

Artigo

A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos**Frauches-Santos, C.; Albuquerque, M. A.; Oliveira, M. C. C.; Echevarria, A.***Rev. Virtual Quim.*, 2014, 6 (2), 293-309. Data de publicação na Web: 20 de dezembro de 2013<http://www.uff.br/rvq>**The Corrosion and the Anticorrosion Agents**

Abstract: Corrosion is generally present in metal materials, especially when they are involved in several industrial activities. Their deterioration is induced by the physicochemical interaction between the metal and the corrosive environment, which causes great problems in several activities. The petrol sector is one of the most damaged as the constituents of perforation fluids and petroleum production water influence corrosion. Conventional anti-corrosion techniques are employed to prevent the loss of highly used industrial material; they include coatings, change of environment, cathodic and anodic protection and inhibitor treatments using organic compounds. Broadly speaking, this article describes the main anti-corrosion protection methods, corrosion in petroleum industry, and the anti-corrosion agents used in the industrial sector.

Keywords: Corrosion; corrosion inhibitors; anti-corrosion protection; corrosion in petroleum industry.

Resumo

A corrosão está presente nos materiais metálicos em geral e, em especial, envolvidos nas diversas atividades industriais. A deterioração destes é causada pela interação físico-química entre o material e o meio corrosivo, onde causa grandes problemas nas mais variadas atividades. Um dos setores que mais se prejudica com a corrosão é o petrolífero devido a influência de constituintes dos fluidos de perfuração e da água de produção. Para evitar as perdas dos materiais de elevado uso industrial, são utilizadas técnicas anticorrosivas que incluem os revestimentos, as técnicas de modificação do meio, a proteção catódica e anódica e, os inibidores de corrosão como a utilização de compostos orgânicos. Este artigo descreve, em linhas gerais, as principais técnicas de proteção anticorrosiva, a corrosão na indústria do petróleo e os agentes anticorrosivos utilizadas no meio industrial.

Palavras-chave: Corrosão; inibidores de corrosão; proteção anticorrosiva; corrosão na indústria de petróleo.

* Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Química, ICE, CEP 23890-000, Seropédica-RJ, Brasil.

✉ echevarr@ufrj.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20140021](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140021)

A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos

Cristiane Frauches-Santos, Mariana A. Albuquerque, Márcia C. C. Oliveira, Aurea Echevarria*

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Química, ICE, CEP 23890-000, Seropédica-RJ, Brasil.

* echevarr@ufrj.br

Recebido em 15 de maio de 2013. Aceito para publicação em 21 de novembro de 2013

1. Introdução
2. A corrosão na indústria do petróleo
3. Os métodos para inibição da corrosão
4. Compostos orgânicos como agentes anticorrosivos
5. Conclusões

1. Introdução

Desde a pré-história, quando o homem aprendeu a trabalhar com os metais, ele vem lutando contra um problema sério: a corrosão! Ainda hoje a corrosão causa grandes transtornos nas mais variadas atividades e provocam muitos prejuízos materiais incluindo a própria segurança do homem. A corrosão pode ocasionar fraturas repentinas de partes críticas de equipamentos, causando acidentes que podem até resultar em perda de vidas. Mesmo em casa e em nossas atividades de rotina percebe-se o processo corrosivo em geladeiras, fogões, automóveis, entre outros.

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação física, química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está

constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o meio em que se encontra leva a alterações prejudiciais e indesejáveis, sofridas pelo material, tais como: desgaste, transformações químicas ou modificações estruturais, tornando o material inadequado para o uso.¹

A corrosão causa grandes problemas nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias química e petrolífera, nos meios de transportes aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na odontologia (restaurações metálicas, aparelhos de prótese), na medicina (ortopedia) e em obras de arte como monumentos e esculturas.¹

O estudo dos processos de corrosão tem crescido bastante, pois cerca de metade das

falhas dos materiais tem sido atribuída a esse fenômeno. O conhecimento tanto dos princípios da corrosão quanto da proteção anticorrosiva se apresenta como um desafio no campo da engenharia de equipamentos.² O fenômeno da corrosão é encarado como a destruição dos materiais metálicos e não metálicos em contato com o meio ou ambiente, devido a interações químicas e/ou mecânicas. Os custos diretos e, principalmente os indiretos atingem somas astronômicas.³

Dentre os diversos materiais que podem sofrer a corrosão o aço carbono é o mais usado na indústria de maneira geral e, cerca de 20% do aço produzido destina-se a reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações corroídas. As indústrias de petróleo e petroquímicas são as que mais sofrem ataque de agentes corrosivos que causam prejuízos em toda a cadeia produtiva, desde sua extração até o refino.⁴

As formas que podem levar a corrosão em aço carbono podem ser: uniforme, galvânica, por frestas e por pite, menos comum, mas não menos importante, estas formas variam com a aparência da corrosão no metal.²

Os materiais estão expostos a meios

corrosivos: a atmosfera, a água, o solo e os produtos químicos, ocorrendo diferentes mecanismos para esses processos. O conhecimento dos mecanismos ajuda no controle das reações envolvidas no processo de corrosão, os principais mecanismos são o químico e o eletroquímico.

A corrosão química acontece quando há ataque de um agente químico diretamente sobre o material. No mecanismo de corrosão química não se tem a transferência de cargas ou elétrons, não havendo a formação, portanto, de uma corrente elétrica, ocorrendo o ataque de um agente químico diretamente sobre o material. Este processo consiste na reação química entre o meio corrosivo e o material exposto à ele, resultando na formação de um produto de corrosão sobre a superfície do material. Esse mecanismo de corrosão, normalmente, ocorre em altas temperaturas, como em fornos, caldeiras e unidades de processo. A Figura 1 mostra o exemplo de uma placa de ferro reagindo com o sulfeto de hidrogênio (H_2S), na ausência de umidade. Na etapa inicial ocorre a adsorção do gás H_2S na superfície do ferro e, em seguida, o ataque, formando uma película de sulfeto ferroso (FeS).⁵

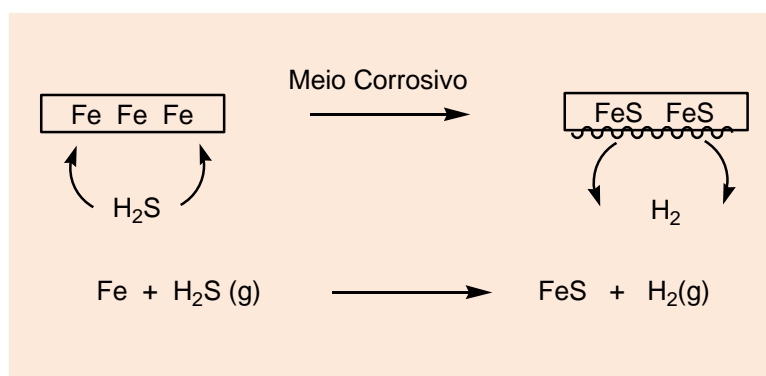
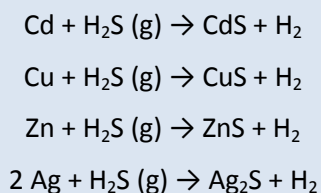


Figura 1. Exemplo de um processo de corrosão (adaptado da ref. 5)

A formação de uma película sobre a superfície metálica pode inibir ou impedir o processo corrosivo, a qual é denominada de passivação.⁶ Outros metais como cádmio,

cobre, prata e zinco também estão sujeitos aos mesmos mecanismos sendo representados pelas reações:



A taxa de corrosão pode ser acelerada com o aumento da temperatura, da pressão e de altas concentrações do meio corrosivo. Alguns aços de baixa liga podem formar uma película protetora, que acaba funcionando como uma "barreira" contra o intemperismo, o que torna este material mais resistente do que outros aços.⁶

A corrosão eletroquímica consiste em um processo espontâneo, passível de ocorrer quando o metal ou liga está em contato com um eletrólito, onde ocorrem, simultaneamente, as reações anódicas (oxidação) e catódicas (redução), causando

assim, como resultado final, a deterioração do metal. Tais eletrólitos podem ser: a água do mar, ar atmosférico com umidade, o solo entre outros.⁷

A transferência dos elétrons da região anódica para a catódica é feita por meio de um condutor metálico, e a difusão de ânions e cátions na solução fecha o circuito elétrico. A intensidade do processo de corrosão é avaliada pelo número de cargas de íons que se descarregam no catodo ou, então, pelo número de elétrons que migram do anodo para o catodo, conforme mostram os mecanismos apresentados na Figura 2.⁶

Meio ácido	Meio básico ou neutro não aerado	Meio básico ou neutro aerado
$\begin{aligned} \text{Fe} &\longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \\ 2\text{H}^+ &\longrightarrow \text{H}_2 \end{aligned}$	$\begin{aligned} \text{Fe} &\longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \\ 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- &\longrightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^- \end{aligned}$	$\begin{aligned} \text{Fe} &\longrightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \\ \text{H}_2\text{O} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{e}^- &\longrightarrow 2\text{OH}^- \end{aligned}$

Figura 2. Mecanismo eletroquímico da corrosão em diferentes meios (adaptado da ref. 6)

Conhecendo os meios agressivos e suas características responsáveis pela deterioração dos materiais podem ser desenvolvidos métodos eficazes para combater à corrosão. O método a ser escolhido depende da natureza do material a ser protegido e do eletrólito (meio corrosivo). O custo e o tempo necessários para o emprego do método devem ser considerados. Atualmente, diversas técnicas anticorrosivas têm sido utilizadas, como os revestimentos, a proteção catódica e anódica e o uso de inibidores de corrosão. A maioria das técnicas promove o isolamento do metal de agentes corrosivos, diminuindo assim a possibilidade de haver corrosão.

2. A corrosão na indústria do petróleo

Os equipamentos em todas as etapas da produção do óleo e gás na indústria de petróleo (extração e operações de refino) e, no seu transporte e estocagem, sofrem ataques constantes da corrosão. A indústria de petróleo contém uma grande variedade de ambientes corrosivos e, alguns destes são exclusivos para essa indústria.

A necessidade contínua de exploração e produção de petróleo e gás é implacável, apesar da disponibilidade de fontes

renováveis de energia. A produção de óleo e gás envolve processos que tem de ser concebidos para minimizar a corrosão e seus consequentes custos.⁸

A corrosão que mais prejudica a indústria petrolífera é a eletroquímica, devido à influência dos constituintes do fluido de perfuração e da água de produção entre outros. Esses constituintes são os sais, os gases dissolvidos e micro-organismos, aliados a temperatura e pressão.⁹

A corrosão provocada pelo processamento do petróleo começou a receber a devida atenção no final dos anos 40 e início dos anos 50, devido à necessidade de refino dos petróleos com teor mais elevado de componentes ácidos o que resultou no aumento das perdas pelos processos corrosivos.¹⁰

Na produção de petróleo a presença de gases como o H₂S e o CO₂ causam como consequência aumento da acidez e a corrosão. À medida que a concentração desses gases aumenta, o pH diminui e a taxa de corrosão aumenta. Dentre os fatores que afetam a corrosão por gás ácido estão: a) a composição das fases (água, óleo e gás) presentes no sistema; b) a composição química da água produzida; c) a temperatura; d) a vazão e e) a composição e condições das hastas que estruturam o poço.¹¹

A preocupação com a corrosão por ácido sulfúrico tem aumentado na indústria de petróleo e gás por causa da recente política sobre a transformação de H₂S e os diversos óxidos de enxofre produzidos durante a extração de petróleo e de sua refinação em ácido sulfúrico concentrado. Segundo a Agência Internacional de Energia (AIE), combustíveis fósseis, na forma de gás de petróleo e gás natural, correspondem a aproximadamente 60% da demanda global de energia. Atualmente, o desafio para todo o petróleo e gás natural é para atender às crescentes necessidades industriais sem alterações indutoras na estabilidade do clima global.¹²

Na etapa de extração, por exemplo, ocorre o processo de acidificação da matriz,

para que os minerais presentes na formação rochosa sejam parcialmente dissolvidos, aumentando ou recuperando a permeabilidade da estrutura. As soluções ácidas utilizadas são geralmente de ácido clorídrico ou fluorídrico. Tais soluções promovem o desgaste prematuro do revestimento de produção pelo ataque do ácido.^{13,14}

A perfuração *offshore* (perfuração no mar) apresenta muitos problemas de corrosão. A maior parte dos equipamentos atualmente utilizados na indústria de petróleo e gás *offshore* se aproxima rapidamente ao final de sua vida útil, e a possibilidade de falha do equipamento, sem aviso significativo, é alta. Vazamentos de óleo e falhas de equipamentos recentemente têm demonstrado esse perigo. Vários fatores contribuem para esses incidentes, incluindo erros humanos, falta de conhecimentos avançados e efeitos de corrosão. Geralmente, o envelhecimento é um fator limitante da vida dominante para qualquer estrutura, e a corrosão é uma das características mais graves do envelhecimento. É bem sabido que a corrosão é um processo muito complexo, particularmente em ambientes marinhos, onde ele é significativamente afetado por muitos fatores ambientais, materiais e pela alta salinidade. Podem ocorrer problemas de corrosão em numerosos subsistemas dentro do mar em um sistema de produção de óleo e gás, incluindo os tubos de óleo.¹⁵

O dióxido de carbono dissolvido na água forma o ácido carbônico (H₂CO₃), reduzindo o pH. Embora não seja tão corrosivo quanto o oxigênio, leva a corrosão através da formação de pites. Nos últimos anos, tem sido reconhecido como um dos mais importantes agentes corrosivos, especialmente em operações em que o gás é o material de alimentação, ou de matérias-primas.⁹

A água está presente em óleos brutos, e sua remoção completa é muito difícil onde atua como um eletrólito causando a corrosão. Além disso, tende a hidrolisar outros compostos, particularmente cloretos, causando o aumento da acidez.¹⁶

A água salgada é produzida na maioria dos poços de petróleo, e pode entrar em quantidades grandes na refinaria, seja como água emulsificada ou sob a forma cristalina (hidratos) dispersa no petróleo bruto. Os principais sais presentes são cloreto de cálcio, cloreto de magnésio e cloreto de sódio. A dessalinização inclui métodos de lavagem e decantação, a adição de produtos químicos, tais como sulfonatos, centrifugação e filtragem. Sais e água são geralmente removidos o mais rápido possível, mas as operações são frequentemente incompletas, e levam a formação de ácido clorídrico. O cloreto de magnésio é facilmente hidrolisado. Neste caso, o amoníaco pode ser necessário em quantidades equivalentes a três vezes o equivalente estequiométrico de íons sulfeto e cloreto.¹⁶

Sulfeto de hidrogênio, mercaptanas, e outros compostos contendo enxofre estão presentes em muitos dos produtos brutos provenientes do petróleo e nos gases tratados pelas refinarias. H_2S é especialmente perigoso porque estimula e acelera a corrosão que leva a perda das propriedades de plasticidade do aço e rachaduras.⁸ O H_2S dissolvido na água, tende a contribuir para a redução de seu pH, tornando-a mais agressiva quanto à corrosão. O sulfeto de ferro resultante do processo corrosivo é um ótimo condutor de elétrons e é catódico em relação ao aço nu, formando com este um par galvânico, o que tende a acelerar a corrosão. A presença simultânea de H_2S e O_2 causa a lenta oxidação do ácido, com formação de água e enxofre elementar, o que tende a aumentar a corrosividade do meio. Estes são removidos por reação com hidróxido de sódio, cal, óxido de ferro, ou carbonato de sódio, mas por razões diferentes muitas vezes não são removidos até a operação final.⁹

A questão de proteção contra a corrosão

de sulfeto de hidrogênio dos equipamentos de aço e condutos tornou-se mais importante devido ao grande desenvolvimento de gás e de gás condensado em campos com alto teor de H_2S (até 25% v/v) em vários países, tais como a Rússia, Uzbequistão, Canadá, França, China e Emirados Árabes Unidos. A possibilidade da aplicação de inibidores de corrosão voláteis em tais condições tem sido amplamente discutida. Inibidores de corrosão voláteis em comparação com os inibidores de fase líquida têm algumas vantagens: eles entram em zonas remotas (*slots* e lacunas) de equipamentos metálicos e são capazes de eliminar defeitos na película de proteção. No entanto, existem poucos trabalhos científicos na literatura moderna sobre a inibição da corrosão de sulfeto de hidrogênio em gás, apesar do considerável valor prático dos inibidores de corrosão voláteis.⁸

No Brasil as reservas de petróleo no mar apresentam um teor de nitrogênio total de 4000 ppm, concentração mais elevada em comparação com o petróleo oriundo de outros países. Durante o processo de craqueamento, o petróleo bruto gera uma grande concentração de cianeto e, também de H_2S . Wilhelm, em 1994, classificou a agressividade de um petróleo pelas concentrações de hidrosulfetos (HS^-) e de cianeto (CN^-) geradas durante o craqueamento catalítico.¹⁷ Os hidrosulfetos podem ser gerados por H_2S ou através da dissociação do NH_4HS . Durante o ataque do H_2S ao aço, para uma determinada faixa de pH, um filme de Fe_3S_4 é formado na superfície desse aço, que dá origem a uma lenta corrosão cinética. A presença do íon cianeto faz com que haja a remoção da película superficial através da reação de substituição do sulfeto pelo cianeto ocorrendo, assim, o controle da corrosão (Figura 9).¹⁸

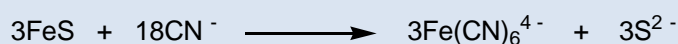


Figura 9. Reação entre o sulfeto ferroso e íons cianeto envolvida no controle da corrosão do aço

O petróleo extraído da região do pré-sal no Brasil apresenta condições muito específicas, pois vem misturado com água de alta salinidade e alto teor de CO_2 em altas pressões e temperaturas. A presença do CO_2 na água de produção leva à formação de ácido carbônico, altamente corrosivo, levando à necessidade do desenvolvimento de novas tecnologias visando soluções para essa realidade. Por isso, a PETROBRAS estuda em conjunto com os fabricantes de dutos o desenvolvimento de novos materiais mais resistentes à corrosão. Para que este gás não seja lançado na atmosfera, uma das alternativas é sua reinjeção nos poços de petróleo. Nesse contexto destaca-se o desafio de captura e sequestro de gás carbônico (associado ao fluido produzido em unidades flutuantes de águas profundas). No entanto, esta solução ainda é bastante complexa e exige, ainda, análise cuidadosa por parte da PETROBRAS.¹⁹

Vale destacar que atualmente, nenhuma companhia do mundo extrai petróleo na profundidade dos poços como nos campos do pré-sal da Bacia de Santos, que se estende desde o litoral sul do estado do Rio de Janeiro até o litoral norte do estado de Santa Catarina. Os equipamentos que deverão ser utilizados para a extração desse petróleo terão de ser feitos com materiais mais resistentes à corrosão e altas pressões devido o óleo extraído vir acompanhado de água com altos teores de gás carbônico e gás sulfídrico, altamente danosos para os equipamentos, constituindo um desafio adicional para sua exploração.²⁰

3. Os métodos para inibição da corrosão

As técnicas ou métodos de proteção anticorrosiva, usadas em alguns materiais de extensivo uso industrial envolvem, de maneira geral, a passivação ou a polarização do material, incluem os revestimentos, os inibidores de corrosão, as técnicas de modificação do meio, a proteção catódica e anódica.

3.1. Revestimentos

As ações protetoras dos revestimentos anticorrosivos podem ser explicadas devido a formação de películas de óxidos, hidróxidos e outros compostos pela reação de metais como alumínio, cromo, níquel e zinco com os oxidantes do meio corrosivo. Além disso, os metais também podem ser usados como revestimentos e os mais adequados apresentam valores elevados de sobretensão ou sobrevoltagem, sendo por isso mais resistentes ao ataque dos ácidos em meios não aerados como, por exemplo, o estanho, chumbo, zinco e cádmio.¹

O revestimento também pode ser metálico e, é constituído de partículas de metal líquido aplicado sobre a superfície limpa e rugosa do aço, por exemplo. A partir disso, o metal que está em sua forma líquida é solidificado ao atingir a superfície, formando uma camada levemente porosa de lâminas que se acumulam de modo a obter a máxima resistência à corrosão. Não há a formação de intermetálicos (ligas constituídas por dois elementos metálicos) e

a adesão é obtida pelo ancoramento mecânico junto à superfície. O custo deste tratamento é alto, pois requer exigências especiais no preparo e limpeza da superfície.²¹

Os revestimentos não metálicos inorgânicos, constituídos de compostos inorgânicos, são depositados diretamente na superfície metálica ou formados sobre essa superfície. Os mais usados na proteção contra corrosão são: esmaltes vitrosos, vidros, porcelanas, cimentos, óxidos, carbetos, nitretos, boretos e siliciletos.¹

Os revestimentos compósitos, ou seja, materiais cerâmicos, mais comuns contêm vidro na forma de fibra ou flocos. Sua durabilidade é definida pela dureza dos componentes como a fibra (ou flocos) de vidro, a matriz polimérica formada e interface com o metal.²² A umidade, por exemplo, pode reduzir a resistência mecânica da fibra de vidro e, na resina pode aumentar sua plasticidade, iniciar microfissuras ou causar inchamento.^{23,24}

As propostas comerciais para revestimentos compósitos garantem maior durabilidade, boa estabilidade dimensional numa alta faixa de temperatura, alta força dielétrica e baixa permeabilidade. Contudo, o desempenho desses revestimentos ainda não está bem caracterizado e nem existem ensaios consolidados que possam ser utilizados para comparar o comportamento desses compósitos com revestimentos tradicionais. Essas mesmas restrições se aplicam às novas gerações de resinas.²⁵

Os revestimentos não metálicos orgânicos (ou tintas) constituem em o método de controle da corrosão mais utilizado. Aproximadamente 90% de todas as superfícies metálicas são revestidas por tintas, e a multiplicidade dos tipos de pintura, as cores disponíveis, os processos de aplicação e a possibilidade de combinação das tintas com revestimentos metálicos têm aumentado a importância deste tipo de proteção anticorrosiva.²⁶

A tinta é uma composição líquida que depois de aplicada sobre uma superfície, passa por processo de secagem ou cura e se transforma em um filme sólido, fino, aderente, impermeável e flexível.²⁷ A tinta é uma mistura constituída por um veículo e pigmentos. O veículo é composto de resina e solvente e de alguns coadjuvantes como plastificantes, secantes e catalisadores. As resinas normalmente usadas são: alquímicas, epoxídicas, fenólicas, poliuretânicas e vinílicas. Qualquer sistema de pintura como garantia de sua eficiência requer avaliação do meio corrosivo, do sistema de preparação da superfície, da composição das tintas e do próprio processo de pintura adotado, tempo de alternância das aplicações, equipamentos adequados e outros cuidados.⁶

Os principais requisitos de um revestimento são: baixa permeabilidade, resistência química ao meio agressivo, dilatação térmica compatível com o substrato, propriedades físicas adequadas aos abusos que receberá por abrasão, tráfego, impacto, flexão, etc. Suas características são: monolítico (sem emendas), remota ocorrência de trincas ou fissuras, não permite infiltrações, fácil e rápida aplicação, aceita reparos localizados, equipamentos de suporte simples e baixo custo.²⁸

3.2. Proteção Catódica e Anódica

A proteção dos materiais metálicos pode ser realizada através da aplicação de corrente anódica ou impedindo a difusão de oxigênio através de processo catódico. Em 1954, Edeleanu, sugeriu a possibilidade do emprego da proteção anódica que, de maneira simples, baseia-se na formação de uma película protetora, nos materiais metálicos, por aplicação de corrente anódica externa. Essa corrente ocasiona polarização anódica, que possibilita a passivação do material metálico.¹

Os protetores anódicos são aqueles que atuam nas reações anódicas, ou seja, aqueles que migram para a superfície anódica, causando passivação em presença de oxigênio dissolvido.²⁹ Este tipo de protetor reage com o produto de corrosão inicialmente formado, dando origem a um filme aderente e extremamente insolúvel em sua superfície, resultando em sua proteção.

A proteção anódica é empregada com sucesso somente para os metais e ligas formadores de películas protetoras, especialmente o titânio, o cromo, ligas de

ferro-cromo e ligas de ferro-cromo-níquel. O seu emprego encontra maior interesse para eletrólitos de alta agressividade (eletrólitos fortes), como por exemplo, um tanque metálico para armazenamento de ácidos. A proteção anódica não só propicia a formação da película protetora, mas principalmente, mantém a estabilidade desta película. O emprego de proteção anódica é ainda muito restrito no Brasil, porém, tem grande aplicação em outros países na indústria química e petroquímica.⁶ A Figura 3 ilustra o processo de proteção anódica.

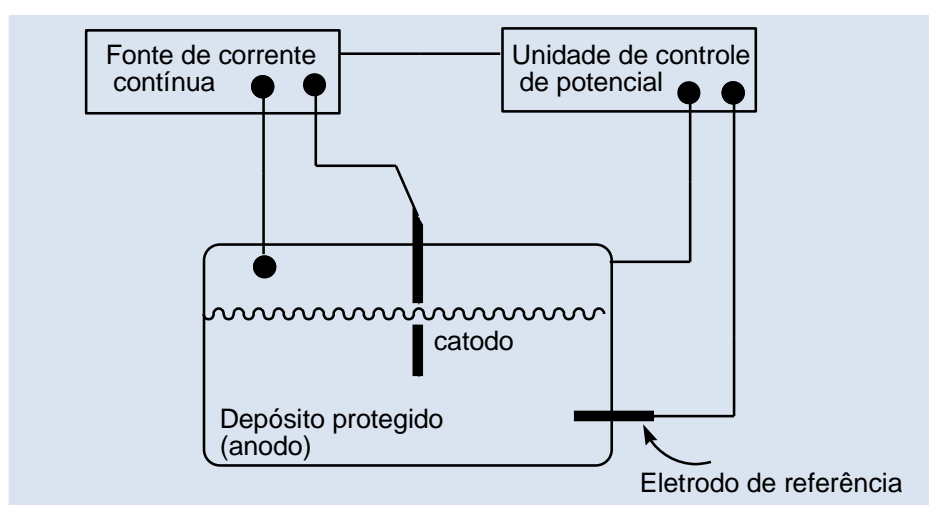


Figura 3. Figura que representa a proteção anódica (adaptado da ref. 30)

A proteção catódica é uma técnica que está sendo aplicada com sucesso no mundo inteiro, e cada vez mais no Brasil. Embora a proteção catódica possa ser utilizada com eficiência para a proteção de estruturas metálicas completamente nuas, sua aplicação torna-se extremamente econômica e mais simples quando as superfícies a proteger são previamente revestidas. Sua finalidade, nesses casos, consiste em complementar a ação protetora dos revestimentos que sempre contêm poros, falhas e se tornam deficientes com o passar do tempo. A proteção catódica e o revestimento são, assim, aliados importantes que, de maneira econômica e segura, garantem ao longo dos anos a integridade das estruturas metálicas.¹ Os protetores catódicos neutralizam a corrosão através do deslocamento do

potencial de corrosão para valores negativos, aumentando o pH do meio e diminuindo a solubilidade do íon ferroso. A proteção catódica é empregada para estruturas enterradas ou submersas. Não pode ser usado em estruturas aéreas em face da necessidade de um eletrólito contínuo, o que não se consegue na atmosfera.⁶

Os protetores catódicos são substâncias que possuem íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica, produzindo assim compostos insolúveis. Esses compostos envolvem toda a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e dos elétrons, inibindo o processo catódico. A eficiência dos protetores catódicos no concreto comparando-os com os anódicos é razoavelmente baixa. Estudos comprovam

que inibidores catódicos não aderem à superfície do metal como os anódicos, tornando-os menos efetivos.³¹ A Figura 4 ilustra o processo de inibição catódica.³²

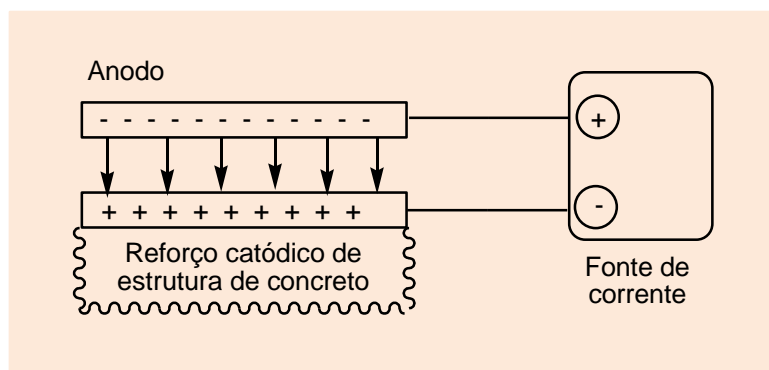


Figura 4. Figura que representa a proteção catódica (adaptado da ref. 32)

Comparando-se as proteções anódicas e catódica, pode-se observar que a proteção anódica só pode ser aplicada para metais ou ligas que se passivam, como o ferro, níquel, cromo, titânio e respectivas ligas, não sendo aplicável para zinco, magnésio, cádmio, prata, cobre ou ligas de cobre, ao passo que a proteção catódica é aplicável a todos os materiais metálicos.¹

3.3. Técnicas de modificação do meio corrosivo

A corrosão pode ser evitada através da alteração do meio corrosivo através do controle do pH e a desaeração. O controle de pH visa favorecer a passivação dos metais, o que ocorre com o pH ligeiramente básico. Cuidados especiais com os metais anfóteros devem ser tomados, pois esses perdem a resistência à corrosão em meios muito básicos e com a precipitação de compostos de cálcio e magnésio que se tornam insolúveis em pH elevado, podendo trazer problemas de incrustação.⁶

A desaeração consiste na retirada de oxigênio do meio, sendo este um agente despolarizante, com a sua retirada favorece-se a polarização catódica com a conseqüente diminuição da intensidade do processo

corrosivo. Os processos de retirada de oxigênio podem ser químicos ou mecânicos. O processo químico é realizado pelos agentes sequestradores de oxigênio, enquanto que a retirada através do processo mecânico é feita com a desaeração por arraste do oxigênio por outro gás, comumente vapor de água, ou em câmara de vácuo onde a descompressão propicia a saída de gases.⁶

3.4. Inibidores de corrosão

Um dos principais métodos adotados pela indústria para prevenir ou minimizar a corrosão é o uso de inibidores de corrosão específicos. Tais inibidores são substâncias orgânicas ou inorgânicas, que quando adicionadas ao meio corrosivo, evitam ou diminuem o desenvolvimento das reações de corrosão. Esses inibidores normalmente são adsorvidos, fazendo um filme muito fino e persistente, o qual leva a uma diminuição na taxa de corrosão, devido ao abrandamento das reações anódicas, catódicas ou ambas. Além disso, os inibidores de corrosão podem atuar reprimindo reações anódicas (inibidores anódicos), reprimindo reações catódicas (inibidores catódicos) ou ambas (inibidores mistos).³³ Os inibidores de corrosão podem atuar tanto no período

inicial do tratamento ou no período de propagação, reduzindo a taxa de corrosão.³⁴

Inibidores de corrosão são compostos químicos normalmente utilizados em pequenas concentrações, sempre que um metal se encontra em contato com um meio agressivo. A presença de tais compostos, retarda o processo de corrosão, e mantém a sua taxa em um mínimo e, assim, evita perdas econômicas devido a corrosão metálica. Os compostos químicos que podem ser utilizados para esta finalidade devem apresentar alguns requisitos relativos à estrutura e comportamento químico. Os compostos inorgânicos, por exemplo, devem ser capazes de oxidar o metal, formando uma camada passiva sobre a sua superfície.³⁵

Os inibidores orgânicos são compostos orgânicos contendo insaturações e/ou grupamentos fortemente polares em sua estrutura com a presença de átomos de nitrogênio, oxigênio ou enxofre. Esses inibidores são geralmente indicados para proteger os materiais metálicos em meio ácido; são inibidores de adsorção, os quais se adsorvem sobre as regiões catódicas e/ou anódicas do metal, protegendo-o. Como por exemplo, pode-se citar aminas, aldeídos, mercaptanas, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos.³⁶ A função polar é normalmente considerada o centro de quelação no processo de adsorção química.³⁷

4. Compostos orgânicos como agentes anticorrosivos

Investigações sobre a influência de compostos orgânicos na corrosão de metais têm sido extensivamente estudadas utilizando-se solventes orgânicos. As informações relatadas na literatura mostram que a maior parte dos efeitos de inibição por compostos orgânicos é devido à adsorção na superfície do metal.³⁸

A influência da estrutura de compostos orgânicos em solução aquosa no processo de

adsorção não foi estudada de forma sistemática e os resultados são por vezes contraditórios. Os compostos orgânicos que contêm átomos doadores de elétrons, como o oxigênio, nitrogênio e enxofre tem apresentado comportamento eficaz para a inibição da corrosão do aço. Estes inibidores normalmente promovem a formação de um quelato na superfície do metal, ocorrendo à transferência de elétrons do composto orgânico para a superfície metálica, formando uma ligação covalente coordenada durante o processo de adsorção química. Deste modo, o metal atua como um eletrófilo, enquanto os centros nucleófilos da molécula inibidora são normalmente heteroátomos com pares de elétrons disponíveis para serem compartilhados.³⁹ Inibidores de corrosão a base de mistura de aminas de alto peso molecular são os mais comercializados para indústria de petróleo.

A planaridade das estruturas moleculares e os pares isolados de elétrons nos heteroátomos são características importantes que determinam a adsorção destas moléculas sobre a superfície metálica. Eles podem adsorver sobre a superfície do metal, bloquear os sítios ativos sobre a superfície e, assim, reduzir a taxa de corrosão.⁴⁰

O aumento da adsorção na superfície metálica tem sido relacionado com o aumento da massa molecular e do momento dipolar dos compostos orgânicos.⁴¹ Essa adsorção tem sido relacionada a presença de ligações insaturadas e heteroátomos nos compostos orgânicos favorecendo a ligação eletrônica com o orbital *d* do metal.⁴² Na adsorção e/ou processos de inibição de corrosão, a orientação das moléculas orgânicas adsorvidas na superfície metálica apresenta, também, grande importância. Foi relatado que a adsorção dos compostos heterocíclicos ocorre através dos anéis aromáticos, por vezes, em paralelo, mas principalmente em relação à superfície de metal.^{43,44}

Shylesha e colaboradores relataram, recentemente, que a anilina tem efeito inibidor eficaz para o aço mole em ambos

ácidos, HCl e H_2SO_4 , mas ligeiramente melhor em HCl, que está relacionado com a adsorção sinérgica de moléculas do inibidor através do ânion cloreto na superfície metálica. A eficiência de inibição aumentou com a concentração do inibidor acima de $0,2 \text{ g mL}^{-1}$.³⁸

Algumas investigações sobre a inibição de corrosão do ferro correlacionam a interação do orbital molecular com as propriedades de inibição de inibidores orgânicos como o tiofenol, fenol e anilina. Foi verificada que a melhor eficiência para tiofenol está relacionada a interação entre os pares eletrônicos isolados do enxofre e orbitais

vazios do metal.³⁸

Tem sido relatado que compostos heterocíclicos contendo heteroátomos tais como N, O, S, foram investigados e mostraram ser inibidores eficazes para corrosão de aço carbono em meio ácido.⁴¹ Popova e colaboradores investigaram a inibição promovida por cinco compostos heterocíclicos: indol (I), benzimidazol (BI), benzotriazol (BTA), benzotiazol (BNS) e benzotiadiazol (BTD) sobre a corrosão do aço carbono em HCl 1 mol L^{-1} . A ordem crescente de inibição desses compostos: $I > BTA \sim BNS > BI$, indicou que o BTD estimulava o processo de corrosão (Figura 5).⁴⁵

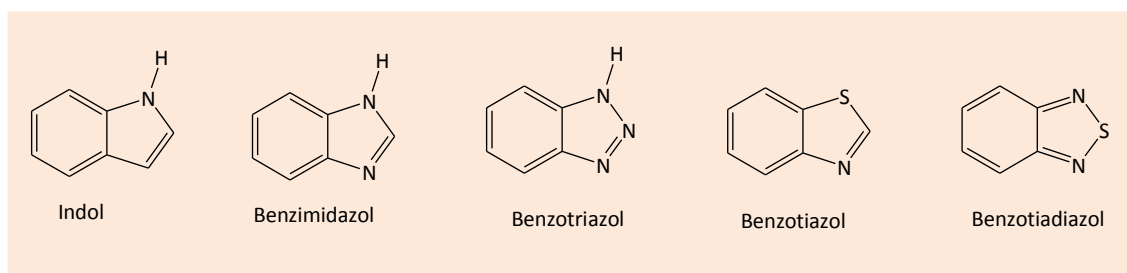


Figura 5. Estruturas químicas de compostos heterocíclicos com ação anticorrosiva para aço carbono em meio ácido⁴⁵

Zhang e Hua pesquisaram os líquidos iônicos de imidazólio, ou seja, cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIC) e hidrogenossulfonato de 1-butil-3-metilimidazólio ([BMIM] HSO_4), utilizando-os como inibidores de corrosão em meio ácido. Foi observada boa inibição para a corrosão do aço carbono em solução HCl (1 mol L^{-1}) e a eficiência de inibição dependente da concentração do inibidor.⁴⁶

Recentemente, a investigação da eficácia de inibição da 2-tiohidantoína (Figura 6)

usando técnicas eletroquímicas e o possível mecanismo de inibição mostrou boa eficiência de corrosão para o aço mole em HCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e que a sua eficácia de inibição depende tanto da concentração como do tempo de imersão. A escolha deste composto como um inibidor levou em consideração a estrutura molecular, sendo que a molécula 2-tiohidantoína tem dois átomos de nitrogênio, um de enxofre e um átomo de oxigênio, sendo sugerido que constituam o centro ativo de adsorção.⁴⁷

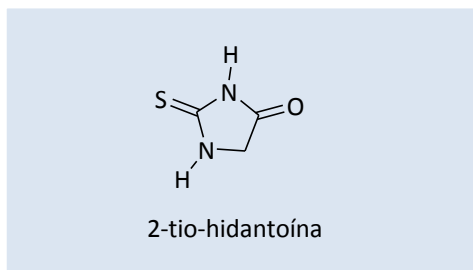


Figura 6. Estrutura química da 2-tio-hidantoína

Goulart e colaboradores avaliaram a capacidade de inibição de quatro tiossemicarbazonas (4-etoxibenzaldeído-tiossemicarbazona, 4-hidroxibenzaldeído-tiossemicarbazona, 4-etoxi-3-metoxibenzaldeído-tiossemicarbazona e 2-piridinocarboxialdeído-tiossemicarbazona) e duas semicarbazonas (2-indolcarboxialdeído-semicarbazona e 2-piridinocarboxialdeído-semicarbazona) em relação a corrosão do aço carbono em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl por modelagem molecular, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em diferentes

concentrações. As curvas de polarização mostraram que todos os compostos avaliados agiram como inibidores mistos, aumentando a resistência de transferência de carga do processo de corrosão e aumentando a eficiência de inibição. A adsorção dos inibidores avaliados segue uma isoterma de Langmuir. Os resultados teóricos correlacionaram com os dados experimentais obtidos por técnicas eletroquímicas e mostraram que as tiossemicarbazonas são melhores os inibidores de corrosão do que semicarbazonas (Figura 7).⁴⁸

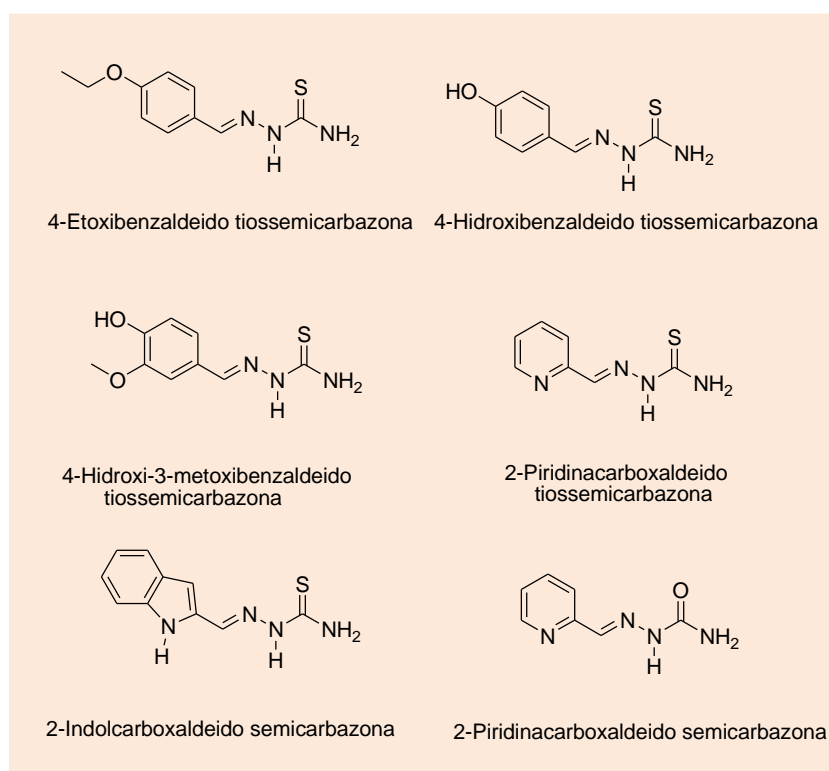


Figura 7. Estruturas químicas das semi e tiossemicarbazonas avaliadas quanto a ação anticorrosiva⁴⁸

Moura e colaboradores, também avaliaram derivados da classe das tiossemicarbazonas, 4-*N*-cinamoil-tiossemicarbazona, 4-*N*-(2'-metoxicinamoil)-tiossemicarbazona, e 4-*N*-(4'-hidroxi-3'-metoxi-benzoil)-tiossemicarbazona, Figura 8, solubilizadas em um sistema de microemulsão de óleo/água (o/w). A eficácia

das tiossemicarbazonas no sistema microemulsionado no processo de inibição à corrosão do aço carbono AISI 1020 foi avaliada em meio salino (solução de soro fisiológico, NaCl 0,5%), utilizando um método galvanostático. As tiossemicarbazonas testadas mostraram efeitos inibitórios elevados na faixa de 83 a 86%.⁴⁹

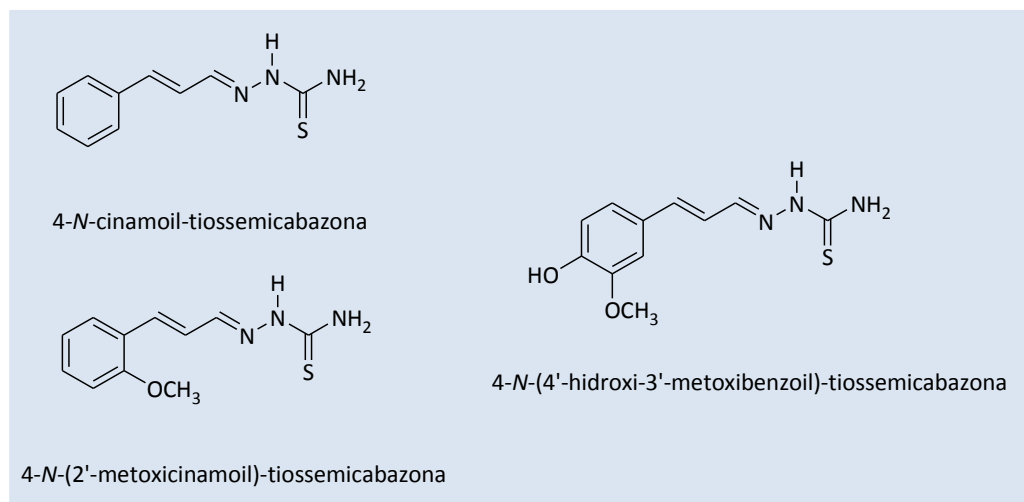


Figura 8. Estruturas químicas das tiossemicarbazonas avaliadas, em sistema de microemulsão, com efeito anticorrosivo⁴⁹

5. Conclusões

Os principais mecanismos do processo de corrosão são o químico e o eletroquímico. A corrosão que mais prejudica a indústria petrolífera é a eletroquímica, devido à influência dos constituintes do fluido de perfuração e da água de produção entre outros. Os principais causadores de corrosão no processo de produção de petróleo são os gases o H₂S e CO₂, pois a medida que a concentração desses gases aumenta, o pH diminui e a taxa de corrosão aumenta. A proteção contra a corrosão provocada pelo H₂S e CO₂ nos equipamentos de aço e condutos tornou-se muito importante, especialmente na indústria do petróleo no Brasil, devido a sua extração na região do pré-sal que utiliza água de alta salinidade e

alto teor de CO₂ levando à formação de ácido carbônico, altamente corrosivo.

Os métodos de proteção anticorrosivos de uso industrial envolvem a passivação ou a polarização do material, o uso de revestimentos, os inibidores de corrosão, técnicas de modificação do meio e a proteção catódica e anódica. Na indústria de petróleo os métodos mais usados são a proteção catódica e anódica e os inibidores de corrosão.

Os compostos orgânicos usados como inibidores de corrosão na indústria de petróleo são aminas, aldeídos, mercaptanas, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos. Estes compostos apresentam planaridade das estruturas moleculares e os pares isolados de elétrons nos heteroátomos são características importantes que determinam a adsorção destas moléculas

sobre a superfície metálica bloqueando os sítios ativos sobre a superfície reduzindo a taxa de corrosão.

Essas informações fazem com que a busca de inibidores orgânicos frente ao processo de corrosão na indústria de petróleo cresça, com a preocupação de que sejam inibidores eficientes, que não causem danos ao meio ambiente, com uma química de obtenção limpa não gerando resíduos e usando processos de obtenção de baixo custo e altos rendimentos.

Referências Bibliográficas

- ¹ Gentil, V.; *Corrosão*. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora: Rio de Janeiro, **2007**.
- ² Pannoni, F. D.; Gaspar, C., Vicentin, A.; *Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio (Coletânea do Uso do Aço)*, 4a. ed. Perfis GERDAU Açominas, 2007. [Link]
- ³ Martins, J. I. F. P. A corrosão: a outra perspectiva de abordagem. *Corrosão e Proteção de Materiais* **2012**, 31, 59. [Link]
- ⁴ Reis, M. I. P.; da Silva, F. C.; Romeiro, G. A.; Rocha, A. A.; Ferreira, V. F. deposição mineral em superfícies: problemas e oportunidades na indústria do petróleo. *Revista Virtual de Química* **2011**, 3, 2. [Link]
- ⁵ Moura, E. C. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2009.
- ⁶ Mainier, F. B. Material do curso *Corrosão e Inibidores*. In: Instituto Brasileiro de Petróleo, Rio de Janeiro, Brasil, 2006. [Link]
- ⁷ Mainier, F. B.; Sandres, G. C.; Tavares, S. S. M.; *8º Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica*, Cuzco, Peru, 2007. [Link]
- ⁸ Lasebikan, B. A.; Akisanya, A. R.; Deans, W. F.; Macphee, D. E. The effect of hydrogen sulphide on ammonium bisulphite when used as an oxygen scavenger in aqueous solutions. *Corrosion Science* **2011**, 53, 4014. [CrossRef]
- ⁹ Souza Filho, J. E.; *Material de aula: Processamento primário de fluidos: separação e tratamento*. Universidade Petrobrás, Salvador, 2002.
- ¹⁰ Carvalho, L. J.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2004.
- ¹¹ Lyons, W. C.; Plisga, G. J.; *Standard Handbook of Petroleum and Natural Gas*, 2a. edition, Elsevier Inc.: Massachusetts, 2005.
- ¹² Panossian, Z.; Almeida, N. L.; Sousa, R. M. F.; Pimenta, G. S.; Marques, L. B. S. Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review. *Corrosion Science* **2012**, 58, 1. [CrossRef]
- ¹³ Cardoso, S. P.; Reis, F. A.; Massapust, F. C.; Costa, J. F.; Tebaldi, L. S.; Araújo, L. F. L.; Silva, M. V. A.; Oliveira, T. S.; Gomes, J. A. C. P.; Hollauer, E. Semicarbazonas e tiosemicarbazonas: o amplo perfil farmacológico e usos clínicos. *Química Nova* **2004**, 27, 461. [CrossRef]
- ¹⁴ Souza, F. S.; Spinelli, A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion Science* **2009**, 51, 642. [CrossRef]
- ¹⁵ Mohd, M. H.; Paik, J. K. Investigation of the corrosion progress characteristics of offshore subsea oil well tubes. *Corrosion Science* **2013**, 67, 130. [CrossRef]
- ¹⁶ Corrosion & Petroleum – Corrosion Engineering. co.cc, 2008. Disponível em: <<http://corrosion-malaysiapetroleum.blogspot.com.br/2008/06/corrosion-in-petroleum-industry.html>> Acesso em: 28 dezembro 2012.
- ¹⁷ Wilhelm, S. M.; Abayarathna, D. Inhibition of hydrogen absorption by steels in wet hydrogen sulfide refinery environments. *Corrosion Engineering* **1994**, 50, 152. [CrossRef]
- ¹⁸ Garcia, L. A. C. J.; Joia, C. J. B. M.; Cardoso, E. M.; Mattos, O. R. Electrochemical methods in corrosion on petroleum industry: laboratory and field results. *Electrochimical Acta* **2001**, 46, 3879. [CrossRef]
- ¹⁹ Nota técnica - Desafios do Pré-Sal, Instituto de Pesquisas Tecnológicas. Disponível em: <<http://www.energia.sp.gov.br/a2sitebox/arquivos/documentos/214.pdf>>. Acesso em: 25 abril 2013.
- ²⁰ Estudos sobre o pré-sal. Instituto de estudos para o desenvolvimento industrial/Instituto talento Brasil, 2008.

- Disponível em: <http://www.apn.org.br/apn/images/stories/documentos/estudos-sobre-o-presal.pdf> >. Acesso em: 25 abril 2013.
- ²¹ Pannoni, F. D. São Paulo: *Gerdau Açominas*, 3, 2005. Disponível em: <http://www.gerdau.com.br/arquivos-tecnicos/12.brasil.es-ES.force.axd>>. Acesso em: 25 abril 2013.
- ²² Karbhari, V. M.; Chin, J. W.; Hunsto, D.; Benmokrane, B.; Juska, T.; Morgan, R.; Lesko, J. J.; Sorathia, U. Durability gap analysis for fiber-reinforced polymer composites in civil infrastructure. *Journal of Composites for Construction* **2003**, 7, 238. [CrossRef]
- ²³ Gautier, L.; Mortaigne, B.; Bellenger, V. Interface damage study of hydrothermally aged glass-fibre-reinforced polyester composites. *Composites Science and Technology* **1999**, 59, 2329. [CrossRef]
- ²⁴ Schutte, C. L. Environmental durability of glass-fiber composites. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **1994**, 13, 265. [CrossRef]
- ²⁵ Oliveira, J. L.; Souza, W.; Da Silva, C. G.; Margarit-Mattos, I. C. P.; Mattos, O. R.; Quintela, J. P.; Solymossy, V. Revestimentos anticorrosivos para tanques de armazenamento de petroquímicos. *Revista Petro Química* **2009**, 319, 75. [Link]
- ²⁶ Vérges, G. R.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal do Paraná, 2005.
- ²⁷ Fernandes, F.; Mariano, R.; Gnecco, C.; Tratamento de Superfície e Pintura. Instituto Brasileiro De Siderurgia/Centro Brasileiro da Construção em Aço: Rio de Janeiro, 2003. Disponível em: http://www.skylightestruturas.com.br/downloads/CBCA_Pintura.pdf>. Acesso em: 24 março 2013.
- ²⁸ Bayer, R. F.; Critérios para especificação de revestimentos anticorrosivos. *ALCOOLbrás* – 2001, 41. Disponível em: <http://www.narus.com.br/artigos,narus.htm>>. Acesso em: 24 março 2013. [Link]
- ²⁹ Medeiros, M. H. F.; Monteiro, E. B. Artigo. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.
- ³⁰ Novák, P. Anodic Protection. *Shreir's Corrosion* **2010**, 4, 2857. [CrossRef]
- ³¹ Rattmann, K. R.; *Monografia de Conclusão de Curso*, Universidade Federal do Paraná, 2005.
- ³² Pedferri, P. Cathodic protection and cathodic prevention. *Construction and Building Materials* **1996**, 10, 391. [CrossRef]
- ³³ Safak, S.; Duran, B.; Yurt. A. Türkoglu, G. Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution. *Corrosion Science* **2012**, 54, 251. [CrossRef]
- ³⁴ Ormellese, M.; Lazzari, L.; Goidanich, S.; Fumagalli, G.; Brenna, A. A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete. *Corrosion Science* **2009**, 51, 2959. [CrossRef]
- ³⁵ El-Etre, A. Y. J. Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, 314, 578. [CrossRef] [PubMed]
- ³⁶ Hollauer, E.; Cardoso, S. P.; Reis, F. A.; Massapust, C.; Costa, J. F.; Tebaldi, L. S.; Araújo, L. F. L.; Silva, M. V. A. S.; Oliveira, T. S.; Gomes, J. A. C. P. Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. *Química Nova* **2005**, 28, 756. [CrossRef]
- ³⁷ Souza, F. S.; Spinelli, A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion Science* **2009**, 51, 642. [CrossRef]
- ³⁸ Vracar, Lj. M.; Drazic, D. M. Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid. *Corrosion Science* **2002**, 44, 1669. [CrossRef]
- ³⁹ Fang, J.; Li, J. Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides. *Journal of Molecular Structure: Theochem* **2002**, 593, 179. [CrossRef]
- ⁴⁰ Abdul Nabi, A. S.; Hussain, A. A. Synthesis, Identification and study of some new azo dyes as corrosion inhibitors for carbon-steel in acidic media. *Journal of Basrah Researches (Sciences)* **2012**, 38, 125. [Link]
- ⁴¹ Shylesha, B. S.; Venkatesha, T. V.; Praveen, B. M. Corrosion Inhibition Studies of Mild Steel by New Inhibitor in Different Corrosive Medium. *Research Journal of Chemical Sciences* **2011**, 1, 46. [Link]

- ⁴² Damborenea, J.; Bastidas, J. M.; Vaquez, A. J. Adsorption and inhibitive properties of four primary aliphatic amines on mild steel in 2 M hydrochloric acid. *Electrochimica Acta* **1997**, *42*, 455. [[CrossRef](#)]
- ⁴³ Granese, S. L.; Rosales, B. M.; Ovideo, C.; Zerlino, J. O. The inhibition action of heterocyclic nitrogen organic compounds on Fe and steel in HCl media. *Corrosion Science* **1992**, *33*, 1439. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁴ Plieth, W. The inhibition action of heterocyclic nitrogen organic compounds on Fe and steel in HCl media. *Electrochimica Acta* **1992**, *37*, 2115. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁵ Popova, A.; Christov, M. Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds. *Corrosion Science* **2006**, *48*, 3208. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁶ Zhang, Q. B., Hua, Y. X. Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid. *Electrochimica Acta* **2009**, *54*, 1881. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁷ Yuce, A. O., Kardas, G. Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl. *Corrosion Science* **2012**, *58*, 86. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁸ Goulart, C. M.; Esteves-Souza A.; Martinez-Huitle, C. A.; Rodrigues, C. J. F.; Maciel, M. A. M.; Echevarria, A. Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. *Corrosion Science* **2013**, *67*, 281. [[CrossRef](#)]
- ⁴⁹ Moura, E. C. M.; Souza, A. D. N.; Rossi, C. G. F. T.; Silva, D. R.; Maciel, M. A. M.; Echevarria, A.; Bellieny, M. S. S. Avaliação do potencial anticorrosivo de tiossemicarbazonas solubilizadas em microemulsão. *Química Nova* **2013**, *36*, 59. [[CrossRef](#)]