



República Federativa do Brasil  
Ministério da Indústria, Comércio Exterior  
e Serviços  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0719418-8 B1**



**(22) Data do Depósito: 14/12/2007**

**(45) Data de Concessão: 09/10/2018**

**(54) Título:** "" COMPOSTO INIBIDOR DA CORROSÃO DE OXIDAÇÃO BRANCA À BASE DE AMINA, MÉTODO DE INIBIÇÃO DA CORROSÃO EM UMA SUPERFÍCIE DE METAL GALVANIZADA E MÉTODO DE INIBIÇÃO DA CORROSÃO EM UM SISTEMA DE ÁGUA INDUSTRIAL""

**(51) Int.Cl.:** C23C 22/00

**(30) Prioridade Unionista:** 19/12/2006 US 11/612,702

**(73) Titular(es):** NALCO COMPANY

**(72) Inventor(es):** SRIKANTH S. KIDAMBI; NATHANIEL GREENE

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 18/06/2009

COMPOSTO INIBIDOR DA CORROSÃO DE OXIDAÇÃO BRANCA  
À BASE DE AMINA, MÉTODO DE INIBIÇÃO DA CORROSÃO EM UMA  
SUPERFÍCIE DE METAL GALVANIZADA E MÉTODO DE INIBIÇÃO DA  
CORROSÃO EM UM SISTEMA DE ÁGUA INDUSTRIAL

CAMPO TÉCNICO

[001] A presente invenção refere-se de maneira geral à inibição da corrosão em superfícies de metal galvanizadas. Mais especificamente, a invenção refere-se a um método para inibir a corrosão de oxidação branca em superfícies galvanizadas. A invenção tem relevância particular para a inibição da corrosão de oxidação branca em superfícies de metal galvanizadas mediante a utilização de compostos inibidores da corrosão de oxidação branca à base de amina funcionalizada em sistemas de águas industriais.

ANTECEDENTES

[002] A galvanização é um revestimento de zinco de proteção que é ligado quimicamente a uma superfície de metal (geralmente ferro ou aço). O revestimento de zinco é utilizado em uma variedade de aplicações e oferece um determinado grau de proteção contra a corrosão para o metal subjacente ao formar uma barreira mecânica aos elementos e ao meio ambiente, bem como uma resistência eletroquímica à corrosão. Existem diversos métodos de galvanização, tais como a eletrodeposição, a galvanização contínua e a galvanização por imersão a quente. Muitos sistemas de águas industriais, tais como os sistemas de circulação de água de resfriamento (algumas vezes aqui indicados como "torres de resfriamento"), têm tais superfícies galvanizadas.

[003] Um problema comum com os revestimentos galvanizados de todos os tipos é "a oxidação branca" a qual se manifesta como um depósito poroso, branco, ceroso, fofo ou em pó que é rapidamente formado nas superfícies

galvanizadas quando a superfície é exposta a condições úmidas e/ou molhadas. A oxidação branca pode causar danos consideráveis ao revestimento de zinco e também é prejudicial à aparência do revestimento. Se for deixada sem verificação, a oxidação branca irá corroer continuamente as superfícies galvanizadas afetadas e eventualmente irá acarretar falha precoce do revestimento. Com tal depósito poroso de proteção na superfície galvanizada, a superfície não é "passiva" à futura formação de oxidação branca e pode continuar a corroer rapidamente.

[004] A popularidade aumentada dos programas de tratamento de água de elevada alcalinidade sem controle do pH resultou em problemas de corrosão de oxidação branca mais frequentes e graves, especialmente em aplicações de torres de resfriamento. A oxidação branca é tipicamente formada se uma nova torre de resfriamento for operada com água a um pH de mais de 8,0 por um período prolongado antes de ser formada uma barreira protetora de "carbonato de zinco básico". Para assegurar uma vida útil longa, as superfícies galvanizadas nas torres de resfriamento devem tipicamente "passivar" ou formar uma barreira protetora antes da operação ou inicial ou partida. Os procedimentos apropriados do tratamento da água e da partida também são essenciais. Uma maneira de passivar as superfícies consiste em permitir que o revestimento de zinco desenvolva uma superfície não porosa natural de carbonato de zinco básico durante a partida inicial da torre de resfriamento. Essa barreira química natural impede ou desacelera uma corrosão mais rápida do revestimento de zinco do meio ambiente, bem como da operação normal da torre de resfriamento.

[005] Esta barreira de carbonato de zinco básico, que se acredita ser um composto de carbonato de zinco/hidróxido de zinco (tal como discutido em "Guidelines for Treatment of Galvanized Cooling Towers to Prevent White

Rust", publicado pelo Cooling Tower Institute em junho de 1994), é tipicamente formada dentro de oito semanas da operação inicial da torre de resfriamento com água a um pH neutro (isto é, um pH de 6,5 a 8,0) e um ambiente de água moderadamente dura. Uma faixa típica do teor de soluto deve ser um teor de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ) de 100 ppm a 300 ppm como alcalinidade do bicarbonato, e uma dureza de aproximadamente 100 ppm de  $\text{CaCO}_3$ . A formação da barreira protetora de carbonato de zinco é importante para que a torre de resfriamento resista a mais corrosão. A ausência da barreira pode resultar na formação intensa de oxidação branca e ter um impacto negativo significativo na vida útil da torre de resfriamento.

[006] A oxidação branca também é uma forma de carbonato de zinco que tem uma estrutura porosa, uma taxa de formação e uma densidade diferente daquelas da barreira protetora de carbonato de zinco descrita acima. Se os níveis da dureza da água, medidos pela dureza de  $\text{CaCO}_3$ , alcançarem níveis abaixo de 50 ppm (isto é, água mole), geralmente resulta uma corrosão acelerada do zinco. Determinados teores iônicos na água, tais como sulfatos cloretos e nitratos, a níveis de mais de aproximadamente 250 ppm, também pode contribuir para a corrosão acelerada do zinco. Desse modo, a inspeção rotineira da torre de resfriamento acoplada com o controle adequado da química da água ajuda na prevenção da formação de oxidação branca.

[007] Os programas de prevenção da corrosão de oxidação branca atuais incluem uma combinação de pré-passivação da torre de resfriamento combinada com o gerenciamento contínuo da química da água para suportar a viabilidade da camada de passivação. Além das camadas protetoras de carbonato de zinco básico, tal como descrito acima, procedimentos de prevenção contra a oxidação branca incluem o pré-tratamento com a passivação inorgânica de

fosfato e cromato. Tais soluções inorgânicas têm uma eficácia limitada e estão se transformando vertiginosamente no objeto dos regulamentos federais e locais devido a questões ambientais.

[008] Outras soluções para a prevenção contra a oxidação branca incluem o uso de tiocarbamatos seletivos, compostos de organofósforo e taninas para passivar a superfície. Por exemplo, a patente norte-americana nº 5.407.597 apresenta uma formulação que inclui uma mistura de um composto de organofósforo, um composto de tiocarbamato e um composto de sal de metal solúvel. Os componentes desta formulação são utilizados como uma combinação e os ingredientes testados individualmente não controlam tipicamente a formação de oxidação branca. A formulação na patente norte-americana nº 6.468.470 BI inclui um sistema de múltiplos componentes de um composto de organofósforo, um composto de tanina e um sal solúvel de um metal.

[009] Além disso, sob condições operacionais normais, as torres de resfriamento têm uma perda substancial de água evaporativa. Como consequência, grandes quantidades de água da "composição" são introduzidas no sistema que contém normalmente espécies iônicas, tais como cálcio, magnésio, sulfato e cloreto. A alcalinidade aumentada (por exemplo, íons carbonato, bicarbonato e hidróxido) também pode causar a corrosão de oxidação branca. Particularmente, a acumulação de alcalinidade do carbonato, com um aumento concomitante do pH, cria um ambiente ideal de formação de oxidação branca. Esta acumulação é uma das causas principais da oxidação branca. A presença de um excesso de ânions e/ou de água mole pode agravar o grau de formação de oxidação branca, por exemplo, mediante a reação com o revestimento de zinco para produzir hidróxido de zinco.

[010] Como um componente integrante dos sistemas de circulação de água de resfriamento, os biocidas são essenciais na prevenção contra a contaminação por algas, bactérias e fungos dos sistemas. Alguns destes biocidas promovem algumas vezes a formação de oxidação branca como um subproduto porque eles reagem quimicamente com determinados inibidores de oxidação branca e/ou com o revestimento de zinco. Por exemplo, o hipoclorito de sódio (isto é, alvejante) é um biocida comum e é altamente reativo.

[011] Devido ao fato que os níveis elevados do pH também constituem um fator de contribuição para a formação de oxidação branca, a adição de uma quantidade suficiente de ácido livre, normalmente o ácido sulfúrico, à água de resfriamento, ajuda a impedir a formação da oxidação branca. Tal adição de ácido livre gera problemas para as pessoas que manipulam o ácido livre, e também gera um potencial para a corrosão do metal do próprio ácido devido à alimentação excessiva ou respingamento. Nenhum destes procedimentos de passivação ou de manutenção descritos acima propicia uma solução completa ao problema da oxidação branca. Existe desse modo uma necessidade quanto à obtenção de composições e métodos eficientes e aperfeiçoados de inibição da corrosão de oxidação branca.

#### DESCRIÇÃO RESUMIDA

[012] Consequentemente, a presente invenção apresenta novos compostos inibidores da corrosão de oxidação branca à base de amina com capacidade de inibir significativamente a formação de oxidação branca nos sistemas de água industriais que têm superfícies de metal galvanizadas. Os compostos incluem aqueles da fórmula  $[R]_2NR1x-N[R]_2-R$  inclui H, grupos alquila mono-hidroxilados, e grupos alquila poli-hidroxilados. RI inclui  $-[CH_2CH_2-N(R2)-CH_2CH_2]$ , oxipropileno, oxietileno, poliéter, outros ainda,

ou as combinações destes. R2 inclui H, grupos alquila, carboxilatos alquilados, sulfonatos alquilados, grupos alquila mono-hidroxilados, ou grupos alquila polihidroxilados. X varia de 1 a aproximadamente 20.

[013] O método da invenção inclui a introdução de uma quantidade eficaz de uma composição inibidora da corrosão que tem um composto inibidor da corrosão de oxidação branca à base de amina na superfície de metal galvanizada para formar uma barreira na superfície. Em uma realização, o método inclui adicionalmente a cobertura da barreira mediante a reintrodução de uma quantidade eficaz da composição inibidora da corrosão na superfície de metal galvanizada depois de um ou mais intervalos de tempo.

[014] Em uma realização, a invenção apresenta um método de inibição da corrosão em um sistema de água industrial, tal como uma torre de resfriamento, que esteja pelo menos parcialmente cheio de água e tenha uma ou mais superfícies de metal galvanizadas. O método inclui o ajuste da água no sistema de água industrial para que ela tenha um pH de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 8,2, e a introdução de uma quantidade eficaz de uma composição inibidora da corrosão que inclua um ou mais compostos inibidores da corrosão de oxidação branca à base de amina na água do sistema de água industrial.

[015] A implementação do método pode ser realizada quando o sistema estiver sob uma carga ou não estiver sob uma carga. Se o sistema não estiver sob uma carga quando da introdução da composição inibidora da corrosão, a água no sistema é circulada após tal introdução por um intervalo de tempo para colocar o composto inibidor da corrosão de oxidação branca à base de amina em contato com as superfícies de metal galvanizadas do sistema para formar a barreira nessas superfícies. Depois de um

intervalo suficiente, o sistema descarregado pode ser acionado ou colocado sob uma carga em qualquer momento apropriado. Se o sistema estiver sob uma carga quando da introdução da composição inibidora da corrosão, o sistema é operado sob a carga depois de tal introdução por um intervalo de tempo para colocar o composto inibidor da corrosão de oxidação branca à base de amina em contato com as superfícies de metal galvanizadas do sistema e forma a barreira nessas superfícies.

[016] Em um aspecto, a invenção apresenta um método para a cobertura da barreira formada pelo composto inibidor da oxidação branca à base de amina. Este aspecto inclui a cobertura da barreira quando o sistema estiver sob uma carga ou não estiver sob uma carga. Se a barreira for coberta enquanto o sistema estiver sob uma carga, o método inclui o reajuste do pH do sistema para que seja de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 8,2 e a reintrodução de uma quantidade eficaz da composição inibidora da corrosão na água do sistema. O sistema é operado então sob a carga por um ou mais intervalos de tempo adicionais e a barreira é opcionalmente recoberta depois de um ou mais dos intervalos de tempo adicionais.

[017] Se a barreira for coberta enquanto o sistema não estiver sob uma carga, o método inclui o reajuste do pH do sistema para que seja de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 8,2, a reintrodução de uma quantidade eficaz da composição inibidora da corrosão na água do sistema, e a circulação da água do sistema por um intervalo suficiente para colocar o composto inibidor da oxidação branca à base de amina em contato com as superfícies. Depois do intervalo suficiente, o sistema descarregado pode ser acionado ou colocado sob carga em qualquer momento apropriado.

[018] Uma vantagem da invenção consiste na provisão de um método de inibição da corrosão, especialmente a corrosão de oxidação branca, em superfícies de metal galvanizadas.

[019] Uma outra vantagem da invenção consiste em ampliar a vida útil de superfícies de metal galvanizadas em várias aplicações incluindo sistemas de águas industriais.

[020] Uma outra vantagem da invenção consiste na provisão de novas composições inibidoras da corrosão de oxidação branca à base de amina para superfícies galvanizadas.

[021] Ainda uma outra vantagem da invenção consiste na provisão de um método de passivação de uma etapa para inibir a corrosão de oxidação branca em superfícies galvanizadas de sistemas de águas industriais.

[022] Uma vantagem adicional da invenção consiste na provisão de um método para a pré-passivação inicial com uma composição inibidora da corrosão de oxidação branca e o pós-tratamento mediante a cobertura da composição inibidora da corrosão de oxidação branca em superfícies galvanizadas.

[023] Uma outra vantagem da invenção consiste na provisão de uma composição inibidora da corrosão de oxidação branca que não reage com os biocidas utilizados em sistemas de águas industriais.

[024] Uma outra vantagem da invenção consiste na provisão de uma abordagem para inibir a corrosão de oxidação branca em superfícies galvanizadas em sistemas de águas industriais que seja eficaz sob uma gama de condições do pH.

[025] Uma vantagem adicional da invenção consiste na provisão de uma abordagem para inibir a corrosão de oxidação branca em superfícies galvanizadas em

sistemas de águas industriais que seja eficaz com água a um baixo teor iônico, tal como água mole.

[026] Ainda uma outra vantagem da invenção consiste na provisão de um método para inibir a corrosão de oxidação branca em superfícies galvanizadas em sistemas de águas industriais que seja eficaz sob uma alcalinidade elevada do carbonato.

[027] Ainda uma outra vantagem da invenção consiste na provisão de uma composição e um método para inibir a corrosão de oxidação branca em superfícies galvanizadas em sistemas de águas industriais, que inclui um ou mais compostos à base de enxofre ou à base de sulfeto que adsorvem e/ou se ligam às superfícies e que sejam eficazes sob uma gama de condições do pH, uma gama de níveis de alcalinidade, e uma gama de níveis de dureza da água.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA

[028] O composto inibidor da corrosão de oxidação branca à base de amina da invenção, em uma realização, é um alcoxiamina hidroxilada. Em uma realização preferida, o composto é formado a partir de um polioxipropileno diamina. Em uma outra realização preferida, o composto é da fórmula  $[CH(OH) CH(OH) CH_2]_2N-[CH(CH_3) CH_2O]_x-N[CH_2CH(OH) CH(OH)]_2$ . X varia de 1 a aproximadamente 20. Nesta realização, os grupos amina do composto são totalmente funcionalizados com hidroxila.

[029] Em realizações alternativas, o composto inibidor da oxidação branca à base de amina inclui um ou mais dentre  $[R]_2N-[R_1]_x-N[R]_2$  e  $[R]_2N-[CH_2CH_2-N(R_2)-CH_2CH_2]_x-N[R]_2$ . R inclui grupos alquila monohidroxilados ou grupos alquila poli-hidroxilados. R1 inclui oxietileno, poliéster, ou as combinações destes. R2 inclui H, grupos alquila, carboxilatos alquilados, sulfonatos alquilados, grupos alquila mono-hidroxilados, ou grupos

alquila poli-hidroxilados. X varia de 1 a aproximadamente 20. Em uma realização, os grupos alquila são Ci a C<sub>6</sub> ramificados ou não ramificados. Tal como aqui empregado, alquila significa um grupo monovalente derivado de um hidrocarboneto de cadeia saturada linear ou ramificada pela remoção de um átomo de hidrogênio simples. Os grupos alquila representativos incluem metila, etila, n e isopropila, cetila, e outros ainda.

[030] Em uma outra realização, o composto inibidor da corrosão de oxidação branca à base de amina é um produto da reação de H<sub>2</sub>N-[R<sub>3</sub>]  $\gamma$ -NH<sub>2</sub> e cloropropanodiol, glicidol, ou epicloridrina. Nesta realização, R<sub>3</sub> inclui [-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N (R<sub>4</sub>)-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>], oxipropileno, oxietileno, poliéter, ou as combinações destes. R<sub>4</sub> inclui H, grupos alquila, carboxilatos alquilados, sulfonatos alquilados, grupos alquila mono-hidroxilados, grupos alquila poli-hidroxilados. Y varia de 1 a aproximadamente 20. Em uma realização, os grupos alquila são Ci a C<sub>6</sub> ramificados ou não ramificados. Em uma realização adicional, um derivado de amina é reagido com um ácido dicarboxílico, tal como o ácido oxálico ou o ácido adípico, para formar o composto inibidor da corrosão de oxidação branca.

[031] Em uma realização adicional, o composto inibidor da corrosão de oxidação branca é um derivado de imino ou um derivado de hidroxiamina produto da reação de um aldeído ou uma cetona com uma monoamina ou uma poliamina. Em uma outra realização, o composto é um derivado de imino ou um derivado de hidroxiamina produto da reação de um aldeído ou uma cetona com uma poliéter monoamina ou uma poliéter poliamina. Por exemplo, a reação de ácido glicoxílico com diglicolamina a uma temperatura elevada (por exemplo, 40°C a 80°C) por um tempo suficiente para promover uma reação de desidratação. Um catalisador de

ácido, tal como o ácido sulfúrico, também pode ser utilizado.

[032] Um método exemplificador de preparação do composto inibidor da corrosão de oxidação branca à base de amina consiste em reagir Jeffamine® D230 (disponível junto à Huntsman, Salt Lake City, Utah), que é caracterizado pelas unidades de repetição de oxipropileno na cadeia principal e tem a fórmula química  $H_2N-(CH_2(CH_3)CH_2O)_z-CH_2CH_2(CH_3)NH_2$ , com glicidol (2,3-epóxi-1-propanol). Jeffamine® D230 é um amina primária difuncional com um peso molecular médio de aproximadamente 230 gramas por mole. Z varia tipicamente de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 unidades de repetição. Preferivelmente, Z varia de 1 a 3, e mais preferivelmente Z é 2. A reação ocorre à temperatura ambiente ou a uma temperatura ligeiramente elevada. Os produtos de reação da reação acima incluem diaminas 1,4 (quad-); 1,3 (tri-); e 1,2 (di-) substituídas. Em uma realização preferida, o produto de reação da reação acima é principalmente a polialcoxiamina hidroxilada 1,4 quad-substituída.

[033] Deve ser apreciado que cada um dos compostos inibidores da oxidação branca aqui descritos pode ser utilizado independentemente, simultaneamente, sequencialmente, alternando entre compostos diferentes, ou mediante a implementação em qualquer ordem ou maneira apropriada.

[034] A invenção também apresenta um método de inibição da corrosão em uma superfície de metal galvanizada. O método inclui a introdução de uma quantidade eficaz de uma composição inibidora da corrosão na superfície de metal galvanizada para formar uma barreira na superfície. O termo "barreira", tal como aqui utilizado, inclui a modificação de superfície da superfície galvanizada, a mudança da morfologia da superfície

galvanizada, a interação química de qualquer um dos compostos inibidores da corrosão da oxidação branca com a superfície galvanizada, ou qualquer outra modificação ou interação similar com a superfície. Em uma realização, uma quantidade eficaz da composição inibidora da corrosão inclui de aproximadamente 0,001 por cento em peso a aproximadamente 100 por cento em peso do composto inibidor da corrosão de oxidação branca. Em uma realização preferida, uma quantidade eficaz da composição inclui de aproximadamente 0,001 por cento em peso a aproximadamente 50 por cento em peso do composto. Em uma realização mais preferida, de aproximadamente 0,1 por cento em peso a aproximadamente 30 por cento em peso do composto da composição são introduzidos na superfície galvanizada.

[035] Os compostos inibidores da oxidação branca à base de amina representativos incluem aminas substituídas, tais como monoaminas mono-substituídas, poliaminas monossubstituídas, monoaminas poli-substituídas, poliaminas polissubstituídas, poliéter monoaminas mono-substituídas, poliéter poliaminas mono-substituídas, poliéter monoaminas polissubstituídas, e poliéter poliaminas poli-substituídas. Estas aminas substituídas incluem um ou mais grupos hidroxila. Também é contemplado que outros compostos à base de amina podem ser utilizados no método da invenção, tais como derivados de imino, derivados de hidroxiamina, e as combinações destes. Os compostos preferidos incluem dietil triamina, digliciol amina, derivados de Jeffamine®, e outros ainda.

[036] Em um aspecto, a introdução da composição inibidora da corrosão na superfície galvanizada inclui a incorporação do método em um processo de manufatura por imersão a quente. Por exemplo, o metal deve ser primeiramente imerso em zinco derretido a 450°C (a temperatura na qual o ferro/aço e o zinco compartilham uma

grande afinidade) onde o metal deve ser protegido com um revestimento de zinco. A etapa seguinte no processo de manufatura deve ser a imersão do metal revestido com zinco na composição inibidora da corrosão incluindo o composto inibidor da corrosão de oxidação branca à base de amina.

[037] Em um outro aspecto, tal introdução inclui a aspersão de uma solução da composição inibidora da corrosão diretamente na superfície, incluindo superfícies em sistemas de águas industriais. Em uma realização, a composição é misturada com um agente formador de espuma para formar uma mistura, e a mistura é aspergida subsequentemente na superfície de metal galvanizada ao utilizar qualquer dispositivo de aspersão apropriado. Os agentes formadores de espuma podem incluir tensoativos, tais como alcoóis alcoxilados, polietileno glicol, ou qualquer outro tensoativo apropriado. Em realizações alternativas, a composição pode ser fisicamente aplicada na superfície por meio de rolo ao utilizar um rolo de pintura ou algo do gênero, de pincel ao utilizar um pincel ou algo do gênero, ou por esfregação ao utilizar um esfregão ou algo do gênero, ou ao utilizar qualquer outro método ou técnica apropriados.

[038] Em um outro aspecto, a composição inibidora da corrosão é reintroduzida na superfície uma ou mais vezes depois de um ou mais intervalos de tempo para "cobrir" a barreira ou "repassivar" a superfície. As etapas de cobertura contínua para renovar a barreira inibidora da corrosão e/ou para repassivar as superfícies galvanizadas também são contempladas. Conforme determinado em uma base de caso a caso, o método pode incluir uma pluralidade de composições inibidoras da corrosão diferentes e a cobertura da barreira pode incluir a introdução de uma ou mais das composições inibidoras da corrosão diferentes na(s) superfície(s) de metal galvanizada(s).

[039] Em uma realização, uma quantidade eficaz da composição inibidora da corrosão é introduzida na água de um sistema de circulação de água de resfriamento (algumas vezes aqui indicada como "torre de resfriamento") para formar uma barreira (ou passivar) em quaisquer superfícies de metal galvanizadas do sistema. Deve ser apreciado que tal introdução pode ser em um novo sistema não utilizado antes da operação inicial do sistema ou em um sistema operacional em funcionamento. A composição inibidora da corrosão da invenção pode ser introduzida em qualquer sistema de água industrial como um tratamento adjuvante em combinação com outras composições ou programas, tais como programas inibidores de carepa e/ou da corrosão, ou como um programa de tratamento autônomo, tal como aqui descrito mais detalhadamente.

[040] O sistema de água industrial é pelo menos parcialmente cheio de água e tem uma ou mais superfícies de metal galvanizadas. O método inclui o ajuste da água no sistema para que ela tenha um pH de aproximadamente 6,5 a aproximadamente 8,2. Em uma realização preferida, o pH da água no sistema é ajustado para que seja de aproximadamente

[041] a aproximadamente 7,8. O método inclui adicionalmente a introdução de uma quantidade eficaz de uma composição inibidora da corrosão que inclui um ou mais compostos inibidores da corrosão de oxidação branca à base de amina na água do sistema de água industrial.

[042] A composição inibidora da corrosão inclui tipicamente de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 10.000 ppm do composto inibidor da corrosão de oxidação branca. Em uma realização preferida, a composição inclui de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 1.000 ppm do composto. Em uma realização

mais preferida, a composição inclui de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 100 ppm do composto.

[043] Em uma realização, uma quantidade eficaz da composição inibidora de corrosão é introduzida na água do sistema de água industrial quando o sistema está operando e sob uma carga. Nesta realização, durante e depois da introdução da composição no sistema, o sistema é operado sob a carga (isto é, acionado) por um intervalo de tempo para colocar o composto inibidor da corrosão de oxidação branca em contato com a(s) superfície(s) galvanizada(s) no sistema para formar uma barreira na(s) superfície(s).

[044] Certos casos podem requerer a cobertura da barreira. Tal cobertura pode ser implementada quando o sistema de água industrial estiver operando e sob uma carga ou quando o sistema estiver desligado e desse modo não estiver sob uma carga. Em uma realização, a cobertura da barreira inclui a descarga (isto é, o desligamento) do sistema, o reajuste do pH do sistema, a reintrodução de uma quantidade eficaz da composição inibidora de corrosão na água do sistema, e a circulação da água do sistema. Em uma outra realização, a cobertura da barreira inclui a manutenção do sistema sob uma carga, o reajuste do pH do sistema (tal como descrito acima) e a reintrodução de uma quantidade eficaz da composição inibidora de corrosão na água do sistema.

[045] Em uma realização, o método inclui uma pluralidade de composições inibidoras de corrosão diferentes e a cobertura da barreira inclui a introdução de uma ou mais das composições inibidoras da corrosão diferentes no sistema de água industrial.

[046] Deve ser apreciado que a composição inibidora da corrosão da invenção é preferivelmente introduzida em um processo de pré-passivação antes de

começar inicialmente o sistema de água industrial. Este método é o preferido porque tal aplicação propicia tipicamente o grau mais elevado de passivação e proteção para as superfícies galvanizadas no sistema. Alternativamente, a composição inibidora da corrosão pode ser introduzida em um sistema atualmente operando ou funcionando. Conforme descrito acima, tal aplicação pode ser implementada sem desligar o sistema ao deixar o sistema sob uma carga durante o processo de passivação ou ao desligar e descarregar o sistema.

#### EXEMPLOS

[047] O acima exposto pode ser mais bem compreendido pela referência aos seguintes exemplos, os quais são ilustrativos e não se prestam a limitar o âmbito da invenção.

#### EXEMPLO I

[048] Neste exemplo, um composto inibidor da corrosão de oxidação branca inclui produtos da reação de Jeffamine® D230 Polieteramina (tal como descrito acima) e glicidol. 11,8 gramas da polieteramina (isto é, polioxipropileno diamina) foram dissolvidos em 25 gramas de água. 15,8 gramas de glicidol foram adicionados lentamente à solução. O peso final foi ajustado em 60 gramas e a solução foi agitada por várias horas à temperatura ambiente. Alternativamente, a temperatura pode ser ajustada até aproximadamente 40°C. O grau de funcionalização da polioxipropileno diamina variou entre um e quatro, com base na concentração de partida (razão molar) de glicidol e da diamina.

#### EXEMPLO II

[049] Um derivado de polieteramina funcionalizado com di-hidróxi pode ser sintetizado ao reagir 1 mole de polieteramina (tal como descrito no exemplo I) com moles diferentes (1 a 4 moles, sendo que 4

moles é a opção preferida) de 3-cloropropanodiol na presença de 1 a 4 moles de hidróxido de sódio a uma temperatura entre aproximadamente 20°C e aproximadamente 80 °C por várias horas sob agitação constante. Esta razão molar irá resultar em uma mistura que tem o produto de diamina substituído com um grau diferente de substituição que varia de um a quatro.

### EXEMPLO III

[050] Corpos de prova de metal de aço galvanizado suave foram expostos em uma célula de 10 litros (a 40°C) à seguinte química de água sintética obtida ao utilizar cloreto de cálcio di-hidratado, sulfato de magnésio hepta-hidratado, bicarbonato de sódio e carbonato de sódio (com base nos valores calculados):  $\text{Ca}^{2+}$ : 400 a 440 ppm (como  $\text{CaCO}_3$ );  $\text{Mg}^{2+}$ : 200 a 220 ppm (como  $\text{CaCO}_3$ ); M-alcalinidade: 300 a 340 ppm (como  $\text{CaCO}_3$ );  $\text{Cl}^-$ : 280 a 315 ppm (como  $\text{Cl}^-$ ); e  $(\text{SO}_4)^{2-}$ : 192 a 211 ppm (como  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ); e pH controlado ao utilizar tampão de  $\text{NaHCO}_3/\text{Na}_2\text{CO}_3$  a um pH 8,9). Os controles e as amostras incluíram um programa inibidor de carepa à base de fosfonato. Os controles não tinham nenhum inibidor de corrosão adicional. Ambas as amostras A e B incluíam aproximadamente 10 ppm de polialcoxiamina funcionalizado com hidroxila. As taxas de corrosão foram baseadas no peso do corpo de prova após sete dias da exposição e medidas em milímetros por ano ("mm/ano") (ou mils por ano, "mpa"), tal como mostrado na Tabela I.

TABELA I

Tratamento	mm/ano (mpa)
Controle - A	0,29718 (11,7)
Controle - B	0,21336 (8,4)
Amostra - A	0,08128 (3,2)
Amostra - B	0,10922 (4,3)

EXEMPLO IV

[051] Experiências eletroquímicas de polarização linear foram realizadas em uma célula de 10 litros ao utilizar superfícies de metal galvanizadas de eletrodos rotativos galvanizados por imersão a quente ("HDG") (pH controlado a um pH 7,5). O controle e a amostra incluíam uma etapa de passivação com 100 ppm de um programa de tratamento de água multifuncional à base de fosfonato, fosfato e polímero. A seguinte química de água sintética incluindo cloreto de cálcio diidratado, sulfato de magnésio heptaidratado e bicarbonato de sódio (com base nos valores calculados) foi utilizada:  $\text{Ca}^{2+}$ : 150 a 170 ppm (como  $\text{CaCO}_3$ );  $\text{Mg}^{2+}$ : 75 a 85 ppm (como  $\text{CaCO}_3$ ); M-alcalinidade: 85 a 105 ppm (como  $\text{CaCO}_3$ );  $\text{Cl}'$ : 105 a 120 ppm (como  $\text{Cl}'$ ); e  $(\text{SO}_4)^{2-}$ : 72 a 82 ppm (como  $(\text{SO}_4)^{2-}$ ). O controle e a amostra também incluíam uma segunda etapa, onde os eletrodos passivados foram expostos a um ambiente corrosivo mais extremo, tal como no Exemplo I acima. A taxa inicial de corrosão (de 0 a 24 horas) seguida por uma taxa de corrosão de duração mais longa (24 a 72 horas) foi medida em mm/ano (ou mpa). A Tabela II descreve as taxas de corrosão inicial e de duração mais longa.

TABELA II

Tratamento	0 a 24 horas, mm/ano (mpa)	24 a 72 horas, mm/ano (mpa)
Controle Nenhum inibidor de corrosão branca Pós-tratamento com 100 ppm do programa de tratamento tal como acima	0,0762 mm/ano (3 mpa) a 0,2032 mm/ano (8 mpa)	0,0762 mm/ano (3 mpa) a 0,1016 mm/ano (4 mpa)
Amostra Pós-Tratamento em 100 ppm do programa de tratamento tal como acima combinados com 100 ppm de inibidor de corrosão branca (descrito no Exemplo 1)	~0,0508 mm/ano (~2 mpa) a 0,1143 mm/ano (4,5 mpa)	~0,0254 mm/ano (~1 mpa) a 0,0508 mm/ano (2 mpa)

REIVINDICAÇÕES

1. COMPOSTO INIBIDOR DA CORROSÃO DE OXIDAÇÃO BRANCA À BASE DE AMINA, caracterizado por apresentar a fórmula:  $[R]_2N-R1_x-N[R]_2$ ; em que R é  $[-CH_2CH(OH)CH_2(OH)]$ ; R1 inclui  $-[CH_2CH_2-N(R2)-CH_2CH_2]$ , oxipropileno, oxietileno, poliéter, ou combinações destes; R2 inclui H, grupos alquila, carboxilatos alquilados, sulfonatos alquilados, grupos alquila mono-hidroxilados, ou grupos alquila polihidroxilados; e X varia de 1 a 20, em que os grupos alquila são C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> ramificados ou não ramificados, e em que a reação de  $H_2N-[R1]_x-NH_2$  com cloropropanodiol, glicidol ou epicloridrina forma o composto inibidor da corrosão de oxidação branca.

2. MÉTODO DE INIBIÇÃO DA CORROSÃO EM UMA SUPERFÍCIE DE METAL GALVANIZADA, caracterizado por compreender:

(a) a introdução de 0.001% em peso a 100% em peso da composição inibidora da corrosão de oxidação branca na superfície de metal galvanizada para formar uma barreira na dita superfície, em que a dita composição inclui um composto inibidor da corrosão de oxidação branca à base de amina, conforme definido na reivindicação 1; e

(b) depois de um ou mais intervalos de tempo, a cobertura da barreira mediante a reintrodução de 0.001% em peso a 100% em peso da composição inibidora da corrosão de oxidação branca na superfície de metal galvanizada, em que a superfície de metal galvanizada faz parte de um sistema de água industrial.

3. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de incluir a reação de um aldeído ou uma cetona com uma monoamina, uma poliamina, uma poliéter monoamina ou uma poliéter poliamina para formar o composto inibidor da corrosão de oxidação branca de derivado de imino ou de derivado de hidroxiamina.

4. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por incluir ainda a preparação de uma solução da composição inibidora da corrosão que inclui de 0,001% em peso a 100% em peso do composto inibidor da corrosão de oxidação branca à base de amina, conforme definido na reivindicação 1.

5. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por incluir a aspersão ou a aplicação física de 0.001% em peso a 100% em peso da composição inibidora da corrosão de oxidação branca diretamente na superfície de metal galvanizada e/ou a imersão da superfície de metal galvanizada em uma solução que contém a composição inibidora da corrosão ou a misturação de um agente formador de espuma com a composição inibidora da corrosão para formar uma mistura, e a aspersão de 0.001% em peso a 100% em peso da composição inibidora da corrosão de oxidação branca da mistura na superfície de metal galvanizada para formar a barreira.

6. MÉTODO DE INIBIÇÃO DA CORROSÃO EM UM SISTEMA DE ÁGUA INDUSTRIAL, que esteja pelo menos parcialmente cheio de água e tenha uma ou mais superfícies de metal galvanizadas, caracterizado por compreender:

(a) o ajuste da água no sistema de água industrial para que ela tenha um pH de 6,5 a 8,2;

(b) a introdução de 0.001% em peso a 100% em peso da composição inibidora da corrosão de oxidação branca que inclua um ou mais compostos inibidores da corrosão de oxidação branca à base de amina, conforme definido na reivindicação 1, na água do sistema de água industrial quando o dito sistema estiver sob uma carga ou não estiver sob uma carga, em que a composição inibidora da corrosão inclui um ou mais compostos de polialcoxi, inclui um ou mais compostos selecionados do grupo que consiste em: outros inibidores da corrosão; inibidores de carepa;

rastreadores fluorescentes; polímeros de tratamento de água; e as combinações destes, e/ou inclui um ou mais outros inibidores da corrosão selecionados do grupo que consiste em: fosfatos; fosfonatos; fosfinatos; silicatos; molibdato; tungstato; borato; o zinco e seus sais; vanadato; cromato; policarboxilatos; e as combinações destes;

(c) a adição de uma ou mais outras composições inibidoras da corrosão ou de carepa que incluem um ou mais compostos inibidores da corrosão ou de carepa com ou sem um ou mais compostos rastreadores fluorescentes, tanto simultaneamente quanto sequencialmente com a composição inibidora da corrosão;

(d) a circulação da água do sistema de água industrial por um intervalo de tempo para colocar o composto inibidor da corrosão de oxidação branca à base de amina em contato com a superfície de metal galvanizada para formar uma barreira na superfície de metal galvanizada, se o sistema estiver exceto sob a carga;

(e) a operação do sistema pelo intervalo de tempo para colocar o composto inibidor da corrosão de oxidação branca em contato com a superfície de metal galvanizada para formar a barreira na superfície de metal galvanizada, se o sistema estiver sob a carga;

(f) a cobertura da barreira por:

(i) descarga do sistema, reajuste do pH da água no sistema para que seja de 6,5 a 8,2, reintrodução de 0.001% em peso a 100% em peso da composição inibidora da corrosão de oxidação branca na água do dito sistema, e circulação da água do sistema, ou

(ii) manutenção do sistema sob a carga, reajuste do pH da água no sistema para que seja de 6,5 a 8,2 e reintrodução de 0.001% em peso a 100% em peso da composição

inibidora da corrosão de oxidação branca na água do dito sistema; e

(g) a operação do sistema de água industrial sob a carga por um ou mais intervalos de tempo adicionais e a repetição da etapa (e) depois de um ou mais dos intervalos de tempo adicionais.

7. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo sistema de água industrial incluir a adição de uma outra composição que inclui um ou mais compostos de polialcoxi à água do sistema de água industrial tanto simultaneamente quanto sequencialmente com a composição inibidora da corrosão.

8. MÉTODO, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por incluir a adição de um ou mais polímeros de tratamento de água tanto simultaneamente quanto sequencialmente com a composição inibidora da corrosão, em que o dito polímero é selecionado do grupo que consiste em: ácido poliacrílico; ácido polimaleico; copolímeros e terpolímeros de ácido acrílico, ácido maleico, acrilamida, e sulfonato de acrilamidopropila; polímeros de prisma; polímeros à base de sulfonato; e terpolímeros ou copolímeros de ácido acrílico, acrilamida, e acrilamida sulfometilada.