



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

TAMIRES SILVA DE SANTANA

**ESTUDO DE SABÕES DE ÓLEOS VEGETAIS COMO INIBIDORES DE
CORROSÃO EM FLUIDO SALINO**

São Cristovão/SE

2018

TAMIRES SILVA DE SANTANA

**ESTUDO DE SABÕES DE ÓLEOS VEGETAIS COMO INIBIDORES DE
CORROSÃO EM FLUIDO SALINO**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, como requisito à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva

São Cristovão/SE

2018

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

S232e Santana, Tamires Silva de
Estudo de sabões de óleos vegetais como inibidores de
corrosão em fluido salino ; orientador Gabriel Francisco da Silva. -
São Cristóvão, 2018.
88 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -
Universidade Federal de Sergipe, 2018.

1. Engenharia química. 2. Óleos vegetais. 3. Corrosão e
anticorrosivos. 4. Tensão superficial. I. Silva, Gabriel
Francisco da orient. II. Título.

CDU 66:62-634.5

TAMIRES SILVA DE SANTANA

**ESTUDO DE SABÕES DE ÓLEOS VEGETAIS COMO INIBIDORES DE
CORROSÃO EM FLUIDO SALINO**

Dissertação de Mestrado aprovada pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química
(PEQ) da Universidade Federal de Sergipe em 26 de janeiro de 2018.

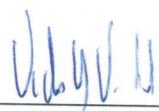
BANCA EXAMINADORA



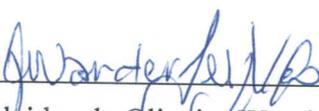
Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva – Orientador
(Membro Interno - PEQ/UFS)



Prof. Dr. Roberto Rodrigues de Souza
(Membro Interno - PEQ/UFS)



Prof. Dr. Victor Hugo Vitorino Sarmiento
(Membro externo - PPGQ/UFS)



Prof. Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto
(Membro externo - PPGQ/UFRN)

AGRADECIMENTOS

Minha maior gratidão aos meus pais, Marcos Antônio e Ana Ruth, que me deram a vida e a oportunidade de seguir os caminhos do meu coração. Ao meu irmão, por partilhar toda alegria de ser criança e me apoiar nas decisões. Muita gratidão pelos laços de amor que o sangue me permitiu construir.

Ao meu companheiro de vida, Moisés, pela dedicação e carinho. Por ser fonte de minha admiração e inspiração.

Aos meus amigos e familiares, minha gratidão por permitir compartilhar alegrias e tristezas, por me ouvirem e por estarem juntos sempre que preciso, especialmente, Walber Lima.

Aos meus colegas do laboratório de tensoativos (LTT), principalmente Tamyres, Alef, Paulo Victor, Daniel, Katherine, Yasmine, Marcel e Laís da UFRN que me receberam tão bem, acolheram, apoiaram e ajudaram de forma direta e indiretamente.

Ao meu orientador, prof. Gabriel, por apoiar e acreditar no meu trabalho, pelo suporte nas horas necessárias.

Ao prof. Alcides que me deu todo suporte no laboratório, pela ajuda nas análises, por me ensinar sobre os tensoativos e moldar esse trabalho junto comigo.

Aos professores Victor Hugo e Roberto Souza, por aceitarem o convite para minha banca examinadora e colaborar na concretização de mais essa conquista.

Ao prof. Carlos Martinez pela importante colaboração nas análises potenciodinâmicas, ao LEAA (UFRN) e colegas de laboratório pelo apoio e suporte nos experimentos.

Aos colegas LTA (UFS) pelo apoio e suporte durante a execução de todo projeto.

À PETROLAB, pelo apoio e compreensão.

Gosto de ser gente porque, inacabado, sei que sou um ser condicionado, mas, consciente do inacabamento, sei que posso ir além dele. Esta é a profunda diferença entre o ser condicionado e o ser determinado.

(Paulo Freire)

RESUMO

O aço carbono é um dos materiais mais empregados no setor petrolífero. Presente na fabricação de equipamentos e estruturas metálicas dos setores de exploração, produção, transporte e armazenamento, o material apresenta baixa resistência à corrosão e a deterioração desses oleodutos pela corrosão eletroquímica se destaca como um dos maiores problemas do setor. As demandas por inibidores de corrosão fomentam diversas pesquisas para obtenção e avaliação de compostos químicos com capacidade de retardar ou inibir as reações de corrosão. Para fugir do impacto de compostos com alta toxicidade, atualmente, diversos estudos tem se dedicado à utilização de produtos ambientalmente amigáveis. No presente trabalho, foi avaliada a eficácia de 4 tensoativos obtidos através da saponificação de óleos vegetais: mamona, coco, soja e girassol, como inibidores de corrosão ao aço carbono API5LX Gr X42 para solução de NaCl à 3,5%. As soluções de tensoativos foram caracterizados e estudadas utilizando as técnicas de: (i) espalhamento de luz para obtenção tamanho de partícula/gotícula; (ii) goniometria para medição de ângulo de contato e (iii) tensão superficial para obtenção da concentração micelar crítica. Os parâmetros eletroquímicos foram calculados a partir das curvas de polarização que geraram conhecimento da cinética das reações anódicas e catódicas. As eficiências de inibição à corrosão foram calculadas a partir dos valores de densidade de corrente de corrosão, obtidos através de metodologia de extrapolação de Tafel. Os sabões se destacaram como bons inibidores de corrosão, pois apresentaram valores de eficiência acima de 70%. Em altas concentrações o OMS apresentou valor máximo de eficiência de 93,6% e isso se deve à sua fácil solubilização em meio salino, que possibilitou o cálculo da c.m.c (na ordem de 10^{-2} mol/L), a medição dos diâmetros de micelas (entre 200 e 250 nm) e obtenção de baixos ângulos de contato ($36,1^\circ$ estático e $20,4^\circ$ dinâmico). Já em baixas concentrações os tensoativos que apresentaram baixa solubilidade em meio salino demonstraram eficiências mais elevadas, com destaque para o OSS à 10^{-6} mol/L que apresentou eficiência de 58,9%. Tais resultados demonstram a viabilidade econômica desses tensoativos, uma vez que apresentam baixo custo de obtenção e eficiências satisfatórias, mesmo em baixas concentrações. O modelo de isoterma que melhor se adequou à adsorção do OMS (melhores resultados da polarização) foi a de Frumkin, com R^2 de 0,94. O coeficiente de adsorção foi na ordem de 10^9 , demonstrando elevada habilidade adsortiva e energia livre de adsorção (ΔG_{ads}^0) de -64 KJ/mol, que representa um processo espontâneo quimissorativo. Com parâmetro de interação positivo, caracterizando a atração lateral das moléculas de tensoativo entre si.

PALAVRAS-CHAVES: inibidor de corrosão; tensoativo; curvas de polarização.

ABSTRACT

Carbon steel is one of the most used materials in the oil industry. Present in the manufacturing of the exploration, production, transportation and storage sectors, is characterized by low resistance to corrosion and the deterioration of these pipelines by electrochemical corrosion, which is one of the biggest problems in the industry. The demands for corrosion inhibitors promote several studies to obtain and evaluate chemical compounds with the capacity to retard or inhibit corrosion reactions. To avoid the impact of compounds with high toxicity, several studies have been dedicated to the use of environmentally friendly products. In the present work, the efficacy of 4 surfactants obtained through saponification of vegetable oils: castor bean, coconut, soybean and sunflower was evaluated as corrosion inhibitors to carbon steel API5LX Gr X42 for medium containing 3.5% NaCl. The surfactant solutions were characterized and studied using the techniques of: (i) light scattering to obtain particle size / droplet; (ii) goniometry for contact angle measurement and (iii) surface tension to obtain critical micelle concentration. The electrochemical parameters were calculated from the polarization curves that generated knowledge of the kinetics of the anodic and cathodic reactions. The corrosion inhibition efficiencies were calculated from the values of corrosion current density obtained by Tafel extrapolation methodology. The soaps stood out as good corrosion inhibitors, as they presented efficiency values above 70%. At high concentrations, the OMS had a maximum efficiency of 93.6% and this was due to its easy solubilization in saline medium, which enabled the calculation of the cmc (in the order of 10^{-2} mol / L), the measurement of the diameters of micelles (between 200 and 250 nm) and obtaining low contact angles (36.1° static, and 20.4° dynamic). At low concentrations, the surfactants that presented low solubility at the salt media, showed higher efficiencies, especially OSS at 10^{-6} mol / L, which presented an efficiency of 58.9%. These results demonstrate the economic viability of these surfactants, since they present low cost of obtaining and satisfactory efficiencies, even in low concentrations. The isotherm model that best suited the OMS adsorption (better polarization results) was Frumkin' isotherm, with R^2 of 0.94. The adsorption coefficient was on the order of 10^9 , showing high adsorptive ability and adsorption free energy of -64 KJ/mol, which represents a spontaneous chemisorbing process. Positive interaction parameter, characterized the lateral attraction between the molecules of surfactant.

KEYWORDS: corrosion inhibitor; surfactant; polarization curves.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Análise elementar do óleo cru típico (% em peso).....	17
Tabela 2 - Classificação da taxa de corrosão.....	25
Tabela 3 - Composição dos óleos vegetais.....	33
Tabela 4 - Estrutura dos ácidos graxos.....	33
Tabela 5 - Aplicação de agentes tensoativos de acordo com número de BHL.	39
Tabela 6 - Índice de saponificação dos óleos vegetais.....	52
Tabela 7 - Valores de concentração crítica e tensão superficial para todos tensoativos	54
Tabela 8 - Estrutura Química dos tensoativos.....	54
Tabela 9 - Diâmetro médio de micela/partícula e índice de polidispersão do OGS e OCS	58
Tabela 10 - Diâmetro médio de micela/partícula e índice de polidispersão do OGS e OCS ...	58
Tabela 11 - Ângulos de contato para o OMS em 0, 2 e 5 min.	60
Tabela 12- Imagens da curvatura de ângulo de contato para o OSS em 0, 2 e 5 min.	60
Tabela 13 - Ângulos de contato para o OCS em 0, 2 e 5 min	61
Tabela 14 - Ângulos de contato para o OGS em 0, 2 e 5 min.....	61
Tabela 15 - Parâmetros eletroquímicos para o OMS obtidos a partir das curvas de polarização	64
Tabela 16 - Parâmetros eletroquímicos para o OCS obtidos a partir das curvas de polarização	66
Tabela 17 - Parâmetros eletroquímicos para o OGS obtidos a partir das curvas de polarização	68
Tabela 18 - Parâmetros eletroquímicos para o OSS obtidos a partir das curvas de polarização	69
Tabela 19 - Valores encontrados de eficiência de inibição da corrosão.....	70
Tabela 20 - Dados utilizados para construção das isotermas de Langmuir e Frumkin para o OMS.	72
Tabela 21 - Valores da Constante de equilíbrio e energia livre de adsorção para as isotermas.	73
Tabela 22 – Diâmetro médio de partícula e índice de polidispersão para o OMS e OSS.	85
Tabela 23 – Diâmetro médio de partícula e índice de polidispersão para o OCS e OGS.	85

Tabela 24 - Ângulos de contato para o OMS	86
Tabela 25 - Ângulos de contato para o OGS	86
Tabela 26 - Ângulos de contato para o OCS	87
Tabela 27 - Ângulos de contato para o OSS.....	87
Tabela 28 - Eficiência de inibição para o OMS, OCS, OSS e OGS.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Formas de corrosão.....	22
Figura 2 - Arranjo esquemático para obtenção de curvas de polarização	26
Figura 3 - Curvas de polarização com extrapolações de Tafel.....	26
Figura 4 - Representação esquemática de uma molécula de tensoativo.....	34
Figura 5 - Formação do agregado micelar.....	36
Figura 6 - Representação de micela direta e inversa.	37
Figura 7 - Representação de propriedades físico-químicas de surfactantes.	37
Figura 8 - Representação das fases de um tensoativo não iônico em água	38
Figura 9 - Exemplo de um diagrama de fases para um tensoativo em solução aquosa.....	39
Figura 10 - Comparativo BHL.	40
Figura 11 - Representação de ângulo de contato θ de uma gota líquida numa superfície sólida.	41
Figura 12 - Diferentes formas de adsorção do tensoativo numa interface líquido-sólido.....	43
Figura 13 - Reação geral de saponificação de um óleo vegetal.....	48
Figura 14 - Esquema tensiômetro.....	49
Figura 15 - (a) Eletrodo de trabalho, eletrodo de referência (Ag/AgCl) e contra eletrodo (platina); (b) Célula montada; (c) Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 302	51
Figura 16 - Tensão superficial em função da concentração para os tensoativos: (a) OMS, (b) OCS, (c) OGS e (d) OSS.	53
Figura 17 - Esquema da adsorção dos tensoativos: (a) OCS; (b) OGS/OSS; (c) OMS na interface	55
Figura 18 - Dispersão do diâmetro de gotícula para: (a) OMS; (b) OSS; (c) OGS e (d) OCS.....	57
Figura 19 - Comportamento das moléculas do tensoativo em função do aumento da concentração.....	59
Figura 20 - Aumento da molhabilidade em função do tempo para soluções acima da c.m.c. .	63
Figura 21 - Curvas de polarização para o OMS.	63
Figura 22 - Curvas de polarização para o OCS.	66
Figura 23 - Curvas de Polarização para o OGS.....	67
Figura 24 - Curvas de polarização para o OSS.....	69

Figura 25 - Eficiência pela concentração dos tensoativos OMS, OCS, OGS e OSS.	70
Figura 26 - Isotermas de: (a) Langmuir; (b) Frumkin; (c) Temkin.	72
Figura 27 - Gráficos de tensão superficial em função da concentração para os tensoativos: (a) OMS, (b) OCS, (c) OGS e (d) OSS.	84
Figura 28 - Curvas de Polarização para (a) OMS; (b) OCS; (c) OGS e (d) OSS.	88

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 Geral.....	16
2.2 Específicos.....	16
3 REVISÃO DA LITERATURA.....	17
3.1 Petróleo e a problemática da corrosão.....	17
3.2 Corrosão.....	18
3.2.1 Reações de corrosão.....	19
3.2.2 Técnicas de monitoramento da corrosão.....	23
3.3 Inibidores de corrosão.....	27
3.4 Óleos Vegetais.....	31
3.5 Tensoativos.....	34
3.5.1 Formação de micelas.....	35
3.5.2 Ponto de turbidez.....	38
3.5.3 Ponto de Krafft.....	38
3.5.4 Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL).....	39
3.5.5 Molhabilidade.....	40
3.6 Adsorção dos inibidores de corrosão.....	41
3.6.1 Isoterma de Langmuir.....	43
3.6.2 Isoterma de Temkin.....	44
3.6.3 Isoterma de Frumkin.....	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1 Equipamentos, materiais e reagentes.....	46
4.2 Índice de saponificação (Número de Kosttsorfer).....	46
3.3 Síntese dos tensoativos iônicos.....	47

4.3 Medidas de Tensão Superficial.....	48
4.4 Diâmetro de gotícula	49
4.5 Medição de molhabilidade	50
4.6 Ensaio eletroquímico.....	50
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	52
5.1 Obtenção dos tensoativos	52
5.2 Micelização dos tensoativos	52
5.3 Análise de tamanho de micela/partículas	56
5.4 Análise da molhabilidade dos tensoativos.....	60
5.5 Análise de eficiência pelas curvas de polarização.....	63
5.6 Isotermas de Adsorção.....	71
6 CONCLUSÕES	75
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77
ANEXO B – Duplicatas de diâmetro médio de partícula.....	85
ANEXO C – Duplicatas de ângulos de contato.....	86
ANEXO D – Duplicatas de curvas de polarização e eficiências de inibição	88

1 INTRODUÇÃO

O aço carbono se tornou um dos materiais mais empregados na indústria por seu baixo custo e simplicidade na fabricação. No setor petrolífero, esse material é bastante utilizado na fabricação de equipamentos e estruturas metálicas dos setores de exploração, produção, transporte e armazenamento. Dentre eles os oleodutos, meios de transporte do petróleo.

A deterioração dos oleodutos por corrosão se destaca como um dos maiores problemas do setor petrolífero, com prejuízos significativos, tanto financeiros, como operacionais, além de danos ambientais e riscos de acidentes. Tal deterioração é causada principalmente devido à baixa resistência do aço carbono à corrosão eletroquímica.

As demandas para resolução da problemática da corrosão fomentam diversas pesquisas voltadas a obtenção e a avaliação de compostos químicos com capacidade de retardar ou inibir as reações de corrosão. Em sua maioria, os compostos utilizados para esse fim apresentam alta toxicidade e podem gerar grandes impactos negativos ao meio ambiente e a saúde dos seres vivos. Tais compostos tóxicos vêm sendo substituído pelo uso de produtos ambientalmente amigáveis, tema de diversas pesquisas nos últimos anos.

Compostos de origem vegetal, denominados de “química verde”, tornaram-se importantes aliados na busca de novas opções para conter ou minimizar o impacto ao meio ambiente. Os compostos transformados em tensoativos obtidos a partir da saponificação de óleos vegetais são investigados como alternativas sustentáveis ao uso de compostos convencionais de alta toxicidade. Tais tensoativos e seus sistemas se destacam como moléculas orgânicas que se adsorvem na superfície metálica formando uma película protetora que diminui o processo de oxi-redução do metal.

Para melhor compreensão da capacidade adsortiva de tensoativos e seu uso como inibidores de corrosão algumas técnicas são comumente empregadas, como: tensão superficial, ângulo de contato, tamanho de gotícula, dentre outras. A avaliação da inibição da corrosão pode ser realizada utilizando-se a técnica de polarização potenciodinâmica com extrapolação de Tafel para obtenção de parâmetros eletroquímicos como os potenciais e densidades de corrente de corrosão, que torna possível calcular a eficiência de inibição da corrosão dos tensoativos.

Baseado nesse contexto, o presente trabalho objetivou a obtenção dos sabões dos óleos vegetais provenientes do óleo de mamona, óleo de soja, óleo de coco e óleo de girassol,

para avaliação da capacidade inibitória de corrosão do aço carbono API5LX Gr X42 na presença de uma solução aquosa de NaCl à 3,5%.

2 OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliação de sabões provenientes de óleo de mamona, óleo de coco, óleo de soja e óleo de girassol como inibidor de corrosão do aço carbono API 5LX Gr X42 na presença de solução aquosa de NaCl à 3,5%.

2.2 Específicos

- Obtenção dos tensoativos saponificados a partir dos óleos de: mamona (OMS), soja (OSS), girassol saponificado (OGS) e coco (OCS);
- Análise da tensão superficial dos tensoativos em água e solução aquosa de NaCl 3,5%;
- Caracterização dos sistemas de tensoativos por análise tamanho de micelas e partículas;
- Avaliação da molhabilidade dos sistemas de tensoativos por análise de ângulo de contato;
- Avaliação da eficiência de inibição da corrosão dos sistemas de tensoativos a partir das curvas de polarização e extrapolação de Tafel;
- Adequação dos modelos de isotermas de adsorção: Frumkin, Temkin e Lamgmuir.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Petróleo e a problemática da corrosão

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos com presença ou não de heteroátomos. As características do petróleo podem variar de acordo com o reservatório, porém, de forma geral, apresentam análises elementares, semelhantes às apresentadas na Tabela 1 (THOMAS, 2004):

Tabela 1 - Análise elementar do óleo cru típico (% em peso)

Elemento	% em peso
Hidrogênio	11 – 14
Carbono	83 – 87
Enxofre	0,06 – 8
Nitrogênio	0,11 – 11,7
Oxigênio	0,1 -1,7
Metais	Até 0,3

Fonte: Thomas, 2004.

No processo de extração do petróleo, é comum a presença de água produzida (AP), principalmente na região Nordeste do Brasil. Tal fato acontece devido à presença de aquíferos próximos a zona produtora ou mesmo, devido à injeção de água para elevar a recuperação do óleo. A quantidade de AP associada ao petróleo pode variar ao longo da vida produtiva do poço, capaz de alcançar valores de 50 – 100% em campos denominados maduros (THOMAS, 2004).

Geralmente, a água produzida apresenta alta salinidade, com partículas de óleo em suspensão. Dentre os minerais presentes, têm-se os sólidos dissolvidos totais (SDT): constituintes inorgânicos compostos por cátions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+}) e ânions (Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^-), predominantemente o Na^+ e o Cl^- . A concentração de STD na água produzida pode variar de valores menores que 100 (próximo a água potável 250 mg/L) até 300.000 mg/L (maior que a da água do mar, com valor de 35000 mg/L), dependendo da localização geográfica e da idade e tipo do reservatório de petróleo (STEWART; ARNOLD, 2011).

O petróleo é, geralmente, transportado até as estações de processamento primário por meio de oleodutos. Tais oleodutos são classificados como de transferência ou transporte, de

acordo com a função desempenhada nas operações. Eles levam o petróleo aos navios petroleiros, terminais e refinarias e são considerados um dos meios de transporte do petróleo mais seguros do mundo, além de econômicos, pois, por transportar grandes volumes, apresentam alta eficiência energética no qual somente a carga se move.

Os oleodutos são compostos principalmente de aço carbono. Trata-se de um material bastante atrativo para construção de estruturas e equipamentos, por possuir baixo custo e apresentar boa resistência mecânica (CHAKRAVARTY e MOHANA, 2014).

O aço carbono é uma liga ferrosa que, apesar da boa resistência mecânica, apresenta baixa resistência à corrosão. A composição de carbono nessa liga varia entre 0,008% à 2%, apresentando frações de impurezas como o manganês, fósforo, enxofre e silício (elementos residuais capazes de reduzir ainda mais a resistência à corrosão) (CHIAVERINI, 2005).

A presença de enxofre e fósforo aumenta significativamente o processo corrosivo, pois formam compostos que funcionam como cátodos para a reação de desprendimento de hidrogênio em meio ácido. O enxofre pode estar associado ao ferro, formando o sulfeto de ferro (FeS) – que acelera a corrosão. Já a presença de manganês, forma o sulfeto de manganês (MnS) – menos prejudicial se comparado ao sulfeto de ferro (PANOSSIAN, 1993).

Por ser constituído principalmente por ferro, metal próximo à extremidade anódica da série galvânica, o aço carbono é uma liga de difícil passivação. Sem adição de elementos de liga a esse aço, pode ocorrer a formação de filmes de óxidos/hidróxidos ou sais pouco aderentes com reduzida capacidade de proteger a superfície contra o ataque dos meios corrosivos. Faz-se necessária então a aplicação de soluções protetoras, tais como: revestimento ou pintura capaz de garantir uma proteção contra a corrosão, emprego de inibidores de corrosão, dentre outros (TELLES, 2003).

3.2 Corrosão

Gentil (1996) apresenta o conceito da corrosão como, um fenômeno que ocorre de modo espontâneo gerando a deterioração de um material geralmente metálico por ação química ou eletroquímica, diminuindo a durabilidade e o desempenho desses materiais. Silva e Pontes Filho (2008) explicam que quando ocorre o ataque químico de um meio em uma superfície metálica, há o retorno do material à forma de óxido em uma reação espontânea. Esse processo de corrosão pode ser afetado por diversos fatores como: temperatura, umidade, compostos presentes no meio e microorganismos, sejam estes, bactérias, fungos e/ou vírus.

Wolyneec (2003) apresenta os mecanismos relacionados aos fenômenos de corrosão resumidos em quatro grupos, relacionados à corrosão em meios aquosos (90%), oxidação e corrosão quente (8%), corrosão em meios orgânicos (1,8%) e corrosão por metais líquidos (0,2%).

A corrosão relacionada à oxidação e corrosão quente decorre da interação direta do material com o meio corrosivo, em geral, em altas temperaturas, sem presença de água. Equipamentos como fornos, caldeiras, unidades de processos, dentre outros, são mais suscetíveis a esse tipo de corrosão. Já a corrosão eletroquímica, ocorre mais comumente na presença de água devido à existência de uma diferença de potencial entre os meios, gerando um fluxo de corrente elétrica e transferência de elétrons que se difundem através da superfície do metal sendo transferidos da região anódica (onde ocorre a oxidação) para a catódica (onde ocorre a redução) (*Op. Cit.*).

A corrosão gera prejuízos de alto custo na indústria, pois causa desperdício considerável de investimento, acidentes de trabalho e até perda de vidas humanas devido à falta de segurança nos equipamentos (VERMA *et al.* 2017).

A substituição de equipamentos deteriorados pela corrosão é bastante onerosa, principalmente quando comparados aos custos indiretos associados à prevenção de danos. Uma das formas de prevenção bastante utilizados na indústria está relacionada ao uso de técnicas anticorrosivas, que consiste na determinação e injeção de aditivos químicos capazes de retardar ou inibir o processo corrosivo (JAMBO e FOFANO, 2008).

Frauches-Santos *et al.* (2014) comentam que na indústria do petróleo, os equipamentos sofrem ataques constantes corrosivos em todas as etapas da produção do óleo e gás na indústria de petróleo (extração e operações de refino), no seu transporte e estocagem. A corrosão eletroquímica é a mais prejudicial à indústria petrolífera, devido à influência dos sais, gases dissolvidos e micro-organismos constituintes do fluido de perfuração e da água de produção entre outros, aliados a temperatura e pressão.

3.2.1 Reações de corrosão

Compreender as reações de corrosão é uma importante etapa para o conhecimento do processo corrosivo. Tais reações são do tipo oxi-redução, pois ocorre simultaneamente a oxidação e a redução que envolvem, respectivamente, perda e ganho de elétrons por uma espécie química (GENTIL, 1996; WOLYNEC, 2003).

Dutra e Nunes (2011) comentam que a presença de eletrólitos é a principal característica das reações eletroquímicas. Em meio aquoso, os íons se comportam como condutores capazes de realizar o transporte da corrente elétrica, do sentido anódico para o catódico. Assim, a corrosão ocorre por meio de duas reações parciais processadas em pontos distintos. A partir das reações, ocorre a liberação de elétrons pela oxidação (anódica), que são deslocados para outros pontos do metal, onde ocorre a redução (reação catódica). A reação anódica gera a dissolução do metal e a catódica conduz a redução das espécies presentes no meio.

Como já explanado anteriormente, oleodutos e equipamentos da indústria petroquímica são comumente de aço carbono, nos quais o ferro é o principal componente. Quando em solução aquosa neutra, as reações de oxi-redução ocorrem de acordo com as equações de (1) à (4):



Nessa reação (1), o ferro perde elétrons e passa a ser um íon carregado positivamente, capaz de fazer ligações com outro grupo de átomos carregados negativamente, caracterizando a reação anódica. Nos meios aquosos e neutro, ocorre a reação (2) catódica ou de redução:



As reações (1) e (2) ocorrem simultaneamente nos processos corrosivos. A combinação de ambas descreve a reação geral da corrosão, que resulta na formação do $2Fe(OH)_2$, conforme abaixo:



Na corrosão eletroquímica, o metal se oxida em um determinado ponto, o oxidante se reduz em outro e o produto de corrosão se forma em regiões intermediárias, não apresentando, portanto, características protetoras. Quando em presença de água e oxigênio, ocorre a geração do hidróxido de ferro. Na etapa seguinte, ocorre a produção dos hidratos de ferro (conhecido como ferrugem) devido a reação rápida do oxigênio em excesso com o hidróxido de ferro.



Dessa forma, para que o processo corrosivo aconteça, os íons metálicos necessitam de presença de um meio oxidante, usualmente água e/ou oxigênio. Em meios aquosos com excesso de oxigênio, o processo corrosivo se repete e em alguns casos, pode ocorrer a passivação – camada protetora na superfície do metal original (GENTIL, 1996).

Conforme visto anteriormente, a água produzida pode apresentar alta salinidade, em que teores de cloreto de sódio (NaCl) alcançam valores maiores que a concentração comum da água do mar, 3,5%.

Quando o meio aquoso contém cloreto de sódio (NaCl), os íons cloreto participam do processo de formação e precipitação de compostos das reações anódicas de corrosão de ligas metálicas. Os íons cloreto (Cl⁻) atuam como eletrólitos catalisadores da dissociação metálica. Os mecanismos dessa reação podem ser apresentados, de forma geral, pelas equações abaixo (CÁCERES *et.al*, 2007):



Devido ao acúmulo de cátions Fe²⁺ da semi-reação, ocorre um aumento da intensidade do campo elétrico, e, por processo de migração, os íons cloreto se deslocam para o interior de pítes (gerados na superfície metálica quando em contato com oxigênio dissolvido – camada passiva de óxido). Os íons adsorvidos na superfície competem com o oxigênio da solução e com os íons hidroxilas (OH⁻) da camada de óxido passiva, havendo a regeneração dos íons cloreto e início de novo ciclo (GENTIL, 1996).

A presença de cloreto de sódio em solução aquosa desempenha dois papéis importantes. Primeiro, aumenta a taxa de corrosão do ferro através da formação das espécies intermediárias e também ocorre formação de ácido clorídrico que diminui o pH da solução e assim aumenta a agressividade do meio (VERMA *et al*, 2017).

Segundo Gentil (1996), a corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, cujo conhecimento pode ser de grande valia no estudo dos processos corrosivos. O autor comenta que a corrosão pode ser classificada considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão com seus mecanismos. Dessa forma, a corrosão pode ocorrer segundo:

a) Morfologia: quando a corrosão é desencadeada por um processo uniforme, por placas, alveolar, puntiforme (pite), intragranular, filiforme, por esfoliação, grafítica, dezinsificação e fragilização por hidrogênio. Destacando-se a corrosão uniforme que se caracteriza por apresentar ataque por toda extensão da superfície do material em contato com meio corrosivo, ocorrendo perda uniforme de espessura.

Destaca-se também a corrosão por pite que, ocorre de forma localizada, formando pequenas cavidades com fundo de forma angulosa e profundidade geralmente maior que seu diâmetro. Esse tipo de corrosão é resultado da formação de uma pilha ativa-passiva em pontos que apresentam falhas na camada passiva, característico de materiais metálicos que formam películas protetoras passivadoras. Em geral, a quebra da passivação ocorre pela ação de íons halogenetos (Cl^- , Br^- , I^- , F^-) que causam a dissolução da película em regiões localizadas, ocasionando uma corrosão muito intensa (NUNES, 2007). Na Figura 1 é possível visualizar algumas das formas de corrosão morfológica.

b) Causas e mecanismos: quando a corrosão se processa por aeração diferencial ou eletrolítica (corrente de fuga) associadas ao requerimento de esforços mecânicos ou corrosão sob tensão fraturante.

c) Fatores mecânicos: sob tensão, fadiga, por atrito associada à erosão.

d) Meio corrosivo: atmosfera, solo, induzida por microorganismos, água do mar, sais fundidos etc.

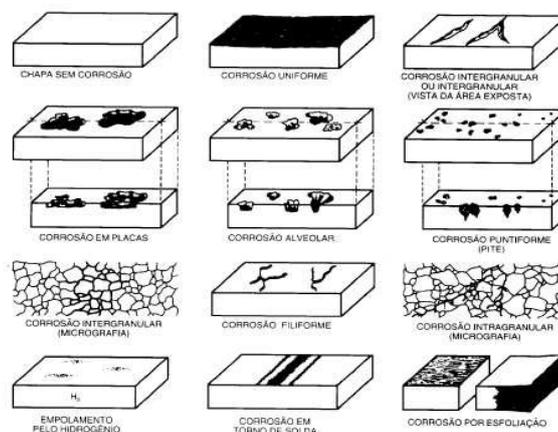


Figura 1 - Formas de corrosão.

Fonte: Gentil, 1996.

Fatores como salinidade, pH, temperatura, esforços mecânicos e ação microbiológica podem influenciar diretamente no processo corrosivo. Thomas (2004) explica que na indústria de petróleo, o dióxido de carbono, o gás sulfídrico e sais em combinação com a água são os maiores responsáveis por problemas decorrentes da corrosão em tanques e dutos de petróleo bruto, embora apresentem taxas de corrosão distintas. Por ocorrer devido à presença de íons em meios aquosos, quanto maior a quantidade de óleo, menor é o processo de corrosão do metal, pois forma-se uma camada oleosa na superfície, que promove o aumento da energia de ativação, tornando mais difícil a ocorrência da reação anódica.

A água produzida também pode conter microorganismos, e, por esse motivo, é possível a ocorrência da corrosão micro biologicamente induzida (CMI) ou biocorrosão. Tal corrosão é gerada a partir dos produtos metabólicos desses microorganismos. Esse tipo de corrosão acontece, principalmente, em sistemas e estruturas metálicas que estão em contato com materiais orgânicos que contenham fósforo, nitrogênio, magnésio, enxofre, cálcio, etc. Diversos mecanismos favorecem o aparecimento de corrosão desse tipo, dentre eles a diminuição da resistência das películas existentes na superfície metálica, geração de meios corrosivos e formação de tubérculos que possibilitam o aparecimento de pilhas de aeração diferencial (GEMELLI, 2001).

Em fase aquosa, há formação de biofilme na superfície metálica pelas bactérias, que estão intimamente relacionados ao processo de CMI. Esses biofilmes podem ser definidos como estruturas complexas, constituídas de agregados celulares imersos em uma matriz de polímero extracelular ou exopolimérica (EPS) e compostos por aproximadamente 95% de água e devido a sua capacidade de resistir às ações químicas e físicas, possibilitam a proteção dos microorganismos, induzindo ou acelerando reações de corrosão (VIDELA, 2003).

Para evitar a corrosão ou de forma a se mitigar impactos desse processo, bem como avaliar a eficiência de métodos inibidores/protetores da corrosão o uso de técnicas de monitoramento da corrosão como ferramenta de controle e simuladora de processos são fundamentais.

3.2.2 Técnicas de monitoramento da corrosão

O monitoramento da corrosão, segundo Gentil (1996) pode ser definido como uma forma sistemática de medição da corrosão capaz de auxiliar a compreensão do processo

corrosivo. O monitoramento é considerado uma ferramenta fundamental de controle da corrosão, pois é capaz de fornecer informações relevantes sobre o processo corrosivo e identificar e monitorar regularmente parâmetros operacionais como a composição química da carga ou meio, responsável pela atividade corrosiva.

Dentre as técnicas de monitoramento da corrosão mais conhecidas na indústria, tem-se a avaliação por cupom de perda de massa (CPM) por ser uma metodologia simples e baixo custo bastante utilizada, e, a obtenção das curvas de polarização do metal e extrapolação de Tafel, metodologia escolhida para o presente trabalho por gerar maior precisão nos resultados.

- **Massa de referência ou cupons de perda de massa (CPM)**

A metodologia de avaliação da corrosão por cupons de perda de massa consiste na pesagem de uma amostra do metal ou liga (cupom) que é inserido no meio corrosivo. Após um intervalo de tempo o cupom é retirado, limpo e pesado novamente.

Os cupons de perda de massa são bastante utilizados pela indústria de produção de óleo e gás, por ser uma metodologia simples e barata. Porém a perda de massa só é uma medida válida da taxa de corrosão se esta for completamente uniforme (JAMBO e FOFANO, 2008).

A limpeza dos cupons pode ser realizada conforme ASTM G1. Sugere-se também descrição detalhada e fotografia dos corpos de prova. A determinação da taxa de corrosão através dessa metodologia pode ser determinada pela Equação 12, através da perda de massa do cupom de corrosão (W), a densidade do metal (D), a área de exposição total (A) e o tempo de exposição (T).

$$CR, \frac{mm}{a} = \frac{3,65 \times 10^5 \times W}{A \times T \times D} \quad (12)$$

Os cálculos de eficiência são determinados pela equação 13.

$$E\% = \frac{(CR)_b - (CR)_i}{(CR)_b} \times 100$$

(13)

Sendo: $(CR)_b$ = Taxa média de corrosão do branco; $(CR)_i$ = Taxa média de corrosão do produto em análise.

Na Tabela 2 é apresentada a classificação da corrosão segundo a NACE SP 0775 baseando-se nos valores de taxa de corrosão uniforme.

Tabela 2 - Classificação da taxa de corrosão

Classificação	Taxa de Corrosão (mm/a)
Baixa	< 0,025
Moderada	0,025 – 0,125
Alta	0,13 – 0,25
Severa	>0,250

O tempo de duração dos testes deve ser avaliado, principalmente, nos casos em que ocorre formação de filmes passivos, em que as taxas de corrosão inicialmente são elevadas e tendem a reduzir significativamente com o tempo.

- **Curvas de Polarização**

Todo material metálico imerso em solução contendo seus próprios íons possui um potencial dado pela equação de Nerst. Quando um metal é imerso em uma solução eletrolítica, os íons da solução podem penetrar no metal ou os íons metálicos podem se dissolver no meio, devido uma diferença de potencial entre o metal e a solução (MARCUS, 2012).

A partir da passagem de corrente pelo metal (eletrodo), o potencial desse material irá variar em relação ao seu potencial de equilíbrio. Essa variação é conhecida como polarização ou sobrepotencial (η). Já em um equilíbrio eletroquímico as reações parciais anódicas e catódicas se anulam e assim nenhuma reação ocorre, ou seja, a corrente de corrosão é zero, nesse estágio o potencial é chamado de potencial de corrosão (GENTIL, 1996; GEMELLI, 2001; MARCUS, 2012).

Para a investigação de processos corrosivos e na avaliação de sistemas de proteção anticorrosivas, a obtenção de curvas de polarização experimentais podem ser de extrema valia. Uma vez que, por meio delas, é possível se obter o potencial de corrosão, que é dado pela intersecção da curva de polarização anódica e catódica.

De forma geral, um potencial de corrosão de um metal (chamado eletrodo de trabalho) pode ser calculado por meio de medidas direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência (que pode ser de calomelano ou prata-cloreto de prata, por exemplo), chamado de potencial de circuito aberto (WOLYNEC, 2003).

Curvas de polarização experimentais podem ser obtidas a partir da imposição da variação de potenciais, aplicados por fontes externas, em um eletrodo de trabalho. O

potenciostato é um equipamento que possibilita o controle desse potencial aplicado e também a medição da corrente de polarização, registrando-a em função do potencial. A polarização de um eletrodo, realizada por meio de um potenciostato, é a representação do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo.

A Figura 2 apresenta um arranjo esquemático para obtenção de curvas de polarização, onde ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência e CE = contra-eletrodo (WOLYNEC, 2003).

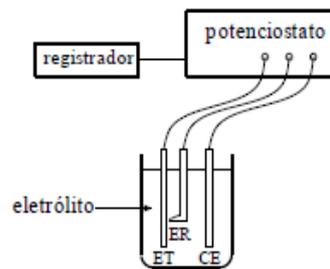


Figura 2 - Arranjo esquemático para obtenção de curvas de polarização

Através das curvas de polarização, mostrada na Figura 3 (WOLYNEC 2003), é possível a obtenção de diversos parâmetros eletroquímicos, como por exemplo, a taxa, potencial e corrente de corrosão, bem como os declives de Tafel. Aplicando-se a função logarítmica nos dados de densidade de corrente de corrosão, plota-se um gráfico com perfil semelhante à Figura 3, que representa o potencial de corrosão (E_0), a corrente de corrosão ($\log i_0$) e as tangentes traçadas sobre as curvas anódicas e catódicas (coeficientes de Tafel anódicos e catódicos).

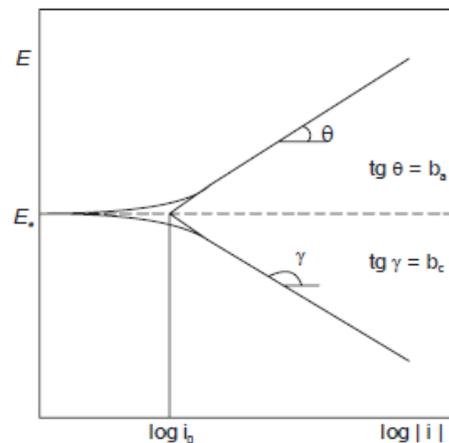


Figura 3 - Curvas de polarização com extrapolações de Tafel.

Com os dados de densidade de corrente de corrosão sem e com a presença do inibidor respectivamente (i_{corr} , i'_{corr}) obtidos a partir da extrapolação de Tafel, é possível calcular, pela equação 14, os valores do fator de cobertura do inibidor na superfície metálica (θ). A eficiência de inibição da corrosão ($E\%$) pode ser calculada pela equação 15. Vale ressaltar que, quanto maior a redução da corrente de corrosão em comparação ao branco, melhor a eficiência do inibidor (AL-SABAGH *et al.*, 2017; JAVADIAN *et al.*, 2017; MOBIN e RIZVI, 2017):

$$\theta = \frac{i_{corr} - i'_{corr}}{i_{corr}} \quad (14)$$

$$E\% = \theta \times 100 \quad (15)$$

3.3 Inibidores de corrosão

Segundo estudo de Verma *et al.* (2017) os custos com perdas devido à corrosão estão em torno de \$2,2 trilhões de dólares nos EUA (ano de 2011) e podem ser reduzidos em cerca de 35% com a aplicação de métodos apropriados de prevenção da corrosão.

Para preservação da integridade dos materiais metálicos, algumas medidas para redução das reações de corrosão são empregadas, a exemplo do uso de inibidores de corrosão.

Inibidores de corrosão são substâncias ou misturas que, ao serem adicionadas em concentrações adequadas ao meio corrosivo, são capazes de bloquear o circuito eletroquímico formado pela célula de corrosão, reduzindo a agressividade do meio e dificultando a velocidade das reações anódicas, catódicas ou ambas (GENTIL, 1996).

Os inibidores podem ser classificados quanto à composição (orgânicos e inorgânicos) e quanto ao comportamento químico, classificação mais usual encontrada na literatura e descrita por Gentil (1996) entre anódicos, catódicos e de adsorção.

Os inibidores de corrosão anódicos são aqueles que atuam reprimindo as reações anódicas. Podem reagir com o produto de corrosão já formado, ocasionando um filme aderente e insolúvel na superfície do metal, que causa a polarização anódica. Porém, quando em baixa concentração o produto insolúvel e protetor não se forma em toda extensão do metal gerando corrosões localizadas, como pites. Hidróxidos, carbonatos, silicatos e boratos são exemplos de compostos com ação inibidora anódica (agem sobre os íons metálicos do tipo

M^{n+} produzidos pelo anodo, formando a película protetora insolúvel no meio) (CICEK, 2017; DARIVA e GALIO, 2014).

Inibidores catódicos atuam reduzindo a velocidade das reações catódicas, por precipitação na superfície do metal, deixando-a mais negativa com aumento da resistência a corrosão, pois diminui a difusão do oxigênio no meio proporcionando um decréscimo na velocidade das reações de redução (GAUTO e ROSA, 2013). Sulfatos de zinco, de magnésio e níquel são exemplos de inibidores catódicos, pois fornecem íons metálicos produzindo compostos insolúveis que envolvem a área catódica impedindo o processo catódico (GENTIL, 1996).

Os inibidores de adsorção atuam como películas protetoras, tanto nas regiões catódicas como nas anódicas. Possuem capacidade de revestir toda superfície do metal, minimizando e até impedindo as reações de dissolução do metal, pois interfere na ação eletroquímica. As películas de proteção geradas por esses inibidores podem ser afetadas por diversos fatores como a velocidade do fluido, concentração do inibidor, temperatura do sistema, tempo de contato entre o inibidor e a superfície do metal e a composição do fluido no sistema (ROSSI *et al.*, 2006).

Outro exemplo de classificação de inibidores está relacionado à compostos orgânicos que apresentam um átomo com funções polares, como nitrogênio, oxigênio ou enxofre. Compostos heterocíclicos com grupos polares podem ser bastante eficientes como inibidores de corrosão, sendo chamados inibidores orgânicos (GAUTO e ROSA, 2013).

Mainier e Silva (2004) introduzem propostas que podem ser implementadas visando o menor impacto ambiental do uso de inibidores de corrosão como o banimento de formulações com alto teor tóxico, desenvolvimento de formulações biodegradáveis, substituição de solventes tóxicos por não tóxicos, dentre outros.

Inibidores de corrosão a base de extratos de plantas ricos em alcaloides ou substâncias fenólicas agem como bons inibidores de corrosão e agregam valor ao produto final uma vez que possuem o apelo sustentável, como alternativa ao uso de substâncias agressivas ao meio ambiente. Considerando a perspectiva de sustentabilidade e tecnologia limpa surge o conceito dos inibidores verdes, em alternativa ao uso de compostos tóxicos e perigosos a saúde humana e ao meio ambiente.

Nesse contexto, óleos vegetais saponificados livres e em sistemas microemulsionados são foco de estudos por possuírem características tensoativas, apresentando uma capacidade de aderência na superfície metálica a partir da formação de uma camada protetora (SOUZA *et al.*, 2017; MACIEL *et al.*, 2014; MOURA *et al.*, 2009).

Na literatura é possível encontrar diversas investigações sobre inibidores naturais, de origem vegetal (inibidores verdes) como opções promissoras por serem provenientes de fontes renováveis, biodegradáveis, de fácil aquisição e baixo custo, que apresentam diferentes compostos orgânicos, a exemplo dos taninos, alcaloides, pigmentos, saponinas, carboidratos, proteínas e aminoácidos (ALENCAR *et al.*, 2013; FELIPE *et al.*, 2012).

Sathyanathan *et al.* (2005) avaliaram o extrato da folha da *Ricinus communis* (“mamona”) como inibidor de corrosão, chegando ao resultado de 84% de eficiência quando em concentração de 300ppm em solução aquosa de NaCl 3,5%. As metodologias aplicadas de polarização linear indicaram que o extrato da planta atua como inibidor anódico, sendo possível evidenciar também através de medidas de impedância eletroquímica a formação de um complexo ferro-composto orgânico na superfície do aço como camada protetora da corrosão em solução neutra.

Saratha *et al.* (2009) verificaram a eficiência do extrato das folhas da *Ricinus communis* como inibidor de corrosão em solução 1M de HCl através da análise de perda de massa e polarização linear, obtendo uma eficiência de cerca de 97% em concentração de 2,5% v/v de inibidor. As curvas de polarização demonstraram que o extrato se comporta como inibidor do tipo misto.

Moura *et al.* (2009) avaliaram o uso de tensoativos provenientes do óleo de mamona, sendo eles o sódio 12-N,N-dietilamino-9-octadecenoato (AR1S), sódio- 12-N,N-dietilamina-9,10-dihidroxi-octadecanoato(AE2S) e o sódio 12-N,N-dietilamina-9-octadecanoato (AE1S) como inibidor de corrosão para o aço carbono AISI 1010 em meio corrosivo de alta salinidade. A partir dos resultados obtidos das curvas de polarização linear foi possível observar uma eficiência de 95% para o AES2 com melhor adequação da isoterma de adsorção de Frumkin.

Rossi *et al.* (2007) estudaram o uso do óleo de coco saponificado livre e em sistema microemulsionado (OCS-ME) como inibidor de corrosão em solução de NaCl 0,5%, comparando a eficiência com o sistema microemulsionado do dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS-ME). As eficiências dos sistemas foram obtidas, sendo utilizadas para análises quanto à adequação de modelos de adsorção de Langmuir e Frumkin, onde os parâmetros da isoterma de Frumkin aproximou-se mais dos dados experimentais. Quanto à eficiência de corrosão, foi obtida uma máxima de 94% do OCS-ME.

Anjos *et al.* (2013) avaliaram o uso de extrato etanólico obtido das cascas do caule de *Anacardium occidentale* Linn (AO) solubilizado em um sistema microemulsionado (SME-OCS) para aplicabilidade como inibidor de corrosão com variação de concentração de 50-400

ppm em meio salino 3,5% apresentando uma eficiência máxima de 95,68% nas análises realizadas por polarização linear. Foi analisado também o modelo de isoterma que se adequa à adsorção promovida pelo SME-OCS-AO obtendo-se boa correlação linear de 0,99 com a isoterma de Langmuir.

Maciel *et al.* (2014) verificaram o uso de extratos vegetais como inibidores de corrosão verdes obtidos da *Croton cajucara Benth* (FA) em óleo de coco saponificado microemulsionado (SME-OCS) como inibidor de corrosão em meio salino NaCl 3,5% por polarização linear e perda de massa. Foi analisada a concentração micelar crítica do SME-OCS-FA confirmando a formação da microemulsão. As eficiências foram obtidas por extrapolação das curvas de Tafel obtendo-se eficiência máxima do SME-OCS-FA de 92,2% quando em concentração de 0,4 mg/ml no meio.

De uma forma geral, novos inibidores de corrosão são objetivos de pesquisas investigativas em todo mundo, seguem abaixo alguns estudos atuais com esse tema.

Javadian *et al.* (2017) investigaram a eficiência do brometo de tetradeciltrimetilamonio (TTAB) na presença de amarelo crepúsculo (SY) frente ao aço carbono em meio corrosivo de NaCl à 3,5%, por método de polarização linear de Tafel, espectroscopia eletroquímica de impedância (EIS), medidas gravimétricas e cálculos de teoria de densidade funcional (DFT). Foi realizado estudo da morfologia por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), transformada de Fourier infravermelho (FT-IR) e espectroscopia de UV-visível para avaliar também a cobertura de adsorção sobre o metal. Os resultados obtidos demonstram que o TTAB pode ser considerado um inibidor de corrosão do tipo misto, por apresentar variação de potencial de corrosão menor que 85 mV. A presença do amarelo crepúsculo aumenta significativamente a eficiência do inibidor alcançando valores de 85%.

Liu *et al.* (2017) analisaram o uso do copolímero acrílico ácido alilpolietoxicarboxilado (AL15) como inibidor de corrosão e incrustação para água do mar realizando a síntese e caracterização do produto por técnicas de FT-IR e MEV que demonstrou que o inibidor de corrosão é capaz de formar uma película adsorvida quimicamente na superfície do metal, avaliando a eficiência como inibidor de corrosão para aço carbono em presença de água do mar por técnica de polarização potenciodinâmica e espectroscopia eletroquímica de impedância demonstrando que o AL 15 pode gerar 91,1% de proteção quanto à corrosão quando na maior concentração de 100 mg/L.

Lakhrissi *et al.* (2017) estudou o uso de tensoativos derivados bis-glucobenzimidazolona (24a-d) como inibidor de corrosão para aço carbono em solução salina

com 200 ppm de NaCl por método de polarização potenciodinâmica e espectroscopia eletroquímica de impedância alcançando uma eficiência de 72% para o 24b em concentração de 10^{-5} M. A espectroscopia demonstrou um diagrama composto por dois loops, o primeiro atribuído a formação da película protetora e o segundo à resistência da transferência de carga pelo metal.

Al-Sabagh *et al.* (2017) realizaram a síntese de um tensoativo não iônico proveniente de diamino alcalino, caracterizando-o por FT-IR, análises de tensão superficiais para obtenção da concentração micelar crítica (c.m.c) e parâmetros termodinâmicos para avaliação da adsorção, e microscopia eletrônica de varredura (MEV) e estudo de química quântica. O composto obtido foi avaliado como inibidor de corrosão em água produzida por medidas de polarização potenciodinâmica para obtenção dos parâmetros eletroquímicos, obtendo-se uma eficiência máxima de 82%.

3.4 Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são utilizados por diversas áreas da indústria, principalmente devido à presença de diversos tipos de ácidos graxos. Dentre os mais usados na indústria, é possível citar o óleo de coco, de mamona, de pinho, girassol, soja e dendê. Alguns desses óleos vegetais serão utilizados nesse trabalho em sua forma saponácea para avaliação quanto à inibição da corrosão em aço carbono.

O óleo de mamona (*ricinus communis*) também conhecido como óleo de rícino, apresenta-se como um óleo lípido de cor amarelada e odor suave característico. Por apresentar características laxativas o óleo de mamona não é utilizado em aplicações alimentícias, mas sua importância fica evidenciada pela sua larga aplicação na indústria, segundo a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), o óleo em questão faz parte da composição de inúmeros produtos como tintas, vernizes, cosméticos, lubrificantes, plásticos etc.

Óleo de soja é o óleo vegetal mais produzido e consumido no Brasil e no mundo, com cerca de 101 milhões ton/ano segundo a Associação Brasileira de óleos Vegetais (ABIOVE). É proveniente da soja, da qual é possível extrair cerca de 20% do óleo.

O óleo de soja tem uma utilização alimentícia bastante diversificada: óleo de cozinha, tempero de saladas, produção de margarinas, gordura vegetal, maionese, entre outras. Além de ser muito utilizado na alimentação humana e na fabricação de produtos alimentícios, o óleo de soja tem várias outras aplicações dentre as quais podemos citar: cosmética,

farmacêutica, alimentícia, veterinária, ração animal, industrial na produção de vernizes, tintas, plásticos, lubrificantes entre outros (EMBRAPA).

Girassol é nativo da América do Norte e possui nome botânico *Helianthus*, do grego Hélios, para Sol, e *Anthus*, para flor, traduz literalmente a ação da flor que gira procurando o sol a todo instante. Da semente do girassol é extraído o óleo com rendimento de até 52% (VIEIRA *et al.*, 2009).

Óleo de coco é obtido a partir da polpa do coco fresco maduro (*Cocos nucifera* L.) sendo composto por ácidos graxos saturados (mais de 80%) e insaturados. O ácido láurico está em maior quantidade na composição desse óleo (acima de 40%) possuindo resistência a oxidação não enzimática com ponto de fusão baixo entre 24 e 25°C (SILVA NETO *et al.*, 2013).

Segundo a produtora de óleos vegetais Aboissa, na área industrial o óleo de coco é empregado na fabricação de biodiesel, elaboração de sabão e diferentes formas na indústria alimentícia. É matéria-prima para a produção de dietanolamidas de ácido graxo de coco, derivados do álcool láuricos como os lauril sulfato de sódio, para utilização como inibidores de corrosão, óleo sulfonados e na aplicação da indústria de cosméticos, produtos de limpeza e aditivos de diversos fins.

O Brasil é um país com alta potencialidade na produção dos óleos vegetais, devido sua extensão e condições climáticas favoráveis (ABIOVE). Logo, existe uma viabilidade no uso de óleos vegetais pela indústria como insumo para fabricação de aditivos químicos para diferentes processos, minimizando o impacto ambiental causado por químicos de maior toxicidade e periculosidade, como é o caso das imidazolinas e compostos de quaternário de amônio amplamente utilizados na indústria como inibidores de corrosão.

A Tabela 3 apresenta a composição média dos ácidos graxos nos diferentes óleos vegetais utilizados nesse trabalho para obtenção dos sabões. A existência de cadeias carbônicas, apresentadas na Tabela 4, com maior ou menor número de carbonos, insaturações ou ligações de hidróxidos, conferem a cada tensoativo uma característica particular tornando-o melhor em adsorção, solubilidade e conseqüentemente eficiência como inibidor de corrosão em fluido salino.

Tabela 3 - Composição dos óleos vegetais

Ácidos graxos	Óleo de mamona (%)	Óleo de soja (%)	Óleo de girassol (%)	Óleo de coco (%)
Cáprico	-	-	-	6
Laurico	-	-	-	47
Mirístico	-	-	-	18
Palmítico	1	6,8	3,7	9
Esteárico	-	4,4	1,6	3
Oleico	3	34	42	6
Linoléico	4,2	51	52	2
Ricinoléico	89,5	-	-	-

Fonte: Adaptado SANTOS *et al.*, 2007.

Tabela 4 - Estrutura dos ácidos graxos

Ácidos graxos	Número de carbono	Estrutura Química
Caprico	10	$H_3C - (CH_2)_8 - COOH$
Laurico	12	$H_3C - (CH_2)_{10} - COOH$
Mirístico	14	$H_3C - (CH_2)_{12} - COOH$
Palmítico	16	$H_3C - (CH_2)_{14} - COOH$
Esteárico	18	$H_3C - (CH_2)_{16} - COOH$
Oleico	18	$H_3C - (CH_2)_7 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$
Linoleico	18	$H_3C - (CH_2)_4 - CH = CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH$
Ricinoleico	18	$ \begin{array}{c} H_3C - (CH_2)_5 - CH - CH_2 - CH = CH - (CH_2)_7 - COOH \\ \\ OH \end{array} $

Fonte: Adaptado de Santos *et al.* (2007).

Os óleos vegetais podem ser saponificados através de reação com um álcali, como por exemplo, o hidróxido de sódio (NaOH), a reação gerará um sal, proveniente de reações de ácido com base. A proporção de base para saponificar 100 g de sal é denominada índice de saponificação. A saponificação dos óleos vegetais realizada nesse trabalho gerou os tensoativos iônicos denominados de óleo de mamona saponificado (OMS), óleo de soja saponificado (OSS), óleo de girassol saponificado (OGS) e óleo de coco saponificado (OCS),

que serão estudados quanto à capacidade adsortiva sobre a superfície metálica, devido à capacidade de formar uma camada protetora capaz de impedir a ocorrência das reações corrosivas devido a meios com alta salinidade.

3.5 Tensoativos

Tensoativos, também conhecidos como surfactantes, são moléculas anfifílicas que tem como característica básica possuir, em meio aquoso, duas regiões de solubilidade diferentes, uma parte polar com afinidade pela água (grupo de cabeça - hidrofílico) e outra apolar que possui afinidade por compostos orgânicos (cauda carbônica - hidrofóbico) (ROSEN, 2004; SALAGER, 2002).

Devido a sua estrutura química, os tensoativos possuem capacidade de se adsorverem em interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou líquido-sólido, ocasionando uma redução na tensão superficial e interfacial nesses meios. E, devido a essa característica, são bastante utilizados na indústria, com principal objetivo de ação conciliadora entre compostos sem afinidade. O termo interface refere-se ao limite entre duas fases imiscíveis e o termo superfície denota a interface na qual uma das fases é um gás, comumente o ar (WANDERLEY NETO *et al.*, 2009; SALAGER, 2002). A Figura 4 apresenta a estrutura básica de um tensoativo.

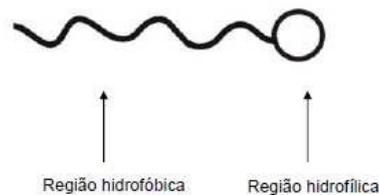


Figura 4 - Representação esquemática de uma molécula de tensoativo.

A estrutura do tensoativo e a preferência da orientação nas interfaces são responsáveis pela maior parte de suas propriedades. Segundo Rosen (2004) destacam-se a estabilização de emulsões e microemulsões, utilização como agentes molhantes, espumantes na superfície de um líquido, detergentes, solubilizantes, dentre outros.

A região hidrofóbica é formada por uma longa cadeia hidrocarbônica que contém de 8 à 18 grupos metílenos, podendo ser cíclica ou alifática. A região hidrofílica pode apresentar caráter iônico (catiônico ou aniônico), não iônico e anfótero, característica classificatória dos tipos de tensoativos.

Tensoativos catiônicos são aqueles que quando em solução aquosa dissociam-se formando íons com deficiência de elétrons, positivamente carregados na superfície ativa. O grupo polar é comumente uma cadeia alifática, linear ou ramificada. Os sais de quaternário de amônio e aminas de cadeias longas (utilizadas como óleos lubrificantes, como inibidores de corrosão em superfícies metálicas e como coletores de flotação na indústria de minérios) são os mais conhecidos compostos com essas características (MYERS, 2005; ROSSI *et al.*, 2006).

Tensoativos aniônicos são aqueles que em solução aquosa formam íons com excesso de elétrons, carregados negativamente na superfície ativa da região polar. Álcoois, ácidos carboxílicos saponificados, compostos sulfonados e sulfatados encaixam-se nessa classificação (SALAGER, 2002).

Tensoativos não iônicos não se dissociam em presença de solução aquosa, pois o grupo hidrofílico não é dissociável como álcool, fenol, ester e amida. A capacidade hidrofílica é em geral proveniente da presença de grupos polares do tipo éter, derivados de polioxietileno, polioxipropileno, polialcoois, amidas de álcoois graxos, ésteres de carboidratos, etc. São bastante utilizados por sofrerem pouca influência do pH (MYERS, 2005).

Holmberg *et al.* (2002) apresentam os tensoativos anfóteros ou zwitteriônicos, como aqueles que dependendo do meio em que se encontram podem apresentar propriedades iônicas ou não iônicas. Para pH menor que 4 atuam como catiônicos, pH de 4 a 9 atuam como não iônicos e pH de 9 a 10 atuam como aniônicos. Aminoácidos e betaínas são compostos pertencentes a essa classificação.

3.5.1 Formação de micelas

Quando as moléculas de um tensoativo são adicionadas a soluções aquosas, as cabeças polares ficam em contato direto com a água auxiliando na solubilização enquanto as caudas hidrofóbicas se voltam para o interior, local onde o contato com o diluente é mínimo. Quando a parte hidrofílica for suficientemente polar, a solução é estável apesar da tensão entre a estabilidade gerada pela parte polar e a instabilidade causada pela parte apolar (DALVIN, 2011).

A capacidade de orientação de moléculas tensoativas para as interfaces é a principal diferença entre esses compostos e outros químicos (à exemplo dos sais orgânicos que tendem a se distribuir por toda solução).

Segundo Maniasso (2001), ao se elevar a concentração de tensoativo em um meio, ocorre a saturação das moléculas na interface e, assim, elas começam a se deslocar para o seio da solução em forma de monômeros. Devido a esse excesso de tensoativo, os monômeros se orientam para a formação das micelas. As micelas são agregados moleculares formados espontaneamente em solução aquosa a partir de certa concentração de tensoativo (conforme pode-se observar na Figura 5). A essa concentração dá-se o nome de concentração micelar crítica (c.m.c).

As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis. Por não serem estáticas, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas em concentrações acima da c.m.c. Abaixo dessa concentração, o tensoativo se encontra predominantemente na forma de monômeros.

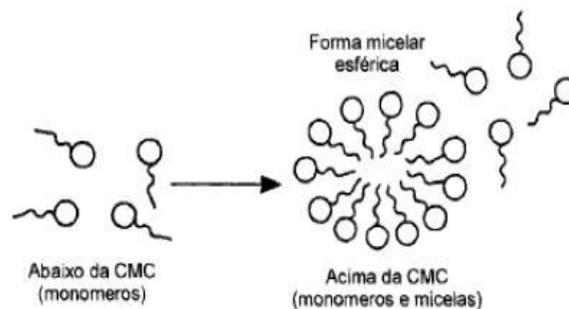


Figura 5 - Formação do agregado micelar.

As micelas podem apresentar configurações inversas a partir do meio em que se encontra. Quando em solventes polares, ocorre a formação das micelas diretas, nelas as cabeças ficam voltadas para o meio solvente, enquanto a parte hidrofóbica do tensoativo se agrupa no interior da micela, pois dessa forma gera um contato mínimo com a água, são esféricas e com diâmetro de aproximadamente o dobro da molécula a partir da qual foi formada (RIZZATTI e ZANETTE, 2009). Em meios apolares ocorre o oposto, as cabeças ficam voltadas para o centro, enquanto as cadeias carbônicas se voltam para o meio, formando a chamada micela inversa, conforme Figura 6.

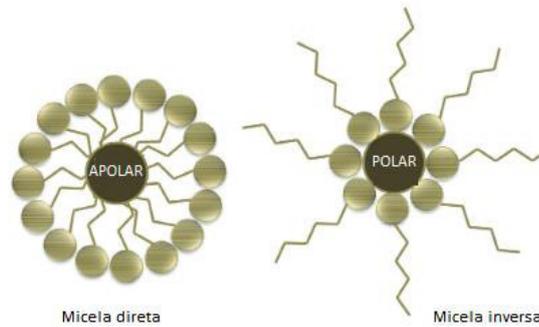


Figura 6 - Representação de micela direta e inversa.
Fonte: Adaptado de (BORGES e MACHADO, 2011).

O processo de formação dos agregados micelares ocorre num pequeno intervalo de concentrações podendo ser detectado pela variação brusca produzida em determinadas propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do surfactante, como espalhamento de luz, viscosidade, tensão superficial e condutividade elétrica (RIZZATTI e ZANETTE, 2009). Algumas variações de tais propriedades são apresentadas na Figura 7.

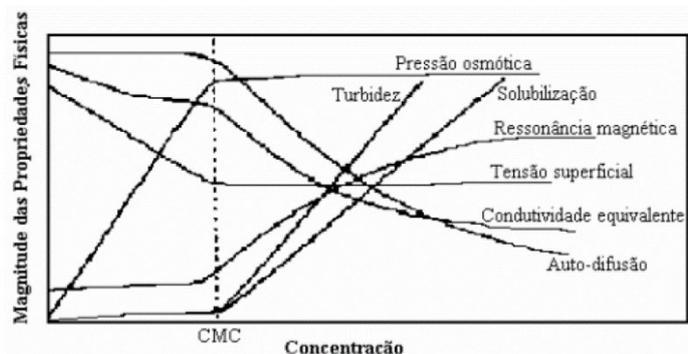


Figura 7 - Representação de propriedades físico-químicas de surfactantes.

A c.m.c possui um valor específico para cada tensoativo, pois estruturas diferentes interagem de modos distintos com o meio. Existem alguns fatores que interferem nos valores de c.m.c, dentre eles os principais são: natureza do tensoativo, temperatura e força iônica. Por exemplo, elevadas temperaturas ocasionam aumento da c.m.c para tensoativos iônicos, já para não iônicos ocorre o inverso. Em tensoativos iônicos ocorre forte diminuição da c.m.c na presença de eletrólitos fortes, enquanto os não iônicos não sofrem influência da adição desses compostos. De uma forma geral, observa-se que a adição de sais ao meio causam uma redução da c.m.c (SANTOS, 2009).

3.5.2 Ponto de turbidez

Uma das caracterizações dos tensoativos não-iônicos está relacionada ao ponto de perturbação ou turbidez. Soluções destes tensoativos turvam-se, quando aquecidas e formam duas fases em determinada concentração e temperatura - ponto de turbidez ou crítico de separação de fases, que é o ponto mínimo observado na curva da temperatura *versus* concentração, como demonstrada na Figura 8 (ROSSI *et al.*, 2006).

A micelização desse tipo de tensoativo ocorre abaixo do ponto de turbidez, acima dele há formação de duas fases. Em altas concentrações de tensoativos tem-se a chamada fase de coacervato e em baixas concentrações (próximas da c.m.c) tem-se então a fase diluída (SCHRAMM, 2000).

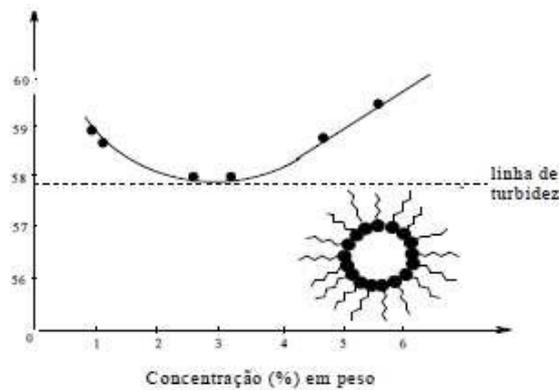


Figura 8 - Representação das fases de um tensoativo não iônico em água
Fonte: ROSSI *et al.* (2006)

3.5.3 Ponto de Krafft

Em tensoativos iônicos é possível observar a existência de um valor de temperatura, a partir do qual a solubilidade desse tensoativo aumenta exponencialmente, o Ponto de Krafft. Esse ponto representa a temperatura em que se inicia a formação de micelas. O aumento exponencial da solubilidade é gerada pela presença de micelas, uma vez que os monômeros apresentam solubilidade limitada quando comparadas a solubilidade dos agregados micelares (SHINODA *et al.* 1963)

Florence e Attwood (2011) demonstram na Figura 9 que abaixo do ponto de Krafft (K) a solubilidade do tensoativo é pequena demais para micelização e assim, os tensoativos estão em forma de monômeros (zona II) e quando em concentrações elevadas o tensoativo hidratado precipita sem ocorrência da formação de micelas (zona I). Já em temperaturas

elevadas – após o ponto de Kraft, a c.m.c é atingida e a solubilidade aumenta expressivamente, devido a formação das micelas (zona III).

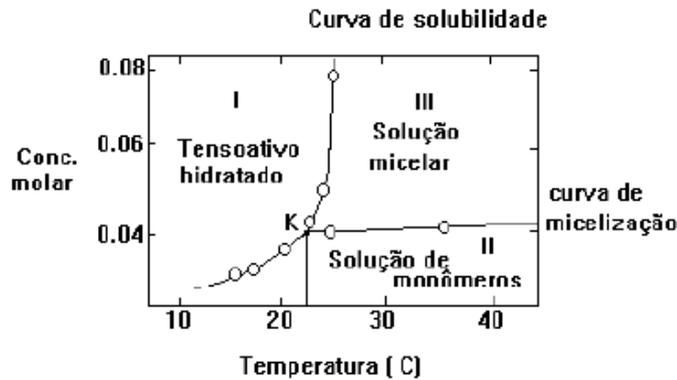


Figura 9 - Exemplo de um diagrama de fases para um tensoativo em solução aquosa.

3.5.4 Balanço Hidrofílico-Lipofílico (BHL)

O balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) foi introduzido por Griffin (1949) a partir de uma noção semi-empírica para quantificar os efeitos de contribuições das partes polares e apolares existentes na estrutura da molécula tensoativa. Esse balanço consiste num método para escolha de um tensoativo, ou mistura de anfifílicas, que propicie o preparo de emulsões, seja tipo água-em-óleo (A/O) ou óleo-em-água (O/A). Neste método, um valor de BHL é atribuído para cada tensoativo devido a sua estrutura (PASQUALI *et al.* 2008)

Através do número de BHL é possível se determinar a região de aplicação de determinado tensoativo não iônico, como pode ser verificado na Tabela 5, vale ressaltar que devido ao empirismo dos valores, ocorreram diversas críticas na literatura, e o uso dessa tabela limita-se apenas como indicativo de aplicação.

Tabela 5 - Aplicação de agentes tensoativos de acordo com número de BHL.

Aplicação do tensoativo	BHL
Emulsificantes A/O	4,0 – 6,0
Agentes Umectantes	7,0 – 9,0
Emulsificantes O/A	8,0 – 18,0
Detergentes	13,0 – 15,0
Agentes Solubilizantes	15,0 – 18,0

Fonte: Adaptado Griffin (1949).

Quanto maior o valor do BHL mais hidrofílico é o tensoativo, ou seja, menor é a calda carbônica em comparação com a cabeça polar, gerando ao tensoativo maior afinidade com água, um BHL de 18 corresponde à 100% de caráter hidrofílico por exemplo, ou seja, total solubilidade em água. A Figura 10 compara tamanhos de cadeias e hidrofílicas e lipofílica.



Figura 10 - Comparativo BHL.
Fonte: Própria.

Davies e Rideal (1963) apresentaram um método de estimativa de BHL, consistindo na introdução de uma propriedade intrínseca a cada grupo da molécula, podendo ser calculado utilizando a equação 16:

$$BHL = \sum_i H_i - \sum_i L_i + 7 \quad (16)$$

Na qual, H_i = valores dos grupos funcionais hidrofílicos

L_i = valores dos grupos funcionais lipofílicos

3.5.5 Molhabilidade

A molhabilidade pode ser definida como a tendência preferencial de um ou mais fluidos em se espalhar ou aderir em uma superfície sólida, pois quando um ou mais fluidos ficam em contato com uma superfície sólida pode ocorrer uma maior tendência natural de um deles se espalhar nessa superfície (GENNES *et al.*, 2004).

O estudo da molhabilidade foi iniciado por Thomas Young (1805) que afirmava que o equilíbrio das forças atrativas entre as partículas do fluido com o sólido faria com que o fluido formasse um determinado ângulo sob o sólido. Posteriormente, Willard Gibbs (1906) relacionou o ângulo de contato formado ao conceito de energia de superfície, propondo que a existência da linha trifásica entre o sólido insolúvel e dois fluidos se deslocaria sobre a superfície sólida onde a partir de determinado ponto aumentaria a energia livre, essa condição de equilíbrio ficou conhecida como equação de Young (ZHAO e JIANG, 2018).

Segundo Toshev; Platikanov (2006), o ângulo de contato (θ) é uma medida quantitativa da molhabilidade de um sólido por um líquido. Definida geometricamente como o ângulo formado entre o líquido e o sólido, na linha de contato trifásico onde o líquido (L), gás (G) e sólido (S) se encontram, conforme pode ser observado na Figura 11. As moléculas de tensoativo possuem a capacidade de diminuir a tensão interfacial entre o líquido e o sólido resultando em uma diminuição do ângulo de contato.

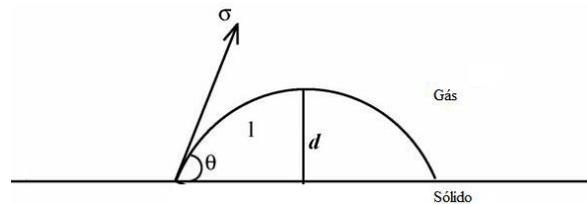


Figura 11 - Representação de ângulo de contato θ de uma gota líquida numa superfície sólida.
Fonte: Adaptado Toshev; Platikanov (2006)

A tensão interfacial ou superficial está relacionada a diferença de energias das espécies na superfície e no interior do material. Átomos e moléculas podem se mover livremente com preferência para posições com menor energia potencial, quando em contato com superfícies sólidas, as partículas experimentam forças dirigidas para o interior do líquido, por serem regiões que apresentam sempre maior energia. Dessa forma, devido ao princípio de menor energia, uma gota de água tende à forma esférica sendo essa a que possui menor área superficial possível (SHAW, 1992).

Zhao e Jiang (2018) comentam que medições de ângulo de contato é o parâmetro mais importante para quantificar a molhabilidade de superfícies sólidas. Uma gota depositada numa superfície metálica pode alcançar o ângulo de contato zero quando a molhabilidade é completa, mas quando o espalhamento é parcial o ângulo pode variar entre 0 e 180°. O líquido utilizado determina o grau de molhabilidade e de interação com a superfície do substrato. Baixa volatilidade, estabilidade e não reação com o substrato são importantes propriedades para esse líquido.

3.6 Adsorção dos inibidores de corrosão

O fenômeno adsorptivo de um tensoativo sobre uma superfície metálica de cargas contrárias pode ser caracterizado por quatro regiões distintas, de acordo com estudos de Koopal e Golub (1996); Zhang e Somasundaran (2006):

Na primeira, em baixas concentrações de tensoativo, a adsorção ocorre devido à interação eletrostática entre a superfície metálica e as espécies monoméricas de cargas contrárias;

Na segunda região, as espécies de tensoativo começam a formar agregados na superfície do metal, na forma de semi-micelas e ad-micelas, relacionadas a interação lateral entre as cadeias de hidrocarbonetos. Devido esse adicional de força motriz, resultante da adsorção e interação lateral, obtém-se um aumento acentuado da densidade de adsorção;

Na terceira região ocorre uma neutralização da superfície sólida pelos íons adsorvidos eletricamente. Nessa região, não há mais atração eletrostática e a atração lateral, com uma inclinação reduzida, passa a dominar o fenômeno da adsorção;

Numa quarta e última região, o tensoativo atinge a concentração micelar crítica. Nessa concentração, qualquer novo aumento da sua concentração contribui, apenas, para a formação de micelas. A adsorção nessa região é, principalmente, caracterizada pela interação entre os hidrocarbonetos das cadeias.

A adsorção de soluções de tensoativos em superfícies sólidas, ocorre a partir da interação química envolvida entre o adsorvato (moléculas do tensoativo) e adsorventes (como o aço carbono). Tais processos adsorptivos normalmente incluem processo de troca iônica, em que contra-íons do substrato (por exemplo, o NaCl) são substituídos por íons do tensoativo de carga similar, formando ligações entre as moléculas do adsorvente e adsorvato, bem como interações de emparelhamento de íons. Os íons do tensoativo são adsorvidos pelos sítios ativos opostamente carregados não ocupados por contra-íons (FUERSTENAU e WAKAMTSU, 1975; NASCIMENTO *et al.*, 2014).

Na presença de sal inorgânico, a adsorção do tensoativo também atinge quatro diferentes estágios. À medida que se aumenta a concentração de tensoativo no meio, os íons salinos proporcionam a interação lateral das cadeias alifáticas dos monômeros. Quando não alcançada a c.m.c as semi-micelas podem se adsorver de forma inversa uma sobre as outras formando agregados maiores, chamados de ad-micelas (FUERSTENAU, 2002; FUERSTENAU e COLIC, 1999; GANGULA *et al.*, 2010). A Figura 12 apresenta um esquema do comportamento das moléculas de tensoativo.

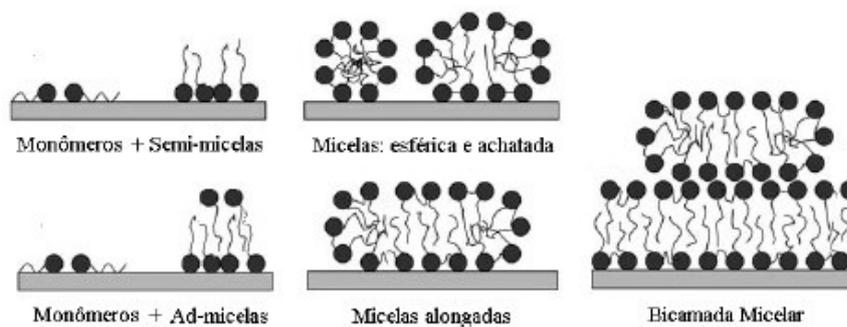


Figura 12 - Diferentes formas de adsorção do tensoativo numa interface líquido-sólido.

Fonte: Adaptado Cao *et al.*, 2006.

O processo adsortivo que ocorre na superfície de um metal, durante a ação dos inibidores é complexo e, tal complexidade pode ser observada a partir dos resultados de diversos dados experimentais. Muitos fatores influenciam no grau de eficiência de proteção da corrosão, como por exemplo, a estrutura do tensoativo, adição de eletrólito, efeito do pH, efeito da temperatura, dentre outras.

É possível se analisar a relação entre a quantidade de moléculas adsorvidas e a concentração do inibidor através das isotermas de adsorção.

Dentre as isotermas existentes na literatura, destacam-se a de Langmuir, Frumkin e Temkin, como representações em forma de equação que, fornecem uma relação entre o fator de recobrimento (θ), já apresentado no item 3.2.2, e a concentração de tensoativo.

3.6.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir possui uma característica que lhe confere maior facilidade de uso, é a utilização de apenas dois parâmetros, relacionados à densidade superficial adsorvida à concentração total do soluto (tensoativo).

A equação do modelo de Langmuir é uma das mais utilizadas para apresentação de processos de adsorção e seu desenvolvimento envolveu as seguintes suposições, conforme descrito por Cooney (1999):

- a) A adsorção ocorre em um número fixo e bem definido de sítios;
- b) Cada sítio só pode ser preenchido por uma molécula;
- c) Todos os sítios são energeticamente equivalentes, ou seja, a força de ligação (energia de adsorção) gerada entre o metal e as moléculas do inibidor são iguais;

d) Não corre interação entre uma molécula adsorvida e suas vizinhas, dessa forma, a capacidade de uma molécula adsorver um dado sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos.

Ou seja, pode-se concluir que essa isoterma de adsorção é válida para processos de adsorção homogêneos. Nesse caso os adsorventes possuem uma entalpia e energia livre de adsorção similares, dessa forma há uma tendência de adsorção semelhante em todos os sítios (FOO *et al.*, 2010; KUNDU e GUPTA, 2006).

A equação 17 é apresentada abaixo para esse modelo em função do fator de recobrimento (GRANERO *et al.*, 2009; LOTO *et al.*, 2016; MOBIN e RIZVI, 2017; OUCI *et al.*, 2017):

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K_{ads}C \quad (17)$$

Sendo θ o fator de cobertura, C a concentração do inibidor e K_{ads} a constante de equilíbrio de adsorção, dada pela equação 18:

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (18)$$

Em que R a constante dos gases (8,3147 J/mol.K) e T a temperatura absoluta ΔG_{ads} a energia livre de adsorção, T a temperatura absoluta.

3.6.2 Isoterma de Temkin

A isoterma de adsorção de Temkin contém um fator considera as interações aletrais entre as moléculas do adsorvente. Este modelo ignora concentração muito baixas e muito elevadas, dessa forma, assume que, o calor de adsorção de todas as moléculas da camada dasorvida (que é um parâmetro dependente da temperatura) diminui linearmente com um aumento no fator de cobertura superficial (DADA *et al.*, 2012). A isoterma de adsorção de Temkin é dada pela equação 19 (DEYAB e ABD EL-REHIM, 2013):

$$K_{ads}C = e^{-2a\theta} \quad (19)$$

Na forma linearizada:

$$\text{Log}\left(\frac{\theta}{C}\right) = \text{log}K_{ads} - 2a\theta \quad (20)$$

Em que θ é o fator de cobertura, C a concentração do inibidor, K_{ads} a constante de equilíbrio de adsorção e a o grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas.

3.6.3 Isoterma de Frumkin

O processo de adsorção pode ser interpretado a partir da isoterma de adsorção de Frumkin, dada pela equação 21 (SOUZA *et al.*, 2014):

$$K_{ads}C = \frac{\theta}{1-\theta} e^{f\theta} \quad (21)$$

Linearizada:

$$\text{Log} \left(\frac{\theta}{(1-\theta)C} \right) = \log K_{ads} + f\theta \quad (22)$$

Em que θ é o fator de cobertura, C a concentração do inibidor, K_{ads} a constante de equilíbrio de adsorção e f é a constante de atração das moléculas entre si e com o metal.

O valor do parâmetro f depende da interação entre as moléculas adsorvidas e a superfície do metal, bem como o grau de heterogeneidade da superfície. Valores positivos desse parâmetro implicam interações atrativas em que a inclinação da equação de Frumkin é maior que a da Equação de Langmuir (KHAMIS *et al.*, 1995). Além disso, interações repulsivas são deduzidas dos valores negativos do parâmetro f com valor de inclinação menor que em Langmuir. Portanto, em comparação com Langmuir a inclinação da equação de Frumkin é modificada por um valor constante, f .

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Equipamentos, materiais e reagentes

Para a realização dos experimentos do presente trabalho foram utilizados os seguintes equipamentos: Manta aquecedora com condensador de refluxo Fisatom 120E; ZetaPlus 90Plus/BI-MAS marca Instrutécnica; Balança analítica com precisão 0,0001g Precisa 240A; Chapa aquecedora Gehaka AA-1840; Tensiômetro SensaDyne; Tensiômetro Krus modelo K100C; Potenciostato/Galvanostato marca AUTOLAB modelo PGSTAT 302.

Os reagentes utilizados foram: Óleo de mamona Campestre; Óleo de coco Copra; Óleo de soja Liza; Óleo de Girassol Germina; Hidróxido de potássio (KOH) marca Synth P.A.; Hidróxido de sódio (NaOH) da marca Synth P.A.; Cloreto de sódio (NaCl) marca Synth P.A.; Biftalato de potássio Synth (P.A) para padronização do NaOH; Fenolftaleína Synth (P.A) para indicador da titulação; Ácido clorídrico (HCl) marca Anidrol PA para padronização das soluções; Álcool etílico absoluto 99,5° GL marca Sciavicco para auxiliar na saponificação.

Foi utilizada chapa de aço carbono API5LX Gr X42 cedida pela PETROBRAS (amostra de oleoduto) como eletrodo de trabalho e substrado para análise da molhabilidade. O tratamento das superfícies metálicas foi realizado utilizando-se lixas d'água com granulometria 400, 600 e 1200, até o espelhamento da superfície.

4.2 Índice de saponificação (Número de Kosttsorfer)

O índice de saponificação representa a quantidade de hidróxido de potássio (KOH), em miligramas, capaz de saponificar 1 grama de óleo. O procedimento para obtenção desse índice compreende o uso de 2g do óleo em estudo em 20 ml de uma solução alcoólica de KOH (4%) em refluxo a temperatura branda por cerca de 1 hora.

Após a finalização da saponificação aguarda-se esfriar e então titula-se com ácido clorídrico padronizado 0,5N, utilizando fenolftaleína como indicador. Realiza-se também um branco para que se possa obter todos os dados aplicando na equação 23:

$$IS_K = \frac{[(V_b - V_t) \cdot F_{HCl} \cdot Eq_{KOH}]}{P_A} \quad (23)$$

Sendo: V_b = volume (ml) de HCl 0,5N gasto para titular o branco;

V_t = volume (ml) de HCl 0,5N gasto para titular a amostra;

F_{HCl} = concentração do HCl titulante;

Eq_{KOH} = equivalente grama do KOH (56,11 g/mol)

P_A = peso da amostra em gramas.

Para obtenção da quantidade de hidróxido de sódio (NaOH) em gramas, utiliza-se então o IS_K , conforme equação 24.

$$IS_{NaOH} = \frac{(IS_K \cdot Eq_{NaOH})}{(Eq_{KOH} \cdot 1000)} \quad (24)$$

Sendo: IS_{NaOH} = índice de saponificação do NaOH;

IS_K = índice de saponificação de Koststorfer;

Eq_{NaOH} = equivalente grama de NaOH (40 g/mol);

Eq_{KOH} = equivalente grama de KOH.

3.3 Síntese dos tensoativos iônicos

Os tensoativos aniônicos estudados nesse trabalho foram obtidos através da saponificação dos óleos vegetais e seguiram metodologia do Instituto Adolfo Luntz (2008). Inicialmente realizou-se a preparação de uma solução de hidróxido de potássio (NaOH) de acordo com o valor determinado do índice de saponificação para cada óleo vegetal, adicionando excesso de 22% do NaOH para garantir a saponificação total, em cerca de 80 mL de água destilada.

Em um balão de fundo redondo adicionou-se então a solução preparada de NaOH, 50 g do óleo vegetal e 150 mL de álcool etílico. Acoplou-se a um condensador de refluxo e manteve-se em manta aquecedora por 2 horas. Esse processo foi realizado em duplicata.

Após as 2 horas transferiu-se o conteúdo do balão para um Becker, que foi mantido em placa aquecedora sob agitação constante com a finalidade de evaporar o álcool e promover a cristalização do sabão, que começa a precipitar formando uma pasta consistente. Secou-se o material e pulverizou-o. O tensoativo obtido foi armazenado em frasco de vidro limpo e preferencialmente em dessecador para evitar rehidratação e qualquer alteração do produto.

A reação de saponificação, expressa de forma geral pela Figura 13, demonstra a formação do sabão e glicerol a partir da reação do triglicerídeo (presente nos óleos vegetais) com o hidróxido de sódio. Assim, como no produto da reação da Figura 13, os 4 sabões (tensoativos) obtidos no presente trabalho apresentam grupo de cabeça polar semelhantes (COONa).

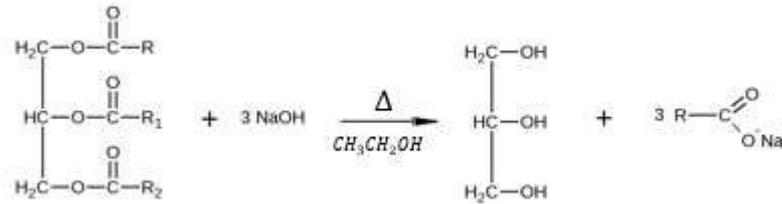


Figura 13 - Reação geral de saponificação de um óleo vegetal.

4.3 Medidas de Tensão Superficial

No presente trabalho utilizou-se o método de máxima pressão de bolha, técnica do tensiômetro *SensaDyne*, onde 2 capilares de diâmetros de 1 e 4 mm são imersos no fluido e a frequência de borbulhamento de um gás inerte (nitrogênio) é determinada. O capilar de maior diâmetro mede o efeito da profundidade de imersão (eliminando componentes hidrostáticos) e o valor da pressão máxima da bolha do capilar menor é a tensão superficial.

O bombeamento do gás por meio desses dois capilares gera um diferencial de pressão (ΔP) que está diretamente relacionado com a tensão superficial do fluido e ocorre somente no instante em que o raio da bolha é igual ao raio dos capilares. A equação de Laplace-Young (25) é utilizada para determinar a máxima pressão da bolha. Uma maior precisão é obtida quando a profundidade da imersão do capilar é $2/3$ do raio do orifício (FUKUTA *et al.*, 2017; SANTOS *et al.*, 2007). A Figura 14 apresenta um esquema do funcionamento do tensiômetro.

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \left(\rho gh + \frac{2\gamma}{r_1}\right) - \left(\rho gh + \frac{2\gamma}{r_2}\right) \quad (25)$$

Sendo ΔP a diferença de pressão de formação da bolha imersa na solução, r_1 ao raio do capilar de menor diâmetro e r_2 o raio do capilar de maior diâmetro, ρ é a densidade do fluido, g a gravidade e h a altura do capilar.

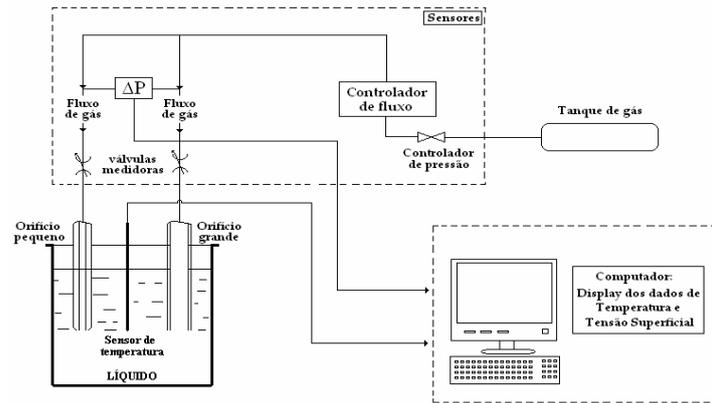


Figura 14 - Esquema tensiômetro.
Fonte: SANTOS *et al.* (2007)

Todos os experimentos para análise da tensão superficial foram realizados no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos da UFRN. O equipamento utilizado foi o Tensiômetro QC 6000 *SensaDyne*, partindo-se de 25-30 mL da solução de tensoativo na máxima concentração estudada (10^{-1} mol/L) em NaCl 3,5%, com adição gradativa da solução salina (NaCl 3,5%) até a obtenção de valores de tensão superficial próximo a da água ($\gamma_{H_2O} = 72,8$ mN/n) na temperatura de 25 °C. A partir dos valores do Logaritmo da Concentração ($\log c$) *versus* Tensão Superficial (γ) foi possível se obter um gráfico onde o ponto da intersecção de duas retas corresponde a c.m.c.

4.4 Diâmetro de gotícula

Foi utilizado o analisador de partícula ZetaPlus 90Plus/BI-MAS (Instrutécnica) com o *Software Particle Sizing* do Laboratório do Núcleo de Ensino e Pesquisa em Petróleo e Gás (NUPEG) da UFRN para medição dos diâmetros de micelas e partículas, de cada concentração de tensoativo em solução de NaCl 3,5%. O equipamento utiliza a técnica de espectroscopia de correlação de fóton (PCS) também conhecida como espalhamento dinâmico de luz (DLS).

A PCS consiste no princípio da dispersão da luz quando atinge pequenas partículas, que segue em todas as direções sem perda ou ganho de energia. É possível então observar a flutuação na intensidade do espalhamento variando em função do tempo, essa luz sofre interferências construtivas ou destrutivas e a partir de cálculos matemáticos é possível associar essa variação de intensidade do espalhamento da luz em função do tempo ao tamanho de partículas dispersas na solução (SAHKO *et al.*, 2017).

As análises foram realizadas em 5 corridas de 30 segundos cada, com controle de temperatura de 30°C e a quantidade da amostra necessária de 3 ml, sendo possível obtenção da faixa de diâmetro, diâmetro efetivo e índice de polidispersão.

4.5 Medição de molhabilidade

Para medição do ângulo de contato o método mais utilizado consiste na análise da medida do perfil da gota de líquido ou de uma bolha depositada sobre uma superfície sólida, método conhecido como gota séssil (LUZ *et al.*, 2008). Nesse método uma gota do líquido é depositada sobre uma superfície de um sólido por meio de uma microseringa, sendo a gota observada por uma lente de baixo aumento e o ângulo de contato medido por meio de um goniômetro, essa medida é a considerada estática, diferindo-se a da dinâmica pois esse último utiliza o tempo como parâmetro de espalhamento da gota sobre a superfície sólida.

Nesse trabalho o substrato para o experimento foi a superfície metálica de aço carbono que recebeu tratamento com lixas d'água até o espelhamento e as medidas de ângulo de contato foram obtidas pelo Tensiometro *Kraus*, modelo K100C do NUPEG da UFRN. O equipamento é capaz de efetuar o posicionamento de uma gota, de volume definido sobre a superfície de interesse. A imagem da gota depositada é gravada e a partir delas o software determina o ângulo de contato, podendo determinar também comportamento cinético da gota como evaporação ou por exemplo quando a gota está sendo depositada na superfície.

Foram realizadas medidas estáticas e dinâmicas em função do tempo, alcançando intervalo máximo de 5 minutos.

4.6 Ensaio eletroquímicos

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Química Analítica Aplicada (LEAA) da UFRN utilizando-se o potenciostato/galvanostato (PGSTAT 302 da AUTOLAB) à temperatura ambiente, em célula de 250 mL utilizando volume de solução fixa de 80 mL e três eletrodos: eletrodo de referência (fio de prata), contra-eletrodo (fio de platina) e o eletrodo de trabalho com área superficial exposta de 1 cm² que foi recebeu tratamento com lixas d'água (400, 600 e 1200) até o espelhamento para cada análise (Figura 15).

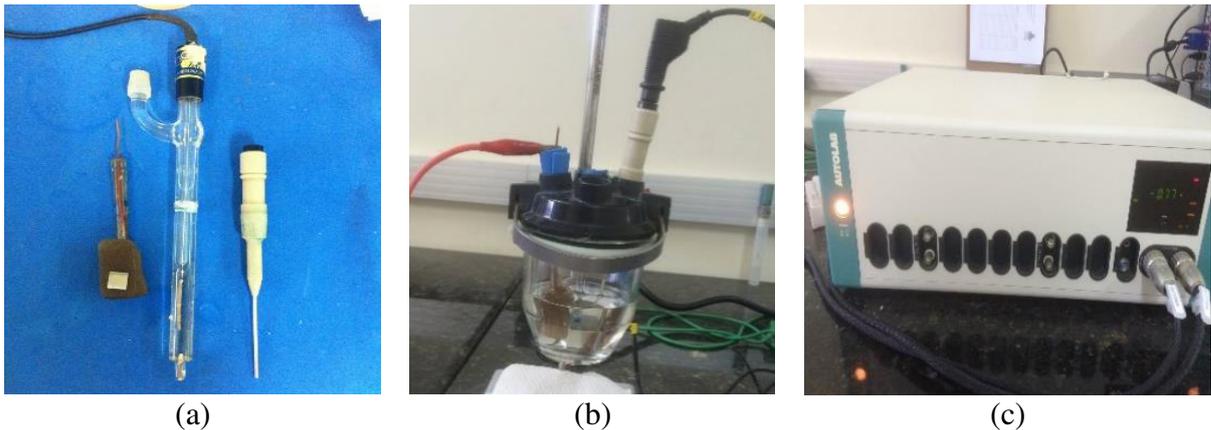


Figura 15 - (a) Eletrodo de trabalho, eletrodo de referência (Ag/AgCl) e contra eletrodo (platina); (b) Célula montada; (c) Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 302

Todas as amostras analisadas sofreram inicialmente condicionamento de corrente zero ($i = 0$) no Potencial de Circuito Aberto (OCP) durante o tempo de estabilização de 1200 s. Esse condicionamento serve para obter-se um potencial de corrosão estimado do metal para que seja possível calcular a variação de potencial aplicado pelo equipamento para obtenção da curva de polarização experimental.

A eficiência de inibição à corrosão foi obtida através da extrapolação de Tafel observadas pelas curvas de polarização, para os tensoativos em solução de NaCl 3,5% em aço carbono API5LX Gr X42, metal que é empregado pela Petrobras em oleodutos. A corrente aplicada ao eletrodo foi controlada pelo instrumento (Potenciostato/Galvanostato) possibilitando a medição da diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o de referência com velocidade de varredura de 1 mV/s e ± 300 mV do OCP.

Os resultados de eficiência de inibição à corrosão, $E\%$, do aço carbono foram avaliados a partir das equações 14 e 15.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Obtenção dos tensoativos

Os tensoativos foram obtidos a partir das reações de saponificação de diferentes óleos vegetais. O índice de saponificação foi obtido seguindo metodologia já apresentada, esse índice tem a finalidade de estimar a quantidade de hidróxido de sódio (NaOH) necessária para converter todo óleo vegetal em sabão. A Tabela 6 apresenta as quantidades dos reagentes para cada saponificação.

Tabela 6 - Índice de saponificação dos óleos vegetais

Óleo vegetal	IS_{KOH} (mg de KOH/g óleo)	IS_{NaOH} (mg de NaOH/g óleo)
Óleo de mamona	161,73	115,29
Óleo de soja	202,73	144,52
Óleo de coco	213,36	152,10
Óleo de girassol	188,70	134,02

O índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes no óleo vegetal. A partir dos resultados apresentados na Tabela 6 pode-se observar que quanto menor a cadeia carbônica do óleo (para detalhes ver Tabela 3 e 4) maior foi o índice de saponificação. De forma generalizada, quanto menor o peso molecular do ácido graxo, tanto maior será o índice de saponificação (MORETTO e FETT, 1998).

Após a saponificação foram obtidos os tensoativos: OMS - óleo de mamona saponificado, OGS - óleo de girassol saponificado, OSS - óleo de soja saponificado e OCS - óleo de coco saponificado. Para posteriormente serem aplicados como inibidores de corrosão em aço-carbono na presença de solução aquosa de NaCl a 3,5%.

5.2 Micelização dos tensoativos

A curva de tensão superficial em função da concentração de tensoativo é uma análise simples, porém, importante na caracterização dos sistemas à base de tensoativo, pois mostra de forma quantitativa o processo de formação de agregados micelares.

Os sabões tiveram suas concentrações micelares críticas determinadas a partir da variação da tensão superficial em função da concentração no meio aquoso e meio salino de NaCl a 3,5%. A Figura 16 apresenta o comportamento dos gráficos para cada tensoativo e meio estudado.

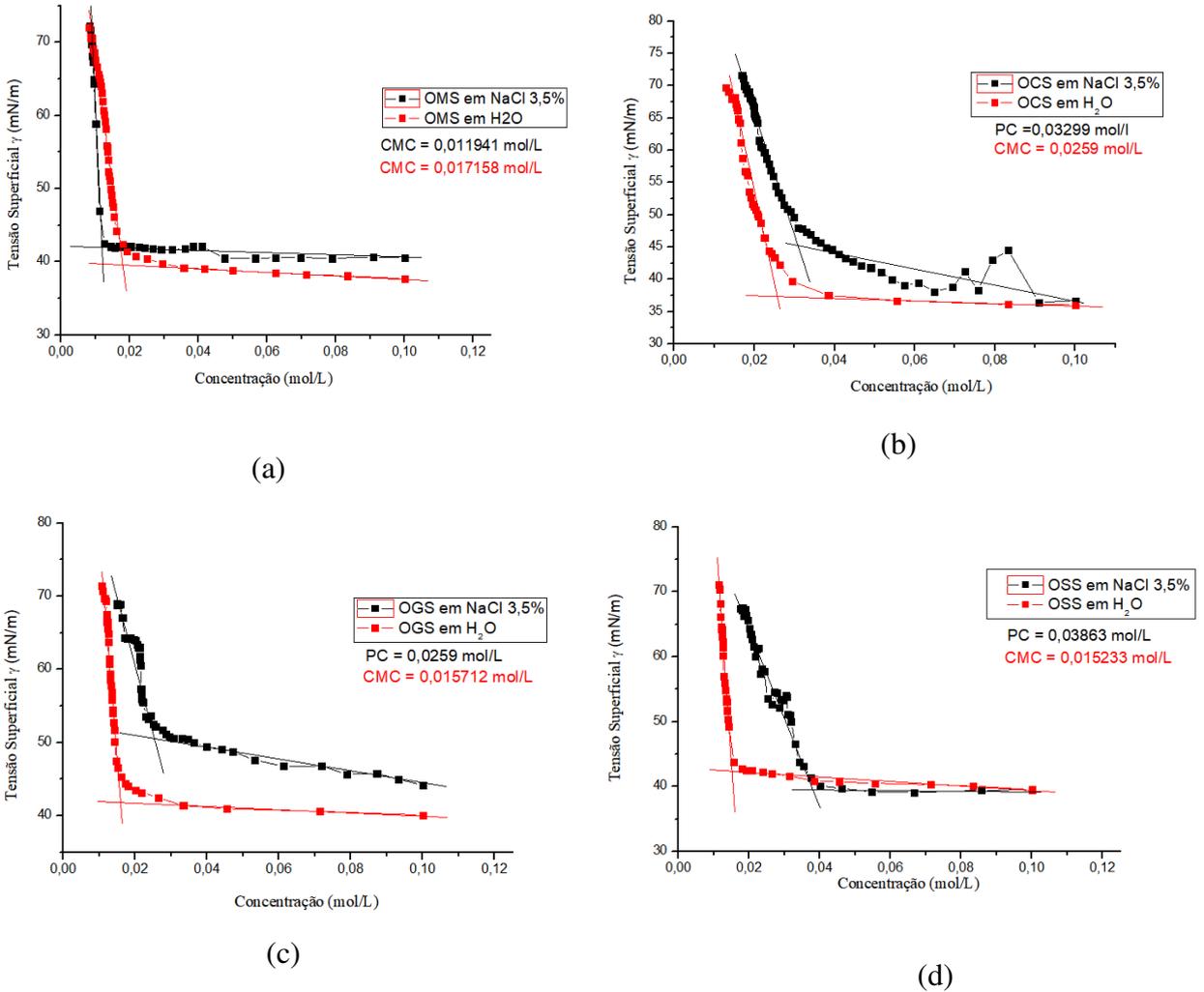


Figura 16 - Tensão superficial em função da concentração para os tensoativos: (a) OMS, (b) OCS, (c) OGS e (d) OSS.

A Tabela 7 apresenta os valores de concentração micelar crítica (c.m.c) e ponto crítico (PC) para cada tensoativo e meio estudados. O ponto crítico é a denominação criada para determinar à concentração que se refere a inclinação da curva para os tensoativos insolúveis no meio salino.

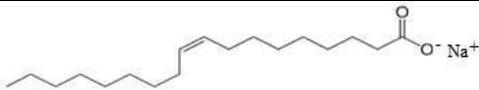
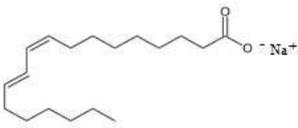
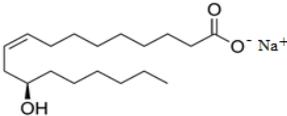
Tabela 7 - Valores de concentração crítica e tensão superficial para todos tensoativos

Tensoativo	NaCl 3,5%		H ₂ O	
	Ponto Crítico (mol/L)	γ cmc (mN/m)	c.m.c (mol/L)	γ cmc (mN/m)
OMS	0,0106	41,3	0,0172	42,4
OCS	0,0330	46,0	0,0259	39,7
OGS	0,0318	51,9	0,0154	41,4
OSS	0,0386	41,4	0,0154	42,2

Os gráficos da Figura 16 mostram que as curvas de c.m.c dos tensoativos estudados em meio aquoso apresentam valores na ordem de 10^{-2} mol/L, valores esses respaldados pela literatura (ANJOS *et al.*, 2013; MOURA *et al.*, 2009; ROSSI *et al.*, 2007). A obtenção da c.m.c está relacionada a concentração de tensoativo capaz de saturar a interface água-ar e então formação dos agregados micelares.

De forma a se compreender melhor o deslocamento dos monômeros para a interface água-ar, a Tabela 8 mostra a conformação das cadeias dos tensoativos formados a partir dos ácidos graxos majoritários dos óleos: coco, girassol/soja (levando-se em consideração que apresentam composição majoritária semelhante) e mamona.

Tabela 8 - Estrutura Química dos tensoativos

Ácido carboxílico	Tensoativo proveniente	Estrutura Química
Ácido láurico	OCS	
Ácido oleico	OGS / OSS	
Ácido linoleico	OGS / OSS	
Ácido ricinoleico	OMS	

A Figura 17 apresenta um esquema do empacotamento dos tensoativos na interface água-ar, após a migração de uma quantidade destas moléculas do seio da solução para a interface até atingir o equilíbrio dinâmico.

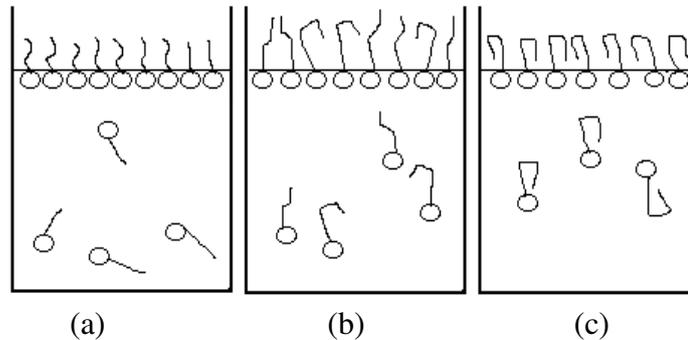


Figura 17 - Esquema da adsorção dos tensoativos: (a) OCS; (b) OGS/OSS; (c) OMS na interface

Comparando os valores da c.m.c obtidos para as soluções de tensoativos em água, demonstrados na Tabela 7, pode-se perceber que o OSS e o OGS apresentaram valores semelhantes (0,0154 mol/L) enquanto o OMS apresentou 0,0172 mol/L e o OCS o maior valor de 0,259 mol/L.

A c.m.c em água do OCS apresentou o maior valor devido, provavelmente, à linearidade e menor tamanho da cadeia carbônica dos ácidos graxos que compõem esse tensoativo. Devido a conformação linear do ácido graxo láurico faz-se necessitar uma maior quantidade de moléculas do tensoativo para saturar a interface, causando um valor de c.m.c mais elevado.

Os valores de c.m.c das soluções do OGS e OSS são próximos devido à composição dos óleos de girassol e soja apresentarem os ácidos graxos oleico e linoleico de maiores proporções na mistura, originando o mesmo tipo de empacotamento na superfície líquido-gás, ou seja, a orientação da adsorção na superfície é semelhante. Tal comportamento pode ser observado no esquema da Figura 17b.

Era de se esperar um valor de c.m.c para OMS menor que o OSS e OGS, devido a conformação ser mais curvilínea no OMS. Porém, esse comportamento não foi o observado, pois a curvatura existente na molécula do tensoativo pode gerar um impedimento estérico quando o tensativo tende a se adsorver na interface líquido-gás (Figura 17c). Esse impedimento dificulta compactação do filme interfacial e, conseqüentemente, faz-se necessário maior concentração de tensoativo no seio da solução para causar migração e saturação da interface (processo para formação dos agregados micelares).

O comportamento dos tensoativos na presença da solução salina é diferente do apresentado em água, pois, ocorre uma baixa solubilidade dos tensoativos na presença dos sais inorgânicos na solução, no qual apenas o OMS apresentou total solubilidade nesse meio.

O OMS, como é possível observar na Tabela 8, apresenta uma cauda curvilínea, o que faz necessitar de uma menor quantidade de molécula de água para hidratar toda a molécula de tensoativo. Assim sendo, para as concentrações de tensoativos estudadas, a quantidade de água presente no meio é o suficiente para hidratar os íons provenientes do NaCl e a cadeia de tensoativo. Além do mais, a presença da hidroxila na cauda dá um pouco de polaridade, o que também contribui para a solubilização (SANTOS *et al.*, 2009).

Para os demais tensoativos, a quantidade de água presente no meio tem preferência para hidratar os íons Na^+ e o Cl^- e por não ser suficiente para hidratar tanto os íons inorgânicos quanto todas as moléculas de tensoativo, ocorre uma ruptura na ligação entre a água e as cadeias de tensoativos em excesso, tornando estes insolúveis. Dessa maneira, foi denominado a inclinação no gráfico como um ponto crítico (PC) e não c.m.c, já que parte dos tensoativos foram solubilizados e formam pequenas quantidades de micelas que ficam em equilíbrio com monômeros presentes no seio da solução, enquanto uma outra quantidade fica na forma de partículas sólidas. Por esse motivo o valor do ponto crítico é maior que a c.m.c.

Comparando-se os valores de concentração micelar crítica do OMS em meio aquoso na presença de NaCl, é possível perceber que há uma leve diminuição no valor da c.m.c quando em presença do NaCl. Esse fenômeno acontece porque a presença de sais inorgânicos proporciona a diminuição da repulsão entre as cabeças dos tensoativos, que são aniônicos (SALAGER, 2002). Com isso, a formação do filme interfacial se torna mais espontâneo.

5.3 Análise de tamanho de micela/partículas

A análise do tamanho de micelas e partículas para cada tensoativo, nas diferentes concentrações e meios estudados, ajuda na investigação do comportamento dessas estruturas no seio da solução e, por consequência, compreender o processo de adsorção dos monômeros, semi-micelas, ad-micelas, micelas e partículas sólidas na superfície metálica do aço-carbono.

A Figura 18 apresenta os gráficos das curvas de dispersão da intensidade em função do diâmetro hidrodinâmico das estruturas presentes no seio da solução. O diâmetro hidrodinâmico se refere ao tamanho da estrutura juntamente com as moléculas de água que estão hidratando tais estruturas.

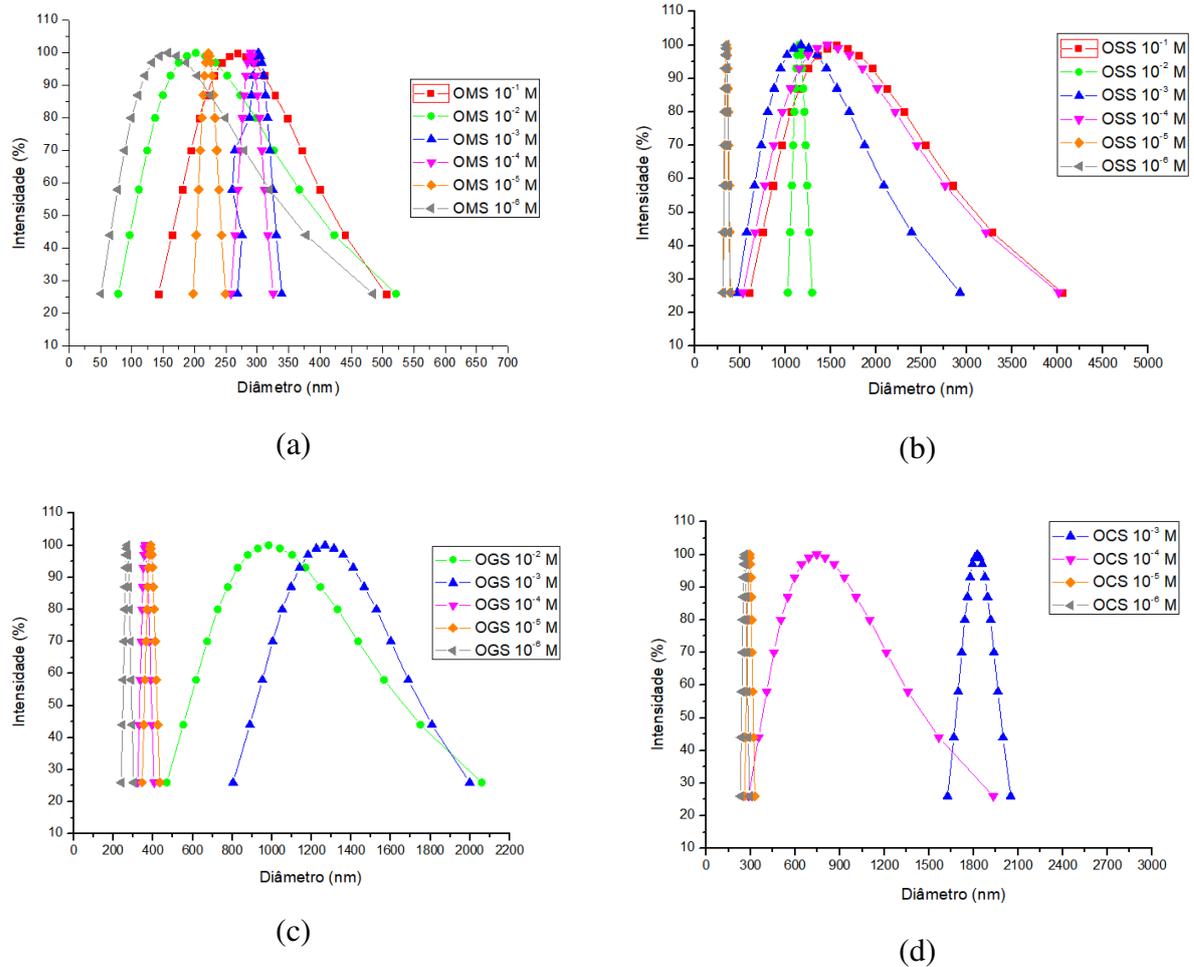


Figura 18 - Dispersão do diâmetro de gotícula para: (a) OMS; (b) OSS; (c) OGS e (d) OCS.

Nas Tabela 9 e 10 é possível observar os valores obtidos para as soluções de tensoativos em solução aquosa de NaCl a 3,5%, uma vez que esse é o meio corrosivo em que serão analisados quanto a inibição à corrosão. Vale ressaltar a variação dos diâmetros médios de cada solução, em que alguns valores ultrapassaram o limite do equipamento (3000 nm) e por esse motivo estão como indefinidos.

Tabela 9 - Diâmetro médio de micela/partícula e índice de polidispersão do OGS e OCS

Concentração tensoativo em NaCl 3,5%	OMS		OSS	
	Diâmetro médio (nm)	Índice de Polidispersão	Diâmetro médio (nm)	Índice de Polidispersão
10^{-1} M	268,3	0,160	1565,2	0,397
10^{-2} M	202	0,394	1153,6	0,005
10^{-3} M	301,7	0,005	1172,6	0,362
10^{-4} M	289,7	0,005	1460,9	0,459
10^{-5} M	222,0	0,005	350,9	0,005
10^{-6} M	157,2	0,597	346,9	0,005

Tabela 10 - Diâmetro médio de micela/partícula e índice de polidispersão do OGS e OCS

Concentração tensoativo em NaCl 3,5%	OGS		OCS	
	Diâmetro médio (nm)	Índice de Polidispersão	Diâmetro médio (nm)	Índice de Polidispersão
10^{-1} M	Indefinido	Indefinido	Indefinido	Indefinido
10^{-2} M	983,4	0,224	Indefinido	Indefinido
10^{-3} M	1268	0,080	1825,1	0,005
10^{-4} M	361,3	0,005	743,9	0,401
10^{-5} M	387,0	0,005	291,6	0,005
10^{-6} M	268,9	0,005	259	0,005

Pelas curvas da Figura 18 percebe-se que, para as concentrações mais elevadas do OCS, OSS e OGS, o diâmetro médio da partícula e a dispersão são elevados, isso ocorre, possivelmente, devido a essas soluções serem formadas por monômeros, micelas e particulados sólidos. As partículas sólidas apresentam valores bem maiores que as estruturas solúveis, sendo assim, os valores apresentados nas Tabelas 9 e 10 se referem às partículas sólidas.

A Figura 19 apresenta um esquema do comportamento das moléculas de tensoativo em função do aumento de sua concentração em um meio líquido. É possível verificar inicialmente a presença dos monômeros na solução. À medida que sua concentração no meio aumenta, ocorre a formação das semi-micelas e ad-micelas e, posteriormente a formação das micelas

que podem se tornar maiores e até achatadas, o que necessita de mais moléculas de água para hidratar, gerando maiores valores de tamanho de agregados.

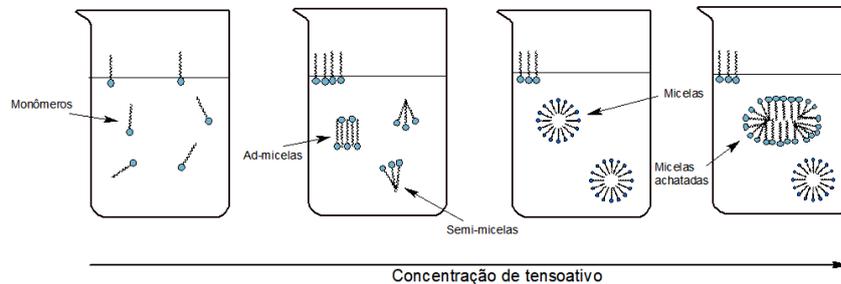


Figura 19 - Comportamento das moléculas do tensoativo em função do aumento da concentração.

Observando-se os valores de diâmetro médio das estruturas para o OMS na Tabela 9 verifica-se que ocorre menor tamanho de micela na c.m.c (10^{-2} mol/L), 202 nm, quando comparado ao valor acima da c.m.c (10^{-1} mol/L). Esse comportamento ocorre, pois, nessa concentração é possível a obtenção de um empacotamento micelar esférico bem consolidado. Acima dessa concentração, o diâmetro médio mais elevado pode ser explicado pelo achatamento da micela (conforme pode ser observado na Figura 18) que ocorre devido a um possível inchamento micelar provocado pela presença de mais monômeros em um mesmo agregado, gerando um raio hidrodinâmico maior (FLORENCE e ATTWOOD, 2011).

Abaixo da c.m.c, os valores de diâmetro de agregados elevados se deve à existência de semi-micelas e ad-micelas, (FUERSTENAU, 2002; FUERSTENAU e COLIC, 1999; GANGULA *et al.*, 2010). Em valores de concentração ainda menores, os tensoativos encontram-se como monômeros, porém devido aos raios hidrodinâmicos, os diâmetros médios são medidos, com valores mais reduzidos.

Uma vez que esses tensoativos possuem baixa solubilidade na solução salina, quanto maior a concentração de tensoativo maior a quantidade de particulados sólidos, que podem apresentar diâmetros variados e bem elevados, apresentando índices de polidispersão maiores devido à essa discrepância dos diâmetros possíveis, formados pelos aglomerados sólidos. À medida que se reduz a concentração, as partículas sólidas vão sendo solubilizadas e dessa forma os diâmetros médios vão diminuindo e, conseqüentemente, os índices de polidispersão também, demonstrando a existência de maior homogeneidade de moléculas de menor diâmetro.

5.4 Análise da molhabilidade dos tensoativos

Para que seja possível observar o comportamento de formação da película adsortiva sobre o metal, foram realizadas análises do ângulo de contato interno de cada tensoativo, nas diferentes concentrações, com variação do tempo. Os resultados obtidos estão apresentados nas Tabelas 11 a 14, nas quais é possível observar tanto o ângulo quanto à disposição da gota sobre a superfície do aço carbono.

Tabela 11 - Ângulos de contato para o OMS em 0, 2 e 5 min.

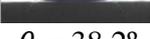
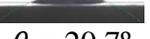
Concentração OMS (mol/L)	Tempo (min)		
	0	2	5
10^{-1}	 $\theta = 36,1^\circ$	 $\theta = 23,5^\circ$	 $\theta = 20,4^\circ$
10^{-2}	 $\theta = 42,6^\circ$	 $\theta = 26,5^\circ$	 $\theta = 22,9^\circ$
10^{-3}	 $\theta = 38,2^\circ$	 $\theta = 27,1^\circ$	 $\theta = 20,7^\circ$
10^{-4}	 $\theta = 74,3^\circ$	 $\theta = 58,3^\circ$	 $\theta = 52,7^\circ$
10^{-5}	 $\theta = 58,9^\circ$	 $\theta = 44,2^\circ$	 $\theta = 37,4^\circ$
10^{-6}	 $\theta = 74,5^\circ$	 $\theta = 51,8^\circ$	 $\theta = 45,7^\circ$

Tabela 12- Imagens da curvatura de ângulo de contato para o OSS em 0, 2 e 5 min.

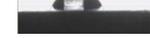
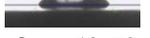
Concentração OSS (mol/L)	Tempo (min)		
	0	2	5
10^{-2}	 $\theta = 49,1^\circ$	 $\theta = 27,0^\circ$	 $\theta = 22,0^\circ$
10^{-3}	 $\theta = 63,4^\circ$	 $\theta = 49,5^\circ$	 $\theta = 42,8^\circ$
10^{-4}	 $\theta = 82,4^\circ$	 $\theta = 63,7^\circ$	 $\theta = 55,5^\circ$
10^{-5}	 $\theta = 77,8^\circ$	 $\theta = 56,1^\circ$	 $\theta = 48,2^\circ$
10^{-6}	 $\theta = 77,0^\circ$	 $\theta = 58,3^\circ$	 $\theta = 50,7^\circ$

Tabela 13 - Ângulos de contato para o OCS em 0, 2 e 5 min

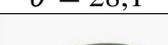
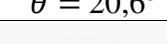
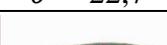
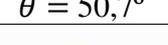
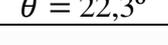
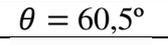
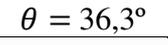
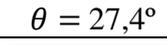
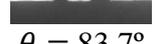
Concentração OCS (mol/L)	Tempo (min)		
	0	2	5
10^{-2}	 $\theta = 56,2^\circ$	 $\theta = 33,6^\circ$	 $\theta = 23,0^\circ$
10^{-3}	 $\theta = 57,6^\circ$	 $\theta = 35,6^\circ$	 $\theta = 28,2^\circ$
10^{-4}	 $\theta = 51,5^\circ$	 $\theta = 28,1^\circ$	 $\theta = 21,8^\circ$
10^{-5}	 $\theta = 57,3^\circ$	 $\theta = 26,9^\circ$	 $\theta = 20,6^\circ$
10^{-6}	 $\theta = 63,2^\circ$	 $\theta = 32,0^\circ$	 $\theta = 25,0^\circ$

Tabela 14 - Ângulos de contato para o OGS em 0, 2 e 5 min

Concentração OGS (mol/L)	Tempo (min)		
	0	2	5
10^{-1}	 $\theta = 55,3^\circ$	 $\theta = 33,7^\circ$	 $\theta = 22,7^\circ$
10^{-2}	 $\theta = 50,7^\circ$	 $\theta = 22,3^\circ$	 $\theta = 18,4^\circ$
10^{-3}	 $\theta = 60,5^\circ$	 $\theta = 36,3^\circ$	 $\theta = 27,4^\circ$
10^{-4}	 $\theta = 83,7^\circ$	 $\theta = 46,4^\circ$	 $\theta = 40,4^\circ$
10^{-5}	 $\theta = 77,7^\circ$	 $\theta = 52,2^\circ$	 $\theta = 45,7^\circ$
10^{-6}	 $\theta = 76,3^\circ$	 $\theta = 60,1^\circ$	 $\theta = 52,6^\circ$

Observando-se os ângulos de contato estático, ou seja, no tempo 0, para o OMS, apresentados na Tabela 11, na máxima concentração de tensoativo o ângulo obtido é o menor ($36,1^\circ$). Esse comportamento pode ser explicado devido a presença das micelas achatadas em concentrações acima da c.m.c, que atuam na interface aumentando a molhabilidade na superfície metálica com aumento da área de contato. Na c.m.c a presença das micelas esféricas também colaboram na molhabilidade da superfície metálica, reduzindo o ângulo de

contato da gotícula. Os valores de diâmetro de micelas obtidos no item 5.3 confirmam tal comportamento.

Observando-se o ângulo de contato para a solução em concentração de 10^{-3} mol/L do OMS, a presença das semi-micelas laterais e ad-micelas podem ocasionar uma redução do ângulo de contato, uma vez que também interagem com a superfície metálica reduzindo a tensão interfacial.

À medida que se diminui a concentração do tensoativo o ângulo de contato aumenta, apresentando um valor discrepante na concentração de 10^{-4} mol/L, que ocorre, provavelmente, devido nessa solução, as semi-micelas ficarem adsorvidas umas acima das outras e não de forma lateral, diminuindo o poder de cobertura da área superficial, reduzindo assim a capacidade de diminuir a tensão superficial. Nas concentrações 10^{-5} e 10^{-6} mol/L, conforme explicado anteriormente, as moléculas do tensoativo encontram-se apenas como monômeros e por esse motivo cobrem uma área superficial menor, reduzindo a molhabilidade.

Na análise dos ângulos de contato estáticos dos demais tensoativos, apresentados nas Tabelas 12, 13 e 14, é possível se observar que, comparado ao OMS, os valores são mais elevados, isso se deve ao fato de nesses sistemas existirem particulados sólidos dos tensoativos na solução, uma vez que somente os solubilizados atuam na redução da molhabilidade. Verificou-se também que o ângulo aumenta consideravelmente com a diminuição da concentração, devido à redução da quantidade de moléculas dos tensoativos solubilizados.

A partir das análises dos ângulos de contato dinâmicos, pode-se perceber que para o OMS a molhabilidade aumenta. Na concentração máxima de 10^{-1} mol/L e na c.m.c, as micelas que, inicialmente, se encontram no seio da solução, vão se deslocando para a superfície do metal com o passar do tempo, dispondo-se em monocamadas e duplas camadas, gerando filmes adsorptivos mais densos, diminuindo ainda mais a tensão interfacial entre o tensoativo e o metal e, conseqüentemente, reduzindo o ângulo de contato, conforme pode ser observado na Figura 20 (CAO *et al.*, 2006). Nas demais concentrações, o mesmo fenômeno de deslocamento deve ocorrer, porém não serão as micelas, mas os agregados formados de acordo com a concentração.

Nos tensoativos com baixa solubilidade também se observa a redução do ângulo de contato com o tempo. Isso ocorre porque, provavelmente, os tensoativos que estão solubilizados se deslocam ocupando os espaços antes preenchidos pelos sólidos, reduzindo sua interferência e, dessa forma, aumentando o espalhamento do líquido na superfície

metálica. Fenômeno enfatizado no sistema do OGS que, na concentração de 10^{-2} mol/L alcançou o menor ângulo de $18,4^\circ$.

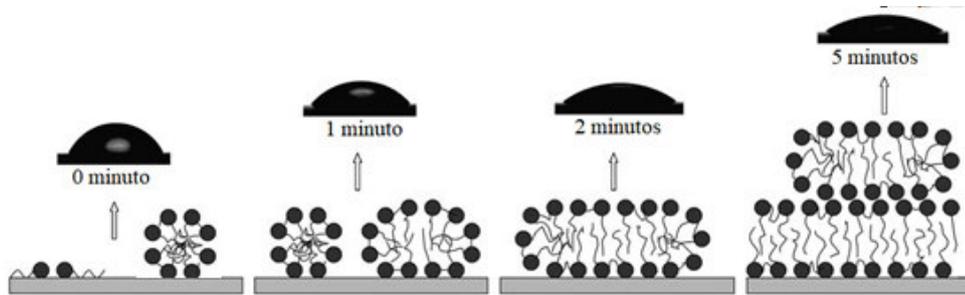


Figura 20 - Aumento da molhabilidade em função do tempo para soluções acima da c.m.c.
Fonte: Adaptado Cao *et al.*, 2006.

5.5 Análise de eficiência pelas curvas de polarização

As Figuras 21 a 24 apresentam os gráficos com as curvas de polarização do logaritmo da corrente em função do potencial, e as Tabelas 15 a 18 apresentam os parâmetros eletroquímicos relacionados aos coeficientes de Tafel anódicos e catódicos (b_a e b_c), potencial calculado (E_{c1}) e observado (E_{c2}), intensidade da corrente (i_{corr}), taxa de corrosão (CR) e resistência à polarização (R_p), obtidos a partir das análises pelo *software* Nova 1.9.

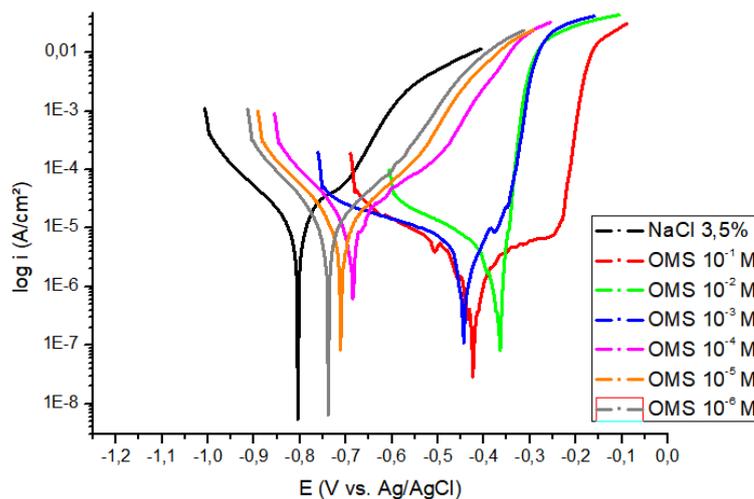


Figura 21 - Curvas de polarização para o OMS.

Tabela 15 - Parâmetros eletroquímicos para o OMS obtidos a partir das curvas de polarização

Dados	NaCl 3,5%	Concentração do OMS (mol/L)					
		10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
b _a (mV/dec)	106,47	77,91	15,23	59,56	61,79	82,90	83,95
b _c (mV/dec)	84,285	57,16	52,26	143,58	57,53	65,77	66,42
E _{c1} (V)	-0,814	-0,430	-0,366	-0,426	-0,686	-0,713	-0,741
E _{c2} (V)	-0,804	-0,423	-0,363	-0,444	-0,684	-0,711	-0,738
i _{corr} (μA/cm ²)	8,160	0,522	0,596	2,210	4,516	5,23	5,40
CR (mm/y)	0,094	0,0060	0,0069	0,0256	0,0524	0,0608	0,0627
R _p (Ω)	2503,6	27419	8587,9	8272,5	2865,3	3043,6	2985

A Figura 21 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica para o OMS nas diferentes concentrações investigadas. Verifica-se que a adição do tensoativo influencia principalmente as densidades de corrente anódicas, deslocando os correspondentes potenciais de corrosão para valores mais positivos. Esse deslocamento do potencial sugere que a capacidade de proteção do metal à corrosão ocorre pelo bloqueio dos sítios anódicos ativos na superfície do metal pela adsorção do tensoativo, como também pode ser visto no trabalho de ATTA *et al.* (2016).

Verificando-se as curvas anódicas à direita do gráfico, pode-se observar que as correntes de corrosão estão abaixo da corrente de corrosão do branco, demonstrando capacidade de proteção à corrosão pelo inibidor (WANG *et al.*, 2014).

Os pesquisadores Elachouri *et al.* (1995) também comentaram em seu trabalho que um inibidor pode ser considerado eficiente quando a corrente elétrica que percorre o sistema é reduzida na presença do inibidor, pois facilita a baixa transferência de elétron no processo redox, além da taxa de corrosão da reação se tornar menor. Comumente, baixas densidades de corrente com longos períodos de anodização representa uma boa proteção contra a corrosão devido a redução da porosidade do filme anódico formado.

Pode-se perceber também que em concentrações mais elevadas (10⁻¹ e 10⁻² M) ocorre uma inclinação da curva anódica mantendo a corrente de corrosão constante mesmo com variação do potencial, o que se pode chamar de “platô do potencial”. Esse fenômeno pode ser explicado pela adsorção do tensoativo, acompanhado então da dessorção na superfície do eletrodo e conseqüentemente dissolução do metal (WANG *et al.*, 2014).

Vale ressaltar também que, para a concentração 10^{-2} M, apesar da corrente elétrica aumentar para valores superiores as demais curvas na região anódica, o que demonstra que ocorreu forte oxidação do metal, o deslocamento do potencial de corrosão foi o maior dentre os investigados e por esse motivo a inibição à corrosão foi expressiva.

Pela Tabela 15 observa-se que os valores de potencial calculado e observados encontram-se próximos, o que valida os dados apresentados dos demais parâmetros eletroquímicos. Os valores dos coeficientes de Tafel anódicos e catódicos variam com a variação da concentração de tensoativo, indicando que o tensoativo controla ambas as reações, causando a inativação da superfície metálica a partir da formação da película protetora (JAVADIAN *et al.*, 2017).

Os valores de densidades de corrente (i_{corr}) são menores que o branco, principalmente para o OMS 10^{-1} e 10^{-2} M, valores próximos e acima da c.m.c, indicando que a presença das micelas no sistema torna a película protetora mais eficiente. A partir do 10^{-3} M ocorre um aumento da densidade da corrente corrosiva, isso se deve ao fato de nessas concentrações inferiores à c.m.c o tensoativo apresenta-se como mônmeros, semi-micelas e ad-micelas com capacidade adsortiva mais reduzida.

Segundo diversos estudos (ATTA *et al.*, 2016; MCCAFFERTY, 2005; WANG *et al.*, 2014), um composto pode ser conhecido como inibidor de corrosão anódico ou catódico se for observado uma variação do potencial de corrosão de mais de 85 mV, de outra forma seria considerado tipo misto.

O OMS apresentou a maior variação de E_{corr} dentre os tensoativos estudados, na magnitude de 380 mV, demonstrando que o OMS tem um comportamento de inibidor de corrosão do tipo anódico para o aço carbono em NaCl 3,5%. Sastri (2011) explica inibidores de adsorção podem ser do tipo anódico, catódico ou misto dependendo se ocorre inibição das reações de corrosão anódicas, catódicas ou se afetam as duas reações.

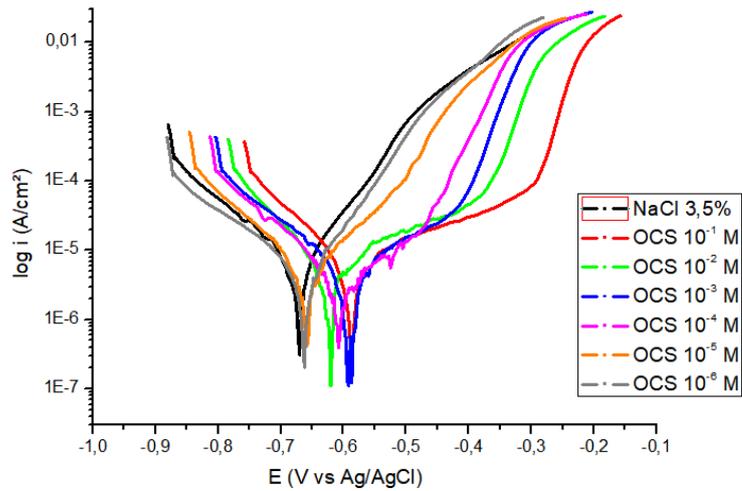


Figura 22 - Curvas de polarização para o OCS.

Tabela 16 - Parâmetros eletroquímicos para o OCS obtidos a partir das curvas de polarização

Dados	Concentração do OCS (mol/L)						
	NaCl 3,5%	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
b _a (mV/dec)	104,26	103,98	86,62	87,94	86,78	82,81	77,95
b _c (mV/dec)	82,64	74,86	76,83	71,59	74,796	74,83	81,75
E _{c1} (V)	-0,687	-0,651	-0,631	-0,648	-0,634	-0,692	-0,671
E _{c2} (V)	-0,685	-0,657	-0,639	-0,645	-0,635	-0,670	-0,682
i _{corr} (μA/cm ²)	12,05	6,01	5,20	6,16	6,02	5,82	5,48
CR (mm/y)	0,141	0,070	0,060	0,072	0,069	0,068	0,063
R _p (Ω)	1660,9	3144,7	3400,9	2781,5	2900,3	2932,7	3159,8

O gráfico das curvas de polarização para o OCS apresentado na Figura 22, demonstra um comportamento semelhante às curvas do OMS, ou seja, ocorreu deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos. Porém para o OCS os valores de potencial de corrosão, encontram-se em valores mais próximos do potencial de corrosão do branco, ou seja, a inibição a corrosão foi menor que a do OMS, podendo ser comprovadas pelos valores dos parâmetros eletroquímicos descritos na Tabela 16.

Pode-se observar também que a curva anódica da maior concentração apresentou um perfil similar ao do OMS para mesma concentração, com a presença de um platô de potencial de corrosão representando a adsorção do inibidor, seguido do aumento da corrente de corrosão devido a dessorção do inibidor, quebra da película adsortiva, gerando a oxidação do metal. No entanto, a redução da densidade de corrente corrosiva para esse tensoativo foi

menor, pois por apresentar baixa solubilidade, em elevadas concentrações a presença dos particulados sólidos representa menor capacidade adsortiva, com pouca resistência no impedimento da dissolução do metal ou deixando sítios ativos expostos.

A máxima variação do potencial de corrosão para esse tensoativo foi inferior a 85 mV, demonstrando que ele atua como inibidor de adsorção do tipo misto, afetando ambas as reações de corrosão.

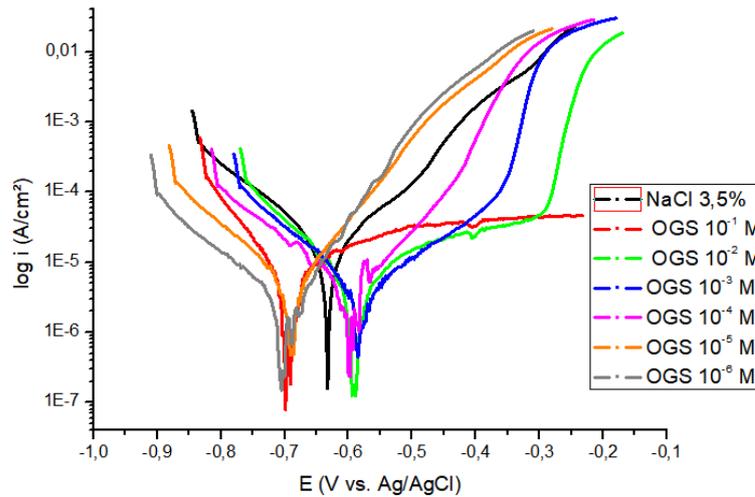


Figura 23 - Curvas de Polarização para o OGS.

O gráfico das curvas de polarização do OGS, na Figura 23, já apresenta algumas curvas à esquerda do branco, demonstrando potenciais de corrosão mais negativos para o OGS 10^{-1} , 10^{-5} e 10^{-6} M, porém comparando-se as densidades de corrente das soluções com tensoativos e o branco percebe-se que ocorre redução de ambos os ramos. A região anódica do 10^{-1} M apresenta o platô de potencial, explicado pela adsorção do tensoativo sendo observado que não ocorreu a dessorção durante a varredura do potencial.

Tabela 17 - Parâmetros eletroquímicos para o OGS obtidos a partir das curvas de polarização

Dados	NaCl 3,5%	Concentração do OGS (mol/L)					
		10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
b _a (mV/dec)	88,56	74,56	94,32	96,45	84,66	69,36	108,83
b _c (mV/dec)	70,46	76,0	47,21	84,61	97,14	109,83	119,24
E _{c1} (V)	-0,635	-0,687	-0,597	-0,579	-0,592	-0,683	-0,716
E _{c2} (V)	-0,633	-0,699	-0,588	-0,586	-0,598	-0,689	-0,718
i _{corr} (μA/cm ²)	8,03	3,31	2,06	2,32	2,91	3,51	3,94
CR (mm/y)	0,093	0,038	0,024	0,027	0,034	0,0408	0,046
R _p (Ω)	2122	4933	6637,7	8436,1	6758,6	5260,7	6278,8

Os resultados apresentados na Tabela 17 demonstram a redução da corrente de corrosão, representando eficiência do inibidor. Porém observa-se que a i_{corr} é mais elevada para o OGS 10⁻¹ M diminuindo para o 10⁻² e 10⁻³ M e aumentando com o decréscimo da concentração. Além da explicação já apresentada da saturação do tensoativo na solução em concentrações elevadas, vale ressaltar que em concentrações intermediárias, onde a i_{corr} foi menor é possível que a atuação da adsorção de semi-micelas e ad-micelas presentes na solução tenha sido mais efetiva.

O maior valor encontrado para a variação do potencial de corrosão foi de 85 mV, demonstrando que esse tensoativo atua como inibidor do tipo misto, controlando ambas as reações de corrosão, porém com adsorção incompleta do tensoativo na superfície do aço carbono com bloqueio de alguns sítios ativos devido à presença de particulados sólidos.

A Figura 24 que apresenta as curvas de polarização para o OSS que demonstra o mesmo perfil de curva anódica para soluções com maiores concentrações (10⁻¹ e 10⁻² M) apresentando o platô de potencial, sendo o potencial de corrosão do 10⁻² e 10⁻⁶ mol/L bem próximos, com densidades de corrente de corrosão também próximas, de acordo com os dados da Tabela 18.

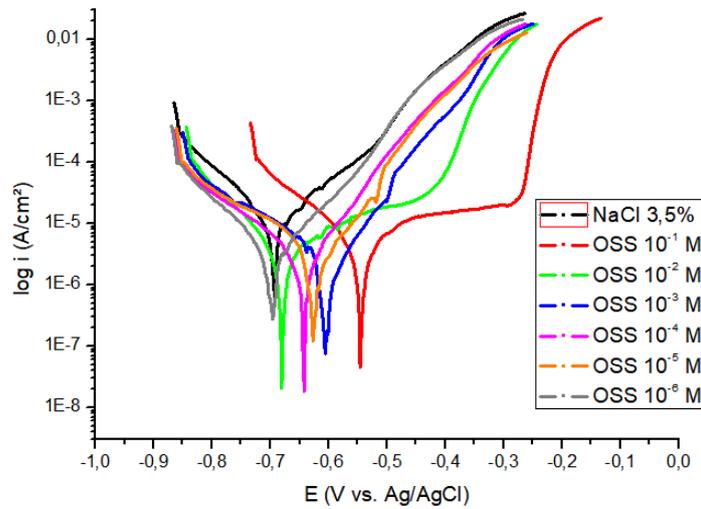


Figura 24 - Curvas de polarização para o OSS

Pela Tabela 18 verifica-se que a variação máxima do E_{corr} é de +135 mV indicando que o OGS age como inibidor anódico, através de adsorção física e consequentemente bloqueio dos sítios anódicos ativos na superfície do metal.

Tabela 18 - Parâmetros eletroquímicos para o OSS obtidos a partir das curvas de polarização

Dados	Concentração do OSS (mol/L)						
	NaCl 3,5%	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻³	10 ⁻⁴	10 ⁻⁵	10 ⁻⁶
b_a (mV/dec)	86,97	108,94	149,22	72,62	79,99	85,79	95,59
b_c (mV/dec)	71,97	54,72	71,95	115,40	78,11	100,85	84,03
E_{c1} (V)	-0,693	-0,554	-0,685	-0,592	-0,647	-0,618	-0,699
E_{c2} (V)	-0,693	-0,546	-0,680	-0,602	-0,642	-0,626	-0,695
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	5,67	2,14	2,31	1,70	1,68	2,15	2,33
CR (mm/y)	0,066	0,025	0,027	0,020	0,020	0,025	0,027
R_p (Ω)	3017,3	7390,6	9135,6	11330	10205	9344,5	8334,2

Analisando as taxas de corrosão para todos os tensoativos, pode-se observar que são proporcionais à variação do i_{corr} , ou seja, quanto menor a densidade da corrente, menor a taxa de corrosão. Verificou-se que para todas as situações estudadas ocorreu diminuição da taxa de corrosão (CR) com a presença do tensoativo. O OMS à 10⁻¹ e 10⁻² mol/L apresentaram menores taxas de corrosão alcançando valores bem abaixo do limite para corrosão baixa, de acordo com a NACE SP0775, com valores menores que 0,025 mm/y. A taxa de corrosão do branco OCS foi a mais alta, de 0,141 mm/y sendo classificada como alta.

A resistência à corrosão (R_p) é a capacidade de o metal resistir a transferência de cargas, dada pelo diferencial do potencial pela corrente de corrosão. Pelos valores de R_p obtidos para todas situações investigadas, a resistência à polarização variou inversamente proporcional às correntes de corrosão, ou seja quanto menor a corrente de corrosão, maior a resistência da transferência de cargas entre o metal e o meio, e conseqüentemente menor a corrosão.

Através da equação 15 é possível determinar a eficiência de inibição à corrosão para cada concentração analisada dos OMS, OCS, OGS e OSS em comparação com o branco. Na Tabela 19 têm-se os resultados obtidos e a Figura 25 apresenta o gráfico comparativo dos resultados.

Tabela 19 - Valores encontrados de eficiência de inibição da corrosão

Concentração de tensoativo (mol/L)	Eficiência (%)			
	OMS	OCS	OGS	OSS
10^{-1}	93,6	50,1	58,7	62,2
10^{-2}	92,7	56,9	74,4	59,2
10^{-3}	72,9	48,9	71,1	69,9
10^{-4}	44,6	50,1	63,8	70,3
10^{-5}	35,9	51,7	56,3	62,0
10^{-6}	33,9	54,5	50,1	58,9

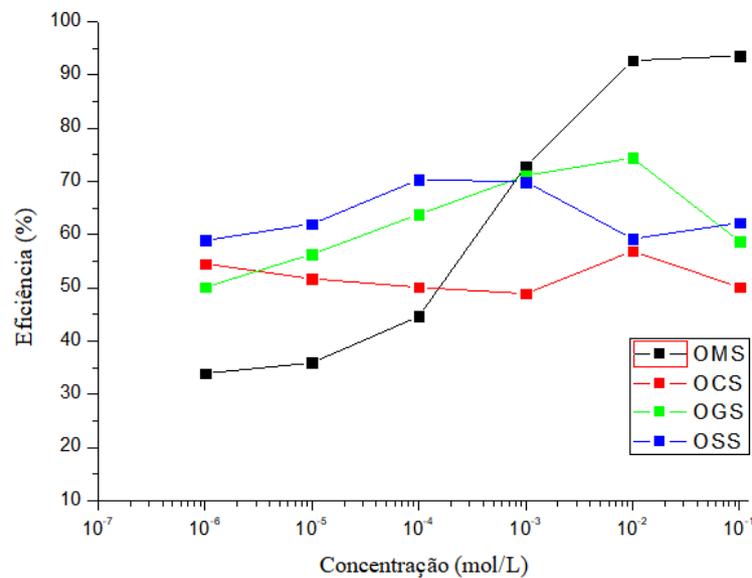


Figura 25 - Eficiência pela concentração dos tensoativos OMS, OCS, OGS e OSS.

Pode-se observar que o OMS apresentou os resultados de eficiência mais satisfatórios. Esse tensoativo apresentou total solubilidade em NaCl 3,5%, sendo possível explicar o processo de micelização completo nessa solução utilizando as análises de tamanho de partícula, ângulo de contato e tensão superficial.

De uma forma geral, é possível perceber que a adsorção dos tensoativos, com baixa solubilidade em solução salina, em concentrações mais diluídas são eficientes tanto quanto as concentradas, demonstrando que o tensoativo possui uma capacidade adsortiva mesmo a baixas concentrações. A explicação da inibição da corrosão para esses tensoativos é mais complexa, visto que nas concentrações elevadas para o OCS, OGS e OSS há presença de particulados sólidos, junto com agregados micelares e monômeros, acarretando a possibilidade de ocorrer uma proteção incompleta da superfície metálica, gerando a corrosão em sítios ativos expostos.

O OGS em particular, apresentou resultados de eficiência mais satisfatórios que os demais pouco solúveis, alcançando 74% de eficiência para a concentração de 10^{-2} mol/L e 71% de eficiência para a diluição de 10^{-3} M, demonstrando que a atuação da semi-micelas e ad-micelas solubilizadas nesse tensoativo atuaram de forma mais eficiente, corroborando os resultados encontrados para a molhabilidade desse tensoativo.

5.6 Isotermas de Adsorção

Com o objetivo de avaliar o processo de adsorção do inibidor sobre a superfície metálica, foram aplicados os modelos de isotermas de adsorção de: Langmuir, Frumkin e Temkin, mediante equações linearizadas apresentadas no item 3.6.

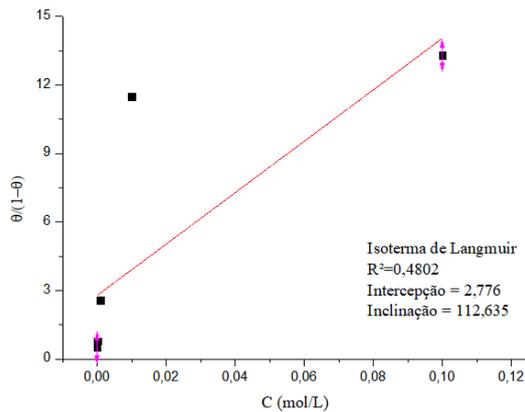
Como somente o OMS apresentou solubilidade total na solução de NaCl, a adequação dos modelos de adsorção será avaliada para apenas esse tensoativo.

A Tabela 20 apresenta os dados utilizados para construção das isotermas, calculados a partir da concentração e fator de cobertura (θ).

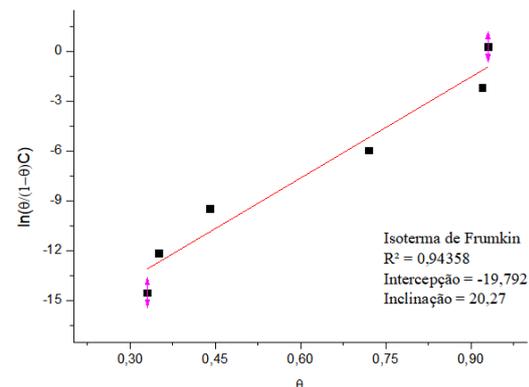
Tabela 20 - Dados utilizados para construção das isotermas de Langmuir e Frumkin para o OMS.

Concentração (mol/L)	Fator de cobertura (θ)	$\theta/(1 - \theta)$	$\text{Log}(\theta/(1 - \theta)C)$	$\text{Log}(\theta/C)$.
10^{-1}	0,93	13,28571429	0,2841	2,23001
10^{-2}	0,92	11,5	-2,16282	4,52179
10^{-3}	0,72	2,571428571	-5,96329	6,57925
10^{-4}	0,44	0,785714286	-9,4515	8,38936
10^{-5}	0,35	0,538461538	-12,13196	10,4631
10^{-6}	0,33	0,492537313	-14,5237	12,70685

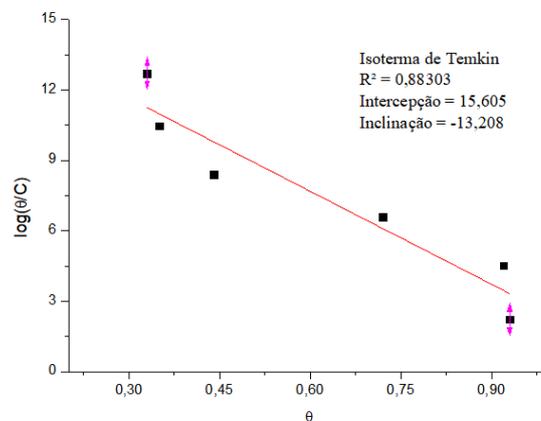
O gráfico da isoterma de Langmuir foi traçado a partir dos dados de concentração *versus* $\theta/(1 - \theta)$, apresentado na Figura 26a, para a isoterma de Frumkin obteve-se o gráfico de θ *versus* $\text{Log}(\theta/(1 - \theta)C)$, Figura 26b, e para a isoterma de Temkin o gráfico foi obtido a partir dos dados de θ *versus* $\text{Log}(\theta/C)$, Figura 26c.



(a)



(b)



(c)

Figura 26 - Isotermas de: (a) Langmuir; (b) Frumkin; (c) Temkin.

A partir dos valores de coeficiente angular (interseção da reta) foram calculados os valores do coeficiente de adsorção (K_{ads}) que, substituindo na equação 17, foi possível a obtenção da energia livre de adsorção (ΔG_{ads}^0). A Tabela 21 apresenta os valores obtidos para esses parâmetros em cada isoterma.

Tabela 21 - Valores da Constante de equilíbrio e energia livre de adsorção para as isotermas.

Isotermas	R ²	Constante de equilíbrio de adsorção (K_{ads})	Energia livre de adsorção (ΔG_{ads}^0)
Langmuir	0,4803	2,77 M ⁻¹	-12,815 KJ/mol
Temkin	0,8830	3,2.10 ⁶ M ⁻¹	-47,065 KJ/mol
Frumkin	0,9436	3,9.10 ⁸ M ⁻¹	-64,671 KJ/mol

Analisando os resultados dos coeficientes de correlação (R²) apresentados na Tabela 21 para as 3 isotermas, verifica-se que a adsorção do OMS é melhor descrita pela isoterma de Frumkin, o valor de R² para a isoterma de Temkin também é considerado aceitável pela literatura (SOUZA *et al.*, 2014). Porém, o valor para a isoterma de Langmuir foi baixo (0,40) demonstrando que, essa isoterma não interpreta o mecanismo de adsorção em estudo. A não adequação do modelo de Langmuir indica que a adsorção não se dá por monocamadas, corroborando com os resultados obtidos de molhabilidade, em que se demonstrou a probabilidade de existência de duplas-camadas de tensoativo após um período de adsorção.

O coeficiente de adsorção é um parâmetro utilizado como medida da força de adsorção entre as moléculas do inibidor na superfície do metal (ANUSUYA *et al.*, 2017). Analisando os resultados de K_{ads} na Tabela 20, pode-se observar valores elevados para as isotermas de Frumkin, modelo mais adequado à adsorção. Esse valor superior reflete a alta habilidade de adsorção das moléculas do OMS na superfície do metal (SOUZA *et al.*, 2014).

Devido aos valores negativos de ΔG_{ads}^0 , é possível assumir que o processo de adsorção se dá de forma espontânea. De acordo com a literatura (ANUSUYA *et al.*, 2017; GRANERO *et al.*, 2009; LOTO, 2017; MOBIN e RIZVI, 2017; ZHU *et al.*, 2016) quando resultados de ΔG_{ads}^0 são mais positivos que -20 KJ/mol a interação entre o tensoativo e a superfície metálica se dá por fisissorção. Já para valores mais negativos que -40 KJ/mol ocorre a quimissorção, que envolve compartilhamento ou transferência de elétrons entre as moléculas do tensoativo e o metal. Baseando-se nos valores calculados de ΔG_{ads}^0 o mecanismo de adsorção das moléculas do OMS na superfície metálica pode ser classificado

como quimissorção. Fator que corrobora com a teoria de adsorção das micelas discutida anteriormente.

A inclinação da isoterma de Frumkin possibilita calcular o parâmetro de interação das moléculas do tensoativo entre elas e com o aço carbono. O resultado obtido foi de 20,77.

Um valor positivo representa interação atrativa (FATEH *et al.* 2017) que ocorre entre as cabeças polares do tensoativo com os sítios positivos da superfície metálica. A atração entre as moléculas dos tensoativos pode ocorrer devido à presença dos íons inorgânicos do fluido salino, que reduzem a repulsão entre as cargas das cabeças dos tensoativos.

6 CONCLUSÕES

A obtenção dos sabões de óleos vegetais e sua utilização como inibidores de corrosão se mostrou satisfatória, alcançando valores superiores à 90% de eficiência.

Os resultados obtidos para a c.m.c encontram-se na ordem de 10^{-2} mol/L para água para todos tensoativos. Somente o OMS apresentou total solubilidade em solução salina, com c.m.c reduzida nesse meio. Já os demais tensoativos, devido à pouca solubilidade em NaCl apresentaram um ponto crítico, que foi em concentração mais elevada que a c.m.c em água.

As análises de ângulo de contato demonstraram que o OMS apresentou maior molhabilidade na superfície metálica. Em concentrações próximas a c.m.c foi possível observar menores ângulos de contato (próximos aos 30°). Para os demais tensoativos os ângulos de contato iniciais foram mais elevados e com o aumento do tempo ocorreu espalhamento da gota gerando diminuição do ângulo de contato. Foi possível observar para todos os tensoativos investigados que com cerca de 5 minutos o espalhamento alcança ângulos bem baixos na faixa de 20° representando boa molhabilidade dos tensoativos na superfície do metal.

Pelas investigações de diâmetro de partícula/gotícula pôde-se observar que somente o OMS apresentou menores tamanhos de gotículas. Os demais tensoativos apresentaram elevados tamanhos de partícula devido à presença de particulados sólidos alcançando valores superiores aos 1500 nm.

As análises de eficiência de inibição demonstraram que o OMS possui a melhor capacidade de inibição alcançando 93,6% de eficiência para concentração de 10^{-1} mol/L. As explicações apresentadas de caracterização do tensoativo corroboram para esse resultado. Os demais tensoativos apresentaram eficiência satisfatória, entre 50 e 74% de eficiência, podendo-se observar inclusive que em menores concentrações atuam com boa eficiência de inibição à corrosão.

A adequação de um modelo de isoterma de adsorção para o OMS teve como resultado um bom coeficiente de correlação para a Isoterma de Frumkin (0,94) e para a isoterma de Temkin (0,88), considerando a melhor adequação ao modelo de Frumkin. Os parâmetros de constante (K_{ads}) e energia livre de adsorção (ΔG_{ads}^0) demonstraram que ocorre uma forte quimissorção entre o tensoativo e a superfície do aço carbono.

De modo geral, a aplicação de tensoativos obtidos a partir de óleos vegetais como inibidores de corrosão demonstrou ser uma excelente alternativa do ponto de vista econômico,

levando-se em consideração o baixo custo para obtenção e com um valor sustentável agregado, por apresentar baixa toxicidade.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-SABAGH, A. M.; NASSER, N. M.; KHAMIS, E. A.; MAHMOUD, T. Synthesis of non-ionic surfactants based on alkylene diamine and evaluation of their corrosion inhibition efficiency on carbon steel in formation water. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, n. 1, p. 41–51, 1 mar. 2017.
- ALENCAR, M. F. A. DE; OLIVEIRA, L. R. F. DE; GOMES, R. DA S.; GOMES, F. F. S.; NETO, J. A. M. DE A.; JÚNIOR, J. M. F.; SILVA, R. C. B. DA. **Extratos de plantas da Caatinga como inibidor de corrosão**. 5º Congresso Norte-Nordeste de Química. Natal: 2013
- ANJOS, C. G.; ALMEIDA, C. C.; MELO, D. M. A.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; ROSSI, C. G. F. T.; MACIEL, M. A. M. Eficiência de Anacardium occidentale Linn em um Sistema Microemulsionado na Inibição a Corrosão de Aço Carbono. **Revista Virtual de Química**, n. 1984–6835, p. 760–769, 2013.
- ANUSUYA, N.; SARANYA, J.; SOUNTHARI, P.; ZARROUK, A.; CHITRA, S. Corrosion inhibition and adsorption behaviour of some bis-pyrimidine derivatives on mild steel in acidic medium. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 406–417, 2017.
- ASTM G 1-03 Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens, 2003.
- ATTA, A. M.; EL-MAHDY, G. A.; ALLOHEDAN, H. A.; ABDULLAH, M. M. S. Adsorption characteristics and corrosion inhibition efficiency of ethoxylated octadecylamine ionic liquid in aqueous acid solution. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, n. 2, p. 882–898, 2016.
- BORGES, L. D.; MACHADO, P. F. L. Lavagem a Seco. **Química Nova na Escola**, v. 35, p. 11–18, 2011.
- CÁCERES, L.; HERRERA, L.; VARGAS, T. Corrosion kinetics studies of AISI 1020 carbon steel from dissolved oxygen consumption measurements in aqueous sodium chloride solutions. **Corrosion**, v. 63, n. 8, p. 722–730, 2007.
- CAO, M.; SONG, X.; WANG, J.; WANG, Y. Adsorption of hexyl- α,ω -bis(dodecyldimethylammonium bromide) gemini surfactant on silica and its effect on wettability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, p. 519–525, 2006.
- CHAKRAVARTHY, M. P.; MOHANA, K. N. Adsorption and corrosion inhibition characteristics of some nicotinamide derivatives on mild steel in hydrochloric acid solution. **ISRN Corrosion**, v. 2014, p. 1–13, 2014.
- CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos e principais tipos**. 7. ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.
- CICEK, V. **Corrosion Engineering and Cathodic Protection Handbook**. Beverly:

Scrivener Publishing LLC, 2017.

COMMODITIES BROKER ABOISSA, disponível em
<<http://www.aboissa.com.br/produtos/view/614/oleo-de-coco.html>> consultado em 07/12/17.

COONEY, D. O. **Adsorption design for wastewater treatment**. Lewis Publishers, USA. 1999.

DALTIN, D. **Tensoativos: Química, Propriedades e Aplicação**. 1. ed. São Paulo, Editora Blucher, 2011.

DARIVA, C. G.; GALIO, A. F. Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications. In: **Developments in Corrosion Protection**. Intech, 2014. p. 16.

DAVIES, J. T.; RIDEAL, E. K. **Interfacial Fenomena**. New York; London: Academic Press, 1963.

DEYAB, M. A.; ABD EL-REHIM, S. S. Influence of polyethylene glycols on the corrosion inhibition of carbon steel in butyric acid solution: Weight loss, EIS and theoretical studies. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, n. 12, p. 12613–12627, 2013.

DUTRA, A. C.; NUNES, L. DE P. **Proteção Catódica: Técnica de Combate à Corrosão**. Rio de Janeiro: Interciência, 2011.

EASTOE, J.; DALTON, J. S. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air-water interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 85, n. 2, p. 103–144, 2000.

EMBRAPA, disponível em
<http://www.cnpso.embrapa.br/noticia/ver_noticia.php?cod_noticia=379> consultado em 07/12/17.

EMBRAPA, disponível em
<http://www.cnpa.embrapa.br/produtos/mamona/cadeia_produtiva_biodiesel.html> consultado em 07/12/17.

ELACHOURI, M.; HAJJI, M. S.; KERTIT, S.; ESSASSI, E. M.; SALEM, M.; COUDERT, R. Some surfactants in the series of 2-(alkyldimethylammonio) alkanol bromides as inhibitors of the corrosion of iron in acid chloride solution. **Corrosion Science**, v. 37, n. 3, p. 381–389, 1995.

FATEH, A.; ALIOFKHAZRAEI, M.; REZVANIAN, A. R. Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017.

FELIPE, M. B. M. C.; MACIEL, M. A. M.; MEDEIROS, S. R. B.; SILVA, D. R. Aspectos Gerais Sobre Corrosão e Inibidores Vegetais. **Revista Virtual de Química**, p. 746–759, 2012.

FLORENCE, A. T.; ATTWOOD, D. **Princípios Físico-Químicos em Farmácia**. 2011, 690 p.

FOO, K. Y.; ATKINS, P. R.; COLLINS, T.; POINTER, S. A.; TILTMAN, C. P. Sea trials of

an underwater, ad hoc, acoustic network with stationary assets. **IET Radar, Sonar & Navigation**, v. 4, n. 1, p. 2, 2010.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A corrosão e os Agentes Anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, p. 293–309, 2014.

FUERSTENAU, D. W. Equilibrium and Nonequilibrium Phenomena Associated with the Adsorption of Ionic Surfactants at Solid–Water Interfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 256, n. 1, p. 79–90, 2002.

FUERSTENAU, D. W.; COLIC, M. Self-association and reverse hemimicelle formation at solid-water interfaces in dilute surfactant solutions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 146, n. 1–3, p. 33–47, 1999.

FUERSTENAU, D. W.; WAKAMTSU, T. Effect of pH on the adsorption of sodium dodecane-sulphonate at the alumina/ water interface. **Faraday Discussion Chemical Society**, v. 59, p. 157–168, 1975.

FUKUTA, M.; SUMIYAMA, J.; MOTOZAWA, M.; YANAGISAWA, T. Mesure de la tension de surface d'un mélange huile/frigorigène par la méthode de la pression maximale des bulles. **International Journal of Refrigeration**, v. 73, p. 125–133, 2017.

GANGULA, S.; SUEN, S. Y.; CONTE, E. D. Analytical applications of admicelle and hemimicelle solid phase extraction of organic analytes. **Microchemical Journal**, v. 95, n. 1, p. 2–4, 2010.

GAUTO, M.; ROSA, G. **Química Industrial**. Porto Alegre: Bookman, 2013.

GEMELLI, E. **Corrosão de Materiais Metálicos e sua Caracterização**. 1. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2001.

GENNES, P. G. DE; BROCHARD-WYART, F.; QUÉRÉ, D. **Capillarity and Wetting Phenomena: Drops, bubbles, pearls, waves**. New York: 2004.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GOMIDE, R. **Operações unitárias: operações de transferência de massa**. 1. ed. São Paulo: Dag Gráfica e Editora Ltda, 1988.

GRANERO, M. F. L.; MATAI, P. H. L. S.; AOKI, I. V.; GUEDES, I. C. Dodigen 213-N as corrosion inhibitor for ASTM 1010 mild steel in 10% HCL. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 8, p. 1199–1205, 2009.

GRIFFIN, W. C. J. Classification of surface-active agents by HLB. **Journal of the Society of Comestic Chemists**, p. 16, 1949.

HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. 2^a ed. Chichester: Jhon Wiley and Sons Ltda, 2002.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas, métodos químicos e físicos para análises de alimentos. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz; 2008. 1020p.

JAMBO, H. C. M.; FOFANO, S. **Corrosão: Fundamentos, monitoração e controle**. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2008.

JAVADIAN, S.; DARBASIZADEH, B.; YOUSEFI, A.; EKTEFA, F.; DALIR, N.; KAKEMAM, J. Dye-surfactant aggregates as corrosion inhibitor for mild steel in NaCl medium: Experimental and theoretical studies. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 71, p. 344–354, 2017.

KOOPAL, L. K.; GOLOUB, T. Self-Assembly of Ionic Surfactants Adsorbed on Mineral Oxides: Surface Charge and Salt Effects. p. 78–103, 1996.

KUNDU, S.; GUPTA, A. K. Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): Regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization. **Chemical Engineering Journal**, v. 122, n. 1–2, p. 93–106, 2006.

LAKHRISSI, L.; LAKHRISSI, B.; TOUIR, T.; TOUHAMI, M. E.; MASSOUI, M.; ESSADDI, E. M. Mild steel corrosion inhibition in 200 ppm NaCl by new surfactant derivatives of bis-glucobenzimidazolones. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S3142–S3149, 1 maio 2017.

LIU, G.; XUE, M.; YANG, H. Polyether copolymer as an environmentally friendly scale and corrosion inhibitor in seawater. **Desalination**, v. 419, p. 133–140, 1 out. 2017.

LOTO, R. T.; LOTO, C. A.; JOSEPH, O.; OLANREWaju, G. Adsorption and corrosion inhibition properties of thiocarbanilide on the electrochemical behavior of high carbon steel in dilute acid solutions. **Results in Physics**, v. 6, p. 305–314, 2016.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica** 54, p. 174–183, 2008.

MACIEL, M. A. M.; ALMEIDA, C. C. DE A.; FELIPE, M. B. M. C.; MOURA, L. S. A.; MEDEIROS, M. L.; MEDEIROS, S. R. B.; SILVA, D. R. Effectiveness of an alkaloid fraction on carbon steel corrosion inhibition evaluated by green chemistry biotechnological approach. **Nanobiotechnology, One Central Press (UK)**, n. January 2017, p. 95–112, 2014.

MAINIER, F. BENEDICTO; SILVA, R. R. DE C. M. DA. As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente. **Engevista**, p. 106–112, dez. 2004.

MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. **Química Nova**, v. 24, p. 87–93, 2001.

MARCUS, P. **Corrosion Mechanisms in Theory and Practice**. 3. ed. CRC Press, 2012.

MCCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. **Corrosion Science**, v. 47, n. 12, p. 3202–3215, 2005.

MOBIN, M.; RIZVI, M. Adsorption and corrosion inhibition behavior of hydroxyethyl cellulose and synergistic surfactants additives for carbon steel in 1 M HCl. **Carbohydrate Polymers**, v. 156, p. 202–214, 20 jan. 2017.

MOURA, E. F.; NETO, A. DE O. W.; DANTAS, T. N. DE C.; JÚNIOR, H. S.; GURGEL, A. Applications of micelle and microemulsion systems containing aminated surfactants synthesized from ricinoleic acid as carbon-steel corrosion inhibitors. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 340, n. 1–3, p. 199–207, 2009.

MYERS, D. **Surfactant Science and Technology**. 3. ed. New Jersey: Jhon Wiley and Sons Ltda, 2005.

NACE RP 0775 **Preparation, Instalation, Analisys and Interpretation of corrosion coupons in Oilfield Operations**, 1999.

NASCIMENTO, R. F. DO; LIMA, A. C. A. DE; VIDAL, C. B.; MELO, D. DE Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: Aspectos teóricos e aplicações ambientais**. Fortaleza: Imprensa Universitária da Universidade Federal do Ceará, 2014.

NUNES, L. DE P. **Fundamentos de Resistência à Corrosão**. 1. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2007.

OUICI, H.; TOURABI, M.; BENALI, O.; SELLES, C.; JAMA, C.; ZARROUK, A.; BENTISS, F. Adsorption and corrosion inhibition properties of 5-amino 1,3,4-thiadiazole-2-thiol on the mild steel in hydrochloric acid medium: Thermodynamic, surface and electrochemical studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 803, n. September, p. 125–134, 2017.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e proteção conta corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. 1. ed. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT), 1993.

PASQUALI, R. C.; TAUROZZI, M. P.; BREGNI, C. Some considerations about the hydrophilic–lipophilic balance system. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 356, p. 44–51, 2008.

RIZZATTI, I. M.; ZANETTE, S. R. Determinação potenciométrica da concentração micelar crítica de surfactantes: Uma nova aplicação metodológica no ensino da química. **Química Nova**, v. 32, p. 518–521, 2009.

ROSEN, M. J. **Surfactant and Interfacial Phenomena**. 3. ed. New York: John Wiley and Sons Ltda, 2004.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. C.; JUNIOR, H. S.; MACIEL, M. A. M. Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionados na inibição da corrosão de aço carbono. **Química Nova**, v. 30, p. 1128–1132, 2007.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. DE C.; NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A. M.

Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista Universidade Rural, Série Ciências Exatas e da Terra**, p. 73–85, 2006.

SALAGER, J.-L. **Surfactants: Types and Uses**. Mérida: Universiad de Los Andes, 2002.

SARATHA, R.; KASTHURI, N.; THILAGAVATHY, P. Environment friendly acid corrosion inhibitor of mild steel by ricinus communis leaves. **Scholars Research Library**, p. 249–257, 2009.

SASTRI, V. S. **Green Corrosion Inhibitor: theory and pratice**. New Jersey: Wiley and Sons, Inc., 2011.

SATHIYANATHAN, R. A. L.; MARUTHAMUTHUN, S.; SELVANAYAGAM, M.; MOHANAN, S.; PALANISWAMY, N. Corrosion inhibitor of mild steel by ethanolic extracts of ricinus communis leaves. **Indian Journal of Chemical Technology**, v. 12, p. 356–360, 2005.

SCHRAMM, L. L. **Surfactants: Fundamentals and Applications in the Petroleum Industry**. Cambridge: Cambridge University, 2000.

SHAW, D. J. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. 4^o Ed. ed. Londres: Elsevier Science Ltd., 1992.

SHINODA, K.; NAKAGAWA, B.; TAMAMUSHI, B. I. **Colloidal Surfactants, some Physicochemical Properties**. New York: Academic Press, 1963.

SILVA, R. C. B. DA; PONTES FILHO, T. R. Corrosão do aço carbono em meio sulfato na presença da bactéria *Salmonella anatum*. **Revista Matéria**, v. 13, p. 282–293, 2008.

SOUZA, A. D. N.; ROSSI, C. G. F. T.; DE CASTRO DANTAS, T. N.; DE SOUZA, M. Â. F.; LIMA, D.; MACIEL, M. A. M.; MENEZES, F. G.; SOUZA, Á. D. N. DE; ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. DE C.; SOUZA, M. Â. F. DE; LIMA, D. F. DE; MENEZES, F. G.; MACIEL, M. A. M. Inibição à corrosão de aço-carbono em meio salino pelo heterociclo isatina veiculado em microemulsões. **Química Nova**, v. 40, n. 7, p. 760–768, 2017.

SOUZA, F. S.; GONÇALVES, R. S.; SPINELLI, A. Assessment of caffeine adsorption onto mild steel surface as an eco-friendly corrosion inhibitor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 1, p. 81–90, 2014.

STEWART, M.; ARNOLD, K. **Produced water treatment field manual**. Oxford: Elsevier Science and Technology, 2011. 244 p.

TELLES, P. C. DA S. **Materiais para equipamentos de processo**. 6. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2003. 275 p.

THOMAS, J. E. **Fundamentos da Engenharia de Petróleo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004. 272 p.

TOSHEV, B. V.; PLATIKANOV, D. Wetting: Gibbs' superficial tension revisited. **Colloids**

and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 291, n. 1–3, p. 177–180, 2006.

VERMA, C.; EBENSO, E. E.; QURAIISHI, M. A. Corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys in ionic sodium chloride solutions: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 233, p. 403-414, 2017.

VIDELA, H. A. **Biocorrosão, Biofouling e Biodeterioração de Materiais**. 1. ed. São Paulo: Edgar Blucher, 2003. 160 p.

VIEIRA, A. C.; BARRETO, M. L. G.; VASCONCELOS, V. M.; SILVA, F. G. **Degomagem de óleo de girassol para produção de biodiesel**. VIII Congresso Brasileiro de Engenharia Química. Minas Gerais, 2009

WANDERLEY NETO, A. O.; MOURA, E. F.; DANTAS, T. N. C.; JUNIOR, H. S.; GURGEL, A. Applications of micelle and microemulsion systems containing aminated surfactants synthesized from ricinoleic acid as carbon-steel corrosion inhibitors. **Colloids and Surfaces. A, Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 340, p. 199–207, 2009.

WANG, D.; XIANG, B.; LIANG, Y.; SONG, S.; LIU, C. Corrosion control of copper in 3.5 wt .% NaCl Solution by Domperidone: Experimental and Theoretical Study. **Corrosion Science**, v. 85, p. 77–86, 2014.

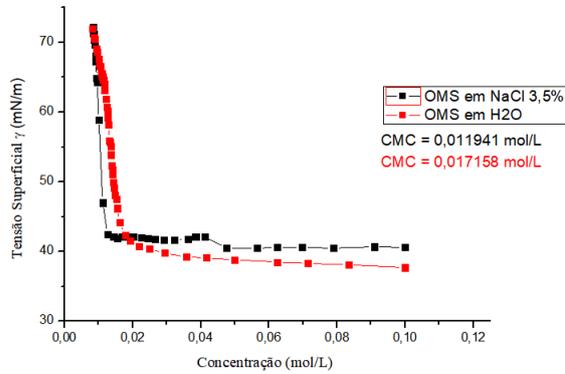
WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.176 p.

ZHANG, R.; SOMASUNDARAN, P. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 123–126, n. SPEC. ISS., p. 213–229, 2006.

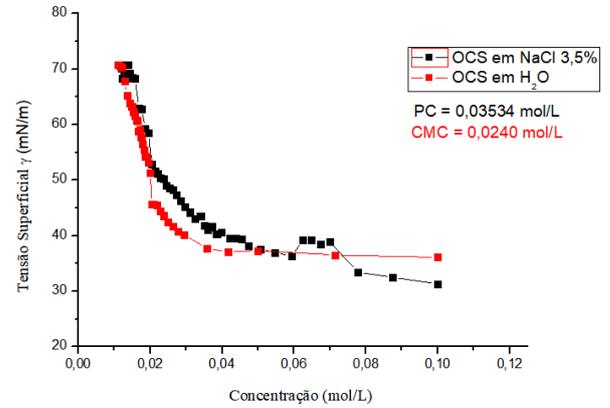
ZHAO, T.; JIANG, L. Contact angle measurement of natural materials. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 161, p. 324–330, 2018.

ZHU, Y.; FREE, M. L.; YI, G. The effects of surfactant concentration, adsorption, aggregation, and solution conditions on steel corrosion inhibition and associated modeling in aqueous media. **Corrosion Science**, v. 102, p. 233–250, 1 jan. 2016.

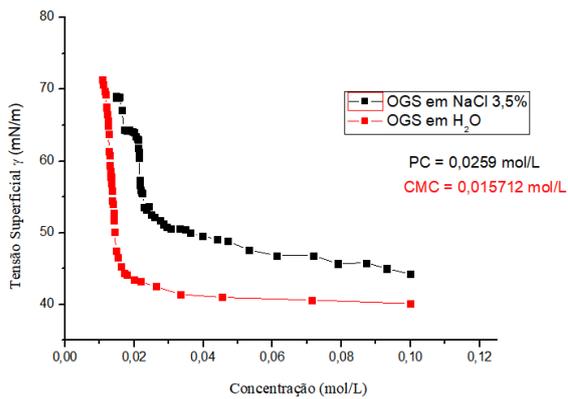
ANEXO A – Duplicata de análises de tensão superficial



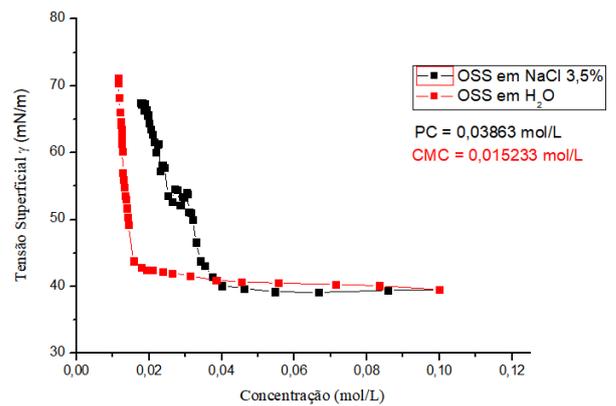
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 27 - Gráficos de tensão superficial em função da concentração para os tensoativos: (a) OMS, (b) OCS, (c) OGS e (d) OSS.

ANEXO B – Duplicatas de diâmetro médio de partícula

Tabela 22 – Diâmetro médio de partícula e índice de polidispersão para o OMS e OSS.

Concentração tensoativo em NaCl 3,5%	OMS		OSS	
	Diâmetro médio (nm)	Índice de Polidispersão	Diâmetro médio (nm)	Índice de Polidispersão
10-1 M	288,3	0,005	Indefinido	Indefinido
10-2 M	985	0,355	1059,5	0,365
10-3 M	460,3	0,005	1817,4	0,385
10-4 M	241,1	0,095	1500,3	0,116
10-5 M	152,1	0,652	1151,2	0,005
10-6 M	160,6	0,580	148,9	0,675

Tabela 23 – Diâmetro médio de partícula e índice de polidispersão para o OCS e OGS.

Concentração tensoativo em NaCl 3,5%	OCS		OGS	
	Diâmetro médio (nm)	Índice de Polidispersão	Diâmetro médio (nm)	Índice de Polidispersão
10-1 M	Indefinido	Indefinido	Indefinido	Indefinido
10-2 M	Indefinido	Indefinido	1604,2	0,331
10-3 M	1825,1	0,005	1240,8	0,299
10-4 M	637,5	0,005	1463,8	0,350
10-5 M	281,6	0,005	161,0	0,497
10-6 M	259	0,005	155,8	0,601

ANEXO C – Duplicatas de ângulos de contato

Tabela 24 - Ângulos de contato para o OMS

Concentração OMS em NaCl 3,5%	Ângulo de contato		
	0s	2s	5s
10 ⁻¹ M	36,1	23,6	20,3
10 ⁻² M	55,2	26,4	22,9
10 ⁻³ M	68,4	27,4	20,8
10 ⁻⁴ M	74,4	58,3	52,7
10 ⁻⁵ M	68,0	53,8	47,1
10 ⁻⁶ M	79,8	62,9	55,5

Tabela 25 - Ângulos de contato para o OGS

Concentração OGS em NaCl 3,5%	Ângulo de contato		
	0s	2s	5s
10 ⁻¹ M	59,4	29,8	19,7
10 ⁻² M	37,4	20,2	16,5
10 ⁻³ M	70,0	33,7	24,3
10 ⁻⁴ M	87,6	57,8	50,9
10 ⁻⁵ M	89,7	59,8	55,5
10 ⁻⁶ M	81,4	62,7	55,8

Tabela 26 - Ângulos de contato para o OCS

Concentração OCS em NaCl 3,5%	Ângulo de contato		
	0s	2s	5s
10^{-2} M	56,8	29,9	22,8
10^{-3} M	45,2	29,9	23,9
10^{-4} M	49,8	24,8	19,6
10^{-5} M	62,6	30,2	22,7
10^{-6} M	67,1	31,2	24,0

Tabela 27 - Ângulos de contato para o OSS

Concentração OSS em NaCl 3,5%	Ângulo de contato		
	0s	2s	5s
10^{-2} M	50,7	31,1	25,7
10^{-3} M	63,4	49,5	42,8
10^{-4} M	77,0	61,9	54,0
10^{-5} M	70,5	54,4	47,9
10^{-6} M	64,2	53,9	48,5

ANEXO D – Duplicatas de curvas de polarização e eficiências de inibição

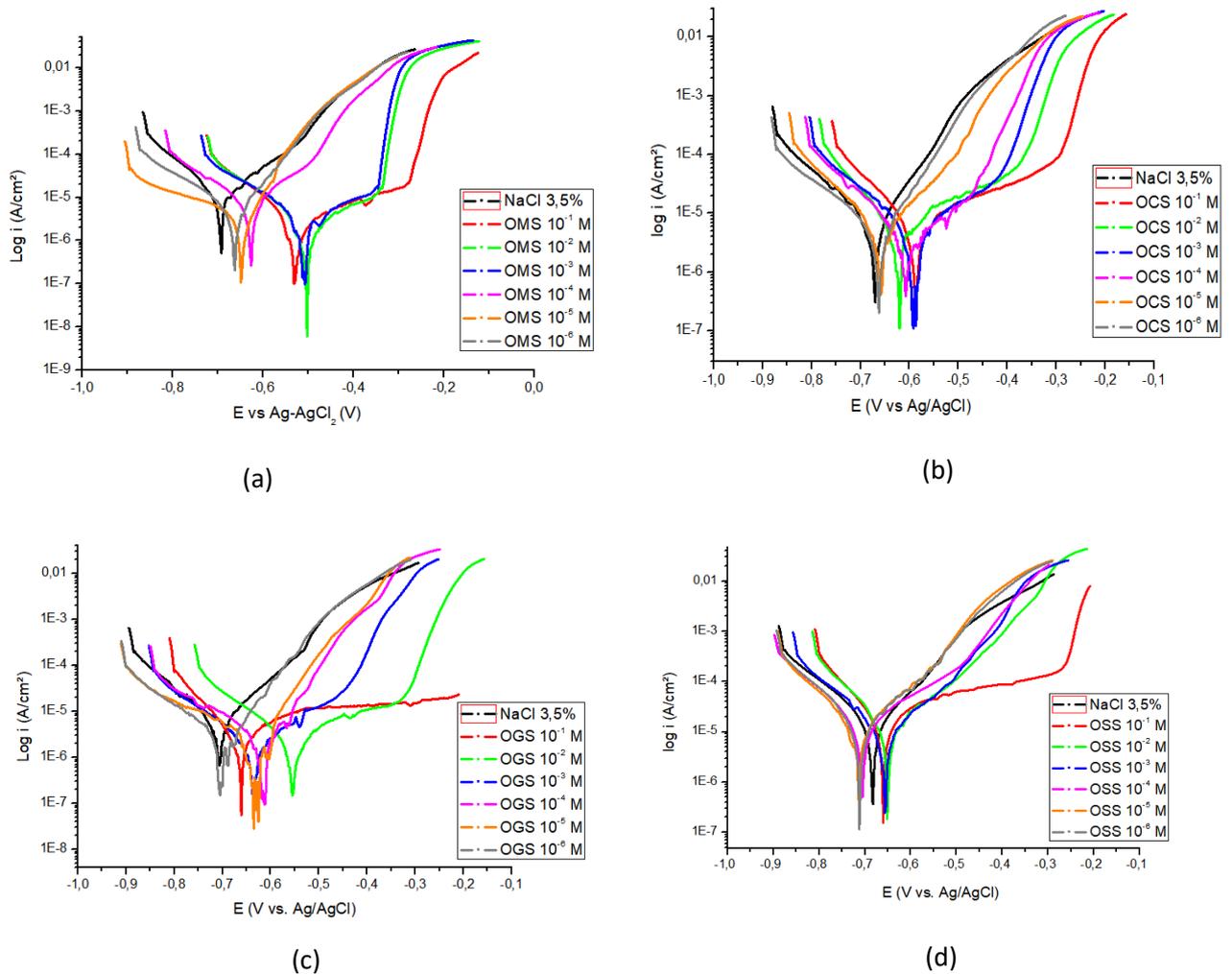


Figura 28 - Curvas de Polarização para (a) OMS; (b) OCS; (c) OGS e (d) OSS.

Tabela 28 - Eficiência de inibição para o OMS, OCS, OSS e OGS.

Concentração de tensoativo (mol/L)	Eficiência (%)			
	OMS	OCS	OGS	OSS
10 ⁻¹	83.73	45.30	53.97	36.90
10 ⁻²	89.09	41.95	65.06	50.12
10 ⁻³	85.57	52.39	68.88	47.51
10 ⁻⁴	48.28	44.24	56.51	37.81
10 ⁻⁵	46.48	41.18	60.30	40.81
10 ⁻⁶	43.72	39.23	50.85	36.86