EL-SHERBINI, E.E; ABDEL WAHAAB, S.M.; DEYAB, M. Ethoxylated fatty acids as inhibitors for the corrosion of zinc in acid media. **Materials Chemistry and Physics**, V 89, n 2-3, p183-191, 2005.
- 10. BELLAMY, L.J. The infra-red Spectra of Complex Molecules. New York : John Wiley, 1975.
- 11. FENG, L.;YANG, H.;WANG,F. Experimental and theoretical studies for corrosion inihibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca(OH)2 solution. **Eletrochimica Acta.** v. 58, p 427-436,2011.
- A.D CONTRERAS, M.MONTEJO, J.J LÓPEZ GONZÁLEZ, J.ZINCZUK. Structural and Vibrational analyses of 2-(2-benzofuranyl)-2-imidazoline.Journal of Raman Spectroscopy ,v . 42, n.1,pp 108-116,2011.
- MATULAITIENÉ,L.; KUODIS, Z.; LORKA,O.E.; NIAURA, G. SERS characterization of imidazole ring terminated self-assembled monolayer formed from mlipoic acid histamide on silver electrode. Journal of Electroanalytical Chemistry. Vol. 700, pp. 77-85,2013
- 14. COLLADO, J.A ; RAMÍREZ, F.J. Vibrational spectra and assignments of histamine dication in the state and in solution.**Journal of Raman Spectroscopy**. v. 31, n. 10,pp. 925-931, 2000.
- 15. NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inroganic and coordination compounds. New Jersey : John Wiley, 2009.
- 16. LIN-VIEN D.; COLTHUP N.B., FATELEY W.G., GRASSELI J. G.The Handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules. s.l.: Academic Press, 1991.
- 17. GUNASEKARAN, S., SAILATHA,E.;SESHADRI,S.;KUMARSA,S. FTIR, FT Raman specttra and molecular structural confirmation of isoniazid.Indian Journal of pure and Applied Physics.v. 47, p. 12-18,2009.
- BRANHAM, M. L.; SINGH, P.; BISETTY, K.; SABELA, M.;GOVENDER, T. Preparation, Spectrochemical, and Computational Analysis of L-Carnosine (2[(3Aminopropanoyl)amino]-3-(1*H*-imidazol-5-yl)propanoic Acid) and Its Ruthenium (II) Coordination Complexes in Aqueous Solution. Molecules.v16, p 10269-10291,2011.

- 19. RODRIGUES, F. Espectroscopia Raman de líquidos iônicos imidazólicos:Interações Interiônicas, organização estrutural e efeitos de micro-ambiente. Tese de Doutorado-Universidade de São Paulo, São Paulo ., 2010.
- 20. RAPER E. S., CARTY, P, CREIGHTON J. R.; MILLER A. Iron (II) complexes of imidazoline-2-thiones: the crystal structure of dichlorobis(1-methylimidazoline-2-thione) iron (II). **Transition Met. Chem.** v. 13, p. 356-360,1988.
- 21. COLOMBAN, P. Potential and Drawbacks of Raman (micro) Spectrometry for the understanding of iron and steel corrosion. In: _____ New Trends and Developments in Automotive System Engineering. France:, p. 567-584,2011.
- 22. LUDOVIC, B.-G. D. N. R. Raman studies of corrosion layers formed on archaeological irons in various media. Journal of Nano Research, v. 8, p. 147-156, 2009.
- 23. L. SLAVOV,M et al. Raman spectroscopy investigation of magnetite nanoparticles in ferro fluids, p. 2-8, 2010.
- 24. ANTUNES,R.A.; COSTA,I. Caracterização de produtos de corrosão de aço carbono e. 6º coteq conferência sobre Tecnologia de Equipamentos, 6º COTEQ-Conferência de Tecnologia de equipamentos, 22º CONBRASCORR Congresso Brasileiro de Corrosão.Salvador,Bahia, 2002.
- 25. FROST, R.; WILSS, R.A.; Martens.; W.N. Raman spectroscopic study of synthetic giniite. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, v. 66, n 1, p. 42-47, 2007.
- 26. WANG, G.; SHI, H.; WU,X.; ZHANG,Z.; GU,R.; CAO, P. Surface-enhanced Raman scattering of imidazole adsorbed on an iron surface. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 33, p. 125-130, 2002.
- 27. CORNILSEN, B.C.; NAKAMOTO, K. METAL Isotope effect on metal-ligand-Imidazole complexes with Co(II), Ni(II), Cu(II) AND Zn(II). Journal Inorganic chemistry., Vol. 36, p. 2467 2471, 1974.
- 28. BROWN, G. Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification. In: BROWN, G. B. E. G. **Minerals**. [S.l.]: London, 1984
- 29. LOPES, F. N. Espectroscopia Raman aplicada ao estudo de pigmentos em bens culturais: I Pinturas Rupestres. Dissertação de Mestrado-. São Paulo: [s.n.], 2005.