

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

RAFAELA BATISTA MARQUES

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE AMINAS INIBIDORAS DE CORROSÃO NO  
ATAQUE A INCLUSÕES DE MnS EM AÇOS**

PORTO ALEGRE

2019

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

RAFAELA BATISTA MARQUES

**ESTUDO DA INFLUÊNCIA DE AMINAS INIBIDORAS DE CORROSÃO NO  
ATAQUE A INCLUSÕES DE MnS EM AÇOS**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Luis Frederico Dick  
Orientador

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Natália Feijó Lopes  
Co-orientadora

PORTO ALEGRE

2019

Dedico este trabalho à minha mãe, Sirlei Pinto Batista,  
que me incentivou incansavelmente na busca de meus sonhos e objetivos.

Obrigada por tudo!

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, em especial minha mãe e irmãos, por todos os ensinamentos, apoio e incentivo que me deram na busca dos meus objetivos, por estarem ao meu lado em todos os momentos e serem meu maior exemplo. Obrigada mãe, por sempre ter um conselho a me dar, uma palavra para me fazer ver o melhor em todas as situações. Ao meu pai, que mesmo não estando presente, fez parte de toda essa jornada, sempre em meus pensamentos.

Ao meu namorado, por toda paciência, conselhos e abraços que me salvaram nos momentos de dúvida e cansaço que surgiram durante a graduação. Obrigada por sempre estar presente, por me compreender melhor do que eu mesma e ser fonte inesgotável de amor e carinho.

Ao meu orientador, Dr. Luís Frederico Dick, por toda ajuda e boa vontade em partilhar seus ensinamentos, pelo reconhecimento e oportunidade de realizar este trabalho.

Aos colegas do ELETROCORR pelo auxílio durante os experimentos, por toda a ajuda que recebi durante o desenvolvimento desse trabalho, sem vocês, com certeza, não seria possível.

À minha co-orientadora, Dr<sup>a</sup>. Natália Feijó Lopes, pela amizade e apoio, por todos os ensinamentos, boas ideias e pelo auxílio nos experimentos e elaboração deste trabalho. Por me acolher na chegada ao laboratório, e sempre ter uma palavra amiga, meu carinho e gratidão à você são enormes.

À minha amiga, Carolina Rauber, pela paciência e compreensão pelas diversas vezes em que abdiquei da sua companhia para elaboração deste trabalho ou pelos afazeres da faculdade. Obrigada por todo incentivo, carinho e força, sei que sempre esteve torcendo pelo meu sucesso como eu torço pelo seu.

## RESUMO

Aminas compõem uma classe importante de inibidores de corrosão de aços carbono, e são, também, empregadas no processamento de derivados do petróleo como sequestrantes de enxofre. Este está presente em uma grande variedade de aços, na forma de inclusões de sulfeto de manganês (MnS), como resultado do processo de fabricação. Normalmente o MnS, presente em inclusões, é catódico em relação ao ferro, isto é, reações de redução são promovidas sobre ele, enquanto as reações de oxidação acontecem sobre o ferro formando uma pequena pilha galvânica. Como a área total somada das inclusões é muito pequena isso não influi na corrosão do ferro, no entanto, este comportamento pode ser alterado, ocorrendo a inversão de polarização, quando as inclusões de MnS são expostas a aminas, empregadas como inibidores de corrosão de aços, que têm afinidade com o enxofre. Objetivou-se, com esse trabalho, verificar a ocorrência deste fenômeno, buscando as condições em que este é melhor visualizado. Para isso, buscou-se elucidar a influência da área da inclusão, do sulfeto de manganês no aço carbono, neste processo, determinando, assim, a relação ótima de áreas Fe:MnS necessária para melhor verificar a ocorrência de pares galvânicos e de possível inversão de polarização, além de considerar a atuação de diferentes inibidores desta natureza sobre regiões com inclusões. Foram realizados ensaios de potencial de circuito aberto e voltametria no aço SAE 1006 e de pastilhas de MnS, sem inibidor e com sua adição com diferentes concentrações, ensaios de imersão da pastilha de MnS em solução com diferentes tipo de inibidores e ensaios de varredura por eletrodo vibratório em amostras especialmente preparadas, simulando diferentes tamanhos de inclusões em matriz metálica, comparando o comportamento destas em solução sem e com adição de inibidor. Verificou-se com os experimentos que os diferentes inibidores utilizados neste trabalho, nas condições apresentadas, especialmente o tetraetilenopentamina, tem comportamento promotor da corrosão localizada do MnS. Observou-se que a área da inclusão é determinante para que ocorra inversão de polarização, sendo a menor área simulada neste trabalho a mais atacada na presença do inibidor.

**Palavras-chave:** Inibidor de corrosão. Inclusões em aços. Inclusões de MnS. Tetraetilenopentamina.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1:Fluxo simplificado das etapas de produção de aços [18] .....	13
Figura 2:Inclusões de Sulfeto de Manganês do Tipo I, II e III, adaptado de [25] .....	16
Figura 3: Equação esquemática do processo de corrosão e metalurgia [28] .....	16
Figura 4: Estrutura das Aminas citadas, utilizadas como inibidores do tipo N.....	20
Figura 5: Representação esquemática do funcionamento do SVET [9] .....	23
Figura 6: Imagem em MEV de microeletrodo de platina-irídio platinizado, utilizado em SVET [69] .....	24
Figura 7: Exemplo de mapa de densidade de corrente obtido através do programa <i>Quik Grid</i> com os dados extraídos de uma análise de SVET pelo <i>software</i> ASET .....	25
Figura 8: Representação esquemática das amostras metálicas para OCP e VC .....	27
Figura 9: Representação esquemática da pastilha de sulfeto de manganês .....	28
Figura 10: Amostras de sulfeto de manganês para voltametria cíclica .....	29
Figura 11: Representação esquemática dos discos de amostras metálicas para simulação de inclusão, relacionando com o tamanho de broca utilizado para preparar os diferentes tamanhos de orifícios e relação $\text{Área}_{\text{aço}}/\text{Área}_{\text{MnS}}$ resultante .....	30
Figura 12: Amostras de aço com inclusão sintética de MnS para análise em SVET .....	30
Figura 13: Representação esquemática da montagem experimental utilizada para análises de OCP e VC .....	32
Figura 14: Curvas de potencial de circuito aberto para o SAE 1006 em solução de 0,01 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ com a presença de diferentes concentrações de TEPA .....	34
Figura 15: Curvas de potencial de circuito aberto para a pastilha de MnS em solução de 0,01 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ com a presença de diferentes concentrações de TEPA .....	35
Figura 16: Potencial de corrosão das amostras de Ferro (azul) e de MnS (laranja) com a adição de diferentes concentrações de TEPA em 0,01 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .....	36
Figura 17: Curvas de potencial de circuito aberto para o SAE 1006 em solução de 0,01 M NaCl com a presença de diferentes concentrações de TEPA .....	37
Figura 18: Curvas de potencial de circuito aberto para o MnS em solução de 0,01 M NaCl com a presença de diferentes concentrações de TEPA .....	38
Figura 19: Potencial de corrosão das amostras de Ferro (azul) e de MnS (laranja) com a adição de diferentes concentrações de TEPA em 0,01 M NaCl .....	38
Figura 20: Curvas de potencial de circuito aberto para o SAE 1006 em solução de 0,01 M $\text{Na}_2\text{SO}_4$ e com a adição de 1% dos três inibidores analisados .....	39
Figura 21: Curvas de potencial de circuito aberto para a pastilha de MnS em solução de 0,01	

M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> e com a adição de 1% dos três inibidores analisados .....	40
Figura 22: Imagens de MO (acima) e MEV (abaixo) da pastilha antes de qualquer imersão, e da pastilha imersa por 24h em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.01M .....	42
Figura 23: Imagem de MO (acima) e MEV (abaixo) da pastilha em imersão, por 24h, em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.01M com adição de 1% dos diferentes tipos de inibidores .....	43
Figura 24: Curvas de voltametria cíclica para sulfeto de manganês e SAE 1006 em solução de 0,1 M de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sem TEPA (curva azul) e com 1 % de TEPA (curva vermelha) com velocidade de 1mV/s .....	44
Figura 25: Análise da amostra T5 com duração total de 6min, com imagem prévia à análise e Mapas de SVET em 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com e sem TEPA .....	45
Figura 26: Análise da amostra T4 com duração total de 6 min, com imagem prévia à análise e Mapas de SVET em 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com e sem TEPA .....	46
Figura 27: Análise da amostra T3 com duração total de 4min, com imagem prévia à análise e Mapas de SVET em 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com e sem TEPA .....	47
Figura 28: Análise da amostra T2 com duração total de 6min, com imagem prévia à análise e Mapas de SVET em 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com e sem TEPA .....	48
Figura 29: Análise da amostra T2 sem a adição de grafite, com duração total de 6 min, com imagem prévia à análise e Mapas de SVET em 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com e sem TEPA .....	49
Figura 30: Análise da amostra T1, com duração total de 5 min, com imagem prévia à análise e Mapas de SVET em 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com e sem TEPA .....	50
Figura 31: Análise da amostra T0, com duração total de 3min, com imagem prévia à análise e Mapas de SVET em 0,1 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com e sem TEPA .....	51
Figura 32: Imagens de Microscópio Ótico das amostras T0 e T2 antes e após os ensaios de SVET em Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> com adição de 0,1% TEPA .....	52
Figura 33: Análise da amostra T2, com duração total de 10min, com imagem prévia à análise e Mapas de SVET em 0,1 M NaCl com e sem TEPA .....	53

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>9</b>
<b>2 OBJETIVO .....</b>	<b>11</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>12</b>
3.1. PROCESSO DE PRODUÇÃO DO AÇO .....	12
3.2. INCLUSÕES .....	13
3.2.1 CLASSIFICAÇÃO .....	14
3.2.2 MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO .....	15
3.2.3 INCLUSÕES DE MnS .....	15
3.3. O PROCESSO DE CORROSÃO .....	16
3.3.1 CORROSÃO EM INCLUSÕES .....	17
3.4 INIBIDORES DE CORROSÃO .....	18
3.4.1 INIBIDORES DO TIPO AMINA .....	19
3.5. TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS .....	21
3.5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA .....	21
3.5.2 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO .....	22
3.5.3 TÉCNICA DE VARREDURA POR ELETRODO VIBRATÓRIO .....	22
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>25</b>
4.1 MATERIAIS UTILIZADOS .....	25
4.1.1 AMOSTRAS METÁLICAS .....	25
4.1.1.1 AÇO SAE 1045 .....	26
4.1.1.2 AÇO SAE 1006 .....	26
4.1.2 SULFETO DE MANGANÊS .....	26
4.1.3 INIBIDORES DE CORROSÃO .....	26
4.2 METODOLOGIA .....	27
4.2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	27



4.2.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS .....	30
4.2.3 ENSAIO DE IMERSÃO .....	32
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>32</b>
5.1. POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO .....	32
5.1.1 SAE 1006 EM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TEPA.....	32
5.1.2 MnS EM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TEPA.....	33
5.1.3 SAE 1006 E MnS EM NaCl COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TEPA ..	35
5.1.4 SAE 1006 E MnS EM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> COM ADIÇÃO DE DIFERENTES INIBIDORES....	38
5.2 ENSAIOS DE IMERSÃO DO MnS .....	41
5.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA .....	43
5.4 SVET NAS AMOSTRAS ESPECIAIS DE AÇOS COM INCLUSÕES SIMULADAS..	44
5.4.1 EM Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	44
5.4.2 EM NaCl .....	51
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>52</b>
<b>7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>55</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Inclusões estão presentes em diversas qualidades de aço em decorrência do seu processo de fabricação. Dentre as mais diversas composições químicas, as inclusões de sulfeto de manganês ganham destaque neste trabalho. Quando em operação, estes aços podem ser expostos a substâncias orgânicas à base de amina, pois estas constituem um importante grupo de inibidores de corrosão, atuando por adsorção na superfície do metal [1]. No entanto, estas etanolaminas – como a monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) - e também a tetraetilenopentamina (TEPA), são muito utilizadas em refinarias, plantas petroquímicas e de processamento de gás natural, por terem como característica, agir na diminuição e eliminação do enxofre em um processo unitário conhecido como adoçamento de gás [2,3].

O processo de adoçamento de gás é relevante para a indústria, pois o enxofre é o heteroátomo mais abundante no petróleo: pode estar presente neste e em seus derivados na forma de enxofre molecular dissolvido, sulfeto de hidrogênio ou como compostosorganoenxofre (tióis) [4]. A presença destes compostos no petróleo tem consequências diretas no processamento, podendo ocorrer envenenamento de catalisadores, corrosão das tubulações e equipamentos da refinaria e alteração da qualidade do produto final obtido: derivados com altos teores de enxofre possuem menor poder de queima e podem provocar depósitos em motores [5]. Pode-se deduzir, por essa aplicação, a afinidade das aminas com o enxofre, que pode interferir na sua atuação como inibidora de corrosão quando em contato com inclusões de sulfeto de manganês. [6,7].

Pesquisas prévias realizadas no Laboratório de Processos Eletroquímicas e Corrosão mostraram que a DEA, quando usada como inibidor da corrosão do aço API 5L X 65 na presença de sulfato e de ácido naftênicociclopentanocarboxílico (CPCA), pode promover a corrosão associada a inclusões complexas de  $MnS/SiO_2 \cdot AlO_3 \cdot CaO$ , quando presente em concentrações específicas. Ainda, verificou-se um comportamento promotor da corrosão do aço AISI 1020 da substância tetraetilenopentamina, quando em meio contendo NaOH em temperaturas elevadas. Na imersão do aço SAE 1141 em soluçãocontendo  $Na_2SO_4$  com 1% TEPA ocorreu corrosão localizada sobre as inclusões. Também, foi demonstrado com ensaios de SVET no aço SAE 1006 com inclusão simulada de MnS que, em solução de 0,1 M de  $Na_2SO_4$  com adição de 1% de TEPA, ocorrem densidades de correntes anódicas mais elevadas sobre a região da inclusão [8,9].

No âmbito dessas pesquisas, buscou-se neste trabalho, verificar a ocorrência do fenômeno de inversão de polarização, buscando as condições em que este é melhor visualizado. Para isso, buscou-se elucidar a influência da área da inclusão de sulfeto de manganês em aço carbono (SAE 1045) no ataque corrosivo a inclusões expostas a substâncias do tipo amina. Determinando, assim, a relação ótima de áreas Fe:MnS em inclusões dispostas concentricamente, em que este fenômeno é melhor observado. Além de averiguar como atuam os diferentes inibidores desta natureza sobre regiões com inclusões. Para isso, foram fabricadas inclusões sintéticas de sulfeto de manganês de diferentes diâmetros de maneira a obter um material viável para os ensaios pretendidos. Desta forma, foi possível realizar ensaios de exposição de inclusão com e sem matriz metálica, além de se obter um material com tamanho compatível para ensaios de varredura por eletrodo vibratório.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo verificar a ocorrência do fenômeno de inversão de polarização, buscando as condições em que este é melhor visualizado. Para concretizar esta meta, os seguintes objetivos específicos são definidos:

- ❖ Aprimorar a técnica de produção de inclusões sintéticas de MnS inseridas artificialmente em matriz de aço.
- ❖ Caracterização eletroquímica de pares galvânicos Fe/MnS pelo mapeamento de correntes por SVET (*scanning vibrating electrode technique*).
- ❖ Verificar a eficiência na prevenção da corrosão e a influência de diferentes inibidores a base de amina sobre regiões com presença de inclusões.
- ❖ Determinar experimentalmente a relação ótima de áreas Fe:MnS em inclusões dispostas concêntricamente, necessária para melhor verificar a ocorrência de pares galvânicos Fe/MnS e de sua inversão de polarização.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presença de inclusões, apesar de constituírem apenas uma ínfima parte na massa total do aço, tem grande importância nas propriedades do produto final. Com o aumento das exigências de mercado por produtos isentos de impurezas com o menor custo de produção possível [10] desenvolveram-se diversos estudos nessa área. Apesar de muitos destes serem focados no processo de corrosão [11-17], há escassez no âmbito da pesquisa que relaciona a área da matriz metálica com a inclusão, e formação dos pares galvânicos, assim como atuação de inibidores sobre inclusões. Na revisão da bibliografia serão abordados aspectos sobre inclusões em aços, tipos de corrosão, estrutura das aminas utilizadas como inibidores, além da técnica de varredura por eletrodo vibratório, primordial para obtenção dos resultados em microescala deste trabalho.

#### 3.1 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO AÇO

O processo siderúrgico iniciado pela revolução industrial alavancou o uso de fornos que permitiram corrigir impurezas do ferro e adicionar propriedades interessantes como resistência ao desgaste, ao impacto, à corrosão entre outras. Por todas as suas propriedades agregadas e baixo custo, o aço foi introduzido na indústria tanto como bem de capital quanto de consumo. No Brasil, a produção de aço bruto chegou a 34,4 milhões de toneladas no ano de 2017 [18].

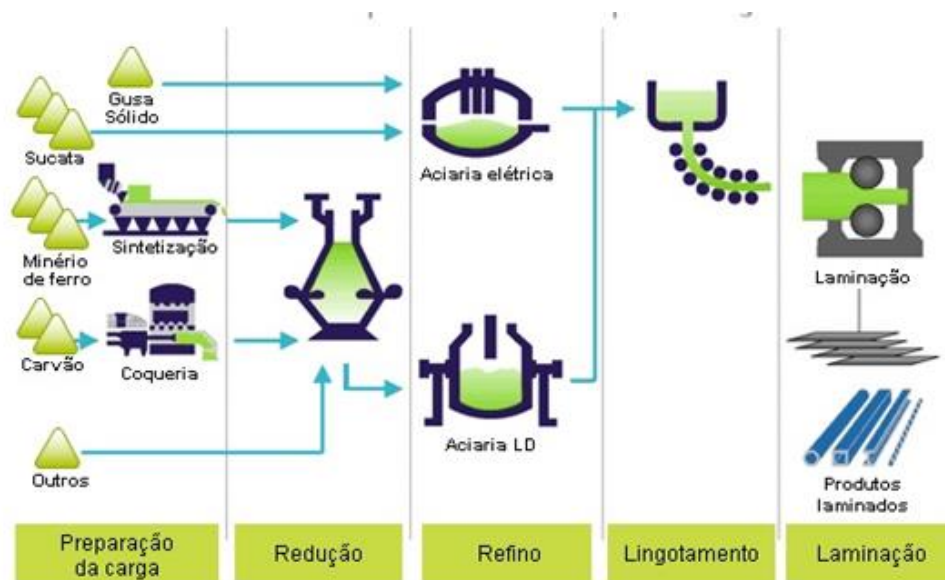
Definido, simplificadamente como uma liga de ferro e carbono que pode conter porcentagens distintas de aditivos dependendo do seu uso ou características que queira-se agregar ao produto final. O aço é produzido a partir do minério de ferro, carvão e cal em um processo que, segundo o Instituto Aço Brasil, pode ser subdividido em quatro etapas: preparação de carga, redução, refino e laminação, que podem ser vistos, esquematicamente na Figura 1.

Na preparação de carga o minério e o carvão são tratados para melhoria do rendimento e economia do processo. Então são aglomerados utilizando cal e introduzidos na parte superior do alto-forno.

O processo de redução ocorre no alto forno, onde o calor produzido funde a carga metálica que inicia a redução do minério de ferro em ferro-gusa (metal líquido com teor elevado de carbono). Impurezas como calcário e sílica formam a escória.

No Refino o ferro gusa é levado para a aciaria (a oxigênio ou elétricas), ainda em estado líquido, para ser transformado em aço, mediante queima de impurezas e adições. A maior parte do aço é solidificada para produzir semi-acabados, lingotes e blocos.

Na última etapa, os semi-acabados, lingotes e blocos são deformados mecanicamente por laminadores e transformado em produtos siderúrgicos utilizados pela indústria de transformação, como chapas grossas e finas, bobinas, vergalhões, arames, perfilados e barras [18].



**Figura 1:** Fluxo simplificado das etapas de produção de aços [18].

### 3.2 INCLUSÕES

São denominadas inclusões, partículas de material não metálico, com diferentes composições químicas, que ficam retidas em meio à matriz dos diferentes tipos de aços, como decorrência do seu processo de fabricação. Geralmente já estão presentes como impurezas com o aço ainda no estado líquido, o que dificulta a sua remoção [19].

Estas partículas apresentam características peculiares que podem afetar as propriedades mecânicas e químicas dos aços. Esse efeito é relacionado, e pode ser determinado pelos seus parâmetros microestruturais, como fração volumétrica, tamanho médio e distribuição [20].

### 3.2.1 CLASSIFICAÇÃO

Segundo sua origem de formação, podemos classificar as inclusões como endógenas ou exógenas. As primeiras são resultantes de reações químicas no aço líquido, se formam durante o processo de desoxidação do aço ou a partir de partículas que se precipitam durante o resfriamento e a solidificação deste. Normalmente são pequenas e monofásicas. Inclusões exógenas surgem a partir de fatores externos ao banho metálico, principalmente como consequência de reações químicas incidentais (reoxidação) e de interação mecânica do aço com o entorno, pois tendem a se formar durante a etapa de lingotamento [21].

As inclusões exógenas comumente apresentam maior tamanho, composição química variada, formato irregular e são multifásicas. Estão presentes em menor número (incidência acidental ou esporádica) e são encontradas mais próximas à superfície. Devido ao seu maior tamanho, têm mais influência sobre as propriedades dos aços. Como estão relacionadas com o processo de fabricação, o seu tamanho e sua composição química frequentemente levam à identificação de suas fontes. Estas são principalmente a reoxidação, o aprisionamento de escória, a erosão do refratário e reações químicas com o ambiente em geral, além de bolhas formadas como consequência da presença de gases neste processo. Estas bolhas podem encapsular muitas inclusões devido ao seu longo tempo de movimento no aço líquido antes da solidificação [19].

Em geral, podemos dizer que as inclusões se originam de compostos que são dissolvidos por reações químicas no aço líquido e então resultam em mudança de solubilidade dos elementos de liga; compostos que se originam dos processos de trabalho mecânico e tratamentos térmicos; impurezas remanescentes, como matérias-primas não consumidas, material particulado e escória fundida; compostos que se originam das reações durante o processo [22].

### 3.2.2 MORFOLOGIA E COMPOSIÇÃO

As inclusões apresentam uma ampla variedade de morfologias, estes formatos dependem muito de sua composição, sendo as mais comuns de óxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  e  $\text{CaO}$ ), silicatos (à base de sílica,  $\text{SiO}_2$ ), nitretos ( $\text{AlN}$ ,  $\text{TiN}$ ) e sulfetos ( $\text{FeS}$  e  $\text{MnS}$ ). Os óxidos, por exemplo, são mais escuros e tendem a apresentar forma esférica, enquanto sulfetos são mais comuns em formatos alongados e apresentam coloração cinza clara, já as inclusões de alumina podem ter forma dendrítica (estruturas em forma de coral) [23].

Além de composições variadas, as inclusões podem apresentar-se com mais de uma fase, pois estas agem como sítio para nucleação de outras inclusões. Assim, pode acontecer de uma inclusão predominantemente de um material, apresentar regiões com outros tipos de óxido nas proximidades [24].

### 3.2.3 INCLUSÕES DE $\text{MnS}$

O enxofre é solúvel na fase líquida de aço, mas na fase sólida ele é precipitado na forma de sulfetos metálicos durante a solidificação do aço com grande tendência a segregação [25].

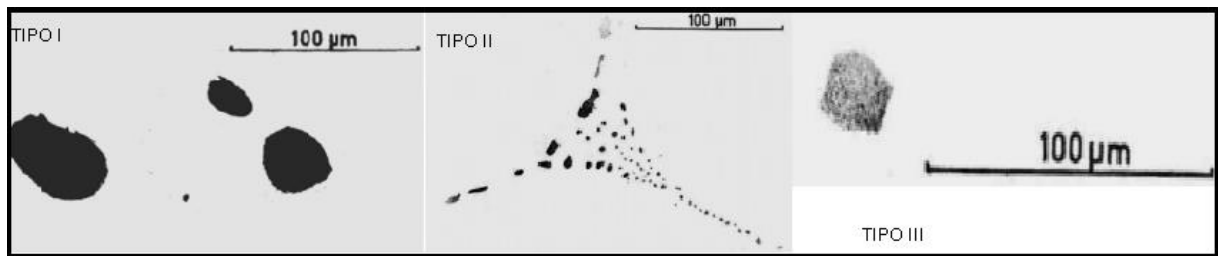
Uma hipótese apresentada para a formação de sulfetos é que inicialmente o aço manteria o enxofre em solução, após, por a temperatura ter grande efeito na solubilidade dos sulfetos em comparação com as inclusões óxidas, os sulfetos precipitariam perto da frente de cristalização das inclusões óxidas, onde o aço líquido seria rico em enxofre. Desta forma inclusões óxidas com uma camada de sulfeto são comuns nas partes do lingote que eram ricas em enxofre [25].

Inclusões de  $\text{MnS}$  são facilmente caracterizadas, sendo de cor cinza clara e tendo como padrão deformar-se juntamente com a matriz metálica. Sua morfologia depende da prática de fabricação do aço, mas podem ser divididas em três grupos, tipo I, II ou III [25, 26] que podem ser vistos na Figura 2.

O tipo I é globular, com variado limite de forma e se apresenta, tradicionalmente, com duas fases. Nos de tipo II o sulfeto precipita nas últimas partes a solidificarem do lingote, ocorrendo assim em contornos de grão primários de forma dendrítica. Os sulfetos do tipo III



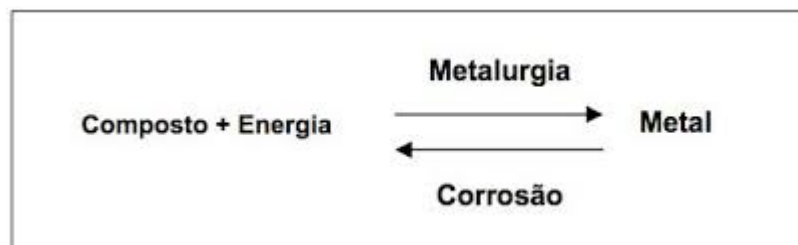
são irregulares, geralmente angulares e distribuídos randomicamente no aço. São geralmente similares aos do tipo I, mas monofásicos [25-26].



**Figura 2:** Inclusões de Sulfeto de Manganês do Tipo I, II e III, adaptado de [25].

### 3.3. O PROCESSO DE CORROSÃO

Das diversas definições de corrosão publicadas ao longo dos anos, podemos destacar que “a corrosão é a deterioração espontânea de um material metálico ou não metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada, ou não, a esforços mecânicos” [1, 27]. Baseando-se em considerações energéticas, a equação esquemática da Figura 3 representa de forma genérica o processo de corrosão, pode-se dizer, desta forma, que o processo de corrosão (oxidação do metal) é o inverso do processo metalúrgico. Neste, partindo do minério, precisa-se utilizar os mais variados processos para obtermos o metal refinado, que se encontrará em um nível energético superior ao do composto que lhe deu origem. Esta é a justificativa da espontaneidade do processo de corrosão, um processo termodinâmico que cede energia ao meio e que transforma novamente metais em seus compostos de partida [1].



**Figura 3:** Equação esquemática do processo de corrosão e metalurgia [1].

As reações que geram corrosão são, em sua maioria, espontâneas e transformam constantemente as características físicas e químicas de materiais metálicos e não metálicos, interferindo em sua estrutura, durabilidade e desempenho. Nos processos corrosivos que ocorrem nas superfícies dos materiais metálicos e são provenientes de reações de oxidação

eletroquímica, o material metálico é classificado como agente redutor (cede elétrons) que sofre ação de agentes oxidantes [1].

Pode-se classificar os diferentes tipos de corrosão de acordo com a aparência da superfície metálica, da forma de ataque do oxidante e de seus mecanismos de ação [1, 28]. Assim, temos três grandes grupos de classificação: a corrosão morfológica, mecânica e a localizada.

### 3.3.1 CORROSÃO EM INCLUSÕES

A presença de inclusões não metálicas, com composição química e características físico químicas totalmente distinta da matriz do aço, torna estes mais suscetíveis à ação corrosiva. Há maior probabilidade de ocorrência do ataque corrosivo localizado (causado por pites e frestas, por exemplo), principalmente na interface inclusão-matriz, que é uma região de alta energia, onde os átomos estão mais desordenados e as ligações químicas não são tão fortes [29-31].

Como foco deste trabalho as inclusões de sulfeto de manganês estão comumente relacionadas à corrosão por pites [11-13], que é classificada como uma corrosão localizada. Essa corrosão galvânica ocorre com a despassivação de uma pequena área, enquanto uma maior parte do material torna-se catódica. Ela é significativamente mais perigosa do que uma corrosão uniforme, uma vez que a área pitada é rapidamente dissolvida, sendo, também, de difícil detecção e controle [30-34].

É importante, também, levar em consideração nesse processo o tipo, forma, composição e distribuição das inclusões. Estas, quando grandes e rasas não são tão eficientes na estabilização do pite, já as estreitas e profundas, favorecem a sua nucleação. Inclusões deste último tipo acabariam ocasionando microfendas na interface entre a inclusão e a matriz do aço, provocando o ataque por pite. Já as inclusões rasas, formam apenas o pite metaestável [13, 14].

Schmuki *et al.* [11] analisaram a corrosão de aço inoxidável com alto teor de enxofre e constataram que pites se iniciam nas inclusões, em meio altamente oxidante e ácido. Eles ainda concluíram que o ataque é diversificado, considerando o total das inclusões expostas nos ensaios. De todas as inclusões, apenas 40% não foram atacadas e as demais se dividiram

entre ataque no interior da inclusão, ataque no contorno da inclusão, e ataque misto ou não definido.

Ryan *et al.* [34] propuseram que, em aços inoxidáveis, há um importante empobrecimento em cromo nas regiões da matriz metálica ao redor das inclusões de sulfeto de manganês. Essa seria a explicação para que esta região fosse mais suscetível à corrosão, ocasionando iniciação do pite nestas regiões, e dissolução da inclusão. Por outro lado, Meng *et al.* [35] não encontraram evidência alguma de que haveria uma região possivelmente empobrecida em cromo nos arredores de inclusões de sulfeto de manganês, mesmo usando as mesmas amostras. O argumento dos autores do trabalho anterior [34] foi de que apenas uma pequena porcentagem das inclusões causa o empobrecimento de cromo em seu contorno, e que pode ter sido este o motivo da sua não detecção.

Wijesinghe *et al.* [13] estudaram a corrosão por pite em inclusões de sulfeto em diferentes concentrações de cloreto de sódio (NaCl) e em diferentes tipos de aço. Como foi observada a formação de pites mesmo em aços contendo pouquíssima concentração de enxofre, eles concluíram que a formação dos pites pode não estar somente relacionada aos sulfetos. As pesquisas mostraram que há ação conjunta da dissolução do sulfeto, empobrecimento de cromo e quebra do filme passivo.

### 3.4 INIBIDORES DE CORROSÃO

Os materiais metálicos podem ter sua resistência a corrosão ampliada pela utilização de métodos ou técnicas de proteção anticorrosiva. A utilização de inibidores de corrosão é uma medida eficaz no controle desses processos (proveniente de reações eletroquímicas que pode ser de caráter anódico, catódico ou misto). Os inibidores são compostos que, ao serem adicionados em concentrações adequadas ao meio corrosivo, diminuem a sua agressividade. Atuam sobre a superfície metálica, dificultando ou reduzindo a velocidade de reações anódicas, catódicas ou ambas [36-39].

Os inibidores podem ser classificados, quanto à sua composição, em orgânicos e inorgânicos, e, quanto ao comportamento químico, em anódicos, catódicos e de adsorção. Os anódicos atuam retardando ou impedindo a reação do ânodo por meio de formação de um filme adsorvido nessas áreas, diminuindo a densidade de corrente anódica. De modo semelhante, os inibidores catódicos reprimem a reação catódica e diminuem o potencial de

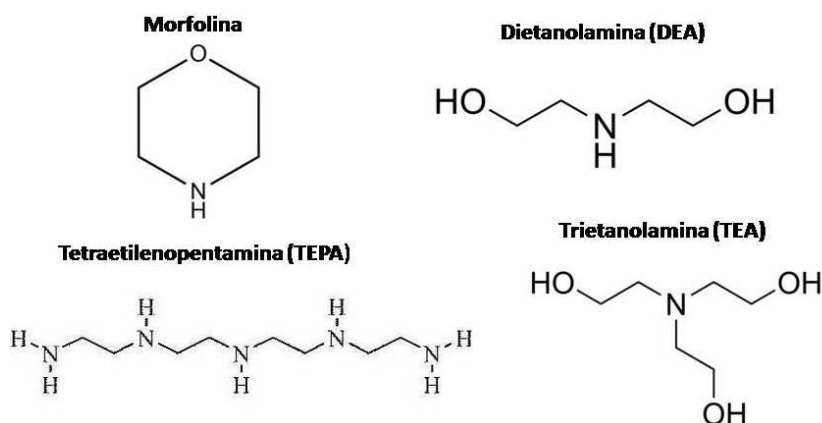
corrosão. Há ainda inibidores mistos, que agem tanto sobre a reação anódica, quanto sobre a catódica, a influência desses inibidores pode diferir, e deve ser avaliada para cada caso [40-42].

Os inibidores de adsorção formam películas protetoras que são adsorvidas sobre as áreas de atuação, interferindo na reação eletroquímica no metal. Inibidores orgânicos de caráter polar estão incluídos nesse grupo, pode-se destacar os colóides, e substâncias orgânicas ricas em heteroátomos (oxigênio, nitrogênio ou enxofre) [43-45].

O processo de adsorção pode ser definido como uma transferência de massa, onde moléculas da fase fluída interagem espontaneamente com uma superfície. Pode ocorrer tanto por meio de fisissorção como por quimissorção, de acordo com a natureza das forças envolvidas [46, 47]. Na adsorção física, a ligação entre o inibidor e a superfície metálica se dá por forças de Van der Waals (dipolo-dipolo e forças de polarização). Já a adsorção química ocorre com efetiva troca de elétrons, sendo, portanto, mais intensa e específica. Podendo acontecer em presença de heteroátomos com elétrons desemparelhados nas moléculas envolvidas, como é o caso das aminas [48-50].

#### 3.4.1 INIBIDORES DO TIPO AMINA

Inibidores orgânicos do tipo amina são inibidores que contém nitrogênio no seu grupo funcional, sendo classificados como tipo N, criam uma fina camada adsorvida na superfície do material, inibindo a sua corrosão [43-45]. Pode-se citar como mais amplamente utilizadas na indústria do transporte e armazenamento de óleo e gás, a morfolina, a dietanolamina (DEA), a trietanolamina (TEA), e a tetraetilenopentamina (TEPA) [45, 51, 52] cujas estruturas estão na Figura 4. As três últimas citadas foram avaliadas como inibidores de corrosão neste trabalho.



**Figura 4:** Estrutura das Aminas citadas, utilizadas como inibidores do tipo N.

O efeito de diferentes tipos de amina como inibidores de corrosão já foi investigado no aço carbono em diferentes meios por Ashassi-Sorkhabi e Nabavi-Amri [53], no aço API N80 em HCl e em ferro puro em meio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> por Jayaperumal *et al.* [54]. Assim como no aço API X65 em meio de sulfato e ácido ciclopentanocarboxílico por Schutz [32], todos os estudos apresentaram desempenho satisfatório desses inibidores para determinadas condições de concentração, temperatura e meio. No estudo de Barros *et al.* [55], foram utilizadas diferentes concentrações de TEPA, em meio de NaOH. Durante o intervalo de concentrações, as correntes de corrosão aumentaram, mostrando que o inibidor TEPA pode atuar como sequestrante de enxofre e promover a corrosão quando deveria inibi-la. No estudo, foram observados patamares de passivação, com uma tendência para correntes iniciais maiores e posterior estabilização.

Substâncias a base de amina, além da sua aplicação como inibidores de corrosão são utilizada no processo de remoção de H<sub>2</sub>S e CO<sub>2</sub> do gás natural. Esta interação é importante no âmbito desse trabalho, pois poderia levar a um consumo de inclusões de sulfeto de manganês presente nos aços, se estes forem tratados com inibidores do tipo amina. A interação que ocorre entre o enxofre e grupos amina é complexa e não totalmente elucidada [2], sabe-se que alguns grupos amina tem caráter básico mais forte, tendo maior tendência a reagir com o enxofre [56].

### 3.5 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

Os métodos eletroquímicos se baseiam na inter-relação entre corrente elétrica e reações químicas. A compreensão dos fenômenos envolvidos nessas técnicas passa pelo estudo das reações de oxirredução [57]. Variadas técnicas desse cunho são utilizadas para diversas aplicações, neste trabalho vamos salientar seu uso para o estudo de corrosão como meio para o entendimento das problemáticas e mecanismos envolvidos.

#### 3.5.1 VOLTAMETRIA CÍCLICA

A voltametria é uma técnica eletroanalítica dinâmica, baseia-se nos fenômenos que ocorrem na interface entre o eletrodo de trabalho e a solução adjacente a essa superfície. Nessa técnica, as informações sobre a amostra são dadas pela corrente elétrica que surge entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, e é medida em função da aplicação controlada de uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o de referência [57].

Para que o voltamograma disponibilize informações sobre a magnitude da corrente obtida pela transferência de elétrons durante o processo de oxirredução, o analito deve ser eletroativo, ou seja, capaz de sofrer a reação redox na janela de potencial estudada, e o meio reacional deve ser bem escolhido, pois o contato elétrico entre os eletrodos se dá via solução. A corrente é governada por processos de transferência de massa, transferência de carga e reações químicas que precedem ou sucedem a transferência de elétrons. O tipo de voltamograma gerado depende do tipo de mecanismo redox que o composto em questão sofre no eletrodo [58, 59].

Para fins de estudos mecanísticos, a voltametria cíclica é uma das principais técnicas não espectrométricas empregadas, devido a sua facilidade de aplicação e interpretação. Fornece informações sobre a termodinâmica de processos redox, a cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre reações químicas acopladas a processos adsorptivos [60]. No experimento, o potencial começa a ser aplicado em um valor no qual nenhuma redução ocorre, com a variação deste para regiões mais negativas (catódica) ocorre a redução do composto em solução, gerando um pico de corrente proporcional à concentração deste composto. Quando o potencial já tiver atingido um valor no qual nenhuma reação de redução ocorre, o potencial é varrido no sentido inverso até o valor inicial. No caso de uma

reação reversível, os produtos que tiverem sido gerados no sentido direto serão oxidados, gerando um pico simétrico ao pico da redução. Por meio deste ensaio pode-se obter o potencial de pite e potencial de repassivação em uma determinada velocidade de varredura [58].

### 3.5.2 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO

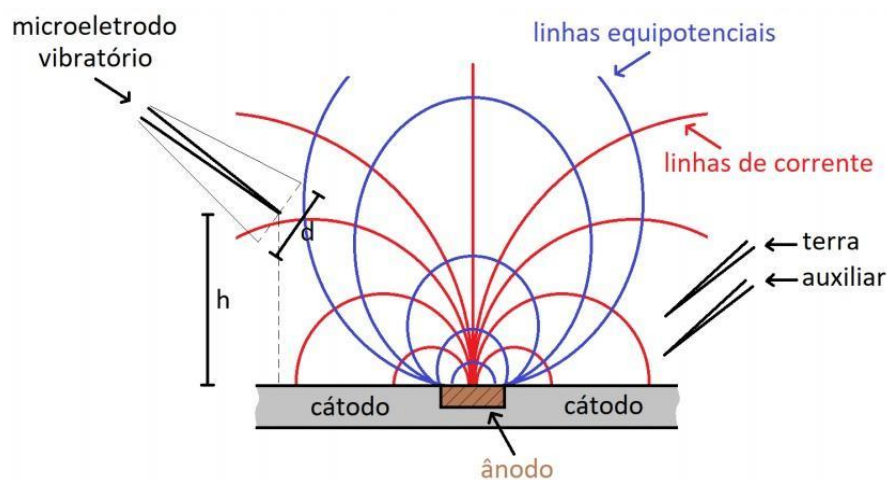
A medida de potencial de circuito aberto (OCP) é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental, sendo a medida direta do potencial de corrosão do metal em relação a um eletrodo de referência. O potencial de corrosão é o potencial característico que o metal assume quando sofre corrosão numa dada solução de baixa resistividade elétrica [61]. Quando o metal é mergulhado em solução eletrolítica forma uma interface entre o condutor metálico e condutor iônico, havendo uma distribuição heterogênea de cargas, o que acarreta uma diferença de potencial entre metal e solução, essa diferença de potencial que vai ser medida em relação ao eletrodo de referência [62].

É um dos métodos eletroquímicos mais utilizados para monitorar e avaliar a evolução do sistema, sem a imposição de qualquer perturbação. O potencial de corrosão de um metal corresponde ao potencial característico de uma situação de equilíbrio quando as velocidades do processo anódico e do processo catódico são iguais e iguais à velocidade de corrosão, que é traduzida pela corrente de corrosão. Conhecer o potencial de corrosão pode fornecer importantes informações para descobrir a influência de compostos no processo corrosivo, além de fornecer dados úteis para prevenção da corrosão [61].

### 3.5.3 TÉCNICA DE VARREDURA POR ELETRODO VIBRATÓRIO

A técnica SVET (*Scanning Vibrating Electrode Technique*) foi introduzida na área de corrosão na década de 1980 por Hugh Isaacs [63, 64], e tem sido utilizada, desde então, na análise de casos de corrosão galvânica, por pite, sob tensão, corrosão intergranular, microbiológica, em inibidores de corrosão e revestimentos [65, 66]. Essas análises têm como objetivo a caracterização do comportamento local da corrosão por meio da utilização de microeletrodos, sendo possível realizar medidas de mudanças eletroquímicas que ocorrem próximas à superfície do metal, detectando pequenas diferenças de potencial na solução devido ao fluxo iônico. Fornecendo mapas que mostram a densidade de corrente distribuídas por toda superfície da amostra percorrida pelo eletrodo [63, 64].

O metal, quando imerso em um meio corrosivo, sofre processos catódicos e anódicos que ocorrem simultaneamente em regiões diferentes, distribuídas pela superfície. Utilizando técnicas de microeletrodos, que se baseiam na medição de pequenas diferenças de potencial, em solução, devido a quedas ôhmicas relacionadas a fluxos de correntes iônicas, resultado de reações em áreas anódicas e catódicas, é possível caracterizar e localizar, fazendo um mapeamento, dessas zonas durante o processo corrosivo. A corrente elétrica, possui um campo elétrico associado na mesma direção. Como a condução ocorre em um eletrólito, as cargas são transportadas pelos íons, os cátions se movimentam no sentido da corrente (sentido do gradiente negativo do potencial) e os ânions no sentido contrário. Utilizando soluções com baixa condutividade, o gradiente de potencial poderá ser medido pelo eletrodo que oscila entre duas superfícies equipotenciais [67, 68], como ilustrado na Figura 5.



**Figura 5:** Representação esquemática do funcionamento do SVET [9].

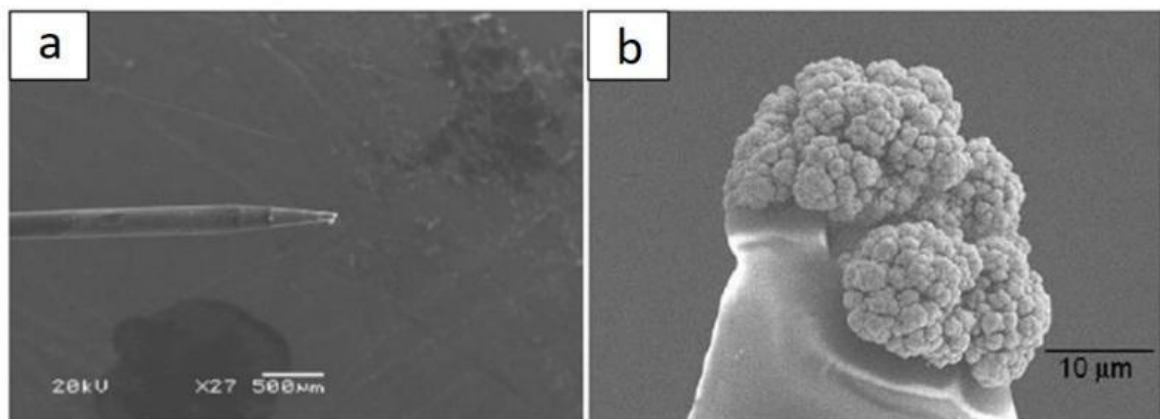
Sendo a diferença de potencial medida, representada por  $V$ , segundo a lei de Ohm, podemos escrever como ela se relaciona com a resistividade  $\rho$ , a densidade de corrente  $i$  e a distância  $h$  até a fonte de corrente (representada na Figura 5), por meio da Equação 1:

$$V = (i \cdot \rho) / (2 \cdot \pi \cdot h) \quad (1)$$

Assim podemos converter as medidas de potencial feitas pelo eletrodo, em cada ponto percorrido, para uma densidade de corrente. Sendo a resistividade da solução facilmente medida com um condutivímetro, e a altura do eletrodo uma constante conhecida.

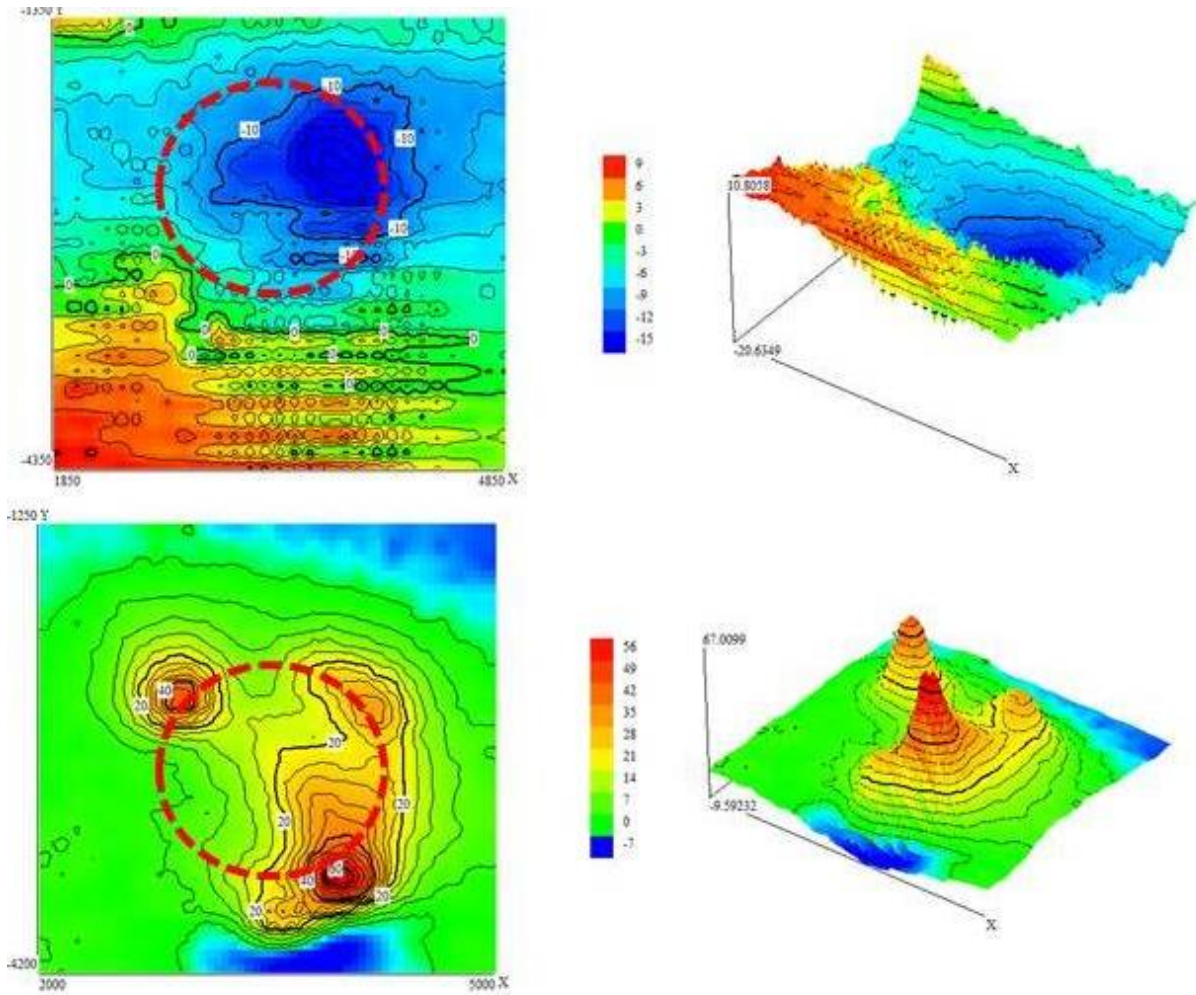


A resolução das medidas realizadas com a técnica de SVET estão relacionadas ao diâmetro da ponta do microeletrodo utilizado, que pode variar entre 1 a 10  $\mu\text{m}$ . Ele é composto por uma liga de platina e irídio, e antes dos ensaios, sua ponta deve ser platinizada, para que se possa haver aumento da área ativa do eletrodo [67, 68]. Na Figura 6 pode-se observar à esquerda (a) uma imagem em microscopia eletrônica de varredura de um eletrodo de platina-irídio, e à direita (b) uma imagem de maior aumento do mesmo eletrodo, mostrando a camada de platina que é depositada na sua ponta.



**Figura 6:** Imagem em MEV de microeletrodo de platina-irídio platinizado, utilizado em SVET. Em (a) o eletrodo em (b) com maior aumento, mostrando a deposição de platina [69].

Como resultado da análise, o *software* ASET gera um arquivo e utilizando o programa *Quik Grid* é gerado um mapa de densidade de corrente, que pode ser visualizado tanto na forma plana quanto em três dimensões, um exemplo do mapa obtido é mostrado na Figura 8. Nos mapas de SVET, quanto mais vermelha for a região, mais positivas são as correntes, enquanto que quando a região for mais azulada, temos correntes mais negativas. No mapa em três dimensões, os eixos x e y representam a área do *grid* onde o eletrodo percorreu a amostra, e o eixo z representa a densidade de corrente.



**Figura 7:** Exemplo de mapa de densidade de corrente obtido através do programa *Quik Grid* com os dados extraídos de uma análise de SVET pelo *software* ASET.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 MATERIAIS UTILIZADOS

#### 4.1.1 AMOSTRAS METÁLICAS

Foram utilizadas dois tipos de aços: SAE 1045 e SAE 1006, cujas composições químicas nominais encontram-se na Tabela 1.

Amostras	Concentração (%)			
	Manganês	Carbono	Enxofre	Fósforo
SAE 1045	0,60-0,90	0,42-0,50	0,05 (máx)	0,04 (máx)
SAE 1006	0,25-0,4	0,08 (máx)	0,05 (máx)	0,04 (máx)

**Tabela 1:** Composição química das amostras metálicas [70].

#### 4.1.1.1 AÇO SAE 1045

O aço SAE 1045 é um aço comum, de média resistência, usado em componentes estruturais e de máquinas, eixos e engrenagens comuns [70]. Estas amostras metálicas foram adquiridas como barras cilíndricas de 5 mm de diâmetro. No trabalho, este material foi utilizado como simulador de uma matriz metálica a qual foi adicionado uma inclusão sintética de sulfeto de manganês.

#### 4.1.1.2 AÇO SAE 1006

É um aço com baixa concentração de carbono, possui baixa resistência mecânica, mas esta é compensada por sua excelente ductilidade e soldabilidade [70]. Estas amostras metálicas estavam disponíveis no laboratório na forma de chapas finas. Este material foi utilizado simulando uma matriz metálica de ferro, por conter menor concentração dos demais elementos, tendo características semelhantes ao ferro puro.

#### 4.1.2 SULFETO DE MANGANÊS

Este reagente foi adquirido junto à Sigma-Aldrich, apresentando-se na forma de um pó verde escuro de granulometria de aproximadamente 100 mesh e 99,9% de pureza. Este material foi prensado, sendo utilizado de maneira a simular a inclusão de sulfeto de manganês em aços e também em pastilhas puras para análises de potencial de corrosão.

#### 4.1.3 INIBIDORES DE CORROSÃO

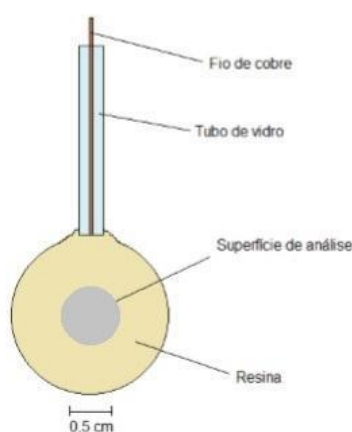
As três substâncias inibidoras utilizadas foram do tipo amina: dietanolamina (DEA), a trietanolamina (TEA), e a trietanolamina (TEPA) cujas estruturas estão na Figura 4. Inicialmente, nos ensaios com adição de TEPA, foram utilizadas quantidade de 0,01 a 1 % (volume/volume) do inibidor para encontrar a quantidade ideal para que ocorresse a inversão de polarização. Para as demais aminas foi utilizado somente a quantidade de 1% do inibidor em relação à solução, sendo essa considerada a melhor condição nos ensaios realizados previamente com TEPA.

## 4.2 METODOLOGIA

### 4.2.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram produzidas de formas diferentes conforme o tipo de análise a ser feita.

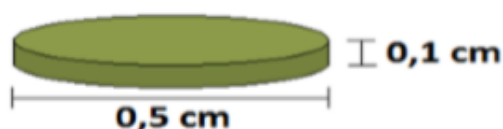
As amostras metálicas para ensaios de voltametria cíclica e potencial de circuito aberto foram preparadas, inicialmente, fazendo-se os cortes necessários. No aço SAE 1045 utilizando-se uma cortadeira *Buhler*, com disco diamantado e com lubrificação constante para minimizar aquecimento, e no aço SAE 1006, utilizando-se serra de ourives. Após, foram conectadas a um fio de cobre com cola prata na face oposta à da análise e subsequentemente foram embutidas em resina, sendo o fio de cobre isolado com tubo de vidro. A Figura 8 mostra uma representação esquemática deste tipo de amostra.



**Figura 8:** Representação esquemática das amostras metálicas para OCP e VC.

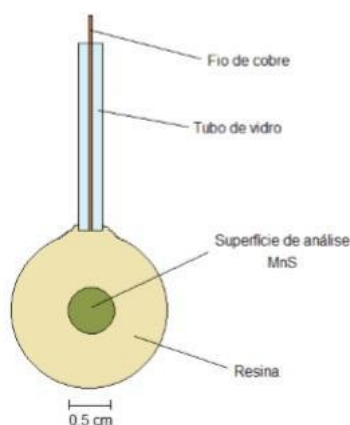
Para exposição da face que será analisada, a resina foi lixada, e seguiu-se lixando as amostras metálicas em lixas de 400, 800, 1200, 2400 e 4000 *mesh*, nesta ordem, e posteriormente polindo-as com pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ , até obter superfícies especulares.

As amostras de MnS para ensaios de OCP, imersão e voltametria cíclica foram preparadas segundo a técnica já utilizada em nosso grupo de pesquisa [9], que consiste no pastilhamento deste material. Para isso, o pó de sulfeto de manganês comercial foi prensado em prensa hidráulica (*EKA – PHB40220 – 40 ton*), com pressão de 600 MPa, em uma matriz pequena desenhada pelo grupo Eletrocorr, desta maneira, foram geradas as pastilhas, com altura de 1 mm e diâmetro de 5 mm, que esta esquematicamente representada na Figura 9.



**Figura 9:** Representação esquemática da pastilha de sulfeto de manganês.

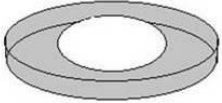
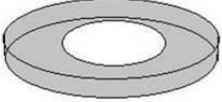

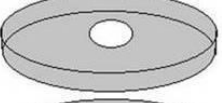
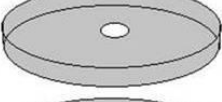
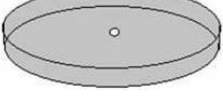
Quando utilizadas em ensaios de potencial de circuito aberto, as pastilhas foram preparadas fazendo-se o contato com fio de cobre e cola prata em uma das faces. Após, esta pastilha foi embutida em resina, e na face alvo do ensaio a resina foi lixada para exposição da amostra, seguiu-se lixando a pastilha, agora exposta, em lixas de 400, 800, 1200, 2400 e 4000 *mesh*, nesta ordem. A lubrificação durante o processo de preparação das amostras foi feita com álcool isopropílico, evitando-se o contato do MnS com água, para não haver a dissolução desse material. O fio de cobre foi também isolado utilizando-se um tubo de vidro. Uma representação esquemática deste tipo de amostra está representada na Figura 10.



**Figura 10:** Amostras de sulfeto de manganês para voltametria cíclica.

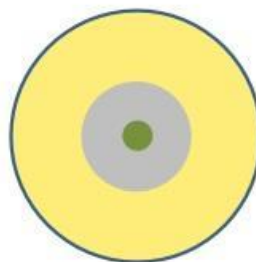
Para a análise por SVET dos pares galvânicos, foram confeccionadas amostras especiais que simulam aços com inclusões. Para isso, foi feito um orifício no comprimento do aço SAE 1045 que se apresentava em forma de barra cilíndrica, utilizando uma broca de diâmetro adequado. Após, o aço foi “fatiado” em cortadeira *Buhler*, com disco de diamante e com lubrificação constante, obtendo-se discos de matriz metálica com 1mm de altura e 5mm de diâmetro. Sendo então lixada em lixas de 400, 800, 1200, 2400 e 4000 *mesh*, nesta ordem, e posteriormente polindo-as com pasta de diamante de 1  $\mu\text{m}$ , até que se obtivessem superfícies especulares.

Estas amostras foram produzidas com brocas de tamanho diferentes, simulando diferentes diâmetros de inclusões (entre 0,5 e 3 mm). Na Figura 11 estão representados, esquematicamente, os diferentes diâmetros de orifícios feitos nos discos metálicos, assim como a relação área do aço: área da inclusão.

	Amostra	Broca	$A_{\text{Aço}}/A_{\text{MnS}}$
	T5	3,0mm	02:1
	T4	2,5mm	03:1
	T3	2,0mm	05:1
	T2	1,5mm	10:1
	T1	1,0mm	18:1
	T0	0,5mm	120:1

**Figura 11:** Representação esquemática dos discos de amostras metálicas para simulação de inclusão, relacionando com o tamanho de broca utilizado para preparar os diferentes tamanhos de orifícios e relação  $\text{Área}_{\text{aço}}/\text{Área}_{\text{MnS}}$  resultante.

O disco metálico era posto na matriz, já mencionada, e acrescentava-se o pó de sulfeto de manganês comercial, levando o conjunto a prensa hidráulica (*EKA – PHB40220 – 40 ton*), com a pressão de 600 MPa, o pó era inserido e compactado no orifício. Após, esse conjunto era embutido em resina, deixando apenas uma das faces expostas para análise por SVET. Uma representação esquemática deste tipo de amostra está representada na Figura 12.



**Figura 12:** Amostras de aço com inclusão sintética de MnS para análise em SVET.

Inicialmente, o MnS em pó que era utilizado para se compactar no orifício era misturado com 1% de grafite para facilitar a manipulação do material, pois a adição de grafite diminui a porosidade da pastilha, assim como também melhora seu caráter condutor, auxiliando no contato elétrico da amostra. No entanto, essa prática foi interrompida pois traz alteração nos resultados que serão posteriormente discutidos.

#### 4.2.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

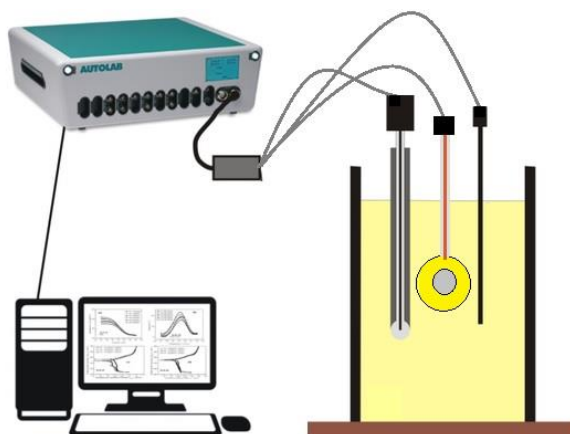
No aço SAE 1006, simulando uma matriz metálica mais próxima do ferro puro, foram realizados ensaios de voltametria cíclica, utilizando uma solução aquosa 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sem a presença de inibidor e com 1% TEPA. Também foram feitos ensaios de potencial de circuito aberto neste aço, utilizando solução 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sem a presença de inibidor e com acréscimo de TEPA variando de 0,01 a 1% para encontrar a quantidade ideal para que ocorresse a inversão de polarização. Determinando-se, após, a quantidade de 1% de inibidor em solução, como ideal, fez-se ensaio de OCP com essa quantidade em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para DEA e TEA, neste aço. Os ensaios de potencial de circuito aberto também foram feitos com solução 0,1 M de NaCl sem a presença de inibidor e com acréscimo de TEPA variando de 0,1 a 1%.

Na pastilha de sulfeto de manganês simulando uma inclusão pura, foram feitos ensaios de voltametria cíclica, utilizando uma solução 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sem a presença de inibidor e com 1% TEPA. Também foram feitos ensaios de potencial de circuito aberto neste aço, utilizando solução 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sem a presença de inibidor e com acréscimo de TEPA variando de 0,01 a 1 %, assim como no aço SAE 1006, para encontrar a quantidade ideal para que ocorresse a inversão de polarização. Determinando-se, após, o 1% como quantidade ideal de inibidor, fez-se ensaio de OCP com essa quantidade em solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> para DEA e TEA, na pastilha. Os ensaios de potencial de circuito aberto também foram feitos com solução 0,1 M de NaCl sem a presença de inibidor e com acréscimo de TEPA variando de 0,1 a 1%.

Os ensaios de voltametria cíclica e OCP foram realizados em duplicata, sendo os de OCP, realizados em todas as amostras por 25.000, e a voltametria com  $\partial E/\partial t = \pm 1\text{mV/s}$ . Como referência, foi utilizado um eletrodo de mercúrio/sulfato mercurioso, que está deslocado 0,64 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (da sigla em inglês SHE) e contra eletrodo de platina. Os experimentos foram sempre realizados sob a temperatura de 25 °C. Os dados foram adquiridos por intermédio de um potenciostato Autolab PGSTAT 100. A



montagem experimental dos ensaios de OCP e VC são esquematicamente representados na Figura 13.



**Figura 13:** Representação esquemática da montagem experimental utilizada para análises de OCP e VC.

Os ensaios de SVET nas amostras que simulam os seis tamanhos de inclusões, como mostrado na Figura 10, foram feitos em duas soluções: 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 0,1 M de  $\text{NaCl}$ . Como esta técnica detecta pequenas variações de potencial, a solução utilizada deve ser de baixa concentração, objetivando uma baixa resistividade. Apesar das análises feitas indicarem que o uso de 1% TEPA, como será mostrado mais adiante, fosse ideal para observar a inversão de polarização, não é possível utilizar esse tipo de solução nesta análise. Assim, determinou-se como padrão para as medidas de SVET, realizadas nesse trabalho, que as análises nos dois meios, com a presença de inibidor seria com a adição de 0,1% TEPA em solução.

O equipamento utilizado foi produzido pela Applicable Electronics Inc. (EUA) controlado pelo *software* ASET, desenvolvido pela Sciences Wares Inc., localizado no laboratório Eletrocorr da UFRGS, referência nacional neste tipo de técnica. Todos os ensaios foram realizados sob temperatura controlada de 25 °C. O passo utilizado (distância de um ponto de vibração até outro) foi mantido aproximadamente constante, em torno de 25  $\mu\text{m}$ . A altura do eletrodo foi de 50  $\mu\text{m}$ .

#### 4.2.3 ENSAIO DE IMERSÃO

Na pastilha de sulfeto de manganês simulando uma inclusão pura, foram realizados ensaios de imersão em solução 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sem a presença de inibidor, e outras três com acréscimo de 1% TEPA, MEA e DEA. Realizando-se imagens de microscópio ótico e MEV antes e após a imersão.

## **5 RESULTADOS E DISCUSSÕES**

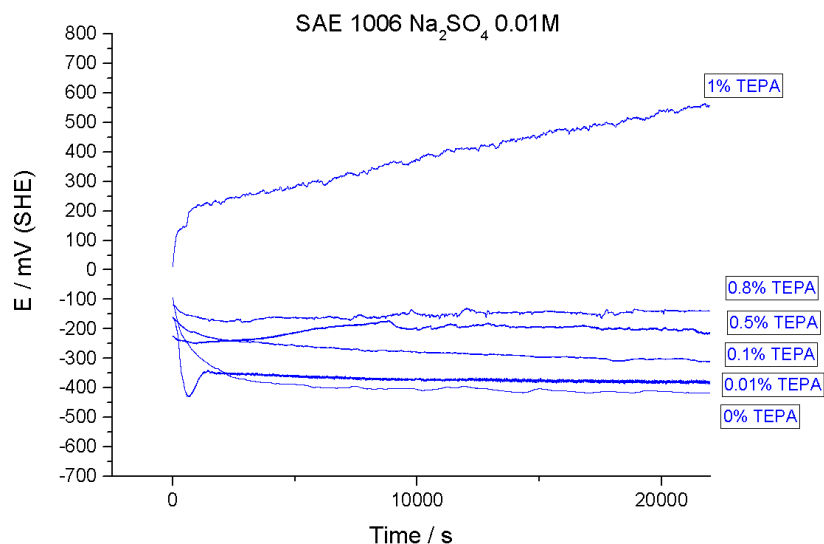
### **5.1 POTENCIAL DE CIRCUITO ABERTO**

Este ensaio, quando realizado com amostra de aço, pretende comprovar e obter maior compreensão do caráter inibidor da TEPA, assim como entender os fenômenos de inibição de corrosão que ocorrem ao acrescentar diferentes concentrações desta. Já no MnS, pretende-se obter informações para a compreensão dos fenômenos de corrosão relacionados às inclusões de sulfeto de manganês. Como já foi dito, o uso da pastilha de sulfeto de manganês simula o efeito do eletrólito unicamente sobre a inclusão.

O fenômeno de inversão de polarização do par galvânico Fe/MnS é verificado por meio desta análise, pois este ocorrerá quando o potencial de corrosão da inclusão tornar-se menor que o do ferro.

#### **5.1.1 SAE 1006 EM $\text{Na}_2\text{SO}_4$ COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TEPA**

A Figura 14, a seguir, apresenta um gráfico com as curvas do ensaio de potencial de circuito aberto do SAE 1006 em solução 0,01 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  contendo diferentes concentrações de TEPA. Observa-se que o potencial se estabiliza rapidamente para as menores concentrações de inibidor, já com o incremento de 1% TEPA em solução, para este tempo de análise, o potencial ainda não havia estabilizado. É nítida a elevação do potencial conforme o aumento da porcentagem de TEPA em solução.



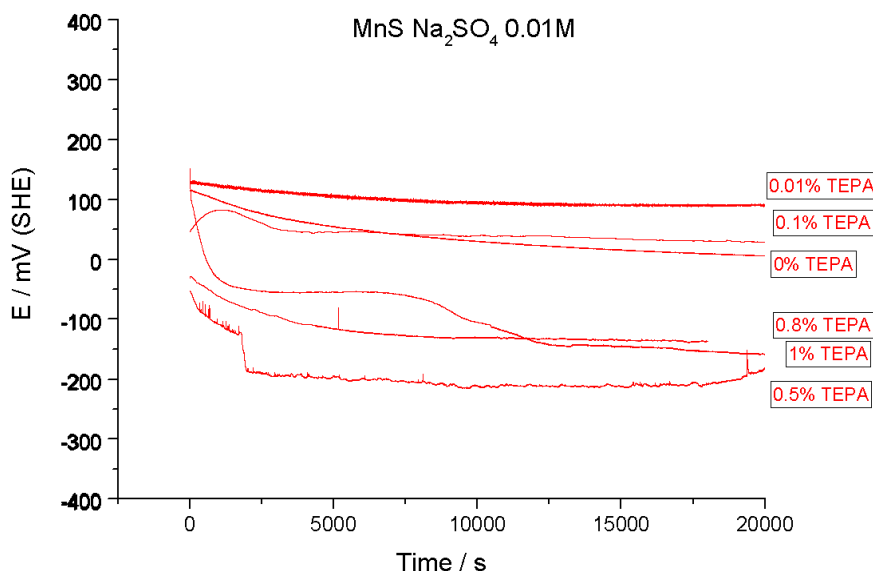
**Figura 14:** Curvas de potencial de circuito aberto para o SAE 1006 em solução de 0,01 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com a presença de diferentes concentrações de TEPA.

Fazendo uma comparação das curvas sem a presença de inibidor, e com 1% deste, aos 20.000s, pode-se observar que a primeira apresenta um valor de potencial de aproximadamente -400 mV (SHE), e a segunda de aproximadamente 550 mV (SHE).

Portanto, o acréscimo desta quantidade de TEPA ocasiona um aumento de quase 1 V no potencial de corrosão. O que comprova a ação dessa substância como inibidor anódico de corrosão neste aço, pois sua adição provoca um deslocando do potencial de corrosão para valores maiores, dificultando que este tipo de reação ocorra.

#### 5.1.2 MnS EM $\text{Na}_2\text{SO}_4$ COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TEPA

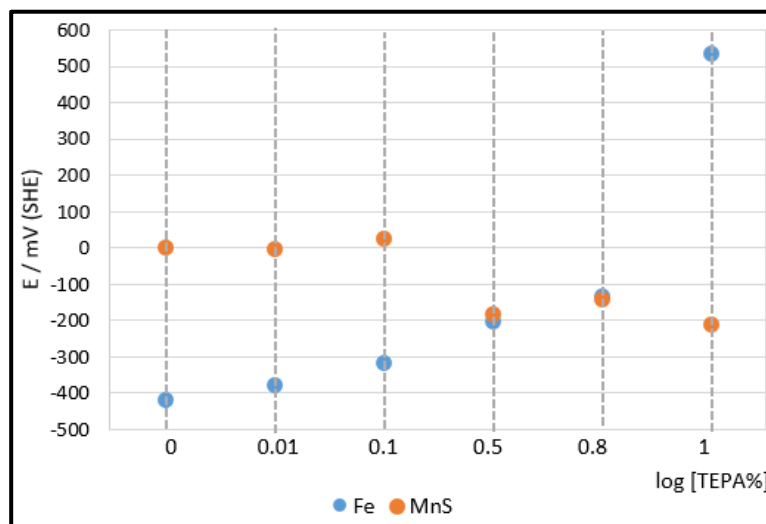
A Figura 15, a seguir, mostra um gráfico com as curvas do ensaio de potencial de circuito aberto das amostras de sulfeto de manganês em solução de 0,01 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com diferentes concentrações de TEPA. Observa-se que as curvas têm comportamento semelhante, onde o potencial diminui no decorrer do tempo, estabilizando-se depois de aproximadamente 3 horas. Embora esse comportamento não seja linear, percebe-se a diminuição do potencial com quantidades maiores de TEPA em solução.



**Figura 15:** Curvas de potencial de circuito aberto para a pastilha de MnS em solução de 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> com a presença de diferentes concentrações de TEPA.

Fazendo uma comparação das curvas sem a presença de inibidor, e com 1% deste, aos 15.000s, pode-se observar que a primeira apresenta um valor de potencial de aproximadamente 25 mV (SHE), e a segunda de aproximadamente -150 mV (SHE). Portanto, o acréscimo desta quantidade de TEPA ocasiona uma diminuição de quase 200 mV no potencial de corrosão. O que indica que essa substância pode promover o ataque no MnS, pois, uma reação que podemos supor que ocorre, na sua presença, é a promoção da oxidação do sulfeto à enxofre, deslocando o potencial de corrosão para valores menores.

Somando-se a estes dados os obtidos no item 5.2.1, foi possível construir o gráfico da Figura 16, a seguir. Onde fica evidente a inversão de polarização que ocorre com o acréscimo de TEPA em solução. O potencial de corrosão do sulfeto diminui enquanto o do aço aumenta, sendo que a inversão da polarização inicia a partir da adição de 0,5% TEPA e em 1% TEPA pode-se observar que o fenômeno é mais significativo.

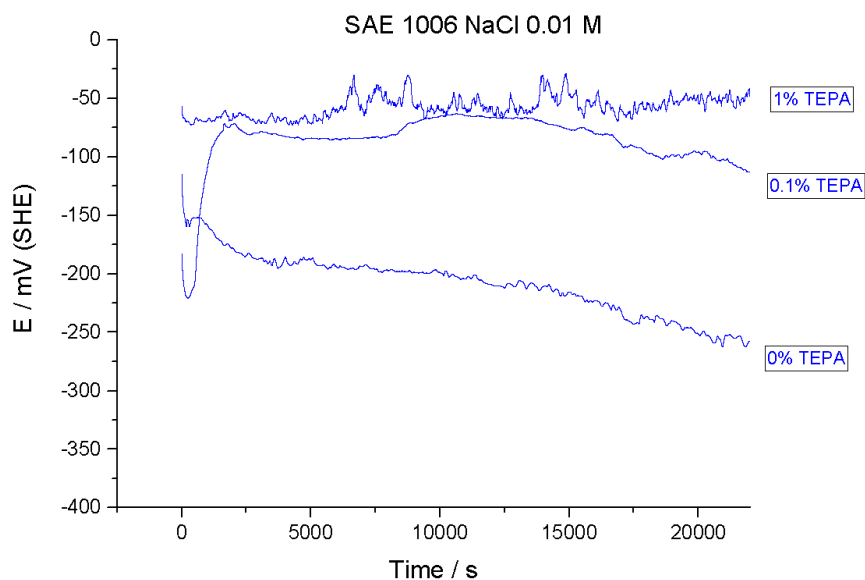


**Figura 16:** Potencial de corrosão das amostras de Ferro (azul) e de MnS (laranja) com a adição de diferentes concentrações de TEPA em 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### 5.1.3 SAE 1006 E MnS EM NaCl COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TEPA

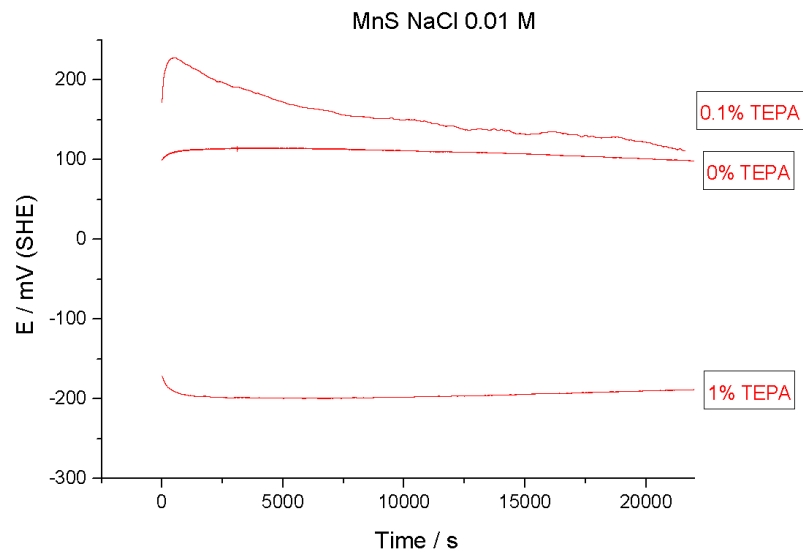
Neste ensaio, pretende-se comprovar a inversão de polarização utilizando NaCl como eletrólito, que se apresenta como um meio mais agressivo que o sulfato, intensificando ou promovendo mais facilmente as reações.

A Figura 17, a seguir, mostra um gráfico com as curvas do ensaio de potencial de circuito aberto das amostras de SAE 1006 em solução de 0,01 M de NaCl com diferentes concentrações de TEPA. Neste caso também é nítida a elevação do potencial conforme o aumento da porcentagem de inibidor em solução, no entanto, com o acréscimo de 1% de TEPA, o potencial de corrosão é elevado para cerca de -50 mV (SHE), enquanto que, em sulfato, chega a alcançar 550 mV (SHE), deixando clara a maior agressividade deste meio para o aço. Apesar desta característica, fazendo uma comparação das curvas sem a presença de inibidor, e com 1% deste, aos 20.000s, pode-se observar que o acréscimo desta quantidade de TEPA ocasiona um aumento de aproximadamente 300 mV no potencial de corrosão.



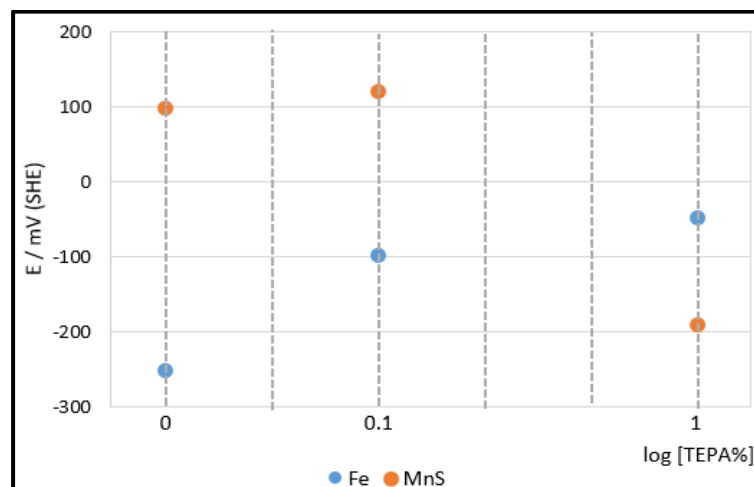
**Figura 17:** Curvas de potencial de circuito aberto para o SAE 1006 em solução de 0,01 M NaCl com a presença de diferentes concentrações de TEPA.

A Figura 18, a seguir, mostra um gráfico com as curvas do ensaio de potencial de circuito aberto das amostras de MnS em solução de 0,01 M de NaCl com diferentes concentrações de TEPA. Neste caso, o acréscimo de 0,1% TEPA apresenta um aumento momentâneo de potencial em relação à solução sem a presença do inibidor, no entanto, a curva decai com o tempo, e até o final da medida não parece alcançar a estabilidade. Já, para o acréscimo de 1% do inibidor em solução, a diminuição do potencial fica clara, e em 20.000 segundos chega a, aproximadamente, 300 mV.



**Figura 18:** Curvas de potencial de circuito aberto para o MnS em solução de 0,01 M NaCl com a presença de diferentes concentrações de TEPA.

Utilizando os dados obtidos para os ensaios com o SAE 1006 e para o MnS em NaCl, com as diferentes concentrações de TEPA foi possível construir o gráfico da Figura 19, a seguir. Onde fica evidente a inversão de polarização, que também ocorre neste meio, com o acréscimo de TEPA em solução. O potencial de corrosão do sulfeto diminui, enquanto o do aço aumenta.

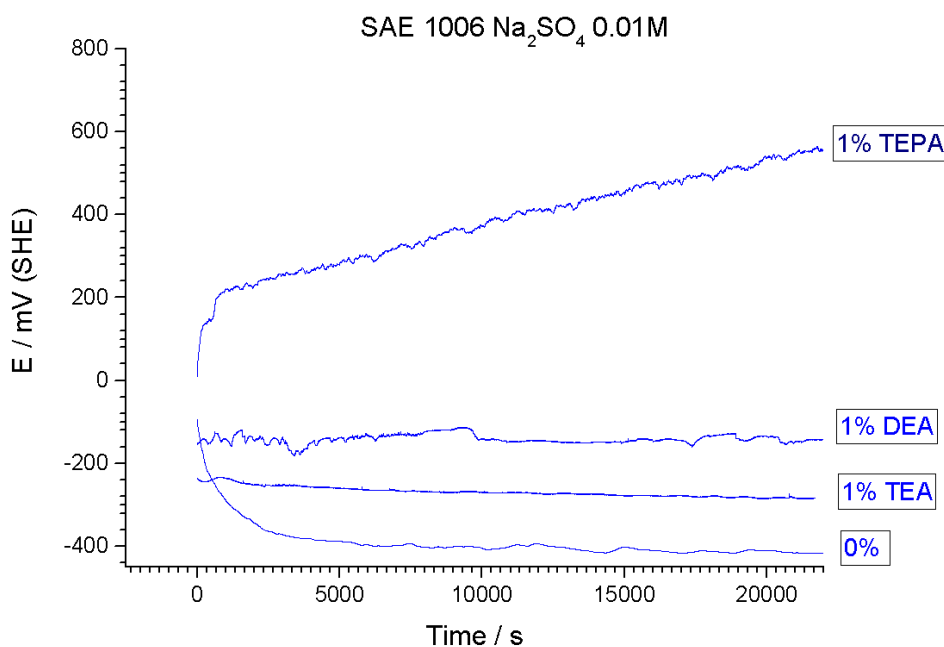


**Figura 19:** Potencial de corrosão das amostras de Ferro (azul) e de MnS (laranja) com a adição de diferentes concentrações de TEPA em 0,01 M NaCl.

#### 5.1.4 SAE 1006 E MnS EM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> COM ADIÇÃO DE DIFERENTES INIBIDORES

Neste ensaio, pretende-se elucidar a ação de três diferentes aminas utilizadas como inibidores de corrosão. Assim como auxiliar no entendimento do mecanismo da reação destas aminas com o MnS, já que as suas estruturas são diferentes, como mostrado anteriormente na Figura 4..

A Figura 20, a seguir, mostra um gráfico com as curvas do ensaio de potencial de circuito aberto das amostras de SAE 1006 em solução de 0,01 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e com adição de 1% dos três inibidores analisados. Pode-se observar o caráter inibidor de corrosão das três aminas, uma vez que, nas três curvas, houve aumento do potencial de corrosão do aço em relação a curva do eletrólito sem inibidor (0%). Pode-se inferir, também, que, para o SAE 1006, no meio analisado, apresentou maior eficiência de inibição a TEPA, a DEA e a TEA, respectivamente.

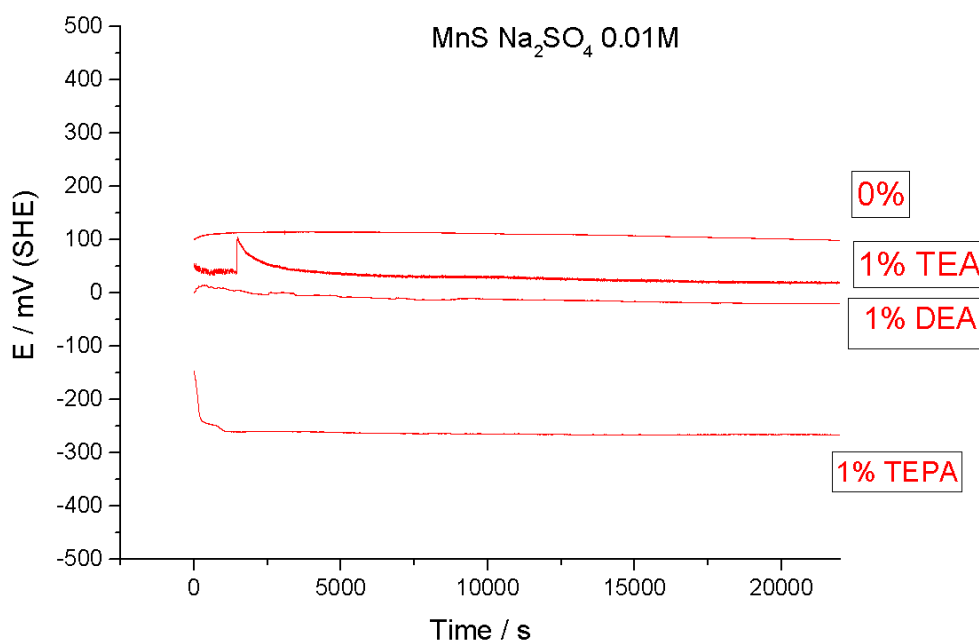


**Figura 20:** Curvas de potencial de circuito aberto para o SAE 1006 em solução de 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e com a adição de 1% dos três inibidores analisados.

A Figura 21, a seguir, mostra um gráfico com as curvas do ensaio de potencial de circuito aberto das amostras de MnS em solução de 0,01 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e com adição de 1% dos três inibidores analisados. Pode-se observar um caráter inverso do apresentado para o aço SAE 1006, uma vez que, nas três curvas, houve diminuição do potencial de corrosão do aço



em relação a curva do eletrólito sem inibidor (0%). Pode-se concluir que a adição desta quantidade dos três tipos de aminas promove o ataque, ao invés da proteção, no meio analisado, sendo a adição de TEPA mais prejudicial para a inclusão simulada de MnS.



**Figura 21:** Curvas de potencial de circuito aberto para a pastilha de MnS em solução de 0,01 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e com a adição de 1% dos três inibidores analisados.

Sabe-se que a atuação das aminas como inibidores de corrosão é dada pelo mecanismo de adsorção, e que seu caráter inibidor aumenta com o impedimento espacial que sua estrutura proporciona ao ligar-se na superfície do metal [43-45]. Pode-se observar este comportamento por meio das análises feitas, já que, na amostra de SAE 1006 a TEPA teve um caráter inibidor muito mais acentuado que as demais aminas. Sendo a sua estrutura linear é possível que se ligue mais facilmente e com maior intensidade à superfície metálica, além de conferir maior impedimento, pelo seu maior tamanho, impedindo que outras moléculas cheguem facilmente à superfície. A diferença apresentada entre a DEA e TEA não foi muito significativa, mas podemos atribuir o melhor desempenho como inibidor no ensaio com aço à DEA pela sua estrutura linear, que facilita a adsorção na superfície do metal. Ao analisarmos a quantidade de mols de cada amina presente em solução, supondo 100mL de solução, temos 5,3 mmol de TEPA, 7,6 mmol de DEA e 10,4 mmol de TEA. Ou seja, apesar da maior quantidade de moléculas de TEA e DEA presente em solução, quando comparada com a TEPA, esta ainda

se mostra mais eficiente. O que nos leva a supor, mais uma vez, a maior facilidade dessa estrutura em se aderir à superfície.

Quanto ao ataque das aminas ao MnS, não se tem conhecimento de um mecanismo específico de atuação, no entanto pode-se fazer um paralelo de estudo com a reação que motivou o estudo das aminas nesse trabalho, e sua relação com o enxofre, o processo de adoçamento de gás. Neste processo, a remoção do H<sub>2</sub>S com alta pressão de CO<sub>2</sub> é descrita segundo equações químicas genéricas, como a Equação 2 e 3:

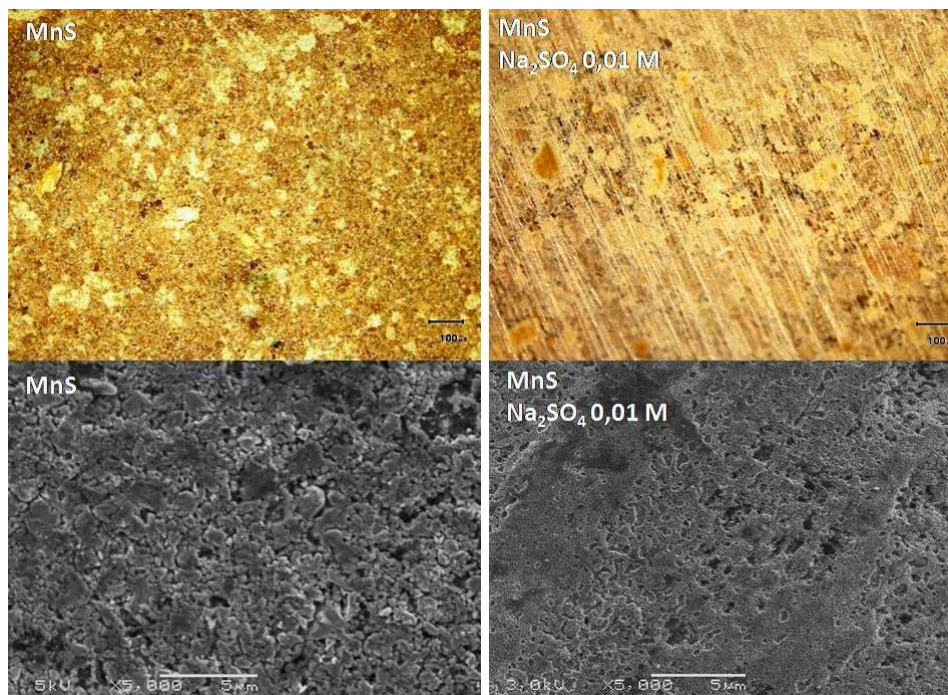


Na Equação (2) o H<sub>2</sub>S reage quase instantaneamente com as aminas por transferência de prótons. Na Equação (3), o CO<sub>2</sub> reage com as aminas primárias e secundárias formando carbamatos primário e aminas secundárias para formar carbamatos insolúveis [71].

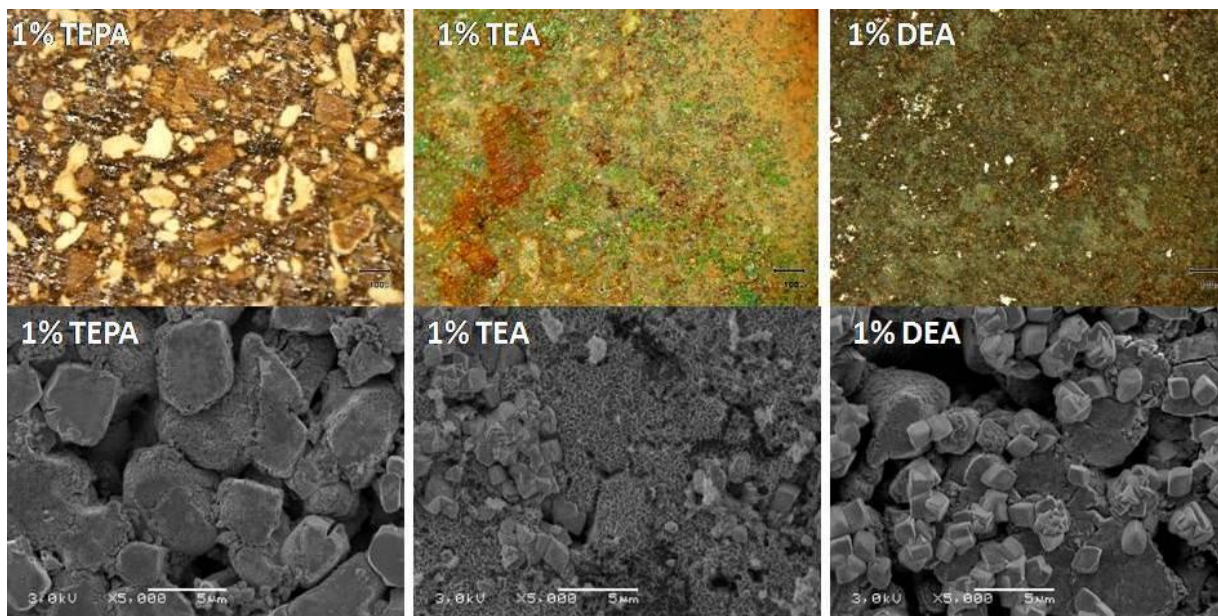
Tendo em vista esse processo, e a estrutura das aminas utilizadas neste trabalho, pode-se observar que a TEPA possui três hidrogênios provenientes de amina secundária em sua estrutura. Enquanto a DEA e a TEA, como etanolaminas, tem OH presente em suas extremidades, e que a DEA ainda possui um hidrogênio proveniente de amina secundária. Analisando o comportamento dessas aminas frente ao MnS, pelo gráfico da Figura 19, pode-se supor que o hidrogênio proveniente de amina secundária seja parte importante do mecanismo de ataque dessas estruturas na superfície da pastilha. Tendo, a TEPA uma maior quantidade desses hidrogênios em sua estrutura, apresenta o menor potencial de corrosão do MnS dentre as três aminas. Já a DEA, sendo uma molécula menor, tem apenas um hidrogênio proveniente de amina secundária e leva o MnS a potenciais maiores que a TEPA. Enquanto a TEA é uma amina terciária, e seu potencial de corrosão é mais próximo ao do eletrólito sem acréscimo de inibidores. Sendo, então, plausível associar esses hidrogênios ao mecanismo pelo qual as aminas (primárias e secundárias) promovam o ataque e, portanto, diminuam o potencial de corrosão do MnS.

## 5.2 ENSAIOS DE IMERSÃO DO MnS

Os ensaios de imersão foram feitos durante vinte e quatro horas, nas amostras de MnS em pastilha previamente prensada, como descrito no item 4.2.1. Foram feitos quatro tipos de ensaios, em solução de 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  sem a presença de inibidores e os demais com adição de 1% de inibidor, dos tipos: TEPA, TEA e DEA. Após o ensaio, as amostras foram analisadas por imagens de microscópio ótico e microscópio eletrônico de varredura. Tendo suas imagens comparadas também com a pastilha de MnS antes de qualquer imersão. Objetivou-se, assim, verificar qual seria o efeito das diferentes aminas sobre o sulfeto de manganês, simulando uma inclusão. As Figuras 22 e 23 mostram a comparação da imersão da pastilha nos meios citados, com as respectivas imagens em MO e MEV.



**Figura 22:** Imagens de MO (acima) e MEV (abaixo) da pastilha antes de qualquer imersão, e da pastilha imersa por 24h em  $\text{Na}_2\text{SO}_4 0.01\text{M}$



**Figura 23:** Imagem de MO (acima) e MEV (abaixo) da pastilha em imersão, por 24h, em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.01M com adição de 1% dos diferentes tipos de inibidores.

Pode-se observar, na Figura 22, que a pastilha antes de qualquer imersão já apresenta uma porosidade considerável. Com a imersão em sulfato as mudanças não são muito significativas, no entanto, nota-se uma maior homogeneidade da superfície exposta ao analisarmos as imagens de microscópio ótico, que é comprovada no aumento alcançado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura, onde pode-se perceber uma diminuição do tamanho dos poros.

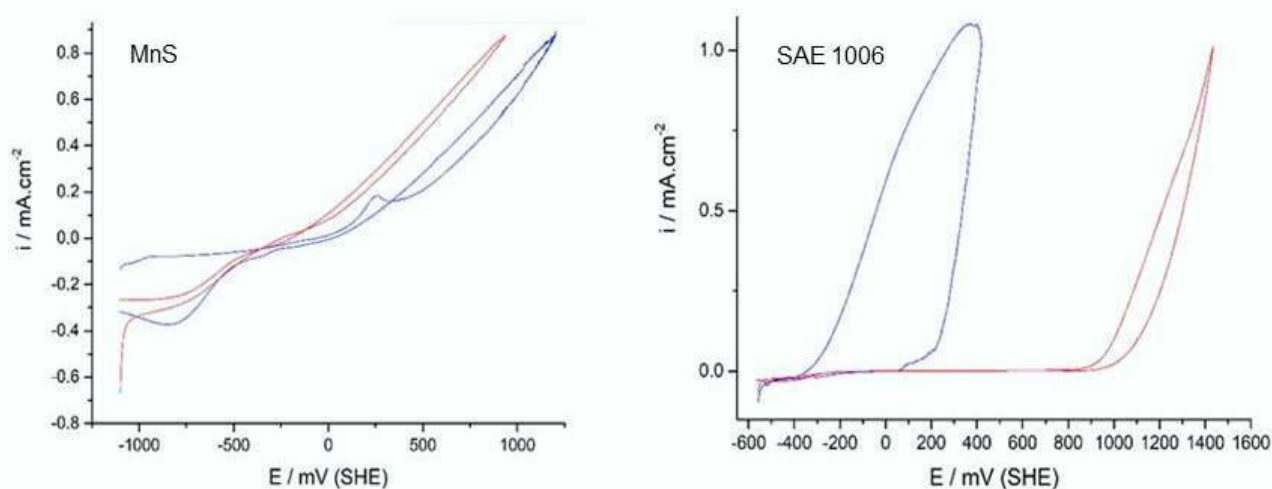
A Figura 23 mostra as pastilhas de MnS imersas em diferentes inibidores. Pode-se observar nas imagens de microscópio ótico a diferença de cores na superfície da pastilha nos três meios, as quais podemos relacionar à formação de diferentes produtos pela reação dos inibidores com o sulfeto de manganês. Nas imagens de microscopia eletrônica pode-se observar que esses produtos foram formados acima da superfície da pastilha (pela sua profundidade), além de, nos três casos, a morfologia dos produtos formados serem distintas. Também se pode observar um aumento considerável nos tamanhos de poros do MnS exposto aos diferentes inibidores, quando comparado à imersão sem a presença destes.

Há evidências de que a imersão nas soluções contendo inibidor acarrete em um ataque do sulfeto de manganês, com formação de produtos deste ataque na superfície, os quais

poderiam, futuramente, ser caracterizados para elucidação das reações que ocorrem e seus respectivos mecanismos.

### 5.3 VOLTAMETRIA CÍCLICA

As amostras de SAE 1006 e de pastilhas de MnS para esse ensaio foram preparadas conforme o item 4.2.1. A Figura 24 mostra um comparativo entre os gráficos com curvas de voltametria cíclica (CV) dos dois tipos de amostras.



**Figura 24:** Curvas de voltametria cíclica para sulfeto de manganês e SAE 1006 em solução de 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> sem TEPA (curva azul) e com 1 % de TEPA (curva vermelha) com velocidade de 1 mV/s.

Na Figura 24 pode-se observar que, para o MnS (a esquerda) as correntes são inicialmente negativas na varredura positiva ( $\partial E/\partial t = +1$  mV/s) até  $E \approx 200$  mV (SHE). A partir deste potencial, a corrente (anódica) aumenta intensamente. A curva retorna quase aos mesmos valores de corrente na varredura de sentido negativo ( $\partial E/\partial t = -1$  mV/s), observando-se um pico catódico iniciando em 200 mV (SHE). Quando o ensaio foi realizado com uma solução de 0,1 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> contendo 1% de TEPA, obtém-se a curva em vermelho, sendo comportamento geral da curva semelhante, porém apresentando um potencial de corrosão menor, sendo possível observar que a adição do inibidor faz com que ocorra um ataque no MnS. Observa-se claramente que há um aumento das correntes iniciais catódicas. No SAE

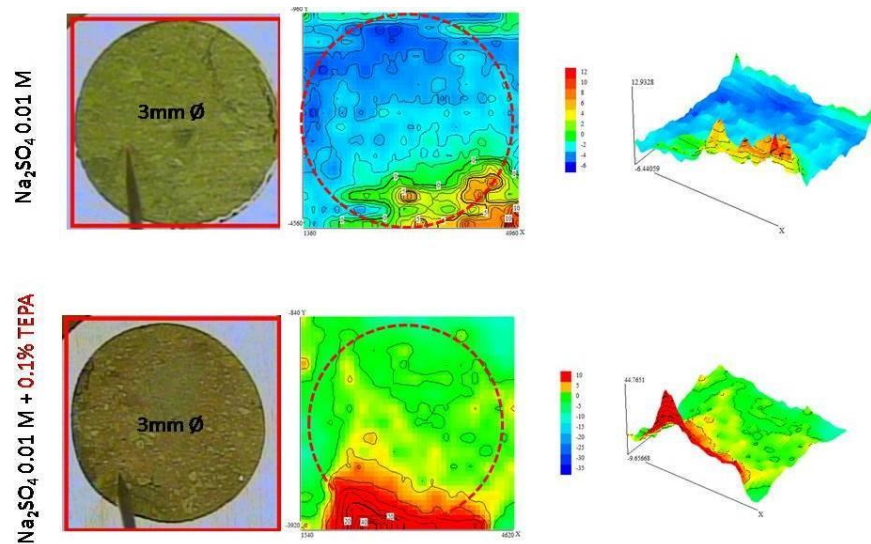
1006 (à direita), as curvas com e sem a presença de inibidores se invertem, evidenciando mais uma vez a inversão de polarização que ocorre.

#### 5.4 SVET NAS AMOSTRAS ESPECIAIS DE AÇOS COM INCLUSÕES SIMULADAS.

Tendo como objetivo analisar a influência da área da inclusão no ataque promovido com a adição de inibidores no meio, os ensaios foram feitos nas seis amostras especialmente produzidas para esta análise.

##### 5.4.1 EM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

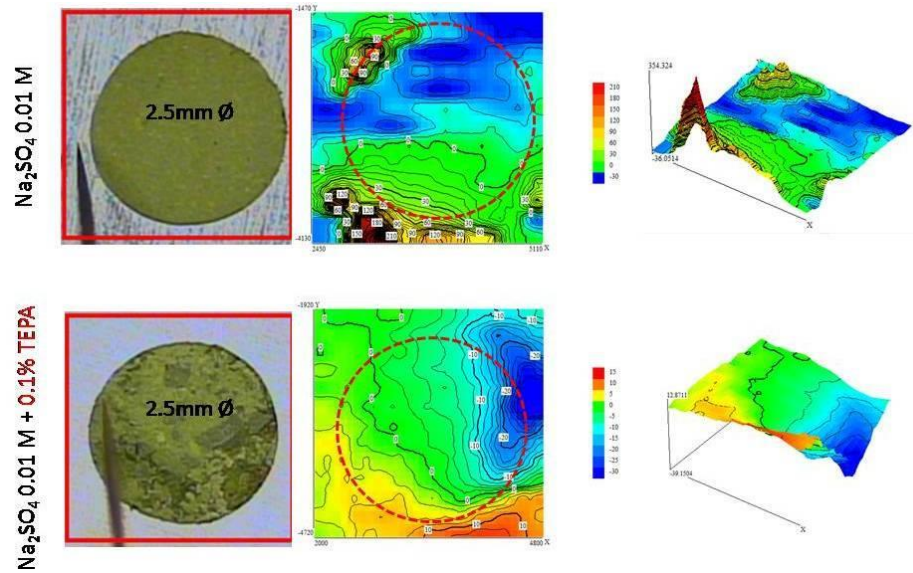
As análises foram feitas utilizando uma solução de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,01M sem e com a adição de 0,1% TEPA, a 25 °C. O tempo de análise varia de acordo com o *grid* que o eletrodo foi programado para percorrer em cada amostra. Na Figura 25, pode-se observar a análise da amostra T5, com diâmetro de inclusão de 3 mm. Na parte esquerda da figura vemos a imagem que o equipamento registra antes de iniciar a análise. Em vermelho está marcado o *grid* a ser percorrido pelo eletrodo, a análise inicia no canto superior esquerdo da amostra e termina no canto inferior direito, com o tempo de varredura completa sendo de 6 minutos. Como mostrado anteriormente na Figura 5, as linhas equipotenciais e de corrente se apresentam na forma de elipses, e podem acabar sendo capturadas mais lateralmente, dependendo da altura do eletrodo. Por isso, buscou-se iniciar os ensaios com uma considerável área de aço à esquerda do sulfeto, e finalizá-lo com uma boa margem de aço à direita.



**Figura 25:** Análise da amostra T5 com duração total de 6min, com imagem prévia à análise e Mapas de SVET em 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com e sem TEPA.

Pode-se observar que já acontecem correntes anódicas, ainda que baixas, na borda da inclusão. Provavelmente a corrosão que está acontecendo neste caso é uma corrosão por fresta, fenômeno comum nos experimentos de SVET. Este tipo de corrosão está frequentemente associado ao acúmulo de líquidos em pequenos orifícios, poros, cavidades, fissuras, fendas ou ainda entre materiais metálicos e não metálicos [72].

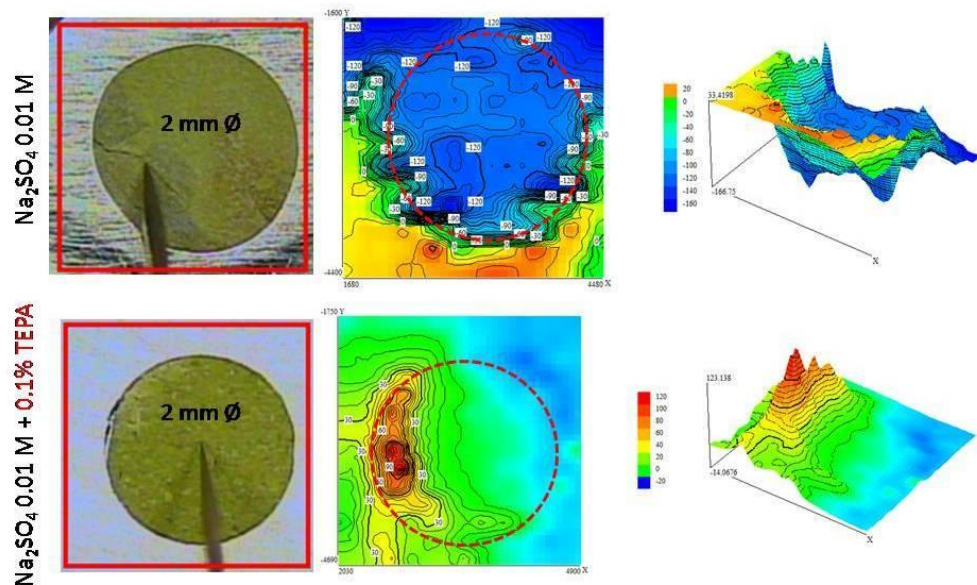
Na Figura 26, pode-se observar a análise da amostra T4, com diâmetro de inclusão de 2,5 mm e tempo de varredura completa sendo de 6 minutos.



**Figura 26:** Análise da amostra T4 com duração total de 6 min, com imagem prévia à análise e Mapas de SVET em 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com e sem TEPA.

Pode-se observar que sem a presença de inibidor acontecem correntes anódicas altas na região do aço, que são bem menos intensas com a adição de TEPA em solução. Já a região do sulfeto não parece ser muito afetada nesta amostra, apresentando correntes catódicas.

Na Figura 27, pode-se observar a análise da amostra T3, com diâmetro de inclusão de 2 mm e tempo de varredura completa sendo de 4 minutos.

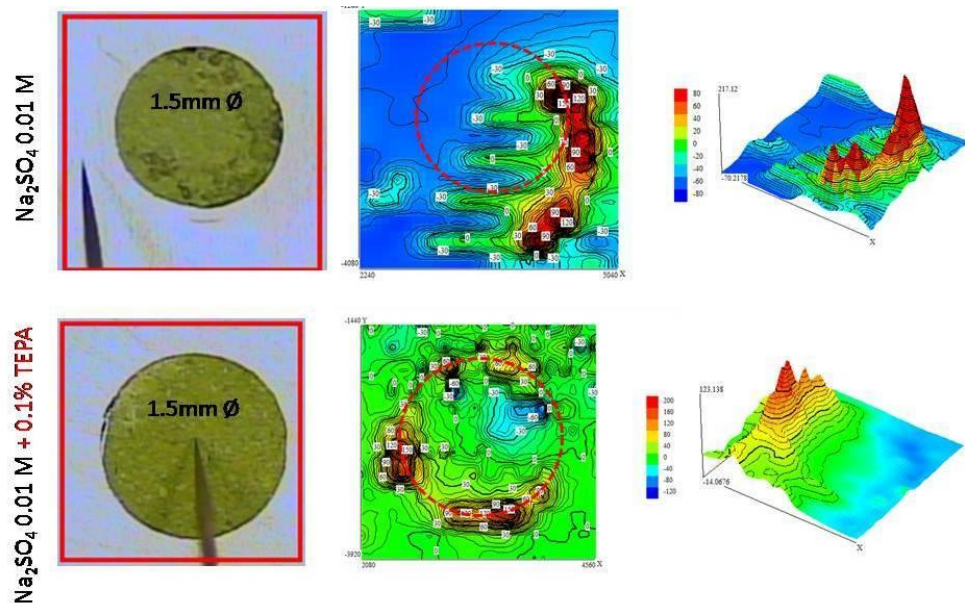


**Figura 27:** Análise da amostra T3 com duração total de 4min, com imagem prévia à análise e Mapas de SVET em 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com e sem TEPA.



Pode-se observar que sem a presença de inibidor acontecem correntes catódicas na região do MnS e correntes anódicas intensas na região abaixo, referente à corrosão no aço, perto da borda da inclusão. Com a adição de TEPA em solução, o aço passa a apresentar correntes catódicas e a inclusão fica com uma região de corrente anódica intensa, mostrando o ataque no MnS. Assim, pode-se observar a inversão de polarização nessa amostra.

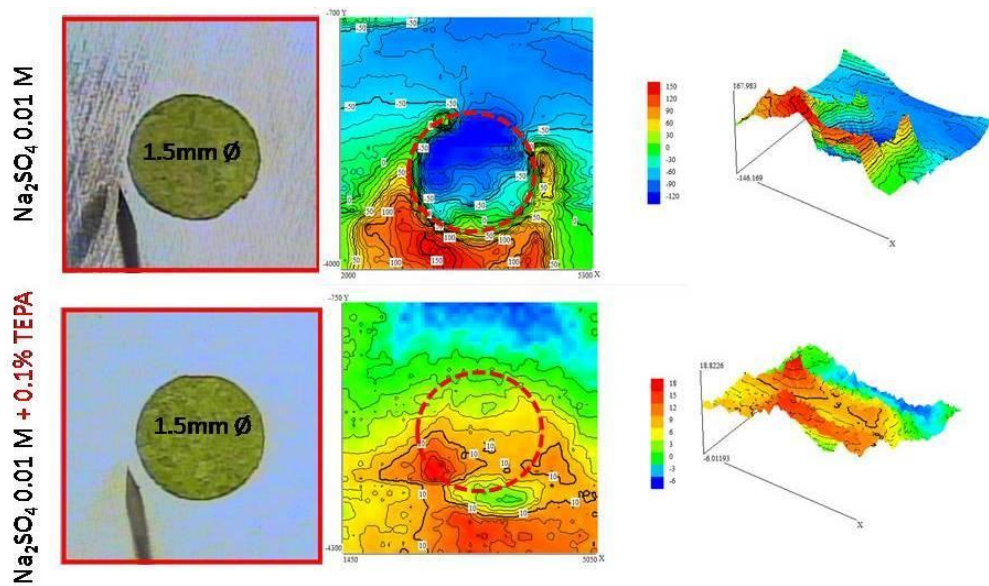
Na Figura 28, pode-se observar a análise da amostra T2, com diâmetro de inclusão de 1,5 mm e tempo de varredura completa sendo de 6 minutos.



**Figura 28:** Análise da amostra T2 com duração total de 6min, com imagem prévia à análise e Mapas de SVET em 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com e sem TEPA.

Pode-se observar que sem a presença de inibidor acontecem correntes catódicas na região do MnS e correntes anódicas intensas na região à direita, referente à corrosão no aço, perto da borda da inclusão. Com a adição de TEPA em solução, o aço passa a apresentar correntes catódicas e a inclusão fica com regiões de corrente anódica intensa nas bordas, mostrando o ataque no MnS. Pode-se observar, também a inversão de polarização nessa amostra. A corrente catódica intensa (em azul) na região da inclusão na análise com TEPA, foi observada em microscópio ótico após a análise e foi constatado tratar-se de uma grande massa de grafite. O grafite, como citado anteriormente no item 4.2.1, era adicionado ao MnS

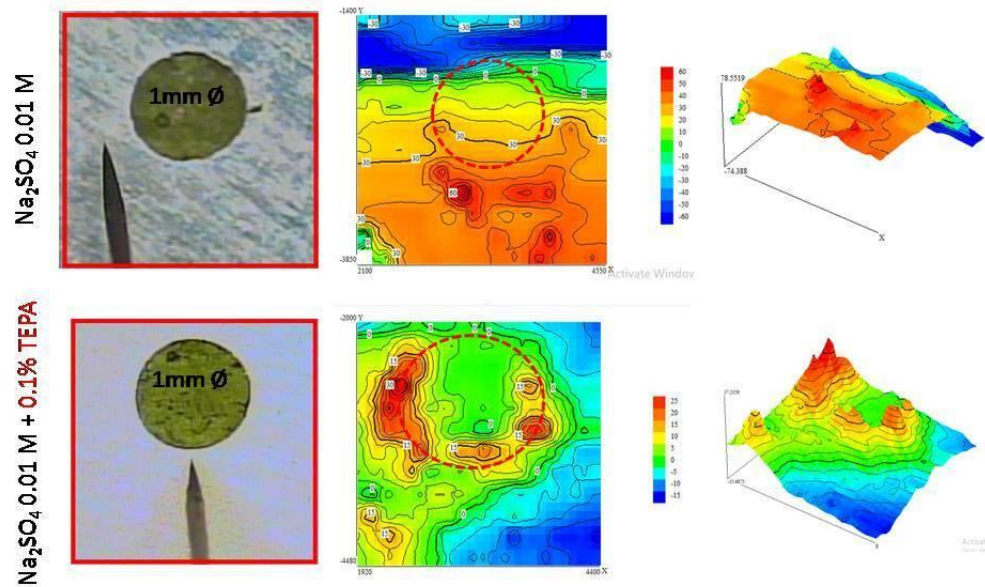
para melhorar a compactação deste na formação das inclusões simuladas, após essa análise foi repetida sem a presença de grafite, e seu resultado encontra-se na Figura 29.



**Figura 29:** Análise da amostra T2 sem a adição de grafite, com duração total de 6 min, com imagem prévia à análise e Mapas de SVET em 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com e sem TEPA.

Nesta análise fica mais evidente a inversão de polarização, sendo que a corrente anódica ocorre de forma mais homogênea em toda a região com inclusão na presença de TEPA. A área anódica sobre o ferro, na análise com adição de TEPA, quando analisada por microscópio ótico, é visível se tratar de produtos de dissolução do  $\text{MnS}$  que são arrastados pela solução e se espalham pela parte metálica da amostra, e não por corrosão que esteja acontecendo sobre o metal, como pode-se observar na Figura 29.

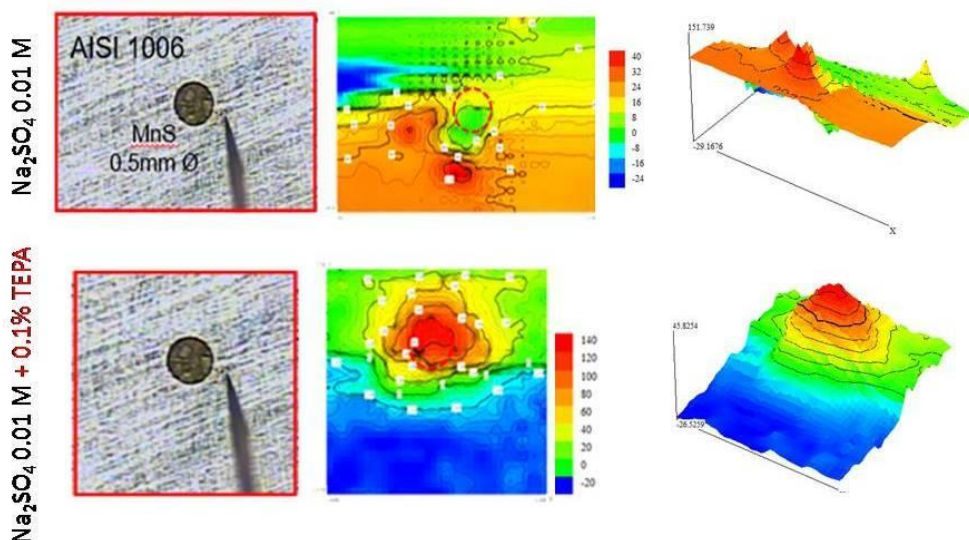
Na figura 30, pode-se observar a análise da amostra T1, com diâmetro de inclusão de 1 mm e tempo de varredura completa sendo de 5 minutos.



**Figura 30:** Análise da amostra T1, com duração total de 5 min, com imagem prévia à análise e Mapas de SVET em 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com e sem TEPA.

Pode-se observar que sem a presença de inibidor acontecem correntes anódicas intensas referente à corrosão no aço. Com a adição de TEPA em solução, o aço passa a apresentar correntes catódicas e a inclusão fica com regiões de corrente anódica intensa nas bordas, mostrando o ataque no MnS. Pode-se inferir que há inversão de polarização nessa amostra.

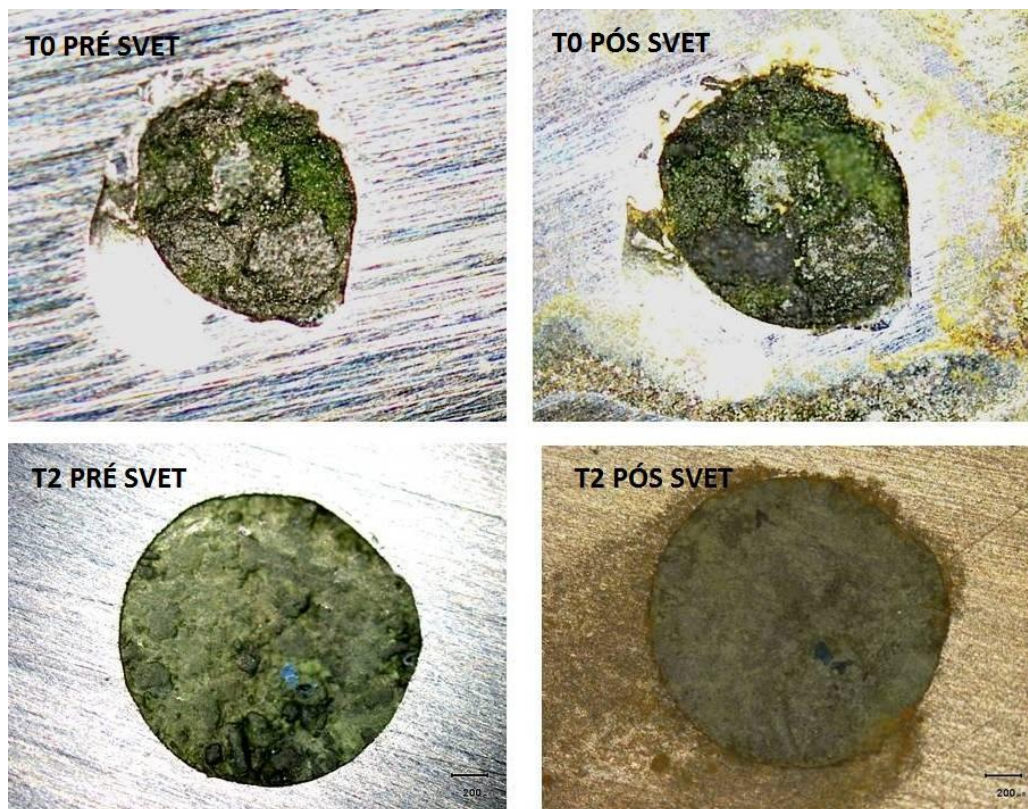
Na Figura 31 pode-se observar a análise da amostra T0, com diâmetro de inclusão de 0,5 mm e tempo de varredura completa sendo de 3 minutos.



**Figura 31:** Análise da amostra T0, com duração total de 3min, com imagem prévia à análise e Mapas de SVET em 0,1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com e sem TEPA.

Pode-se observar que sem a presença de inibidor acontecem correntes anódicas intensas referente à corrosão no aço. Com a adição de TEPA em solução, o aço passa a apresentar correntes catódicas e, em toda área da inclusão há corrente anódica intensa, mostrando o ataque no MnS. Pode concluir a nítida inversão de polarização nessa amostra.

Foram feitas imagens em Microscópio Ótico, das amostras, antes e após os ensaios de SVET para análise das regiões atacadas. Na figura 32 podemos observar algumas destas imagens. Trata-se das amostras T0 e T2 antes de qualquer análise e após SVET em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,01 M com 0,01% TEPA. Nota-se grande alteração na coloração do MnS antes e após a análise, e na amostra T2 fica nítido o “arraste” que ocorre dos produtos de dissolução e reação da amina com o MnS com a solução, que ficam sobre a parte metálica da amostra. Também é perceptível que o maior acúmulo de produtos de reação se dá nas bordas da inclusão.

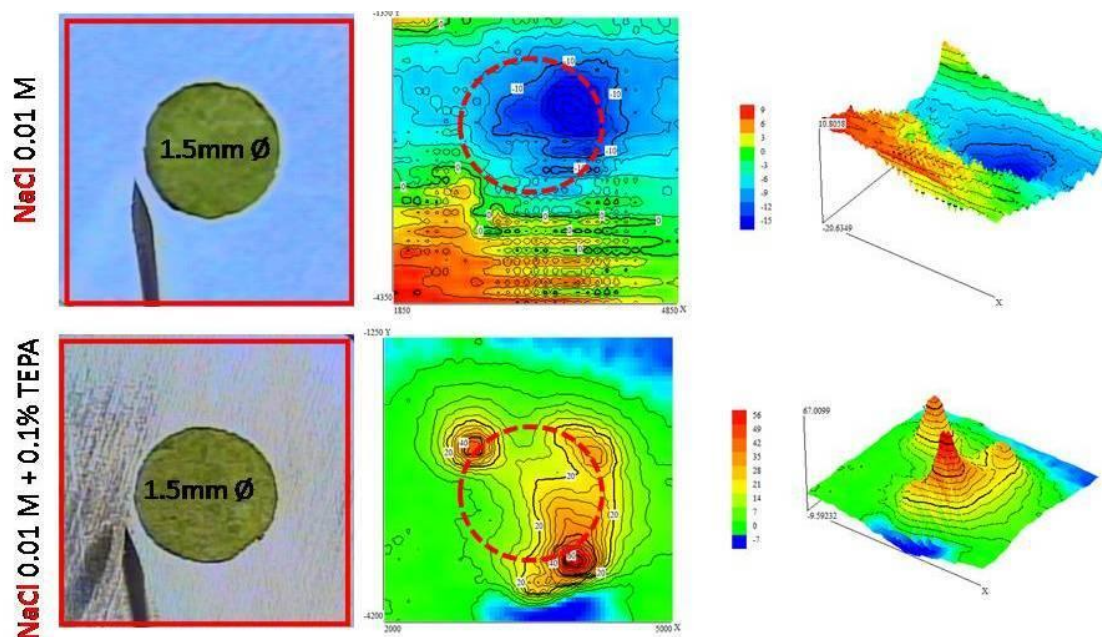


**Figura 32:** Imagens de Microscópio Óptico das amostras T0 e T2 antes e após os ensaios de SVET em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com adição de 0,1% TEPA.

#### 5.4.2 EM NaCl

Para análise em NaCl, utilizou-se somente a amostra de tamanho T2, que apresentou inversão de polarização sem a adição de grafite, em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , e sua preparação experimental não é tão trabalhosa quanto em amostras com menores diâmetros de MnS. Nesse caso, a solução utilizada foi NaCl 0,01 M sem e com a presença de 0,1% de TEPA. As análises procederam-se como as citadas no item 5.4.1.

Na Figura 33, pode-se observar a análise da amostra T2, com diâmetro de inclusão de 1,5 mm e tempo de varredura completa sendo de 10 minutos. A inversão de polarização se mostra muito mais intensa utilizando NaCl como eletrólito, por ser um meio mais agressivo, induz mais facilmente as correntes. Nota-se, sem a presença de inibidor a corrente catódica em toda a área da inclusão, e regiões do aço mais distantes da inclusão sofre corrosão. Já com a presença de inibidor, a área da inclusão fica fortemente anódica, e o aço não apresenta corrosão.



**Figura 33:** Análise da amostra T2, com duração total de 10min, com imagem prévia à análise e Mapas de SVET em 0,1 M NaCl com e sem TEPA.

## 6 CONCLUSÕES

Foi verificado, por meio dos experimentos realizados que o fenômeno de inversão da polarização realmente ocorre. Sendo possível observar que, em meio com adição de amins, nas condições apresentadas, a inclusão se corrói fortemente, dando início a nucleação de um pite.

Os ensaios de potencial de circuito aberto mostraram que o efeito de inibição do TEPA no SAE 1006 aumenta com sua concentração em solução, nas duas soluções, nas condições em que foram analisadas. Também mostrou que o efeito da adição do TEPA é o oposto para o sulfeto de manganês, diminuído seu potencial de corrosão. Quanto às diferentes amins analisadas, pode-se dizer que o potencial de circuito aberto mostrou que estas têm efeito de inibição crescente, nessa ordem: TEA, DEA e TEPA, no aço analisado. Característica que também se apresenta oposta no sulfeto de manganês, onde a TEPA promove maior ataque (diminui o potencial de corrosão) em detrimento das outras amins.

Foi possível determinar a adição de 1% TEPA apresentou a inversão de polarização mais significativa, tanto em  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  quanto em  $\text{NaCl}$ .

Os resultados obtidos com o ensaio de imersão por 24 horas da pastilha de MnS a 25 °C em solução contendo 0,1 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  com a presença de 1% de cada um dos inibidores analisados, mostrou que, para estas condições, pode estar acontecendo um ataque desta substância a este tipo de material. Os inibidores apresentam grandes indícios de estarem se comportando segundo sua característica de sequestrantes de enxofre, e estarem promovendo a corrosão localizada sobre as inclusões.

Estes resultados estão de acordo aos ensaios de SVET feitos nas amostras de aço 1045 preparadas com orifícios preenchidos com MnS simulando inclusões, que, em solução de 0,01 M de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e também em 0,01 M de  $\text{NaCl}$  com adição de 0,1% de TEPA evidencia densidades de correntes anódicas mais elevadas sobre a região do sulfeto de manganês. O conjunto dessas análises permite a suposição de que o mecanismo de atuação das aminas sobre o MnS envolve o hidrogênio proveniente de amina secundária, sendo essa parte da estrutura dos inibidores, importante no mecanismo de ataque destas na superfície da pastilha.

Os ensaios de voltametria cíclica corroboram com os resultados para evidenciar a inversão de polarização que ocorre no par (aço com inclusão sintética), além de correlacionarem-se de forma correta aos valores obtidos de OCP.

Os ensaios de SVET comprovaram que o tamanho da inclusão é determinante para que ocorra inversão de polarização e ataque do MnS na presença de TEPA, nas condições analisadas. Quanto menor a inclusão, maiores as correntes anódicas que ocorrem homogeneamente sobre essa região. É possível determinar, nessas condições, que a inversão é mais acentuada e, portanto, de melhor visualização em  $\text{NaCl}$  e para a relação de áreas da amostra T0, com  $A_{\text{aço}}:A_{\text{MnS}}$  de 120:1.

Com estes resultados é possível concluir a relevância deste estudo, não só para escala laboratorial, como também para a indústria. Sendo os aços com inclusões de MnS utilizados em plantas industriais, eles podem, quando em operação, serem expostos aos inibidores do tipo amina, resultando num processo corrosivo que pode ser catastrófico. Atualmente, empresas do ramo de óleo e gás, visam solucionar problemas de aços com inclusões exógenas, que são maiores, e, portanto, podem causar enfraquecimento na estrutura, como

trincas. Neste estudo, fica evidente que inclusões com menor área também requerem atenção, pois nelas, nas condições estudadas nesse trabalho, podem se iniciar processos corrosivos intensos que ocorrem rapidamente.

Seria interessante, para futuros estudos, a caracterização por meio de técnicas como a difração de raios X com ângulo rasante e Raman, das estruturas formadas na superfície das amostras após a realização dos ensaios. O que também corrobora para a elucidação do mecanismo de atuação das diferentes aminas sobre o MnS.



## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GENTIL, V. **Corrosão**. Livros Técnicos e Científicos S. A., 5º Ed. Rio de Janeiro. 2007
- [2] MOKHATAB, S., POE, W.A.; Natural Gas Sweetening; In: **Handbook of Natural Gas Transmission Processing**, 2012, p.253-290.
- [3] GHANBARABADI, H., KHOSHANDAM, B.; Simulation and comparison of Sulfinol solvent performance with Amine solvents in removing sulfur compounds and acid gases from natural sourgas; **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v.22, 2015, p.415-420.
- [4] RIAZI, M. P.; **Characterization and Properties of Petroleum Fractions**, Kuwait: American Society for Testing and Materials International, 2005.
- [5] SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. New Jersey: Wiley Interscience, 2002. 28 p.
- [6] HACKERMAN, N., MAKRIDES, A.C.; Action of Polar Organic Inhibitors, **Industrial and Engineering Chemistry** 46, 523-527, 1954.
- [7] SZAUER, T., BRANDT, A. Adsorption of oleates of various amines on iron in acidic solution, **Electrochimica Acta** 26 1209-1217, 1981.
- [8] RODRIGUES, L. M.; **Estudo da corrosão do aço para dutos API 5L X 65 em solos do RS**; tese, PPGEM UFRGS, 2006.
- [9] MARTINS, T. S.; **Influência da Tetraetilenopentamina (TEPA) no ataque a inclusões de MnS no aço**; tese, PPGEM UFRGS, 2018.
- [10] CARDOSO, P. H. S.; **Inclusões não metálicas em aços: caracterização e mecanismos de deformação**; tese, PPGEM UFRGS, 2002.
- [11] SCHMUKI, P., HILDEBRAND, H., FRIEDRICH, A., VIRTANEN, S.; The composition of the boundary region of MnS inclusions in stainless steel and its relevance in triggering pitting corrosion; **Corrosion Science**, v.47, 2005, p.1239.
- [12] SCULLY, J. R.; An alternate explanation for the a burnt current increase at the pitting potential; **Corrosion Science**, v.50, 2008, p.316.

- [13] WIJESINGHE, T. L. S. L., BLACKWOOD, D. J.; Real time pit initiation studies in stainless steel: the effect of sulphide inclusions; **Corrosion Science**, v.49, 2007, p.1755.
- [14] WEBB, E. G.; ALKIRE, R. C.; Pit initiation at single sulphide inclusion in stainless steel - I. Electrochemical microcell measurements; **J. Electrochem. Soc.** v.149, 2002, p.b.272.
- [15] WEBB, E. G.; ALKIRE, R. C.; Pit initiation at single sulphide inclusion in stainless steel - II. Detection of local pH, sulfide, and thiosulfate; **J. Electrochem.Soc.**v.149, 2002, p.b.280.
- [16] KE, R.; ALKIRE, R.; Surface analysis of corrosion pits initiated at MnS inclusions in 304 stainless steel; **J. Electrochem. Soc.** v.139, 1992, p.1553.
- [17] KE, R.; ALKIRE, R.; Initiation of corrosion pits at inclusions on 304 stainless steel; **J. Electrochem. Soc.** v.145, 1995, p.4056.
- [18] Website; <http://www.acobrasil.org.br/site2015/processo.html>; acessado em Maio 2019.
- [19] ZHANG L.; Inclusion and Bubble in Steel – A Review; **Journal of iron and Steel Research International**, v.13, nº 3, 2006, p.1-8.
- [20] PIRES, J. C. dos S., NETO, M. F., GARCIA, A.; **Estudo da natureza das inclusões não metálicas em amostras de aço baixo carbono desoxidados ao alumínio e ao silício, coletadas nas etapas de refino e lingotamento contínuo**; tese, UNICAMP/FEM/DEMA, Campinas, 2001.
- [21] GATELLIER, C.; GAYE, H.; LEHMANN, J. Origine des inclusions dans les aciers peu alliés; **Revue de métallurgie**, Paris, n.4, p.541-553, Avr. 1995.
- [22] SHI, G.; ZHOU, S.; DING, P. Investigation of Non metallic Inclusions in High-Speed Steels, **Materials Characterization**, v. 38, 1997, p.19-23
- [23] ASTM E45; Standard Test Methods for Determining the Inclusion Content of Steel; 2005, e3.
- [24] WILCOX, D.P.; WHITWOOD, M.M.; DYSON, D.J. Representation and interpretation of composition of inclusions; **Iron making and steel making**, London v.24, n.3, p.243-248, Mar. 1997.
- [25] KIESSLING, R.; LANGE, N; Non metallic inclusions in steels; **The Metals Society**, London, 1968.

- [26] SIMS, C. E.; DAHLE, F. B.; Effect of aluminium on the properties medium carbon cast steel; **AFS Trans**, v.46, no.65, 1938.
- [27] SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. **Corrosion: Metal / Environment Reactions**. Butterworth-Heinemann, London. 2000.
- [28] PANNONI, F. D. **Princípios de proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio**. Coletânea de uso de aço 2 – 2. Ed. Açominas, 2004.
- [39] **ASM Handbook corrosion: fundamentals, testing and protection**; v.13a, 2003.
- [30] PERKINS, K.M.; BACHE, M.R. ;The influence of inclusions on the fatigue performance of a low pressure turbine blade steel; **International Journal of Fatigue**, vol. 27, 2005, p. 610-616.
- [31] CABALÌN, L.M.; MATEO, M.P.; LASERNA, J.J. ; Large area mapping of non-metallic inclusions in stainless steel by an automated system based on laser ablation; **Spectrochimica Acta Part B**, v. 59, 2004, p. 567-575.
- [32] SCHUTZ, P.; **Efeitos de ácidos naftênicos na corrosão eletrolítica de aços para dutos de petróleo**; tese, PPGEM UFRGS, 2009.
- [33] ROBERGE, P. R.; **Handbook of corrosion engineering**; 1999.
- [34] RYAN, M. P., WILLIAMS, D. E., CHATER, R. J., HUTTON, B. M., McPHAIL, D. S.; Why stainless steel corrodes; **Nature**, v.415, p.770–774.
- [35] MENG, Q., FRENKEL, G. S., COLIJN, H. O., GOSS, S. H.; High-Resolution Characterization of the Region Around Manganese Sulfide Inclusions in Stainless Steel Alloys; **Corrosion**, v.60, no. 4, 2004, p.346-355.
- [36] PEBERE, N; **Collaboration d'une PME avec L'ENSCT dans le domaine de la corrosion et de la protection des matériaux métalliques**. ENSCT, Toulouse. 1997.
- [37] ELACHOURI, M. HAJJI, M.S., SALEM. M., KERTIT, S., ARIDE, J., COUDERT, R., ESSASSI, E. M. Some nonionic surfactants as inhibitors of the corrosion of iron in acid chloride solutions. **Corrosion**, 52, p. 103-108, 1996.
- [38] SERRA, E. T. Corrosão do aço, um risco para as estruturas. **IBRACON**, v.3, p. 57-62, 1992.

- [39] HELENE, P. R. L; **Corrosão em Armaduras para Concreto Armado**. Ed. Pine / IPT, São Paulo, 1986.
- [40] MAINIER, F. B. **Curso de Corrosão e Inibidores**. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Abraco. Porto Alegre, 2005.
- [41] DRAZIC, D. M. **Modern aspect of Eletrochemistry**, Plenum Press, New York, 1989.
- [42] TRABANELLI, G. **Corrosion mechanism**, Marcel Dekker, New York, 1987.
- [43] SOLMAZ, R., Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin B1 on mild steel in 0.5 M HCl solution. **Corrosion Science**. v. 81, p.75–84, 2014.
- [44] GAIDIS, J.M., Chemistry of corrosion inhibitors; **Cement & Concrete Composites**. v. 26, p. 181-189, 2004.
- [45] GARCIA L. P., Aplicação de inibidores de corrosão na indústria de Petróleo e Gás. **Unisanta Science and Technology**. v.2, n.1. 2013.
- [46] COULSON, J. M., RICHARDSON, J.F. T; **Tecnologia Química**, tradução de C. Ramanho Carlos, 3ª ed. Fundação Calouste Gulbenkian, Libia. 1982.
- [47] CAVALCANTE JR., C. L. **Separação de misturas por adsorção: dos fundamentos ao processo em escala comercial**; tese, Universidade Federal do Ceará, Departamento de Engenharia Química, Fortaleza, 1998.
- [48] KANDEMIRLI, F., SAGDINC, S. Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones. **Corrosion Science**, 49, p. 2118-2130, 2007.
- [49] EBENSO, E. E., EKPE, U. J., ITA, B. I., OFFIONG, O. E., IBOK, U. J. Effect of molecular structure on the efficiency of amides and thiosemicarbazones used for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid. **Materials Chemistry and Physics**, 60, p. 79-90, 1999.
- [50] SCHWEINSBERG, D. P., NANAYAKKARA, G. A., STEINERT, D. A. The protective action of epoxy resins and curing agentes – Inhibitive effects on the aqueous acid corrosion of iron and steel. **Corrosion Science**, 28, p. 33-42, 1988.

- [51] DONG, Z. H., SHI, W., ZHANG, G. A., GUO, X. P.; The role of inhibitors on the repassivation of pitting corrosion of carbon steel in synthetic carbonated concrete pore solution; **Electrochimica Acta**, v.56, 2011, p.5890-5897.
- [52] BABAIAN-KIBALA *et al.*; **Corrosion inhibition in refineries using the reaction product of hydrocarbyl succinic anhydride and anamine**; patente número 55556575, 1996.
- [53] ASHASSI-SORKHABI, H., NABAVI-AMRI, S. A.; Corrosion inhibitor of carbon steel in petroleum/water mixtures by N-containing compounds; **Acta. Chim. Slov.**, v.47, 2000, p.507.
- [54] JAYAPERUMAL, D., MURALIDHARAN, S., VENKATACHARI, G., RENGASWAMY, N. S.; Inhibition effect of ethanol amines on oil well tubular material in hydrochloric acid; **Anti-corrosion methods and materials**, v.47, 2000, p.349.
- [55] BARROS, C., DICK, L. F. P.; Influência da concentração de tetraetilenopentamina (tepa) em seu comportamento inibidor ou promotor da corrosão do aço em meio alcalino e alta temperatura; **XXVII Salão de Iniciação Científica UFRGS**, Out. 2015.
- [56] MORI, K., NAKAMURA, Y.; Reaction of sulfur compounds activated by amines. II. Reaction of sulfur and some aliphatic primary amines; **J. Org. Chem.**, 1971, v.36 (20), p.3041–3042
- [57] SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; **Princípios de análise instrumental**, 5a. ed., Bookman: Porto Alegre, 2002.
- [58] PACHECO, W. F.; SEMAAN, F. S.; ALMEIDA, V. G. K.; RITTA, A. G. S. L.; AUCÉLIO, R. Q. ; Voltametrias: Uma Breve Revisão Sobre os Conceitos, **Rev. Virtual Quim.**, 2013, 5 (4), 516-537.
- [59] ALEIXO, L. M.; Voltametria: Conceitos e técnicas, Wiley: **Chemkey**.
- [60] WANG, J.; **Analytical Electrochemistry**, 2a. ed., Wiley-VCH: New Jersey, 2000.
- [61] WOLYNEC, S.; **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**; São Paulo: Edusp, 2003.

- [62] SOUZA, A. R., MOTA, D. P., PAULA, S. R. de, AGOSTINHO, S. M. L. A., SILVA, M. M. P.; Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para o ensino de Eletroquímica; **32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2009
- [63] ISAACS, H. S.; Initiation of Stress Corrosion Cracking of Sensitized Type 304 Stainless Steel in Dilute Thiosulfate Solution; **J. Electrochem. Soc.** v.135, 1988, p.2180–2183.
- [64] ISAACS, H. S.; The measurement of the galvanic corrosion of soldered copper using the scanning vibrating electrode technique; **Corros. Sci.**v.28, 1988, p.547–558.
- [65] LILLARD, R. S.; Scanning electrode techniques for investigating near surface solution current densities; **Analytical Methods in Corrosion Science and Engineering** (P. Marcus, F. Mansfeld, eds.), CRC / Taylor & Francis, Boca Raton, Florida, USA, p. 571, 2006.
- [66] GRUNDMEIER, G.; JUTTNER, K. M.; Novel electrochemical techniques in corrosion research; **Corrosion and Environmental Degradation**, Vol. 1, (M. Schutze, ed.), Wiley-VHC, Weinheim, Germany, p. 285, 2000.
- [67] BASTOS, A. C., DIAS, S. A. S., DIAMANTINO, T. C., FERREIRA, M. Y. S.; Uma introdução à técnica SVET; **Corros. Prot. Mater.**, v.32, no 2, Lisboa, 2013.
- [68] BASTOS, A. C., QUEVEDO, M. C., KARAVAI, O. V., FERREIRA, M. G. S.; On the Application of the Scanning Vibrating Electrode Technique (SVET) to Corrosion Research; **Journal of The Electrochemical Society**, v.164 (14), 2017, C973-C990.
- [69] HERNANDEZ, P. C., DICK L. F. P.; SVET Study of the Descaling of Thermal Scales Formed on AISI 1095 and AISI 52100 Steels; **ECS Trans.**, v.25, issue 40, 2010, p.47-54.
- [70] website; <https://www.materiais.gelsonluz.com/search/label/Aco%20Carbono>; acessado em Maio 2019.
- [71] ALIABAD, H. Z. MIRZAEI S., Removal of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S using Aqueous Alkanolamine Solutions. **International Scholarly and Scientific Research & Innovation**3, 50-59, 2009.
- [72] BOTTINO, M. A., GUIMARÃES, M. V. M., COSTA, V., SANTOS, D. R.; **Oxidação e Corrosão na União dos Implantes Osseo integrados com Diferentes Ligas Metálicas**; Pós-Grad. Rev. Fac. Odontol. São José dos Campos, v.2, nº.1, 1999.