



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

AVALIAÇÃO DE INIBIDORES VERDES MICROEMULSIONADOS NA INIBIÇÃO À CORROSÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020

Cássia Carvalho de Almeida

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Dulce Maria de Araújo Melo
Co-orientadora: Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Medeiros Maciel

Dissertação n.º 108 /PPGCEM

Outubro - 2012
Natal - RN

Universidade Federal do Rio Grande do Norte
Centro de Ciências Exatas e da terra
Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais

Cássia Carvalho de Almeida

**AVALIAÇÃO DE INIBIDORES VERDES
MICROEMULSIONADOS NA INIBIÇÃO À CORROSÃO DO
AÇO CARBONO AISI 1020**

Outubro - 2012

Natal - RN

Cássia Carvalho de Almeida

**AVALIAÇÃO DE INIBIDORES VERDES
MICROEMULSIONADOS NA INIBIÇÃO À CORROSÃO DO
AÇO CARBONO AISI 1020**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Ciências e Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Dulce Maria de Araújo Melo

Co-orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Maria Aparecida Medeiros Maciel

Outubro - 2012
Natal - RN

Seção de Informação e Referência

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Central Zila Mamede

Almeida, Cássia Carvalho de

Avaliação de inibidores verdes microemulsionados na inibição à corrosão do aço carbono AISI 1020 / Cássia Carvalho de Almeida. – Natal, RN, 2012.

85 f. : il.

Orientadora: Dulce Maria de Araújo Melo.

Co-orientadora: Maria Aparecida Medeiros Maciel.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais.

1. Inibidores Verdes de Corrosão – Dissertação. 2. Microemulsão – Dissertação. 3. *Ixora coccinea* Linn – Dissertação. 4. *Croton cajucara* – Dissertação. I. Melo, Dulce Maria de Araújo. II. Maciel, Maria Aparecida Medeiros. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620.19

ATA Nº 108/2012 - REALIZAÇÃO DA DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DA ALUNA **Cássia Carvalho de Almeida** DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE.

Aos vinte e cinco dias do mês de outubro de dois mil e doze, às quatorze horas, auditório do Núcleo de Processamento Primário de Reuso de Água e Resíduo (NUPPRAR) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), realizou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado intitulada "Avaliação de inibidores verdes microemulsionados na inibição a corrosão do aço carbono AISI 1020" da mestranda Cássia Carvalho de Almeida, do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM), tendo como Orientadora a Prof^ª. Dr^ª. Dulce Maria de Araújo Melo. A Banca Examinadora foi composta pelos Professores Drs: Dulce Maria de Araújo Melo (Orientadora e Presidente da Banca) - UFRN; Maria Aparecida Medeiros Maciel (Examinadora Interna) – UFRN; Cátia Guaraciara Teixeira Fernandes Rossi (Examinadora Interna) – UFRN e Alexandre Gurgel (Examinador Externo) – UFV. Inicialmente, a Orientadora expôs ao público presente o roteiro formal da Defesa de Dissertação e, em seguida, deu início aos trabalhos da Banca, passando a palavra à candidata, para que desse início a apresentação de seu trabalho, marcando o tempo médio de cinquenta minutos para a devida explanação. Concluída a exposição da candidata, a Presidente da Banca passou a palavra aos examinadores, que deram início ao exame oral. Terminada a arguição oral, a Orientadora solicitou aos presentes e à mestranda que se retirassem do recinto para que a Banca proferisse o julgamento. A Presidente solicitou o retorno da candidata e do público e em seguida foi comunicado que a aluna Cássia Carvalho de Almeida foi APROVADA, na Defesa de Dissertação de Mestrado de acordo com as normas vigentes na UFRN. A versão final da Dissertação deverá ser entregue ao PPGCEM, no prazo de 20 dias; contendo as modificações sugeridas pela Banca Examinadora. Conforme o artigo 43, §2º da Resolução nº 072/2004 - CONSEPE, a candidata não terá o título se não cumprir as exigências acima. Nada mais tendo sido tratado, a Ata da Sessão Pública de Defesa de Dissertação de Mestrado foi assinada pelos membros da Banca Examinadora e pela candidata ao título.

Prof. Dr. Dulce Maria de Araújo Melo
Orientador e Presidente da Banca

Prof. Dr. Maria Aparecida Medeiros Maciel
Examinadora Interna

Prof. Dr. Cátia Guaraciara Teixeira Fernandes Rossi
Examinadora Interna

Prof. Dr. Alexandre Gurgel
Examinador Externo

Cássia Carvalho de Almeida
Candidata

Dedico não apenas este trabalho, mas todas as conquistas da minha vida, a Deus, aos meus pais, Heraldo e Marilúcia, ao meu marido e minha filha, Fernando e Fernanda e a minha irmã Camila, pelo apoio e incentivo nos momentos difíceis e por acreditarem em mim. Minha eterna gratidão, amor e respeito.

AGRADECIMENTOS

Foram longos momentos de desafios e provações, porém momentos de intenso aprendizado. Pude compartilhar esses momentos com várias pessoas e para algumas delas apresento meu agradecimento e carinho:

A Prof^a. Dra. Maria Aparecida Medeiros Maciel, um agradecimento especial, pela orientação, pelo incentivo, confiança, amizade e pelo apoio durante todo desenvolvimento deste trabalho.

A Prof^a. Dra. Dulce Maria de Araújo Melo, pela oportunidade e confiança durante a realização deste trabalho.

Ao Professor Carlos Alberto Martinez-Huitle pelos conhecimentos compartilhados, disponibilização do potenciostato e ajuda sempre que solicitada.

A Prof^a. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas pela acolhida no Laboratório de Tecnologia de Tensotativos.

A Dra. Cátia Rossi, Maria Beatriz e Ciro José, pela grande colaboração na parte experimental deste trabalho, grande oportunidade de aprendermos juntos e ainda pela amizade.

A minha eterna amiga Gineide, que nunca mediu esforços para me ajudar (tanto na parte experimental do meu trabalho quanto na vida pessoal), me acolher, me ouvir. Por tudo o que vivemos juntas, amiga verdadeira que eu quero pra sempre em minha vida.

Aos amigos que conquistei nesta caminhada, Erileide, Ana Paula, Paulinie, Alanna, Ítalla, Susana, Gil, Luan, e a todos os amigos do Laboratório de Tecnologia de Tensotativos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

Aos Laboratórios: NUPRAR - Núcleo de Processamento Primário e Reúso de Água Produzida e Resíduos; LCMat - Laboratório de Caracterização de Materiais; LEA – Laboratório de Eletroquímica Aplicada, que sempre me acolheram muito bem, possibilitando a realização dos meus experimentos.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais (PPGCEM).

A CAPES pelo apoio financeiro.

A minha família pela compreensão e amor. Meus pais, meu marido, minha filha e minha irmã, por todo amor, por todos os momentos, difíceis ou não, por serem a minha base, minha força e por tudo que representam em minha vida.

E principalmente a Deus, por me capacitar, me dar forças, ser meu refúgio, por me dar saúde, pela minha família e por ter me possibilitado conhecer pessoas tão incríveis que estarão para sempre em meu coração.

“É melhor estar preparado para uma oportunidade e não ter nenhuma, do que ter uma oportunidade e não estar preparado”.

(Whitney Young Jr.)

RESUMO

Em linhas gerais, dentre os inibidores de corrosão mais utilizados se encontram os tensoativos, que são significativamente eficazes por formarem películas protetoras sobre áreas anódicas e catódicas. No presente trabalho, utilizou-se o tensoativo biodegradável óleo de coco saponificado microemulsionado (SME-OCS) para aplicabilidade como inibidor verde de corrosão. Para tanto, o extrato metanólico de *Ixora coccinea* Linn (IC) e uma fração polar rica em alcaloides (FA) obtida de *Croton cajucara* Benth, solubilizados no sistema SME-OCS, foram avaliados na presença do aço carbono AISI 1020, em meio salino (NaCl 3,5 %). Desta forma, as eficiências de inibições à corrosão de IC e FA foram avaliadas nas seguintes microemulsões: SME-OCS-IC e SME-OCS-FA. O sistema microemulsionado SME-OCS na presença e na ausência de IC e FA foi avaliado por medidas de perda de massa e pelo método eletroquímico de resistência à polarização, com variação da concentração dos vegetais IC e FA (50 – 400 ppm), tendo sido obtidos resultados significativos de inibições à corrosão (83,6 % SME-OCS, 92,2 % SME-OCS-FA e 95,3 % SME-OCS-IC).

Palavras-chave: inibidores verdes de corrosão, microemulsão, *Ixora coccinea*, *Croton cajucara*.

ABSTRACT

In general, among the corrosion inhibitors surfactants are the most commonly used compounds, because they are significantly effective by forming protective films on anodic and cathodic areas. In this study, microemulsions containing he biodegradable saponified coconut oil as surfactant (SME-OCS) was used as green corrosion inhibitors. With this purpose, methanolic extracts of *Ixora coccinea* Linn (IC) and a polar fraction rich in alkaloids (FA) obtained from *Croton cajucara* Benth solubilized in the SME-OCS system were examined in the presence of AISI 1020 carbon steel, in saline solution (NaCl 3,5 %). The efficiency of corrosion inhibition of IC and FA were evaluated in the following microemulsions: SME-OCS-IC and SME-OCS-FA. The microemulsion system SME-OCS in the presence and absence of IC and FA was assessed by measurements of weight loss and the electrochemical method of polarization resistance, with variation in the concentration of IC and FA (50 - 400 ppm), showing significant results of corrosion inhibition (83,6 % SME-OCS; 92,2 % SME-OCS-FA; and 95,3 % SME-OCS-IC).

Keywords: Green corrosion inhibitors, microemulsion, *Ixora coccinea*, *Croton cajucara*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Formas de corrosão.	24
Figura 2	<i>Ixora coccinea</i> Linn.	30
Figura 3	Estrutura química de alguns constituintes de <i>Ixora coccinea</i> Linn.	31
Figura 4	<i>Croton cajucara</i> Benth.	31
Figura 5	Cascas do caule de <i>Croton cajucara</i> Benth.	32
Figura 6	Estruturas químicas dos alcalóides presentes no extrato de <i>Croton cajucara</i> .	32
Figura 7	Representação esquemática de um tensoativo.	33
Figura 8	Representação esquemática da formação de micelas direta e inversa.	35
Figura 9	Sistema O/A (rico em água).	36
Figura 10	Sistema A/O (rico em óleo).	37
Figura 11	Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 302N AUTOLAB.	42
Figura 12	Modelo da curva de polarização por extrapolação de Tafel.	42
Figura 13	Representação do diagrama de fase pseudoternário para o sistema SME-OCS.	46
Figura 14	Tensiômetro SensaDyne QC-6000.	47

Figura 15	Determinação da fração volumétrica por meio de P_p .	48
Figura 16	Disposição do corpo de prova para a realização do ensaio de perda de massa do aço 1020 em meio NaCl 3,5% na ausência e na presença dos inibidores de corrosão.	50
Figura 17	A - Célula eletroquímica, B - Contra-eletrodo de platina, C - Eletrodo de referência de Ag/AgCl (prata/cloreto de prata) e D - eletrodo de trabalho de aço-carbono AISI 1020.	52
Figura 18	Gráfico da Tensão Superficial dos agregados micelares para os sistemas - a) SME-OCS, b) SME-OCS-IC e c) SME-OCS-FA	55
Figura 19	Esquema representativo da adsorção entre os agregados e a superfície metálica.	56
Figura 20	Microfotografia do aço carbono AISI 1020.	58
Figura 21	Extrapolação das Curvas de Tafel do sistema SME-OCS.	61
Figura 22	Extrapolação das Curvas de Tafel do sistema SME-OCS-IC.	62
Figura 23	Extrapolação das Curvas de Tafel do sistema SME-OCS-FA.	62
Figura 24	Isotermas de Langmuir para os sistemas SME-OCS, SME-OCS-IC e SME-OCS-FA, respectivamente.	65
Figura 25	Isotermas de Frumkin para os sistemas: (a) SME-OCS, (b) SME-OCS-IC e (c) SME-OCS-FA.	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Concentrações dos inibidores IC e FA em função do volume da solução de NaCl 3,5%.	51
Tabela 2	Solubilidade de IC e FA no sistema SME-OCS.	54
Tabela 3	Solubilidade de algumas moléculas orgânicas no SME-OCS.	54
Tabela 4	Concentração da formação dos agregados para os sistemas microemulsionados na presença e ausência de NaCl (3,5%).	56
Tabela 5	Dados de diâmetro de partículas e índice de polidispersão dos sistemas microemulsão.	57
Tabela 6	Resultados obtidos pelo método convencional para o aço AISI 1020.	59
Tabela 7	Classificação da Taxa de Corrosão Uniforme.	59
Tabela 8	Perda de massa e taxa corrosiva para os sistemas: SME-OCS, SME-OCS-IC E SME-OCS-FA.	60
Tabela 9	Eficiências de inibição à corrosão dos sistemas SME-OCS, SME-OCS-IC e SME-OCS-FA, em meio salino (NaCl 3,5%).	63
Tabela 10	Equações das isotermas de adsorção.	64
Tabela 11	Dados usados na construção dos gráficos da isoterma de Langmuir.	64
Tabela 12	Parâmetros físico-químicos obtidos pela isoterma de Langmuir para os inibidores SME-OCS, SME-OCS-IC e SME-OCS-FA.	66
Tabela 13	Dados usados na construção dos gráficos da isoterma de Frumkin.	67
Tabela 14	Parâmetros físico-químicos obtidos pela isoterma de Frumkin para os inibidores SME-OCS, SME-OCS-IC e SME-OCS-FA.	69

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA	20
2.1	CORROSÃO	20
2.1.1	Corrosão no Aço Carbono	21
2.1.2	Formas de corrosão	23
2.2	INIBIDORES DE CORROSÃO	25
2.2.1	Inibidores Orgânicos	26
2.2.2	Inibidores Verdes de Corrosão	27
2.2.2.1	Aspectos genéricos dos materiais vegetais utilizados neste trabalho	29
2.3	TENSOATIVOS	33
2.4	TENSÃO SUPERFICIAL	35
2.5	MICROEMULSÃO	36
2.6	ADSORÇÃO	37
2.6.1	Isotermas de Adsorção	38
2.6.2	Isoterma de Langmuir	38
2.6.3	Isoterma de Frumkin	39
2.7	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	40
2.7.1	Microscopia Quantitativa	41
2.8	ELETROQUÍMICA	41
2.8.1	Polarização Linear com extrapolação da reta de Tafel	41
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	44
3.1	OBTENÇÃO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO	44
3.2	OBTENÇÃO DO SISTEMA MICROEMULSIONADO SME-OCS	45
3.3	ESTUDO DA SOLUBILIZAÇÃO DOS MATERIAIS VEGETAIS IC E FA NO SISTEMA SME-OCS	46
3.4	TENSÃO SUPERFICIAL	46
3.5	DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS	47

3.6	CARACTERIZAÇÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020 POR FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE FASES	48
3.6.1	Preparação da amostra metalográfica	49
3.7	ENSAIOS DE IMERSÃO COM MEDIDA DE PERDA DE MASSA	49
3.7.1	Cálculo da taxa de corrosão por perda de massa	50
3.8	MEDIDAS DE EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO À CORROSÃO	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020 POR FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE FASES	58
4.2	ENSAIOS DE IMERSÃO COM MEDIDA DE PERDA DE MASSA	59
4.3	MEDIDAS DE EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO À CORROSÃO	61
4.4	ISOTERMA DE ADSORÇÃO	64
5	CONCLUSÕES	71
	REFERÊNCIAS	74

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

O fenômeno da corrosão ocorre frequentemente em materiais diversificados, com destaque para os metais presentes nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil e automobilística; nos meios de transportes aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo e rodoviário; nos meios de comunicação, como sistema de telecomunicações; na odontologia (restaurações metálicas, aparelhos de prótese), na medicina (ortopedia), bem como em obras de arte como monumentos e esculturas (GENTIL, 2011).

Os prejuízos causados pela corrosão resultam em consideráveis desperdícios de investimentos. Estima-se que mais de 30 % do aço produzido no mundo seja utilizado para reposição de peças, partes de equipamentos e instalações deterioradas pela corrosão. Este fenômeno representa gastos significativos para o setor industrial, em função de eventuais paralizações operacionais que são necessárias para reposição de peças. Em adição, há sempre a preocupação com prejuízos ao meio ambiente, citando-se como exemplo o rompimento de oleodutos na indústria petrolífera.

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas no sentido de reduzir os efeitos da corrosão. Neste contexto, dentre os processos e métodos mais utilizados destacam-se: o aumento da resistência dos materiais por adição de elementos de liga (como Cr e Ni), a utilização de materiais de revestimento e utilização de agentes inibidores e/ou antioxidantes (GENTIL, 2011). A classe dos tensoativos são exemplos de inibidores eficazes por agirem promovendo a formação de um filme superficial contendo grupos alquil-orientados que deslocam as moléculas de água de diferentes tipos de superfícies metálicas (CLINT, 1992). A utilização de tensoativos em sistemas microemulsionados (SME) tem sido avaliada academicamente em pesquisas recentes (DANTAS *et al.*, 2002b; FELIPE *et al.*, 2012; MOURA *et al.*, 2012; ROSSI *et al.*, 2007a). A justificativa é dada pelas propriedades diversificadas de sistemas microemulsionados com destaques específicos para a capacidade de formação de filmes protetores mais resistentes e pela capacidade de dissolver compostos insolúveis (ou pouco solúveis) em solventes orgânicos (DANTAS *et al.*, 2003a).

Em estudos preliminares, a eficiência de inibição do tensoativo óleo de coco saponificado (OCS) foi avaliada por métodos eletroquímicos, tendo sido analisado também em um sistema microemulsionado polar (rico em água, do tipo O/A). Este estudo se destaca por dois aspectos importantes: utilização de matéria prima vegetal para desenvolvimento biossustentável e inovação tecnológica pelo uso de sistemas microemulsionados na inibição a processos corrosivos.

No presente trabalho, a eficácia do sistema SME-OCS modificado na região de Winsor IV foi avaliada na veiculação de materiais vegetais para aplicabilidade na inibição à corrosão em aço carbono AISI 1020, em meio salino (NaCl 3,5 %). Para tanto, o extrato metanólico das flores de *Ixora coccinea* Linn (IC), bem como para a fração rica em alcaloides (FA) obtida do extrato etanólico das cascas do caule de *Croton cajucara* Benth, foram solubilizados na microemulsão SME-OCS, e sua utilização como inibidores verdes de corrosão foi investigada. Para avaliação das eficiências de inibição à corrosão destas microemulsões (SME-OCS, SME-OCS-IC e SME-OCS-FA) utilizou-se a técnica eletroquímica de polarização linear, aplicada aos processos de adsorção das isothermas de Langmuir e Frumkin.

Neste documento de dissertação encontra-se descrita a pesquisa que objetiva a avaliação de inibidores verdes de corrosão microemulsionados na presença do tensoativo como especificado acima. Para tanto, foram selecionados alguns aspectos teóricos e revisões da literatura pertinentes ao trabalho. Na sequência encontram-se abordados as metodologias utilizadas nos experimentos, resultados e discussões, conclusão e referências citadas.

**ASPECTOS TEÓRICOS
E
REVISÃO DA LITERATURA**

2 ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

Em geral, os metais são encontrados na natureza em combinações com elementos químicos de compostos em estado de menor energia, tais como óxidos, hidróxidos, sulfetos e silicatos.

O aço carbono é uma liga ferrosa constituída de ferro e carbono, além de frações de elementos de liga que podem estar presentes como impurezas (CHIAVERINI, 2002).

Aço carbono pode ser definido como sendo uma liga de ferro-carbono (Fe-C) contendo entre 0,008 % até 2,0 % de carbono. O limite inferior ao percentual 0,008 % corresponde à máxima solubilidade do carbono no ferro à temperatura ambiente e o limite superior (2,0 %) foi atribuído à máxima quantidade de carbono que se dissolve no ferro a 1130 °C.

A combinação de baixo custo, associada à boa resistência mecânica e a fácil manipulação, torna o aço carbono muito atrativo para a construção de estruturas e equipamentos. Estas características permitem ao aço carbono ser o material mais utilizado na engenharia e na indústria. Suas propriedades mecânicas viabilizam o seu uso na maioria das aplicações práticas mesmo na ausência de qualquer tratamento térmico (NOGUEIRA, 2002).

No entanto, de acordo com relatos da literatura, o aço carbono sem adição de elementos de liga possui baixa resistência à corrosão, levando à formação de filmes de óxidos/hidróxidos ou sais pouco aderentes e com mínima capacidade de proteger a superfície contra o ataque dos meios corrosivos. Desta forma, existe a necessidade de aplicações de recursos protetores, tais como: revestimento ou pintura capaz de garantir uma proteção contra a corrosão, emprego de inibidores de corrosão, dentre outros recursos (BUENO, 2008).

2.1 CORROSÃO

A origem da palavra corrosão vem do latim “*corrodere*” que significa atacar, consumir (KHODAKOV, 1984). Uma forma frequente de definir a corrosão consiste em “a corrosão é a deterioração dos materiais metálicos ou não metálicos, pela ação química ou eletroquímica do meio, podendo ou não estar

associada a esforços mecânicos”. Em linhas gerais, os metais reagem com o meio ambiente, muitas vezes com o próprio oxigênio da atmosfera, gerando como produtos da corrosão compostos semelhantes aos que lhes deram origem. Nestes casos, a corrosão é definida como o inverso do processo metalúrgico (GENTIL, 2011; NUNES, 2007). Conclusivamente, tem-se que: a corrosão é um processo espontâneo que motiva novos estudos sobre o controle da deterioração de materiais objetivando a minimização de desgastes ou falhas do material metálico, que podem ocasionar deterioração parcial ou total, redução do funcionamento do componente afetado ou perda total de equipamentos em geral (GUEDES, 1996; MARÍN-CRUZ *et al.*, 2006; SASTRI, 2001).

De forma abrangente, os fenômenos de corrosão de materiais metálicos envolvem uma grande variedade de mecanismos em que se destacam: corrosão em meios aquosos (90 %), oxidação em ambientes de elevadas temperaturas (8 %), corrosão em meios orgânicos (1,8 %) e corrosão por metais líquidos (0,2 %) (WOLYNEC, 2003).

Dentre os diferentes meios em que ocorre a corrosão, o de maior destaque é o aquoso, com desencadeamento de corrosão eletroquímica. Por este motivo, as técnicas eletroquímicas são as que mais se aplicam aos estudos que avaliam os fenômenos da corrosão. Como exemplo, pode ser citada, a medida da taxa de corrosão por meio da técnica de polarização linear de um metal que sofre corrosão generalizada (WOLYNEC, 2003).

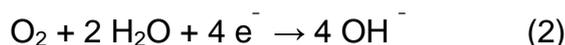
2.1.1 Corrosão no Aço Carbono

Como o ferro é o principal componente do aço carbono, as alterações que acontecem na superfície devido à corrosão, podem ser mostradas por meio das reações químicas (1) a (4), que se encontram discutidas a seguir.

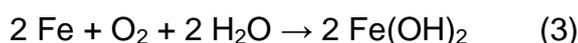


Na reação (1), o ferro perde elétrons para passar a ser um íon carregado positivamente, e assim ter condições para fazer ligações com outro grupo de átomos carregados negativamente, caracterizando uma reação anódica.

Nos meios aquoso e neutro, a reação (2) que se processa é a reação catódica (ou de redução).



Nos processos corrosivos as reações (1) e (2) acontecem simultaneamente e em diferentes regiões da superfície metálica. Portanto, a corrosão pode ser basicamente descrita pela combinação das reações (1) e (2) que resultam na formação de $2 \text{Fe}(\text{OH})_2$ (3).



O ferro na presença de água com oxigênio dissolvido forma hidróxido de ferro. Na etapa seguinte, o oxigênio em excesso reage rapidamente com o hidróxido de ferro, para produzir óxidos hidratados de ferro (4), amplamente reconhecidos como ferrugem.



Conclusivamente, para que aconteça a formação de ferrugem, os íons metálicos necessitam da presença de um meio oxidante (água e/ou oxigênio). Neste processo, o produto de corrosão formado pode reagir novamente ou ainda, em alguns casos específicos, formar uma camada protetora na superfície do metal original, que é conhecida como camada de passivação (GENTIL, 2011; MARÍN-CRUZ *et al.*, 2006).

Apesar de conceitualmente se conceituar corrosão como deterioração do material, trata-se apenas de um processo energeticamente espontâneo em que o metal volta a seu estado oxidado de maior estabilidade. Os metais, portanto,

tendem a reagir espontaneamente com líquidos ou gases a que são expostos (WOLYNEC, 2003).

2.1.2 Formas de corrosão

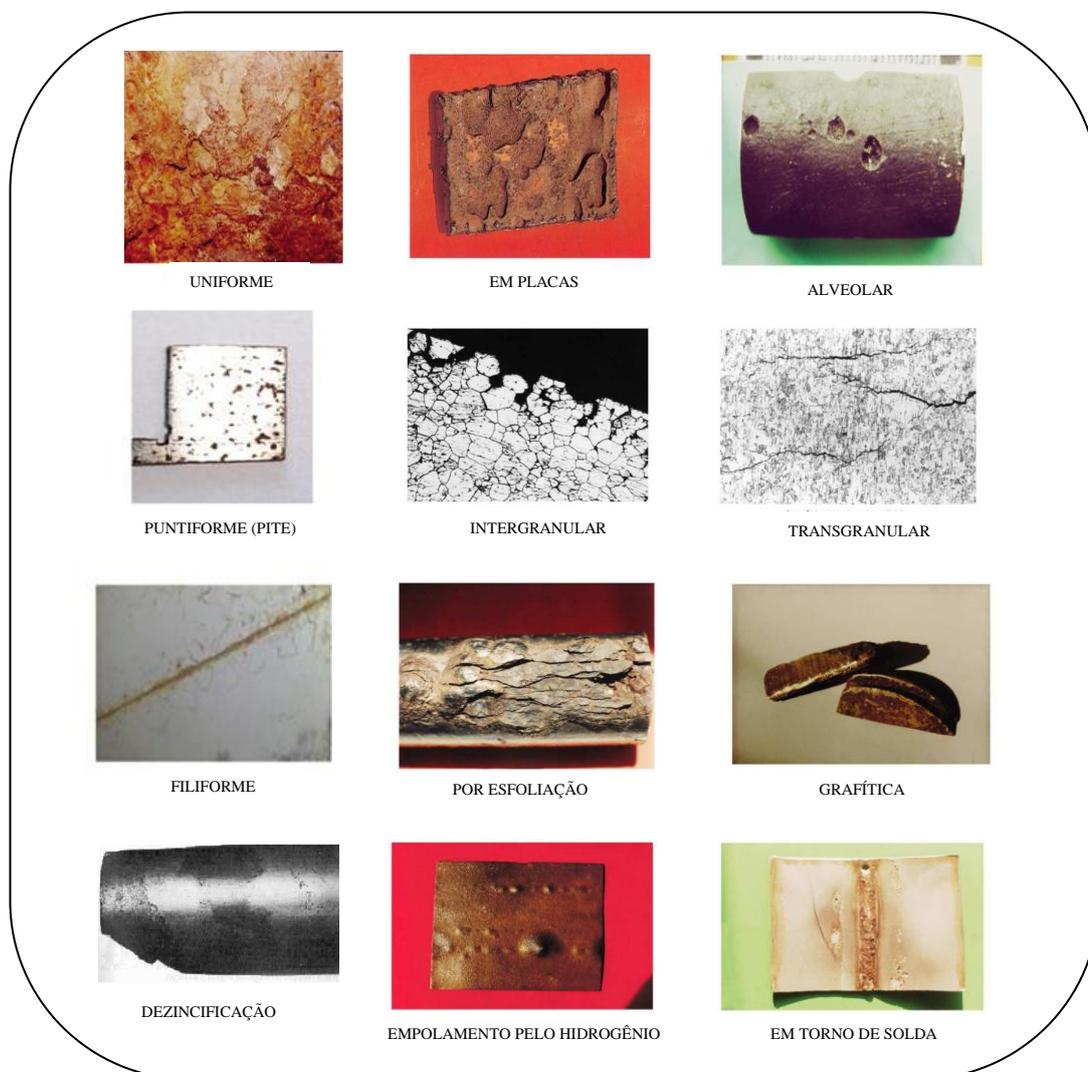
De acordo com as abordagens anteriores, evidencia-se que a corrosão é um fenômeno que ocorre na superfície de materiais, com características específicas em uma interface material/meio corrosivo.

O conhecimento dos parâmetros que influenciam as propriedades dos produtos que são formados nesta interface de diferentes tipos de materiais é alvo de inúmeras investigações científicas. Portanto, a caracterização do tipo de corrosão auxilia bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção. A partir da aparência da superfície ou da forma de ataque dos oxidantes em geral, e seus mecanismos de ação, classificaram-se diferentes tipos (ou formas) de corrosão, resumidamente descritos a seguir (PANNONI, 2004; GENTIL, 2011):

- a) Corrosão morfológica: onde a corrosão pode ser desencadeada por um processo uniforme, por placas, alveolar, puntiforme (*pite*), intergranular, intragranular, filiforme, por esfoliação, gráfitica, dezincificação, em torno do cordão de solda e fragilização pelo hidrogênio;
- b) Corrosão mecânica: onde a corrosão pode ser desencadeada por aeração diferencial, eletrolítica, associada à sollicitação de esforços mecânicos ou corrosão sob tensão fraturante (bem como, sob fadiga, por atrito associado à erosão);
- c) Corrosão localizada: ocorre frequentemente dentro de fendas e em outras áreas de superfícies expostas a meios corrosivos. Os tipos de ataques estão normalmente associados a pequenos volumes de solução que ficam estagnados em pontos específicos dos materiais, geralmente em buracos e fendas.

A Figura 1 apresenta de maneira esquemática algumas destas formas (GENTIL, 2011).

Figura 1: Formas de corrosão.



* Figura adaptada por ALMEIDA, C. C.; 2012.

A ocorrência de várias formas de corrosão depende também do tipo de indústria e do ambiente. Na indústria química 23,4 % da corrosão ocorre sob tensão ou fadiga (causada pela ação conjunta de tensões mecânicas e meio corrosivo); em seguida vem a corrosão por *pite* (forma de corrosão localizada que consiste na formação de pequenas cavidades de profundidade considerável) (15,7 %); e a intergranular, em que o ataque se manifesta no contorno dos grãos (10,2 %) (BARDAL, 2003).

Para evidenciar a importância de considerar essas formas de corrosão, pode-se tomar o exemplo do pite, que é uma das formas mais prejudiciais, pois, embora afete somente pequenas partes da superfície metálica, pode causar rápida perda de espessura do material metálico originando perfurações e pontos de concentração de tensões. Ocorrerá, assim, a diminuição da resistência mecânica do material e sua consequente fratura, resultando em um período pequeno da utilização do equipamento ou material (GENTIL, 2011).

2.2 INIBIDORES DE CORROSÃO

Inibidores de corrosão são geralmente compostos químicos que, ao serem adicionados em concentrações adequadas ao meio corrosivo, diminuem a sua agressividade, atuando sobre a superfície metálica, dificultando e/ou reduzindo a velocidade de reações anódicas (inibidores anódicos), catódicas (inibidores catódicos) ou ambas (inibidores mistos). Como característica principal, destaca-se a capacidade de bloquear o circuito eletroquímico formado pela célula de corrosão (ELACHOURI *et al*, 1996; HELENE, 1986; PEBERE, 1997; SERRA, 1992).

Diversas são as aplicações industriais nas quais são utilizados inibidores de corrosão, podendo-se destacar o setor de autopeças e metalurgia (na preservação das partes externas dos componentes), a construção civil (prevenindo o ataque por cloretos a estruturas de aço), os minerodutos, sistemas de refrigeração e aquecimento (prevenindo a corrosão das paredes dos equipamentos) e, mais expressivamente pela sua importância mundial, a indústria de petróleo e gás (DILLON, 1997; SPELLER, 1930).

Os inibidores de adsorção funcionam como películas protetoras sobre áreas anódicas e catódicas, interferindo na ação eletroquímica. Nesse grupo estão incluídas substâncias orgânicas de caráter polar capazes de promover a formação de películas que são adsorvidas ao metal, dentre os quais se encontram os coloides, sabões de metais pesados e substâncias orgânicas ricas em heteroátomos (oxigênio, nitrogênio e enxofre) (ROSSI, 2006; 2007b).

A eficiência de uma determinada quantidade de inibidor adicionada ao meio pode ser significativa para um metal submetido a meios agressivos, oxigenados,

com ou sem variação de temperatura. Portanto, qualquer mudança nas características do meio pode não somente reduzir esta eficiência corrosiva, como também aumentar a velocidade da corrosão (SASTRI, 2001).

Fica evidente que a aplicação adequada do uso de inibidores de corrosão é uma medida alternativa na prevenção ao ataque corrosivo sobre materiais metálicos. Para que o uso de um determinado inibidor seja satisfatório, devem ser consideradas fundamentalmente as causas da corrosão no sistema específico. Em adição, deve-se observar possíveis mecanismos de ação destes inibidores vinculados aos impactos ambientais e custos associados, ou seja, a avaliação da relação custo/benefício ganha sustentabilidade quando se utilizam inibidores biocompatíveis.

Dentre as muitas possibilidades de uso de inibidores de corrosão, bem como suas eficácias, destacam-se: uso em decapagem ácida (QURASHI e RAWAT, 2002; SATHIYANARAYANAN *et al.*, 2006), uso em sistema de refrigeração (MAINIER, 2005) e tubos condensadores (QUARTARONE *et al.*, 2003), tubulações de água potável (RAWAJFEH e SHAMAILEH, 2007), dentre outros (DANTAS *et al.*, 2002b; FELIPE *et al.*, 2012; MOURA *et al.*, 2012; ROSSI *et al.*, 2007).

2.2.1 Inibidores Orgânicos

Há uma crescente procura no mercado de inibidores ambientalmente apropriados, pelo fato de muitos inibidores de corrosão, embora eficientes, serem bastante tóxicos, levando órgãos ambientais a solicitar sua proibição. Neste contexto, pesquisadores acadêmicos voltam sua atenção para a necessidade de estudos utilizando extratos vegetais como bioinibidores de corrosão que são considerados alternativos.

Em linhas gerais, a maioria das substâncias orgânicas usadas como inibidores de corrosão se adsorvem na superfície do metal formando um filme protetor, através de sistemas de deslocalização de elétrons em sistemas conjugados, que geram cargas (positivas e negativas), bem como via grupos funcionais que possuem disponibilização eletrônica em orbitais atômicos

preenchidos não ligantes. Portanto, a eficiência do inibidor orgânico depende da sua estrutura química, assim como de sua afinidade com o substrato metálico (GUEDES, 1996; KUZNETOV, 1996).

Existem trabalhos na literatura que indicam que as substâncias orgânicas que contêm pelo menos um átomo de nitrogênio, enxofre ou oxigênio agem como inibidores eficazes. Em adição, inibidores à base de extratos de plantas ricos em alcaloides ou em substâncias fenólicas, terpenoídicas, corantes, ou mesmo biomoléculas, tais como carboidratos, lipídeos e proteínas, também agem como bons inibidores (RAJA e SETHURAMAN, 2008; NACE, 1999).

2.2.2 Inibidores Verdes de Corrosão

Os inibidores de corrosão provenientes de extratos naturais, conhecidos como inibidores verdes ou ecológicos, vêm sendo bastante pesquisados nos últimos anos. A seguir encontram-se destacados alguns trabalhos.

Behpour *et al* (2012) avaliaram o extrato de *Punica granatum* (romã) e seus principais constituintes (ácido elágico e ácido tânico) na inibição do aço carbono macio (0,15 - 0,25 % de carbono) em solução de HCl 2 M e H₂SO₄ 1 M, utilizando as técnicas de polarização eletroquímica, espectroscopia de impedância e medidas de perda de massa. Através das técnicas eletroquímicas, foi observado que o extrato de *P. granatum* atua como um inibidor misto em ambas as soluções; o processo de adsorção se adequou à isoterma de Langmuir para todos os sistemas e a melhor eficiência de inibição foi obtida para o extrato na concentração de 1,0 g.L⁻¹ a 30°C (95,8 %), em meio HCl 2 M.

Singh *et al* (2012) avaliaram o extrato da semente de *Piper longum* (pimenta-longa) na inibição à corrosão de alumínio em solução de NaOH (1 M), utilizando as técnicas de polarização eletroquímica, espectroscopia de impedância e medidas de perda de massa. A eficiência de inibição é crescente de acordo com o aumento da concentração do extrato, atingindo 94 % para a concentração máxima estudada (400 mg.L⁻¹). Através das técnicas eletroquímicas, o extrato de *P. Longum* foi considerado um inibidor misto e o modelo de adsorção obedece à isoterma de Langmuir.

Torres *et al* (2011) estudaram o extrato aquoso da borra do café na inibição à corrosão do aço carbono em meio solução de HCl 1 M, utilizando as técnicas de polarização eletroquímica, espectroscopia de impedância e medidas de perda de massa. A eficiência de inibição à corrosão aumentou com o aumento da concentração do extrato (95 % - 400 mg.L⁻¹). O extrato de café atuou como inibidor misto e o processo de adsorção obedeceu à isoterma de Langmuir.

Kalaiselvi *et al* (2010) avaliaram, como inibidor de corrosão para aço carbono macio (0,15 - 0,25 % de carbono) em meio ácido clorídrico concentrado, o extrato metanólico de *Artemisia pallens*, uma erva aromática popularmente conhecida como davana, utilizada na fabricação de óleos essenciais, com propriedades antibacterianas e antifúngicas. A eficiência de inibição foi avaliada por técnicas de polarização eletroquímica e perda de massa. Os autores observaram que a eficiência de inibição aumentava com o aumento da concentração do extrato vegetal e sua eficiência máxima foi de 93 % a uma temperatura de 30°C. Os dados experimentais também obedeceram à isoterma de adsorção de Langmuir.

Okafor *et al* (2008) avaliaram a ação inibidora do extrato de folhas, sementes e uma combinação de folhas e sementes da espécie *Phyllanthus amarus*, popularmente conhecida como quebra-pedra. Esta espécie vegetal possui propriedade diurética, sendo utilizada na eliminação de cálculos renais. A eficiência de inibição à corrosão do aço carbono macio na presença de soluções de HCl e H₂SO₄ foi avaliada utilizando técnicas eletroquímicas de perda de massa e gasometria. O extrato das folhas de *P. amarus* foi o melhor inibidor tanto em meio de H₂SO₄ quanto em meio HCl, com eficiência máxima obtida pela técnica de perda de massa (88,6 % - 94,15 %) e pela técnica gasométrica (90,5 % - 74,9 %), respectivamente. As características de adsorção do inibidor se adequaram à isoterma de Temkin. Também foi observado que a eficiência de inibição aumentava com o aumento da concentração do extrato vegetal, bem como com o aumento da temperatura.

Chauhan *et al* (2007) utilizaram o extrato da planta *Zanthoxylum alatum* na inibição à corrosão do aço carbono macio em meio de ácido clorídrico (5 % e 15 %), através das técnicas eletroquímicas de perda de massa e espectroscopia de impedância. Foi observado que a eficiência de inibição à corrosão aumenta com o

aumento da concentração (até 2400 ppm) do extrato de *Zanthoxylum alatum*. O extrato desta planta foi capaz de reduzir a corrosão do aço carbono de forma mais eficaz em HCl 5 % (95 %) do que em HCl a 15 % (91 %) a 30°C. Pontuando a melhor eficiência, foi observado que o aumento da temperatura (80°C) elevou a taxa de corrosão e a eficiência de inibição diminuiu (89 %). Portanto, o extrato desta planta atua como inibidor de corrosão para o aço carbono macio até 80°C. A adsorção do extrato na superfície de aço obedece à isoterma de adsorção de Langmuir.

El-Etre *et al* (2005) utilizaram o extrato aquoso das folhas de *Lawsonia* (henna) no estudo da inibição à corrosão do aço carbono, níquel e zinco em soluções ácidas, neutras e alcalinas, usando a técnica eletroquímica de polarização. Verificou-se que o extrato atua como um bom inibidor de corrosão para os três eletrodos e para os meios testados:

- HCl 0,1 M: 95,78 % (aço carbono), 88,77 % (níquel) e 76,19 % (zinco);
- NaCl 3,5 %: 91,01 % (aço carbono), 82,88 % (níquel) e 93,44 % (zinco);
- NaOH 0,1 M: 69,56 % (aço carbono), 73,91 % (níquel) e 76,92 % (zinco).

Neste estudo verificou-se que todos os sistemas se adequaram ao processo de adsorção da isoterma de Langmuir e que a eficiência de inibição aumenta à medida que aumenta-se a concentração do extrato.

2.2.2.1 Aspectos genéricos dos materiais vegetais utilizados neste trabalho

A maior parte dos produtos químicos utilizados como inibidores de corrosão são muito tóxicos, mesmo em concentrações muito pequenas. Com o avanço científico e tecnológico muita atenção é dada ao saneamento, segurança e saúde. A possibilidade de riscos à saúde associados aos produtos químicos tem levado a um aumento das pesquisas sobre inibidores naturais. Com este objetivo as plantas *Ixora coccinea* Linn e *Croton cajucara* Benth foram selecionadas para este estudo, sendo ambientalmente apropriadas e disponíveis a partir de fontes renováveis.

A *Ixora coccinea* Linn (Figura 2) é um arbusto de 1,5 - 2,5 metros de altura, muito ramificado de forma compacta, com ramos lenhosos a semilenhosos

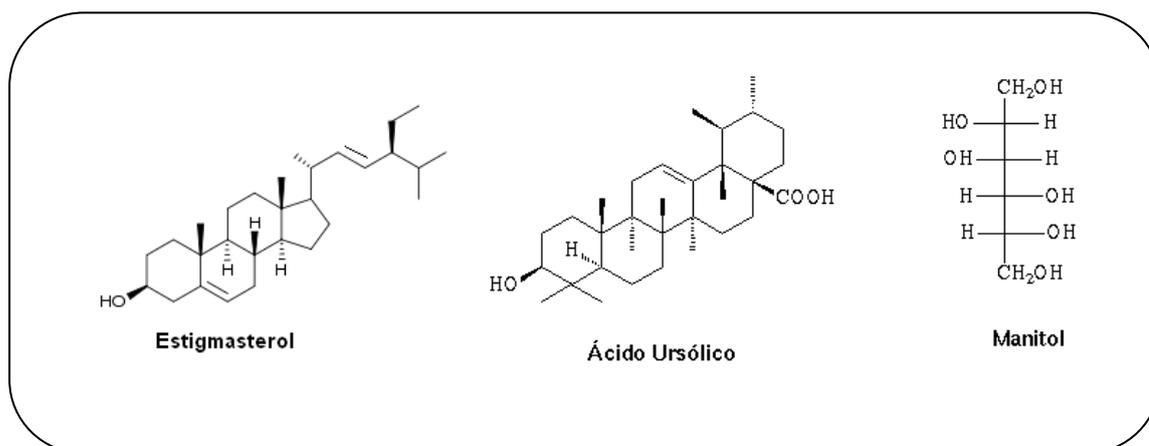
(LORENZI *et al.*, 2001). O gênero *Ixora* pode ser cultivado isoladamente, a pleno sol e em terra fértil.

Figura 2: *Ixora coccinea* Linn.

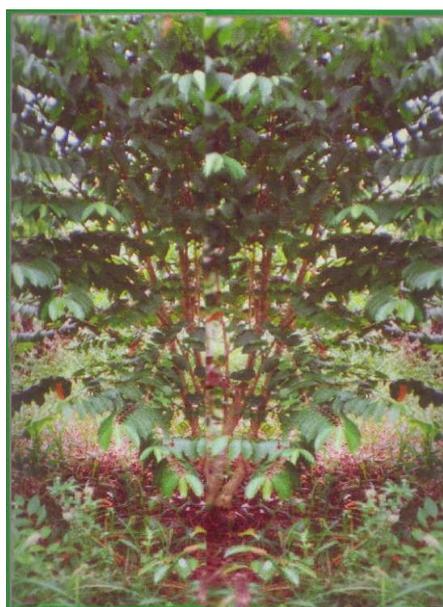


A literatura mostra inúmeros trabalhos envolvendo o gênero *Ixora* no que diz respeito a sua propagação (FRANCIS, 2003; LAKSHMAMAN, 1997; SALGARE, 1997), controle de pragas (DEVI, 1991) e investigações nas áreas de química inorgânica (TIKKU, 1990). Por outro lado, existem estudos fitoquímicos, que mostraram a presença de terpenoides (MACIEL *et al.*, 2010; REENA, 1994; TAKEDA, 1975), flavonoides (CHAUHAN, 1982, 1984, 1996; VIMALA, 1997) e alcaloides (CANNON, 1980).

Em estudo anterior desenvolvido por Monteath (2005), foi possível identificar no extrato metanólico das flores de *Ixora coccinea* misturas de esteroides, hidrocarbonetos, sesquiterpenos, o açúcar manitol e o triterpeno bioativo ácido ursólico, que se apresenta como componente majoritário na flor desta espécie (Figura 3).

Figura 3: Estrutura química de alguns constituintes de *Ixora coccinea* Linn.

A espécie *Croton cajucara* Benth (Figura 4) vulgarmente conhecida como “sacaca (feitoço, na língua indígena), é uma árvore de 4-6 metros de altura, nativa da Amazônia, com centro de dispersão no estado do Pará. Estudos pontuam que as cascas do caule (Figura 5) desta planta são utilizadas em forma de chá ou pílulas, no combate a diabetes, diarreia, malária, febre, problemas estomacais, inflamações do fígado, rins, vesícula e no controle de índices elevados de colesterol (MACIEL *et al.*, 2006).

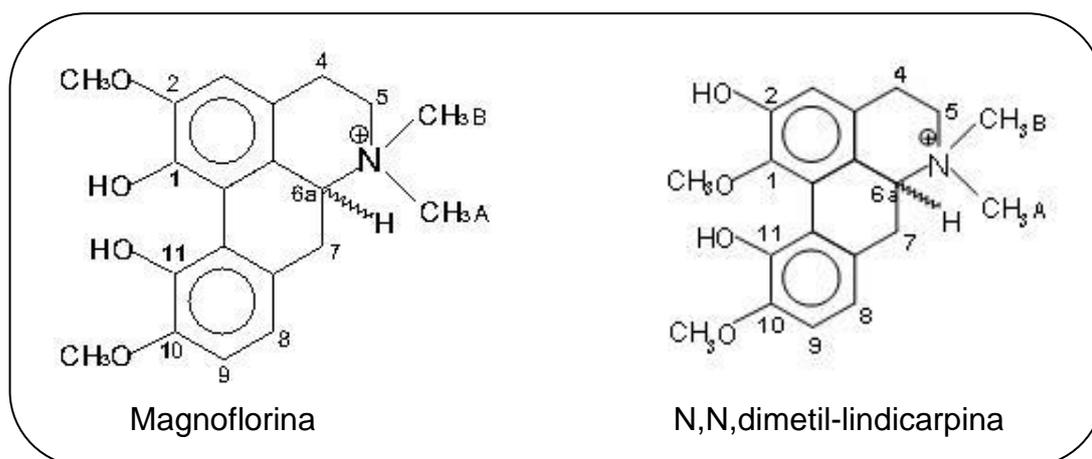
Figura 4: *Croton cajucara* Benth.

Tirada por M. A. M Maciel (1993).

Figura 5: Cascas do caule de *Croton cajucara* Benth.

Fonte: <http://www.maniadeamazonia.com.br>

O extrato etanólico das cascas do caule desta planta fornece, após cromatografia em coluna, uma fração polar, denominada fração alcaloídica. Em estudo anterior realizado por Maciel (2006), esta fração polar foi submetida a análise por RMN de ^1H revelando a presença dos alcaloides magnoflorina e N,N,dimetil-lindicarpina (Figura 6), que tiveram suas estruturas químicas confirmadas com dados da literatura.

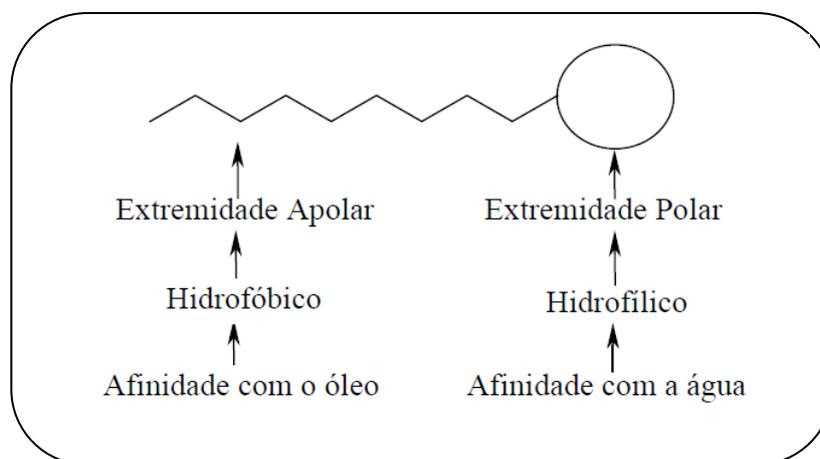
Figura 6: Estruturas químicas dos alcaloides presentes no extrato de *Croton cajucara*.

2.3 TENSOATIVOS

Os tensoativos representam uma classe de compostos de uso amplamente versátil, sendo utilizados em muitos processos tecnológicos com diferentes funções, tais como: emulsificante, agente de suspensão, agente dispersante de fases, agente farmacêutico, lubrificante, inibidor de corrosão, cosmético, dentre outras aplicações (DANTAS *et al.*, 2003, 2002a, 2002b, 2001a,b,c; ELACHOURI *et al.*, 2001; NITSCHKE e PASTORE, 2002).

Tensoativos são substâncias naturais ou sintéticas que possuem em sua estrutura uma parte lipofílica (ou hidrofóbica) e uma parte hidrofílica, responsáveis por sua adsorção nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido de um dado sistema (HUNTER, 1992). A Figura 7 mostra a representação esquemática de um tensoativo (SCHRAMM, 2000).

Figura 7: Representação esquemática de um tensoativo.



A quantidade de tensoativo que se adsorve em uma interface depende da estrutura química do tensoativo e natureza das fases envolvidas (ROSEN, 2004; HOLMBERG *et al.*, 2002). O grupo hidrofóbico é geralmente constituído por cadeias carbônicas lineares ou ramificadas, contendo oito a dezesseis átomos de carbono, e pode ter ainda grupos aromáticos. O grupo hidrofílico é formado por grupos polares (iônicos ou não-iônicos) (HUNTER, 1992; ATTWOOD;

FLORENCE, 1985). Dependendo da natureza do grupo hidrofílico, os tensoativos são classificados em:

a) Catiônicos: são compostos que em solução aquosa se ionizam produzindo carga positiva. Os exemplos mais comuns são os sais quaternários de amônio e amidas de cadeias longas (e seus sais) que podem ser utilizados como óleo lubrificante, inibidores de corrosão e agentes flotadores (MOURA, 2009);

b) Aniônicos: em solução aquosa, o grupo hidrofílico, possui carga negativa. Sabões, aminas e compostos sulfonados são representativos desta classe (DANTAS *et al.*, 2001a);

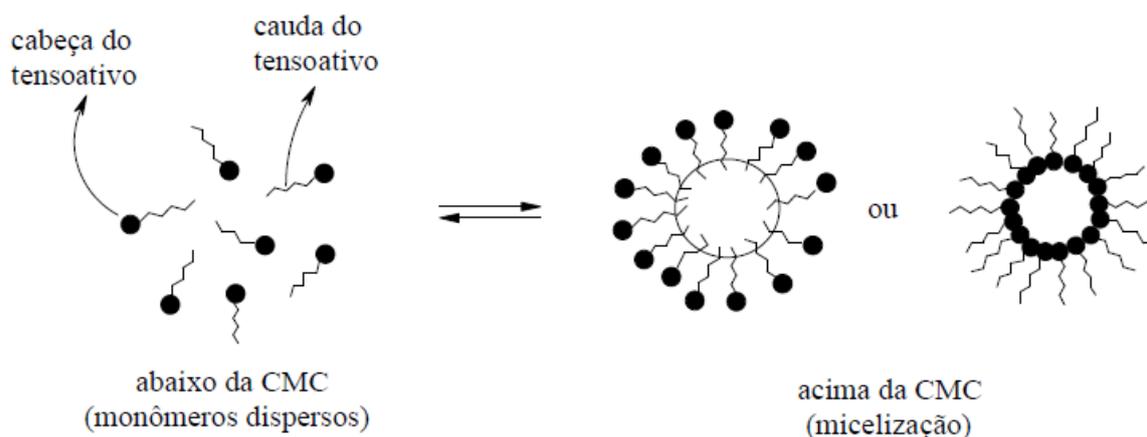
c) Anfóteros: dependendo do pH da solução aquosa apresentam cargas positivas ou negativas. Em pH ácido, por exemplo, atuam como tensoativos catiônicos e em pH alcalino, como tensoativos aniônicos. No ponto isoelétrico, apresentam-se como espécies zwitteriônicas (baixa solubilidade e poder molhante). Aminoácidos e betaínas são os principais representantes desta classe (ROSEN, 2004);

d) Não-iônicos: são tensoativos que, em solução aquosa, não formam íons. A sua solubilização em água se dá pela presença de grupo funcional hidrofílico (grande afinidade por água) como por exemplo óxidos de etileno. A parte hidrofóbica dos tensoativos não-iônicos é responsável por sua solubilização em óleo. Os exemplos mais representativos são as espécies polietoxiladas. Adicionalmente encontram-se os ésteres de carboidratos, as amidas de alcoóis graxos e os óxidos de aminas graxas. Geralmente, são quimicamente compatíveis com a maioria dos outros tensoativos e suas propriedades físico-químicas são pouco afetadas por variação de pH (SILVA, 2006).

Uma propriedade fundamental dos tensoativos consiste na capacidade dos monômeros (em solução) formarem agregados micelares. As micelas são compostas por um número determinado de moléculas de tensoativos que juntas formam agregados termodinamicamente estáveis. De acordo com o tipo de

agregado formado, as micelas são classificadas em diretas e inversas (Figura 8) (HOLMBERG et al., 2002; PELIZZETTI e PREMAURO, 1985).

Figura 8: Representação esquemática da formação de micelas direta e inversa.



O processo de micelização pode ser entendido como sendo um mecanismo alternativo de adsorção nas interfaces para remoção de grupos hidrofóbicos em contato com água, reduzindo, assim, a energia livre do sistema (HOLMBERG *et al.*, 2002). A concentração que desencadeia este processo é denominada concentração micelar crítica (c.m.c). Experimentalmente, a c.m.c pode ser determinada analisando-se a variação de algumas propriedades físicas com concentração de tensoativo, em que se incluem: tensão superficial, condutância, pressão osmótica, detergência, índice de refração, dentre outras.

2.4 TENSÃO SUPERFICIAL

A tensão superficial surge nos líquidos como resultado do desequilíbrio das forças de coesão existentes entre as moléculas da superfície. As moléculas constituintes de um líquido interagem entre si através de forças de atração e repulsão em todas as direções e a resultante dessa força é nula no interior do líquido. Toda a superfície do líquido que está em contato com outra superfície (sólido, líquido, gasoso) se comporta como se estivesse circundada por uma

película, devido à falta de interação, ou interação mais fraca, entre as moléculas em contato. As forças resultantes desse contato serão dirigidas para o interior do líquido e a superfície de contato tende a contrair-se, pois está submetida a uma tensão superficial. A tensão superficial é, portanto, a força que procura reduzir ao máximo a superfície de um líquido em contato imiscível com gases ou sólidos. Desta forma, a superfície sofre contração espontânea, justificada pelo maior número de moléculas que se deslocam da superfície para o interior do líquido, contribuindo para o aspecto esférico de bolhas e gotículas (SHAW, 1991).

2.5 MICROEMULSÃO

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 um cotensoativo, se necessário. A mistura de tensoativos com equilíbrio hidrofílico-lipofílico adequado proporciona a condição máxima de solubilização da microemulsão do óleo e da água (KUMAR; MITTAL, 1999). Portanto, a formação de uma determinada microemulsão envolve a combinação de três a cinco componentes, tais como tensoativo, água, óleo e cotensoativo, sendo que a orientação para sistemas O/A (óleo em água, Figura 9) ou A/O (água em óleo, Figura 10) é dependente das propriedades físico-químicas entre tensoativos/óleo, tensoativo/cotenoativo e água/óleo (DALMORA; OLIVEIRA, 1999; LAWRENCE, 1996). Este tipo de estrutura química pode ser empregada em muitos setores da indústria química como descrito por Rossi *et al.* (2006; 2007b).

Figura 9: Sistema O/A (rico em água).

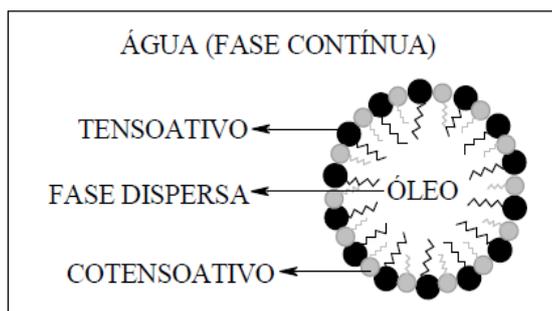
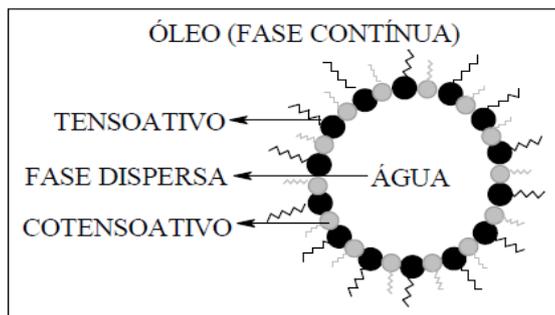


Figura 10: Sistema A/O (rico em óleo).

2.6 ADSORÇÃO

Adsorção é o fenômeno pelo qual as moléculas ou átomos de um fluido (gás, vapor ou líquido) podem ser ligados de duas maneiras a uma superfície líquida ou sólida, de forma física ou química (ATKINS, 2008).

Os fenômenos de adsorção são geralmente agrupados em dois tipos: adsorção física e quimissorção. A adsorção física, ou de van der Waals, é um processo rápido que decorre da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e as moléculas adsorvidas, sendo a ordem de grandeza das energias de entalpias de reação de 20 kJ.mol^{-1} . O inibidor que se adsorve fisicamente na superfície do metal pode também ser removido com maior facilidade (GUEDES, 1996). A quimissorção, também conhecida como adsorção química ou adsorção ativada, resulta de uma interação muito mais intensa entre a substância adsorvida e o sólido adsorvente. Embora a intensidade da ligação varie consideravelmente de um caso para outro, é certo que forças de valência têm participação neste processo, sendo a ordem de grandeza das energias de entalpias de reação de 25 kJ.mol^{-1} a 500 kJ.mol^{-1} , alto valor de energia envolvida, fato que também permite concluir que a adsorção ativada é um processo lento a baixas temperaturas, como por exemplo a temperatura ambiente.

2.6.1 Isotermas de Adsorção

A literatura apresenta várias isotermas para descrever a adsorção dos componentes de uma solução na superfície de um sólido.

A seguir serão apresentadas e comentadas duas isotermas que em muitos casos representam satisfatoriamente a adsorção de compostos orgânicos e, em alguns casos, de íons inorgânicos: são as de Langmuir e Frumkin.

A partir das equações das isotermas é possível obter-se o valor da constante de equilíbrio de adsorção (K), o que leva ao cálculo da energia livre de adsorção ($\Delta_{\text{ads}}G$), mediante a equação 1 (CHRISTOV, 2004).

$$K = (1/55,5) \exp (\Delta_{\text{ads}}G / RT) \quad (1)$$

O valor 55,5 refere-se à concentração da água em mol/L. Neste trabalho a constante de equilíbrio adotada no cálculo do $\Delta_{\text{ads}}G$ será proveniente da isoterma de Langmuir, visto ser esta a mais consistente com a forma usual de constante de equilíbrio.

2.6.2 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é o modelo mais simples utilizado para representar a adsorção em monocamada. Esta isoterma baseia-se em três hipóteses (ATKINS, 2008):

- A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada;
- Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é perfeitamente plana em escala microscópica (uniforme);
- A capacidade de uma molécula ser adsorvida em um certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos, ou seja, não existe interação entre as moléculas adsorvidas.

A equação de Langmuir está representada nas Equações 2 e 3 (BARBOSA, 2004; GRANERO *et al.*, 2009):

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = KC \quad (2)$$

$$\theta = \frac{KC}{(1+KC)} \quad (3)$$

em que: K = a constante de equilíbrio de adsorção;

θ = recobrimento relativo;

C = concentração do inibidor.

A medida de recobrimento de uma superfície na adsorção está demonstrada na Equação 4 (BARBOSA, 2004):

$$\theta = \frac{I_{s,i} - I_{c,i}}{I_{s,i}} \quad (4)$$

em que: $I_{s,i}$ = corrente de corrosão sem inibidor;

$I_{c,i}$ = corrente de corrosão com inibidor.

2.6.3 Isoterma de Frumkin

A isoterma de Frumkin é um modelo que otimizou o de Langmuir, reduzindo alguns parâmetros. Esta isoterma correlaciona a densidade superficial adsorvida com a concentração da espécie química investigada na solução. A

cobertura de monocamada é considerada não ideal, permitindo interações atrativas entre cadeias ou interações repulsivas entre grupos polares, que devem ocorrer somente entre moléculas vizinhas (ROSSI, 2007).

A isoterma de Frumkin é representada pela Equação 5:

$$\log\left(\frac{\theta}{(1-\theta)/C}\right) = \log K + g\theta \quad (5)$$

em que: θ = recobrimento relativo;

C = concentração do inibidor;

K = constante de equilíbrio de adsorção;

g = grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas.

2.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

É crescente o interesse pela área de análise e caracterização de materiais devido à necessidade de seleção adequada do material baseado no desempenho do sistema em estudo.

Existem várias definições para caracterização na literatura, dependendo basicamente do enfoque adotado pelo autor. Sob a óptica da Engenharia e Ciências de Materiais podemos conceituar que “*A caracterização descreve os aspectos de composição e estrutura (incluindo defeitos) dos materiais, dentro de um contexto de relevância para um processo, produto ou propriedade em particular*” (Materials Advisory Board of National Research Council – USA) (MANSUR, *et al.*, 2009).

2.7.1 Microscopia Quantitativa

Em todos os ramos das ciências e tecnologias que usam microscopia ótica desenvolveram-se técnicas para a realização de medidas quantitativas. O conjunto de problemas científicos envolvidos na microscopia quantitativa chama-se “*estereologia*”. Em cada campo do conhecimento desenvolveram-se terminologias específicas; neste trabalho será utilizada a metalografia quantitativa, normalizada pela ASTM. As medidas básicas que são feitas em microscopia em geral envolvem a sobreposição sobre a estrutura de um conjunto de pontos, linhas, figuras geométricas ou áreas, que são usadas para realizar medidas ou contagens de aspectos morfológicos. Assim é possível sobrepor um conjunto de pontos que estão ao acaso em relação à ordem da microestrutura e realizar contagens da fração de pontos que caiu sobre uma determinada estrutura em relação ao total de pontos. De forma análoga pode-se sobrepor linhas teste de comprimento conhecido sobre a estrutura e medir a fração do comprimento da linha teste que está sobre determinada estrutura ou o número de intersecções da linha teste com alguma estrutura; pode-se ainda medir a fração de área de uma dada fase ou o número de partículas ou grãos por unidade de área. A partir destas medidas são reconstituídas as grandezas volumétricas, como tamanho médio de grão, número de partículas ou inclusões por unidade de volume, fração volumétrica de fases, comprimento de defeitos lineares (discordâncias) por unidade de volume, entre outros. Neste trabalho foi utilizada uma técnica muito comum em metalografia, que é a medida de fração volumétrica.

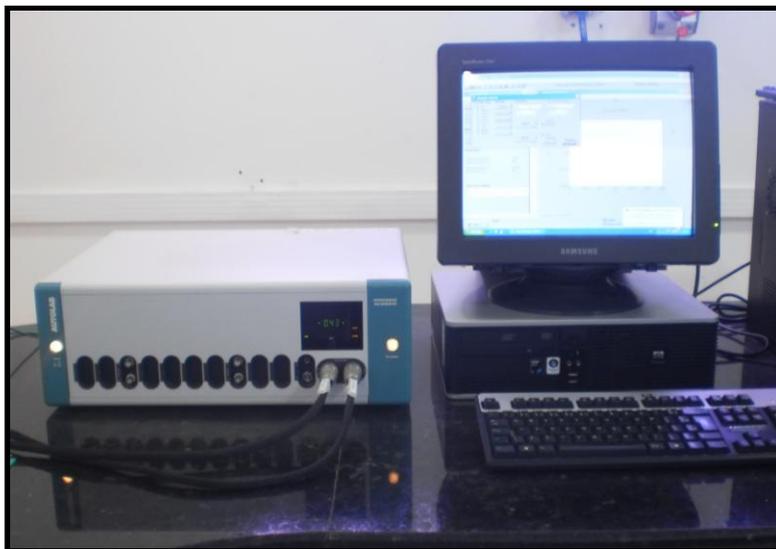
2.8 ELETROQUÍMICA

2.8.1 Polarização Linear com extrapolação da reta de Tafel

Neste método utiliza-se uma fonte de corrente para efetuar a polarização do metal, denominada de potenciostato (Figura 11), em que se aplica uma corrente ao eletrodo de trabalho. Esta corrente é conduzida por meio de um eletrodo auxiliar em que o potencial entre o eletrodo de trabalho e um eletrodo de

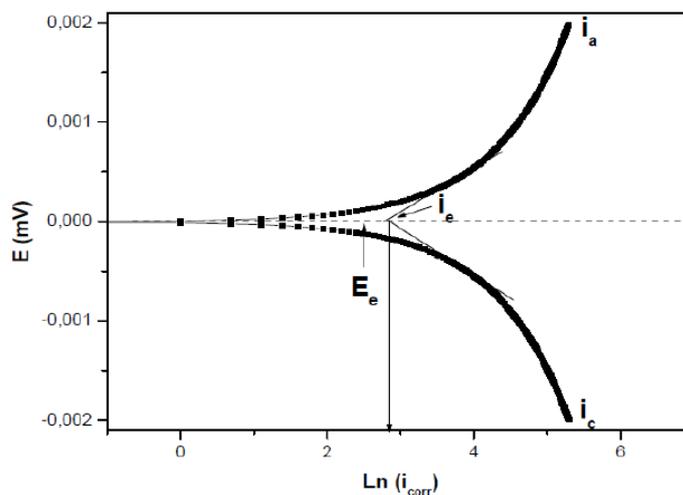
referência é monitorado (ou fixado) com valor constante, conforme o teste que se deseja realizar.

Figura 11: Potenciostato/Galvanostato PGSTAT 302N AUTOLAB.



Os cálculos que avaliam a eficiência de inibição consistem na apreciação do método de extrapolação da reta de Tafel e leva em consideração a determinação das inclinações de Tafel β_a (beta anódico) e β_c (beta catódico), bem como o E_{corr} (potencial de corrosão) e a i_{corr} (corrente de corrosão), através de uma única curva de polarização (PERES, 2004), conforme mostrado na Figura 12.

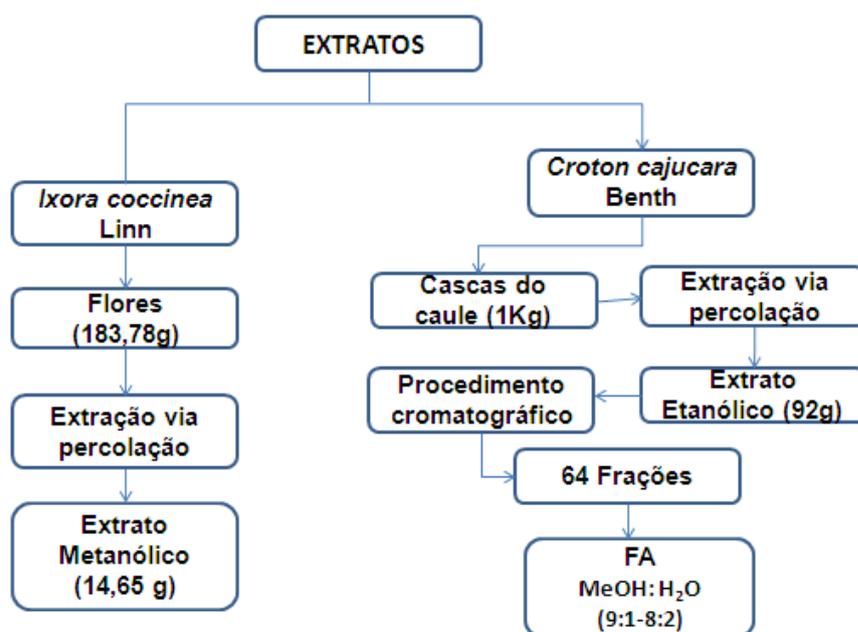
Figura 12: Modelo da curva de polarização por extrapolação de Tafel (BARBOSA, 2004).



**METODOLOGIA
EXPERIMENTAL**

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1 OBTENÇÃO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO



A espécie *Ixora coccinea* Linn foi coletada na Universidade Federal do Rio Grande do Norte e identificada pelo curador Jomar Gomes Jardim, do Departamento de Botânica da UFRN, em cujo herbário uma exsicata de n.º 01 encontra-se depositada.

O material vegetal (183,78 g) foi submetido a extração via percolação utilizando-se um solvente de alta polaridade, o metanol, a fim de que este extraísse o máximo das substâncias contidas na flor desta espécie. Nas extrações efetuadas utilizou-se balão de fundo chato de 3 L, onde se adicionou primeiro o material vegetal e logo após o solvente eleito; este material passava por um processo de filtração, e em seguida mais solvente era adicionado. Para o processo de filtração utilizou-se funil com papel filtro quantitativo, evitando assim a contaminação do material filtrado; no recolhimento do material filtrado utilizou-se Becker de 500 mL.

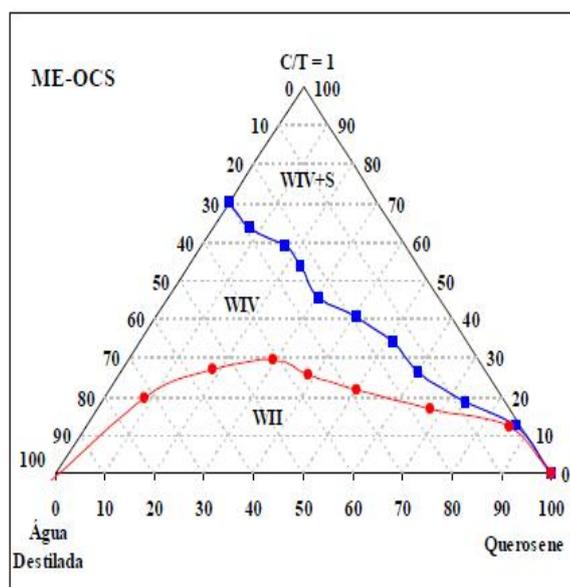
Repetiu-se o mesmo procedimento em intervalos de 24 em 24 h, até que o filtrado não apresentasse coloração forte. Em seguida o material filtrado foi submetido ao rotavapor fornecendo o extrato bruto do solvente utilizado, onde obteve-se extrato metanólico da flor (14,65 g).

Para obtenção da fração alcaloídica, o material vegetal utilizado foi obtido no mercado Ver-o-peso de Belém/PA. Uma prévia identificação botânica da planta foi feita por Nelson A. Rosa do Museu Paraense Emílio Goeldi, tendo sido depositada uma exsicata no herbário deste Museu, sob código 247. A fração alcaloídica (FA) foi obtida através da extração de 1kg das cascas do caule de *Croton cajucara* Benth [obtida de acordo com metodologia previamente descrita (MACIEL *et al.*, 2009)]. Neste procedimento, as cascas do caule desta planta foram secas, trituradas e submetidas à extração via percolação, em etanol. O extrato obtido com rendimento de 9,2 % (92 g) foi submetido à cromatografia em coluna aberta de gel de sílica (230-80 mesh), tendo sido obtidas 64 frações que foram eluídas com mistura de solventes em gradiente de polaridade. A fração de maior polaridade (9:1 até 8:2 da mistura Metanol/Água), após caracterização espectroscópica, mostrou ser rica em alcaloides, tendo sido confirmada duas estruturas químicas do tipo isoquinolínicas (Maciel *et al.*, 2006a; 2006b). Esta fração nitrogenada FA (fração rica em alcaloides) foi escolhida para a realização deste trabalho.

3.2 OBTENÇÃO DO SISTEMA MICROEMULSIONADO SME-OCS

O sistema microemulsionado SME-OCS foi obtido a partir da metodologia de titulações e frações mássicas em diagrama pseudoternário (Figura 13) contendo em sua composição 40 % de uma mistura C/T [butanol como cotensoativo (C) / óleo de coco saponificado (OCS) como tensoativo (T)], 5 % de querosene como fase oleosa e 55 % de água bidestilada como fase aquosa, de acordo com metodologia descrita por MOURA *et al.* (2012).

Figura 13: Representação do diagrama de fase pseudoternário para o sistema SME-OCS. Fonte: MOURA, (2009).



3.3 ESTUDO DA SOLUBILIZAÇÃO DOS MATERIAIS VEGETAIS IC E FA NO SISTEMA SME-OCS

A partir do método de espectroscopia na região do ultravioleta, foi possível determinar a quantidade de extrato metanólico de *Ixora coccinea* e da fração alcaloídica solubilizadas no sistema SME-OCS. O espectrômetro utilizado foi o Genesys 10-UV/Vis, Thermo Electron Corporation. A faixa de comprimento de onda (λ) usada para determinação do $\lambda_{\text{máx}}$ foi entre 200 a 500 nm. A curva analítica foi obtida tomando-se uma massa conhecida de IC e FA dissolvida em 1,0 mL de metanol. Após sucessivas diluições em metanol, determinou-se a absorbância para o SME-OCS contendo extrato metanólico da flor de *Ixora coccinea* (SME-OCS-IC) (238 nm) e SME-OCS contendo a fração alcaloídica (SME-OCS-FA) (220 nm). Todas as medidas foram realizadas em triplicata.

3.4 TENSÃO SUPERFICIAL

As tensões superficiais foram medidas no tensiômetro SensaDyne QC-6000 (Figura 14), da Chem-Dyne Research Corp. O método consiste na

determinação da máxima pressão da bolha, empregando dois capilares com orifícios de diâmetros diferentes através dos quais é bombeado um gás inerte (N_2) à pressão constante (200 kPa). Os capilares são imersos na solução amostra, à temperatura constante (27°C) e determina-se a frequência de borbulhamento do gás.

Figura 14: Tensiômetro SensaDyne QC-6000.



A utilização de dois capilares com orifícios de diâmetros diferentes elimina a interferência de componentes hidrostáticos que o tensiômetro de um capilar não consegue eliminar. O capilar de maior diâmetro mede o efeito da profundidade de imersão e o valor da pressão máxima da bolha do capilar menor é a tensão superficial (MUNGUIA e SMITH, 2001; ROSENTHAL, 2001).

Para a realização do ensaio, utilizaram-se 30,0 mL dos sistemas microemulsionados (SME-OCS, SME-OCS-IC e SME-OCS-FA), sendo diluídas em água destilada e em solução salina (NaCl 3,5 %). As concentrações das soluções variaram desde baixas concentrações até concentrações com valores de tensão superficial próximo à da água ($\gamma_{H_2O} = 72,8 \text{ mN/m}$).

3.5 DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

O tamanho de partículas dos sistemas microemulsionados foi determinado em um instrumento Zeta Plus da Brookhaven Instruments. Todas as medidas

foram realizadas a temperatura constante de 25°C, com um ângulo de incidência de 90°.

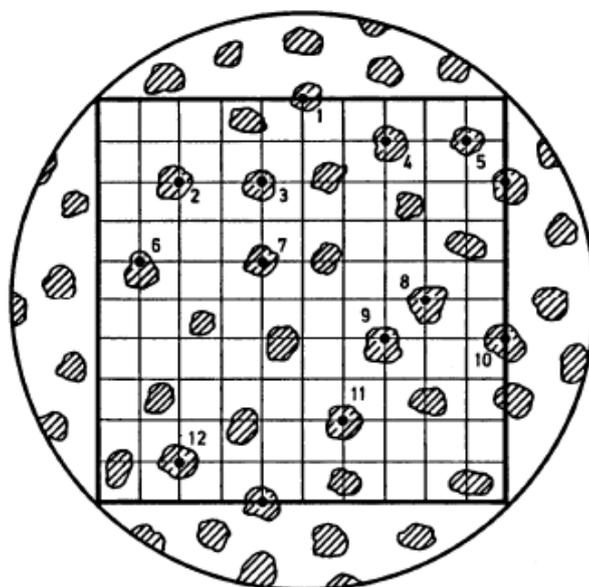
3.6 CARACTERIZAÇÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020 POR FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE FASES

A quantidade das fases presentes em uma microestrutura é geralmente dada pelas suas frações volumétricas. A determinação da fração volumétrica pode ser realizada de diversas maneiras.

A maneira mais utilizada é a determinação da fração de pontos (P_P) incidentes em cada fase, conforme ilustra a Figura 15. Este método de contagem de pontos consiste em sobrepor uma rede de pontos sobre uma determinada área da microestrutura. Deste modo, esta rede é sobreposta diretamente sobre a micrografia.

Na quantificação das fases, o número de pontos que incide sobre as áreas de interesse (pode ser uma determinada fase ou porosidade) é dividido pelo número total de pontos da grade, fornecendo o valor de P_P . De acordo com metodologia descrita por Padilha, (1997). Em seguida é calculada a fração por pontos (P_P), que é igual à fração volumétrica (V_V).

Figura 15: Determinação da fração volumétrica por meio de P_P .



3.6.1 Preparação da amostra metalográfica

A amostra foi lixada por diferentes granulações (100, 220, 320, 400, 600 e 1200). Esta operação tem por objetivo eliminar riscos e marcas mais profundas da superfície, preparando-a para o polimento.

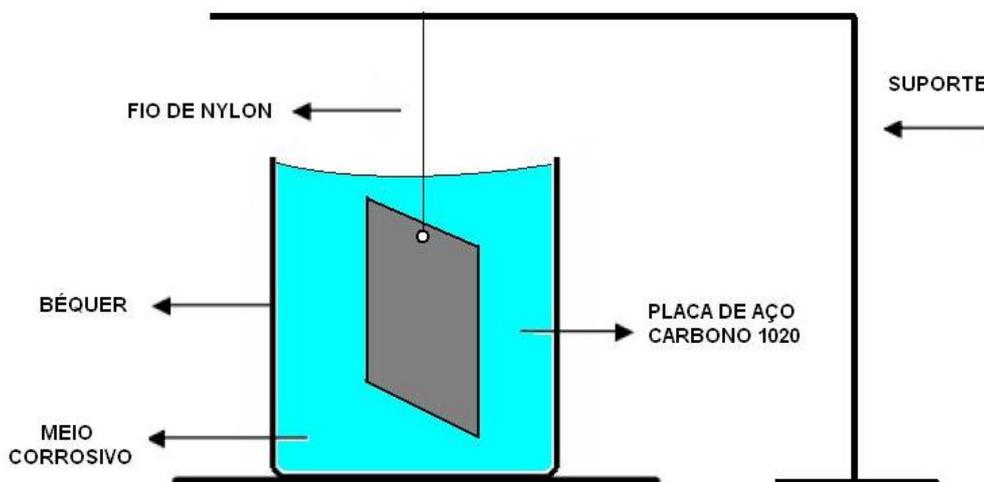
A superfície polida da amostra foi atacada com Nital 2 % (2 % ácido nítrico e 98 % de álcool etílico) durante 10 segundos, submersa em água, álcool e seca por um jato de ar quente. Em seguida, foi realizada uma análise no microscópio ótico Olympus BX51, com aumento de 500x, para verificar se a mesma estava preparada para ser submetida à contagem da fração volumétrica.

3.7 ENSAIOS DE IMERSÃO COM MEDIDA DE PERDA DE MASSA

Para os ensaios de perda de massa foram preparados corpos de prova retangulares, confeccionados em aço 1020, cuja escolha foi dada por apresentar características próximas àquelas em que os dutos são construídos, com dimensões aproximadas de 18 mm de comprimento, 24 mm de largura por 4,5 mm de espessura. Todos os corpos de prova foram tratados superficialmente com lixas de carbetto de silício com granas 320, 400, 600 e 1200. Em seguida, foram lavados com água corrente, desengraxados com álcool isopropílico e acetona, e secos em corrente de ar quente.

Os ensaios foram realizados em meio NaCl 3,5 %, na ausência e na presença dos inibidores de corrosão. O tempo de imersão foi de 240 horas, à temperatura ambiente. As peças foram imersas no meio de forma estática a um volume de 50 mL. O meio não foi agitado e não foi substituído ao longo do tempo. A disposição dos corpos de prova após a imersão na solução de estudo está representado na Figura 16.

Figura 16: Disposição do corpo de prova para a realização do ensaio de perda de massa do aço 1020 em meio NaCl 3,5% na ausência e na presença dos inibidores de corrosão.



Ao final do tempo de imersão as amostras foram decapadas para a retirada do produto de corrosão. A solução decapante foi preparada com 20 g de Sb_2O_3 e 50 g de $SnCl_2$ por litro de HCl (solução de Clarke, confeccionada segundo ASTM G1-03). As amostras foram imersas por 30 segundos na solução decapante para solubilização dos produtos de corrosão e em seguida lavadas com água corrente, limpas com pasta abrasiva, desengraxadas com álcool isopropílico e acetona, e secas em corrente de ar quente. Finalmente foram pesadas e as taxas de corrosão foram determinadas.

A escolha do tempo de decapagem de 30 segundos foi feita em virtude da ocorrência de uma baixa camada de oxidação. O aumento do tempo de decapagem para 60 minutos implica em ataque do metal pela solução de decapagem, elevando-se a taxa de corrosão.

3.7.1 Cálculo da taxa de corrosão por perda de massa

Após a pesagem dos cupons, a taxa de corrosão é calculada de acordo com a Equação 6, extraída da ASTM G1-03.

$$TC = K.W/A.t.D \quad (6)$$

onde: TC é taxa de corrosão em mm/ano, K é uma constante ($8,76 \times 10^4$), W é a perda de massa em g, A é a área em cm^2 , t é o tempo de exposição em horas e D é a densidade em g/cm^3 ($7,86 \text{ g/cm}^3$ para o aço carbono).

Para este ensaio a eficiência do inibidor é calculada com base na Equação 7 (GENTIL, 2011).

$$E_f = [(T_s - T_c)/T_s]100 \quad (7)$$

onde: E_f : eficiência de inibição, em %, T_s : taxa de corrosão sem inibidor (branco) e T_c : taxa de corrosão com inibidor.

3.8 MEDIDAS DE EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO À CORROSÃO

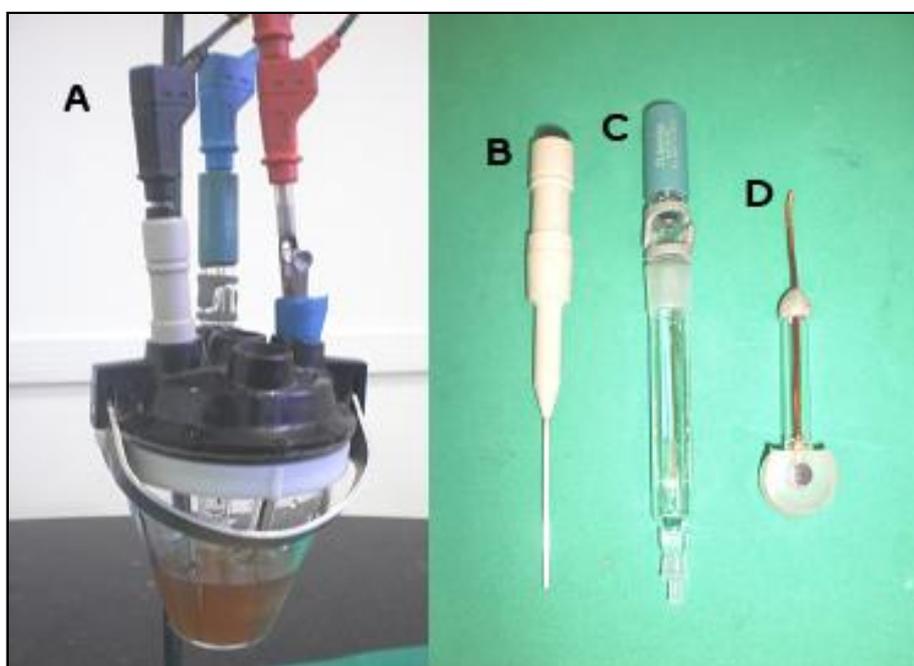
A eficiência de inibição à corrosão foi avaliada pela técnica de voltametria de varredura linear, em solução de NaCl 3,5 %, nas medições aço carbono AISI 1020, para os sistemas SME-OCS, SME-OCS-IC e SME-OCS-FA, variando as concentrações dos extratos IC e FA (50-400 ppm) de acordo com a Tabela 1. A corrente aplicada ao eletrodo foi controlada pelo instrumento utilizado (Potenciostato/Galvanostato), possibilitando a medição da diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o de referência.

Tabela 1 - Concentrações dos inibidores IC e FA em função do volume da solução de NaCl 3,5 %.

$V_{\text{NaCl}} / \text{mL}$	$V_{\text{INIBIDOR}} / \text{mL}$	$C_{\text{INIBIDOR}} / \text{ppm}$
25	0,125	50
25	0,25	100
25	0,50	200
25	0,75	300
25	1,00	400

Os ensaios foram realizados em célula clássica de três eletrodos (Figura 17): o eletrodo de referência de Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o contra-eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho de aço carbono AISI 1020 polido até o espelhamento.

Figura 17: A - Célula eletroquímica, B - Contra-eletrodo de platina, C - Eletrodo de referência de Ag/AgCl (prata/cloreto de prata) e D - eletrodo de trabalho de aço carbono AISI 1020.



Os resultados de eficiência de inibição à corrosão, $E\%$, do aço carbono foram avaliados por dados experimentais dos valores das correntes de corrosão i , através da Equação 8.

$$E\% = 100 \times (i_{\text{corr}} - i'_{\text{corr}}) / i_{\text{corr}} \quad (8)$$

em que i_{corr} e i'_{corr} representam as correntes de corrosão na ausência e presença do inibidor, respectivamente, estimados a partir do método de extrapolação das curvas de tafel.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Para a viabilização dos estudos das avaliações das eficiências de inibição à corrosão de diferentes concentrações dos materiais vegetais obtidos das espécies vegetais *Ixora coccinea* Linn (IC) e *Croton cajucara* Benth (FA), utilizou-se o sistema microemulsionado SME-OCS na composição apresentada à página 43, para solubilização de IC e FA.

A quantificação do extrato metanólico (IC) e a fração rica em alcaloides (FA) solubilizados no sistema SME-OCS foi determinada por espectroscopia na região do ultravioleta (UV), após sucessivas diluições. De acordo com os resultados obtidos (Tabela 2), a microemulsão SME-OCS solubilizou satisfatoriamente ambos os extratos vegetais IC e FA. A eficácia de solubilização da microemulsão testada foi comparada com substâncias sintéticas (Tabela 3), previamente veiculadas no sistema SME-OCS, para aplicação na inibição à corrosão (MOURA, 2009; ROSSI, 2007).

De acordo com os resultados observados nas tabelas 2 e 3, fica evidente que esta microemulsão atua como um agente solubilizante eficaz para extratos vegetais polares, ampliando novas perspectivas para aplicações biotecnológicas.

Tabela 2 - Solubilidade de IC e FA no sistema SME-OCS.

Substâncias	$\lambda_{\text{máx}}$	Solubilidade em mg/mL*	Solubilidade %
IC	238	12,64 ± 2,16	84,26
FA	220	10,50 ± 0,48	84,67

* Os valores correspondem à média de 3 experimentos.

Tabela 3 - Solubilidade de algumas moléculas orgânicas no SME-OCS.

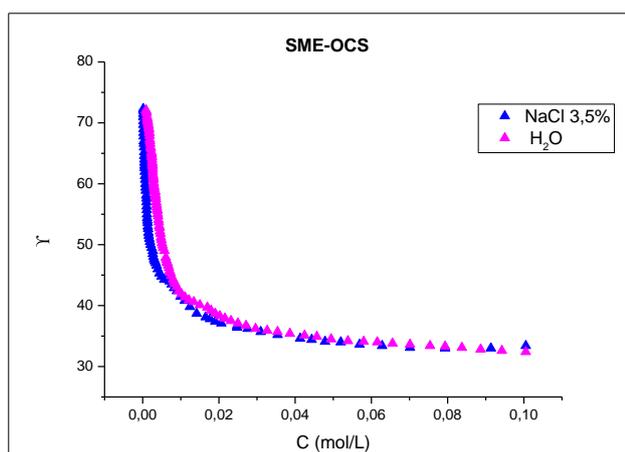
Molécula Orgânica	Solubilidade (mg/mL)
CTSC	1,945 ± 0,154
MCTSC	0,665 ± 0,015
HMBTSC	2,641 ± 0,005
DC	1,565 ± 0,002
TSC	0,828 ± 0,001
MI	0,391 ± 0,003

CTSC, MCTSC e HMBTSC são tiossemicarbazonas; DC, difenilcarbazida; TSC, tiossemicarbazida e MI, composto mesoiônico (MOURA, 2009; ROSSI, 2007).

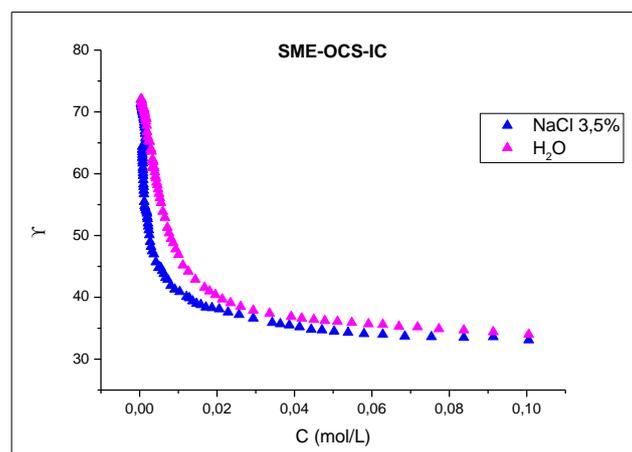
Os sistemas microemulsionados SME-OCS, SME-OCS-IC e SME-OCS-FA foram caracterizados pelas medições da tensão superficial, diâmetro de partículas e índice de polidispersão, conforme descrição a seguir.

As concentrações que desencadeiam o processo de formação dos agregados micelares dos sistemas microemulsionados foram determinadas na presença e ausência de NaCl (3,5 %). A Figura 18 mostra as curvas da tensão superficial dos sistemas formados em função da concentração do tensoativo (OCS) nestes sistemas.

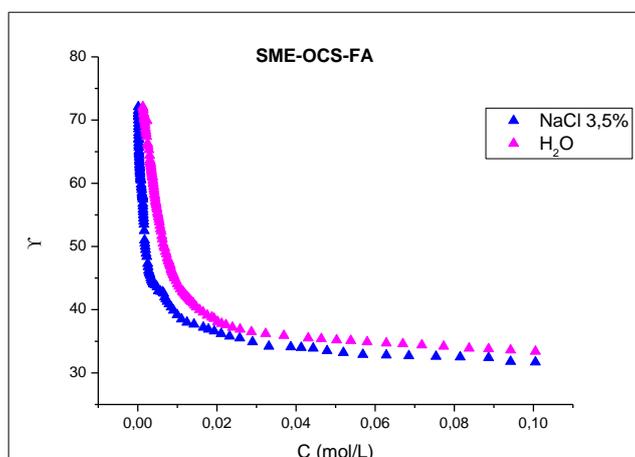
Figura 18: Gráficos da tensão superficial dos sistemas microemulsionados em função da concentração de tensoativo (C): a) SME-OCS, b) SME-OCS-IC e c) SME-OCS-FA



(a)



(b)



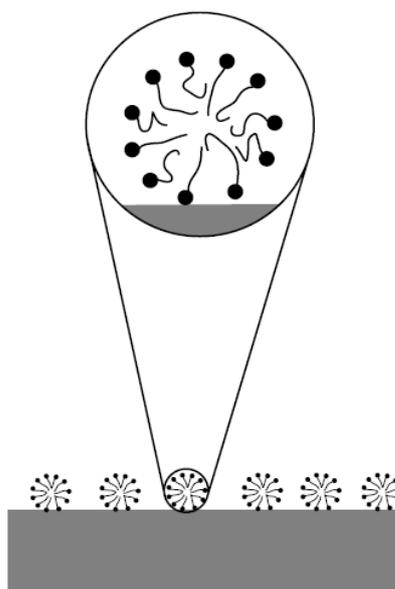
(c)

A Tabela 4 apresenta os dados observados para a formação dos agregados na presença de meio aquoso e salino. De acordo com os resultados (Tabela 4) observa-se que a presença do íon (Cl^-) ocasiona redução na concentração para os sistemas contendo os vegetais IC e FA. Na concentração da formação de agregados, ocorrerá uma camada protetora mais eficaz, na superfície do metal. Nesta concentração, uma cobertura horizontal dos agregados é formada sobre a superfície (Figura 19), deslocando moléculas de água e outros íons fracamente adsorvidos, conferindo maior eficiência de adsorção.

Tabela 4: Concentração da formação dos agregados para os sistemas microemulsionados na presença e ausência de NaCl (3,5%).

SISTEMAS	H ₂ O		NaCl 3,5%	
	Concentração dos Agregados (mol/L)	Concentração do inibidor (mg/mL)	Concentração dos Agregados (mol/L)	Concentração do inibidor (mg/mL)
SME-OCS	0,0094	----	0,0086	----
SME-OCS-IC	0,0160	0,218	0,0090	0,173
SME-OCS-FA	0,0148	0,218	0,0084	0,159

Figura 19: Esquema representativo da adsorção entre os agregados e a superfície metálica. Fonte HOLMBERG *et al.*, (2002)



A formação dos agregados é uma função resultante do tamanho médio das partículas em sistemas microemulsionados. De forma geral, as microemulsões são relatadas na literatura com faixa de diâmetro que varia entre 10 nm-300 nm (DAMASCENO *et al.*, 2011; HOLMBERG *et al.*, 2002; CRUZ, UCKUM, 2001). Os sistemas microemulsionados utilizados neste trabalho apresentaram valores bem acima da faixa citada (Tabela 5), compreendendo a faixa de emulsões (1-10 μm) (DAMASCENO *et al.*, 2011; HOLMBERG *et al.*, 2002). No entanto, como os sistemas avaliados (SME-OCS, SME-OCS-IC e SME-OCS-FA) apresentaram aparência transparentes/translúcidas, com baixo índice de polidispersão, que representa uma homogeneidade na distribuição de tamanho de partícula das amostras, bem como região de Winsor IV que caracterizam as microemulsões, considerou-se que SME-OCS tem características de uma microemulsão.

Tabela 5: Dados de diâmetro de partículas e índice de polidispersão dos sistemas microemulsionados.

SISTEMA	CONCENTRAÇÃO (ppm)	DIÂMETRO (nm)	ÍNDICE DE POLIDISPERSÃO
SME-OCS	-	2502,6	0,396
SME-OCS-IC	50	5055,4	0,470
SME-OCS-IC	400	7945,9	0,306
SME-OCS-FA	50	7547,6	0,423
SME-OCS-FA	400	10147,2	0,418

De acordo com os dados da Tabela 5 é possível observar um aumento no tamanho de partícula para o sistema SME-OCS contendo IC e FA. A justificativa é dada pela presença das moléculas dos vegetais IC e FA que interagem com o tensoativo OCS, afetando a curvatura dos agregados, e conseqüentemente o aumento no tamanho de partícula.

Na seqüência das análises preliminares deste trabalho, após a obtenção dos vegetais e do sistema SME-OCS, com suas caracterizações, efetuou-se a escolha do material metálico e sua caracterização foi comprovada de acordo com as descrições a seguir.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020 POR FRAÇÃO VOLUMÉTRICA DE FASES

A determinação da fração volumétrica realizada com o aço AISI 1020 teve como objetivo a verificação das fases presentes no material e o valor percentual de cada uma delas, fator este de grande influência para certificação do aço.

A Figura 20 mostra a microfotografia do aço em estudo com ampliação de 500x, onde se torna visível regiões escuras, correspondentes aos grãos de perlita, e regiões mais claras, que identificam a matriz ferrita. Isso evidencia uma característica peculiar ao aço AISI 1020, cujos resultados para a fração volumétrica de fases estão mostrados na Tabela 6.

Figura 20: Microfotografia do aço carbono 1020.

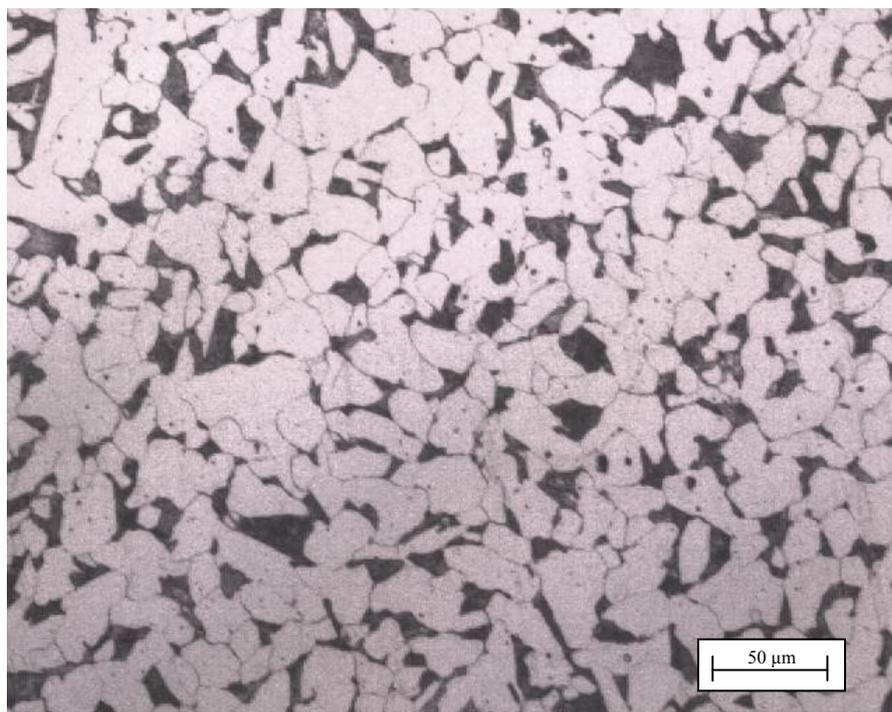


Tabela 6 - Resultados obtidos pelo método convencional para o aço AISI 1020.

TIPO DE MICROESTRUTURA	AÇO AISI 1020	AÇO EM ESTUDO
FERRITA	69,38 %	70,84 %
PERLITA	30,62 %	29,16 %

4.2 ENSAIOS DE IMERSÃO COM MEDIDA DE PERDA DE MASSA (PM)

Como dito anteriormente, no estudo de processos corrosivos é necessário considerar as variáveis dos elementos envolvidos no processo, como por exemplo, as propriedades do material, o meio corrosivo e a experimentação operacional. Neste contexto, o tipo de morfologia e a sua causa são fatores básicos no esclarecimento do mecanismo de corrosão. Desta forma, realizaram-se ensaios de imersão com medida de perda de massa (PM), em que a taxa de corrosão uniforme (TC), usualmente expressa em mm/ano, pode ser calculada. Segundo a norma NACE RP 0775, a corrosão uniforme pode ser classificada em função da taxa de corrosão obtida, conforme a Tabela 7.

Tabela 7 - Classificação da Taxa de Corrosão Uniforme (NACE RP 0775).

CLASSIFICAÇÃO	TAXA DE CORROSÃO (mm.ano ⁻¹)
Baixa	< 0,025
Moderada	0,025 – 0,12
Severa	0,12 – 0,25
Muito Severa	> 0,25

A Tabela 8 mostra os resultados da taxa de corrosão obtidos neste trabalho, bem como a eficiência dos inibidores, calculados de acordo com as Equação 6 e 7 (ver item 3.7.1; página 48).

Tabela 8 - Perda de massa e taxa corrosiva para os sistemas: SME-OCS, SME-OCS-IC E SME-OCS-FA.

SISTEMAS	ENSAIO	PM (g)	TAXA DE CORROSÃO (mm/ano)	EFICIÊNCIA (%)
BRANCO	NaCl 3,5 %	0,0315	0,1163	-----
SME-OCS	50 ppm	0,0266	0,0982	15,56
	400 ppm	0,0153	0,0564	51,50
SME-OCS-IC	50 ppm	0,0158	0,0583	49,87
	400 ppm	0,0063	0,0233	79,96
SME-OCS-FA	50 ppm	0,0235	0,0867	25,45
	400 ppm	0,0114	0,0420	63,88

Na Tabela 8 é possível observar para todos os sistemas a ocorrência de corrosão moderada, pelo critério NACE RP 0775, onde as taxas de corrosão estão na faixa de 0,0233 – 0,1163 mm/ano. Comparando os valores obtidos da taxa de corrosão em NaCl 3,5 %, com os valores da taxa de corrosão do aço carbono em meio água do mar encontrados na literatura, que variam de 0,06 mm por ano a 0,12 mm por ano (MARIANO, 2008; MODESTO, 2008), observa-se que o branco (NaCl 3,5 %) ficou dentro da faixa esperada e que o sistema SME-OCS-IC (400 ppm) apresentou a melhor inibição (79,96 %), com taxa de corrosão inferior à faixa citada para corrosão por ano em água do mar.

4.3 MEDIDAS DE EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO À CORROSÃO

O estudo da eficiência de inibição à corrosão foi realizado a temperatura ambiente, em solução de NaCl 3,5 %, variando as concentrações dos inibidores (SEM-OCS, SME-OCS-IC e SME-OCS-FA). Os cálculos das eficiências de inibição foram realizados a partir da extrapolação das curvas de Tafel (obtidas através das curvas de polarização), que possibilitaram a obtenção dos valores das correntes (i), que por sua vez forneceram as variações de inibições. De acordo com ELACHOURI *et al.* (1996), para que um inibidor seja classificado como eficiente, a corrente elétrica que percorre um determinado sistema deve ser significativamente reduzida.

As análises das Figuras 21 a 23 que mostram a extrapolação das curvas de Tafel dos inibidores avaliados (SME-OCS, SME-OCS-IC e SME-OCS-FA) revelaram que todos os sistemas apresentaram deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos, à medida que se eleva a concentração de cada microemulsão.

Figura 21: Extrapolação das Curvas de Tafel do sistema SME-OCS.

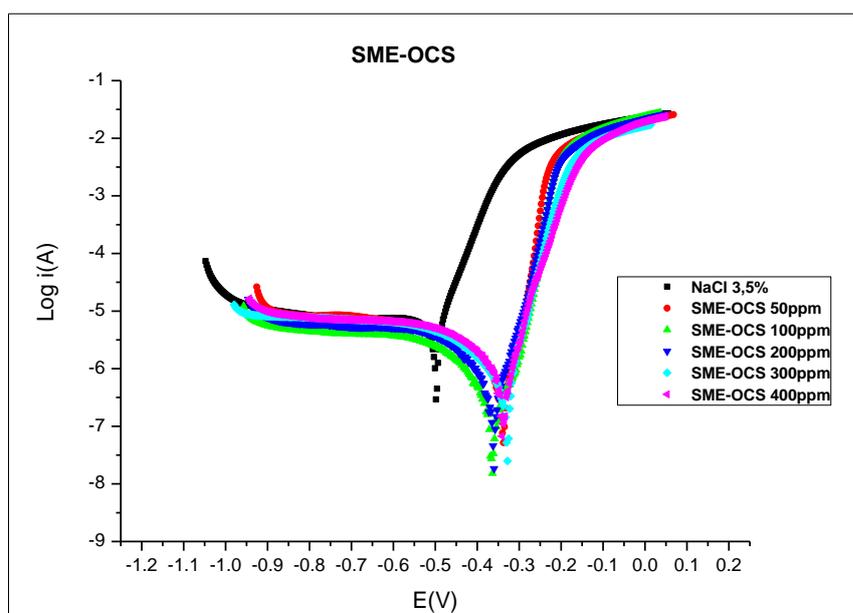
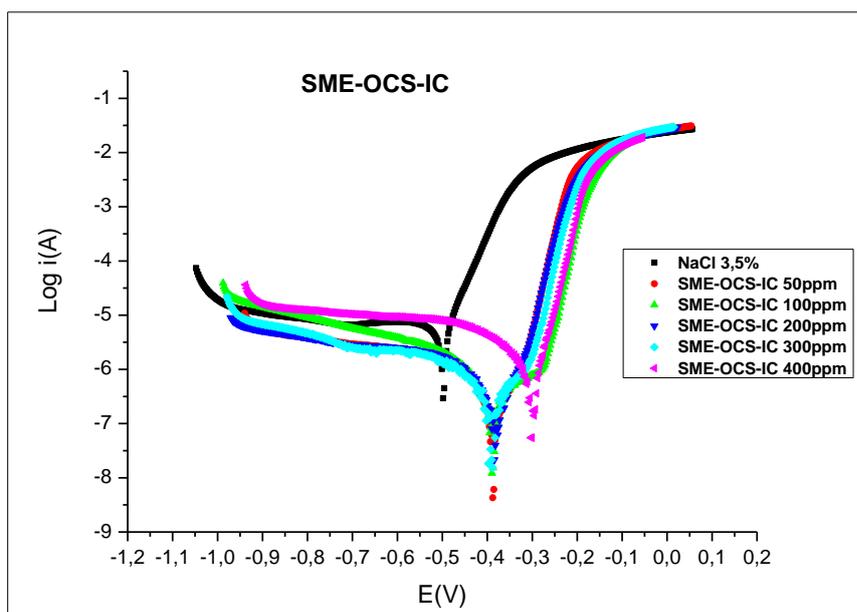
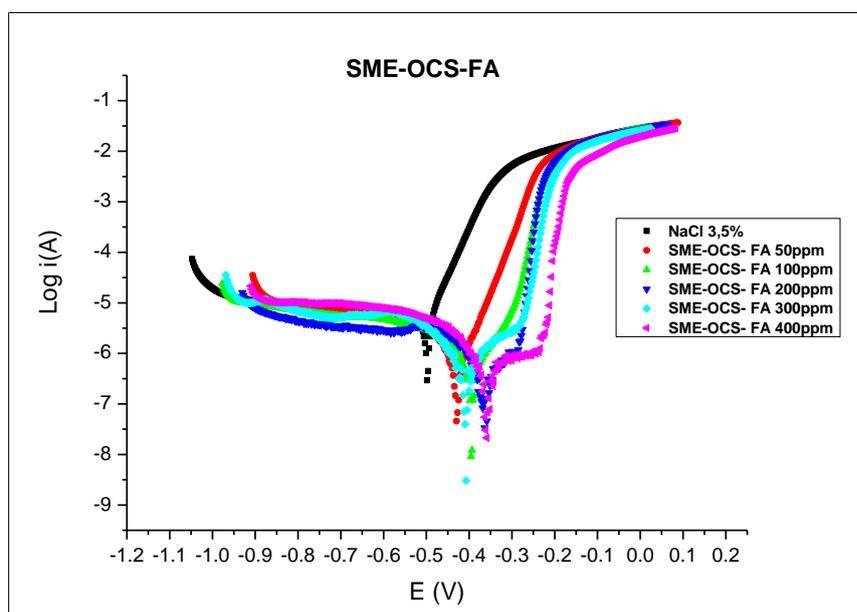


Figura 22: Extrapolação das Curvas de Tafel do sistema SME-OCS-IC.**Figura 23:** Extrapolação das Curvas de Tafel do sistema SME-OCS-FA.

De acordo com os resultados obtidos nas análises das curvas de polarização fica evidente que os sistemas avaliados apresentam comportamentos semelhantes que possibilitaram a comprovação da eficácia dos inibidores vegetais avaliados.

Desta forma, através da Tabela 9, é possível observar que o aumento na concentração para todos os sistemas avaliados (SME-OCS, SME-OCS-IC e SME-OCS-FA) ocasionou diminuição no valor da corrente, indicando que os inibidores estão agindo sobre a superfície do aço, retardando o processo de corrosão.

Tabela 9 - Eficiências de inibição à corrosão dos sistemas SME-OCS, SME-OCS-IC e SME-OCS-FA, em meio salino (NaCl 3,5 %).

Concentrações dos sistemas (ppm)	Concentrações do Tensoativo OCS	SME-OCS		SME-OCS-IC		SME-OCS-FA	
		i_{corr} (A/cm ²)	Eficiência do inibidor	i_{corr} (A/cm ²)	Eficiência do inibidor	i_{corr} (A/cm ²)	Eficiência do inibidor
0 ppm	-----	2,40E-05	0	2,40E-05	0	2,40E-05	0
50 ppm	0,005 mol/L	8,63E-06	64,05%	2,80E-06	88,31%	4,18E-06	82,60%
100 ppm	0,010 mol/L	7,96E-06	66,83%	2,58E-06	89,24%	3,14E-06	86,92%
200 ppm	0,020 mol/L	6,79E-06	71,71%	2,22E-06	90,73%	2,37E-06	90,12%
300 ppm	0,030 mol/L	4,66E-06	80,57%	1,76E-06	92,65%	2,02E-06	91,58%
400 ppm	0,040 mol/L	3,92E-06	83,67%	1,12E-06	95,32%	1,87E-06	92,20%

Os dados obtidos da tensão superficial para o sistema SME-OCS mostraram que abaixo da concentração 0,0086 mol/L (em solução salina, NaCl 3,5 %) o tensoativo OCS se apresenta como monômeros. Portanto, o aumento da concentração de OCS é proporcional à eficiência de inibição do sistema SME-OCS, resultando em uma camada protetora mais eficaz na superfície do metal.

Comparativamente, o sistema SME-OCS-IC (95,32 %) e SME-OCS-FA (92,20 %) apresentam-se mais eficazes do que o sistema SME-OCS (83,67 %). O fator determinante para as maiores eficiências observadas pode ser justificado pela presença das substâncias fenólicas e terpenoídicas presentes no extrato metanólico de *Ixora coccinea*, bem como de anéis aromáticos e heteroátomos presentes na fração alcaloídica (Figuras 3 e 6).

Dando continuidade aos experimentos realizados nesta pesquisa, avaliaram-se os parâmetros físico-químicos dos processos de adsorção dos sistemas microemulsionados investigados, sobre a superfície do aço carbono AISI 1020, conforme descrito a seguir.

4.4 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

Com o objetivo de avaliar o processo de adsorção dos sistemas SME-OCS, SME-OCS-IC e SME-OCS-FA sobre a superfície metálica, foram aplicados dois modelos de isotermas de adsorção: Langmuir e Frumkin, mediante as Equações apresentadas na Tabela 10.

Tabela 10 - Equações das isotermas de adsorção.

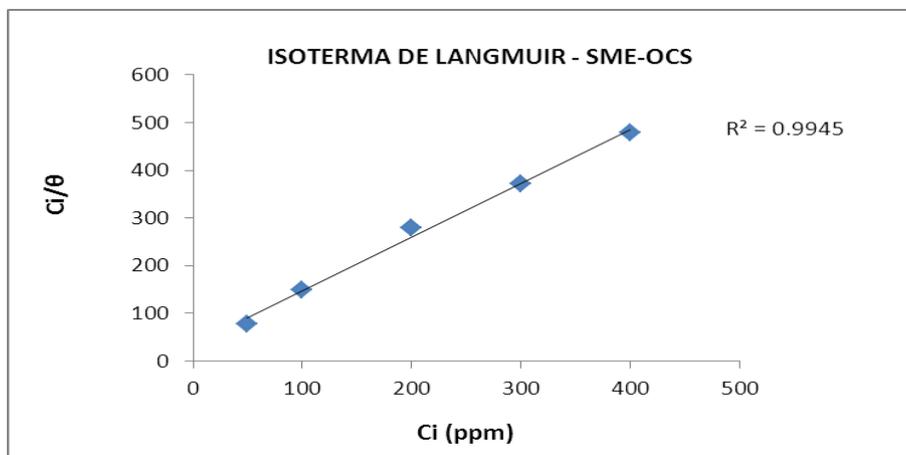
Isotermas	Equações
Langmuir	$\theta/(1-\theta) = KC$
Frumkin	$\text{Log} (\theta/1-\theta/C) = \text{Log}K + g\theta$

Os gráficos da isoterma de Langmuir foram traçados a partir da fração de recobrimento (θ), calculada para diferentes concentrações dos inibidores (Tabela 11). A Figura 24 apresenta os gráficos das isotermas de Langmuir para os sistemas microemulsionados em estudo.

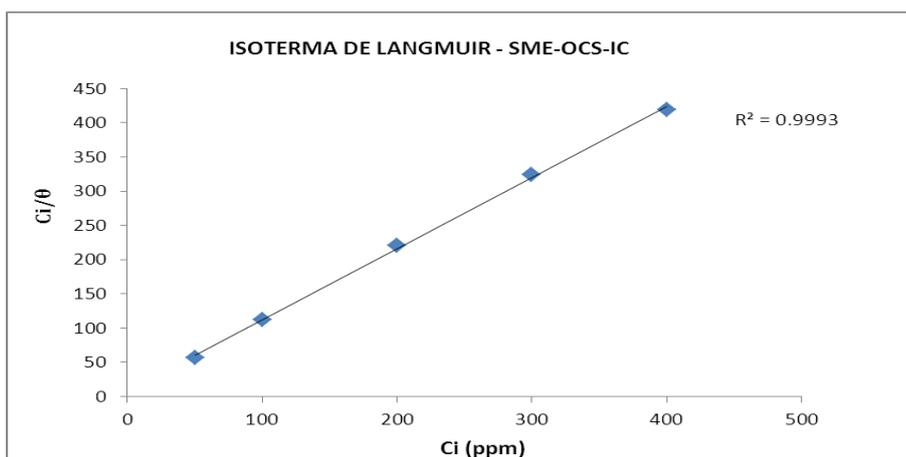
Tabela 11 - Dados usados na construção dos gráficos da isoterma de Langmuir.

CONCENTRAÇÕES (PPM)	SME-OCS		SME-OCS-IC		SME-OCS-FA	
	Θ	C_i/θ	Θ	C_i/θ	θ	C_i/θ
50 ppm	0,6404	78,07	0,8833	56,60	0,8258	60,54
100 ppm	0,6683	149,63	0,8925	112,04	0,8691	115,05
200 ppm	0,7170	278,90	0,9075	220,38	0,9012	221,91
300 ppm	0,8058	372,28	0,9266	323,74	0,9158	327,56
400 ppm	0,8366	478,08	0,9533	419,58	0,9220	433,83

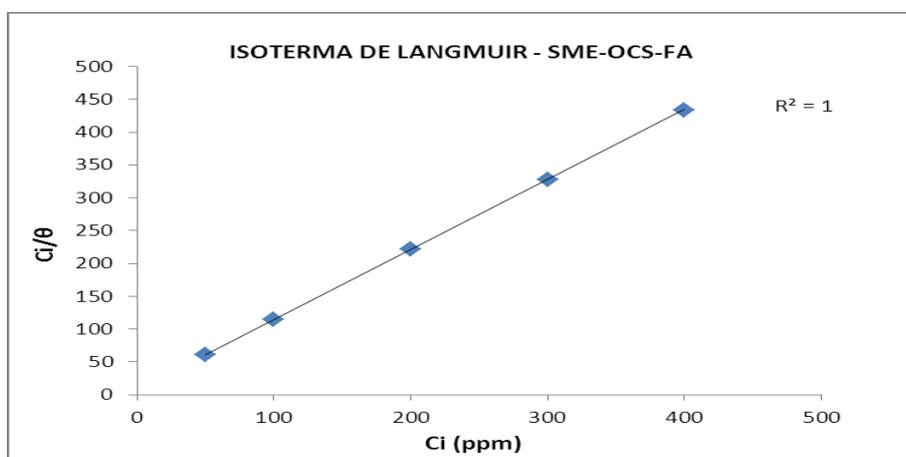
Figura 24: Isotermas de Langmuir para os sistemas SME-OCS (a), SME-OCS-IC (b) e SME-OCS-FA (c).



(a)



(b)



(c)

A análise dos gráficos da Figura 24 mostrou que os sistemas SME-OCS, SME-OCS-IC e SME-OCS-FA se ajustaram à isoterma de Langmuir, com fatores de correlação (R^2) 0,9945, 0,9993 e 1, respectivamente.

A partir da isoterma de Langmuir foram obtidas as constantes de adsorção (K) para cada sistema analisado, bem como a energia livre do processo de adsorção ($\Delta_{ads}G$) (Tabela 12).

Tabela 12 - Parâmetros físico-químicos obtidos pela isoterma de Langmuir para os inibidores SME-OCS, SME-OCS-IC e SME-OCS-FA.

Sistemas	K	$\Delta_{ads}G$ (kJ/mol)
SME-OCS	0,0292	-1,2
SME-OCS-IC	0,1235	-4,7
SME-OCS-FA	0,1235	-4,7

Comparativamente, observou-se que as constantes de adsorção para o sistema SME-OCS-IC e SME-OCS-FA foram iguais (0,1235), sendo o sistema SME-OCS de menor adsorção (0,0292). A justificativa pode ser dada pela composição química do extrato metanólico IC e pelos alcaloides isoquinolínicos presentes em FA (vide estruturas químicas nas Figuras 3 e 6), que promovem uma maior interação com a superfície metálica, otimizando a inibição à corrosão. Desta forma, justifica-se a maior eficiência de inibição dos sistemas SME-OCS-IC (95,32 %) e SME-OCS-FA (92,20 %), quando comparados ao sistema microemulsionado SME-OCS isento dos vegetais IC e FA.

A partir dos valores de $\Delta_{ads}G$ (Tabela 12) foi possível observar que para todos os sistemas avaliados ocorre um processo espontâneo de adsorção física na interface líquido-sólido, ou seja, os efeitos entre o metal e os inibidores verdes são relativamente fracos, onde as forças de atração ocorrem entre os íons dos

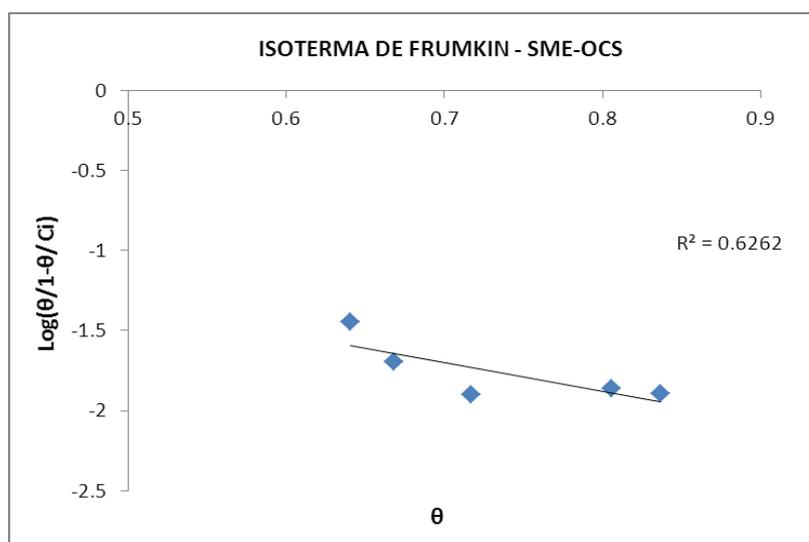
inibidores orgânicos e a superfície do metal eletricamente carregada. Desta forma, as moléculas contidas nos inibidores orgânicos possibilitam a formação de uma barreira eficaz de proteção no eletrodo, controlando o processo de corrosão.

A Tabela 13 apresenta os dados das concentrações e recobrimento relativos usados para construção dos gráficos da isoterma de Frumkin para os sistemas avaliados (Figura 25).

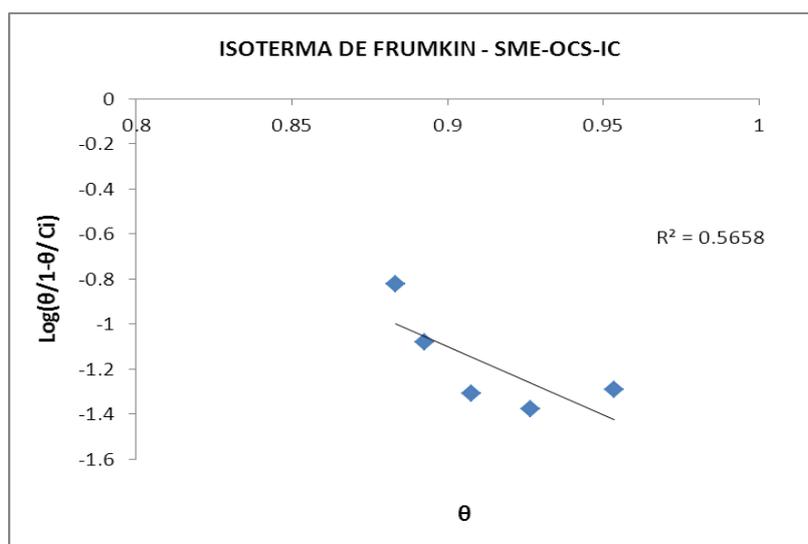
Tabela 13 - Dados usados na construção dos gráficos da isoterma de Frumkin.

CONCENTRAÇÕES (PPM)	SME-OCS		SME-OCS-IC		SME-OCS-FA	
	θ	Log ($\theta/1-\theta/C$)	θ	Log ($\theta/1-\theta/C$)	θ	Log ($\theta/1-\theta/C$)
50 ppm	0,6404	-1,4483	0,8833	-0,8198	0,8258	-1,0230
100 ppm	0,6683	-1,6957	0,8925	-1,0808	0,8691	-1,1776
200 ppm	0,7170	-1,8971	0,9075	-1,3093	0,9012	-1,3407
300 ppm	0,8058	-1,8590	0,9266	-1,3754	0,9158	-1,4404
400 ppm	0,8366	-1,8926	0,9533	-1,2918	0,9220	-1,5289

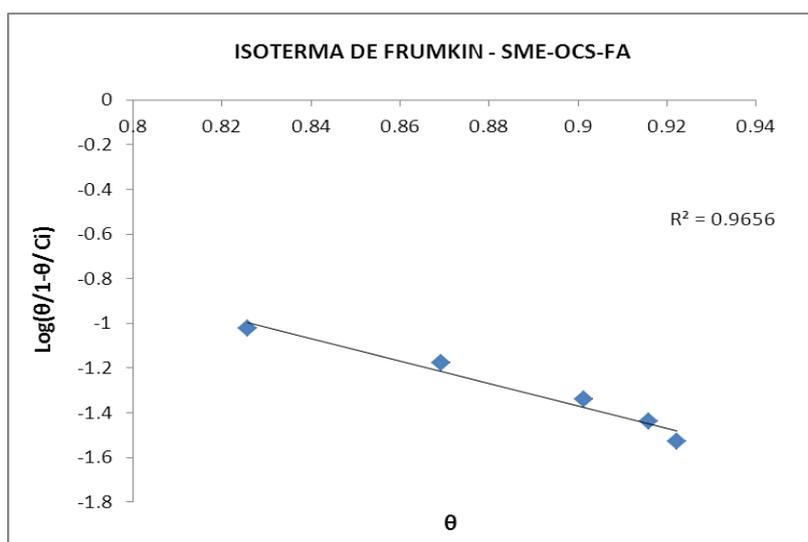
Figura 25: Isotermas de Frumkin para os sistemas SME-OCS (a), SME-OCS-IC (b) e SME-OCS-FA (c).



(a)



(b)



(c)

A análise dos gráficos da Figura 25 mostrou que apenas o sistema SME-OCS-FA se ajustou razoavelmente ao modelo de isoterma de Frumkin, com fator de correlação igual a (R^2) 0,9656. Através dos gráficos foram obtidos os valores da constante de adsorção (K) para cada sistema analisado, bem como a energia livre do processo de adsorção ($\Delta_{ads}G$) (Tabela 14).

Tabela 14 - Parâmetros físico-químicos obtidos pela isoterma de Frumkin para os inibidores SME-OCS, SME-OCS-IC e SME-OCS-FA

Sistemas	K	$\Delta_{\text{ads}}G$ (kJ/mol)
SME-OCS	0,0165	0,2196
SME-OCS-IC	7,89E-7	24,86
SME-OCS-FA	9,42E-6	18,72

Através dos dados da Tabela 14 é possível observar que o sistema SME-OCS-FA (que se adequou à isoterma de Langmuir), apresenta constante de adsorção muito baixa (9,42E-6). Para este sistema a energia livre do processo de adsorção ($\Delta_{\text{ads}}G = 18,72$ kJ/mol) não é espontâneo ($\Delta_{\text{ads}}G > 0$); nessas condições o fenômeno de adsorção poderá ocorrer ou não.

CONCLUSÕES

5 CONCLUSÕES

Os vegetais obtidos das espécies *Ixora coccinea* (IC) e *Croton cajucara* (FA) foram solubilizados satisfatoriamente na microemulsão SME-OCS (12,64 mg/mL e 10,50 mg/mL, respectivamente).

Através do estudo da tensão superficial para os sistemas microemulsionados, observou-se que a presença do íon (Cl^-) ocasionou redução na concentração para ambos os sistemas contendo os vegetais.

O experimento de caracterização físico-química dos sistemas microemulsionados apresentou valores de tamanho de partícula na faixa característica de emulsões (1-10 μm), apesar da aparência transparente/translúcida e do baixo índice de polidispersão (que representou homogeneidade na distribuição de tamanho de partícula das amostras).

Através da análise da microfotografia e dos dados da medida de fração volumétrica, foi possível certificar o aço em estudo, com característica predominante de região de ferrita (70,84 %).

Os ensaios de perda de massa obtidos para o aço carbono AISI 1020 indicaram que, dentre os inibidores testados, o sistema SME-OCS-IC (400 ppm) apresenta a melhor inibição (79,96 %), com taxa de corrosão inferior à taxa de corrosão (0,1163) observada em meio salino (NaCl 3,5 %).

Através dos resultados obtidos pela técnica eletroquímica de polarização linear foi comprovado que o decréscimo da corrente e o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais positivos confirmam a ação inibidora dos sistemas microemulsionados avaliados. Comparativamente, o sistema SME-OCS-IC apresentou melhor poder de inibição com eficiência máxima de 95,32 %.

Os dados experimentais obtidos foram validados por isotermas de adsorção, tendo sido observado que todos os sistemas avaliados se ajustaram a isoterma de Langmuir, com exceção ao sistema SME-OCS-FA que também se ajustou ao modelo de isoterma de Frumkin (ainda que a correlação tenha sido mais fraca que a de Langmuir). A constante de adsorção foi baixa (9,42E-6), exibindo adsorção não espontânea ($\Delta_{\text{ads}}G > 0$). Como nestas condições o fenômeno de adsorção pode ocorrer ou não, o modelo de Langmuir se torna mais favorável para o sistema SME-OCS-FA.

Todos os resultados obtidos nesta pesquisa possibilitam o uso das microemulsões avaliadas em aplicação biotecnológica como inibidores à corrosão, com a vantagem adicional de se trabalhar com material orgânico biodegradável.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

ASTM G 1-03 Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens, 2003.

ATKINS, P.; PAULA, J. **Atkins físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.

ATTWOOD, D.; FLORENCE, A. T. **Surfactants systems: their chemistry, pharmacy and biology**. 1. ed. London: Chapman and Hall, 1985.

BARBOSA, A. F. F. **Estudo da eficiência de tiouréia, molibdato de sódio e álcool propargílico como inibidores de corrosão em solução de HCl**. Dissertação (Mestrado de Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

BARDAL, E. **Corrosion and protection**. London, Springer, 2003. ISBN 1-85233-758-3

BEHPOUR, M.; GHOREISHI, S. M.; KHAYATKASHANI, M.; SOLTANI, N. Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of Punica granatum peel and main constituents. **Materials Chemistry and Physics**, v.131, n. p. 621-633, 2012.

BUENO, G. V. **Formulação e otimização de uma mistura de inibidores de corrosão para aço carbono em meio de água de resfriamento industrial usando planejamento estatístico**. Dissertação (Mestrado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2008.

CANNON, J. R.; DAMPAWAN, P.; LOJANAPIWATNA, V.; PHURIYAKORN, B.; SINCHAI, W.; SIRIRUGSA, P.; SUVATABHANDHU, K.; WIRIYACHITRA, P. **Science Society Thailand**, v. 6, n. p. 46-53, 1980.

CHAUHAN, L. R.; GUNASEKARAN, G. Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium. **Corrosion Science**, v. 49, n. p. 1143-1161, 2007.

CHAUHAN, J. S.; VIDYPATI, T. J. **Indian Journal of Chemistry**, 53B, n. 9, n. p. 992-994, 1996.

CHAUHAN, J. S.; KUMAR, S.; CHATURVEDI, R. **Phytochemistry**, v. 23, n. 10, n. p. 2404-2405, 1984.

CHAUHAN, J. S.; KUMAR, S.; CHATURVEDI, R. **Current Science**, v. 51, n. p. 1069-1070, 1982.

CHIAVERINI, V. **Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos**. São Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 7. ed., p. 599, n. p.19-22, 2002.

CHRISTOV, M., POPOVA, A. Adsorption characteristics of corrosion inhibitors from corrosion rate measurements. **Corrosion Science**, v. 46, n. 7, n. p. 1613-1620, 2004.

CLINT, J. H. **Surfactant aggregation**. Blackie e Son Ltd.:Glasgow,1992.

CRUZ, D'J.O.; UCKUN, M.F. Gel-microemulsions as vaginal spermicidal and intravaginal drug delivery vehicles. **Contraception**, Stoneham, v. 64, n. p.113-123, 2001.

DALMORA, M. E. A.; OLIVEIRA, A. G. Inclusion complex of piroxicam with b-cyclodextrin and incorporation in hexadecyltrimethylammonium bromide based microemulsion. **International Journal of Pharmaceutics**, Amsterdam, v. 184, n. p. 157-164, 1999.

DANTAS, T. N. C.; SANTANNA, V. C.; DANTAS NETO, A. A.; BARROS NETO, E. L.; ALENCAR MOURA, M. C. P. Rheological properties of a new surfactant-based

fracturing gel. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 225, n. p. 129-135, 2003.

DANTAS, M. S. G.; DANTAS NETO, A. A.; D'ORNELLAS, C. V.; QUEIROZ, L. R. Novel antioxidants from cashew nut shell liquid applied to gasoline stabilization. *Fuel*, v. 82, n. 12, n. p. 1465-1469, 2003a.

DANTAS, T. N. C.; FERREIRA MOURA, E.; SCATENA, H.; DANTAS NETO, A. A.; GURGEL, A. Micellization and adsorption thermodynamics of novel ionic surfactants at fluid interfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 207, n. p. 243-252, 2002a.

DANTAS, T. N. C.; FERREIRA MOURA, E.; SCATENA, H.; DANTAS NETO, A. A. Microemulsion system as a steel corrosion inhibitor. *Corrosion*, v. 58, n. p. 723-727, 2002b.

DANTAS, T. N. C.; SILVA, A. C.; DANTAS NETO, A. A. New microemulsion systems using diesel and vegetable oils. *Fuel*, v. 80, n. p. 75-81, 2001a.

DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, M. C. P. A. Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. *Water Research*, v. 35, n. p. 2219-2224, 2001b.

DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, E. F. Microemulsion systems applied to breakdown petroleum emulsions. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 32, n. p. 145-149, 2001c.

DAMASCENO, B. P. G. L.; SILVA, J. A.; OLIVEIRA, E. E.; SILVEIRA, W. L. L.; ARAÚJO, I. B.; OLIVEIRA, A. G.; EGITO, E. S. T. Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada*, v. 32, n. p. 9-18, 2011.

DEVI, P., *Journal Indian Botanical Society*, v. 70, n. p. 391-392, 1991.

DILLON, C. P. Corrosion control in the chemical process industries. **Materials Technology Institute of the Chemical Process Industries**, Inc. Published for MTI by NACE International, 424 p, 1997.

ELACHOURI, M.; INFANTE, M. R.; IZQUIERDO, F.; KERTIT, S.; GOUTTAYA, H. M.; NCIRI, B. Synthesis of some cationic gemini surfactants and their inhibitive effect on iron corrosion in hydrochloric acid medium. **Corrosion Science**, v. 43, n. p. 19-35, 2001.

ELACHOURI, M.; HAJJI, M. S.; SALEM, M.; KERTIT, S.; ARIDE, J.; COUDERT, R.; ESSASSI, E. M. Some nonionic surfactants as inhibitors of the corrosion of iron in acid chloride solutions. **Corrosion**, v. 52, n. p. 103-108, 1996.

EL-ETRE, A. Y.; ABDALLAH, M.; EL-TANTAWY, Z. E. Corrosion inhibition of some metals using *Lawsonia* extract. **Corrosion Science**, v. 47, n. p. 385-395, 2005.

FELIPE, M. B. M. C.; SILVA, D. R.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; MEDEIROS, S. R. B.; MACIEL, M. A. M. Effectiveness of *Croton cajucara* Benth on corrosion inhibition of carbon steel in saline medium. **Materials and Corrosion**, v. 63, 2012. (In press)

FRANCIS, J. K. *Ixora coccinea* Linn; **Research Forester, international Institute of Tropical Forestry**, U.S. Department of Agriculture, 2003.

GENTIL, A. **Corrosão**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos S.A., 2011. ISBN 978-85-216-1804-1

GRANERO, M. F. L.; MATAI, P. H. L. S.; AOKI, I. V.; GUEDES, I. C. Dodigen213-N as corrosion inhibitor for ASTM 1010 mild steel in 10% HCl. **Journal of applied electrochemistry**, v. 39, n. p. 1199–1205, 2009.

GUEDES, I. C. **Eficiência dos inibidores de corrosão benzotriazol, nfeniltiouréia e cloreto de hexadeciltrimetil amônio quaternário para ferro puro, aço carbono e aço ARBL em meio de ácido sulfúrico.** Tese (Doutorado), Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.

HELENE, P. R. L. **Corrosão em Armaduras para Concreto Armado.** Ed. Pine / IPT, São Paulo, 1986.

HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. **Surfactants and polymers in aqueous solutions.** 2. ed. England: John Wiley and Sons LTD, 2002.

HUNTER, R. J. **Introduction to Modern Colloid Science.** Oxford University Press, New York. 1992.

KALAISELVI, P.; CHELLAMMAL, S.; PALANICHAMY, S.; SUBRAMANIAN, G. *Artemisia pallens* as corrosion inhibitor for mild steel in HCl medium. **Materials Chemistry and Physics**, v. 120, n. p. 643-648, 2010.

KUMAR, P.; MITTAL, L. K. **Handbook of microemulsion science and technology.** New York: CRC, 1999.

KUZNETSOV, YURII I. **Organic Inhibitors of Corrosion of Metals,** Plenum Press, New York and London: Cap 5, 1996.

KHODAKOV, I. V.; EPSTEIN, D. A.; GLORIÓZOV, P. A. **Química inorgânica,** v. 2. Tradução de Maria Helena Fortunado. Rússia: Editora Mir Moscou, 207 p., p. 135, 1984.

LAKSHMAMAN, P.; LEE, C. L.; GOH, C. J. **Plant Cell Reports**, v. 16, n. p. 572-577, 1997.

LAWRENCE, M. J. Microemulsions as Drug Delivery Vehicles. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, Gaithersburg, v. 1, n. p. 826-832, 1996.

LORENZI, H.; SOUZA, H. M. **Plantas ornamentais do Brasil** (arbustivas herbáceas e trepadeiras). 3. Ed. Nova Odessa, São Paulo: Edt. Plantarum, p. 1088, 2001.

MACIEL, M. A. M.; ECHEVARRIA, A.; MONTEATH, S. A. F. A.; VEIGA JUNIOR, V. F.; KAISER, C. R.; GOMES, F. E. S.; SILVEIRA, J. W. S.; COSTA, R. H.; VANDERLINDE, F. A. **Ethnobotany, Chemistry and Pharmacology Studies of the Medicinal Specimen *Ixora coccinea* Linn.** In: V. K. Gupta; G. D. Singh; Surjeet Singh; A. Kaul. (Org.). *Medicinal Plants: Phytochemistry, Pharmacology and Therapeutics*. Delhi: Daya Publishing House, v. 1, n. p. 32-50, 2010.

MACIEL, M. A. M.; VEIGA JR.; VALDIR F.; PINTO, A. C.; GOMES, F. E. S.; DANTAS, T. N. C. **Chromatographic techniques applied to the natural products chemistry.** In: V.K. Gupta; S.C.Taneja; B.D.Gupta. (Org.). *Compendium of Bioactive Natural Products V.8. Quality Control & Standardization.* : M/S. Studium Press LLC, USA, v. 8, n. p. 1-40, 2009.

MACIEL, M. A. M.; CORTEZ, J. K. P. C.; GOMES, F. E. S. O gênero *Croton* e aspectos relevantes de diterpenos clerodanos. **Revista Fitos**, v. 2, n. 3, n. p. 54-73, 2006.

MACIEL, M. A. M.; CORTÊZ, J. K. P. C.; KAISER, C. R.; TORES, L. M. B.; LAPA, A. J.; VANDERLINDE, F. **Alcalóides isoquinolínicos bioativos de *Croton cajucara*.** XIX Simpósio de Plantas Mediciniais do Brasil, Salvador, BA, 2006a.

MACIEL, M. A. M.; DANTAS, T. N. C.; CÂMARA, J. K. P.; PINTO, A. C.; VEIGA JUNIOR, V. F.; KAISER, C. R.; PEREIRA, N. A.; CARNEIRO, C. M. T. S.; VANDERLINDE, F. A.; LAPA, A. J.; AGNER, A. R.; CÓLUS, I. M. S.; LIMA, J. E.; GRYNBERG, N. F.; SOUZA, A. E.; PISSINATE, K.; ECHEVARRIA, A. **Pharmacological and biochemical profiling of lead compounds from**

traditional remedies: the case of Croton cajucara. In: Mahmud Tareq Hassan Khan; Arjumand Ather. (Org.). Lead Molecules from Natural Products, Discovery and New Trends. Lead Molecules from Natural Products, Discovery and New Trends. 2ed .Amstredan: Elsevier Sciences, v. 2, n. p. 225-253, 2006b.

MAINIER, F. B. Curso de Corrosão e Inibidores. Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, **Abraco**. Porto Alegre, 2005.

MANSFELD, F.; KENDEIG M. W.; TSAI, S. Corrosion kinetics in low conductivity media. Iron in natural waters. **Corrosion science**, v. 22, n. 5, n. p. 455-471, 1982.

MANSUR, H. S.; PEREIRA, M.; ORÉFICE, R. **Técnicas de Caracterização de Materiais**. In: Rodrigo Oréfice; Herman Mansur; Marivalda Pereira. (Org.). **BIOMATERIAIS: FUNDAMENTOS E APLICAÇÃO**. 1. ed. Rio de Janeiro: Editora Cultura Médica, v. 1, n. p. 185-236, 2009.

MARIANO, C. **Obtenção de revestimentos de nióbio depositados por aspersão térmica para proteção à corrosão marinha**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais), UFP, Curitiba, 2008.

MARÍN-CRUZ, L.; CABRERA-SIERRA, R.; PECH-CANUL, M. A.; GONZALES, I. EIS study on corrosion and scales processes and their inhibition in cooling system media, **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 8-9, p. 1847-1854, 2006.

MODESTO, M. G. **Avaliação do molibdato de sódio, tungstato de sódio e um copolímero a base de silano como inibidores de corrosão para o aço carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2008.

MONTEATH, S. A. F. A. **Estudo Fitofarmacológico de *Ixora coccinea* Linn.** Dissertação de Mestrado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2005.

MOURA, E. C. M.; SOUZA, A. D. N.; ROSSI, C. G. F. T.; SILVA, D. R.; MACIEL, M. A. M. Avaliação do potencial anticorrosivo de tiossemicarbazonas solubilizadas em microemulsão. **Química Nova**, 2012. (In press)

MOURA, E. C. M. **Avaliação do potencial anticorrosivo de tiossemicarbazonas solubilizadas em sistemas microemulsionados**. Dissertação (Mestrado em Química), UFRN, PPGQ, Natal, 2009.

MUNGUIA, T.; SMITH, C. A. Surface tension determinations through capillary rise and laser diffraction patterns. **Journal of Chemical Education**, v. 78, n. 3, p. 343-344, 2001.

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

NITSCHKE, M.; PASTORE, G. M. Biossurfactantes: propriedades e aplicações. **Química Nova**, V. 25, n. p. 772-776, 2002.

NOGUEIRA, P. M. Estudo da viabilidade da utilização de filmes de carbono tipo diamante como camada de revestimento interno em dutos de transporte de petróleo. **Boletim Técnico Petrobras**, Rio de Janeiro, v. 45, n. 2, n. p. 66-113, 2002.

NUNES, L. P. **Fundamentos de resistência à corrosão**. Rio de Janeiro: Interciência, IBP: ABRACO, p. 330, 2007.

OKAFOR, P. C.; IKPI, M. E.; UWAH, I. E.; EBENSO, E. E.; EKPE, U. J.; UMOREN, S. A. Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. **Corrosion Science**, v. 50, n. p. 2310-2317, 2008.

PADILHA, A. F. **Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades**. Hemus Editora Limitada, São Paulo, p. 349, 1997.

PANNONI, F. D. **Coletânea do uso do aço 2: Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio**. 3 ed. Minas Gerais: Açominas, v. 2, 2004.

PEBERE, N. **Collaboration d'une PME avec L'ENSCT dans le domaine de la corrosion et de la protection des matériaux métalliques**. ENSCT, Toulouse. 1997.

PELIZZETTI, E.; PREMAURO, E. Analytical applications of organized molecular assemblies. **Analytica Chimica Acta**, v. 169, n. p. 1-29, 1985.

PERES, N. **Electrochemistry and corrosion science**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.

QUARTARONE, G., BELLOMI, T., ZINGALES, A. Inhibition of copper corrosion by isatin in aerated. **Corrosion Science**, 45, n. p. 715-733, 2003.

QURAIISHI, M. A., RAWAT, J. Corrosion inhibiting action of tetramethyl-dithiaoctaaza-cyclotetradeca-hexaene (MTAH) on corrosion of mild steel in hot 20% sulfuric acid. **Materials Chemistry and Physics**, 77, n. p. 43-47, 2002.

RAJA, P. B.; SETHURAMAN, M. G. Natural Products as Corrosion Inhibition for Metals in Corrosive Media – A Review. **Materials Letters**. v. 62. n. p. 113–116, 2008.

RAWAJFEH, A. E. A-; SHAMAILEH, E. M. A-. Inhibition of corrosion in steel water pipes by ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDTC). **Desalination**, 206, n. p. 169-178, 2007.

REENA, Z.; SUDHAKARAN, N. C. R.; VELAYUDHA, P. P. **Indian J. Pharm. Sci.**, v. 56, n. 4, n. p. 129-132, 1994.

ROSEN, M. J. **Surfactants and interfacial phenomena**. 3. ed., New York: Wiley-Interscience, 2004.

ROSENTHAL, A. J. Demonstration of surface tension. **Journal of Chemical Education**, v. 78, n.3, p. 332-333, 2001.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; MACIEL, M. A. M. Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista Universidade Rural**. Série Ciências Exatas e da Terra, v. 25, n. p. 59-71, 2006.

ROSSI, C. G. F. T. **Inibição à corrosão do aço AISI 1020, em meios ácidos e salinos, por tensoativos e substâncias nitrogenadas microemulsionados**. 2007, 163f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. C.; DANTAS NETO, A. A.; MACIEL, M. A. M. Microemulsão: abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista Universidade Rural Seropédica Ciências Exatas e da Terra**, v. 26, n. 1/2, n. p. 45-66, 2007a.

ROSSI, C. G. F. T.; SCATENA JÚNIOR, H.; MACIEL, M. A. M.; DANTAS, T. N. C. Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionados na inibição da corrosão de aço-carbono. **Química Nova**, v. 30, n. 5, n. p. 1128-1132, 2007b.

SALGARE, S. A.; CHAKRABORTY, D. **Journal of Chemistry and Environment**, v. 1, n. 1, n. p. 79-80, 1997.

SASTRI, V. S, **Corrosion Inhibitors, Principles and Applications**, John Wiley and Sons Ltd, cap. 3, 6 e 8. 2001.

SATHIYANARAYANAN, S., JEYAPRABHA, C., MURALIDHARAN, S., VENKATACHARI, G. Inhibition of iron corrosion in 0.5M sulphuric acid by metal cations. **Applied Surface Science**, v. 252, n. p. 8107-8112, 2006.

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

SERRA, E. T. Corrosão do aço, um risco para as estruturas. **Revista IBRACON**, v. 3, n. p. 57-62, 1992.

SHAW, D. J. **Introduction to colloid and surface chemistry**. 4. ed. Great Britian: Butterworth-Heinemann, 1991.

SILVA, A. C. M. **Microemulsões aplicadas ao tratamento de óleos isolantes**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2006.

SINGH, A.; AHAMAD, I.; QURASHI, M. A. *Piper longum* extract as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution. **Arabian Journal of Chemistry**, 2012. (In press)

SPELLER, F. N. **Corrosion in refrigeration plant**. American Society of Refrigeration of Engineers, circ. 10, 1930.

TAKEDA, Y.; NISHIMURA, H.; INOUE, H. **Phytochemistry**, v. 14, n. p. 2647-2650, 1975.

TIKKU, S.; SINDHU, R. S.; BHARTIYA, R. K. **Indian Journal For.**, v. 13 (2), n. p. 112-114, 1990.

TORRES, V. V.; AMADO, R. S.; SÁ, C. F.; FERNANDEZ, T. L.; RIEHL, C. A. S.; TORRES, A. G.; D'ELIA, E. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 53, n. p. 2385-2392, 2011.

VIMALA, D. C.; NAGARAJAN, S.; ALAM, M.; SUSAN, T.; JOY, S. **Indian Journal Experimental Biology**, v. 35 (12), n. p. 1310-1314, 1997.

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