

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

## **Estudo da imidazolina quaternária como inibidor para meios da produção de petróleo**

Alfredo Sahade Vespa<sup>a</sup>, Adriana Cristina Gonçalves-Ricci<sup>b</sup>, Idalina Vieira Aoki<sup>c</sup>

### **Abstract**

Corrosion phenomenon is a spontaneous nature process and is responsible for several failures in equipment and metal structures that can result in economic losses, environmental damage and human life. Oil and gas industries suffer losses arising because of corrosion, so, various mechanisms are employed to avoid or reduce them. Among the methods used, it is common the use of substances that if added to the medium, have the ability to interrupt or reduce the corrosion process and, therefore are called corrosion inhibitors. Quaternary imidazoline fits this definition and will be the object of study of this work. The quaternary imidazoline molecule has a hydrophilic group, which adsorbs on the metal surface active sites by the formation of a film and also a hydrophobic group forming a barrier which prevents the diffusion of oxygen or iron ions (1-2). These properties lead to a widely use of this compound in the Oil industry. Simulating the environment faced by the oil industry, was tested on specimens of carbon steel 1020 in synthetic sea water, acidified with HCl to pH 3 and by electrochemical tests to evaluate the inhibition efficiency of the compound. Results from electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and polarization curves indicated higher efficiencies for increasing concentration of quaternary ammonium imidazoline in the concentration range from 50 ppm to 400 ppm. The adsorption isotherms were plotted: Langmuir, Frunkim, Temkin and Flory-Huggins. The adsorption free energy was calculated and the value allowed to concluded about the the chemical nature of the interaction between steel and the inhibitor molecules.

**Keywords:** corrosion inhibitor, quaternary ammonium imidazoline, adsorption isotherms

### **Resumo**

O fenômeno da corrosão é um processo de natureza espontânea e é responsável por diversas falhas em equipamentos e estruturas metálicas que podem acarretar em prejuízos econômicos, danos ambientais e à vida humana. A indústria de petróleo e gás sofre grandes perdas decorrentes desse mal e diversos mecanismos são empregados para evitá-las ou diminuí-las. Um dos métodos utilizados é o emprego de substâncias que quando adicionadas ao meio tem a capacidade de interromper ou diminuir o processo corrosivo e, por isso, são chamadas de inibidores de corrosão. A imidazolina quaternária se encaixa nessa definição e será o objeto de estudo desse trabalho. A molécula da imidazolina quaternária possui um grupo hidrofílico

<sup>a</sup> Engenheiro Químico – Mestrando em Engenharia Química - Universidade de São Paulo

<sup>b</sup> Mestre-Doutoranda em Engenharia Química - Universidade de São Paulo

<sup>c</sup> Doutora – Professora Doutora - Universidade de São Paulo

que adsorvesse nos sítios ativos do metal através da formação de uma película e, também, um grupo hidrofóbico formador de uma barreira que evita a difusão dos íons de ferro (1-2). Tais propriedades acarretam em um largo emprego desse composto na indústria do petróleo. Simulando o ambiente enfrentado pelo setor petrolífero, testou-se em um corpo de prova de aço carbono 1020 em água do mar sintética, acidificada com HCl até pH 3 e, através de ensaios eletroquímicos e gravimétricos avaliou-se a eficiência do composto. Resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e curvas de polarização indicaram crescimento da eficiência com o aumento da concentração da imidazolina quaternária na faixa de concentração de 50 ppm a 400 ppm. Foram levantadas as isotermas de adsorção de vários tipos: Langmuir, Frumkin, Temkin e Flory-Huggins. A energia livre de adsorção foi calculada e o valor permitiu concluir que a interação entre o aço e a molécula do inibidor é de natureza química.

**Palavras-chave:** inibidor de corrosão, imidazolina quaternária, isotermas de adsorção

## **Introdução**

A extração off-shore de petróleo é responsável pela maior parte do petróleo obtido no Brasil. As condições de operação envolvidas nesse processo são severas e o emprego de alta tecnologia em todas as suas etapas é uma necessidade.

Uma das adversidades encontradas é o combate eficaz da corrosão de peças e equipamentos que estão sujeitas ao contato com CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>S, gases ácidos que atacam esses metais e podem causar vazamentos, falhas e acidentes (3).

Para se evitar maiores prejuízos, métodos de combate a corrosão são empregados sendo um deles a aplicação de inibidores de corrosão, substância que ao serem adicionadas em pequenas quantidades ao meio conseguem interromper ou diminuir consideravelmente esse fenômeno.

Estudos envolvendo compostos contendo imidazolina e condições semelhantes às encontradas na extração de petróleo demonstraram que essas substâncias tem função inibidora, atuam como inibidores de adsorção e que quando presentes em até um valor limite não apresentam toxicidade considerável (4-5). Garcia et al afirmaram que a imidazolina apresenta baixa toxicidade aquática entre as concentrações de 20 e 200 mg/L (4).

Inibidores de adsorção funcionam como películas protetoras sobre áreas anódicas e catódicas, interferindo na ação eletroquímica. A adsorção formada poderá ser física se for resultado das forças atrativas eletrostáticas entre os íons do inibidor e a carga elétrica da superfície do metal, ou química, caso seja resultante do compartilhamento ou a transferência de carga das moléculas do inibidor para o metal, formando ligações semelhantes às de coordenação. A adsorção química é a interação mais forte entre um metal e um inibidor (6 – 9).

As imidazolininas podem ser consideradas como inibidores de adsorção e são formadas por grupos polares em sua cabeça e cauda hidrofóbica gerando assim um composto anfifílico que é capaz de interagir com os átomos de ferro na superfície e, também, formar um filme hidrofóbico (6).

Neste trabalho, através de técnicas eletroquímicas e gravimétricas, será estudada a função inibidora da imidazolina quaternária em ambiente semelhante aos de produção de petróleo. Isotermas de adsorção de Langmuir, Temkin, Frumkin e Flory-Huggins também serão traçadas a fim de se determinar qual o modelo de adsorção existente e a natureza da interação entre o inibidor e o metal empregado.

## Metodologia

Os estudos foram realizados à temperatura ambiente, numa solução de água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3. A água do mar sintética foi preparada de acordo com a norma ASTM D665 – 2006.

Foi utilizado o aço carbono 1020, adquirido comercialmente, por ser de fácil obtenção, baixo custo e principalmente por ser o mais empregado na indústria. Lixas de granas 120, 320, 400 e 600 foram empregadas, nessa ordem, no tratamento superficial dos corpos de prova. Após essa etapa, eles foram lavados com água destilada e álcool etílico. Por fim, foram secos com fluxo de ar quente.

A imidazolina quaternária, composto comercial, foi dissolvida na solução aquosa com 5% álcool etílico com a ajuda de uma sonda ultrassônica Vibracel Sonics VCX500 nas concentrações de: 50, 100, 200, 300 e 400 ppm.

A imidazolina quaternária, Figura 1, é um tipo de tensoativo típico com estrutura molecular composta por um anel imidazolínico, com segmentos de cadeias hidrofílicas e lipofílicas, onde contém o nitrogênio com carga positiva. O nitrogênio que compõe a imidazolina quaternária, é um íon carregado positivamente e com a estrutura  $R_2-N-R_1^+$ , sendo R qualquer radical alquila.

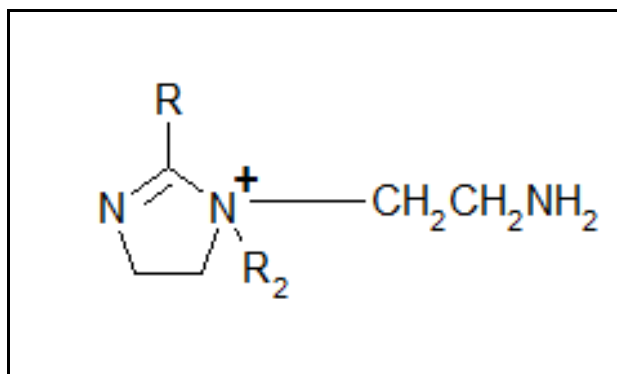


Figura 1 – Imidazolina quaternária, sendo R uma cadeia alquil e R2 uma cadeia hidroxialquil (10).

Nos ensaios eletroquímicos utilizou-se uma cela de três eletrodos: referência (Ag/AgCl/KCl sat), trabalho (aço carbono) e contra eletrodo (folha de platina). As medições foram realizadas em um potenciostato/galvanostato PAR modelo 273 e o software utilizado para a obtenção e tratamento de dados foi o software Power Suite.

Após imersão por cinco horas no eletrólito para obtenção de potencial estacionário foram conduzidos os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), medida da resistência de polarização linear ( $R_p$ ) e o levantamento das curvas de polarização potenciodinâmica.

Os ensaios de EIE foram realizados com o analisador de frequências Solartron 1255B na faixa de frequência de 50 kHz a 5 mHz e perturbação de potencial de 10 mV/rms em torno do potencial de corrosão e dez medidas por década de frequência.

A técnica de EIE permite avaliar os processos que ocorrem na interfase metal/solução eletrolítica. Sua sensibilidade permite caracterizar a formação de filmes adsorvidos sobre superfícies metálicas, fornecendo valores e tendências de comportamento da capacitância e resistência do filme protetor. Diagramas de Nyquist e Bode foram utilizados na apresentação dos resultados obtidos.

A medida de  $R_p$  é uma técnica não destrutiva, realizada após o ensaio de EIE. Ela permite a determinação da resistência de polarização linear, através de aplicação de uma sobretensão de  $\pm 20$  mV em torno do potencial de corrosão, com uma velocidade de varredura de 0,166 mV/s. A obtenção das curvas de polarização foi o último ensaio realizado, pelo fato de polarizar os corpos de prova e provocar mudanças na superfície. A amostra de aço é polarizada nos dois sentidos  $\pm 250$  mV nas regiões anódica e catódica, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s.

Os ensaios de perda de massa foram executados seguindo a norma ISO 11844-2, sendo utilizada uma solução de NaCl 3,5% acidificada com HCl para acertar o pH em 2. Esse meio se difere ligeiramente do meio utilizado no restante dos ensaios pelo fato desse ensaio ter sido realizado logo no início do desenvolvimento desse trabalho.

As peças testadas foram chapas de aço carbono com área exposta aproximada de 21 cm<sup>2</sup> (3,0 x 3,0 x 0,3) que foram pesadas com sensibilidade de 0,00001g (balança Mettler Toledo AX) e comparadas com um padrão, no caso um corpo de prova de aço inox 304 e guardados em dessecador. Os ensaios foram feitos em triplicata para cada concentração estudada de inibidor imidazolina quaternária de 100, 200, 400, 600 e 1000 mg L<sup>-1</sup> e o branco (0 mg/L). Depois do tempo total de imersão de 33 dias, os corpos de prova foram retirados, decapados com solução de Clarke, contendo 20 g de Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 50 g SnCl<sub>2</sub> e completada a 1 L com HCl concentrado.

As isotermas de adsorção foram traçadas com base nos graus de cobertura ou proteção do inibidor imidazolina quaternária, obtidos do ensaio de resistência de polarização linear. A tabela 1 mostra as respectivas equações e gráficos característicos dos modelos estudados.

**Tabela 1 – Isotermas de adsorção - equações reduzidas e gráficos**

Isoterma	Equação reduzida	Gráfico
Langmuir	$kC = \frac{\theta}{(1 - \theta)}$	$\left(\frac{\theta}{1 - \theta}\right) \times C$
Frumkin	$kC = \frac{\theta}{(1 - \theta)} \exp(-2a\theta)$	$\log \frac{\theta}{[(1 - \theta) \cdot C]} \times \theta$
Temkin	$\log \frac{\theta}{C} = a\theta + \log k$	$\log \frac{\theta}{C} \times \theta$
Flory-Huggins	$kC = \left(\frac{\theta}{x(1 - \theta)^x}\right)$	$\log \frac{\theta}{C} \times \log(1 - \theta)$

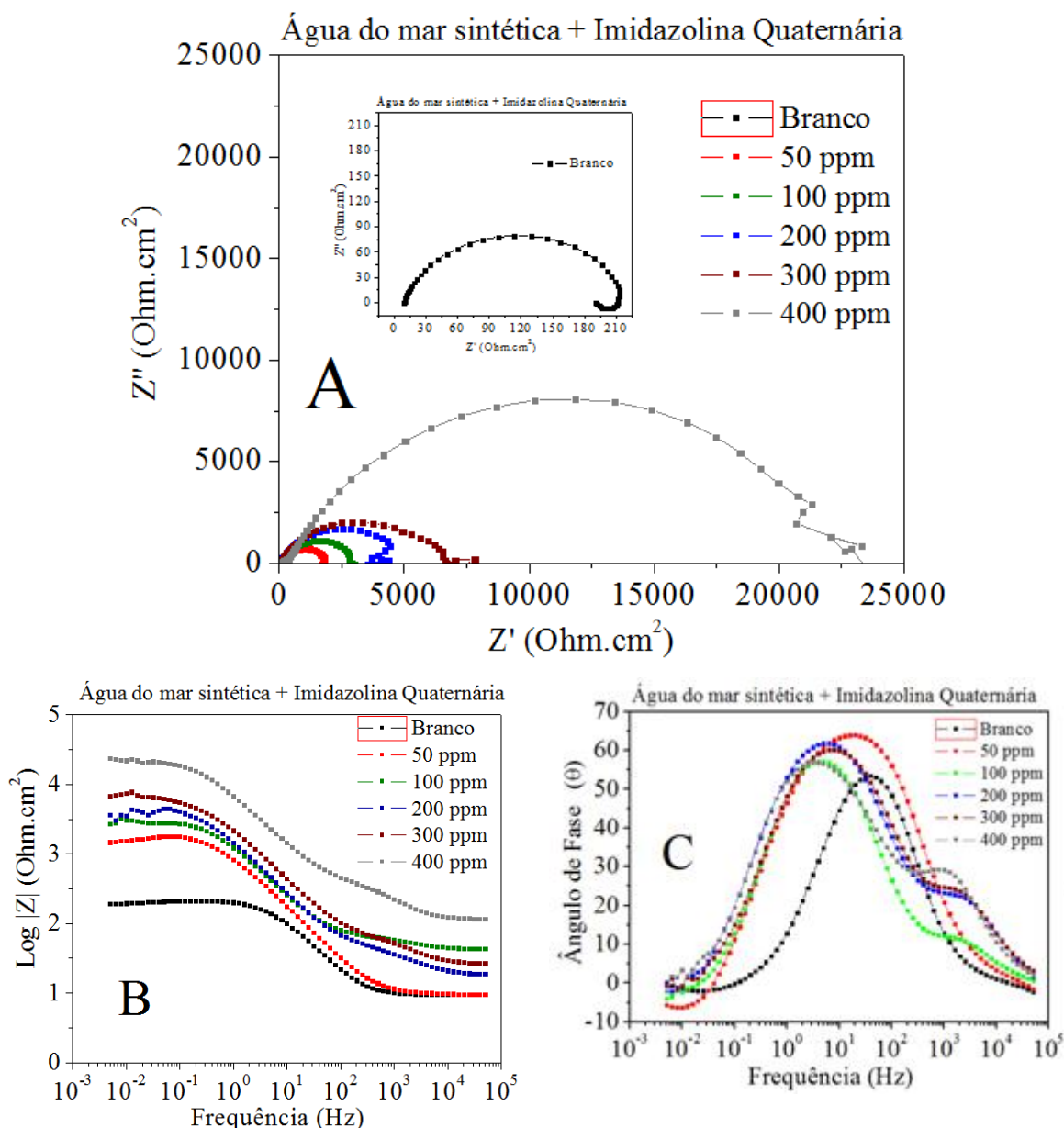
## Resultados e discussões

### 1 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

No diagrama de Nyquist da figura 2a, é possível observar de forma clara como o aumento da concentração de imidazolina resulta no aumento do diâmetro do arco capacitivo em relação ao branco, indicando maior resistência a transferência de carga (11).

Pelo diagrama de Bode, na figura 2b, o módulo de impedância em baixas frequências para as concentrações testadas, alcança valores duas ordens de grandeza maiores que o branco, evidenciando bem o seu comportamento de inibidor de corrosão. O maior valor de módulo de impedância encontrado foi para a concentração de 400 mgL<sup>-1</sup>.

Por esse mesmo diagrama para ângulo de fase, na figura 2c, é possível observar a existência de duas constantes de tempo para concentrações acima de 50 ppm, uma a altas frequências que revela a existência do filme adsorvido da imidazolina quaternária e outra a baixas frequências que revela a transferência de carga na interface metal/solução.



**Figura 2 – Diagramas de EIE para aço carbono imerso em água do mar acidificada com HCl até pH 3 após 5 horas de imersão na presença de imidazolina quaternária. (a) Diagrama de Nyquist; (b) Diagrama de Bode para módulo de impedância ; (c) Diagrama de Bode para ângulo de fase.**

## 2 – Medidas de resistência de polarização linear e curvas de polarização

Na Tabela 2 são apresentados os dados de  $R_p$ , obtidos por medida de resistência de polarização linear, bem como a eficiência de inibição para cada concentração, para o aço carbono imerso por 5 horas em meio de água do mar sintética acidificada com HCl pH = 3 na

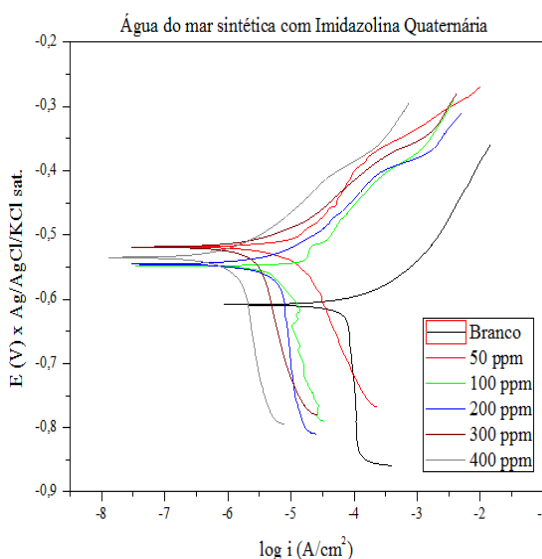
presença de imidazolina quaternária. Verifica-se um aumento gradual dos valores de  $R_p$  para concentrações crescentes do inibidor. Entre as concentrações de 50,100 e 200 mg/L, os valores de  $R_p$  sofreram um incremento de quase 100% um em relação ao outro; contudo nas concentrações de 300 e 400 mg/Lppm, o aumento do valor de  $R_p$  em relação a concentração anterior não obedeceu essa sequência, indicando que o tempo de estabilização para concentrações mais elevadas são bem maiores por causa da demora na organização das moléculas sobre a superfície do metal. O inibidor mostrou elevada eficiência, sendo de 98,2% para 400 mg/L400ppm.

**Tabela 2 – Valores de  $R_p$  para aço carbono imerso em água do mar sintética na presença de imidazolina quaternária.**

Concentração (ppm)	$R_p$ (Ohm/cm <sup>2</sup> )	Eficiência (%)
Branco	228	-----
50	1859	87,7
100	3608	93,7
200	7321	96,9
300	9029	97,5
400	12564	98,2

### 3 – Curvas de Polarização Potenciodinâmica

Na Figura 3 apresentam-se as curvas de polarização para o aço carbono imerso por 5 horas em meio de água do mar sintética acidificada com HCl pH = 3 na presença de imidazolina quaternária. Para todas as concentrações testadas os potenciais de corrosão atingem valores mais nobres do que o branco, apresentando também densidades de corrente anódica e catódica abaixo do valor do branco, mostrando proteção do metal quando na presença de imidazolina. As reações anódicas e catódicas foram igualmente polarizadas, podendo-se classificar o inibidor como sendo misto. Tais resultados estão em acordo com os encontrados por Gonçalves, 2015 (6).

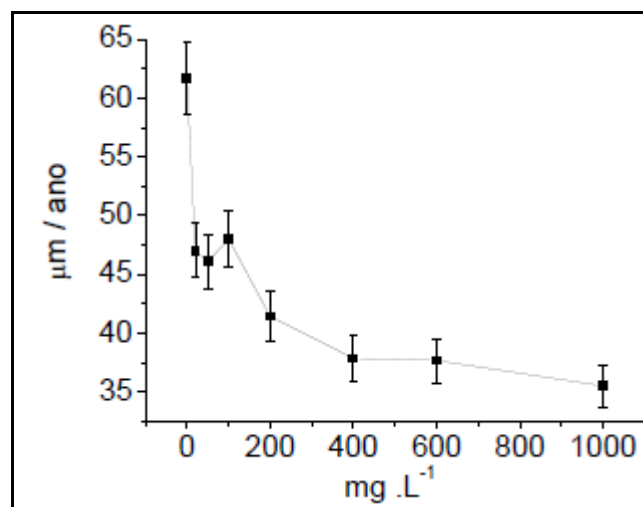


**Figura 3 – Curvas de polarização potenciodinâmica para o aço carbono imerso em água do mar sintética na presença de imidazolina quaternária.**

#### 4 – Ensaio Gravimétricos

Na Figura 4 são apresentados os resultados de velocidade de corrosão com a concentração do inibidor imidazolina quaternária, obtidos dos ensaios gravimétricos.

Os resultados indicam que o aumento da concentração do inibidor ocasiona a diminuição da velocidade de corrosão, tendo uma queda mais significativa a partir de 400 mg/L. Assim, foi possível observar que o inibidor protege o metal do meio agressivo de modo eficiente. Uma baixa taxa de corrosão é alcançada para uma concentração de 1000 mg/L. Jiang et al (2009) estudaram a imidazolina quaternária em meio de HCl, e os resultados apresentados dos ensaios gravimétricos mostraram que acima de 400 mg/L a taxa de corrosão é baixa (12). Shun Cun et al (2006) obtiveram valores de taxa de corrosão na ordem de 30  $\mu\text{m}/\text{ano}$  para uma concentração de 1000 mg/L (13). Zhang et al (2012) obteve taxas de corrosão com valores da ordem de 30-40  $\mu\text{m}/\text{ano}$  para concentrações acima de 400 mg/L resultados que concordam com os que foram obtidos neste trabalho (14).

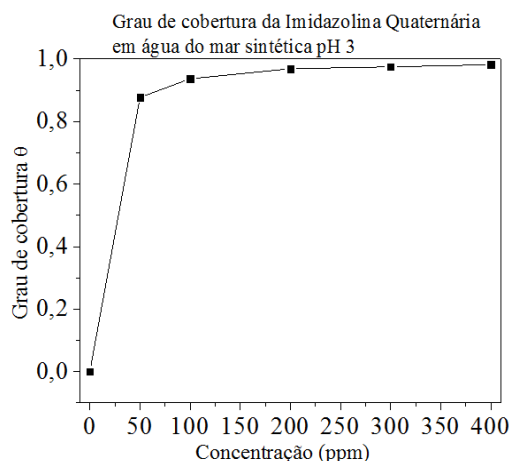


**Figura 4 - Resultados de velocidade de corrosão de aço em meio de NaCl 3,5% pH 2 para diferentes concentrações de imidazolina quaternária.**

#### 5 – Isotermas de adsorção

A alta eficiência da imidazolina quaternária como inibidor de corrosão pode ser observada na figura 3 que apresenta a relação entre o grau de cobertura da superfície metálica e a concentração de inibidor utilizada. É possível perceber que mesmo em pequenas quantidades a cobertura já atinge valores elevados.





**Figura 3 – Grau de cobertura vs concentração do inibidor Imidazolina quaternária em meio água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3.**

As figuras 4, 5, 6 e 7 apresentam o ajuste dos resultados obtidos do grau de proteção ou cobertura do inibidor imidazolina quaternária no aço carbono, em meio de água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3, às isothermas de adsorção de Langmuir, Temkin, Frumkin e Flory-Huggins, respectivamente.

Nas condições de trabalho, o filme adsorvido sobre o aço carbono obedece melhor à isoterma de adsorção de Flory-Huggins, pelo fato do coeficiente de determinação obtido por essa reta ( $R^2 = 0,993$ ) ser o maior de todos os outros coeficientes de determinação encontrados para as outras isothermas de adsorção. Vale ressaltar o valor do fator  $x$  ( $x = 1$ ) que corresponde ao número de moléculas de água deslocadas para a adsorção de uma molécula de imidazolina quaternária sobre a superfície do aço carbono. Isso revela que a molécula ao se adsorver sobre o aço, o faz de forma à molécula ficar perpendicular à superfície do metal, deslocando apenas uma única molécula de água antes adsorvida sobre o aço. Isso se conclui, por se tratar de molécula longa e de grande peso molecular.

O alto valor do coeficiente de determinação  $R^2$  da reta para o modelo de Temkin, ( $R^2 = 0,915$ ) e Langmuir ( $R^2 = 0,988$ ), também permite afirmar que o filme adsorvido sobre o aço obedece a essas isothermas. A obediência à isoterma de Temkin sugere a formação de mais de uma camada adsorvida e seu coeficiente angular negativo mostra que a interação lateral entre as moléculas adsorvidas da imidazolina quaternária sobre o aço carbono é de repulsão.

A isoterma de Frumkin apresentou o menor coeficiente de determinação ( $R^2 = 0,04$ ) e não será considerada.

Como excelente inibidor de corrosão a imidazolina deve apresentar valores elevados, maiores que  $10^3$  ( $\text{mol/L})^{-1}$ , para constante de equilíbrio de adsorção ( $k_{\text{ads}}$ ) (15-16). Todavia, com exceção do valor de  $k_{\text{ads}}$  encontrado pela isoterma de Temkin, em todas as outras isothermas esse valor é muito baixo, mas é preciso lembrar que a unidade de concentração tradicionalmente utilizada na determinação das isothermas de adsorção é mol/L com base nessa unidade que altos valores são esperados. Por ser um composto comercial cuja massa molar não era conhecida, escolheu-se a concentração em mg/L no momento em que as isothermas foram traçadas. Com posterior estimativa da massa molar da imidazolina quaternária, verificou-se que os  $k_{\text{ads}}$  para todas as isothermas atingiu o alto valor esperado.

Essa diferença de unidades faz com que valores do  $k_{\text{ads}}$  encontrados nas isothermas de Langmuir e Flory-Huggins sejam baixos, mas concordantes entre si. Já na isoterma de Temkin quando se aplica  $\log(\Theta/C) \times \Theta$  tem-se uma normalização de  $\Theta$  em relação à unidade



de concentração e o emprego da unidade mg/L passa a não influir na ordem de grandeza do resultado de  $k_{ads}$  o que faz com o mesmo atinja altos valores. A tabela 3 apresenta os valores de  $k_{ads}$  e dos fatores de interação **a** e **x** para as diferentes isotermas testadas, para a imidazolina quaternária, sobre o aço carbono, em meio água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3. Os valores de  $k_{ads}$  tanto pela isoterma de Langmuir como pela isoterma de Flory-Huggins são comparáveis e de mesma ordem de grandeza.

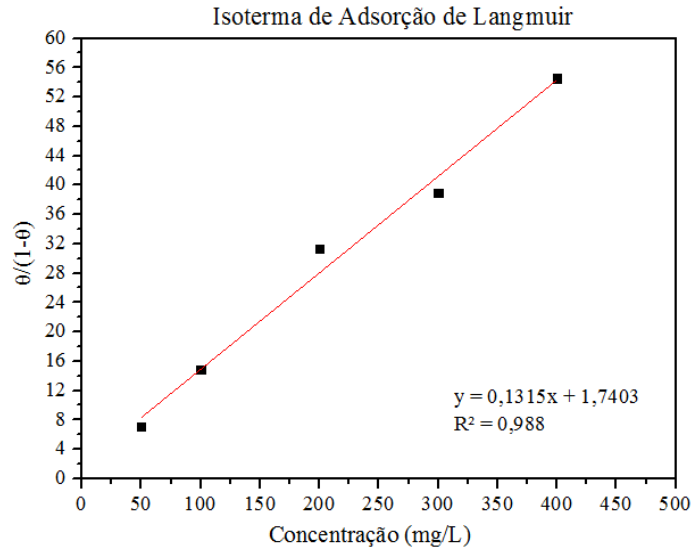
Para determinar a presença de fisissorção ou quimissorção nos ensaios realizados, a determinação das energias livres de adsorção a partir do dados obtidos foram calculadas. Para isso utilizou-se a equação 1:

$$k_{ads} = \frac{1}{55,5} e^{\frac{-\Delta G}{RT}} \quad (1)$$

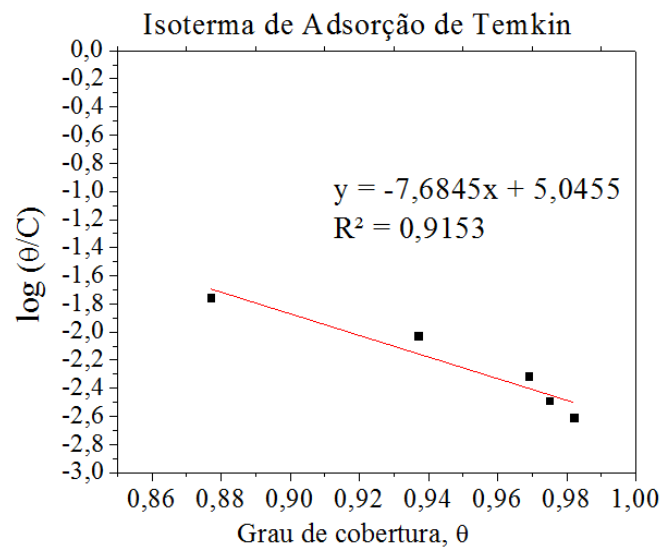
O valor negativo de  $\Delta G$  indica que o processo de adsorção entre as moléculas e a superfície do metal é de natureza espontânea e seu alto valor, próximo ou superior a 40 kJ/mol, demonstra que há compartilhamento ou transferência de elétrons da molécula orgânica para a superfície do metal formando uma ligação de coordenação, típica de um processo de quimissorção (16).

**Tabela 3 – Valores do  $k_{ads}$  e dos fatores de interação a e x para as diferentes isotermas testadas, para o inibidor imidazolina quaternária sobre o aço carbono em meio água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3**

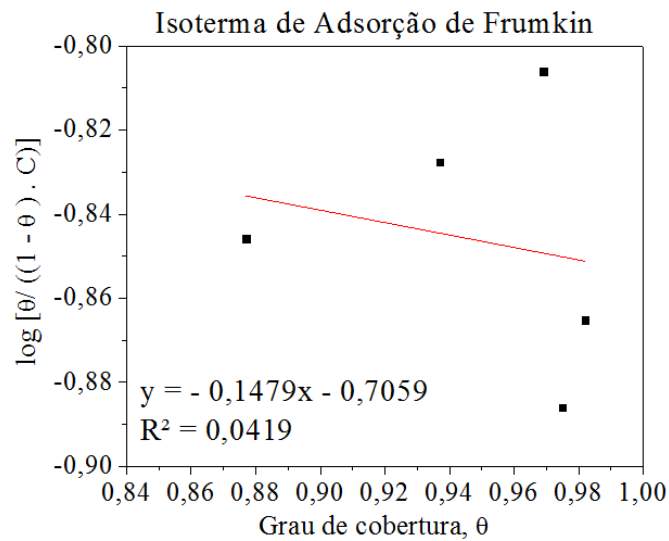
Isoterma	$k_{ads}$ (mg/L) <sup>-1</sup>	$k_{ads}$ (mol/L) <sup>-1</sup>	$\Delta G$ adsorção (kJ/mol)	Fator a	Parâmetro da reta que leva à $k_{ads}$	Coefficiente de determinação $R^2$	Nº de moléculas de água substituída (x)
Langmuir	0,1305	$9,3 \times 10^4$	- 37,5	_____	$k_{ads} = \text{coef}$ angular reta	0,988	_____
Frumkin	_____	_____	_____	_____	_____	0,04	_____
Temkin	$1,11 \times 10^5$	$7,9 \times 10^{10}$	- 70,6	-7,68	$\log k_{ads} =$ coef linear da reta	0,915	_____
Flory- Huggins	0,1575	$1,1 \times 10^5$	- 37,8	_____	$\log x k_{ads} =$ coef. linear da reta sendo x=1	0,993	1



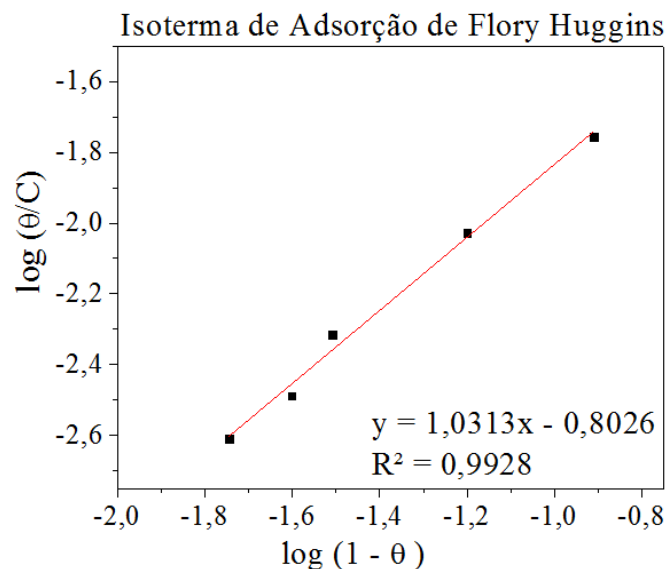
**Figura 4 – Ajuste dos resultados obtidos do grau de proteção do inibidor imidazolina quaternária ao aço carbono, em meio água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3, à isoterma de Langmuir.**



**Figura 5 – Ajuste dos resultados obtidos do grau de proteção do inibidor imidazolina quaternária ao aço carbono, em meio água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3, à isoterma de Temkin**



**Figura 6 – Ajuste dos resultados obtidos do grau de proteção do inibidor imidazolina quaternária ao aço carbono, em meio água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3, à isoterma de Frumkin**



**Figura 7 – Ajuste dos resultados obtidos do grau de proteção do inibidor imidazolina quaternária ao aço carbono, em meio água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3, à isoterma de Flory-Huggins**

## Conclusões

Os resultados dos ensaios eletroquímicos apresentaram a mesma tendência e indicaram que a imidazolina quaternária atuou como inibidor de corrosão eficiente em água do mar sintética acidificada com HCl até pH 3, tendo a concentração de 400 mg/L como a concentração recomendada. Com essa concentração se alcançou eficiência de inibição de 98%.

O ajuste dos dados à isotermas de adsorção com a imidazolina quaternária foi melhor para o modelo de Flory-Huggins, porém os altos valores de  $R^2$  das isotermas de Langmuir e Temkin também permitem dizer que tais modelos de adsorção são seguidos.

Pela análise da energia livre de adsorção conclui-se que há quimissorção entre o inibidor e o metal e que esse processo de adsorção ocorre espontaneamente.

### Referências bibliográficas

- (1) ZHENG-SHAN, C.; QI-JUN, Y.; JIANG-XIONG, W.; JIE, H.; FEI-LONG, F. Corrosion performance of steel reinforcement in simulated concrete pore solutions in the presence of imidazoline quaternary ammonium salt corrosion inhibitor. **Construction and Building Materials**, 70 (2014) 43–53.
- (2) TING, G.; PENGCHENG, S.; XIAOYAN, L.; JUNCHEN, Z.; XINYING, Z.; YAN, H. A composite inhibitor used in oilfield: MA-AMPS and imidazoline. **Journal of Petroleum Science and Engineering** 102 (2013) 41–46.
- (3) KELLAN, M.A. Production chemicals for the oil and gas industry. São Paulo: Editors CRC Press, 2009, .
- (4) GARCIA, M. T. et al. Fate and effects of amphoteric surfactants in the aquatic environment. **Environment International**, v. 34, p. 1001-1005, 2008.
- (5) LANSKY, P.F.; HALLING-SORENSEN, B. The toxic effect of tile antibiotic metronidazole on aquatic organisms. **Chemosphere**, v.35, n 11, p. 2553-2561, 1997.
- (6) GONÇALVES, A. C. **Estudo das propriedades inibidoras de corrosão das imidazolinas oleica e quaternária e seu encapsulamento em partículas inertes**. 2015. 128p. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- (7) SASTRI, V.S. **Corrosion inhibition principles and application**. Wiley, New York, 1998, 903p
- (8) NATHAN, C.C. **Corrosion Inhibitors**. In: OLEN, L.R.J. Theoretical aspects of corrosion inhibitors and inhibition. National Association of Corrosion Engineers, 1973.
- (9) KUZNETSOV, Y. **Organic inhibitors of corrosion of metals**. New York. Plenum Press, 1996, 283p.
- (10) JIANG, X. Effect of flow velocity and entrained sand on inhibition performances of two inhibitors for CO<sub>2</sub> corrosion of N80 steel in 3% NaCl solution. **Corrosion Science**, v. 47, p. 2636-2658, 2005.
- (11) OLIVARES-XOMETL, O. et al. Electrochemistry and XPS study of imidazoline as corrosion inhibitor of mild steel in an acidic environment. **Materials and Corrosion**, v. 60, p. 14-21, 2009.
- (12) JIANG, B. et al. Corrosion Inhibition of Dissymmetric Bis-quaternary ammonium with Imidazoline ring on Q235 steel in 1.0 mol·L<sup>-1</sup> Hydrochloric acid solution. **Advanced Materials Research**, v. 79-82, p. 1063-1066, 2009.
- (13) SHI, S. et al. Influence of alkyl group of imidazoliny-quaternary-ammonium-salt on corrosion inhibition efficiency, **Journal of Central South University**, v. 13, n. 4, 2006
- (14) ZHANG, J.; GONG, X.-L. ; DU, M. Synthesis of imidazoline-based dissymmetric bis-quaternary ammonium gemini surfactant and its inhibition mechanism on Q235 steel in hydrochloric acid medium. **Materials and Corrosion**, v. 63, p. 636-645, 2012.
- (15) GUEDES, I. C. **Eficiência dos Inibidores de Corrosão Benzotriazol, N Feniltiouréia**

**e Cloreto de Hexadeciltrimetil Amônio Quaternário para Ferro Puro, Aço Carbono e Aço ARBL em meio Ácido Sulfúrico**, 1996.178p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

(16) CHEN, G.; ZHAO, J. Corrosion Inhibition of Imidazoline Derivates with Benzene Rings on Mild Steel in CO<sub>2</sub>-Saturated Brine Solution, **Chemical Research in Chinese Universities**, v. 28, n. 4, pp 691-695, 2012.