

UFAL

**INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA**

RUZA GABRIELA MEDEIROS DE ARAÚJO MACEDO

“Avaliação do Comportamento de Heterociclos Meso-iônicos Solubilizados em Microemulsão de Óleo de Coco Saponificado como Inibidores de Corrosão”

Universidade Federal de Alagoas

Campus A. C. Simões

Tabuleiro do Martins

57072-290 – Maceió-AL

RUZA GABRIELA MEDEIROS DE ARAÚJO MACEDO

“Avaliação do Comportamento de Heterociclos Mesoiónicos Solubilizados em Microemulsão de Óleo de Coco Saponificado como Inibidores de Corrosão”

Dissertação apresentada como parte dos requisitos obrigatórios para a obtenção do Título de Mestre em Ciência, área de concentração Físico-Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas.

Orientador: **Prof. Dr. Josealdo Tonholo**
Co-orientadora: **Profa. Dra. Adriana Santos Ribeiro**

Maceió
2011

Catálogo na fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico
Bibliotecária Responsável: Helena Cristina Pimentel do Vale

- M141a Macedo, Ruza Gabriela Medeiros de Araújo.
Avaliação do comportamento de heterociclos mesoiônicos solubilizados em microemulsão de óleo de coco saponificado como inibidores de corrosão / Ruza Gabriela Medeiros de Araújo Macedo. – 2011.
101 f. : il., graf.
- Orientador: Josealdo Tonholo.
Co-orientadora: Adriana Santos Ribeiro.
Dissertação (mestrado em Química e Biotecnologia) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Química e Biotecnologia. Maceió, 2011.
- Bibliografia: f. 95-101.
1. Físico-química. 2. Inibidor de corrosão. 3. Tafel. 4. Microemulsão. 5. Mesoiônicos. 6. Impedância eletroquímica. I. Título.

CDU: 544.018.2/.4



UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS
INSTITUTO DE QUÍMICA E BIOTECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA E
BIOTECNOLOGIA



BR 104 Km14, Campus A. C. Simões
Cidade Universitária, Tabuleiro dos Martins
57072-970, Maceió-AL, Brasil
Fone: (82) 3214-1384, Fax (82) 3214-1384
email: cpgqb@qui.ufal.br

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de **Ruza Gabriela Medeiros de Araújo Macedo**, intitulada: **“Avaliação do Comportamento de Herociclos Meso-iônicos Solubilizados em Microemulsão de Óleo de Coco Saponificado como Inibidores de Corrosão”**, apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química e Biotecnologia da Universidade Federal de Alagoas em 25 de agosto de 2011, às 8h, na Sala de Reuniões do IQB/UFAL.

COMISSÃO JULGADORA

Prof. Dr. Josealdo Tonholo
Orientador – PPGQB/IQB/UFAL

Prof. Dr.ª Adriana Santos Ribeiro
Coorientadora PPGQB/IQB/UFAL

Prof.ª Dr.ª Ruziene Monteiro de Almeida
PPGQB/IQB/UFAL

Prof.ª Dr.ª Carmem Lúcia de Paiva Zanta
IQB/UFAL

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, Grandioso, pela vida e por todo amor. Sem Ele não teria chegado até aqui.

A minha mãe Edneide, por todo tempo dedicado a minha educação e crescimento pessoal.

A minha avó Izaura (*in memoriam*). Sua contribuição foi fundamental em minha vida.

A minha sogra D. Nair e a Alzenir por todas as orações destinadas a mim.

As pessoas especiais que tive o prazer em conhecer Elaine Nunes, Emanuel Farias e João Pedro. Vocês estarão sempre presentes.

Ao meu orientador Josealdo Tonholo, por ter me recebido com tanta gentileza, por ter me apoiado e por sempre ter permitido a liberdade de meus pensamentos e atos.

A minha co-orientadora Adriana Ribeiro por ter sido sempre tão gentil e atenciosa, pelos seus ensinamentos, pelo apoio e amizade.

Aos professores Nivaldo, Carmem e Francine por tudo que me ensinaram e pelas grandiosas contribuições na melhoria de meus experimentos.

Aos professores Djalma Ribeiro e Maria Aparecida Maciel por toda colaboração para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Marília, Mariano, Rusiene, Silvia e Fabiane pelos ensinamentos fornecidos nessa etapa tão importante de minha vida.

Aos colegas Thiago e Alex por todos os auxílios técnicos que me forneceram e também pelas longas conversas em momentos de folga.

Aos colegas de laboratório Leandro, Lúcio e Aloanda por toda colaboração.

A Almir Mirapalheta por toda paciência dispensada e contribuições fornecidas no tratamento dos dados de impedância.

Aos colegas Ciro e Gineide pela atenção dispensada quando estive trabalhando em suas companhias.

A Camila Calado e Ana Paula por compartilhar suas experiências profissionais e por sempre contribuírem para meu aprendizado.

Aos colegas de estudo em grupo Júnia, Juliana, Paulo, Andréia, Cíntia, Andressa, Roberta, Laís, Jouse, Erivaldo, Adilson e Benísio. Por conseguirmos vencer juntos “orgânica avançada”.

A todos do laboratório de Eletroquímica que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento desse trabalho.

Por fim e não menos importante ao apoio, compreensão, sabedoria, amor e carinho do meu esposo Marfran de Macedo. Você é mais que especial em minha vida.

*“Eu tropeço no possível, mas não
desisto de fazer a descoberta que tem dentro
da casca do impossível”*

Carlos Drummond de Andrade

RESUMO

O petróleo é uma complexa mistura de hidrocarbonetos que contém impurezas como: enxofre, oxigênio, ácidos naftênicos, cloretos e gás carbônico. Sendo estes os grandes responsáveis pela corrosão de tubulações e equipamentos utilizados na exploração, produção e refino de petróleo. Diante desse quadro faz-se necessário o investimento em novas tecnologias que atuem na minimização dos processos de corrosão. Os sistemas microemulsionados e compostos mesoiônicos vem sendo alvo de grande interesse para aplicação como inibidores de corrosão, pois em sua estrutura química existem grupamentos funcionais e anéis aromáticos que contribuem para a formação de uma camada de filme sobre a superfície metálica. As características estruturais dos mesoiônicos potencializam essa inibição, uma vez que a presença de heteroátomos e elétrons π favorecem o processo de adsorção, conferindo uma boa estabilidade do filme protetor. Este trabalho avalia a eficiência de inibição a corrosão dos compostos mesoiônicos derivados do 1,3,4-triazólio-2-tiolato (MI-1 sem substituição, MI-2 grupo metóxi como substituinte e MI-3 substituinte o grupo nitro) tendo como meio corrosivo solução de NaCl a 10000 ppm, sobre o aço carbono AISI 1020. A eficiência é obtida através de técnicas eletroquímicas de extrapolação da curva de Tafel e impedância eletroquímica. Os resultados apontam para o efeito de deslocamento dos potenciais de corrosão para regiões mais anódicas, em todos os casos estudados, sugerindo um comportamento de inibidor anódico. Os sistemas ultrapassam eficiência de 80% em suas concentrações críticas e os valores de ΔG_{ads} caracterizam o mecanismo de fisissorção para os mesoiônicos MI-1 e MI-3 e de quimissorção/fisissorção para o MI-2. Os processos de adsorção seguem o modelo das isotermas de Langmuir.

Palavras-Chaves: Inibidor de corrosão. Microemulsão. Mesoiônicos. Tafel. Impedância.

ABSTRACT

Oil is a complex mixture of hydrocarbons containing impurities such as sulfur, oxygen, naphthenic acids, chlorides and carbon dioxide. These are largely responsible for corrosion of pipes and equipment used in exploration, production and petroleum refining. Given this situation it is necessary to invest in new technologies that act to minimize the corrosion processes. The microemulsion systems and mesoionic compounds has been the subject of great interest for application as corrosion inhibitors, because its chemical structure contributes to the formation of a layer of film on the metal surface. The structural characteristics of mesoionic potentiate this inhibition, because the presence of heteroatoms and electrons π favors the adsorption process, giving good stability of the protective film. Study evaluates the effectiveness of corrosion inhibiting compounds derived from mesoionic 1,3,4-triazolium-2-thiolate (MI-1 without replacement, MI-2 group methoxy and MI-3 group substituent nitro) solubilized in microemulsion saponified coconut oil (SCO-ME), with the corrosive medium NaCl solution at 10,000 ppm on the carbon steel AISI 1020. Efficiency is assessed by electrochemical techniques of extrapolation of Tafel curves and electrochemical impedance. The results point to the displacement effect of the corrosion potential to anodic regions, in all cases studied, suggesting a behavior of anodic inhibitor. Systems exceed 80% efficiency in their critical concentrations and the values of ΔG_{ads} characterize the mechanism of physisorption for the mesoionic MI-1 and MI-3 and chemisorption-physisorption for MI-2. The processes of adsorption isotherms follow the Langmuir model.

Keywords: Corrosion inhibitors. Microemulsion. Mesoionic. Tafel. Impedance.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Custos diretos da corrosão por setores nos EUA.a) industrial; b) infraestrutura; c) governo; d) produção e manufatura.....	21
Figura 2	Investimentos destinados aos métodos de prevenção à corrosão....	22
Figura 3	Ciclo dos metais.....	23
Figura 4	Camadas de óxidos formadas sobre a superfície do metal quando o mesmo é exposto à umidade.....	24
Figura 5	Formação de íons ferrosos na corrosão do ferro por ácido clorídrico.....	27
Figura 6	Estrutura mais aceita da dupla camada elétrica.....	31
Figura 7	A resistência de polarização é a inclinação de polarização (I vs E) ao redor do potencial de corrosão.....	34
Figura 8	Curvas de polarização anódica e catódica em diagrama monologarítmico.....	35
Figura 9	Variação senoidal do potencial e corrente.....	37
Figura 10	(a) Célula eletroquímica de três eletrodos, (1) contra-eletródo, (2) eletródo de referência, (3) eletródo de trabalho, (b) circuito elétrico equivalente correspondente a célula Eletroquímica apresentada.....	38
Figura 11	Representação gráfica do diagrama de Nyquist.....	40
Figura 12	Representação gráfica do diagrama de Bode.....	41
Figura 13	Efeito da adição dos inibidores sobre o potencial. I – potencial sem inibidor, II – polarização com inibidor anódico, III – polarização com inibidor catódico e IV – polarização com inibidor misto.....	44
Figura 14	Representação da classificação de Winsor.....	49
Figura 15	Representação genérica da estrutura de um composto mesoiônico	50
Figura 16	Representação da estrutura química do mesoiônico 1,3,4-triazólio-2-tiol, onde x = H, OCH ₃ e NO ₂	52
Figura 17	Eletródo de trabalho. a) esquema de isolamento do eletródo de trabalho. b) área superficial exposta ao eletrólito de 0,302 cm ²	59

Figura 18	Cela eletroquímica de três eletrodos. a) contra-eletrodo; b) eletrodo de trabalho; c) eletrodo de referência.....	59
Figura 19	Estrutura química dos mesoiônicos. a) MI-1; b) MI-2; c) MI-3.....	60
Figura 20	Sobreposição do PCA com E_{corr} para os sistemas: a) OCS-ME; b) OCS-ME-MI-1; c) OCS-ME-MI-2; d) OCS-ME-MI-3.....	66
Figura 21	Potencial de corrosão em função da concentração para todos os inibidores estudados.....	66
Figura 22	(a) Curvas de polarização obtidas com o eletrodo de AISI 1020 em meio salino com as diferentes concentrações do inibidor OCS-ME. $v = 1\text{mV/s}$. (b) Curva do potencial de corrosão em função da concentração do OCS-ME.....	68
Figura 23	(a) Curvas de polarização obtidas com o eletrodo de AISI 1020 em meio salino com as diferentes concentrações do inibidor OCS-ME-MI-1. $v = 1\text{mV/s}$. (b) Curva do potencial de corrosão em função da concentração do OCS-ME-MI-1.....	69
Figura 24	(a) Curvas de polarização obtidas com o eletrodo de AISI 1020 em meio salino com as diferentes concentrações do inibidor OCS-ME-MI-2. $v = 1\text{mV/s}$. (b) Curva do potencial de corrosão em função da concentração do OCS-ME-MI-2.....	70
Figura 25	(a) Curvas de polarização obtidas com o eletrodo de AISI 1020 em meio salino com as diferentes concentrações do inibidor OCS-ME-MI-3. $v = 1\text{mV/s}$. (b) Curva do potencial de corrosão em função da concentração do OCS-ME-MI-3.....	71
Figura 26	Curvas de eficiência para os diferentes inibidores em função da concentração no processo de corrosão do aço carbono 1020 em solução salina 10.000 ppm.....	74
Figura 27	Isotermas de adsorção e curvas de correlação obtidas pela extrapolação da curva de Tafel para os inibidores.....	77
Figura 28	Diagrama de Nyquist da solução salina e OCS-ME nas diferentes concentrações.....	79
Figura 29	Diagrama de Nyquist da solução salina e OCS-ME-MI-1 nas diferentes concentrações.....	80
Figura 30	Diagrama de Nyquist da solução salina e OCS-ME-MI-2 nas diferentes concentrações.....	80
Figura 31	Diagrama de Nyquist da solução salina e OCS-ME-MI-3 nas diferentes concentrações.....	81

Figura 32	Diagrama de Bode ($\log \omega$ vs θ) para os inibidores em suas concentrações críticas.....	82
Figura 33	Diagrama de Bode ($\log \omega$ vs $ Z $) para os inibidores em suas concentrações críticas.....	83
Figura 34	Circuito elétrico equivalente proposto para validação das curvas de impedância dos sistemas em estudo.....	85
Figura 35	Sobreposição das curvas teóricas e experimentais na concentração crítica de cada inibidor mesoiônico.....	86
Figura 36	Curvas de eficiência obtidas através da técnica EIS para todos os inibidores.....	88
Figura 37	Curvas de adsorção adquiridas através dos dados de EIS.....	89
Figura 38	Comparação entre os dados de eficiência dos inibidores em suas concentrações críticas obtidos pelo método de Tafel e método de Impedância Eletroquímica.....	91
Figura 39	Comparação entre os dados de ΔG_{ads} obtidos pelo método de Tafel e impedância.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Exemplos de compostos mesoiônicos.....	51
Tabela 2	Análise química do aço carbono 1020.....	58
Tabela 3	Percentual das concentrações do inibidor a 0,5%.....	62
Tabela 4	Parâmetros eletroquímicos adquiridos a partir da extrapolação de Tafel para os processos do aço carbono 1020 na presença dos diferentes inibidores.....	72
Tabela 5	Dados relativos à eficiência, grau de cobertura e concentrações dos inibidores por extrapolação da curva de tafel.....	75
Tabela 6	Dados relativos às constantes de adsorção e energia livre de gibbs para os inibidores estudados através da curva de extrapolação de tafel.....	78
Tabela 7	Dados da resistência de transferência de carga e capacitância da dupla camada elétrica para cada inibidor após o tratamento dos dados experimentais.....	84
Tabela 8	Dados relativos à eficiência, grau de cobertura e concentrações dos inibidores por EIS.....	87
Tabela 9	Dados relativos às constantes de adsorção e energia livre de gibbs para os inibidores estudados através de EIS.....	90

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

θ	Grau de Cobertura
$ Z $	Impedância Total
B	Constante de Stern-Geary
C_{dl}	Capacitância da Dupla Camada Elétrica
CMC	Concentração Micelar Crítica
Conc.	Concentração de Inibidor
CPE	Elemento de Constante de Fase
E	Potencial
e_0	Resistividade do Eletrólito
E_f	Eficiência do Inibidor
i_0	Densidade de corrente de Troca
i_{corr}	Densidade de Corrente de Corrosão com Inibidor
i_{corr}^0	Densidade de Corrente de Corrosão sem Inibidor
K_{ads}	Constante de Adsorção
LPR	Resistência a Polarização Linear
MI-1	Mesoiônico 1
MI-2	Mesoiônico 2
MI-3	Mesoiônico 3
OCS	Óleo de Coco Saponificado
OCS-ME	Microemulsão do Óleo de Coco Saponificado
OCS-ME-MI	Mesoiônico Solubilizado em Microemulsão do Óleo de Coco Saponificado
PCA	Potencial de Circuito Aberto
PM	Perda de Massa

R	Constante dos Gases
R_e	Resistência do Eletrólito
R_p	Resistência de Polarização
R_{tc}	Resistência de Transferência de Carga
R_Ω	Resistência Ôhmica ou da Solução
T	Temperatura Absoluta
TC	Taxa de Corrosão
T_c	Taxa de Corrosão com Inibidor
T_s	Taxa de Corrosão sem Inibidor
Z_{dif}	Impedância Difusional
Z_i	Impedância Imaginária
Z_r	Impedância Real
Z_{tc}	Impedância de Transferência de Carga
ΔE	Varição de Potencial
ΔG_{ads}	Energia Livre de Gibbs de Adsorção
Δi	Varição de Corrente
ω	Freqüência Angular
β_a	Coeficiente de Tafel Anódico
β_c	Coeficiente de Tafel Catódico
φ	Ângulo de Fase
v	Velocidade de Varredura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	Corrosão	20
2.2	Mecanismos de Corrosão	25
2.3	Potencial de Eletrodo	31
2.4	Técnicas Eletroquímicas para Avaliação e Monitoração da Corrosão	32
2.4.1	Potencial de Circuito Aberto (PCA).....	32
2.4.2	Curvas de Polarização com Extrapolação de Tafel.....	33
2.4.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	36
2.5	Inibidores de Corrosão	41
2.5.1	Tensoativos.....	45
2.5.2	Sistemas Microemulsionados.....	47
2.5.3	Compostos Mesoiónicos.....	49
3	OBJETIVOS	56
3.1	Objetivos Gerais	56
3.2	Objetivos Específicos	56
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	57
4.1	Reagentes	57
4.2	Materiais	57
4.3	Equipamentos	58
4.4	Preparação dos Eletrodos	58
4.5	Descrição da Cella Eletroquímica	59
4.6	Obtenção das Substâncias Estudadas	60
4.6.1	Mesoiónicos.....	60
4.6.2	Microemulsão do Óleo de Coco Saponificado.....	60
4.6.3	Obtenção do Sistema Microemulsionado do Óleo de Coco Saponificado.....	60
4.7	Preparação das Soluções	61
4.7.1	Eletrólito Suporte (Solução Salina).....	61
4.7.2	Solução dos Inibidores.....	61
4.7.3	Variação das Concentrações de Inibidores.....	61

4.8	Preparações Auxiliares.....	62
4.8.1	Limpeza do Eletrodo de Trabalho.....	62
4.8.2	Limpeza da Cella Eletroquímica.....	62
4.9	Técnicas Eletroquímicas para Ensaio de Corrosão.....	63
4.9.1	Curvas de Polarização por Extrapolação da Reta de Tafel.....	63
4.9.2	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	65
5.1	Potencial de Circuito Aberto.....	65
5.2	Método de Extrapolação da Curva de Tafel.....	67
5.2.1	Eficiência dos Inibidores por Extrapolação da Curva de Tafel.....	73
5.2.2	Isotermas de Adsorção por Extrapolação da Curva de Tafel.....	76
5.3	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS).....	78
5.3.1	Modelo do Circuito Equivalente.....	85
5.3.2	Eficiência dos Inibidores por EIS.....	86
5.3.3	Isotermas de Adsorção por EIS.....	89
5.4	Dados Comparativos entre o Método de Tafel e Impedância Eletroquímica.....	90
6	CONCLUSÕES.....	93
	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	94
	REFERÊNCIAS.....	95

1 INTRODUÇÃO

Desde a revolução industrial há relatos da ocorrência de corrosão na indústria, porém, na indústria do petróleo esses registros começam a surgir em meados de 1950. O petróleo bruto, que é a base para a economia de energia em todo o mundo, é uma mistura complexa de hidrocarbonetos. Em muitos casos, a presença desses hidrocarbonetos líquidos pode ajudar na mitigação da corrosão, como resultado de sua capacidade de formar filmes altamente aderentes na superfície metálica (HEAKAL et al., 2011). No entanto, em outros casos, a existência de impurezas como: H_2S , CO_2 , ácidos naftênicos e cloretos podem promover a corrosão das tubulações de aço e equipamentos empregados no processo de exploração, produção, transporte e refino de petróleo (MAHJANI et al., 2007). A principal causa de corrosão em aço carbono por *pitting* está relacionada à presença de íons cloretos (MAHJANI et al., 2007), devido a sua natureza agressiva que é atribuída ao seu pequeno raio iônico, onde permite uma maior difusão entre as monocamadas formadas na superfície metálica (HEAKAL et al., 2011).

A constante expansão da indústria petrolífera no mundo, principalmente, após a descoberta do pré-sal, torna necessário a realização de novas pesquisas no desenvolvimento de materiais com maiores resistências à corrosão e também novas alternativas para combater a degradação das tubulações e equipamentos para assim aumentar sua vida útil e, evitar prejuízos com paradas de produção e/ou falhas catastróficas que podem se configurar em sérios danos a pessoas, ao meio-ambiente e as instalações.

A corrosão na indústria do petróleo pode ser, geralmente, atenuada pelo uso de inibidores, que são substâncias químicas que retardam a taxa de corrosão do metal (HEAKAL et al., 2011). Essas substâncias podem ser adicionadas aos fluidos: de perfuração ou completação, que são utilizados nas operações de exploração e produção. Como também, em limpezas de tubulações e equipamentos realizadas no transporte e refino de petróleo.

O problema com processos corrosivos não é exclusivo da indústria petrolífera, logo desperta importância significativa face aos impactos econômicos verificados em diversos setores industriais, tais como: o de construção civil, o de papel e celulose, eletrodomésticos, aeroespacial e naval.

No Brasil, embora não haja levantamento específico, é comum adotar o índice de 3,5% do produto interno bruto gasto para minimizar o efeito da corrosão, o que corresponderia a cerca de R\$ 45 milhões (NUNES, 2007).

Os principais meios causadores de corrosão em instalações industriais são as salmouras (ANDIJANI & TURGOOSE, 1999). A durabilidade dos materiais, especificamente aquela relacionada com a resistência a corrosão, depende tanto da natureza do meio em que os mesmos ficarão expostos, como das condições de exposição, sendo por isso difícil a previsão da ocorrência da corrosão (PANASSIAN, 1993).

Desta forma, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas a fim de minimizar a corrosão. Dentre elas, destaca-se o aumento da resistência dos materiais utilizando-se ligas (por exemplo, Cr e Ni), sistemas de proteção catódica e anódica, uso de revestimentos e agentes inibidores. (GENTIL, 2007).

O Grupo de Eletroquímica da UFAL já tem tradição de atuação na área de corrosão, com desenvolvimento de teses de doutorado que investigaram aspectos da corrosão de aço carbono em solução e mesmo imobilizado em concreto. Mirapalheta (2005) estudou o comportamento de aço carbono em meio ácido e básico e o efeito de inibidores de corrosão como molibdato, tiouréia, N-Aliltiouréia e N-N'-Dietiltiouréia, com evidência de sinergia na utilização simultânea destes inibidores em solução. Por outro lado, Uchôa (2007) utilizou estes mesmos inibidores em corrosão de armaduras de concreto, avaliando parâmetros como difusão de cloreto, permeabilidade, etc. A utilização de biopolímeros como agentes inibidores de corrosão também foi investigado pelo grupo, seja em suspensão (SANTOS FILHO, 2010), seja imobilizado em concreto (LISBOA, 2011), onde o biopolímero quitosana apresentou excelentes resultados.

De outro lado, o Grupo de Tecnologia em Tensoativos da UFRN tem atuado fortemente no desenvolvimento de tensoativos úteis aos processos industriais, particularmente a indústria do petróleo. Como exemplo, cite-se o tensoativo óleo de coco saponificado (OCS), o qual foi estudado como inibidor de corrosão, por Rossi (2007) através da técnica de polarização linear e por Araújo (2010) através da técnica de extrapolação da curva de tafel, ambos com eficiência máxima de 64% em meio salino a temperatura ambiente. Um outro sistema estudado por esse grupo foi a microemulsão do óleo de coco saponificado, onde Rossi (2007) obteve eficiência de 74% em meio salino por resistência a polarização linear e Ramalho (2008) fez o

comparativo entre a técnica de polarização linear (LPR) e perda de massa (PM) obtendo eficiência máxima de 97% e 93%, respectivamente. Ainda no estudo de inibidores de corrosão Dantas et al. (2002) solubilizou o brometo de dodecilamônio em microemulsão do óleo de coco saponificado e obteve eficiência máxima de 77%. Moura (2009) estudou o comportamento anticorrosivo de tiossemicarbazonas e obteve eficiência máxima de 85%.

Uma análise da literatura mostra que o uso de tensoativos e de substâncias nitrogenadas em sistemas microemulsionados é um assunto praticamente inexistente e isso motiva o interesse do grupo da UFRN. Esses sistemas são utilizados na proteção de superfícies metálicas em virtude da baixa solubilidade em meio aquoso e elevada estabilidade dos filmes formados. Isso possibilita uma maior adsorção do tensoativo na interface sólido-líquido formando assim uma camada mais homogênea sobre a superfície do metal (RAMALHO, 2008).

Alguns autores (REIS, 2011; PEREIRA, 2011) têm avaliado teoricamente, através da diferença energética de HOMO-LUMO, o desempenho de compostos mesoiônicos como inibidores de corrosão. Estes, por sua vez, são substâncias que apresentam um anel heterociclo de 5 ou 6 membros que não podem ser representados por nenhuma estrutura covalente ou polar e possuem um sexteto de elétrons π em associação com os átomos que compõem o anel, (SÁNCHEZ, 2009). Os mesoiônicos são facilmente solubilizados em DMSO e soluções ácidas (SÁNCHEZ, 2009; SANTOS et al., 2000; MACIEL et al., 1998). Além disso, apresentam boa solubilidade em sistema microemulsionado de óleo de coco saponificado (ROSSI, 2007). O poder de inibição da corrosão destes compostos está associado à presença de heteroátomos em sua estrutura química, principalmente S, N e O, que favorecem a adsorção na superfície metálica devido à presença de elétrons livres e orbitais vazios auxiliando a interação entre a carga metálica e a carga molecular (ABDALLAH et al., 2006).

Diante do exposto, aglutinando o conhecimento da área de Eletroquímica e Corrosão da equipe da UFAL e de Tecnologia em Tensoativos da equipe da UFRN, propõe-se aqui uma análise aprofundada do caráter da inibição da corrosão entre três compostos mesoiônicos heterociclos diferentes entre si em virtude da substituição de um grupamento funcional.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corrosão

Uma das definições mais atuais, que conceitua a corrosão de maneira mais ampla, englobando outros materiais além dos metálicos, é: “a corrosão é a transformação química de um material através de sua interação eletroquímica ou química com o meio em que se encontra” (PANOSSIAN, 1993).

O material que está sob ação da corrosão sofre alterações indesejáveis em sua estrutura por meio de variações químicas e desgaste tornando-o inadequado para o fim a que se destina (GENTIL, 2007). Desta forma, sabendo-se que a corrosão é um processo espontâneo e que a indústria moderna apresenta uma demanda crescente por metais e suas ligas e demais materiais, o estudo deste processo assume um papel fundamental na sociedade.

As perdas decorrentes da corrosão tem sido objeto de diversos estudos que buscam relacioná-las ao produto interno bruto, de modo a permitir uma análise dos impactos sobre a economia do país (JAMBO & FOFANO, 2009). Na Figura 1 são mostrados os índices de corrosão por setores nos EUA. A minimização desses custos está baseada em duas macroestratégias:

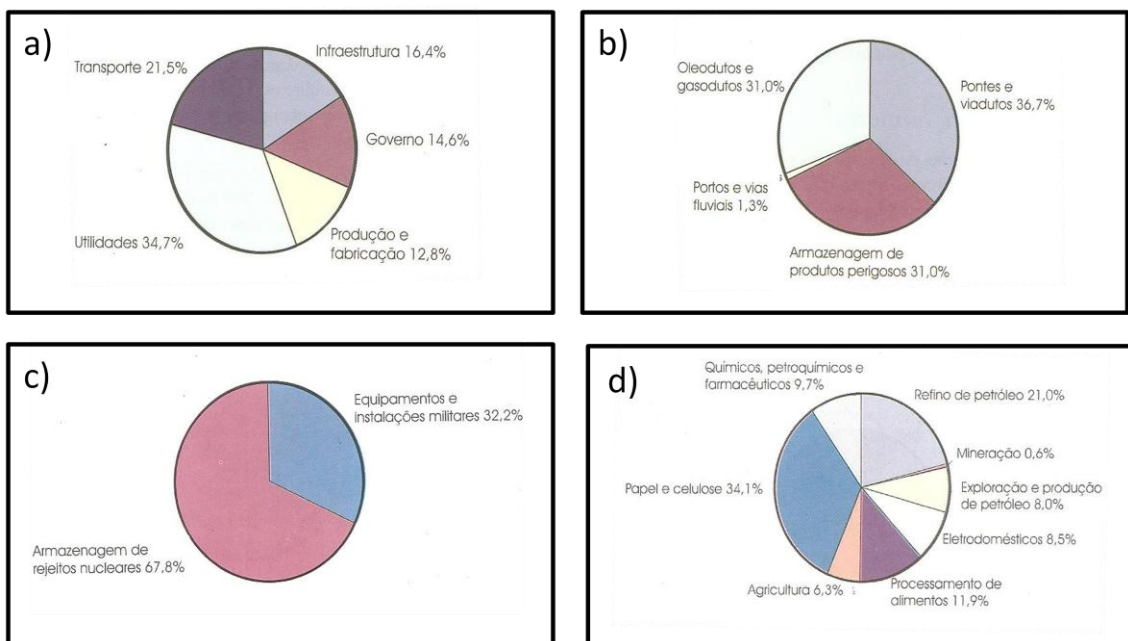
- Estratégias não-técnicas agrupadas em:
 - ✓ Aumento da consciência para os elevados custos de corrosão e o potencial de economia para o país;
 - ✓ Alteração de políticas, diretrizes, normas e práticas de gerenciamento para aumentar os ganhos decorrentes de redução da corrosão;
 - ✓ Melhoria da educação e treinamento dos profissionais.

- Estratégias técnicas que contemplam:
 - ✓ Avanço das práticas de projeto para melhoria do gerenciamento da corrosão;
 - ✓ Avanço dos métodos de avaliação de desempenho e predição de vida útil;

- ✓ Avanço da tecnologia de corrosão através de pesquisa e desenvolvimento.

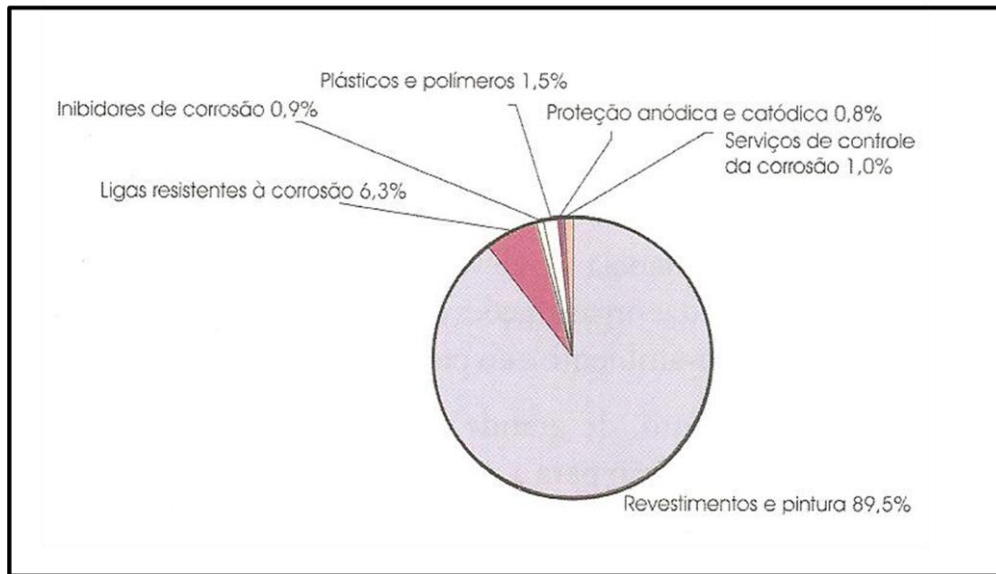
Uma visão geral quanto aos investimentos destinados à minimização da corrosão é demonstrado na Figura 2. Em síntese, o gráfico mostra um maior investimento no desenvolvimento de revestimentos e pinturas, seguido pelas ligas metálicas e posteriormente, polímeros e inibidores. Enfim, o estudo da corrosão e de seus métodos preventivos é um fator fundamental para a excelência das organizações em todos os aspectos: sejam na minimização de riscos à vida, danos ao meio-ambiente e ao patrimônio e na abordagem financeira.

Figura 1 – Custos diretos da corrosão por setores nos EUA. a) industrial; b) infra-estrutura, c) governo e d) produção e manufatura.



Fonte: (JAMBO & FOFANO, 2009).

Figura 2 – Investimentos destinados aos métodos de prevenção a corrosão.

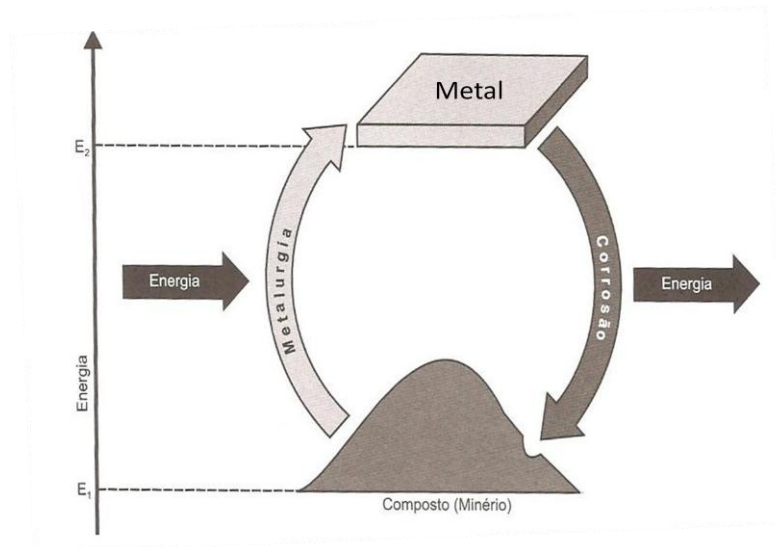


Fonte: (JAMBO & FOFANO, 2009).

Nos processos de corrosão, os metais reagem com os elementos não-metálicos presentes no meio, particularmente o oxigênio e o enxofre, produzindo compostos semelhantes aos encontrados na natureza, dos quais foram extraídos. Conclui-se, portanto, que nestes casos a corrosão corresponde ao inverso dos processos metalúrgicos, o que é ilustrado genericamente na Figura 3. A necessidade que o material tem de voltar a sua condição inicial, de menor energia livre de Gibbs é a razão termodinâmica da espontaneidade do processo de corrosão (GENTIL, 2007). A força motriz para toda reação química é a energia livre e a variação desta energia, ΔG , para um processo espontâneo é sempre negativa.

A maioria dos materiais metálicos está sujeito a sofrer corrosão. Para entender o processo em questão e escolher, dimensionar e por fim projetar o material mais adequado à determinada aplicação, torna-se necessário à análise dos fatores: tipo do metal (composição química, presença de impurezas, processos de obtenção, tratamentos térmicos e mecânicos, estado da superfície, forma, união de materiais, contato com outros metais), meio corrosivo (composição química, concentração, impurezas, pH, temperatura, teor de oxigênio, pressão, sólidos suspensos) e condições operacionais (solicitações mecânicas, movimento relativo entre material metálico e meio, condições de imersão no meio, meios de proteção contra a corrosão, operação contínua e intermitente) a que o mesmo será submetido quanto a equipamento e instalação (GENTIL, 2007).

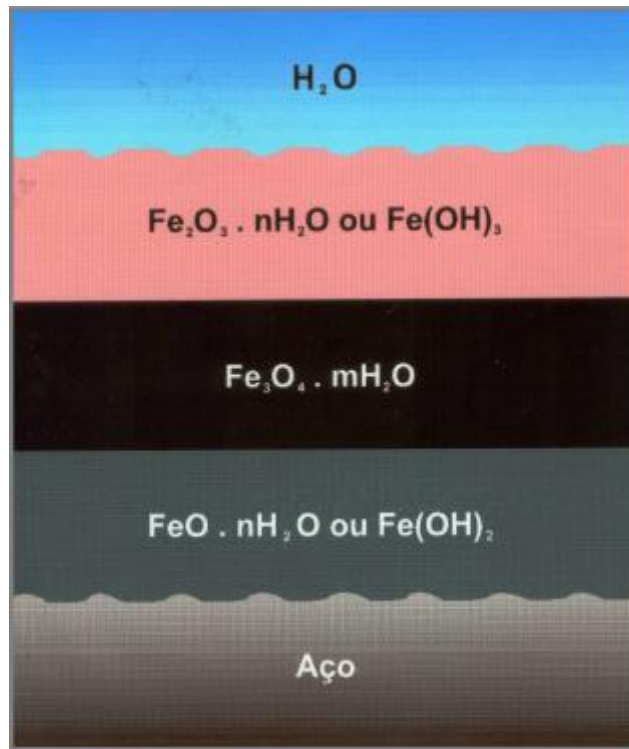
Figura 3 – Ciclo dos Metais.



Fonte: (NUNES, 2007).

Se tratando de ligas metálicas, o aço carbono é a liga metálica mais utilizada na construção de estruturas e equipamentos, devido as suas excelentes propriedades mecânicas. Metalurgicamente, ele é conhecido como sendo uma liga de ferro contendo de 0,05 a 2% em massa de carbono e outros constituintes, tais como: manganês, enxofre, fósforo e ainda pequenas quantidades de silício, alumínio e cobre. O aço em geral é predisposto a sofrer corrosão e por isso é necessária a aplicação de um método de prevenção, sendo empregados revestimentos metálicos ou não metálicos, orgânicos ou inorgânicos. O contato direto com a atmosfera ou qualquer outro meio contendo oxigênio, água ou umidade, produz no aço carbono uma forma de corrosão generalizada com a formação de camadas de óxidos, conforme apresentado na Figura 4. A oxidação é tanto mais intensa quanto mais elevada for a umidade e a temperatura do ambiente, podendo ainda ser acelerada pela presença de agentes poluidores tais como: cloretos, SO_2 , SO_3 e CO_2 (NOSIER, 2003).

Figura 4 – Camadas de óxidos formadas sobre a superfície do metal quando o mesmo é exposto à umidade.



Fonte: (FERREIRA et al., 2002).

Conforme menção anterior é importante considerar o meio ao qual o material é exposto. A atmosfera, os produtos químicos e as águas naturais e até mesmo o solo são, em maior proporção, contribuintes para o processo corrosivo e, em menor proporção, os solventes orgânicos, as madeiras, plásticos, dentre outros. O conhecimento básico de todos os processos que lideram o mecanismo de corrosão é fundamental para a determinação qualitativa e quantitativa da cinética das reações. Em adição, as técnicas eletroquímicas são utilizadas para investigar, avaliar e controlar os processos corrosivos dos metais em diferentes tipos de ataque corrosivo (WOLYNEC, 2003).

O material pode ter o seu processo de corrosão acelerado se além da atmosfera a que o mesmo estiver exposto, houver uma sollicitação mecânica que atue paralelamente. São vários os tipos de interação: corrosão sob fadiga, com erosão e cavitação, corrosão sob atrito, fragilização por metal líquido, fragilização pelo hidrogênio, fendimento por álcali e corrosão sob tensão. Nesta última, a ação combinada de tensões residuais ou tensões aplicadas com meios corrosivos é responsável pela deterioração do material, em consequência da ação sinérgica da

tensão e do meio corrosivo, ocasionando fratura em um tempo mais curto do que a soma das ações isoladas de tensão e corrosão. Alguns dos efeitos citados ocorrem sem que haja uma dissolução anódica do material, ou uma oxidação, capazes de caracterizar a corrosão propriamente dita (GENTIL, 2007). Nesses casos, a deterioração do material ocorre em consequência de fenômenos de natureza física.

As reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas se passam na interface entre o metal e o meio corrosivo. Elas envolvem a doação ou recebimento de elétrons. Direcionando para o caso dos metais, pode-se entender que estes cedem, enquanto que o meio corrosivo os recebe. A identificação do tipo da corrosão auxilia na determinação do mecanismo envolvido no processo e também na classificação de medidas preventivas. Dois mecanismos são os principais, o eletroquímico e o químico. No primeiro estão envolvidas reações químicas com transferência de carga ou elétrons através de uma interface ou eletrólito, gerando corrente elétrica. Já no segundo, existem reações químicas diretas entre o material metálico, ou não-metálico, com o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica.

2.2 Mecanismos de Corrosão

Conforme foi descrito anteriormente, na corrosão eletroquímica os elétrons são cedidos em determinada região e recebidos em outra. Três são as etapas principais deste processo, (GENTIL, 2007):

- a) Processo Anódico – passagem de íons para solução;
- b) Deslocamento dos elétrons e íons – Transferência de elétrons das regiões anódicas para catódicas pelo circuito metálico e a difusão de ânions e cátions na solução;
- c) Processo catódico – recepção de elétrons, na área catódica, pelos íons ou moléculas existentes.

A intensidade pode ser avaliada tanto pelo número de cargas dos íons que passam à solução no ânodo como pelo número de cargas dos íons que se

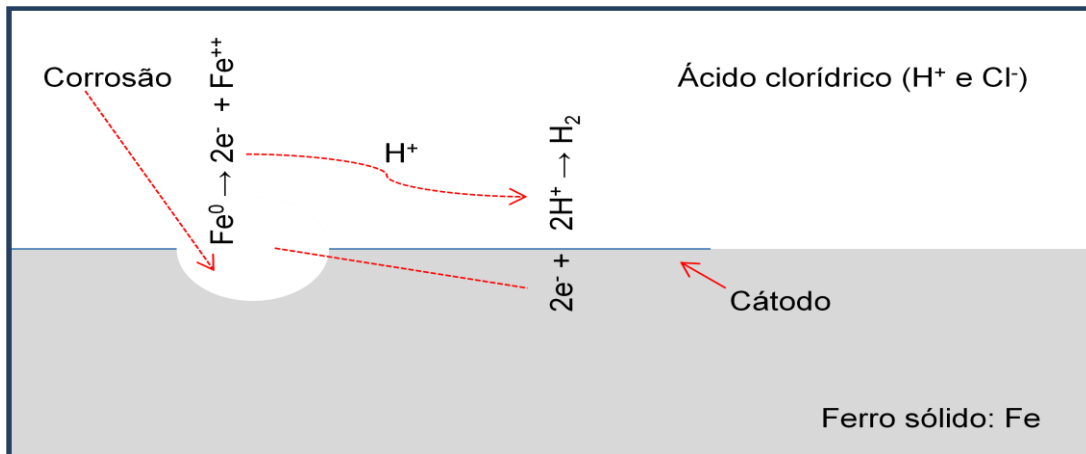
descarregam no cátodo, ou ainda pelo número de elétrons que migram do ânodo para o cátodo (GENTIL, 2007), uma vez que o processo segue a lei de Faraday.

O ânodo é a região onde a corrosão ocorre e a corrente sai do metal, e entra na solução. O cátodo é a região em que não ocorre corrosão e onde a corrente, proveniente da solução, entra no metal. Ânodos e cátodos podem ser formados na mesma peça metálica devido a diferenças localizadas no metal ou no meio que o envolve. No ânodo, o metal dissolve-se e torna-se um íon. O metal é oxidado e perde elétrons. Por exemplo, o ferro dissolve-se, perde dois elétrons e torna-se o íon ferroso Fe^{2+} . O átomo de ferro separa-se e entra em solução como íon ferroso. Os elétrons ficam no metal e dirigem-se para a área catódica, onde irão participar de uma reação catódica (ver Figura 5).

Na corrosão eletroquímica o meio corrosivo é o grande responsável pelo aparecimento do eletrólito e, portanto da oxidação: como exemplo, a atmosfera, onde o ar contém umidade, sais em suspensão, gases industriais, poeira, etc. Essa água presente no ar condensa na superfície metálica em presença de sais e gases do ambiente formando o eletrólito.

Na maioria das reações eletroquímicas os íons se movimentam através de eletrólito líquido, normalmente aquoso. No entanto, em reações de oxidação (por exemplo, reação a temperatura elevada entre um metal e o oxigênio atmosférico) não se tem eletrólito líquido e o movimento de íons ocorre através da película de óxido metálico que se forma na superfície do metal. Esse óxido funciona como um eletrólito sólido e garante a natureza eletroquímica da reação (ROSSI, 2007). Controlar a corrosão eletroquímica significa paralisar ou diminuir a intensidade das pilhas de corrosão (PANOSSIAN, 1993).

Figura 5 – Formação de íons ferrosos na corrosão do ferro por ácido clorídrico.



Fonte: (FERREIRA, 2002).

A reação anódica em todo processo de corrosão é a oxidação do metal que resulta em seu íon. De uma forma geral, tem-se:



A depender do meio corrosivo, existem diferentes reações catódicas que podem estar envolvidas no processo de corrosão metálica, por exemplo:

- ✓ Evolução do Hidrogênio



- ✓ Redução do oxigênio em soluções ácidas



- ✓ Redução do oxigênio em soluções neutras ou básicas



- ✓ Redução do íon metálico



- ✓ Deposição do íon metálico



Essas reações podem ser utilizadas para avaliar qualquer problema de corrosão metálica. Uma ilustração prática é a oxidação do aço quando exposto à atmosfera. A reação anódica é:



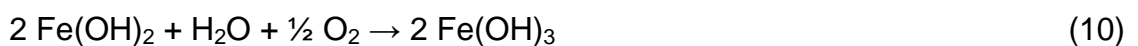
Devido à exposição à atmosfera, existe oxigênio dissolvido no meio, logo a reação catódica é:



Os íons metálicos, Fe^{2+} , migram em direção ao catodo e os íons hidróxidos, OH^{-} , migram em direção ao anodo. Em região intermediária formam $Fe(OH)_2$ através da reação:



O hidróxido ferroso é precipitado, mas devido a sua instabilidade em soluções oxigenadas, ocorre sua oxidação, gerando o hidróxido férrico, conhecido como ferrugem. A equação 10 representa esta transformação.



✓ Permeação do íon cloreto

A taxa de corrosão de aços em soluções contendo cloreto é iniciada através de dois mecanismos principais: formação e acumulação de uma camada passiva de óxido de ferro e destruição parcial desta camada por corrosão localizada, denominada *pitting* (CHENG et al., 2000; JEANNIN et al., 2010).

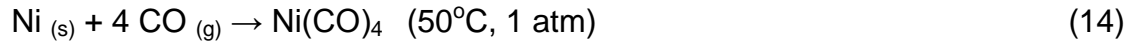
Em meios contendo concreto, após o início do processo corrosivo a acumulação dos produtos de corrosão (óxidos e hidróxidos), ocupa um volume maior que o ferro original, levando a tensões internas que resultam em rachaduras e fragmentações da cobertura de concreto (MONTEMOR et al., 2003).

A natureza do filme passivo formado sobre o metal é atribuída à presença de Fe_3O_4 e/ou Fe_2O_3 (DONG et al., 2009; MONTEMOR et al., 2003). Na presença de cloretos o filme passivo é localmente destruído e um processo de corrosão localizada é iniciado. O mecanismo de ruptura do filme proposto por JOVANCICEVIC et al. (1986), divide-se em três modelos gerais: deslocamento de adsorção, químico-mecânico e penetração por migração. Sendo o primeiro responsável pela adsorção do Cl^- e simultâneo deslocamento do O_2 da camada passiva. O segundo sugere que os íons Cl^- diminuem a tensão interfacial da superfície, o que resulta na formação de falhas e fendas, enfraquecendo o filme passivo. E o terceiro envolve a migração de íons cloreto até a superfície metálica gerando complexos de ferro, os quais são facilmente dissolvidos gerando hidróxido de ferro (MONTEMOR, 2003). As equações de 11 a 13 representa a seqüência de reações (DONG et al., 2009).



Como já foi dito anteriormente, no mecanismo químico, há reações químicas diretas entre o material metálico, ou não metálico, com o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica, ao contrário do mecanismo eletroquímico. Abaixo seguem exemplos do mecanismo químico:

- a) Ataque de metais, como níquel, por monóxido de carbono, CO, com formação de carbonila de níquel, Ni(CO)₄, líquido volátil:



- b) Ataque de metais, como ferro, alumínio e cobre, por cloro em temperaturas elevadas, com formação dos respectivos cloretos:



- c) Ataque de metais por solventes orgânicos, na ausência de água – caso de magnésio reagindo com brometo de etila, para obtenção dos reagentes de Grignard:



Os dois mecanismos citados atendem a conceituação apresentada para a corrosão no sentido de que ocorre uma ação química ou eletroquímica do meio ambiente sobre o material metálico ou não-metálico.

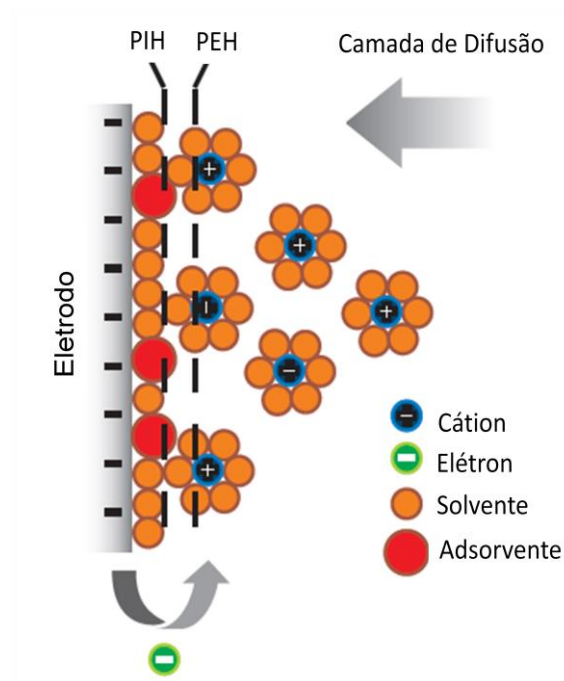
É importante observar que a corrosão é um fenômeno de superfície e, portanto, diretamente influenciada pelas condições do meio e da própria superfície metálica, afetando assim, parâmetros termodinâmicos e/ou cinéticos das reações (BONATO, 2003).

Os fenômenos mais importantes na resistência a corrosão são a polarização e a passivação. Os fenômenos de polarização, que acompanham os processos corrosivos, podem ser retardados por uso de inibidores, proteção catódica e revestimentos, enquanto que os fenômenos de passivação, que conferem ao material um comportamento de maior nobreza, podem ser acelerados pelo uso de proteção anódica e modificação no meio corrosivo, como exemplo: o controle de pH (NUNES, 2007).

2.3 Potencial de Eletrodo

Quando um metal entra em contato com um eletrólito, inicia-se imediatamente um carregamento de cargas. Os íons carregados positivamente tendem a ficar retidos na vizinhança da interface metal-solução e em seguida estabelece-se uma situação de equilíbrio, caracterizada pela formação de uma dupla camada, (WOLYNEC, 2003). A Figura 6 representa a forma mais aceita da dupla camada elétrica.

Figura 6 – Estrutura mais aceita da dupla camada elétrica.



Fonte: (CHANG et al., 2010).

A dupla camada elétrica é formada pela presença da camada de Helmholtz e pela camada difusa, conhecida como *camada de Gouy-Chapman*, onde os íons se espalham por uma distância de aproximadamente um micrão. O plano PEH, é saturado com íons metálicos e chamado de plano externo de Helmholtz, enquanto o plano PIH, que forma a região em que os íons não são solvatados, constitui o plano interno de Helmholtz (BARD & FAULKNER, 1980). Ao se examinar uma dupla camada elétrica, percebe-se que na interface metal-solução há uma distribuição de cargas elétricas, de tal forma que uma diferença de potencial é estabelecida (BARSOUKOV & MACDONALD, 2005).

2.4 Técnicas Eletroquímicas para Avaliação e Monitoração da Corrosão

Os métodos de monitoração para investigar um processo de corrosão são geralmente baseados em técnicas eletroquímicas. Essas técnicas são capazes de medir variação de corrente e potencial para assim estimar o verdadeiro mecanismo de corrosão, a taxa com que a mesma ocorre e a eficiência de inibição a corrosão, neste caso, quando existe a presença de um inibidor.

Sendo o mecanismo e os parâmetros que regem bem definidos, é viável considerar a monitoração das variáveis-chave, sejam elas: a temperatura, a concentração de cloreto, a presença de umidade, a concentração de oxigênio, etc. As possíveis técnicas que podem ser aplicadas na avaliação da corrosão dependerá do sistema, ou seja, quais substâncias existem no meio corrosivo.

O potencial eletroquímico está fundamentalmente relacionado à termodinâmica das reações de corrosão, enquanto que as correntes estão relacionadas com a cinética. As técnicas de monitoração eletroquímica incluem aquelas que se limitam a monitorar um sistema sem perturbação e outros que impõem a perturbação, medindo a resposta do sistema para determinar o estado do material metálico (GREGORY et al., 2005).

Apesar das inúmeras técnicas eletroquímicas existentes que avaliam o processo corrosivo, neste trabalho serão tratados: potencial de circuito aberto, curvas de polarização com extrapolação de Tafel e impedância eletroquímica.

2.4.1 Potencial de Circuito Aberto (PCA)

O teste potencial de circuito aberto (PCA) vs tempo determina o tempo necessário para o material entrar em equilíbrio com a solução. O potenciostato/galvanostato age como um voltímetro, apenas monitorando a flutuação do potencial ao longo do tempo. O potencial obtido após estabilização do sistema chama-se potencial de circuito aberto (PCA). Este ensaio também determina se o material apresenta tendência a passivação ou a facilitar o processo de corrosão. Compara-se o potencial de equilíbrio ($E_{Me/Me^{z+}}$) com o potencial de corrosão (E_{corr}). Se o potencial de equilíbrio do metal for maior que o potencial de corrosão, o metal está imune. E, se o potencial de equilíbrio do metal for menor que o potencial de corrosão, o metal será corroído. É necessário ressaltar que as considerações acima

são termodinâmicas, e assim, nada se pode afirmar sobre a velocidade com que o metal irá corroer, podendo ser tão baixa que em termos práticos pode ser considerada nula (BONATO, 2003).

2.4.2 Curvas de Polarização com Extrapolação de Tafel

A resistência a polarização (R_p) é a resistência elétrica devida à reação eletroquímica, também chamada de resistência faradaica ou de reação (WOLYNEC, 2003).

Uma melhor visualização da influência da polarização sobre a densidade de corrente é obtida através da representação gráfica em diagramas de potencial de eletrodo *versus* densidade de corrente, onde curvas de polarização são geradas (WOLYNEC, 2003).

As curvas de polarização têm como principal enfoque a determinação precisa da taxa de corrosão do material, a partir da medição da corrente de corrosão que é obtida pela extrapolação da reta de Tafel. Esta é uma técnica vantajosa para estudos da avaliação de inibidores, efeitos oxidantes e comparação entre ligas metálicas, pois as respostas são obtidas numa escala de tempo muito pequena.

A técnica de R_p está baseada na análise da parte linear de polarização ao redor do PCA, ou seja, da declividade $\Delta E/\Delta i$, Figura 7 (BARD & FAULKNER, 1980).

A corrente de corrosão está relacionada com a resistência de polarização por uma constante B (equação 17).

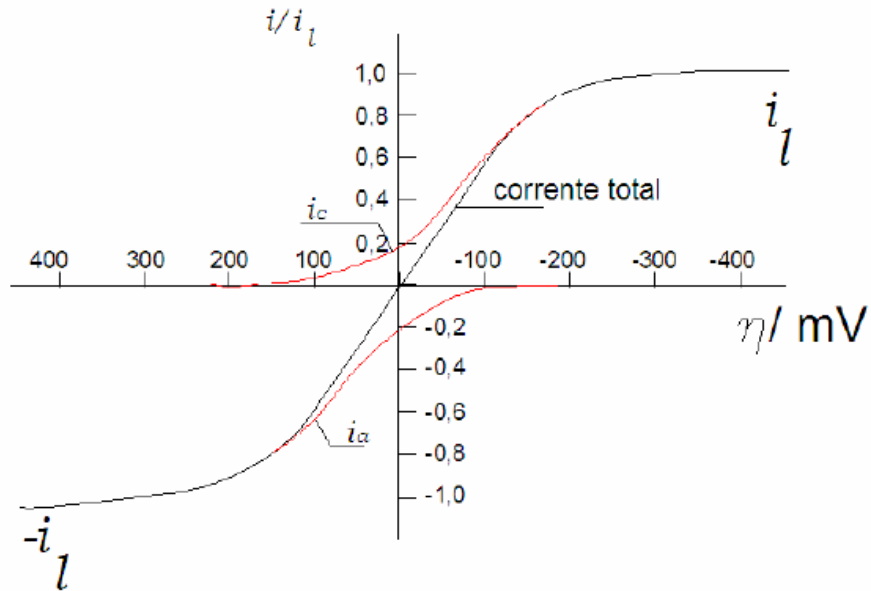
$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (17)$$

O valor de B, constante de proporcionalidade de Stern-Geary, é dependente das constantes de Tafel, anódicas e catódicas, obtidas das curvas de polarização (equação 18).

$$B = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \quad (18)$$

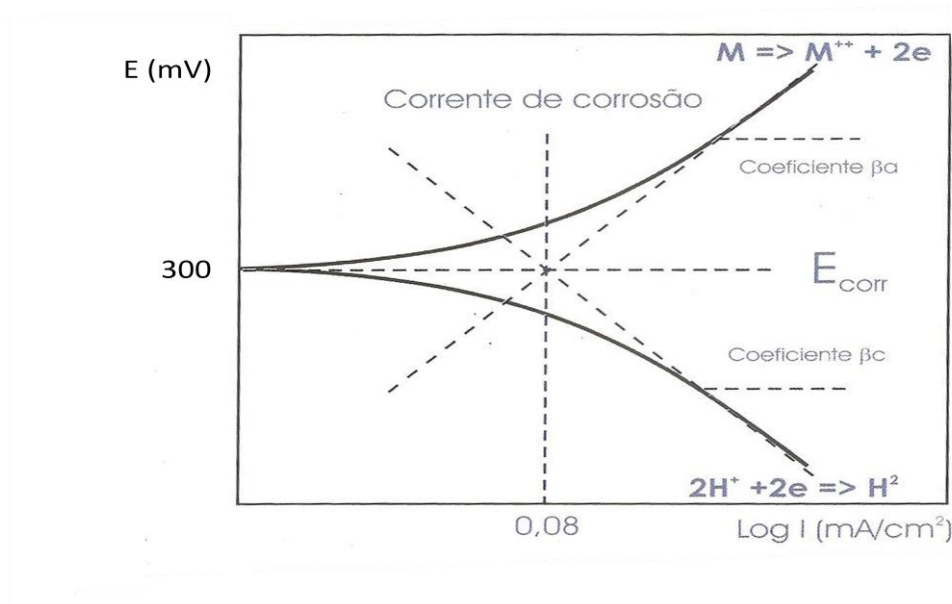
Aplicando-se a escala logarítmica aos valores de corrente, obtêm-se as curvas de polarização conforme apresentado na Figura 8.

Figura 7 – A resistência de polarização é a inclinação de polarização (I vs E) ao redor do potencial de corrosão.



Fonte: (BARD & FAULKNER, 1980, adaptado de UCHÔA, 2007).

Figura 8 – Curvas de polarização anódica e catódica em diagrama monologarítmico.



Fonte: (JAMBO & FOFANO, 2009).

A partir dos trechos retos da curva, podem ser obtidos os valores dos coeficientes de Tafel e que servirão para os cálculos anteriormente descritos.

O método de extrapolação da reta de Tafel tem sido utilizado com sucesso na determinação da taxa de corrosão do ferro comercialmente puro em diferentes meios. Entretanto, o seu emprego para medir taxa de corrosão de aços carbono tem sido limitado, pois não consegue obter trechos lineares bem definidos nas curvas de polarização (WOLYNEC, 2003). A existência desse trecho linear é de fundamental importância para utilização deste método, mas nem sempre ocorre, o que pode estar relacionado à adsorção específica, a polarização de concentração e a queda ôhmica (WOLYNEC, 2003).

Quanto maior a resistência a polarização, menor será a taxa de corrosão (UCHÔA, 2007).

Taxa de Corrosão

A taxa de corrosão pode ser determinada através de medidas de perda de massa, de alteração na espessura, por produtos de corrosão, entre outros (CORROSION HANDBOOK, 1948).

A determinação da taxa de corrosão em ensaios eletroquímicos se dá através da obtenção dos seguintes parâmetros: constantes de Tafel anódica (β_a) e catódica (β_c) e densidade de corrente (I_{corr}). Com o conhecimento do equivalente grama e da densidade do material a taxa de corrosão pode ser calculada através da equação 19, a qual foi criada a partir das leis de Faraday (WOLYNEC, 2003).

$$TC = \frac{3,27 * I_{corr} * E_{gg}}{D} \quad (19)$$

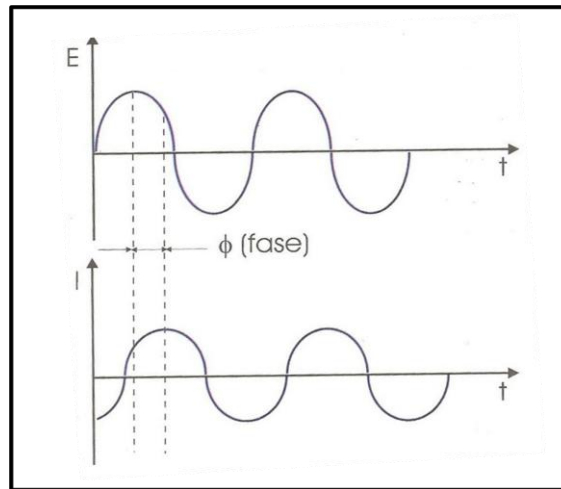
Onde TC corresponde a taxa de corrosão (mm/ano), 3,27 a constante de conversão ($\text{mm} \cdot \mu\text{A}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$), I_{corr} a densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), E_{gg} o equivalente grama (g) e D a densidade do material (g/cm^3). Sendo a densidade de corrente obtida através da equação 17.

2.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) constitui uma poderosa ferramenta para estudos de corrosão. Esta técnica permite analisar tanto os aspectos estruturais da interface eletrodo/solução como os aspectos cinéticos dos processos eletroquímicos.

A EIS envolve a aplicação de uma perturbação de potencial ou de corrente no sistema sob investigação. A perturbação do sistema é feita mediante a aplicação de um potencial contínuo (potencial central aplicado) sobre a qual é super imposta uma variação senoidal de potencial com pequena amplitude, Figura 9. Este método de aplicação do potencial possibilita que o sistema seja perturbado através da aplicação de uma ddp da ordem de mV, de forma a tornar possível a investigação de fenômenos eletroquímicos próximos ao estado de equilíbrio (DAMOS et al., 2004). Além disto, é possível perturbar o sistema usando diferentes valores de frequência, pois a onda de potencial é senoidal. Sendo a perturbação do sistema sob investigação de pequena amplitude é possível empregar a técnica para a análise de etapas de um mecanismo reacional (DAMOS et al., 2004).

Figura 9 – Variação senoidal de potencial e corrente.



Fonte: (JAMBO & FOFANO, 2009).

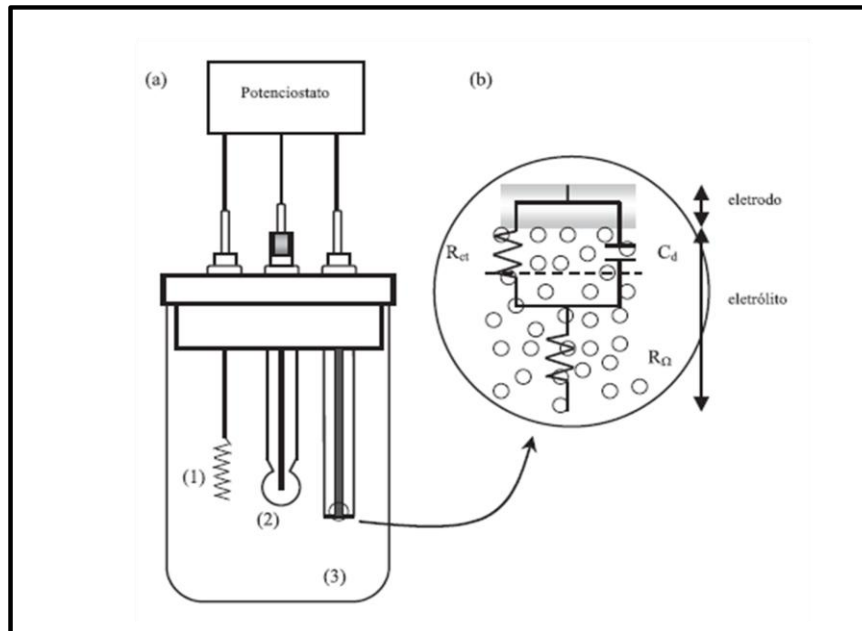
A partir das medidas da impedância ($|Z|$) e ângulo de fase (ϕ) é possível avaliar processos como transporte de carga (incluindo estimativa de velocidade de transferência), condutividade de filmes, capacitância redox e de dupla camada, coeficientes de difusão de portadores de carga, entre outros.

A obtenção de informações a partir dos dados de impedância eletroquímica pode ser conduzida mediante a utilização de diferentes modelos, tais como circuitos equivalentes e modelos matemáticos (CHANG et al., 2010). A aplicação de circuitos equivalentes tem como fundamento as similaridades entre o comportamento da célula eletroquímica (Figura 10) e um circuito elétrico de resistores, capacitores e indutores.

Embora a EIS seja uma ferramenta bastante empregada, alguns cuidados devem ser tomados quando se faz o uso de circuitos equivalentes para simular os dados experimentais de impedância, pois a função, extraída originalmente dos sistemas elétricos, é estritamente definida em um domínio de frequência que satisfaça as restrições da teoria da análise linear (WANG et al., 2004).

A principal dificuldade na análise dos espectros de impedância é o desenvolvimento de modelos que representem o comportamento da impedância de transferência de carga e do transporte de massa a partir do eletrodo em função da velocidade angular ω (CHANG & PARK, 2010).

Figura 10 – (a) célula eletroquímica de três eletrodos, (1) contra-eletrodo, (2) eletrodo de referência, (3) eletrodo de trabalho; (b) circuito elétrico equivalente correspondente a célula eletroquímica apresentada.



Fonte: (DAMOS et al., 2004).

Para uma pequena amplitude senoidal da corrente, a amplitude da sobre voltagem e as respectivas variações de concentração das espécies redox são pequenas. Desse modo é possível demonstrar que a impedância total do sistema eletródico possui três componentes (BARSOUKOV & MACDONALD, 2005):

$$Z_{TC} = \frac{d\eta}{di_{TC}} = \frac{kT}{e_0 i_0} + \frac{kT}{e_0} \left(\frac{1}{e_0 N_{OXI,0} \sqrt{2D_{OXI}\omega}} + \frac{1}{e_0 N_{RED,0} \sqrt{2D_{RED}\omega}} \right) (1 - j) \quad (20)$$

$$Z_{TC} = R_{TC} + Z_{DIF} \quad (21)$$

O primeiro termo na equação 20 representa a contribuição do processo de transferência de carga e possui caráter ôhmico. Os dois outros termos representam a contribuição do processo difusional (Z_{DIF}), o qual possui um componente imaginário (capacitivo) e um componente real (ôhmico) de mesma magnitude, sendo portanto caracterizado por um ângulo de fase $\theta = 45^\circ$ (GELLINGS, 1996).

Extrapolando-se $\omega \rightarrow \infty$ é possível determinar a densidade de corrente de troca a partir da expressão 22:

$$R_{TC} = \frac{kT}{e_0 i_0} \quad (22)$$

Onde k representa a constante de equilíbrio, T a temperatura, e_0 a resistividade do eletrólito e i_0 a densidade de corrente de troca.

Se a corrente capacitiva pudesse ser desprezada, a impedância seria determinada pela impedância de transferência de carga mais a resistência ôhmica do eletrólito R_Ω , e um gráfico dos componentes real e imaginário vs ω resultaria em uma reta para ambas as partes da impedância total. Assim, a extrapolação do componente real $\omega \rightarrow 0$ resultaria em $R_{TC} + R_\Omega$ (WOLYNEC, 2003; DAMOS et al., 2004; BARSOUKOV & MACDONALD, 2005).

A vantagem em se utilizar impedância eletroquímica está em identificar o mecanismo de corrosão e os efeitos eletroquímicos através dos diversos parâmetros obtidos. E ainda, a separação dos efeitos de resistência da solução e da resistência de polarização.

Enquanto que suas desvantagens estão voltadas para sua aplicabilidade em sistemas exclusivamente condutores. Além de um conhecimento aprofundado em eletroquímica e fenômenos de interface.

Representações Gráficas de Impedância

As representações gráficas dos dados de impedância fornece informações valiosas quanto ao mecanismo do sistema envolvido.

O diagrama de Nyquist está representado na Figura 11, onde é observado Z_i (componente de impedância imaginária) *versus* Z_r (componente de impedância real). Esses dados podem fornecer informações sobre possíveis naturezas dos elementos que constituem a impedância total do sistema. Na região de altas frequências é possível obter informações sobre a resistência da solução e na região de baixa frequência sobre os processos do eletrodo (resistência a transferência de carga) (MACDONALD, 1991).

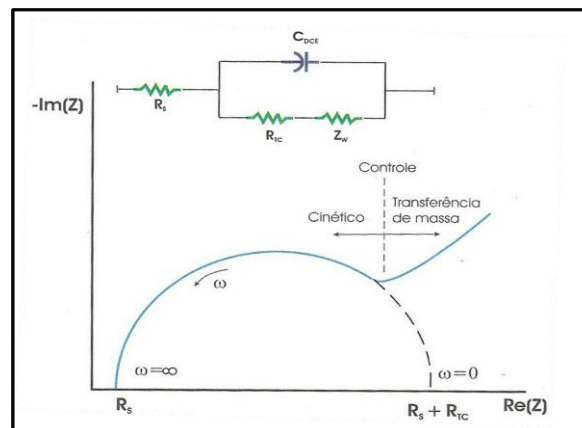
Uma outra representação gráfica dos dados de impedância é o diagrama de Bode, do qual é possível extrair informações distintas e complementares ao gráfico de Nyquist.

As curvas de Bode são representações de $\log |Z|$ (módulo da impedância) ou φ (ângulo de fase) vs $\log \omega$ (frequência angular). Conforme pode ser observado na Figura 12, as alterações no módulo da impedância indicam os efeitos da resistência à transferência de carga (R_{tc}) no sistema. Por outro lado, à medida que a frequência do sistema é aumentada observam-se alterações no ângulo de fase entre o potencial aplicado e a corrente resultante. Esta alteração no ângulo de fase possibilita a obtenção de informações sobre a componente capacitiva do sistema, uma vez que as componentes capacitivas introduzem um comportamento cosenoidal na corrente. Desta forma, os efeitos da transferência de carga, da dupla camada elétrica (C_{dl}), bem como os efeitos da solução sobre a migração de íons, podem ser obtidos mediante a avaliação de diagramas de Nyquist e curvas de Bode (CHANG et al., 2010).

Adicionalmente, nos sistemas que apresentam efeitos significativos da impedância à transferência de massa (Z_{tm}) a introdução de um elemento denominado “impedância Warburg” é feita com o propósito de simular as características do sistema experimental, tanto em processos que sofrem difusão linear, esférica ou sob convecção forçada.

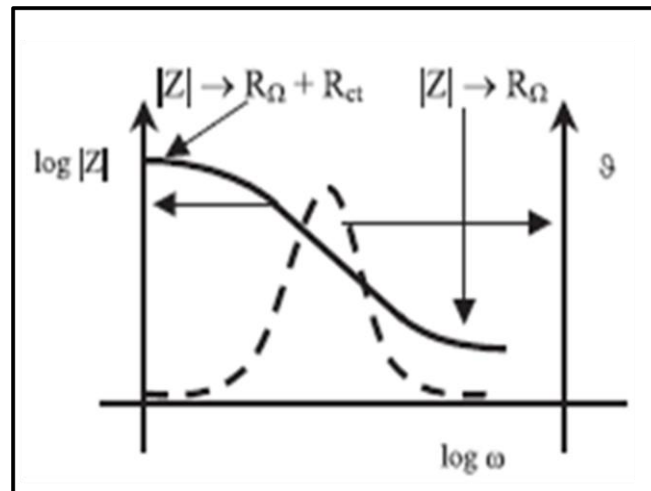
Deve-se lembrar que toda informação dos espectros de impedância estão relacionados a um circuito elétrico equivalente.

Figura 11 – Representação gráfica do diagrama de Nyquist.



Fonte: (JAMBO & FOFANO, 2009).

Figura 12 – Representação gráfica do diagrama de Bode.



Fonte: (DAMOS et al., 2004).

2.5 Inibidores de Corrosão

Há décadas que estudos estão sendo desenvolvidos com o objetivo de minimizar os danos causados pela corrosão. Dentre eles, destaca-se à proteção catódica, o uso de revestimentos a base de tintas e inibidores de corrosão.

Na publicação Corrosão & Proteção, feita pela ABRACO em 2009, estima-se que um quinto da produção mundial de aço é destinado a repor perdas causadas pela corrosão, e um levantamento aponta que o Brasil gasta US\$ 10 bilhões no combate a corrosão, volume considerado ainda insuficiente para sanar o efeito.

A maioria dos métodos de controle de corrosão consiste em intercalar uma camada protetora entre o metal e o meio corrosivo. No método de revestimento, destacam-se o uso de espécies químicas inibidoras, capazes de reduzir ou eliminar a corrosão. Os inibidores de corrosão são os mais utilizados, pois permitem o emprego de material metálico de construção mais barata, diminuindo o custo do equipamento. Assim, os tubos de aço com 9 % de Ni, usados nos poços de extração de óleo cru, são substituídos pelos de aços-carbono, que são mais baratos, quando são injetados inibidores no líquido (CUNHA, 2008).

Segundo Gentil (2007) os inibidores de corrosão são substâncias que adicionadas ao meio corrosivo objetivam evitar, prevenir ou impedir o desenvolvimento das reações de corrosão. São utilizados nos diversos segmentos da indústria, sendo uma de suas aplicações de maior destaque a minimização da corrosão interna de dutos na indústria de petróleo e petroquímica.

A ciência da inibição está associada ao conhecimento do sistema Metal/eletrólito/inibidor. Sendo assim é necessário avaliar individualmente cada um dos componentes envolvidos.

Durante a seleção dos inibidores, deve-se procurar aqueles que consigam rapidamente formar um filme na superfície do aço, pois assim o tempo de exposição do duto ao meio, em casos onde o filme seja removido, é minimizado e dessa forma a vida útil do mesmo aumentada (RAMALHO, 2008).

Os inibidores de corrosão podem ser classificados de acordo com seu comportamento em: anódicos, catódicos, mistos ou de adsorção, e de acordo com a composição: orgânico e inorgânico.

Os inibidores anódicos tem sua eficiência na polarização das regiões anódicas do metal, devido à formação de um filme aderente, contínuo, insolúvel e de alta resistividade elétrica sobre a superfície do metal, o que eleva o potencial do metal para valores mais nobres. São divididos em duas classes: os agentes oxidantes que promovem a passivação do metal na ausência de oxigênio, por exemplo, os cromatos, nitratos, molibdatos e sais férricos e os formadores de camada, que passivam o metal em presença de oxigênio, por exemplo, fosfatos, hidróxidos, benzoatos e silicatos (GENTIL, 2007; CARDOSO, 2008; UCHÔA, 2007). A utilização dos inibidores anódicos deve ser feita com cautela, pois sua concentração na solução não pode ser inferior a concentração crítica (concentração mínima para ocorrer à inibição), pois levaria a ocorrência de uma forma de corrosão, denominada de corrosão por pite.

Entre os inibidores anódicos mais conhecidos temos: cromatos, nitritos, molibdatos, fosfatos carboxílicos, fosfatos carboxílicos e ortofosfatos e silicatos. Os primeiros não estão sendo mais utilizados, uma vez que apresentam alto grau de toxicidade e os padrões públicos de qualidade de água fazem restrições ao limite de descarte destes íons em rios, lagos e etc. O nitrito é um inibidor específico para sistemas fechados. Em geral, este é utilizado apenas em água alcalina. O molibdato é considerado um agente oxidante fraco e possui custo elevado apesar de não ser poluente. Os ortofosfatos são empregados nos sistemas de água de resfriamento e apresentam uma inibição efetiva e custos baixos, podendo ocorrer precipitação de fosfatos de cálcio nas áreas anódicas, tendo que por isso adicionar dispersantes no sistema (JAMBO & FOFANO, 2009).

Os inibidores catódicos agem retardando as reações catódicas, ou seja, polarizam as regiões catódicas do metal, reduzindo o fluxo de elétrons nestas regiões e deslocam o potencial para regiões mais negativas. Seus íons metálicos podem reagir com hidroxilas, formando compostos insolúveis que envolvem a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a reação catódica (UCHÔA, 2007). Estes inibidores atuam em baixas concentrações, o que os torna inibidores mais seguros (GENTIL, 2007).

Através da proteção catódica, milhares de quilômetros de tubulações enterradas para o transporte de água, petróleo, gás e produtos químicos, bem como grandes estruturas portuárias e plataformas marítimas, operam com segurança, protegidas da corrosão (MAINER et al., 2004; ROSSI, 2007).

Podem-se destacar como principais inibidores catódicos: íons zinco, polifosfatos, fosfonatos e azóis.

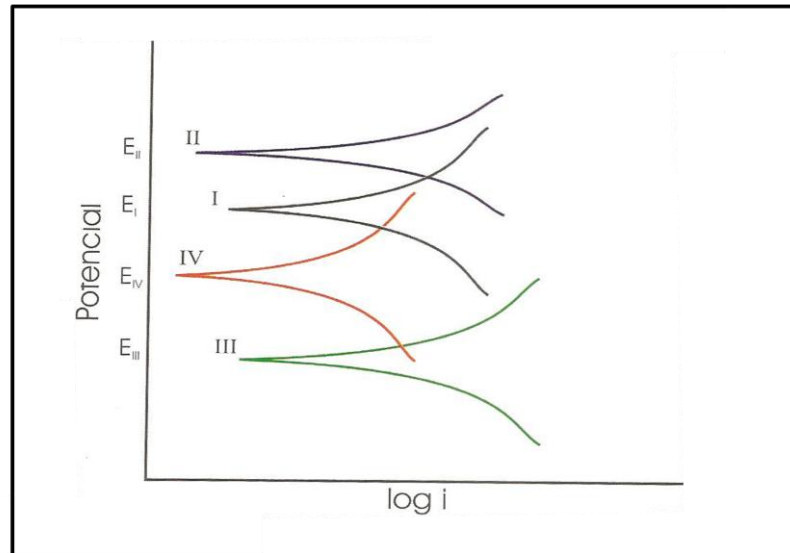
Os inibidores mistos são formados por misturas de inibidores anódicos e catódicos, acarretando um efeito sinérgico com a formação de filme protetor sobre o metal e de maneira passiva reduzindo a permeabilidade, e conseqüentemente, a penetração de íons cloreto nas partes anódicas.

Como exemplo do efeito dos inibidores a Figura 13 é mostrada. Na curva I tem-se a polarização do metal, por exemplo o aço-carbono, cujo potencial de corrosão é E_I . Ao se adicionar um inibidor anódico, o potencial tende a assumir valores maiores, E_{II} . Por outro lado, se adicionar um inibidor catódico, o potencial assumirá valores catódicos, E_{III} . Se, for utilizada a mistura de tais inibidores, verifica-se que o potencial assume um valor intermediário, E_{IV} (JAMBO & FOFANO, 2009).

Os inibidores de adsorção (GENTIL, 2007; WEST, 1965) são assim classificados porque ocorre a formação de um filme protetor sobre as regiões catódicas e anódicas da superfície metálica devido ao processo de adsorção entre o inibidor e o metal (CARDOSO, 2005).

Por tratar-se de um processo de adsorção, fatores como a concentração do inibidor, a temperatura, a velocidade e composição do fluido do sistema, a natureza da superfície metálica e o tempo de contato entre o inibidor e o metal, são fatores que determinam a eficiência do inibidor, que está diretamente ligada a sua capacidade de formar e manter um filme estável sobre a superfície metálica.

Figura 13 – Efeito da adição dos inibidores sobre o potencial. I – polarização sem inibidor, II – polarização com inibidor anódico, III – polarização com inibidor catódico e IV – polarização com inibidor misto.



Fonte: (JAMBO & FOFANO, 2009).

Os inibidores de adsorção são compostos orgânicos possuidores de insaturações e/ou grupamentos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre, cuja estrutura geralmente possui partes hidrofóbicas e hidrofílicas ionizáveis. Devem ser solúveis ou facilmente dispersáveis no meio que envolve o metal. Como exemplo tem-se, as aminas, aldeídos, compostos heterociclos nitrogenados, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos (WANG et al., 2004).

A seleção de um inibidor de corrosão é realizada a partir da avaliação de vários fatores, tais como custo de sua aplicação, causa da corrosão, mecanismo de ação, condições adequadas de adição e controle, entre outros.

Além desses fatores é preciso ter conhecimento da eficiência desse inibidor em um determinado meio corrosivo. Para isto são realizados ensaios laboratoriais. Um destes ensaios utiliza princípios eletroquímicos para avaliação da taxa de corrosão.

Matematicamente, a eficiência de um inibidor pode ser determinada pela expressão 23 (GENTIL, 2007; WANG et al., 2004).

$$\varepsilon_f = \frac{T_s - T_c}{T_s} * 100 \quad (23)$$

Onde, ε_f é a eficiência do inibidor (%), T_s é a taxa de corrosão sem inibidor (mm/ano) e T_c é a taxa de corrosão com inibidor (mm/ano).

2.5.1 Tensoativos

Os tensoativos são moléculas anfifílicas, isto é, apresentam uma parte apolar e outra polar (RINALDI et al., 2007; ROSSI et al., 2006). A presença dessas duas regiões distintas em uma mesma molécula possibilita a adsorção nas interfaces ar-água, óleo-água e sólido-água. A parte hidrofílica é constituída por grupos polares de caráter iônico ou não-iônico ligados a uma ou mais cadeias hidrofóbicas, onde o número de carbono varia entre 8 e 18 átomos (RAMALHO, 2008).

Os tensoativos têm um amplo campo de aplicação, como exemplo: inibidores de corrosão na indústria petrolífera, na construção civil bem como o uso nas áreas biológica, farmacológica (nanoformulações do tipo microemulsão), cosmética e têxtil (ROSSI, 2006), entre outras.

Muitos tensoativos e seus derivados vêm sendo usados na inibição da corrosão do ferro e aço em meio ácido, onde em todos os casos, independente do meio corrosivo, a eficiência aumenta com a concentração dos tensoativos no meio, atingindo um máximo sempre próximo à concentração micelar crítica (CMC) (LUO et al., 1998; ELALCHOURI et al., 2001). Os tensoativos são, geralmente, adicionados diretamente ao meio ou em forma de emulsão, mas não vem sendo explorado em forma de microemulsão (WANDERLEY NETO, 2004).

Devido as suas estruturas e propriedades, substâncias tensoativas em presença de água e óleo adsorvem nas interfaces orientando-se de maneira que o grupo polar fique voltado para a fase aquosa e os grupos apolares para a fase oleosa, formando um filme molecular ordenado nas interfaces o que reduz as tensões interfacial e superficial. A estabilidade desse filme depende da natureza química dos grupos lipofílico e hidrofílico do tensoativo (ROSSI, 2006).

O tensoativo óleo de coco saponificado (OCS) vem se destacando nos mais variados tipos de aplicações. Ele foi estudado como removedor de compostos orgânicos presente na água produzida de petróleo, utilizando a técnica de flotação

(LIMA et al., 2003). Foi aplicado também como descontaminante do solo para remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) através do método de extração (BRAGATO et al., 2002) e, ainda, como inibidor de corrosão. Rossi (2007) estudou o OCS livre e microemulsionado em meio salino saturado com CO₂, onde obteve eficiência de 74% para o primeiro sistema e 94% para o segundo sistema. Araújo (2010) variou a temperatura e avaliou o poder anticorrosivo do OCS em meio salino na presença de oxigênio, onde observou que a eficiência de inibição a corrosão decresce com o aumento da temperatura.

Classificação dos Tensoativos

Os tensoativos são classificados de acordo com a estrutura química de sua subunidade hidrofílica, podendo ser iônicos (catiônico ou aniônico), não-iônico ou zwitteriônicos.

Os tensoativos iônicos apresentam cargas elétricas na parte hidrofílica, ao se dissociarem em água, formando íons carregados negativamente (tensoativos aniônicos) ou positivamente (tensoativos catiônicos), (MOURA, 2009). Os tensoativos aniônicos mais conhecidos são os alquil alcanoatos (ou sabões) que são derivados de gorduras animais, ou óleos vegetais, por reações de saponificação, sendo até o momento os mais estudados e compreendidos com relação à sua estrutura e função.

Na classe dos tensoativos catiônicos, destacam-se sais de amônio quaternários (solúveis tanto em meio ácido como em meio alcalino, proporcionando aumento de viscosidade e ação bactericida) 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) (CUNHA, 2008).

Os tensoativos não iônicos diferenciam-se dos demais tensoativos porque não se dissociam em água. Sua solubilidade em meio aquoso se deve a presença de grupamentos funcionais hidrofílicos. Apresentam vantagem sobre os tensoativos iônicos devido a sua pouca variação de pH e por serem compatíveis com um maior número de outros tensoativos. Como exemplos pode-se destacar o nonilfenol etoxilado, álcoois graxos etoxilados e o propilenoglicoletoxilado (RAMALHO, 2008).

Os tensoativos zwitteriônicos, em condições normais, contêm tanto carga aniônica quanto catiônica e são citados como tensoativos anfóteros. No entanto,

este termo não pode ser utilizado como sinônimo de zwitteriônico, já que um tensoativo anfótero é aquele que, dependendo do pH, pode ser aniônico (pH entre 9 e 10) ou catiônico (pH de 4 a 9), ou zwitteriônico. Portanto, pode-se dizer que são compostos cujas moléculas contêm ambos os tipos de grupos: o ácido e o básico (ROSSI, 2006).

Apresentam-se como espécies zwitteriônicas, mostrando um mínimo de solubilidade, detergência e poder molhante, as betaínas e aminoácidos.

2.5.2 Sistemas Microemulsionados

Segundo LIMA, 2003; BRAGATO et al., 2002; FORMARIZ et al., 2005, as microemulsões são sistemas de água, óleo e moléculas anfifílicas que formam uma única solução líquida termodinamicamente estável e opticamente isotrópica. As características químicas de moléculas tensoativas podem ser favoráveis à formação de microemulsões, promovendo a íntima dispersão entre uma fase orgânica e uma fase aquosa imiscível.

As microemulsões assim formadas são sistemas: monofásicos dispersos, macroscopicamente e termodinamicamente estáveis e opticamente transparentes. Algumas vezes, dependendo do sistema, cotensoativos podem ser adicionados para facilitar a estabilização de uma microemulsão. Alcoóis e aminas de cadeia curta são exemplos comuns. Eles exercem funções tais como: reduzir as tensões superficiais a níveis muito baixos, promover interações variadas na camada interfacial e melhorar a fluidez do filme interfacial (ROSSI et al., 2007).

Entretanto, a possibilidade de formar microemulsão depende do balanço entre as propriedades hidrofílicas e lipofílicas do tensoativo, determinada não somente pela sua estrutura química, mas também por outros fatores como temperatura, força iônica e a presença de cotensoativo.

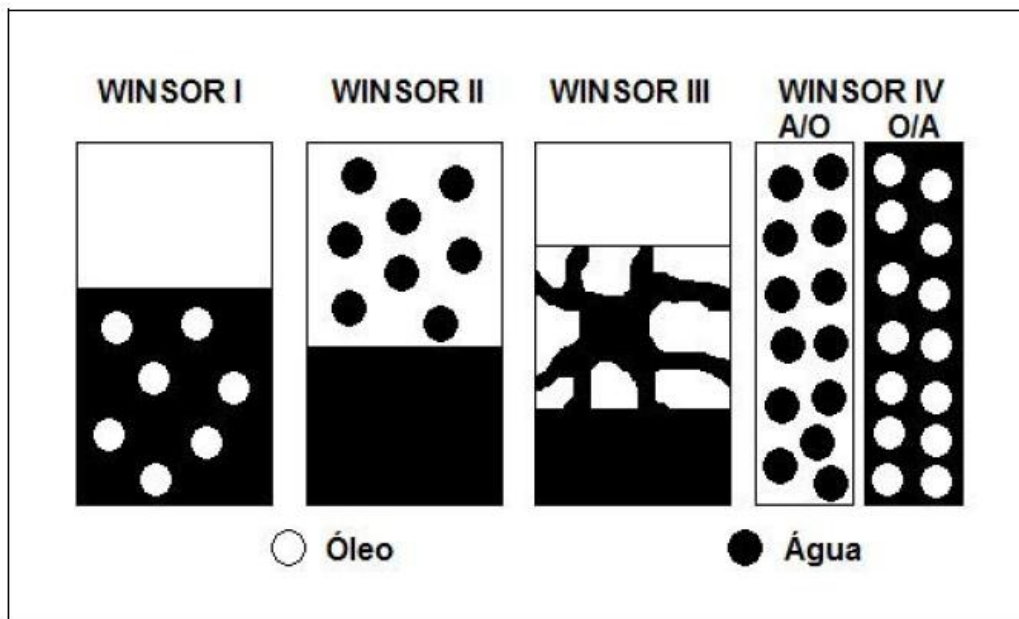
A mistura de tensoativos com balanço hidrófilo-lipófilo adequado proporciona a condição máxima de solubilização do óleo e da água (MOURA, 2009). Assim, a formação da microemulsão geralmente envolve a combinação de três a cinco componentes, tais como tensoativo, água, óleo e, quando necessário, o cotensoativo, sendo que a orientação para sistemas óleo-água (O/A) ou água-óleo (A/O) é dependente das propriedades físico-químicas do tensoativo e do óleo, da relação entre as proporções tensoativo/cotensoativo e entre as proporções

água/óleo (ROSSI et al., 2007). A principal característica desses sistemas é formar uma emulsão muito fina por homogeneização suave com fase aquosa, cujas dimensões das gotículas da fase interna são da ordem de nanômetros.

Um sistema de classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa foi proposto Winsor em 1948. Foram estabelecidos quatro tipos de sistemas: 1) *Winsor I*- É representado pelo equilíbrio entre a fase microemulsionada com a fase oleosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da microemulsão, a fase oleosa posiciona-se acima; 2) *Winsor II*- Representa o equilíbrio entre a fase microemulsionada e a fase aquosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da fase aquosa, a microemulsão posiciona-se na parte superior à fase aquosa; 3) *Winsor III*- Existem três fases em equilíbrio, óleo, microemulsão e água, em que o óleo é a fase superior, a microemulsão a fase intermediária e a água, a fase inferior; 4) *Winsor IV*- É um sistema em que apenas existe a fase microemulsão, isto é, um sistema visualmente monofásico (FORMARIZ et al., 2005; PAUL e MOULIK, 2001; ROSSI et al., 2007). A Figura 14 mostra detalhes dos sistemas de Winsor.

As fases de Winsor IV não contêm nenhuma camada aquosa ou orgânica livres, toda a água e hidrocarboneto estão mutuamente solubilizados devido à ação dos agentes ativos de superfícies adicionados. Dependendo das proporções relativas e da natureza química de seus componentes, as fases de Winsor IV podem ser do tipo água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A) (PEYRELASSE, 1982).

Figura 14 – Representação da classificação de Winsor.



Fonte: (CUNHA, 2008).

Do ponto de vista microestrutural, as microemulsões podem ser do tipo água em óleo (A/O), óleo em água (O/A) ou estruturas bicontínuas. Nas microemulsões do tipo A/O, o componente hidrofílico é disperso na forma de gotículas coloidais no componente lipofílico. Já nas microemulsões do tipo O/A, o componente lipofílico é disperso na forma de gotículas coloidais no componente hidrofílico e ambas podem ser invertidas de A/O para O/A ou vice-versa ao variar as condições de composição (CUNHA, 2008).

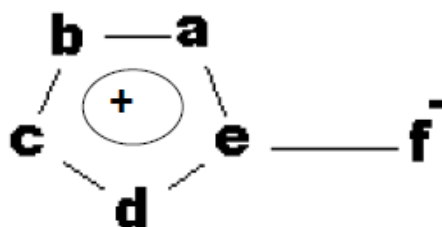
2.5.3 Compostos Meso-iônicos

Os compostos meso-iônicos são do tipo heterociclo que tiveram origem entre 1895 e 1905, quando as primeiras substâncias foram sintetizadas (CHEUNG et al., 1993,1992; MACIEL et al., 1992). No entanto o termo meso-iônico só foi criado em 1949, sendo definido como um composto de 5 ou 6 membros, o qual não pode ser representado satisfatoriamente por uma estrutura covalente ou polar, e que possui um sexteto de elétrons π em associação com os átomos que compõem o anel (JALES FILHA, 2006 apud OLLIS & RAMSDEN, 1976).

O anel suporta uma carga parcial positiva contrabalanceada por uma carga negativa localizada em um átomo ou grupo de átomos ligado covalentemente a esse anel (CHEUNG et al., 1992).

Estes compostos podem ser representados genericamente pela estrutura demonstrada na Figura 15, onde os átomos constituintes do anel, indicados pelas letras a-f, podem ser: carbono, nitrogênio, oxigênio e enxofre, com seus respectivos substituintes específicos para cada tipo de composto (SÁNCHEZ, 2009).

Figura 15 – Representação genérica da estrutura de um composto mesoiônico.



Fonte: (SÁNCHEZ, 2009).

Os compostos mesoiônicos são divididos em dois grupos: Tipo A e Tipo B. Os compostos pertencentes ao primeiro grupo participam de reações de cicloadição e cicloversão e os do segundo grupo sofrem abertura de anel para formar tautômeros acíclicos (JALES FILHA, 2006 apud OLLIS & RAMSDEN, 1976). O que diferencia os compostos do mesmo grupo são os heteroátomos presentes no anel de 5 membros. Por exemplo, o mesoiônico da série triazólio possui três átomos de nitrogênio em seu anel de 5 membros, enquanto que o da série tiadiazólio possui um átomo de enxofre e dois átomos de nitrogênio em seu anel de 5 membros. A Tabela 1 representa alguns exemplos de compostos mesoiônicos existentes na literatura (JALES FILHA, 2006). A posição dos heteroátomos é identificada pelas letras de a-f conforme apresentado na Figura 15.

Tabela 1 – Exemplos de compostos mesoiônicos.

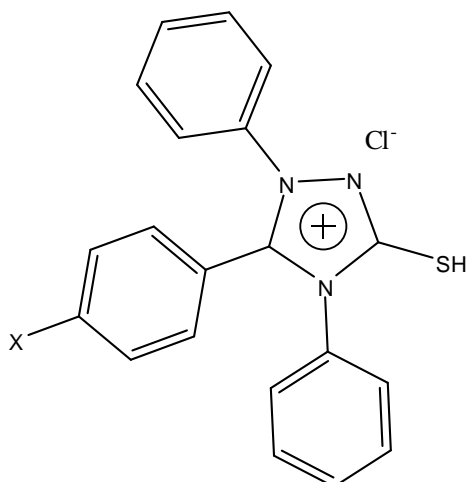
Posição dos átomos	a	b	c	d	e	f
Tipo A						
Oxazólio	O	C	N	C	C	O
Diazólio	N	C	N	C	C	O
Tiazólio	S	C	N	C	C	S
Triazólio	N	N	C	N	C	S
Tiadiazólio	S	C	N	N	C	O
Tetrazólio	N	N	N	N	C	C
Tipo B						
Dioxólio	C	O	O	C	C	O
Oxazólio	C	O	N	C	C	N
Diazólio	C	N	N	C	C	O
Tioazólio	C	S	N	C	C	N
Ditiólio	C	S	S	C	C	O
Tetrazólio	N	N	N	N	C	O

Fonte: (JALES FILHA, 2006).

A síntese de compostos mesoiônicos tem mostrado grande interesse, especialmente pela sua diversificada atividade biológica (SANTOS et al., 2000). As substâncias antioxidantes atuam na inibição dos radicais livres resultantes do metabolismo celular, contribuindo para a prevenção de doenças associadas ao envelhecimento. Essa propriedade está envolvida, também, com a inibição da oxidação de materiais metálicos (SANTOS et al., 2000).

A reação entre difeniltiossemicarbazidas e cloreto de ácido aromático resulta em compostos mesoiônicos do tipo triazólio (MACIEL et al., 1998). A estrutura química desses compostos está apresentada na Figura 16, onde X = H, OCH₃ e NO₂, os quais serão tratados neste trabalho como MI-1, MI-2 e MI-3, respectivamente.

Figura 16 – Representação da estrutura química do mesoiônico 1,3,4-triazólio-2-tiol, onde $x = \text{H}, \text{OCH}_3$ e NO_2 .



Fonte: (MACIEL et al., 1998).

Segundo a literatura, o uso de substâncias orgânicas como inibidores de corrosão apresentam excelentes resultados, principalmente quando existem heteroátomos e elétrons π em sua estrutura (WANG et al., 2004).

Compostos como aminas, álcoois acetilênicos e compostos heterocíclicos adsorvem muito bem na superfície do metal, sendo este o passo inicial para um bom processo de inibição (ZHANG et al., 2011).

A adsorção do inibidor está relacionada com a presença de heteroátomos como nitrogênio, fósforo, oxigênio e enxofre, bem como uma tripla ligação ou um anel aromático em sua estrutura molecular. É bem conhecido que os compostos heterociclos contendo átomos de nitrogênio são bons inibidores de corrosão para muitos metais e ligas em diferentes meios agressivos (ELKADI et al., 2000).

Os compostos contendo nitrogênio e enxofre pode proporcionar uma maior inibição que os compostos contendo apenas nitrogênio ou enxofre (SCHMITT, 1984). Nos últimos anos, derivados de triazólio contendo N e S têm despertado enorme interesse devido ao seu excelente desempenho como inibidor de corrosão. Não apenas porque os compostos de triazol apresentam valores elevados de eficiência, mas também porque podem minimizar a permeação de hidrogênio por uma longa extensão, (ABDALLAH et al., 2006).

Em contraste com os inibidores comerciais, que são altamente tóxicos, muitas derivados de triazol contendo N e S, são inibidores de corrosão ecologicamente corretos, (ABDALLAH et al., 2006).

A presença de heteroátomos, ligações π e anéis aromáticos na estrutura química de mesoiônicos heterociclos da série triazólio motivou a investigação desses compostos como inibidores de corrosão. Rossi (2007) provou que o composto mesoiônico 1 solubilizado em microemulsão de óleo de coco saponificado em meio salino apresenta eficiência máxima de 94%. Já Cunha (2008) ao otimizar o sistema atingiu eficiência máxima de 97%. Estes resultados são satisfatórios para um inibidor de corrosão, pois produtos comercialmente utilizados apresentam inibição à corrosão acima de 70%. Abdallah et al. (2006) mostra que derivados de aminopiridina apresentam eficiência máxima de 75%. Távora (2007) ao avaliar o comportamento de inibidores comerciais, sendo um deles o CORRTREAT 703[®], observa eficiência máxima de 91%.

Diante destes resultados o interesse por investigar o potencial anticorrosivo de compostos mesoiônicos heterociclos vem crescendo fortemente. E por não existir dados na literatura sobre a atuação de compostos mesoiônicos solubilizados em sistemas microemulsionados como inibidores de corrosão é que o interesse do grupo de Eletroquímica da UFAL e de Tecnologia em Tensaoativos da UFRN vem trabalhando com bastante vigor, para assim conseguir desenvolver sistemas com excelentes resultados para uma futura aplicação industrial.

Uma revisão da literatura mostra que os compostos mesoiônicos apesar das características favoráveis, pouco são explorados como inibidores de corrosão. E ainda não existem dados referentes aos compostos mesoiônicos da série do triazólio, utilizado nesse trabalho, como inibidor de corrosão. Um estudo semelhante foi realizado por Wang et al. (2004), onde avalia compostos derivados de mercapto-triazólio como inibidores de corrosão do aço carbono em meio corrosivo HCl 1M. Neste estudo foi avaliada a contribuição do volume do grupo substituinte na eficiência de inibição a corrosão, utilizando a técnica não eletroquímica (perda de massa) e as técnicas eletroquímicas (Tafel e Impedância). O valor de eficiência obtido por perda de massa foi de 98,89% para o composto com o grupo substituinte mais volumoso, os demais compostos apresentaram eficiências menores, mas superiores a 90%. Segundo o autor as curvas de Tafel mostram que a mudança no grupo substituinte não afeta o mecanismo de inibição dos derivados de

mercapto-triazólio, pois as constantes de Tafel não apresentam variações significativas. O resultado de eficiência por Tafel foi de 97,48% para o mesmo composto citado acima. Pela técnica de impedância o autor observou que o aumento da concentração dos compostos e o aumento da cadeia do grupo substituinte aumentam a resistência de transferência de carga, assim como a eficiência de inibição a corrosão, sendo igual a 96,49% para o composto mais volumoso. Nesse estudo as técnicas eletroquímicas e não eletroquímicas são condizentes entre si, uma vez que os dados de eficiência são próximos.

Bentiss et al. (2007) estudou o comportamento do grupo substituinte de derivados de 4H-1,2,4 triazólio em meio ácido (HCl 1M) como inibidores de corrosão através de perda de massa, polarização com variação de temperatura e impedância. Seus resultados mostram que a presença do átomo de enxofre no grupo substituinte potencializa a inibição. Por Tafel ele mostrou que o incremento da concentração minimiza a taxa de corrosão e que o mecanismo de atuação do composto é de adsorção por processo de quimissorção. Em potenciais superiores a -300 mV o filme formado na superfície do eletrodo tende a desorver reduzindo assim a eficiência de inibição da corrosão. Os compostos que não contém enxofre tendem a reduzir sua eficiência com o aumento da temperatura, já o composto com a presença S eleva sua eficiência, isso foi comprovado pela técnica de extrapolação da curva de tafel. A resistência de transferência de carga, calculada a partir das curvas de impedância, aumenta com o aumento da concentração e com a presença do heteroátomo. Os valores de eficiência por tafel e impedância a 30°C para o composto com S são 96,8% e 99,6%, respectivamente. E por tafel com temperatura a 60 °C é de 97,7%. Todos os outros compostos apresentaram eficiências superiores a 80%.

Em 2008 Lebrini juntamente com Bentiss e outros autores, realizaram um estudo semelhante utilizando o 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles em meio a ácido perclórico, onde variaram a posição dos átomos de nitrogênio no anel do grupo substituinte e assim avaliaram a eficiência de inibição a corrosão através das mesmas técnicas utilizadas em estudos anteriores. Neste trabalho foi comprovado que a eficiência de inibição a corrosão aumenta na ordem de posição dos nitrogênios, onde *meta* > *para* > *orto* e as eficiências são de 95%, 92% e 65%, respectivamente.

Já em 2009 Bentiss et al., publicaram o efeito da inserção de um anel tiodiazólio em um macrocíclico de poliéster como inibidor de corrosão em solução de

H₂SO₄ 0,5M. Da mesma forma que estudos anteriores a eficiência de inibição a corrosão aumenta com o incremento da concentração, sendo que neste caso essa eficiência é conferida aos átomos de oxigênio presente no anel de poliéter que contribuem para o processo de quimissorção. As interpretações de Tafel e impedância seguem os mesmos raciocínios que os estudos anteriores. Para esse composto o valor máximo de resistência de transferência de carga foi de 1015 Ωcm², para a macromolécula contendo 6 átomos de oxigênio.

Heakal et al. (2011) avaliou o desempenho de três novos derivados de tiadiazol para proteger o aço carbono 1018 em solução salina a 0,5M NaCl naturalmente aerada contra corrosão. As técnicas adotadas foram o PCA, polarização, impedância e microscópio eletrônico de varredura. Neste estudo foi verificado que o potencial é deslocado para regiões mais positivas a medida que a concentração é incrementada, sendo estes inibidores anódicos. A ordem de eficiência cresce com o aumento do número de oxigênio presente no grupo substituinte. Parâmetros de impedância indicam a formação de uma película protetora na superfície metálica através do mecanismo de adsorção. Sendo estes formados espontaneamente por processos de fisissorção e quimissorção. Todos os inibidores estudados seguem o modelo de Langmuir para adsorção. As eficiências máximas obtidas para esses compostos foram: 58%, 77% e 79%, seguindo a ordem do maior número de oxigênio.

Moura et al. (2009) avalia o poder anticorrosivo de surfactantes, sintetizados a partir do ácido ricinoleico derivado do óleo de castanha, em sua forma livre e microemulsionada. A taxa de corrosão é avaliada por resistência de polarização linear. Os resultados revelam eficiência de 95% para o surfactante livre e 89% para o sistema microemulsionado. O autor relata que mesmo a microemulsão apresentando valores de eficiência abaixo do surfactante livre é vantajoso utilizá-la devido à facilidade de solubilização de outras substâncias nesse sistema, podendo assim o poder de inibição da microemulsão ser potencializada.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivos Gerais

- ✓ Avaliar o comportamento dos Compostos Mesoiónicos Heterociclos quanto a inibição a corrosão do aço carbono 1020 em solução salina contendo cloreto.

3.2 Objetivos Específicos

- ✓ Realizar o estudo comparativo quanto a eficiência de inibição a corrosão entre os três mesoiônicos heterociclos;
- ✓ Avaliar o sinergismo do mesoiônicos heterociclo com a microemulsão do óleo de coco saponificado.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos de análise empregados no estudo da eficiência a inibição da corrosão dos mesoiônicos solubilizados em sistema microemulsionado do óleo de coco saponificado.

4.1 Reagentes

- Acetona P.A. – Dinâmica;
- Água deionizada, padrão Mili-Q;
- Álcool Isopropílico – Vetec;
- Cloreto de Sódio P.A – Dinâmica;
- Microemulsão do óleo de coco saponificado (OCS-ME) [cedido pelo Laboratório de Tecnologia em Tensoativos da UFRN];
- Mesoiônicos 1, 2 e 3 solubilizados individualmente no sistema microemulsionado do óleo de coco saponificado (OCS-ME) [cedido pelo Laboratório de Tecnologia em Tensoativos da UFRN].

4.2 Materiais

- Becker;
- Balão com 50 e 1000 mL;
- Barras magnéticas;
- Bastão de vidro;
- Corpo de prova em aço carbono 1020 (cedido pelo Laboratório NEPEG da UFRN);
- Lupa;
- Pipetas volumétricas com 5 mL;
- Micropipeta;
- Tubos de Ensaio;
- Pêra;

4.3 Equipamentos

- Agitador Magnético;
- Balança analítica com precisão de 0,0001 g
- Banho ultra-sônico;
- Potenciostato/Galvanostato Autolab PGSTAT 30;

4.4 Preparação dos Eletrodos

Para obtenção dos resultados foram confeccionados três tipos de eletrodos: um contra-eletrodo, um de referência e um de trabalho.

O contra-eletrodo foi confeccionado com um fio de platina em forma de espiral fixado a tampa da cela eletroquímica através de cola quente de silicone.

O eletrodo de referência foi confeccionado com fio de prata em forma de espiral e fixado a tampa da cela eletroquímica através de cola quente de silicone. O principal eletrólito presente na solução de ataque são íons cloreto, por essa razão não é necessário imergir o fio de prata em uma solução saturada de cloreto de prata.

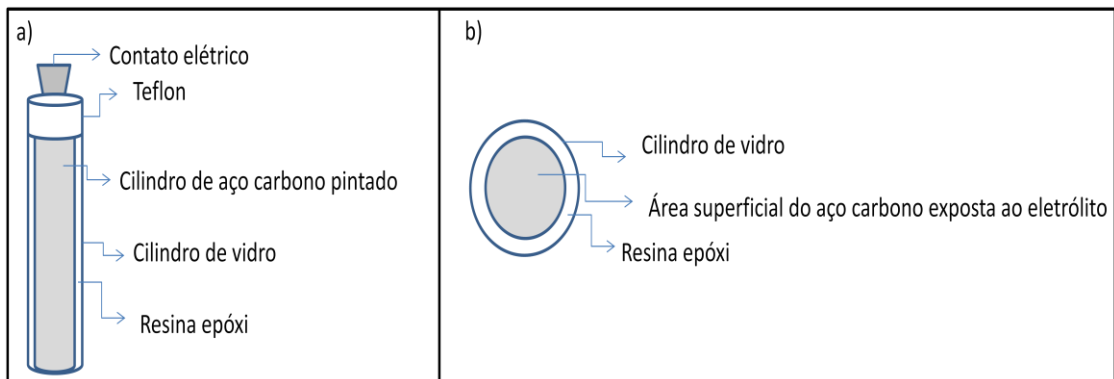
O eletrodo de trabalho (Figura 17) foi confeccionado com aço carbono 1020, onde sua escolha foi dada por apresentar características próximas do material com o qual os dutos são construídos. A composição do aço carbono 1020 encontra-se apresentado na Tabela 1. Para o isolamento da superfície o eletrodo foi pintado com tinta impermeável para automóveis em toda sua extensão. Em seguida, o mesmo foi introduzido em um tubo de vidro e fixado com cola epóxi Araldite® para não ocorrer infiltração pela borda do eletrodo. A área exposta (0,302 cm²) foi polida com lixa d'água 100, 600 e 1200 mesh, consecutivamente.

Tabela 2 – Análise Química do aço carbono 1020.

% C	% Cu	% Cr	% S	% P	% Mn	% Mo	% Ni	% Si
0,18	-	-	0,05	0,04	0,85	-	-	-

Fonte: (CUNHA, 2008).

Figura 17 – Eletrodo de trabalho. a) Esquema de isolamento do eletrodo de trabalho.
b) Área superficial exposta ao eletrólito de 0,302 cm².

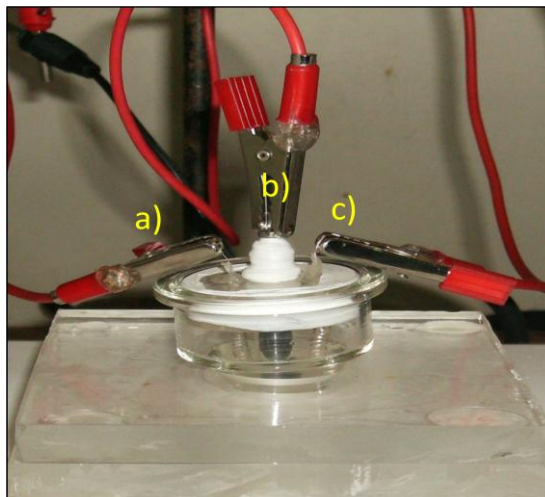


Fonte: (Autora, 2011).

4.5 Descrição da Cella Eletroquímica

A Figura 18 representa a cela eletroquímica sem separador interno confeccionada em vidro pirex, com tampa em acrílico adaptada para três eletrodos (de trabalho, de referência e o contra-eletrodo). O volume máximo para a cela eletroquímica é de 20 mL, sendo utilizado um volume de 5 mL para os ensaios.

Figura 18 – Cella eletroquímica de três eletrodos a) contra-eletrodo, b) eletrodo de trabalho, c) eletrodo de referência.



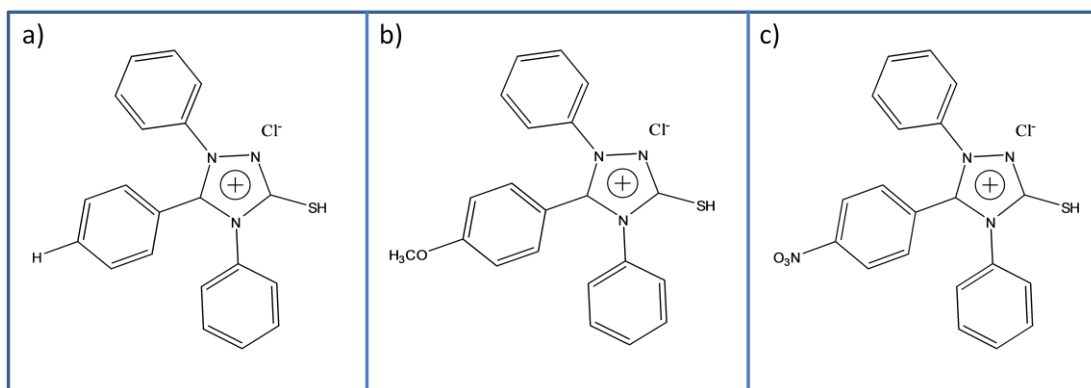
Fonte: (Autora, 2011).

4.6 Obtenção das Substâncias Estudadas

4.6.1 Meso-iônicos

Os meso-iônicos (Figura 20), Cloreto de 1,4,5-trifenil-1,3,4-triazólio-2-tiol (MI-1), Cloreto de 1,4-difenil-5-(4-metoxifenil)-1,3,4-triazólio-2-tiol (MI-2) e Cloreto de 1,4-difenil-5-(4-nitrofenil)-1,3,4-triazólio-2-tiol (MI-3) foram cedidos pelo Laboratório de Tecnologia em Tenssoativos da UFRN. A metodologia de suas sínteses encontra-se previamente publicada (ECHEVARRIA, 1995 et al.; MACIEL et al., 1998 e 1991; SANTOS et al., 2000).

Figura 19 – Estrutura química dos compostos meso-iônicos. a) MI-1; b) MI-2; c) MI-3.



Fonte: (Autora, 2011).

4.6.2 Microemulsão do Óleo de Coco Saponificado

A microemulsão do óleo de coco saponificado foi cedida pelo Laboratório de Tecnologia em Tenssoativos da UFRN. A metodologia para sua obtenção encontra-se previamente publicada (ROSSI, 2007).

4.6.3 Obtenção do Sistema Microemulsionado do Óleo de Coco Saponificado (OCS-ME) + Meso-iônicos (MI)

Foi cedida pelo Laboratório de Tecnologia em Tenssoativos da UFRN o MI-1, MI-2 e MI-3 todos solubilizados em OCS-ME. Para obtenção desses sistemas adicionou-se 10 mg de meso-iônico em 1 mL de microemulsão e homogeneizou-se em banho ultra-sônico.

4.7 Preparação das Soluções

4.7.1 Eletrólito Suporte (Solução Salina)

Um litro de solução padrão de NaCl com 10.000 ppm de cloreto (Cl^-) foi inicialmente preparada em água deionizada. Aqueceu-se previamente o sal, em estufa a 105°C por 1 hora, para total remoção de água absorvida.

4.7.2 Solução dos Inibidores

A partir das amostras fornecidas pelo Laboratório de Tecnologia em Tensoativos da UFRN foram preparadas as soluções estoque a 0,5% de inibidor, utilizando a solução de NaCl como eletrólito suporte. Essas soluções foram preparadas individualmente para o OCS-ME, OCS-ME-MI-1, OCS-ME-MI-2, OCS-ME-MI-3.

Todas as soluções foram conservadas em geladeira. Antes de iniciar as análises as soluções eram retiradas e deixadas em repouso até equilibrar com a temperatura ambiente (25°C) e homogeneizadas em banho ultra-sônico.

4.7.3 Variação das Concentrações de Inibidores

A partir das soluções padrões preparadas foi possível variar a concentração de inibidor em função do volume. Em todas as análises foi mantido o volume total igual a 5 mL. A Tabela 3 demonstra a variação volumétrica do inibidor e da solução salina.

Foi adicionado o volume desejado de solução salina e o volume de solução com inibidor a 0,5 %, agitou-se por cinco minutos e deixou repousar por 1 min para que as pequenas bolhas desapareçam e as análises pudessem ser iniciadas.

Tabela 3 – Percentual das concentrações do inibidor a 0,5%.

V_{NaCl} (mL)	$V_{\text{solução estoque com inibidor}}$ (mL)	[OCS-ME ou OCS-ME-MI] (%)
5	0	0
4	1	0,1
3	2	0,2
2	3	0,3
1	4	0,4
0	5	0,5

Fonte: (Autora, 2011).

4.8 Preparações Auxiliares

4.8.1 Limpeza do Eletrodo de Trabalho

Inicialmente a superfície do eletrodo é lavada com água e sabão, seguido por acetona e álcool isopropílico e finalizada com água deionizada. O polimento foi realizado mecanicamente com lixa d'água de 100, 600 e 1200 mesh, lavado com água deionizada e seco com papel absorvente. Este procedimento foi realizado a cada ensaio.

4.8.2 Limpeza da Cella Eletroquímica

A cela eletroquímica foi inicialmente lavada com água e sabão, seguido por acetona e álcool isopropílico e finalizada com água deionizada. Posteriormente, secou-se com ar quente e deixou repousar até equilíbrio com a temperatura ambiente. Este procedimento foi realizado a cada mudança de concentração e/ou inibidor.

4.9 Técnicas Eletroquímicas para Ensaio de Corrosão

As técnicas eletroquímicas realizadas para o presente trabalho foram: Voltametria Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Estas foram realizadas no Potenciostato Autolab PGSTAT 30. O eletrodo foi pré-condicionado em Potencial de Circuito Aberto (PCA) por 30 minutos, numa temperatura de 25 ± 2 °C para todos os ensaios.

4.9.1 Curvas de Polarização por Extrapolação da Reta de Tafel

As medidas de voltametria linear foram realizadas em triplicata numa faixa de ± 100 mV do PCA com varredura quase-estacionária de 1 mV s^{-1} .

A partir da média dos dados obtidos pela curva de polarização foram calculados: a densidade de corrente de corrosão, coeficientes de Tafel e taxa de corrosão. Com os valores da corrente de corrosão foi calculada a eficiência dos inibidores, utilizando-se a equação 23.

4.9.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os espectros de impedância foram obtidos a partir do potenciostato PGSTAT 30, equipado com FRA – Frequency Response Analyzer. Foi utilizado o sistema de três eletrodos.

As varreduras foram realizadas em triplicata numa faixa de frequência de 10 KHz a 100 mHz e amplitude de 10 mV, numa escala logarítmica com 71 pontos por década.

O circuito elétrico equivalente foi estimado a partir do software *EIS Spectrum Analyser*. Este utiliza o método complexo dos mínimos quadrados não lineares para aproximar os dados teóricos dos experimentais. A qualidade do tratamento dos dados experimentais é avaliada por meio de um parâmetro definido como chi-quadrado, χ^2 , o qual indica uma ótima aproximação quanto menor for seu valor. Para este estudo todas as aproximações foram estimadas com valores na ordem de 10^{-5} para o χ^2 .

Neste circuito equivalente surge um elemento conhecido como elemento de constante de fase (CPE) muito empregado nos estudos de corrosão, uma vez que

nesses sistemas a dupla camada não se comporta como um capacitor ideal, devido à heterogeneidade do processo de corrosão e rugosidade da superfície sólida (ZHANG, 2011). A impedância de um CPE é descrito pela equação 24:

$$Z_{CPE} = A^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (24)$$

Onde, A é a constante CPE (em $\Omega^{-1} \text{s}^n \text{cm}^{-2}$), ω é a onda senoidal de modulação da frequência angular (em rad s^{-1}), $i^2 = -1$ é o número imaginário, e n é um expoente empírico ($0 \leq n \leq 1$) que mede o desvio do comportamento capacitivo ideal (BENTISS ET AL., 2009). Essa constante é facilmente obtida após a aproximação dos dados experimentais aos teóricos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas seções seguintes serão apresentados os resultados obtidos para os mesoiônicos atuantes como inibidores de corrosão através das técnicas eletroquímicas, voltametria linear (com o método extrapolação da curva de tafel) e impedância eletroquímica, assim como as isotermas de adsorção.

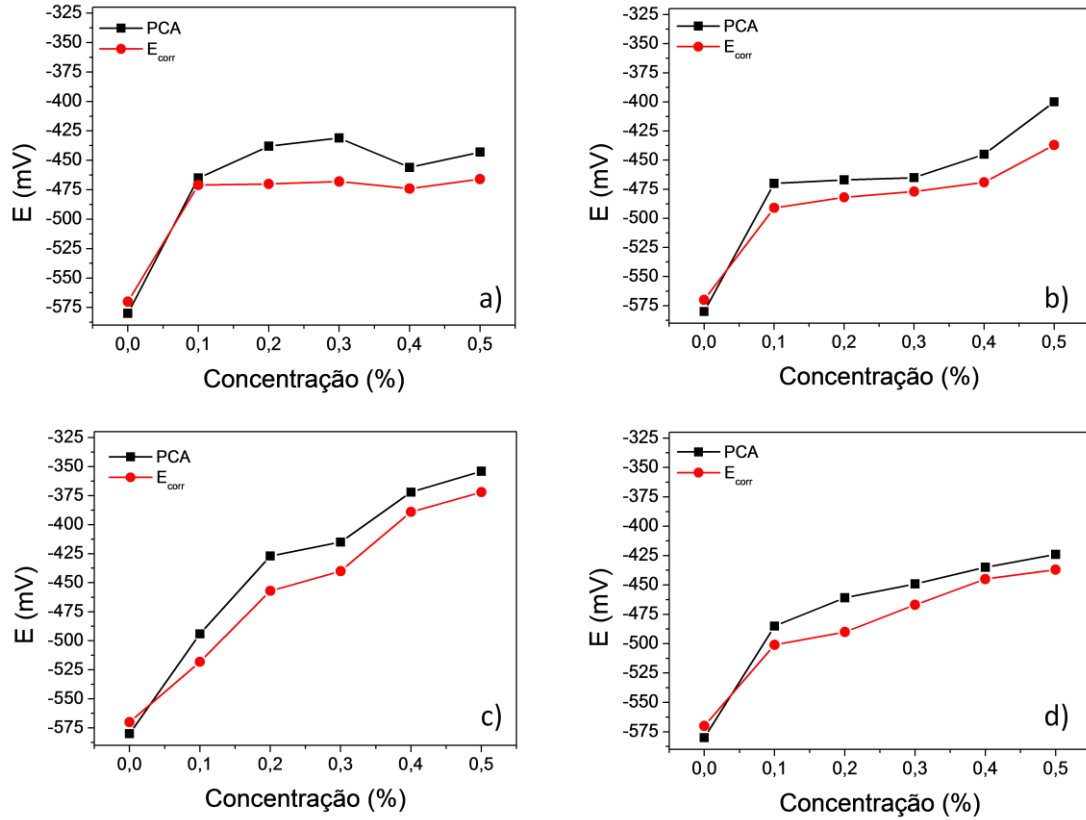
As curvas de polarização e o estudo de impedância eletroquímica fornecem dados cinéticos importantes, dos quais é possível extrair o mecanismo de atuação de cada inibidor, principalmente, porque o que diferencia os inibidores estudados é apenas a substituição em um anel específico como apresentado na Figura 16.

5.1 Potencial de Circuito Aberto

As curvas apresentadas na Figura 20 sugerem que a adição dos inibidores tende a imunizar a superfície metálica contra corrosão, uma vez que o potencial de circuito aberto é superior ao potencial de corrosão. Em contrapartida, ao comparar o PCA com o E_{corr} para a solução salina, representado no gráfico pela concentração zero, observa-se que o potencial de corrosão é superior ao potencial de circuito aberto, logo o metal está propício a corroer. Por esta avaliação é possível prever apenas a tendência a corrosão e não o quão rápido a mesma irá ocorrer, pois esses dados são apenas termodinâmicos e nada podem dizer sobre a cinética do processo.

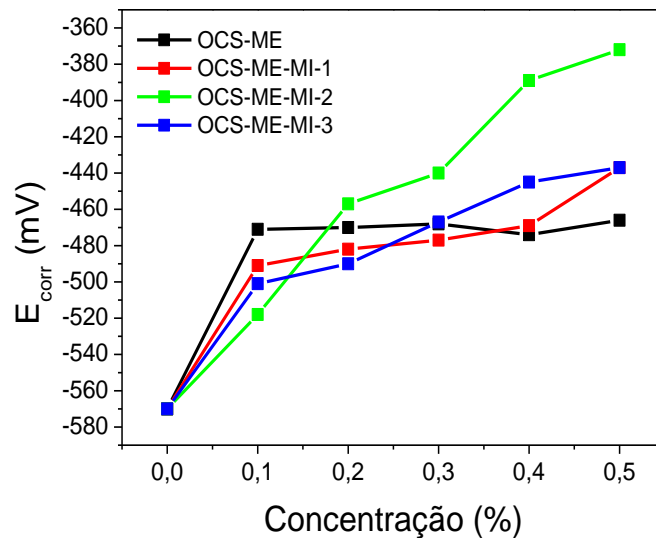
A figura 21 mostra a variação do potencial de corrosão em função da concentração. É possível perceber que na menor concentração o OCS-ME apresenta maior interação com a superfície metálica. A partir da concentração 0,2% o OCS-ME-MI-2 apresenta potenciais mais positivos o que pode está relacionado à sua estrutura química devido a presença do grupamento metóxi permitindo uma maior deslocalização de carga. As concentrações 0,4% e 0,5% para os sistemas OCS-ME-MI-1 e OCS-ME-MI-3 sugerem uma interação superior a do OCS-ME, uma vez que os potenciais de corrosão são superiores a da microemulsão sozinha, mas não são superiores ao sistema OCS-ME-MI-2.

Figura 20 – Sobreposição do PCA com E_{corr} para os sistemas: a) OCS-ME; b) OCS-ME-MI-1, c) OCS-ME-MI-2, d) OCS-ME-MI-3.



Fonte: (Autora, 2011).

Figura 21 – Potencial de corrosão em função da concentração para todos os inibidores estudados.

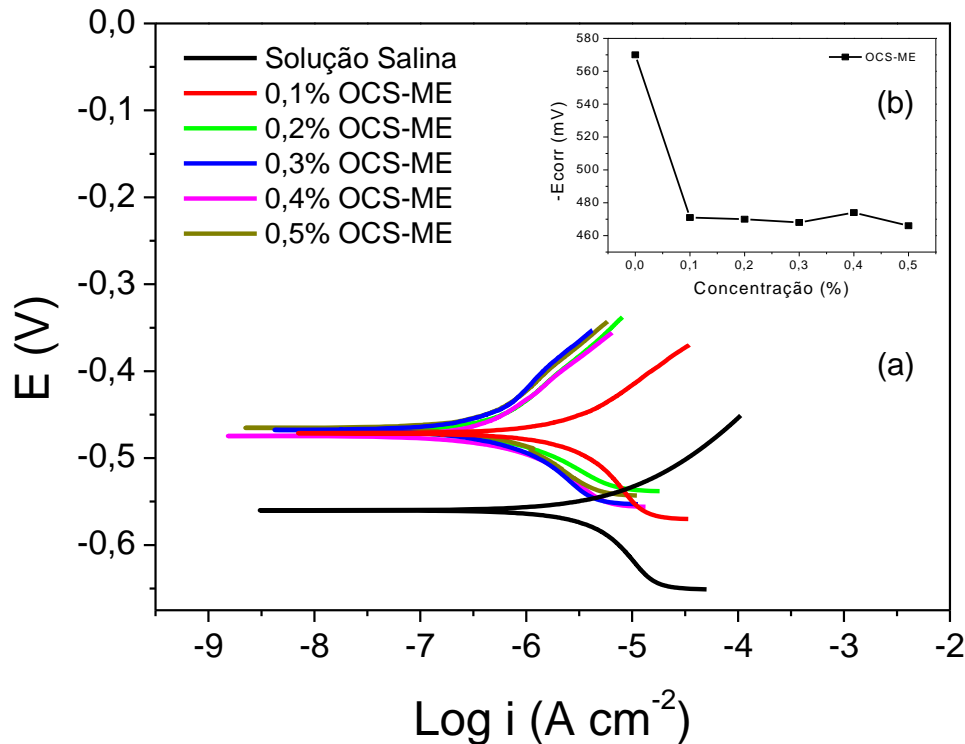


Fonte: (Autora, 2011).

5.2 Método de Extrapolação da Curva de Tafel

A Figura 22 apresenta a sobreposição das curvas de polarização para o aço carbono 1020 em solução de NaCl (10^4 ppm) do OCS-ME para as diferentes concentrações (0,0; 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 e 0,5%). O potencial de corrosão do aço carbono 1020 em solução salina é de aproximadamente -570 mV. Numa concentração 0,1% de OCS-ME esse potencial é deslocado para -470 mV. Desta forma, observa-se um deslocamento de potencial para uma região mais positiva, o que evidencia seu comportamento anódico. Ainda na Figura 22 evidencia-se que o potencial de corrosão mantém-se praticamente inalterado com o aumento da concentração de OCS-ME, mas existe um aumento significativo quando comparado a solução salina. Apesar das curvas não apresentarem seção linear bem definida na região de Tafel, foi possível calcular através da extrapolação de Tafel os parâmetros eletroquímicos relacionados a esse sistema, tais como as inclinações de tafel (β_a e β_c) e a densidade de corrente (i_{corr}). Além disso, calculou-se a eficiência da microemulsão e estes dados estão apresentados na Tabela 4.

Figura 22 – (a) Curvas de polarização obtidas com o eletrodo de aço AISI 1020 em meio salino com as diferentes concentrações do inibidor OCS-ME. $v = 1$ mV/s. (b) Curva do potencial de corrosão em função da concentração do OCS-ME.



Fonte: (Autora, 2011).

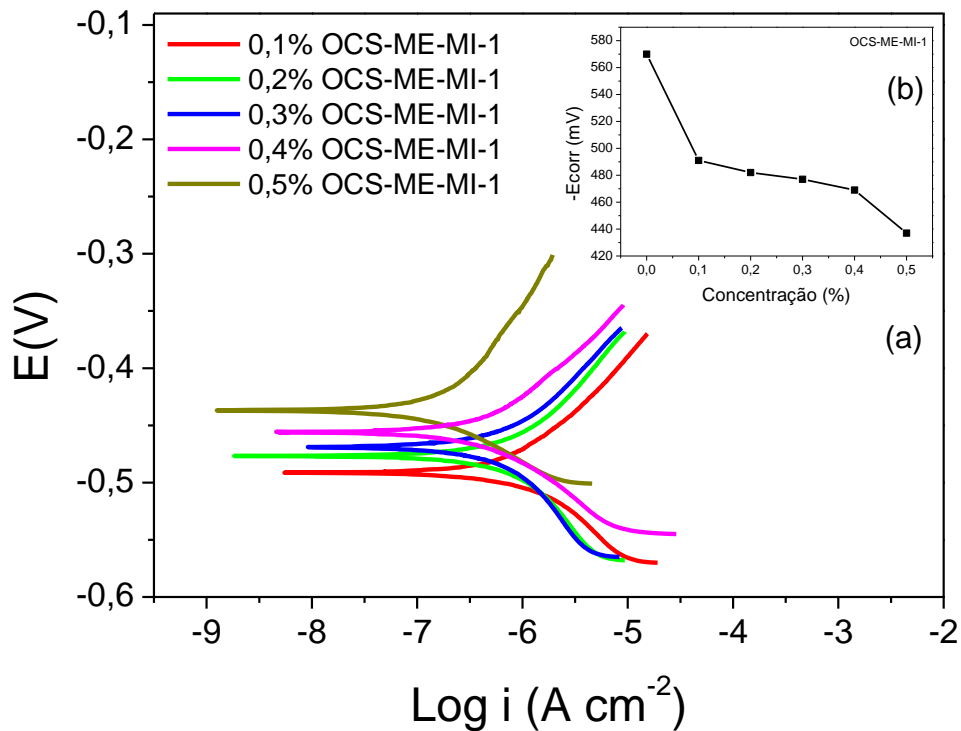
As curvas de polarização para os inibidores OCS-ME-MI-1, OCS-ME-MI-2 e OCS-ME-MI-3, solubilizados no sistema OCS-ME, estão apresentadas nas Figuras 23, 24 e 25, respectivamente. Diante dessas curvas percebe-se que os inibidores deslocam o potencial para regiões mais positivas, igualmente a microemulsão, o que também sugere um comportamento de inibidores anódicos.

Diferentemente do OCS-ME, ao incrementar a concentração dos sistemas OCS-ME-MI o potencial é deslocado cada vez mais para regiões positivas (Figuras 23, 24 e 25), o que permite deduzir que o metal encontra-se mais protegido e a interação eletrodo/eletrólito é cada vez menor.

As curvas de polarização dos inibidores solubilizados na microemulsão mostram que não existe um grande deslocamento na corrente de dissolução do metal, o que significa dizer que a atuação dos mesoiônicos é puramente termodinâmica, ou seja, não ocorre mudança no mecanismo. Em contrapartida, quando esse dado é comparado ao eletrólito isoladamente, evidencia-se uma redução na densidade de corrente da ordem de 10^{-6} para uma ordem de 10^{-7} , isso

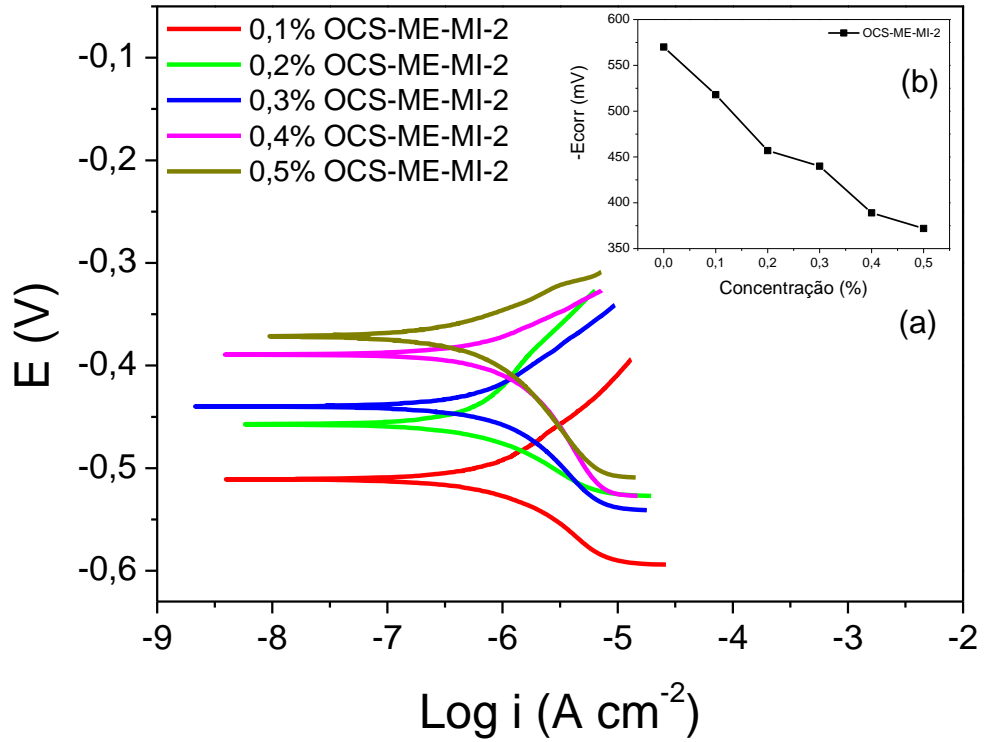
para todos os inibidores, incluindo o sistema OCS-ME. O que sugere a formação de uma camada protetora na superfície do metal dificultando o ataque do cloreto reduzindo assim a taxa de formação dos íons ferrosos.

Figura 23 – (a) Curva de polarização do OCS-ME-MI-1 nas diferentes concentrações. $\nu = 1$ mV/s. (b) Curva do potencial de corrosão em função da concentração do OCS-ME-MI-1.



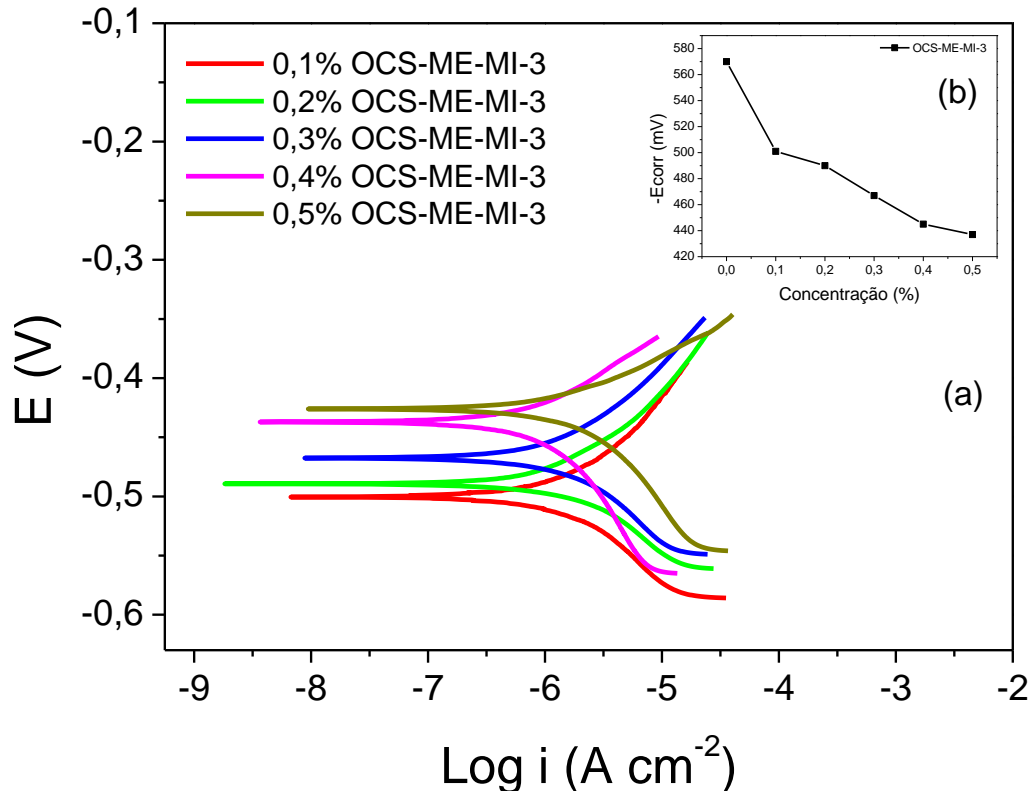
Fonte: (Autora, 2011).

Figura 24 – Curvas de polarização para o OCS-ME-MI-2 nas diferentes concentrações. $v = 1 \text{ mV/s}$. (b) Curva do potencial de corrosão em função da concentração do OCS-ME-MI-2.



Fonte: (Autora, 2011).

Figura 25 – Curvas de polarização do OCS-ME-MI-3 em função das diferentes concentrações. $v = 1 \text{ mV/s}$. (b) Curva do potencial de corrosão em função da concentração do OCS-ME-MI-3.



Fonte: (Autora, 2011).

Os parâmetros eletroquímicos obtidos nas secções lineares das regiões de Tafel para todos os inibidores estão apresentados na Tabela 4. A taxa de corrosão foi calculada a partir da equação 19. Estes dados revelam que a adição dos inibidores solubilizados em OCS-ME provoca uma redução na corrente de dissolução do metal.

Os valores das constantes de Tafel (β_a e β_c) não apresentam variações significativas em comparação com o processo sem inibidor. Isso representa que não há tendência a modificações nos mecanismos da reação anódica e da reação catódica, sendo sugerido que a minimização do processo de corrosão está associada ao simples bloqueio dos sítios ativos induzindo ao decréscimo da permeação do cloreto.

Tabela 4– Parâmetros eletroquímicos adquiridos a partir da extrapolação de Tafel para os processos do aço carbono 1020 na presença dos diferentes inibidores.

Subs.	Conc. (%)	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_c (V/dec)	β_a (V/dec)	TC (mm/ano)	
Solução Salina	0	-570	3,520	0,033	0,042	$1,12e^{-2}$	
	0,1	-471	2,050	0,031	0,022	$6,50e^{-3}$	
	0,2	-470	0,663	0,029	0,017	$2,10e^{-3}$	
	OCS-ME	0,3	-468	0,446	0,028	0,024	$1,42e^{-3}$
	0,4	-474	0,349	0,045	0,033	$1,11e^{-3}$	
	0,5	-466	0,262	0,017	0,015	$8,31e^{-4}$	
OCS-ME-MI-1	0,1	-491	1,230	0,031	0,030	$3,24e^{-3}$	
	0,2	-482	0,935	0,038	0,030	$2,96e^{-3}$	
	0,3	-477	0,810	0,032	0,029	$2,96e^{-3}$	
	0,4	-469	0,613	0,026	0,024	$1,95e^{-3}$	
	0,5	-437	0,115	0,022	0,016	$3,66e^{-4}$	
OCS-ME-MI-2	0,1	-518	0,607	0,028	0,017	$1,93e^{-3}$	
	0,2	-457	0,503	0,035	0,015	$1,59e^{-3}$	
	0,3	-440	0,343	0,024	0,022	$1,09e^{-3}$	
	0,4	-389	0,516	0,023	0,015	$1,64e^{-3}$	
	0,5	-372	0,565	0,025	0,019	$1,79e^{-3}$	
OCS-ME-MI-3	0,1	-501	1,060	0,024	0,015	$3,37e^{-3}$	
	0,2	-490	1,240	0,030	0,020	$3,92e^{-3}$	
	0,3	-467	0,823	0,029	0,019	$2,61e^{-3}$	
	0,4	-445	0,371	0,034	0,025	$1,18e^{-3}$	
	0,5	-437	0,824	0,031	0,016	$2,61e^{-3}$	

Fonte: (Autora, 2011).

5.2.1 Eficiência dos Inibidores por Extrapolação da Curva de Tafel

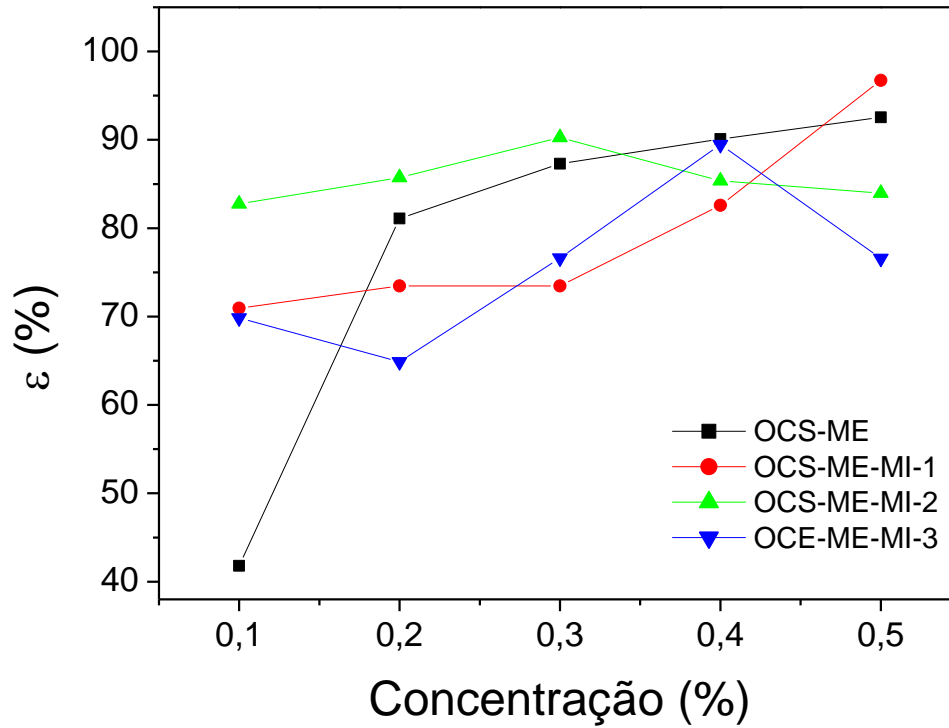
As curvas de eficiência são apresentadas na Figura 26. Observa-se que todos os sistemas atuam como excelentes inibidores, uma vez que suas eficiências máximas estão acima de 80%. O inibidor OCS-ME-MI-1 apresenta uma eficiência igual a 96,72% para uma concentração de 0,5%, o OCS-ME-MI-2 apresenta eficiência de 90,25% em concentração de 0,3% e o OCS-ME-MI-3 apresenta eficiência máxima de 89,47% numa concentração de 0,4%. Já a microemulsão isoladamente apresenta eficiência de 92,55% em sua concentração máxima estudada.

O sistema OCS-ME e OCS-ME-MI-1 foi estudado por Rossi (2007) através da técnica de resistência a polarização linear (LPR). Seus resultados mostram que a eficiência máxima para o primeiro sistema é de 74% e para o segundo de 94%. Ramalho (2008) também avalia o poder anticorrosivo do sistema OCS-ME em meio saturado com CO₂, o qual fez um comparativo entre as técnicas: resistência de polarização linear e perda de massa (PM). Seus dados revelam eficiência máxima 96,78% pela LPR e 93% pela PM. Desta forma, apesar de utilizar uma técnica diferente das estudadas anteriormente, os resultados obtidos nesse trabalho são coerentes com a literatura, uma vez que a eficiência máxima dos dois sistemas se aproximam dos trabalhos mencionados anteriormente.

Os dados relativos à eficiência de inibição para cada sistema nas diferentes concentrações, calculadas pela equação 23, encontram-se apresentados na Tabela 5, assim como o grau de cobertura nas diferentes concentrações de cada inibidor. O cálculo do grau de cobertura é realizado a partir da equação 25 (WANG et al., 2004; ZHANG et al., 2011).

$$\theta = \frac{T_s - T_c}{T_s} \quad (25)$$

Figura 26 – Curvas de eficiência para os diferentes inibidores em função da concentração no processo de corrosão do aço carbono 1020 em solução salina 10.000 ppm.



Fonte: (Autora, 2011).

Tabela 5 – Dados relativos à eficiência, grau de cobertura e concentrações dos inibidores por extrapolação da curva de Tafel.

Subs.	Conc. (%)	θ	Conc./ θ	ε (%)
OCS-ME	0,1	0,418	0,238	41,80
	0,2	0,811	0,296	81,10
	0,3	0,873	0,343	87,30
	0,4	0,900	0,444	90,08
	0,5	0,925	0,540	92,55
OCS-ME-MI-1	0,1	0,709	0,140	70,95
	0,2	0,734	0,272	73,46
	0,3	0,734	0,408	73,46
	0,4	0,825	0,484	82,58
	0,5	0,967	0,516	96,72
OCS-ME-MI-2	0,1	0,827	0,120	82,75
	0,2	0,857	0,233	85,72
	0,3	0,902	0,332	90,25
	0,4	0,853	0,468	85,36
	0,5	0,839	0,595	83,96
OCS-ME-MI-3	0,1	0,698	0,143	69,85
	0,2	0,648	0,308	64,88
	0,3	0,766	0,391	76,62
	0,4	0,894	0,447	89,47
	0,5	0,765	0,652	76,59

Fonte: (Autora, 2011).

5.2.2 Isotermas de Adsorção por Extrapolação da Curva de Tafel

Assumindo uma relação direta entre a eficiência de inibição e o grau de cobertura (θ), para as diferentes concentrações dos inibidores, foi possível obter as isotermas de adsorção. Os dados adquiridos a partir da extrapolação da curva de Tafel foram testados por diversos modelos, sendo o melhor ajuste alcançado com a isoterma de Langmuir para todos os inibidores em estudo. Segundo essa isoterma, θ está relacionado a concentração através da equação 26 (ZHANG et al., 2011; HEAKAL et al., 2011).

$$\frac{\theta}{\theta-1} = k_{ads} Conc. \quad (26)$$

Rearranjando, tem-se:

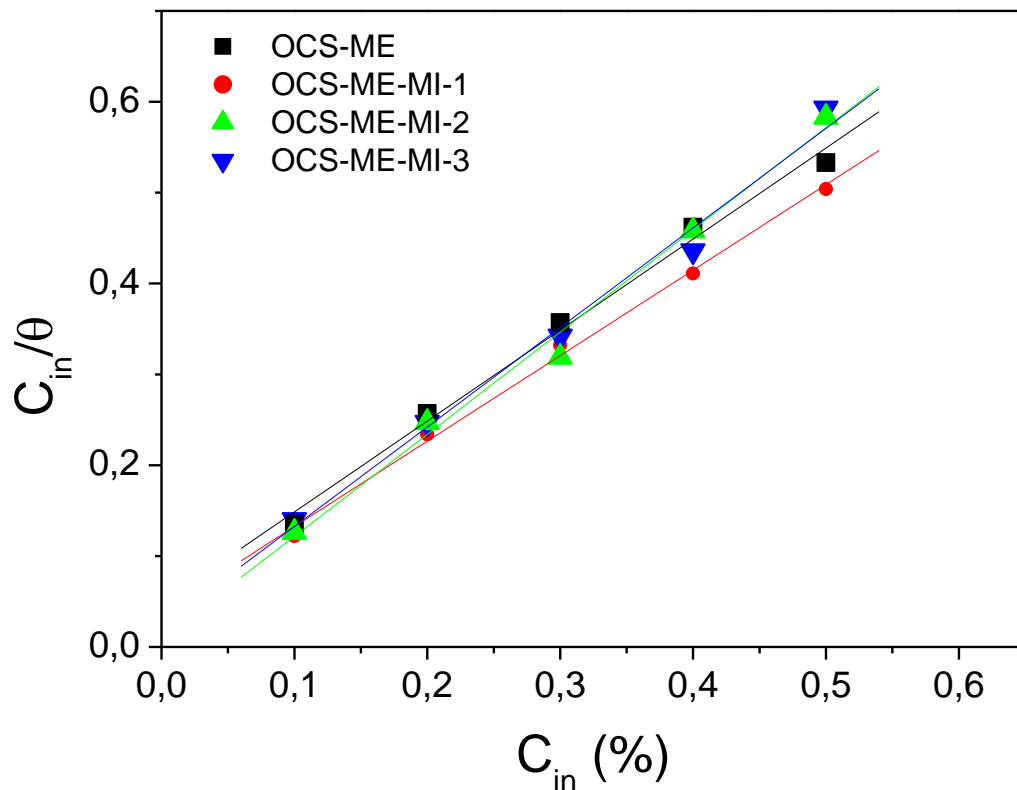
$$\frac{C}{\theta} = Conc. + \frac{1}{K_{ads}} \quad (27)$$

A equação 27 prevê uma linearidade entre os valores de $Conc./\theta$ e $Conc.$. Sendo ΔG_{ads} , a energia livre de adsorção e, k_{ads} , a constante de adsorção, é possível calcular essa energia através da equação 28 (WANG, 2004; ABDALLAH et al., 2006; HU et al., 2010). Esses parâmetros foram calculados e estão descritos na Tabela 6.

$$k_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(-\Delta G/RT\right) \quad (28)$$

As curvas de adsorção dos diferentes inibidores para o aço carbono 1020 em solução salina 10^4 ppm são mostradas na Figura 27. De acordo com a figura é possível perceber uma linearidade entre C_{in}/θ e C_{in} . As curvas de regressão linear apresentaram em média $r^2 = 0,998$, sendo esta uma ótima correlação.

Figura 27 – Isotermas de adsorção e curvas de correlação obtidas pela extrapolação de Tafel para os inibidores.



Fonte: (Autora, 2011).

Conforme apresentado na Tabela 6 percebe-se que a constante de adsorção possui maior valor para o inibidor OCS-ME-MI-2, sendo este um indicativo de que este sistema adsorve mais rapidamente que os demais.

Para que um inibidor apresente boa adsorção e assim promova uma boa inibição, é preciso que este seja aderido espontaneamente à superfície metálica. Esta espontaneidade pode ser determinada a partir do valor de ΔG_{ads} . É sabido que a ocorrência de um processo com variação de energia livre menor que zero é espontâneo. Todos os inibidores aqui estudados apresentam $\Delta G_{ads} < 0$, logo a adsorção dos inibidores é favorecida.

Segundo a literatura quando o valor absoluto de ΔG_{ads} encontra-se abaixo de 20 KJ mol^{-1} representa um processo de fisorção, um valor absoluto de ΔG_{ads} acima de 40 KJ mol^{-1} equivale a um processo de quimissorção e entre os dois valores há os dois processos (HU et al., 2010; WANG et al., 2004). Desta forma, os dados revelam que os inibidores aqui estudados adsorvem na superfície metálica através de interações eletrostáticas entre a carga da molécula e a carga da superfície

metálica, com exceção do sistema OCS-ME-MI-2 que apresenta os dois processos, podendo está relacionado à sua estrutura química que possui o grupo substituinte metóxi lhe conferindo maior deslocalização de carga, conseqüentemente, maior disponibilidade para ocorrer a interação $\pi-d$, o que contribui para o processo de adsorção.

Tabela 6 – Dados relativos às constantes de adsorção e energia livre de Gibbs para os inibidores estudados através da curva de extrapolação de tafel.

	OCS-ME	OCS-ME-MI-1	OCS-ME-MI-2	OCS-ME-MI-3
K_{ads}	20,61	25,91	473,93	43,57
$-\Delta G_{ads}$ (KJ/mol)	17,44	18,01	25,21	19,29

Fonte: (Autora, 2011).

5.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

Os diagramas de Nyquist apresentados nas Figuras 28 a 31 são típicos para sistemas de corrosão de aço carbono em solução de NaCl a 3,5% (HU et al., 2010; KHALED et al., 2011; MAHDAVIAN et al., 2011). Eles não formam um semicírculo perfeito, mas apesar disso, é possível observar que a adição do inibidor provoca a formação de um arco mais capacitivo, o que induz a um aumento do diâmetro do arco. No diagrama apresentado na Figura 28 é, também, mostrada a curva de impedância para a solução salina sem inibidor. Cada curva de impedância foi conseguida com resultados representativos face o número de amostragens, onde para cada experimento foi necessário um tempo relativamente baixo de aproximadamente 60 minutos.

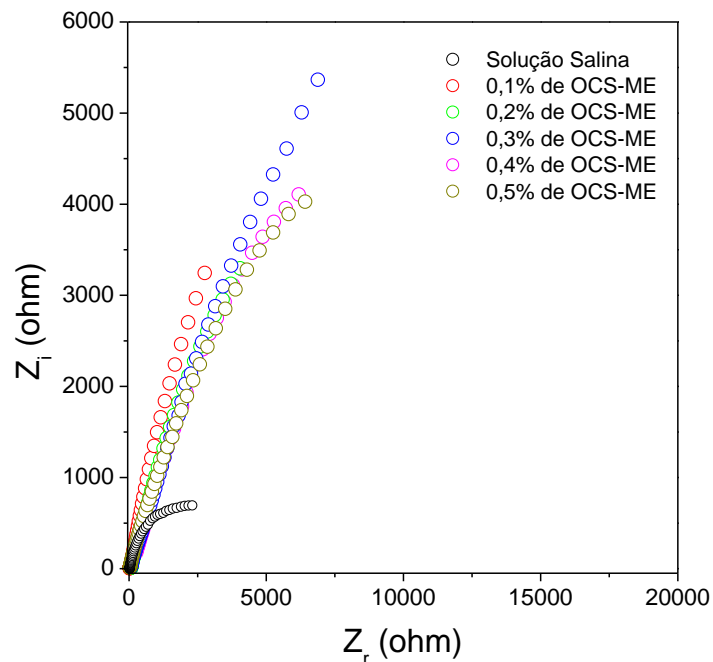
Os inibidores OCS-ME-MI-2 e OCS-ME-MI-3 cujos diagramas são apresentados nas Figuras 30 e 31, respectivamente, tem uma concentração onde o diâmetro do semicírculo tende a reduzir. Essa concentração é considerada crítica, limítrofe para o processo de adsorção ser estabilizado. Supõe-se, portanto, que neste ponto a eficiência dos inibidores seja máxima.

Sabendo que o cruzamento da curva com o eixo X (Z_r) fornece dados de resistência a polarização, pode-se dizer que a relação entre aumento de diâmetro e resistência de polarização é direta. Sendo assim, os inibidores OCS-ME e OCS-ME-MI-1 (Figuras 28 e 29, respectivamente) aumentam a resistência de polarização com o incremento da concentração. Já os inibidores OCS-ME-MI-2 e OCS-ME-MI-3 aumentam sua resistência até a concentração de 0,3% e 0,4%, respectivamente, sendo reduzida a partir das concentrações seguintes.

Observa-se para todos os casos a evidência de um único arco capacitivo indicando a existência de apenas uma constante de tempo. É possível existir mais de uma constante de tempo, sendo os semicírculos dependentes da razão entre elas. Logo, se há predominância de uma das constantes, certamente haverá distorções ou sobreposições de espectros e, portanto, somente um arco capacitivo será observado no diagrama de Nyquist (MIRAPALHETA, 2005).

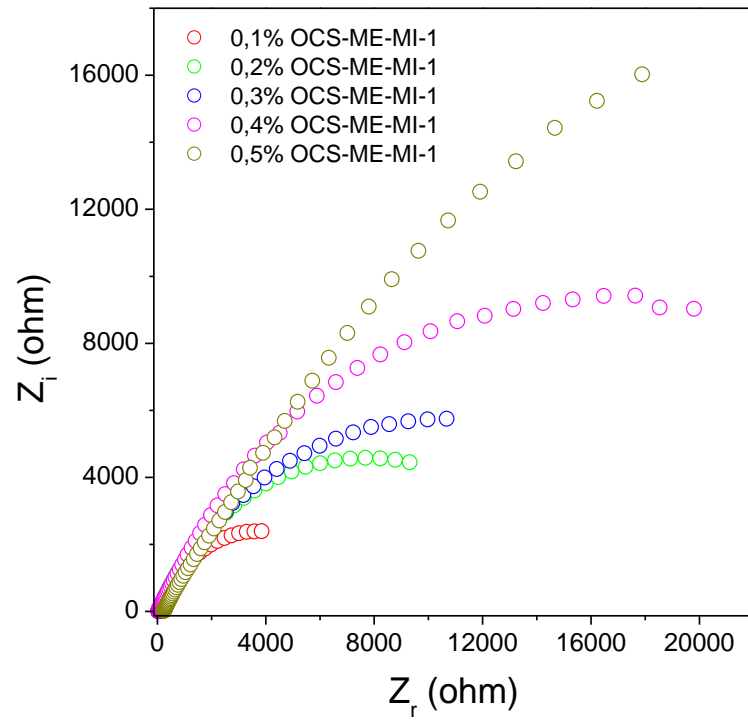
Com as curvas de Bode ($\log |Z|$ vs θ) é possível determinar existência de uma ou mais constantes de tempo. E estas poderão ser comprovadas após a determinação do circuito equivalente através de softwares apropriados.

Figura 28 – Diagrama de Nyquist da solução salina e OCS-ME nas diferentes concentrações.



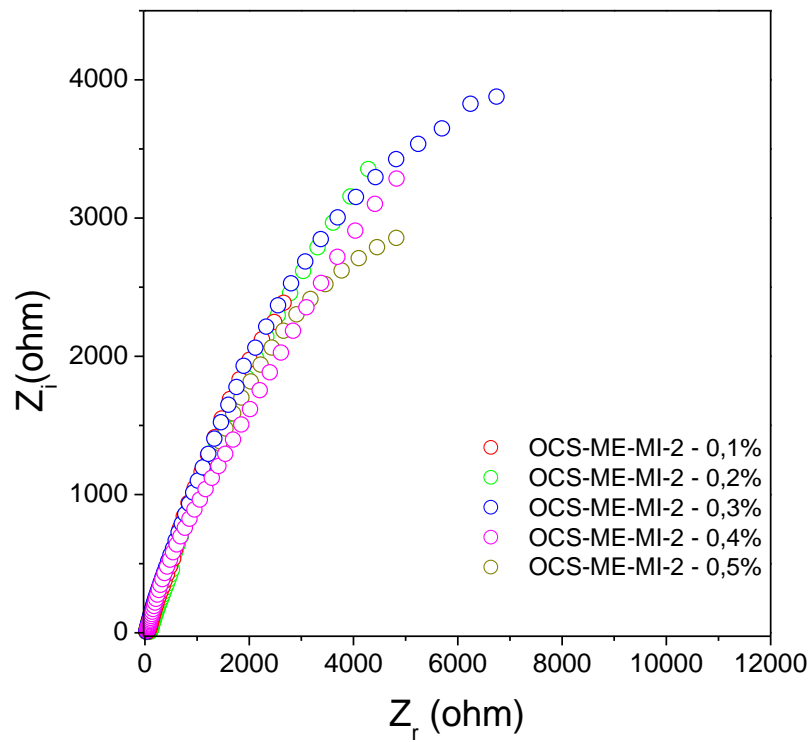
Fonte: (Autora, 2011).

Figura 29 – Diagrama de Nyquist para OCS-ME-MI-1 nas diferentes concentrações.



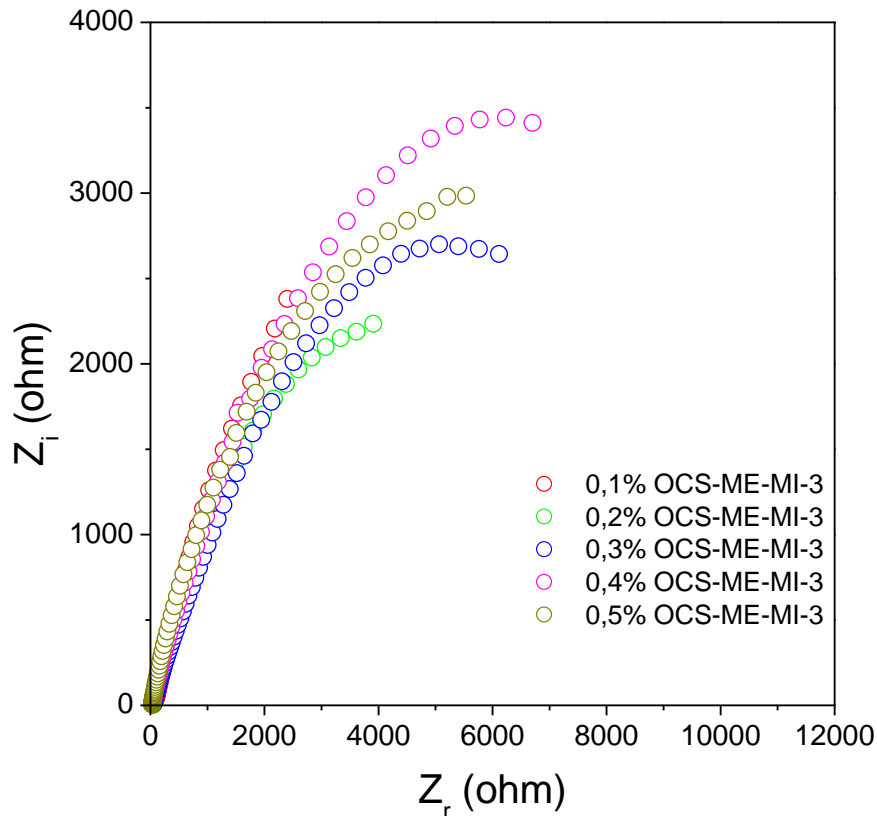
Fonte: (Autora, 2011).

Figura 30 – Diagrama de Nyquist para OCS-ME-MI-2 nas diferentes concentrações.



Fonte: (Autora, 2011).

Figura 31 – Diagrama de Nyquist para OCS-ME-MI-3 nas diferentes concentrações.



Fonte: (Autora, 2011).

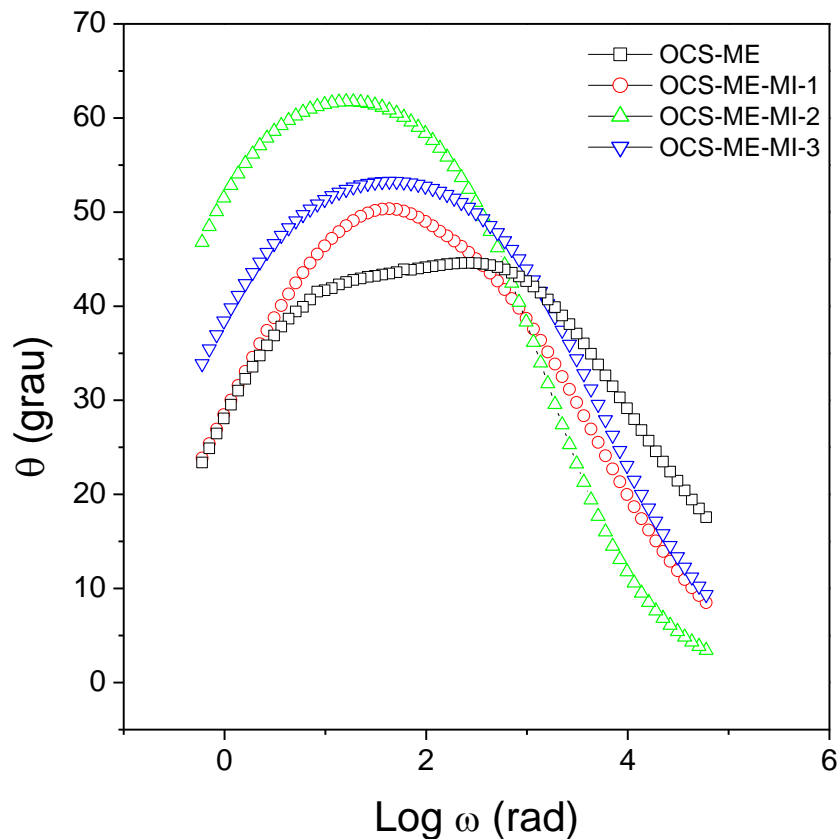
As curvas de Bode para as concentrações limites estão apresentadas na Figura 32. Os picos dos ângulos de fase (φ) possuem valores elevados, o que sugere uma possível interação entre duas constantes de fase.

O pico máximo da curva está relacionado à resistência de polarização segundo a equação 29, (WOLYNEC, 2005):

$$\theta_{m\acute{a}x} = \arctg \frac{R_p}{2\sqrt{R_e(R_e+R_p)}} \quad (29)$$

Por essa equação nota-se que, se R_p (resistência de polarização) for aumentado e R_e (resistência da solução) for mantido constante, $\theta_{m\acute{a}x}$ irá aumentar. Sendo assim, percebe-se que o inibidor OCS-ME-MI-2 apresenta maior resistência de polarização e, provavelmente, maior poder de adsorção comparado aos demais inibidores tornando assim, o aço mais protegido.

Figura 32 – Diagrama de Bode (Log ω vs θ) para os inibidores em suas concentrações críticas.



Fonte: (Autora, 2011).

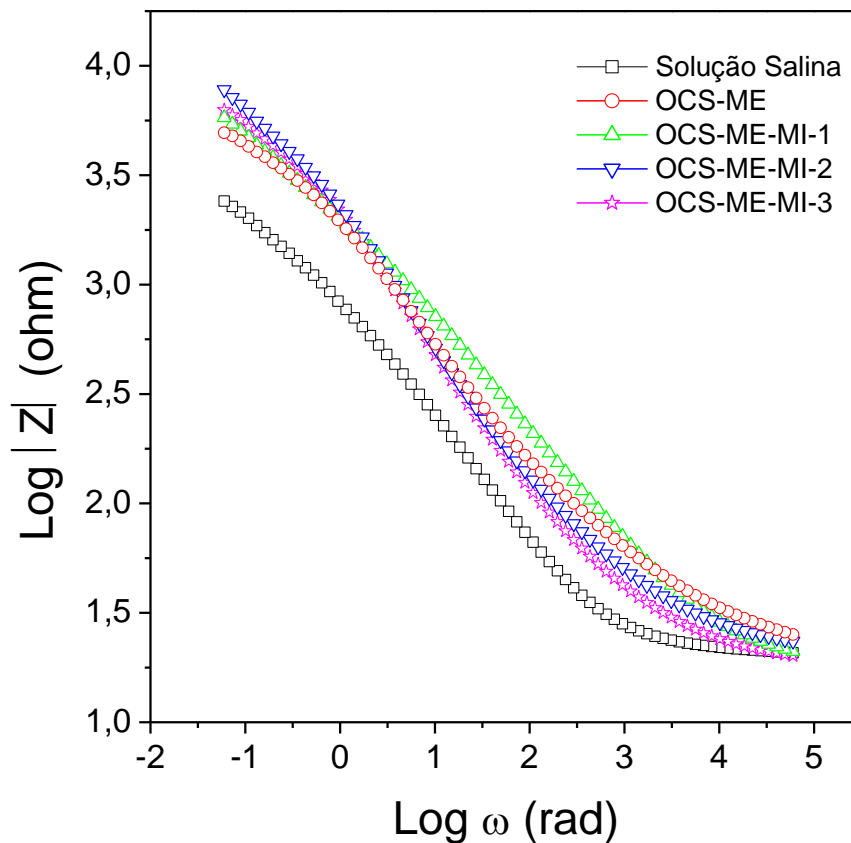
A curva de Bode (Log ω vs Log $|Z|$) está apresentada na Figura 33, para as concentrações críticas do inibidores. Essas curvas mostram que a adição dos inibidores ocasionou um deslocamento para uma região de maior impedância quando comparadas a curva do eletrólito. Isso mostra que os inibidores aumentam a resistência de polarização do aço carbono 1020. Mesmo diante da pouca diferença entre as curvas dos inibidores, o OCS-ME-MI-2 apresenta um maior deslocamento, o que sugere uma maior adsorção na superfície metálica. Esse fato pode ser atribuído a sua estrutura química que permite uma maior interação com a superfície metálica.

O cruzamento da reta, que determina a inclinação da curva, com Log $\omega = 0$ fornece a capacitância da dupla camada elétrica através da equação 30 (WOLYNEC, 2003):

$$|Z| = \frac{1}{C_{dl}} \quad (30)$$

Conforme foi apresentado na Figura 12, é possível extrair dessa curva os dados referentes à R_e e R_p . A diferença entre essas duas fornece a resistência de transferência de carga (R_{tc}).

Figura 33 – Diagrama de Bode ($\text{Log } \omega$ vs $\text{Log } |Z|$) para a solução salina e os inibidores em suas concentrações críticas.



Fonte: (Autora, 2011).

A resistência de transferência de carga (R_{tc}) e a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) obtidas experimentalmente após o tratamento dos dados com software específico estão apresentadas na Tabela 7. Evidencia-se que a adição do OCS-ME ao sistema provoca um aumento considerável na resistência de transferência de carga e como conseqüência uma redução na capacitância da dupla camada elétrica. Isso também ocorre com o aumento da concentração.

Tabela 7 – Dados da resistência a transferência de carga e da capacitância da dupla camada elétrica para cada inibidor após o tratamento dos dados experimentais.

Solução Salina		OCS-ME		OCS-ME-MI-1		OCS-ME-MI-2		OCS-ME-MI-3		
C_{in} %	R_{tc} Ωcm^2	C_{dl} $\mu F/cm^2$	R_{tc} Ωcm^2	C_{dl} $\mu F/cm^2$	R_{tc} Ωcm^2	C_{dl} $\mu F/cm^2$	R_{tc} Ωcm^2	C_{dl} $\mu F/cm^2$	R_{tc} Ωcm^2	C_{dl} $\mu F/cm^2$
0	185	0,175	--	--	--	--	--	--	--	--
0,1	--	--	523	0,092	1330	0,092	3170	0,104	445	0,111
0,2	--	--	1420	0,090	2018	0,057	3740	0,087	1691	0,088
0,3	--	--	1640	0,071	2100	0,056	6540	0,001	1828	0,072
0,4	--	--	2810	0,076	2400	0,048	5140	0,069	2179	0,068
0,5	--	--	3290	0,072	4149	0,041	4420	0,069	2030	0,070

Fonte: (Autora, 2011).

O inibidor OCS-ME-MI-2 possui uma resistência de transferência de carga igual a $6,5 K\Omega cm^2$, numa concentração de 0,3%. Independente da concentração a R_{tc} para esse composto é superior comparada aos demais inibidores, o que leva a crer que esse sistema forma uma película protetora mais eficiente contra a reação de dissolução metálica, devido às inúmeras possibilidades de estruturas de ressonância.

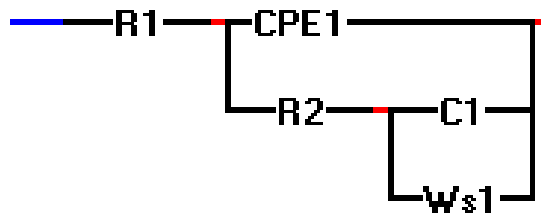
A adição dos mesoiônicos 1 e 2 ao sistema microemulsionado provocou um aumento ainda maior da resistência de transferência de carga, sendo MI-2 > MI-1 em suas concentrações críticas. Da mesma forma, a capacitância da dupla camada elétrica foi minimizada o que pode estar associada a uma menor constante dielétrica localizada ou a um aumento na espessura da dupla camada elétrica, sugerindo que as moléculas dos mesoiônicos adsorvem muito bem na superfície metálica. A adição do MI-3 na microemulsão reduz a resistência de transferência de carga, o que pode estar associada a sua estrutura química, pois a existência de um grupamento retirador de elétrons, o grupo nitro, contribui para um menor número de estruturas de ressonância e assim uma possível minimização nas interações com a superfície metálica.

5.3.1 Modelo do Circuito Equivalente

A Figura 34 representa o modelo de circuito elétrico equivalente empregado para analisar os espectros de impedância. Todos os sistemas estudados seguem o mesmo mecanismo de atuação, onde R1 representa a resistência da solução, CPE1 a capacitância da dupla camada elétrica, R2 a resistência de transferência de carga, C1 a capacitância do filme formado e Ws1 a resistência de difusão linear semi-finita (Warburg).

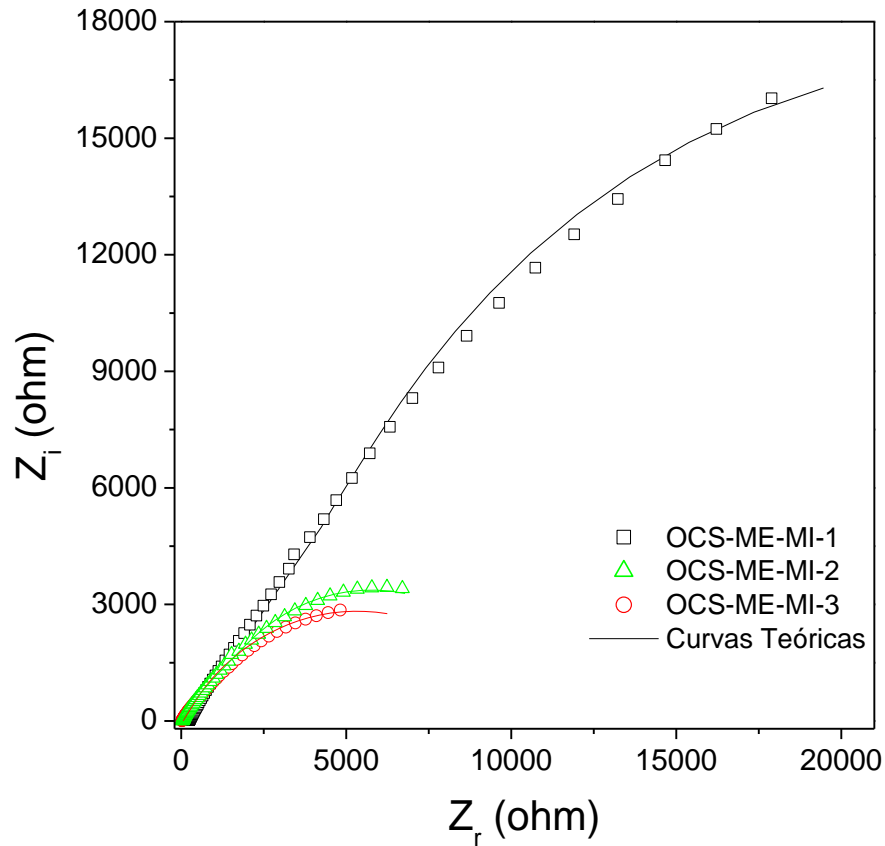
Um excelente ajuste foi obtido com este modelo, como pode ser visto na Figura 35, onde estão apresentadas as curvas experimentais e teóricas para os inibidores OCS-ME-MI-1, OCS-ME-MI-2 e OCS-ME-MI-3 em suas concentrações críticas. Os dados medidos e simulados são condizentes entre eles. Observa-se que os dados ajustados seguem aproximadamente o mesmo padrão que os resultados originais ao longo dos diagramas.

Figura 34 – Circuito elétrico equivalente proposto para validação das curvas de impedância dos sistemas em estudo.



Fonte: (Autora, 2011).

Figura 35 – Sobreposição das curvas teóricas e experimentais na concentração crítica de cada inibidor mesoiônico.



Fonte: (Autora, 2011).

5.3.2 Eficiência dos Inibidores por EIS

A partir dos dados de R_{tc} apresentados na Tabela 7, calcula-se o grau de cobertura e eficiência dos inibidores através das equações 31 e 32, respectivamente (ABDALLAH et al., 2006; HU et al., 2010; WANG et al., 2004). A Tabela 8 relaciona a eficiência com as concentrações para os diferentes inibidores.

$$\theta = 1 - \frac{R_{tc}^0}{R_{tc}} \quad (31)$$

$$\% \varepsilon = \theta * 100 \quad (32)$$

Onde, R_{tc}^0 e R_{tc} correspondem à resistência de transferência de carga sem e com inibidor, respectivamente.

Tabela 8 – Dados relativos a eficiência, grau de cobertura e concentrações do inibidores por EIS.

Subs.	Conc. (%)	θ	Conc./ θ	ε (%)
OCS-ME	0,1	0,646	0,155	64,6
	0,2	0,869	0,230	86,9
	0,3	0,887	0,338	88,7
	0,4	0,934	0,428	93,4
	0,5	0,943	0,530	94,3
OCS-ME-MI-1	0,1	0,860	0,116	86,0
	0,2	0,908	0,220	90,8
	0,3	0,912	0,329	91,2
	0,4	0,922	0,434	92,2
	0,5	0,955	0,523	95,5
OCS-ME-MI-2	0,1	0,941	0,106	94,1
	0,2	0,950	0,211	95,0
	0,3	0,971	0,309	97,1
	0,4	0,964	0,415	96,4
	0,5	0,958	0,522	95,8
OCS-ME-MI-3	0,1	0,584	0,171	58,4
	0,2	0,890	0,225	89,0
	0,3	0,898	0,334	89,8
	0,4	0,915	0,437	91,5
	0,5	0,908	0,551	90,8

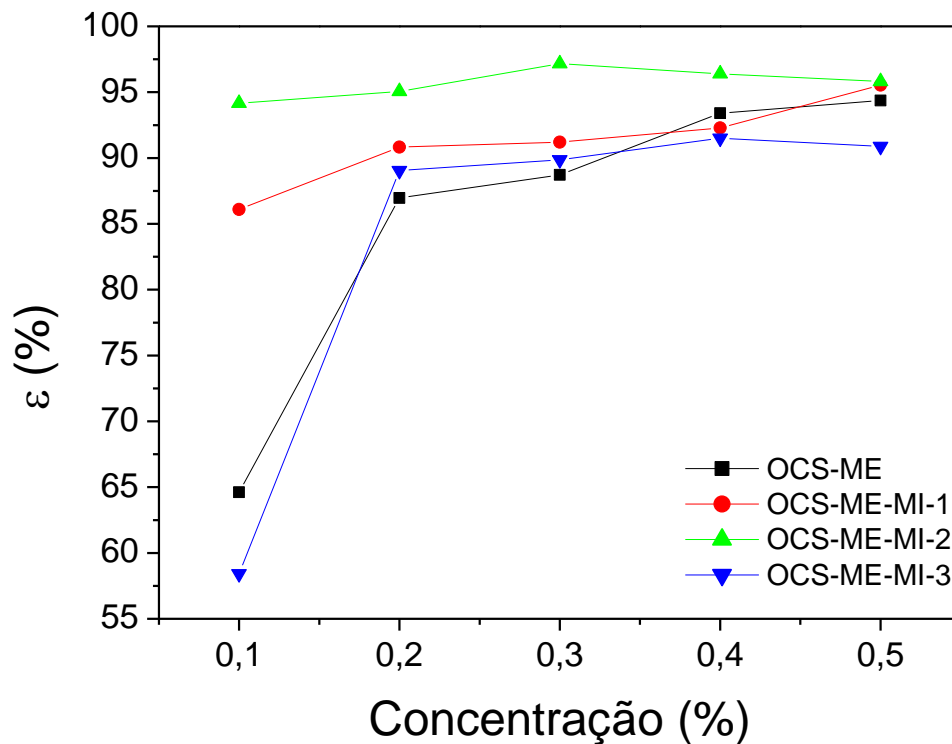
Fonte: (Autora, 2011).

A Figura 36 corresponde ao comportamento dos inibidores segundo suas eficiências. Os rendimentos dos inibidores se aproximam e seus comportamentos nas interfaces são semelhantes, uma vez que a transferência de carga cresce com o inverso da capacitância da dupla camada elétrica.

Estes inibidores apresentam eficiências superiores a 80% devido à contribuição de suas estruturas químicas, uma vez que a existência de átomos de S, N e O potencializam as interações eletrostáticas entre as cargas metálicas e as cargas moleculares, além da possibilidade de interação com os orbitais *d* vazios da molécula com o aço.

As curvas de eficiência apresentadas na Figura 36 são condizentes com os baixos valores de C_{dl} . Esses baixos valores de C_{dl} podem estar associados a um aumento na espessura da dupla camada elétrica (ZHANG, 2011), sugerindo que as moléculas dos inibidores adsorvem na interface metal/solução.

Figura 36 – Curvas de eficiência obtidas através da técnica EIS para todos os inibidores.

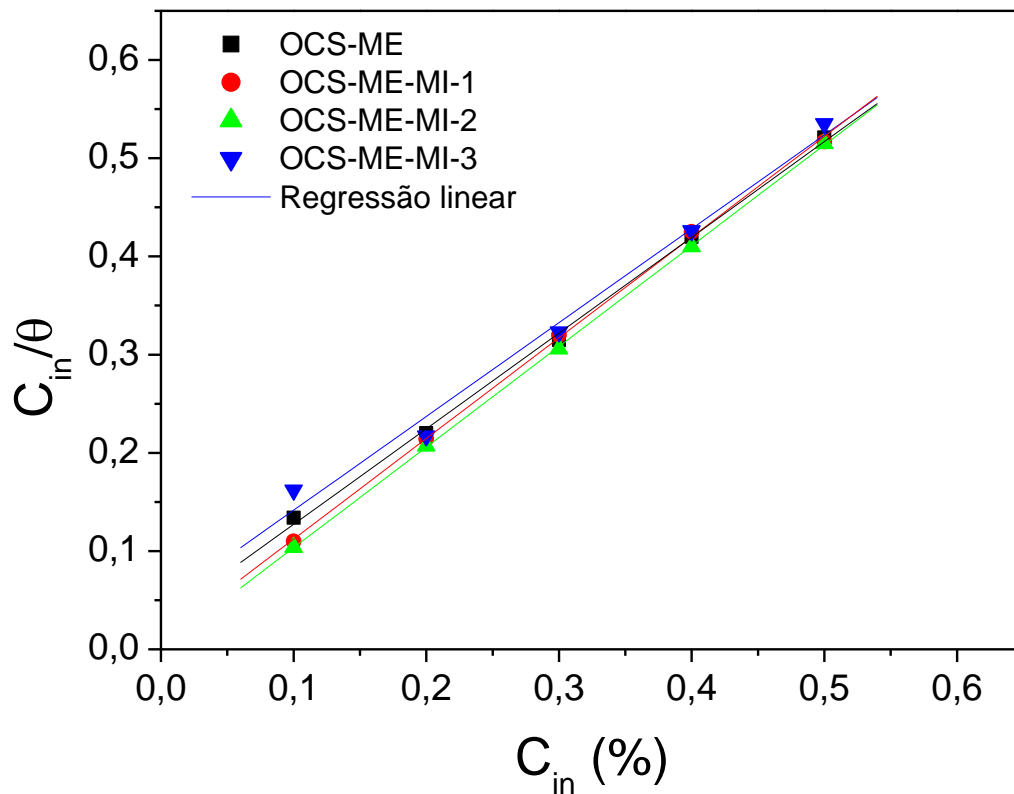


Fonte: (Autora, 2011).

5.3.3 Isotermas de Adsorção por EIS

A Figura 37 representa as isotermas de adsorção segundo o modelo de Langmuir para os inibidores, obtidos pela técnica de impedância eletroquímica. As constantes de adsorção, assim como os valores de ΔG_{ads} estão representadas na Tabela 9. O comportamento dos inibidores obedece ao mecanismo de fisissorção, da mesma forma como foi visto através da técnica de extrapolação da curva de Tafel, com exceção do OCS-ME-MI-2 que adsorve na superfície por fisissorção e quimissorção, uma vez que o seu valor de ΔG_{ads} é superior a 20 KJ/mol e inferior a 40 KJ/mol. Mais uma vez, sugere-se que o OCS-ME-MI-2 adsorve mais facilmente na superfície metálica, conferindo uma maior eficiência na inibição da corrosão do aço carbono 1020.

Figura 37 – Curvas de adsorção adquiridas através dos dados de EIS.



Fonte: (Autora, 2011).

Tabela 9 – Dados relativos às constantes de adsorção e energia livre de Gibbs para os inibidores estudados através EIS.

	OCS-ME	OCS-ME-MI-1	OCS-ME-MI-2	OCS-ME-MI-3
k_{ads}	19,36	61,95	552,48	19,16
$-\Delta G$ (KJ/mol)	17,29	20,17	25,59	17,26

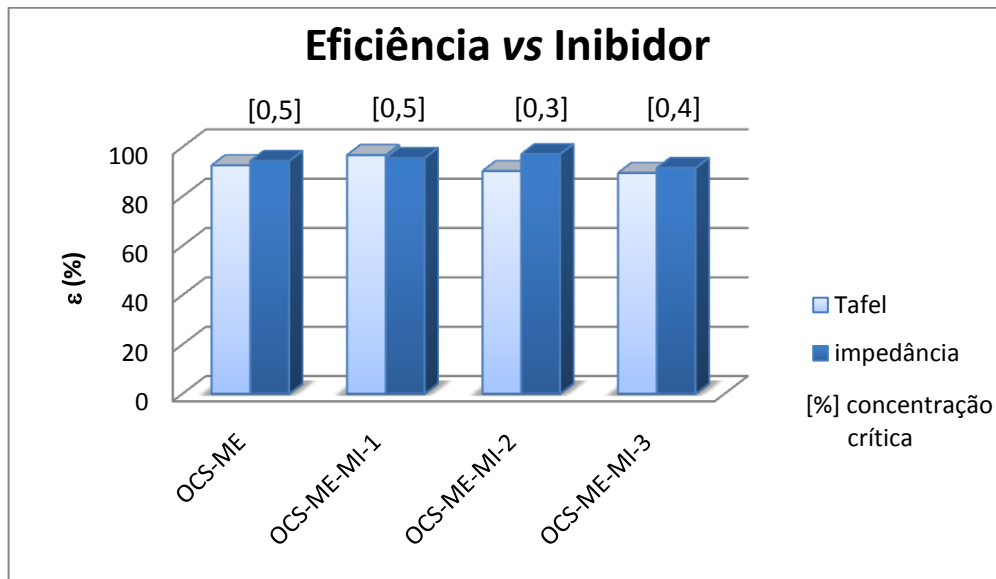
Fonte: (Autora, 2011).

5.4 Dados Comparativos entre o Método de Tafel e Impedância Eletroquímica.

Na Figura 38 estão os valores comparativos referentes às eficiências nas concentrações críticas de cada sistema. E na figura 39 estão representados os dados comparativos de ΔG_{ads} obtidos através das duas técnicas aplicadas para o estudo dos inibidores. Estes dados apresentam uma boa aproximação, pois as divergências não ultrapassam 5%. Desta forma, tanto a técnica de extrapolação da curva de Tafel como a de impedância eletroquímica podem ser aplicadas ao estudo de inibidores de corrosão em aço carbono 1020 em meio salino contendo cloreto.

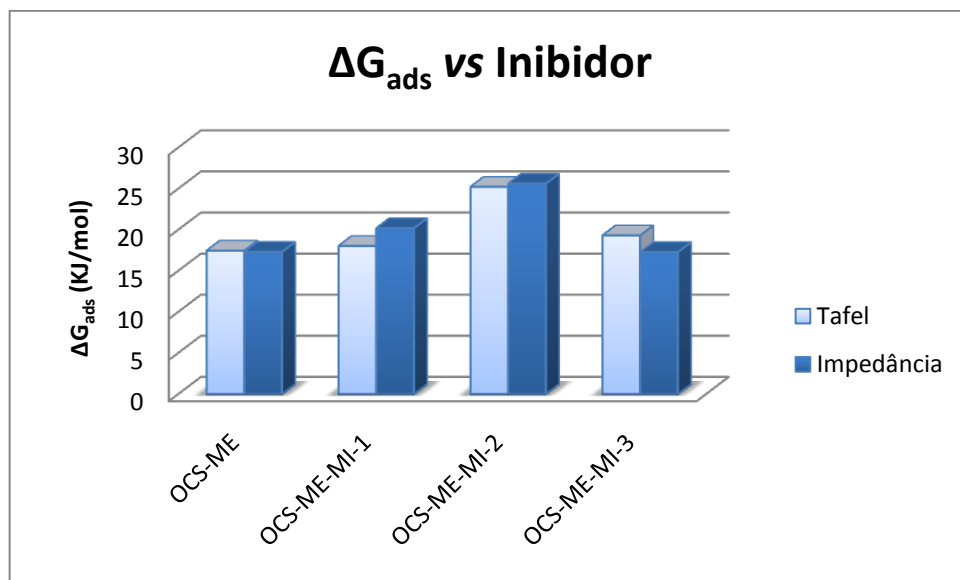
A figura 38 mostra que os inibidores apresentam valores eficiências próximos. Ao analisar os dados de potencial, eficiência e energia livre percebe-se que o sistema OCS-ME-MI-2 sugere resultados mais promissores, uma vez que na concentração crítica de 0,3% sua eficiência se equipara aos demais inibidores aqui estudados, que apresentam suas eficiências máximas em concentrações superiores, e seu valor de energia livre sugere um mecanismo de fisissorção/quimissorção, o qual possibilita uma maior interação com a superfície metálica. Esse fenômeno é favorecido devido à presença do grupo substituinte (OCH_3) presente na estrutura do MI-2 (Figura 19b) que permite maior interação do íon Fe^{+3} com os elétrons π dos grupamentos amina e com os orbitais d vazios do enxofre, promovendo assim uma maior estabilidade a molécula e, conseqüentemente, ao filme formado. Essa estabilidade é facilmente atingida devido à deslocalização da carga positiva, favorecendo um maior número de rearranjos e também estruturas de ressonância. A estabilidade de uma molécula está diretamente ligada ao maior número de formas canônicas que a mesma possa gerar.

Figura 38 – Comparação entre os dados de eficiência dos inibidores em suas concentrações críticas obtidos pelo método de Tafel e o método de impedância eletroquímica.



Fonte: (Autora, 2011).

Figura 39 – Comparação entre os dados de ΔG_{ads} obtidos pelo método de Tafel e o método de impedância eletroquímica.



Fonte: (Autora, 2011).

Apesar dos poucos registros do uso de sistemas, microemulsionados e de compostos mesoiônicos, atuantes como inibidores de corrosão, esse trabalho apresenta fundamental importância para uma futura aplicação, pois os resultados aqui explanados são comparáveis e compatíveis com os encontrados na literatura.

Embora os mesoiônicos investigados por outros autores não apresentem estrutura química idêntica aos aqui estudados, eles atuam semelhantemente, uma vez que é o mecanismo de inibição é controlado por um processo adsorção. Desta forma, os compostos mesoiônicos da série 1,3,4 triazólio, avaliados nesse trabalho, tornam-se promissores na aplicação como inibidores de corrosão, pois apresentam eficiências máximas acima de 80%.

6 CONCLUSÕES

As curvas de Tafel mostram que todos os sistemas estudados atuam como inibidores anódicos, pois as curvas de polarização são deslocadas para potenciais mais positivos.

Os resultados experimentais mostram que o sistema microemulsionado e os compostos mesoiônicos solubilizados na microemulsão comportam-se como excelentes inibidores, uma vez que, suas eficiências ultrapassam 80%. A eficiência da microemulsão é potencializada com a adição dos mesoiônicos, pois na estrutura química desses compostos existem átomos de N, S, e O, o que favorece a adsorção na superfície metálica.

O OCS-ME-MI-2 apresenta maior eficiência na concentração de 0,3%, pois a presença do grupamento metóxi em sua estrutura permite uma maior interação com a carga iônica proveniente do metal, favorecendo a estabilização por deslocalização da carga no interior do anel heterociclo e, conseqüentemente, uma maior quantidade de estruturas de ressonância. O mesoiônico OCS-ME-MI-3 devido à presença do grupo NO_3 (grupo retirador de elétrons) possui menor eficiência que o OCS-ME-MI-1 na concentração 0,5%, sendo que sua concentração crítica de eficiência é 0,4%.

Os valores de $\Delta G_{\text{ads}} < 20 \text{ KJ mol}^{-1}$ sugerem o mecanismo de fisissorção para os inibidores OCS-ME-MI-1 e OCS-ME-MI-3, sugerindo que a atração eletrostática entre a carga metálica e a carga do anel heterociclo é o responsável para uma elevada eficiência de inibição a corrosão. O valor $20 < \Delta G_{\text{ads}} < 40 \text{ KJ/mol}$ sugere que o OCS-ME-MI-2 atua na inibição a corrosão pelo processo de fisissorção e quimissorção.

Os dados de eficiência e energia livre obtidos pelas técnicas de extrapolação de Tafel e impedância eletroquímica são condizentes, pois a divergência entre eles não ultrapassa 5%.

Os resultados encontrados nesse trabalho são condizentes com a literatura, mesmo que os compostos não apresentem estruturas químicas idênticas.

PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

A fim de enriquecer e ampliar os dados adquiridos com essa pesquisa é proposto trabalhos futuros, tais como:

- ✓ Realização de um estudo Físico-Químico da microemulsão quando adicionado os mesoiônicos em sua composição;
- ✓ Quantificação da solubilidade dos compostos mesoiônicos na microemulsão;
- ✓ Variação das condições físico-químicas do sistema, por exemplo: meio corrosivo, temperatura, ausência de oxigênio, saturação com CO₂, etc.;
- ✓ Avaliação do poder anticorrosivo dos compostos mesoiônicos individualmente;
- ✓ Avaliação do sinergismo entre os compostos mesoiônicos fora da microemulsão quanto ao seu poder anticorrosivo.

REFERÊNCIAS

- ABDALLAH, M. et al. Organic and inorganic compounds as inhibitors. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 53, n. 2, p. 118-123, 2006.
- ANDIJANI I.; TURGOOSE S. Studies on corrosion of carbon steel in deaerated saline solutions in presence of scale inhibitor. *Desalination*, v. 123, p. 223-231, 1999.
- ARAÚJO, D. M. *Estudo da corrosão no aço carbono 1020 protegido com óleo de coco saponificado: análise físico-química do comportamento químico do tensoativo*. 2010. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2010.
- BARD, A. J.; FAULKNER, L. R. *Electrochemical methods*. John Wiley, United States, 1980.
- BARSOUKOV, E.; MCDONALD, J. R. *Impedance spectroscopy theory experiment, and applications*. 2. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2005.
- BENTISS, F. et al. Enhanced corrosion resistance of carbon steel in normal sulfuric acid medium by some macrocyclic polyether compounds containing a 1,3,4-thiadiazole moiety: AC impedance and computational studies. *Corrosion Science*, v. 51, p. 2165-2173, 2009.
- _____ et al. Understanding the adsorption of 4H-1,2,4-triazole derivatives on mild steel surface in molar hydrochloric acid. *Applied Surface Science*, v. 253, p. 3696-3704, 2007.
- BONATO, M. M. *Resistência à corrosão do aço ABNT 316L injetado sinterizado*. 2003. Dissertação (Mestrado em engenharia mecânica e de materiais) – Centro Federal de Educação Tecnológica do Paraná. Curitiba, 2003.
- BRAGATO, M. et al. Vegetable oils based microemulsions: Formation, properties, and application for “ex-situ” soil decontamination. *Colloid Polym Sci*, v. 280, p. 973-983, 2002.
- CARDOSO, S. P. *Avaliação experimental e teórica de potenciais inibidores de corrosão para aços em ácido clorídrico*. 2005. Tese (Doutorado em engenharia metalúrgica e de materiais) – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2005.
- CHANG, B. Y.; PARK, S. M. Electrochemical impedance spectroscopy. *Annu. Rev. Anal. Chem.*, v. 3, p. 207-229, 2010.
- CHENG, Y.F.; LUO, J.L. Statistical analysis of metastable pitting events on carbon steel. *Br. Corros. J.*, v. 35, 2000.

CHEUNG, K. K. et al. Mesoionic compounds. 3. structure of the hydrochloride of 5-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-1,3,4-thiadiazolium-2-phenilaminide. *Acta crystallographica*, v. 48, p. 1471-1474, 1992.

_____. et al. Mesoionic compounds. 4. structure of 1,4,5-tryphenyl-1,2,4-triazolium-3-thiolate. *Acta crystallographica*, v. 49, p. 1092-1094, 1993.

CORROSION HANDBOOK. New York, John Wiley, 1948.

CUNHA, J. D. *Avaliação de heterociclo do tipo mesoiônico solubilizado em sistema microemulsionado para aplicação em dutos*. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2008.

DAMOS, F. S.; MENDES, R. K.; KUBOTA, L. T. Aplicações de QCM, EIS e SPR na investigação de superfícies e interfaces para o desenvolvimento de (bio)sensores. *Quim. Nova*, v. 27, n. 6, p. 970-979, 2004.

DANTAS, T. N. C. et al. Microemulsion system as a steel corrosion inhibitor. *Corrosion*, v. 58, n. 6, p. 723-728, 2002.

DONG, C.F. et al. Electrochemical corrosion behavior of hot-rolled steel under oxide scale in chloride solution. *Electrochimica Acta*, v. 54, p. 4223-4228, 2009.

ECHEVARRIA, A. et al. Reaction of aroyl chlorides with 1-diphenylthiosemicarbazide: formation of both 1,3,4-thiadiazolium-2-aminides and 1,3,4-triazolium-2-thiolate. *Heterocyclic Communications*, v. 1, p. 129-136, 1995.

ELACHOURI, M. et al. Some surfactants in the series of 2-(alkyldimethylammonium) alkanol bromides inhibitors of the corrosion of iron in acid chloride solution. *Corrosion Science*, v. 37, n. 3, p. 381-389, 1995.

_____ et al. Synthesis of some cationic Gemini surfactants and their inhibitive effect on iron corrosion in hydrochloric acid medium. *Corrosion Science*, v. 43, p. 19-35, 2001.

ELKADI, L. et al. The inhibition action of 3,6-bis(2-methoxyphenyl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine on the corrosion of mild steel in acidic media. *Corrosion Science*, v. 42, p. 703-719, 2000.

FERREIRA, L. A. et al. Curso de formação de operadores de refinaria – química aplicada, corrosão. Curitiba, *Petrobras – UnicenP*, 2002.

FONTANA, M.G.; GREENE, N.D. *Corrosion Engineering*. 2. ed. New York: McGraw-Hill, 465, 1984.

FORMARIZ, T. P. et al. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 41, p. 301-313, 2005.

- GARVERICK, L. *Corrosion in the petrochemical industry*. New York: Materials Park, 1994.
- GELLINGS, P.J.; BOUWMEESTER, H.J.M. *Solid state chemistry –Handbooks*.1997
- GENTIL, V. *Corrosão*. 5. ed. Rio de Janeiro, LTC, 2007.
- GREGORY, A.; KOSTRIVAS, T.; BOND, S. Chloride stress corrosion cracking of duplex stainless steels in the absence of oxygen: phase two – electrochemical monitoring of SCC. *Health and Safety Executive*, Crown, 2005.
- HAMDY, A. S.; EL-SHENAWY, E; EL-BITAR, T. Electrochemical impedance spectroscopy study of the corrosion behavior of some niobium bearing stainless steels in 3.5% NaCl. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 1, p. 171-180, 2006.
- HAMID, Z. A et al. New cationic surfactant as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solutions. *Anti-corrosion methods and materials*, v. 45, n. 5, p. 306-311, 1998.
- HARVEY. T. G. et al. The effect of inhibitor structure on the corrosion of AA2024 and AA7075. *Corrosion Science*, v. 53, p. 2184-2190, 2011.
- HEAKAL, F. EL-TAIB; FOUUDA, A.S.; RADWAN, M. S. Some new thiadiazole derivatives as corrosion inhibitors for 1018 carbon steel dissolution in sodium chloride solution. *Int. J. Electrochem. Sci.*, v. 6, p. 3140-3163, 2011.
- HU, L. et al. Electrochemical and thermodynamic investigation of diniconazole and triadimefon as corrosion inhibitors for copper in synthetic seawater. *Corrosion Science*, v. 52, p. 2891-2896, 2010.
- IKEDA, A.; UEDA, M. *In: Predicting CO₂ corrosion in the oil and gas industry*. working party report. London: Institute of Materials, 1994.
- JALES FILHA, M. P. A. *Síntese, caracterização e avaliação biológica de novos compostos mesoiônicos de núcleo 1,3,4-tiadiazólio-5-tiolato e seus derivados ftalimidínicos*. 2006. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal da Paraíba; João Pessoa, 2006.
- JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. *Corrosão: fundamentos, monitoração e controle*. Rio de Janeiro: Ciência moderna, 2009.
- JOVANCICEVIC V. et al. Adsorption and absorption of chloride-ions on passive iron systems. *J. Electrochem Soc.*, v. 133, n. 11, p. 2219-2226, 1986.
- KHALED, K. F. et al. Inhibition of copper corrosion in 3.5% NaCl solutions by a new pyrimidine derivative: electrochemical and computer simulation techniques. *J Solid State Electrochem*, v. 15, p. 663-673, 2011.

LEBRINI, M. et al. Inhibitive properties, adsorption and a theoretical study of 3,5-bis(n-pyridyl)-4-amino-1,2,4-triazoles as corrosion inhibitors for mild steel in perchloric acid. *Corrosion Science*, v. 50, p. 473-479, 2008.

LIMA, L. M. O et al. Desenvolvimento de um flotador para tratamento de efluentes oleosos a partir de sistemas microemulsionados. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2., Rio de Janeiro. *Anais...* Rio de Janeiro, 2003.

LISBOA, E. M.; *Avaliação da adição de um biopolímero e de resíduo de mármore e granito nas propriedades do concreto*. 2011. Tese (Doutorado em química) – Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2011.

LUO, H.; GUAN, Y. C.; HAN, K. N. Corrosion inhibitor of a mild steel by aniline and alkylamines in acid solutions. *Corrosion*, v. 54, p. 721-732, 1998.

MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy. *Annals of Biomedical Engineering*, v. 20, p. 289-305, 1992.

MACIEL, M. A. M.; ECHEVARRIA, A.; RUMJANEK, V. M. Isolamento e caracterização de acil-tiossemicarbazidas como intermediários na síntese de compostos mesoiônicos. *Química Nova*, v. 21, p. 569-572, 1998.

MAHDAVIAN, M.; NADERI, R. Corrosion inhibition of mild steel in sodium chloride solution by some zinc complexes. *Corrosion Science*, v. 53, p. 1194-1200, 2011.

MAHJANI, M. G.; NESHATI, J. Electrochemical noise analysis for estimation of corrosion rate of carbon steel in crude oil. *Anti-corrosion Methods and Materials*, v. 54, n. 1, p. 27-33, 2007.

MAINIER, F. B.; SILVA, R. R. C. M. As Formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente. *Engvista*, v. 6, n. 3, p. 106-112, 2004.

MARCUS, P.; OUDAR, J. *Corrosion mechanisms in theory and practice*. Marcel Dekker, New York, 1995.

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

MIRAPALHETA, A. *Modelagem funcional para o estudo da inibição de corrosão de aço usando simultaneamente composto orgânicos e inorgânicos*. 2005. Tese (Doutorado em química) – Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2005.

MONTEMOR, M.F.; SIMÕES, A.M.P.; FERREIRA, M.G.S. Chloride-induced corrosion on reinforcing steel: from the fundamentals to the monitoring techniques. *Cement & Concrete Composites*, v. 25, p. 491-502, 2003.

MOURA, E. C. M. *Avaliação do potencial anticorrosivo de tiossemicarbazonas solubilizadas em sistemas microemulsionados*. 2009. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2009.

- MOURA, E. F. et al. Applications of micelle and microemulsion systems containing aminated surfactants synthesized from ricinoleic acid as carbon-steel corrosion inhibitors. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 340, p. 199-207, 2009.
- NOSIER, S. A. Effects of petroleum refinery wastewater. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. v. 50, p. 217-222, 2003.
- NUNES, L. P. *Fundamentos de resistência a corrosão*. Rio de Janeiro, Interciência IBP ABRACO, 2007.
- OLLIS, W.D.; RAMSDEN, C.A. Meso-ionic compounds. *Adv Heterocycle Chem*, v. 19, n. 1, p. 1-121, 1976.
- PANOSSIAN, Z. *Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas*. São Paulo, IPT, 1993.
- PAUL, B. K.; MOULIK, S. P. Uses and applications of microemulsions. *Current Science*, v. 80, n. 8, p. 990-1001, 2001.
- PEREIRA, D. S; REIS, C. M.; ECHEVARRIA, A. Síntese de cloridratos mesoiônicos, avaliação da atividade antioxidante e do potencial de inibição de corrosão. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 34., Florianópolis. *Anais...* Florianópolis, 2011.
- PEYRELASSE, J. Electrical properties of quaternary Winsor IV phases (the so-called microemulsions), as correlated to phase diagram features. Influence of the chemical structure of the alcohol cosurfactant. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, v. 15, p. 7099-7118, 1982.
- RAMALHO, T. R. *Reavaliação da eficiência do óleo de coco saponificado e de sua microemulsão como inibidor de corrosão em uma célula eletroquímica instrumentada*. 2008. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2008.
- REIS, C. M.; ECHEVARRIA, A. Síntese e avaliação teórica da atividade anti-corrosão de novas tiossemicarbazonas aril-substituídas. In: REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA, 34., Florianópolis. *Anais...* Florianópolis, 2011.
- RINALDI, R. et al. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. *Química Nova*, v. 30, n. 5, p. 1374-1380, 2007.
- ROSSI, C. G. F. T. *Inibição a corrosão do aço AISI 1020, em meios ácido e salino, por tensoativos e substâncias nitrogenadas microemulsionados*. 2007. Tese (Doutorado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Nata, 2007.

_____ et al. Microemulsões: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. *Revista Universitária Rural: Série Ciências exatas e da terra: Serropédica*, Rio de Janeiro, EDURRJ, v. 26, 2007.

_____ et al. Tensoativos: Uma abordagem básica e perspectivas para uma aplicabilidade industrial. *Revista Universitária Rural: Série Ciências exatas e da terra: Serropédica*, Rio de Janeiro, EDURRJ, v. 25, 2006.

SÁNCHEZ, S. C. M. *Efeitos do composto mesoiônico MI-D e da imida cíclica S2.2 sobre Mecanismos relacionados à indução de morte celular por via Mitocondrial*. 2009. (Tese em Química) – Universidade Federal do Paraná; Curitiba, 2009.

SANTOS, D. F. et al. Estudo da ação antiinflamatória e potência ulcerogênica de compostos mesoiônicos, 1,4-difeniltiossemicarbazida e derivados. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 36, p. 291-299, 2000.

SANTOS FILHO, M. M. *Composição a base de quitosana como inibidor de corrosão em aço*, 2010. Patente Brasileira - PI1003149-9-BR.

SCHMITT, G. Application of inhibitors for acid-media-report prepared for the european-federation-of-corrosion working party on inhibitors. *British Corrosion Journal*, v. 19, n. 4, p. 165-176, 1984.

SOUZA, A. D. N. *Avaliação da eficiência do heterociclo isatina solubilizado em sistemas microemulsionados como inibidor de corrosão*. 2010. Dissertação (Mestrado em química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2010.

TÁVORA, M. P. *Avaliação do efeito de particulados sólidos na eficiência de um inibidor de corrosão recomendados para meios salino com CO₂*. 2007. Dissertação (Mestrado em ciência e engenharia de materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, 2007.

UCHÔA, S. B. B. *Inibição de corrosão em concreto armado: eficiência e comportamento do sistema tiouréia/molibdato de sódio*. 2007. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal de Alagoas. Maceió, 2007.

VISHWANATHAM, S.; SINHA, P.K. Corrosion protection of N80 steel in HCl. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, v. 56, n. 3, p. 139-144, 2009.

WANDERLEY NETO, A. O. *Estudo de novos inibidores de corrosão para aplicação em oleodutos*. 2004. Dissertação (Mestrado em química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

WANG, H. L.; LIU, R. B.; XIN, J. Inhibiting effects of some mercapto- triazole derivatives on the corrosion of mild steel in 1.0 M HCl medium. *Corrosion Science*, v. 46, p. 2455-2466, 2004.

WEST, J. M. *Electrodeposition and corrosion processes*. London: The Camelot Press, 1965.

WOLYNEC, S. *Técnicas eletroquímicas em corrosão*. São Paulo, Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

ZHANG, J. et al. The inhibition mechanism of imidazoline phosphate inhibitor for Q235 steel in hydrochloric acid medium. *Corrosion Science*, v. 53, n. 10, p. 3324-3330, 2011.

