

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação  
em Química



Reavaliação da eficiência de óleo de coco saponificado  
e de sua microemulsão como inibidores de corrosão  
em uma célula eletroquímica instrumentada

**Thiago Ramalho da Rocha**

---

Dissertação de Mestrado  
Natal/RN, abril de 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**THIAGO RAMALHO DA ROCHA**

**REAVLIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE ÓLEO DE COCO  
SAPONIFICADO E DE SUA MICROEMULSÃO COMO INIBIDORES  
DE CORROSÃO EM UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA  
INSTRUMENTADA**

NATAL/RN  
2008

**THIAGO RAMALHO DA ROCHA**

**REAVLIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE ÓLEO DE COCO  
SAPONIFICADO E DE SUA MICROEMULSÃO COMO INIBIDORES  
DE CORROSÃO EM UMA CÉLULA ELETROQUÍMICA  
INSTRUMENTADA**

Dissertação apresentada como requisito parcial à  
obtenção do título de Mestre em Química,  
Programa de Pós-Graduação em Química,  
Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

Orientadores: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva  
Dra. Cátia G. F. Teixeira Rossi

Colaboradores: Profa. Dra. M<sup>a</sup> Aparecida M. Maciel  
Profa. Dra. Tereza N. de C. Dantas  
Prof. Dr. Jailson Vieira de Melo  
Msc. Michele Portela Távora

NATAL/RN  
2008

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial  
Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Rocha, Thiago Ramalho da.

Reavaliação da eficiência de óleo de coco saponificado e de sua microemulsão como inibidores de corrosão em uma célula eletroquímica / Thiago Ramalho da Rocha. – Natal, 2008.

127 f. : il.

Orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva.

Co-Orientador: Profa. Dra. Cátia G. F. Teixeira Rossi.

Colaboradores: Profa. Dra. Maria Aparecida M. Maciel, Profa. Dra. Tereza N. de C. Dantas, Prof. Dr. Jailson Vieira de Melo, Msc. Michele Portela Távora.

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

1. Inibidores de Corrosão – Dissertação. 2. Tensoativos – Dissertação. 3. Óleo de coco saponificado – Dissertação. 4. Aço carbono – Inibidores de corrosão – Dissertação. 5. Resistência de polarização linear – Dissertação. I. Silva, Djalma Ribeiro da. II. Rossi, Cátia G. F. Teixeira. III. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU: 620.19

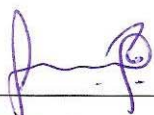
THIAGO RAMALHO DA ROCHA

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE ÓLEO DE COCO SAPONIFICADO E SUA  
MICROEMULSÃO COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM UMA CÉLULA  
ELETROQUÍMICA INSTRUMENTADA**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, área de concentração Química, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Data de Aprovação: 25 de abril de 2008.

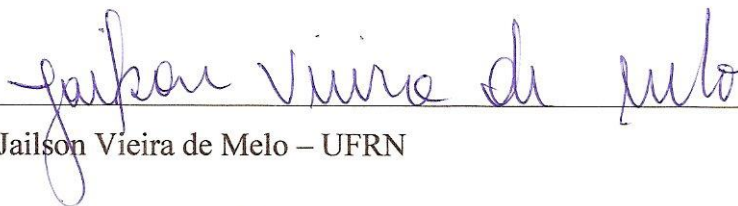
Banca Examinadora:



Dr. Josealdo Tonholo – UFAL



Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas – UFRN



Dr. Jailson Vieira de Melo – UFRN



Dr. Djalma Ribeiro da Silva – UFRN (orientador)

À minha esposa Gerlanne e ao meu filho Geraldo Neto, pelo suporte afetivo que me deram durante todos os momentos.

## AGRADECIMENTOS

À Deus, pela saúde e disposição que tem me dado até o presente momento;

Ao Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva pelas oportunidades e orientações;

Ao Prof. Dr. Jailson Vieira de Melo pelo incentivo e orientações;

À Profa. Dra. Maria Aparecida Medeiros Maciel pelas cobranças e profundas orientações;

À Dra. Cátia Guaraciara Fernandes Teixeira Rossi pelas discussões e orientações durante grande parte deste trabalho;

À Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas pelo espaço disponibilizado no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos (LTT), que foi necessário para a realização de boa parte deste trabalho, e pelas profundas discussões;

À Profa. Dra. Maria Gorette Cavalcante por ter ministrado grande parte das disciplinas que cursei, nas quais contribuíram bastante para o desenvolvimento deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Felipe Mirapalheta pela amizade e consideração que sempre teve por mim, durante todos esses anos;

À Msc. Michele Portela Távora pelas profundas discussões, pela disponibilidade durante todas as etapas do trabalho e, principalmente, por sua simplicidade nos momentos de ajudar ao próximo;

Ao amigo Eduardo Philipp pelas discussões e apoio que foram dados durante a etapa experimental deste trabalho;

Ao Engenheiro de Materiais Jardel Dantas pela grande contribuição no início deste projeto;

Aos componentes do Laboratório de Tecnologia de Dutos, Adriana, Aécia, Alison, Andréa, Caio, Emily, Fernanda, Fernando, Miquéias, Rina, Tarcila, Shirley e Verushka pela amizade, compreensão e paciência que tiveram comigo durante o período de realização deste trabalho;

Aos componentes do Laboratório de Tecnologia de Tensoativo, Alcides, Cláudia, Elaine, Ellen, Ewerton, Igor, Marcos Paulo, Michele e Sthefany, pelo apoio e atenção durante grande parte deste trabalho;

Aos funcionários e amigos, Alberto, Anísio, Josélia, Lenaide, Leonardo, Maurício, Reginaldo, Severino, Sônia, Willams e Wilson, pela amizade e apoio durante todo tempo;

Ao meu pai, José Anchieta da Rocha (em memória), e a minha mãe, Rosângela Maria Ramalho da Rocha, pelo apoio e investimento em minha educação;

À minha esposa, Gerlanne Oliveira da Rocha, e ao meu querido filho, Geraldo Torres da Rocha Neto, pelo amor e carinho que sempre me foi dado;

Ao meu irmão, José Anchieta da Rocha Filho, pela amizade e o incentivo que sempre me deu;

Ao meu avô, Antonio Leite Ramalho, por ter sido, para mim, um exemplo a ser seguido;

Ao meu sogro, Geraldo Torres da Rocha, e a minha sogra, Ana Cristina Oliveira da Rocha, pelo apoio e amizade, principalmente, nos momentos de dificuldades;

Às minhas cunhadas, Ana Elizabeth, Andréa e Elza Mary, e aos meus concunhados, Luiz Júnior e Walney Sena, pela amizade e apoio em todos os momentos;

Aos meus sobrinhos/afilhados, Ana Luíza e Márcio Neto, por ter me proporcionado amor e alegria;

Aos professores e amigos Eriberto Moreira e Edílson Santos pelo enorme apoio e incentivo;

Ao Programa de Pós-Graduação em Química, pela oportunidade dada;

Ao Núcleo de Estudos em Petróleo e Gás Natural (NEPGN) da UFRN pela disponibilização do espaço físico e de equipamentos necessários para o desenvolvimento da pesquisa;

Ao CENPES/PETROBRAS pela disponibilização de equipamentos necessários para o desenvolvimento deste trabalho;

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico – CNPq pela concessão da bolsa de pesquisa;

A todos que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.



## RESUMO

Tensoativos vêm sendo alvo de interesse como inibidores de corrosão, pois funcionam como películas protetoras sobre áreas anódicas e catódicas. Este trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência de inibição à corrosão do tensoativo óleo de coco saponificado (OCS) e do sistema microemulsionado (OCS + butanol + querosene + água destilada), em meio salino, utilizando-se uma célula instrumentada adaptada. A eficácia do OCS foi avaliada utilizando-se os métodos de resistência de polarização linear (LPR) e cupons de perda de massa (CPM), tendo sido construídas curvas de eficiência versus concentração de OCS (variando de 0 a 75 ppm). De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que este tensoativo apresenta a seguinte ordem de eficiência de inibição à corrosão: para uma concentração de 75 ppm, 98% pelo método LPR e 95% pelo método CPM. O sistema microemulsionado, para uma concentração de 15 ppm de OCS, obteve inibição máxima de 97% (LPR) e 93% (CPM). Através deste trabalho foi possível otimizar o uso do tensoativo OCS, que em trabalhos anteriores mostrou eficácia máxima inferior a 90% (63% na sua forma livre e 77% na sua forma microemulsionada, pelo método LPR, em um outro tipo de célula). Conclusivamente, pode-se dizer que a célula instrumentada adaptada (nos métodos utilizados) provou ser uma ferramenta importante neste tipo de estudo e o OCS mostrou-se efetivo na inibição do metal.

**Palavras-chave:** Óleo de coco saponificado. Microemulsão. Inibição de corrosão de aço carbono. Resistência de polarização linear. Cupons de perda de massa.

## ABSTRACT

An interesting development in surfactants science and technology is their application as corrosion inhibitors, since they act as protective films over anodic and cathodic surfaces. This work aims to investigate the efficiency of saponified coconut oil (SCO) as corrosion inhibitor and of microemulsified system (SCO + butanol + kerosene oil + distilled water), in saline medium, using an adapted instrumented cell, via techniques involving linear polarization resistance (LPR) and mass loss coupons (MLC). For this, curves of efficiency versus SCO concentration (ranging between 0 and 75 ppm) have been constructed. According to the obtained results, the following efficiency levels were reached with OCS: 98% at a 75 ppm concentration via the LPR method and 95% at 75 ppm via the MLC method. The microemulsified system, for a concentration of 15 ppm of SCO, obtained maximum inhibition of 97% (LPR) and 93% (MLC). These data indicate that it is possible to optimize the use of SCO in similar applications. Previous works have demonstrated that maximal efficiencies below 90% are attained, typically 65% as free molecules and 77% in microemulsified medium, via the LPR method in a different type of cell. Therefore, it can be concluded that the adapted instrumented cell (in those used methods) showed to be an important tool in this kind of study and the SCO was shown effective in the inhibition of the metal.

**Keywords:** Saponified coconut oil. Microemulsion. Carbon steel corrosion inhibition. Linear polarization resistance. Mass loss coupons.

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 2.1</b> –	Ciclo dos Metais (adaptado de NUNES e LOBO, 1998).....	21
<b>Figura 2.2</b> –	Influência do oxigênio na velocidade de corrosão (adaptado de GENTIL, 2007).....	31
<b>Figura 2.3</b> –	Decréscimo da velocidade de corrosão relacionado com concentração de oxigênio (adaptado de GENTIL, 2007).....	32
<b>Figura 2.4</b> –	Efeito do pH na taxa de corrosão do ferro (adaptado de GENTIL, 2007).....	34
<b>Figura 2.5</b> –	Efeito da concentração de cloreto de sódio na taxa de corrosão (adaptado de GENTIL, 2007).....	36
<b>Figura 2.6</b> –	Curvas representativas de velocidade de corrosão (adaptado de GENTIL, 2007).....	37
<b>Figura 2.7</b> –	Curvas de Tafel com extrapolações (adaptado de WOLYNEC, 2003).....	41
<b>Figura 2.8</b> –	Reação de Saponificação (adaptado de MORETTO e FETT, 1989).....	54
<b>Figura 2.9</b> –	Representação da classificação de Winsor (adaptado de MOULIK e PAUL, 1998).....	60
<b>Figura 2.10</b> –	Esquema de um diagrama de fase ternário água/óleo/misturas de tensoativos representando a classificação de Winsor e prováveis estruturas internas. (adaptado PAUL e MOULIK, 2001).....	61
<b>Figura 2.11</b> –	Representação tetraédrica composta do comportamento das fases do sistema Óleo de Eucálipto/Tween-20/Butanol/água à 30°C. (adaptado PAUL e MOULIK, 2001).....	62
<b>Figura 2.12</b> –	Representação esquemática da organização das microemulsões (adaptado FORMARIZ et al., 2005).....	63
<b>Figura 3.1</b> –	Célula Eletroquímica Instrumentada (Adaptado de TÁVORA, 2007).....	71
<b>Figura 3.2</b> –	Geometria e dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de perda de massa e como eletrodos da sonda LPR (Adaptado de TÁVORA, 2007).....	72
<b>Figura 3.3</b> –	Sistema de bombeio para a pedra porosa.....	74

<b>Figura 3.4</b> –	(a) Sistema de vedação/travamento da tampa e (b) Detalhe do sistema de vedação (Adaptado de TÁVORA, 2007).....	75
<b>Figura 4.1</b> –	Diagrama Pseudoternário do Sistema ME.....	84
<b>Figura 4.2</b> –	Visualização do filme passivo de OCS ao longo do tempo.....	85
<b>Figura 4.3</b> –	Visualização do filme passivo do Sistema ME ao longo do tempo..	86
<b>Figura 4.4</b> –	Eficiência do OCS.....	91
<b>Figura 4.5</b> –	Eficiência do Sistema ME.....	91
<b>Figura 4.6</b> –	Taxa de corrosão do OCS e do Sistema ME pela técnica LPR.....	92
<b>Figura 4.7</b> –	Taxa de corrosão do OCS e do Sistema ME pela técnica CPM.....	93
<b>Figura 4.8</b> –	Taxa de corrosão do OCS por LPR e CPM.....	93
<b>Figura 4.9</b> –	Taxa de corrosão do Sistema ME por LPR e CPM.....	94
<b>Figura 4.10</b> –	Temperatura x Tempo do Branco.....	95
<b>Figura 4.11</b> –	pH x Tempo do Branco.....	96
<b>Figura 4.12</b> –	[O <sub>2</sub> ] x Tempo do Branco.....	97
<b>Figura A.1</b> –	Comportamento do filme passivo ao longo do tempo para o branco.....	108
<b>Figura A.2</b> –	Comportamento do filme passivo ao longo do tempo para o OCS à 12,5 ppm.....	109
<b>Figura A.3</b> –	Comportamento do filme passivo ao longo do tempo para o OCS à 25 ppm.....	110
<b>Figura A.4</b> –	Comportamento do filme passivo ao longo do tempo para o OCS à 50 ppm.....	111
<b>Figura A.5</b> –	Comportamento do filme passivo ao longo do tempo para o OCS à 75 ppm.....	112
<b>Figura A.6</b> –	Comportamento do filme passivo ao longo do tempo para o Sistema ME à 12,5 ppm.....	113
<b>Figura A.7</b> –	Comportamento do filme passivo ao longo do tempo para o Sistema ME à 25 ppm.....	114
<b>Figura A.8</b> –	Comportamento do filme passivo ao longo do tempo para o Sistema ME à 25 ppm (Repetição).....	115
<b>Figura A.9</b> –	Comportamento do filme passivo ao longo do tempo para o Sistema ME à 50 ppm.....	116

<b>Figura A.10</b>	–	Comportamento do filme passivo ao longo do tempo para o Sistema ME à 75 ppm.....	117
<b>Figura B.1</b>	–	[O <sub>2</sub> ] x Tempo do Branco.....	119
<b>Figura B.2</b>	–	pH x Tempo do Branco.....	119
<b>Figura B.3</b>	–	Temperatura x Tempo do Branco.....	119
<b>Figura B.4</b>	–	[O <sub>2</sub> ] x Tempo OCS 12,5 ppm.....	120
<b>Figura B.5</b>	–	pH x Tempo OCS 12,5 ppm.....	120
<b>Figura B.6</b>	–	Temperatura x Tempo OCS 12,5 ppm.....	120
<b>Figura B.7</b>	–	[O <sub>2</sub> ] x Tempo OCS 25 ppm.....	121
<b>Figura B.8</b>	–	pH x Tempo OCS 25 ppm.....	121
<b>Figura B.9</b>	–	Temperatura x Tempo OCS 25 ppm.....	121
<b>Figura B.10</b>	–	[O <sub>2</sub> ] x Tempo OCS 50 ppm.....	122
<b>Figura B.11</b>	–	pH x Tempo OCS 50 ppm.....	122
<b>Figura B.12</b>	–	Temperatura x Tempo OCS 50 ppm.....	122
<b>Figura B.13</b>	–	[O <sub>2</sub> ] x Tempo OCS 75 ppm.....	123
<b>Figura B.14</b>	–	pH x Tempo OCS 75 ppm.....	123
<b>Figura B.15</b>	–	Temperatura x Tempo OCS 75 ppm.....	123
<b>Figura B.16</b>	–	[O <sub>2</sub> ] x Tempo sistema ME 12,5 ppm.....	124
<b>Figura B.17</b>	–	pH x Tempo sistema ME 12,5 ppm.....	124
<b>Figura B.18</b>	–	Temperatura x Tempo sistema ME 12,5 ppm.....	124
<b>Figura B.19</b>	–	[O <sub>2</sub> ] x Tempo sistema ME 25 ppm.....	125
<b>Figura B.20</b>	–	pH x Tempo sistema ME 25 ppm.....	125
<b>Figura B.21</b>	–	Temperatura x Tempo sistema ME 25 ppm.....	125
<b>Figura B.22</b>	–	[O <sub>2</sub> ] x Tempo sistema ME 50 ppm.....	126
<b>Figura B.23</b>	–	pH x Tempo sistema ME 50 ppm.....	126
<b>Figura B.24</b>	–	Temperatura x Tempo sistema ME 50 ppm.....	126
<b>Figura B.25</b>	–	[O <sub>2</sub> ] x Tempo sistema ME 75 ppm.....	127
<b>Figura B.26</b>	–	pH x Tempo sistema ME 75 ppm.....	127
<b>Figura B.27</b>	–	Temperatura x Tempo sistema ME 75 ppm.....	127

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1</b> – Teor de ácidos graxos presentes no óleo de coco.....	53
<b>Tabela 2.2</b> – Características Físico-Químicas do óleo de coco.....	54
<b>Tabela 3.1</b> – Quantidades dos inibidores testados.....	70
<b>Tabela 4.1</b> – Quantidades dos reagentes utilizadas na determinação do índice de acidez.....	79
<b>Tabela 4.2</b> – Quantidades dos reagentes utilizadas na determinação do índice de iodo.....	80
<b>Tabela 4.3</b> – Quantidades dos reagentes utilizadas na determinação do índice de saponificação.....	81
<b>Tabela 4.4</b> – Regiões de Winsor para diferentes proporções de C/T e FO.....	83
<b>Tabela 4.5</b> – Perda de massa e tipo de corrosão para o OCS.....	87
<b>Tabela 4.6</b> – Perda de massa e tipo de corrosão para o Sistema ME.....	88
<b>Tabela 4.7</b> – Taxa de corrosão e Eficiência do OCS.....	89
<b>Tabela 4.8</b> – Taxa de corrosão e Eficiência do Sistema ME.....	90

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2 ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	21
2.1 Corrosão.....	21
2.2 Mecanismos Básicos da Corrosão.....	23
2.3 Oxidação – Redução.....	25
2.4 Formas de Corrosão.....	26
2.5 Inibição Natural dos Metais.....	28
2.6 Alguns Fatores Influentes no Processo Corrosivo.....	29
<b>2.6.1 Sulfeto de Hidrogênio</b> .....	29
<b>2.6.2 Oxigênio Dissolvido</b> .....	30
<b>2.6.3 Dióxido de Carbono Dissolvido</b> .....	32
<b>2.6.4 pH</b> .....	34
<b>2.6.5 Temperatura</b> .....	35
<b>2.6.6 Sais Dissolvidos</b> .....	35
<b>2.6.7 Velocidade de Fluxo</b> .....	36
2.7 Velocidade de Corrosão.....	36
2.8 Monitoramento da Corrosão.....	38
<b>2.8.1 Técnicas de Monitoramento da Corrosão</b> .....	39
2.8.1.1 Técnicas Diretas Não Eletroquímicas.....	39
2.8.1.2 Técnicas Diretas Eletroquímicas.....	39
2.8.1.3 Técnicas Indiretas.....	39
2.8.1.4 Resistência de Polarização Linear (LPR).....	40
2.8.1.5 Cupons de Perda de Massa (CPM).....	42
2.9 Inibidores de Corrosão.....	43
<b>2.9.1 Classificação dos Inibidores</b> .....	45
2.9.1.1 Inibidores Orgânicos.....	45
2.9.1.2 Inibidores Inorgânicos.....	45
2.9.1.3 Inibidores Oxidantes e Não-Oxidantes.....	45
2.9.1.4 Inibidores Anódicos.....	46
2.9.1.5 Inibidores Catódicos.....	46
2.9.1.6 Inibidores de Adsorção.....	47

<b>2.9.2 Eficiência dos Inibidores</b> .....	47
<b>2.9.3 Emprego dos Inibidores</b> .....	48
2.10 Tensoativos.....	48
2.11 Classificação dos Tensoativos.....	49
<b>2.11.1 Tensoativos Iônicos</b> .....	49
<b>2.11.2 Tensoativos Não-Iônicos</b> .....	50
<b>2.11.3 Tensoativos Zwitteriônicos</b> .....	50
2.12 Tensoativos como Inibidor de Corrosão.....	50
<b>2.12.1 Óleo de Coco</b> .....	52
<b>2.12.2 Índice de Saponificação</b> .....	54
<b>2.12.3 Índice de Acidez</b> .....	56
<b>2.12.4 Índice de Iodo</b> .....	57
2.13 Microemulsão.....	58
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	65
3.1 Equipamentos.....	65
3.2 Materiais.....	66
3.3 Reagentes.....	67
3.4 Inibidores de Corrosão.....	68
<b>3.4.1 Análises Físico-Químicas do Óleo de Coco</b> .....	68
3.4.1.1 Índice de Acidez.....	68
3.4.1.2 Índice de Iodo.....	68
3.4.1.3 Índice de Saponificação.....	69
<b>3.4.2 Obtenção do OCS</b> .....	69
<b>3.4.3 Determinação das Regiões de Winsor</b> .....	69
3.4.3.1 Construção do Diagrama Pseudoternário.....	70
3.4.3.2 Obtenção do Sistema Microemulsionado (ME).....	70
3.5 Obtenção da Solução de Tensoativo e da Microemulsão do OCS.....	70
3.6 Condições Normais dos Ensaios.....	71
3.7 Características dos Corpos de Prova.....	72
3.8 Realização dos Ensaios na Célula Eletroquímica.....	72
<b>3.8.1 Etapas Realizadas Antes dos Ensaios</b> .....	72
3.8.1.1 Limpeza e Pesagem dos Corpos de Prova.....	72
3.8.1.2 Preparação da Solução de Clarke.....	73



3.8.1.3 <i>Preparação da Solução Salina</i> .....	73
3.8.1.4 <i>Limpeza da Célula Eletroquímica e de seus Acessórios</i> .....	73
3.8.1.5 <i>Limpeza do Rolamento</i> .....	74
3.8.1.6 <i>Montagem da Célula Eletroquímica</i> .....	75
<b>3.8.2 <i>Etapas Realizadas Durante os Ensaios</i></b> .....	76
<b>3.8.3 <i>Etapas Realizadas Após os Ensaios</i></b> .....	76
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	79
4.1 Características Físico-Químicas do Óleo de Coco.....	79
<b>4.1.1 <i>Índice de Acidez</i></b> .....	79
<b>4.1.2 <i>Índice de Iodo</i></b> .....	80
<b>4.1.3 <i>Índice de Saponificação</i></b> .....	81
4.2 Microemulsão.....	83
4.3 Formação da Camada Protetora de OCS e do Sistema Microemulsionado....	84
4.4 Taxa de Corrosão do OCS e do Sistema ME por CPM.....	87
4.5 Eficiência do OCS e do Sistema ME como Inibidores de Corrosão.....	89
4.6 Avaliação da Taxa de Corrosão do OCS e do Sistema ME por LPR e CPM..	92
4.7 Parâmetros dos Ensaios Realizados na CEI.....	94
<b>4.7.1 <i>Temperatura do Sistema</i></b> .....	94
<b>4.7.2 <i>pH do Sistema</i></b> .....	95
<b>4.7.3 <i>Concentração de Oxigênio Dissolvido</i></b> .....	96
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	99
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	101
<b>APÊNDICE A</b> .....	108
<b>APÊNDICE B</b> .....	119

---

**CAPÍTULO 1**  
**INTRODUÇÃO**

---

## 1 INTRODUÇÃO

O estudo de processos corrosivos tem despertado importância significativa, uma vez que a corrosão causa grandes impactos em diversos setores como a construção civil e as indústrias, principalmente, a petrolífera. Os danos causados podem ser fatais para a sociedade. Estima-se que aproximadamente 3,0% do PIB nacional são gastos no combate à corrosão, sendo, portanto, necessários novos estudos visando contribuir na minimização de custos (CARNEVAL et al., 2002).

A rede dutoviária da Petrobras experimenta significativa evolução tecnológica e tem sido cada vez mais usada, no transporte de grandes volumes de petróleo, derivados e gás natural. Neste contexto, o crescimento desta malha dutoviária acarreta uma preocupação cada vez maior quanto à manutenção de sua integridade, pois com o passar do tempo mais dutos entram em operação e, por isso, ocasionalmente, podem surgir problemas de corrosão ao longo da vida útil dos mesmos.

Os processos corrosivos nos dutos transportadores de petróleo são catalisados pela presença de contaminantes como  $O_2$ ,  $H_2S$ ,  $CO_2$ , assim como, cloretos e sulfatos presentes na água produzida. Esses processos promovem mudanças na espessura das paredes dos dutos, bem como a geração de produtos de corrosão (óxidos, carbonatos, sulfetos, etc.) com conseqüentes problemas operacionais e diminuição de suas vidas úteis.

Os prejuízos relacionados a esse cenário são evidentes, tornando necessário um estudo das possíveis causas relacionadas ao processo, seguido das devidas correções, a curto e longo prazo.

Águas salinas provenientes da produção de petróleo causam uma elevada taxa de corrosão no aço carbono o que obriga o uso de revestimentos protetores ou adição contínua de inibidores de corrosão. As inspeções internas mostram que o processo de corrosão ocorre espontaneamente, resultando na formação de uma camada de óxido que recobre inteiramente a superfície interna (MORAES e SHADLEY, 2001).

Segundo Ferreira et al. (2002), a escolha do inibidor de corrosão que será aplicado em um duto de produção deverá atender aos requisitos operacionais do mesmo, assim como a composição dos fluidos que estão sendo transportados. Uma prática adotada pelas empresas responsáveis pela aplicação dos inibidores consiste

em fazer testes preliminares em laboratório, onde serão abordadas as condições de processo, a eficiência de proteção, as condições críticas a qual será submetido e o mecanismo de corrosão esperado.

A corrosão por CO<sub>2</sub> é um problema sério e muito comum na indústria do petróleo, podendo ser acentuada na presença de cloreto resultando na formação de pites. Frequentemente, a corrosão resulta em danos severos às tubulações e aos equipamentos. O estudo desse tipo de corrosão visa diminuir os custos associados com reparos ou substituição de equipamentos danificados pela oxidação, mas, principalmente, controlar os custos diretos decorrentes da perda do volume de petróleo produzido. Em poços de petróleo, a presença de CO<sub>2</sub> nos fluidos produzidos provém da formação produtora ou do uso de técnicas especiais de recuperação terciária de óleo baseadas na injeção de gás carbônico nos reservatórios (MORAES; SHADLEY, 2001).

A corrosão no transporte de óleo está sempre associada à presença de água, gases dissolvidos, composição do óleo, nível de água produzida e por parâmetros operacionais tais como: velocidade de fluxo, regime de escoamento, pressão e temperatura. Os ensaios são normalmente feitos levando-se em consideração somente à fase aquosa (ANDRADE; PAIVA; BRITO, 2001).

Na presença de CO<sub>2</sub>, a taxa de corrosão é influenciada por vários fatores de caráter mecânico e químico, já citados anteriormente, além das razões gás-líquido e óleo-água do fluido produzido, a pressão parcial do CO<sub>2</sub> e a composição da água produzida (MORAES; SHADLEY, 2001). O CO<sub>2</sub>, quando dissolvido em água, forma o ácido carbônico, levando à diminuição do pH da água produzida e aumentando a sua corrosividade. De acordo com Linter e Burstein (1999), as reações envolvidas são:



O fator controlador da corrosão do aço em meio aquoso contendo CO<sub>2</sub> está relacionado com a natureza e a espessura do filme passivo formado sobre a superfície metálica, normalmente, o carbonato de ferro. Os parâmetros que afetam a formação/dissolução desse filme são: temperatura, pH, pressão parcial de CO<sub>2</sub>, sais

dissolvidos, composição do material, velocidade de fluxo e teor de ferro solúvel (MORAES; SHADLEY, 2001).

Aço carbono 1018 e 1020 são os materiais mais freqüentemente utilizados na fabricação de tanques e linhas de escoamento de produção de petróleo, no entanto, eles são muito susceptíveis à corrosão por  $\text{CO}_2$  (MORAES; SHADLEY, 2001; GENTIL, 2007).

Associado ao dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ), algumas vezes, tem-se a presença do oxigênio ( $\text{O}_2$ ), que pode entrar na tubulação durante o processo de exploração ou durante as operações de manutenção do duto, aumentando o potencial de corrosividade da água livre resultando na formação de óxidos.

Como resultado da alta corrosividade do fluido, uma série de produtos inorgânicos de corrosão estão presentes nos dutos, dentre eles o  $\text{FeCO}_3$ , já mencionado anteriormente, o  $\text{CaCO}_3$ , o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e suas variáveis ( $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , entre outros).

A análise desses produtos de corrosão é uma ferramenta essencial para o entendimento dos fenômenos corrosivos e de monitoração da corrosão.

No estudo de corrosão, técnicas eletroquímicas têm se mostrado uma ferramenta eficiente na determinação de taxas de corrosão em sistemas nos quais o meio predominante é o aquoso. Dentre estas técnicas merece destaque a Resistência a Polarização Linear (LPR). Aliado a essa técnica eletroquímica, a monitoração com Cupons de Perda de Massa (CPM) fornece informações sobre a taxa de corrosão, bem como a forma de corrosão (FOFANO; PONTE, 2001).

Recentemente, foi desenvolvida uma célula eletroquímica instrumentada (CEI) objetivando-se a obtenção de medidas simultâneas de pH, temperatura, concentração de oxigênio dissolvido e taxa de corrosão pelas técnicas LPR e CPM (TÁVORA, 2007).

A proteção interna de oleodutos com inibidores de corrosão exige uma seleção criteriosa. Os usuários normalmente enfrentam a difícil tarefa de selecionar o melhor candidato a inibidor de corrosão para uma determinada aplicação, da forma mais rápida e econômica possível. O teste de seleção deve ser simples, confiável e representativo (FERREIRA, P.; FERREIRA, C., 2000). Na maioria das vezes, os inibidores são selecionados mediante testes que levam em consideração somente o tipo de aço e a composição da água produzida, não sendo considerado contaminantes presentes, como o  $\text{O}_2$  por exemplo.

Neste trabalho a eficiência do óleo de coco saponificado (OCS) e do sistema microemulsionado (ME), como inibidores de corrosão em meio salino (10.000 ppm de  $\text{Cl}^-$ ) simulando uma concentração comumente encontrada em processo de exploração de óleo, foi avaliada com o uso da célula CEI. Adicionalmente, o OCS e o sistema ME foram avaliados em meio saturado com  $\text{CO}_2$ .

---

**CAPÍTULO 2**  
**ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

---

## 2 ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Corrosão

Corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada, ou não, a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso.

Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e o desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam.

Com exceção de alguns metais nobres, como o ouro, que podem ocorrer no estado elementar, os metais são geralmente encontrados na natureza sob forma de compostos, sendo comuns as ocorrências de óxidos e sulfetos metálicos (Figura 2.1). Os compostos que possuem conteúdo energético inferior aos dos metais são relativamente estáveis. Desse modo, os metais tendem a reagir espontaneamente com os líquidos ou gases do meio ambiente em que são colocados: o ferro “enferruja” ao ar e na água, e objetos de prata escurecem quando expostos ao ar (GENTIL, 2007).

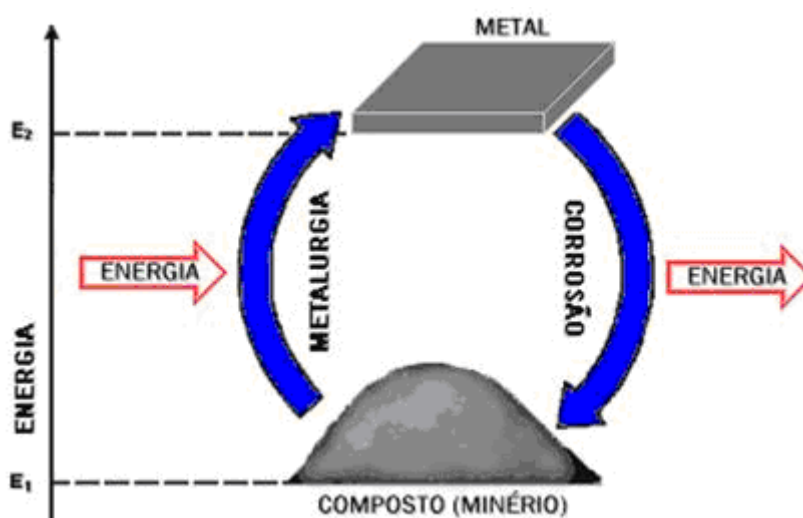


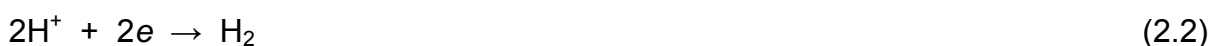
Figura 2.1 – Ciclo dos Metais (NUNES; LOBO, 1998).



A reação elementar redox que representa a corrosão do ferro metálico (Fe) para uma forma oxidada ( $\text{Fe}^{2+}$ ) é a seguinte:



No processo de corrosão os elétrons são removidos por uma reação química no catodo. Na corrosão do ferro por uma solução ácida, a reação catódica envolve íons hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) na solução:



e produz bolhas de hidrogênio gasoso.

Em uma reação redox a superfície do eletrodo serve meramente como um sumidouro (ou fonte) de elétrons, como pode ser observado na equação 2.3. Em contraste, a correspondente transferência de carga em uma reação típica de corrosão envolve a formação e a migração de um íon, de acordo com a equação 2.1. A causa da corrosão é o fluxo de corrente elétrica no metal (GUY, 1980).



O aço inoxidável AISI 304, embora sendo bastante resistente a vários meios corrosivos, sofre corrosão localizada em presença do íon cloreto.

Materiais considerados bastante resistentes à corrosão podem ser facilmente corroídos quando se usa um meio corrosivo específico. Deste modo, para se afirmar a possibilidade do emprego do material, deve-se fazer um estudo do conjunto: material metálico, meio corrosivo, e condições operacionais (GENTIL, 2007).

A corrosão de metais manifesta-se em diferentes tipos de meios, porém, o meio em que ela ocorre com maior frequência é o aquoso. Nesse meio o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico.

Uma reação é considerada eletroquímica se ela estiver associada a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior do que a distância interatômica. Essa passagem de corrente envolve o movimento de partículas carregadas: íons, elétrons, ou ambos. Dessa forma, na maioria das

reações, que se manifestam em presença de uma superfície metálica, ocorre esta passagem de corrente através do metal e a reação é eletroquímica em sua natureza.

Assim, técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais submetidos à diferentes tipos de ataque corrosivo. São os casos, por exemplo, da medida da taxa de corrosão por meio da técnica de polarização linear de um metal que sofre corrosão generalizada, ou da determinação da suscetibilidade de um metal à corrosão por pite através da determinação do potencial de pite por meio de curvas de polarização anódica (WOLYNEC, 2003).

## 2.2 Mecanismos Básicos da Corrosão

A dissolução do metal efetua-se em regiões anódicas, com liberação de elétrons que participam da reação no catodo. Geralmente, esta reação envolve oxigênio e ocorre em valores de pH neutro ou alcalino, porém, sob condições ácidas, prótons podem dar origem a hidrogênio atômico e posteriormente a hidrogênio molecular. A reação final leva à formação de um produto de corrosão que precipita (FRANÇA; GRAVO Jr., 2001).

Generalizando para o caso de um metal M qualquer, pode-se apresentar as possíveis reações no anodo e na área catódica:

- Reação anódica

✓ Oxidação do metal M

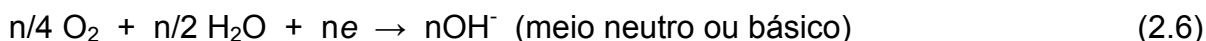


- Reações catódicas

✓ Redução do íon  $H^+$  (meio ácido)

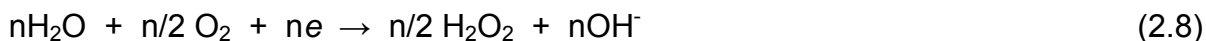


## ✓ Redução do oxigênio



Pode-se considerar a redução catódica do oxigênio se processando com formação intermediária de peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), que se decompõe rapidamente, segundo as reações:

- Meio neutro ou básico



- Meio ácido



Verifica-se, em meio neutro, que a região catódica torna-se básica devido à formação de hidroxila,  $\text{OH}^-$ , com conseqüente elevação do valor do pH. Em meio ácido pode ocorrer uma diminuição do valor de pH, devido à reação de neutralização:



O produto de corrosão será formado pelos íons resultantes das reações anódicas e catódicas:



Esses produtos insolúveis ocorrem no caso de meios neutros ou básicos; já no caso de meios ácidos ocorre a formação de sais solúveis, como cloretos e sulfatos, se os ácidos forem clorídricos e sulfídricos, respectivamente.

Considerando o caso do ferro imerso em solução aquosa de cloreto de sódio como eletrólito, podem-se admitir as reações:

- Anodo



- Área catódica



Os íons metálicos ( $\text{Fe}^{2+}$ ) migram em direção ao catodo, os íons hidroxilas ( $\text{OH}^-$ ) migram em direção ao anodo, e numa região intermediária esses íons se encontram formando o  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , hidróxido de ferro (II) ou hidróxido ferroso (GENTIL, 2007):



### 2.3 Oxidação – Redução

A oxidação é a perda de elétrons por uma espécie química. Já a redução, é o ganho de elétrons por outra espécie química.



Os metais, no estado elementar, têm, mais freqüentemente, de um a três elétrons no último nível energético, e quando reagem têm tendência a perder esses elétrons, oxidando-se e, portanto, agem como substância redutora. Assim, os metais sódio, zinco e alumínio, quando se oxidam, perdem elétrons, segundo as equações 2.19, 2.20 e 2.21, transformando-se nos respectivos íons.



Deste modo, pode-se escrever a equação elementar hipotética de oxidação dos metais da seguinte forma:



sendo M um metal qualquer que age como redutor e n o número de elétrons cedidos pelo metal quando se transforma em íon.

Devemos procurar evitar o contato entre metais, agentes redutores, com as substâncias oxidantes como, por exemplo, oxigênio, cloro, enxofre, água, que têm tendência a ganhar elétrons, porque deste contato poderá resultar um processo de oxirredução com conseqüente corrosão do metal.

O ferro, sob a ação do oxigênio, provoca, em geral, a formação do óxido como mostrado na equação 2.23.



O ferro metálico na presença de água e oxigênio forma o hidróxido de acordo com a equação a seguir (GENTIL, 2007):



## 2.4 Formas de Corrosão

Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície entre o metal e o meio corrosivo.

A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas, e o conhecimento das mesmas é muito importante no estudo dos processos corrosivos (GENTIL, 2007).

Gentil (2007) define em sua obra as diferentes formas de corrosão e suas respectivas características:

- a. Uniforme:** a corrosão se processa em toda a extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura.
- b. Por placas:** a corrosão se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda sua extensão, formando placas com escavações.
- c. Alveolar:** a corrosão se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro.
- d. Puntiforme ou por pite:** a corrosão se processa em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro.
- e. Intergranular:** a corrosão se processa entre os grãos de rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos, tendo-se então a corrosão sob tensão fraturante (CTF).
- f. Intragranular:** a corrosão se processa nos grãos da rede cristalina do material metálico, o qual, perdendo suas propriedades mecânicas, poderá fraturar à menor sollicitação mecânica, tendo-se também corrosão sob tensão fraturante.
- g. Filiforme:** a corrosão se processa sob a forma de finos filamentos, mas não profundos, que se propagam em diferentes direções e que não se ultrapassam, pois admite-se que o produto de corrosão, em estado coloidal, apresenta carga positiva, daí a repulsão.
- h. Esfoliação:** a corrosão se processa de forma paralela à superfície metálica. Ocorre em chapas ou componentes extrudados que tiveram seus grãos alongados e achatados, criando condições para que inclusões ou segregações, presente no material, sejam transformadas, devido ao trabalho mecânico, em plaquetas alongadas.
- i. Corrosão gráfitica:** a corrosão se processa no ferro fundido cinzento em temperatura ambiente e o ferro metálico é convertido em produto de corrosão, restando a grafite intacta.

**j. Dezincificação:** é a corrosão que ocorre em ligas de cobre-zinco (latões), observando-se o aparecimento de regiões com coloração avermelhada contrastando com a característica coloração amarela dos latões.

**k. Empolamento pelo hidrogênio:** o hidrogênio atômico penetra no material metálico e, como tem pequeno volume atômico, difunde-se rapidamente e em regiões com descontinuidade, como inclusões e vazios, transforma-se em hidrogênio molecular,  $H_2$ , exercendo pressão e originando a formação de bolhas, daí o nome de empolamento.

**l. Em torno do cordão de solda:** é a forma de corrosão que se observa em torno de cordão de solda. Ocorre em aços inoxidáveis não-estabilizados ou com teores de carbono maiores que 0,03%, e a corrosão se processa intergranularmente.

## 2.5 Inibição Natural dos Metais

Como já dito anteriormente, a corrosão é, em geral, um processo espontâneo, e, não fora o emprego de mecanismos protetores, ter-se-ia a destruição completa dos materiais metálicos, já que os processos de corrosão são reações químicas e eletroquímicas que se passam na superfície do metal e obedecem a princípios bem estabelecidos.

O fato da corrosão ser, geralmente, uma reação de superfície faz supor que ela possa ser controlada pelas propriedades do produto de corrosão. O composto metálico formado pode agir como uma barreira entre o meio corrosivo e o metal, diminuindo, assim, a velocidade de corrosão do metal. Esse fato é, freqüentemente, observado na reação entre metais e meios gasosos. Quando o produto de corrosão pode ser removido, a velocidade de corrosão não deverá sofrer diminuição com o tempo. Esse caso ocorre quando se formam produtos de corrosão solúveis ou quando os produtos de corrosão são formados em locais que se situam entre as áreas que sofreram e as que não sofreram a ação do meio corrosivo (GENTIL, 2007).

Na proteção parcial de um metal de corrosão posterior pela formação de uma camada de produto sólido da corrosão, o íon  $Fe^{2+}$  é oxidado para o íon  $Fe^{3+}$  e é depositado sobre o ferro como uma camada de  $Fe_2O_3$  que tende a proteger o ferro de corrosão posterior.



A cinética favorável dessa camada, com cerca de 20 Å de espessura, limita a taxa de corrosão em valores pequenos. Essa película fina tem dois efeitos: (a) ela limita seu próprio crescimento mudando a distribuição do potencial elétrico; e (b) impede em muito a dissolução do ferro como íons  $\text{Fe}^{2+}$  (GUY, 1980).

## 2.6 Alguns Fatores Influentes no Processo Corrosivo

A corrosão no transporte de óleo está sempre associada à presença de água de formação em contato com a superfície interna do duto. A corrosividade de misturas óleo/água é influenciada pela composição química da água, presença de gases dissolvidos, pela composição do óleo, pelo nível de água produzida e, ainda, por parâmetros operacionais como a velocidade de fluxo, regime de escoamento, pressão e temperatura. Relativamente à composição química, a corrosividade de águas produzidas é influenciada pelo pH, alcalinidade, ácidos orgânicos, sólidos, cloretos, bactérias e pela presença de gases dissolvidos, tais como: sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ), dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e oxigênio ( $\text{O}_2$ ). Em relação aos parâmetros operacionais, a velocidade de fluxo, o regime de escoamento, a pressão e a temperatura, são os determinantes do potencial de agressividade da água (ANDRADE; PAIVA; BRITO, 2001).

A seguir serão descritos, sucintamente, alguns desses fatores influentes no processo corrosivo.

### 2.6.1 Sulfeto de Hidrogênio

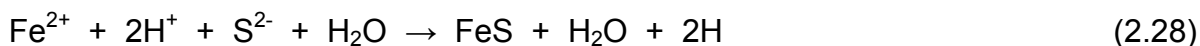
Sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) é um gás de cheiro desagradável que quando liberado é altamente corrosivo em contato com metal e superfícies de concreto. Ele tem um odor desagradável em contato inicial; é um gás tóxico a humanos e animais que rapidamente reagirá para causar sérios problemas de saúde (KETRICK, 2005).

A presença de  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{CO}_2$  em água, junto com variáveis operacionais como pressão e temperatura, proporciona condições agressivas para promover corrosão de componentes como oleodutos de produção e equipamentos de perfuração. Estes



afetam produção, crescimento da operação e custo de manutenção comprometendo a integridade mecânica das instalações (DÍAZ; VILLALBA; PEÑALVER, 2005).

Na corrosão por H<sub>2</sub>S, quando as concentrações dos íons Fe<sup>2+</sup> e S<sup>2-</sup> excedem o limite de solubilidade, eles podem precipitar para formar sulfeto de ferro sólido. Em ambientes aquosos saturados com H<sub>2</sub>S as reações eletroquímicas que acontecem na superfície do metal são (NESIC; CAI; LEE, 2005; VILLALBA; DÍAZ; PEÑALVER, 2005):



Hidrogênio atômico dentro do material migra para defeitos como deslocamentos e inclusões. Isto resulta em uma diminuição na ductilidade do material, e conseqüentemente em uma diminuição na energia causando fraturas. Assim, a intensidade da tensão crítica é diminuída (VILLALBA; DÍAZ; PEÑALVER, 2005).

### **2.6.2 Oxigênio Dissolvido**

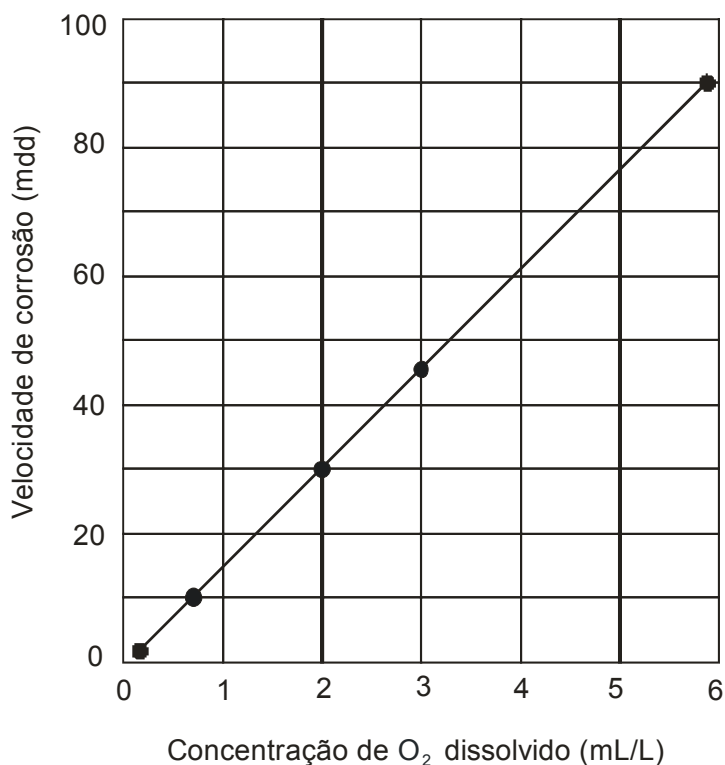
O oxigênio (O<sub>2</sub>) é considerado como um fator de controle do processo corrosivo, podendo acelerá-lo ou retardá-lo. Acelera no caso de agir como despolarizante na área catódica, na qual em meio não-aerado a reação é muito lenta e praticamente desprezível:



Entretanto, se houver presença de oxigênio, ocorre a sua redução na área catódica, acelerando o processo corrosivo:



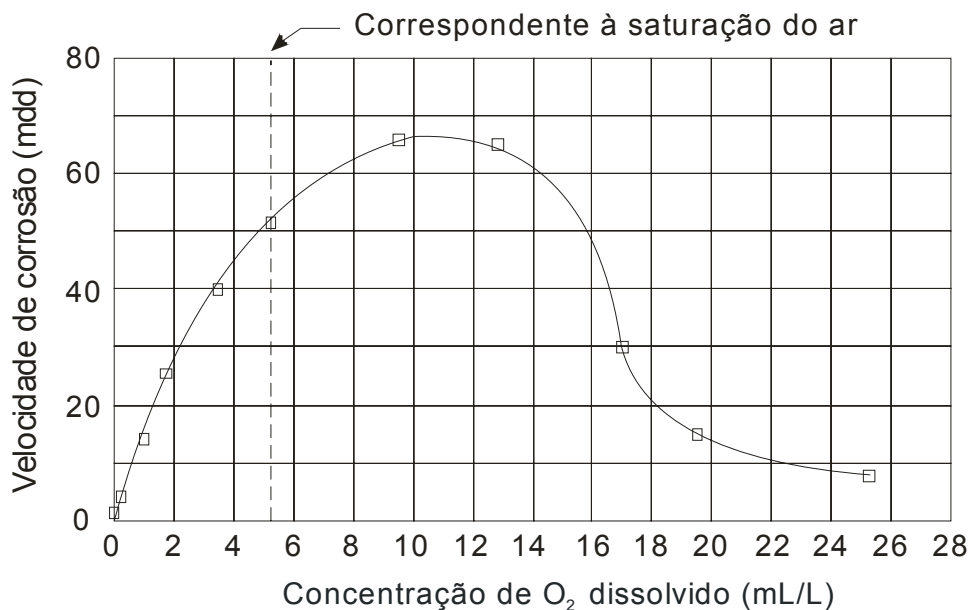
Para que a água neutra, ou praticamente neutra, em temperatura ambiente, ataque o ferro, é necessário que ela contenha oxigênio dissolvido. A velocidade de corrosão, no início, é rápida, tendendo a diminuir com a formação da camada de óxido, pois essa irá funcionar como uma barreira na difusão do oxigênio. Pela Figura 2.2 observa-se que a velocidade de corrosão para o ferro ou o aço, na temperatura ambiente, em ausência de oxigênio é desprezível.



**Figura 2.2** – Influência do oxigênio na velocidade de corrosão (GENTIL, 2007).

No início do processo de corrosão, o aumento da concentração de oxigênio acelera a corrosão do ferro, pois o oxigênio consome os elétrons gerados na reação anódica, de acordo com a reação 2.30. Entretanto, atinge-se uma concentração crítica na qual a velocidade de corrosão decresce devido a formação de óxido que recobre a superfície do metal (Figura 2.3) (GENTIL, 2007).

Torres, França e Sérvulo (2001) mostraram que a redução da taxa de oxigênio dissolvido no meio reflete uma queda tanto na população microbiana presente no biofilme formado como na perda de peso causada nos cupons.



**Figura 2.3** – Decréscimo da velocidade de corrosão relacionado com a concentração de oxigênio (GENTIL, 2007).

### 2.6.3 Dióxido de Carbono Dissolvido

A corrosão por dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) é um problema sério na indústria do petróleo. Esse tipo de corrosão influencia diretamente a performance dos materiais constituintes dos equipamentos usados. Uma vez que nessas indústrias a maioria dos equipamentos é constituída de aço carbono, devido ao seu baixo custo, estudos são realizados com o intuito de se melhorar e conhecer suas características para que seja minimizado o risco de falhas por corrosão, que podem gerar perdas tanto materiais quanto humanas ou ainda ambientais (MOREIRA et al., 2001).

O dióxido de carbono, solubilizado em água, forma o ácido carbônico que, mesmo sendo um ácido fraco, ocasiona uma diminuição do pH, podendo tornar a água agressiva (GENTIL, 2007). Na corrosão por CO<sub>2</sub> do aço carbono, quando as concentrações dos íons Fe<sup>2+</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> excedem o limite de solubilidade, eles podem precipitar para formar carbonato de ferro sólido. As reações envolvidas são (ANDRADE; PAIVA; BRITO, 2001; NESIC; CAI; LEE, 2005; MUÑOZ et al., 2005):



Mora e Turgoose apud (MUÑOZ et al., 2005) propuseram outro possível caminho para a formação de  $\text{FeCO}_3$ :



Em condições favoráveis, uma camada de produto de corrosão por  $\text{CO}_2$ , composta principalmente por carbonato de ferro ( $\text{FeCO}_3$ ), pode se formar sobre a superfície do metal, na forma de incrustação. Dependendo da morfologia dessa incrustação, ela pode ter características protetoras, reduzindo consideravelmente a taxa de corrosão do metal.

Uma das explicações para a redução na taxa de corrosão pelo  $\text{CO}_2$  decorrente da formação de “scales” (escamas) protetores refere-se ao bloqueio ou restrição de acesso dos reagentes catódicos da reação à superfícies do metal.

Sob certas condições de teste, pode ocorrer a formação de incrustações ou “scales” que conferem considerável proteção aos aços carbono ou aços baixa liga contra a corrosão por  $\text{CO}_2$ .

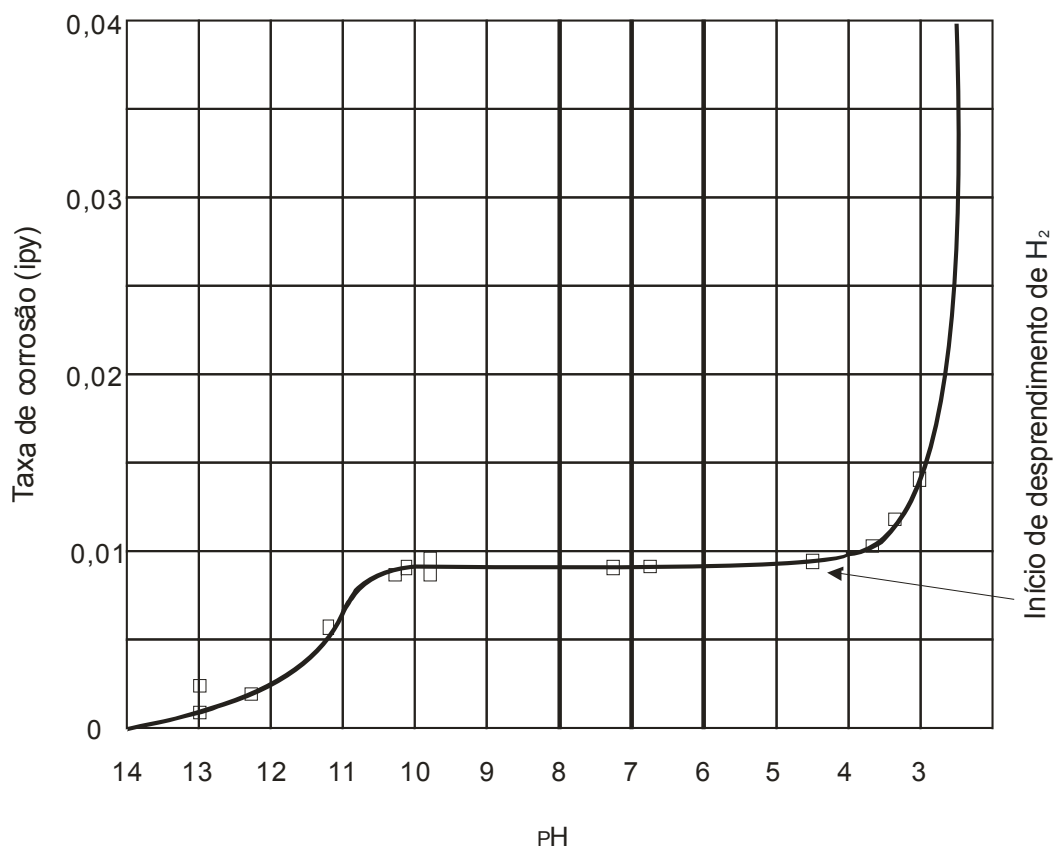
A continuidade da camada, associada à espessura da mesma reduz o transporte de massa dos reagentes e produtos do processo de corrosão por  $\text{CO}_2$ . No entanto, a porosidade e as trincas observadas conferem alta probabilidade de comunicação entre a superfície do metal e a solução corrosiva, em pelo menos alguns pontos isolados da superfície do “scale” formado. A fresta presente entre a superfície do metal e a camada de “scale” permite, por sua vez, que a solução corrosiva se espalhe sobre a camada de “scale”, recuperando parcial e continuamente a agressividade da solução nesta região e dando continuidade ao processo corrosivo sob a camada de “scale” formada (MORAES; SHADLEY, 2001).

Cardoso Filho e Orazem (2001) mostraram que a presença de  $\text{CO}_2$  no eletrólito, proporcionando um pH de 5,5 ao mesmo, influencia de forma definitiva os resultados eletroquímicos e o tipo de corrosão desenvolvido na superfície do aço. Eles revelaram que o aço carbono em meio a  $\text{NaCl}$  ( $60^\circ\text{C}$ ) saturado com  $\text{CO}_2$ , apresentou a formação de filme em toda a superfície metálica; quando na ausência de  $\text{CO}_2$ , a superfície ensaiada apresentou uma corrosão localizada, e a forte influência de um processo de natureza difusional foi constatada através de diagramas de impedância eletroquímica.

### 2.6.4 pH

Ácidos e bases, quando presentes em água, modificam o valor do pH e têm influência no processo corrosivo. No ferro e suas ligas, a corrosão aumenta em pH menor do que 4, diminuindo com a elevação do mesmo.

O efeito do pH na velocidade de corrosão do ferro, em água aerada e em temperatura ambiente, pode ser verificado na Figura 2.4.



**Figura 2.4** – Efeito do pH na taxa de corrosão do ferro (GENTIL, 2007).

Verifica-se que entre os pH 4 e 10 a taxa de corrosão para o ferro independe do pH e depende da rapidez com que o oxigênio difunde para a superfície metálica; a reação é de controle catódico. A concentração do oxigênio, a temperatura e velocidade da água, ou eletrólito, determinam a velocidade da reação de corrosão.

Em região ácida,  $\text{pH} < 4$ , o ferro fica em contato direto com o meio aquoso. O aumento da velocidade de corrosão deve-se ao fato da possibilidade de redução do  $\text{H}^+$  além do  $\text{O}_2$  presente no meio.

Em  $\text{pH} > 10$ , a taxa de corrosão diminui, pois o ferro se torna passivo em presença de álcalis e oxigênio dissolvido (GENTIL, 2007).

### **2.6.5 Temperatura**

De modo geral, o aumento da temperatura acelera a corrosão, pois tem-se diminuição da polarização e da sobretensão, aumento da condutividade do eletrólito e da velocidade de difusão dos íons. Entretanto, pode retardar a corrosão porque diminui a solubilidade do oxigênio na água.

Mudanças de temperatura podem afetar a solubilidade dos produtos de corrosão. As reações de corrosão são usualmente mais rápidas em temperaturas elevadas (GENTIL, 2007).

### **2.6.6 Sais Dissolvidos**

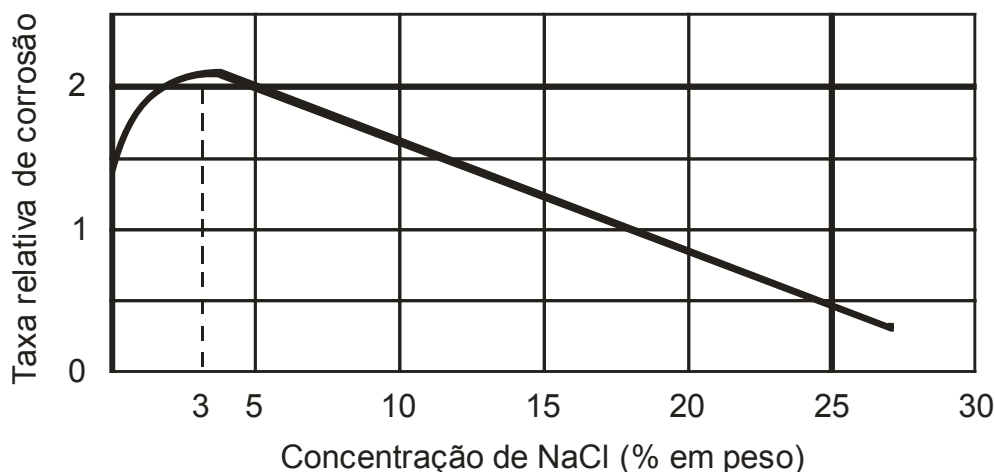
Os sais dissolvidos em água podem agir acelerando ou retardando a velocidade do processo corrosivo. Entre os sais que influenciam com maior frequência os processos de corrosão, estão: cloretos, sulfatos, sais hidrolisáveis, sais oxidantes e bicarbonatos de cálcio, de magnésio e de ferro.

O efeito do cloreto de sódio, na corrosão, deve-se ao fato desse sal ser um eletrólito forte, ocasionando, portanto, aumento de condutividade, que é fundamental no mecanismo eletroquímico de corrosão (GENTIL, 2007).

Os íons cloreto, de um modo geral, estão relacionados com a ocorrência de corrosão localizada. Não é, portanto, fora do comum a ocorrência de taxas de corrosão no aço carbono da ordem de 1 a 10 mm/ano, assim como a ocorrência de corrosão localizada, pites, em aços inoxidáveis, decorrentes da presença de cloretos (JOIA et al., 2002).

No caso da corrosão do ferro em água saturada de ar, em temperatura ambiente, observa-se que a taxa de corrosão inicialmente cresce com a concentração de cloreto de sódio e depois decresce, o máximo sendo a 3% de NaCl decrescendo depois até 26% de NaCl (Figura 2.5).

A solubilidade do oxigênio em água decresce continuamente com o aumento da concentração de NaCl, o que explica a diminuição da taxa de corrosão para concentrações elevadas de NaCl (GENTIL, 2007).



**Figura 2.5** – Efeito da concentração de cloreto de sódio na taxa de corrosão (GENTIL, 2007).

### 2.6.7 Velocidade de Fluxo

A velocidade de circulação da água é importante, pois o seu acréscimo, em geral, aumenta a taxa de corrosão, porque pode remover as camadas de produtos de corrosão aderentes ao material metálico e que estavam retardando o processo corrosivo. O aumento da velocidade de circulação da água pode arrastar maior quantidade de oxigênio para a área catódica funcionando como agente despolarizante, acelerando, portanto, o processo corrosivo. Por outro lado, se a velocidade de circulação for muito pequena, poderá ocorrer a deposição de sólidos e por conseguinte aumentará a possibilidade de corrosão por aeração diferencial.

Em alguns casos o movimento do eletrólito pode ser benéfico, pois homogeneizando a composição do meio e o teor de oxigênio impede a formação de pilhas de concentração, diminuindo a taxa de corrosão (GENTIL, 2007).

## 2.7 Velocidade de Corrosão

A velocidade de corrosão pode ser classificada em velocidade média de corrosão e velocidade instantânea de corrosão.

Ambas são de grande interesse no estudo de processos corrosivos. Com base na velocidade média de corrosão, pode-se estimar o tempo de vida útil de uma determinada estrutura. Com base na variação da velocidade instantânea, pode-se, por exemplo, verificar a necessidade de aumentar ou diminuir a concentração de um inibidor num dado momento.

A velocidade média de corrosão pode ser obtida pela medida da diferença de massa apresentada pelo material metálico ou pela determinação da concentração de íons metálicos em solução durante intervalos de tempo de exposição ao meio corrosivo. A dimensão dessas medidas será sob a forma  $M.L^{-2}.T^{-1}$  ( $mg.dm^{-2}.dia^{-1}$ ,  $g.m^{-2}.h^{-1}$ , etc.). O conjunto de medidas ao longo do tempo é registrado em curvas (Figura 2.6) que podem evidenciar os seguintes aspectos:

Curva A – velocidade de corrosão eletroquímica. Ocorre quando a superfície metálica não varia, o produto de corrosão é inerte e a concentração do agente corrosivo é constante.

Curva B – idêntica à anterior, só que há um período de indução que está relacionado com o tempo gasto pelo agente corrosivo para destruir películas protetoras previamente existentes.

Curva C – velocidade inversamente proporcional à quantidade do produto de corrosão formado. Ocorre quando o produto de corrosão é insolúvel e adere à superfície metálica.

Curva D – velocidade cresce rapidamente. Ocorre quando os produtos de corrosão são solúveis e a área anódica do metal aumenta.

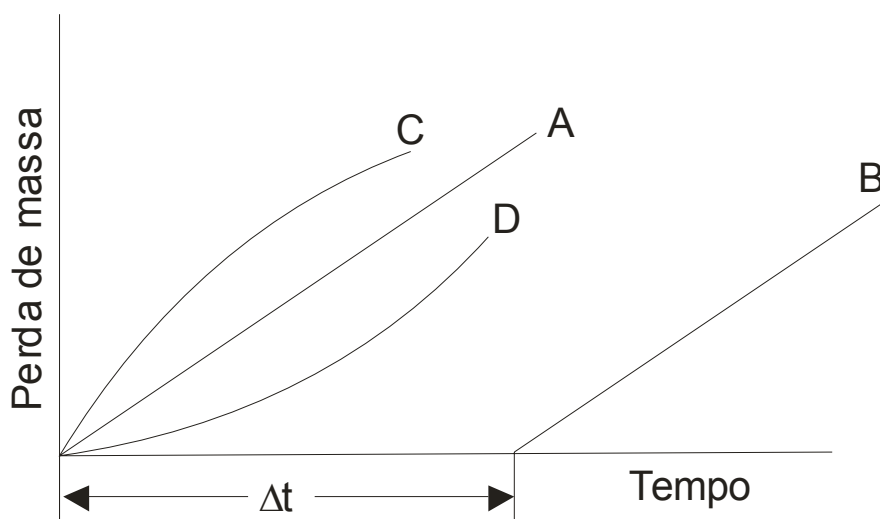


Figura 2.6 – Curvas representativas de velocidade de corrosão (GENTIL, 2007).

Quando for necessário o conhecimento da velocidade de corrosão instantânea, isto é, aquela com que um metal está se corroendo num instante  $t$ , dispõe-se de métodos capazes de medir uma corrente, a de corrosão, cujo valor pode ser relacionado com a perda de massa, pela lei de Faraday:



$$m = \frac{Kit}{F} \quad (2.34)$$

onde:

$m$  é a massa do metal que se dissolve;

$K$  é o equivalente eletroquímico do metal;

$i$  é a corrente de corrosão;

$t$  é o tempo;

$F$  é a constante de Faraday.

Logo, medir a corrente de corrosão de um metal é medir sua velocidade de corrosão.

Apesar dos avanços verificados na Eletroquímica e na Eletrônica, os mais confiáveis métodos de medida de velocidade de corrosão ainda são aqueles baseados na perda de peso do material (GENTIL, 2007).

## 2.8 Monitoramento da Corrosão

Segundo Magalhães e Pimenta (2003), o monitoramento da corrosão pode ser definido como uma forma sistemática de medição da corrosão ou da degradação de equipamentos ou instalações, com o objetivo de auxiliar a compreensão do processo corrosivo e/ou obter informações úteis para o controle da corrosão e suas conseqüências.

A deterioração da superfície interna das tubulações pode ser causada por diversos fatores como a interação físico-química entre o material e o meio operacional devido a presença de contaminantes no petróleo, crescimento microbiológico, modificações nas condições operacionais e presença de água. A aplicação de técnicas específicas no monitoramento da corrosão interna tem permitido avaliar o potencial de corrosividade para cada fluido transportado independentemente, e identificar seus principais agentes corrosivos para que ações de controle possam ser adotadas.

As principais vantagens obtidas com a adoção de um monitoramento da corrosão interna são a redução dos elevados custos em reparos e troca de trechos de tubulação, aumento da vida útil da tubulação, a minimização de acidentes com

danos materiais ou ambientais e perda de produto antes de se fazer o reparo (LIMA; SIMÕES, 2005).

### **2.8.1 Técnicas de Monitoramento da Corrosão**

Monitoramento da corrosão é a prática de medir a corrosividade de um fluido processado ou a degradação do material de um equipamento através do uso de provadores de corrosão ou “sondas corrosimétricas” e de análises químicas e microbiológicas. As técnicas de monitoramento podem ser classificadas da seguinte maneira (MAGALHÃES; PIMENTA, 2003):

#### *2.8.1.1 Técnicas Diretas Não Eletroquímicas*

- Cupons de perda de massa (CPM);
- Resistência elétrica;
- *Field Signature Method* (FSM).

#### *2.8.1.2 Técnicas Diretas Eletroquímicas*

- Resistência de Polarização Linear (LPR);
- Impedância Eletroquímica (EIS);
- Amperímetro de Resistência Nula (ZRA);
- Ruído Eletroquímico (EN);
- Técnica de Permeação de Hidrogênio.

#### *2.8.1.3 Técnicas Indiretas*

- Análise de Corrosão Microbiológica;
- Análise Química.

Nesse trabalho, das técnicas citadas anteriormente, foram usadas apenas a Resistência de Polarização Linear (LPR) e o Cupom de Perda de Massa (CPM). A seguir, descreve-se detalhes dessas duas técnicas.

#### 2.8.1.4 Resistência de Polarização Linear (LPR)

A técnica de Resistência de Polarização Linear (LPR) é baseada em uma teoria eletroquímica complexa. Para aplicações onde se requer medir a velocidade do processo corrosivo de modo mais rápido esta técnica foi simplificada de modo que foram desenvolvidos equipamentos que operam com conceitos mais básicos do que os equipamentos complexos que são utilizados em laboratórios.

O princípio fundamental desses equipamentos é a aplicação de uma pequena voltagem (ou polarização) à um eletrodo imerso em um eletrólito. A corrente necessária para manter um deslocamento específico do potencial de repouso (potencial de corrosão), tipicamente 10 mV, está diretamente relacionada à corrosão na superfície do eletrodo imerso no eletrólito. Desse modo, medir essa corrente é também medir a velocidade de corrosão que está ocorrendo na superfície do eletrodo.

Os instrumentos disponíveis comercialmente usam medidas de resistência de polarização linear para obter a resistência de polarização  $R_p$  e determinar a densidade de corrente de corrosão. A análise teórica da cinética mostra que uma aproximação pode ser usada para linearizar a inclinação ( $\Delta E / \Delta i$ ) da curva de polarização ( $E$  vs  $i$ ) no potencial de corrosão para obter  $R_p$ :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad (2.35)$$

onde  $\Delta E$  é a polarização a partir do potencial de corrosão, ou sobrepotencial ( $E - E_{corr}$ ) (MAGALHÃES; PIMENTA, 2003).

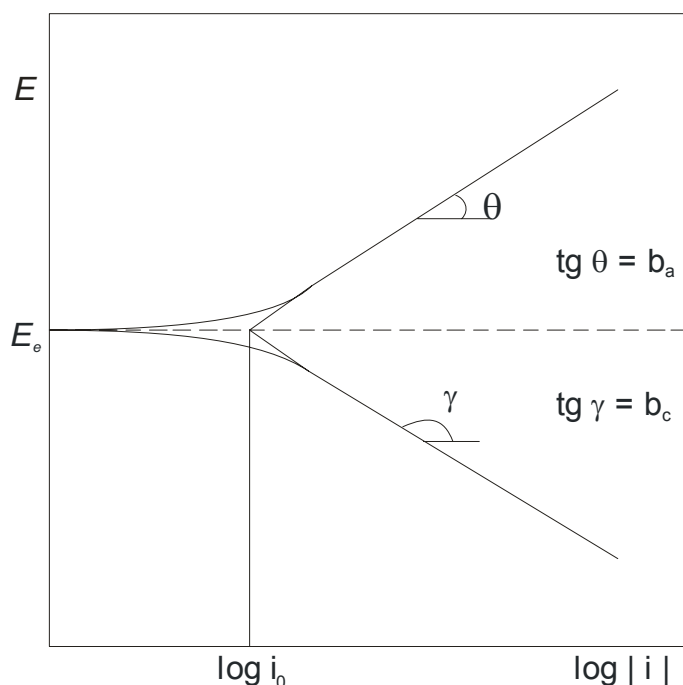
A resistência de polarização é então convertida em densidade de corrente ( $i_{corr}$ ) por meio da constante de Stern-Geary ( $B$ ) para a combinação metal/ambiente, em particular:

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (2.36)$$

onde a constante de Stern-Geary é uma combinação das inclinações de Tafel ( $b_a = \text{anódico}$  e  $b_c = \text{catódico}$ ):

$$B = \frac{b_a \times b_c}{2,303 \times (b_a + b_c)} \quad (2.37)$$

Os valores de  $b_a$  e  $b_c$  ou de  $B$  podem ser obtidos experimentalmente das extrapolações de Tafel (Figura 2.7), de publicações ou de análises harmônicas (WOLYNEC, 2003; MAGALHÃES; PIMENTA, 2003).



**Figura 2.7** – Curvas de Tafel com extrapolações (WOLYNEC, 2003).

Fofano e Ponte (2001) mostraram, com base nos resultados experimentais de seu trabalho, que para a determinação de taxas de corrosão utilizando técnicas eletroquímicas é fundamental a utilização do coeficiente de Stern-Geary, obtido das constantes de Tafel do sistema sob análise.

A densidade de corrente ( $i_{corr}$ ) pode ser convertida em taxa de corrosão ( $TC$ ) pela lei de Faraday, caso o equivalente grama e a densidade do metal sejam conhecidos (WOLYNEC, 2003; MAGALHÃES; PIMENTA, 2003):

$$TC = \frac{K \times i_{corr} \times Eqg}{D} \quad (2.38)$$

onde:

$TC$  é a taxa de corrosão (mm/ano);

$K$  é uma constante ( $3,27 \times 10^{-3} \text{ mm} \cdot \mu\text{A}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{ano}^{-1}$ );

$i_{corr}$  é a densidade de corrente de corrosão ( $\mu\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ );

$Eqg$  é o equivalente grama (g);

$D$  é a densidade do material ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ).

O método de LPR é aplicável para obtenção de taxas de corrosão uniformes e é particularmente útil para comparação de inibidores e aços em sistemas com  $\text{CO}_2$ .

Quando a técnica for utilizada para avaliar o tempo de vida dos equipamentos, recomenda-se correlacionar seus resultados aos de perda de massa. No entanto, para a avaliação da mudança de processos, onde o valor absoluto da taxa de corrosão é menos crítico que a mudança em seu valor relativo, a LPR é bastante útil (MAGALHÃES; PIMENTA, 2003).

#### 2.8.1.5 Cupom de Perda de Massa (CPM)

Os cupons de perda de massa são altamente usados pela indústria de produção de óleo e gás para ter acesso, de maneira bastante simples, às taxas de corrosão em linhas e equipamentos fabricados em aço carbono. A metodologia é relativamente barata e dados de longos períodos são obtidos, além de informações a respeito da morfologia de pites e depósitos.

Uma amostra do metal ou liga (cupom) é pesada e introduzida no processo. Depois de um intervalo de tempo razoável o cupom é retirado do processo, limpo de todo o produto de corrosão e novamente pesado. A perda de massa é convertida à uma perda de espessura total, ou taxa de corrosão generalizada. Para obter a taxa de corrosão com cupons de perda de massa deve-se determinar a variação (perda) da massa do cupom e dividir pelo produto da densidade do metal, pela área total exposta (incluindo as bordas) e tempo de exposição. As áreas cobertas pelo suporte

do cupom e isoladores devem ser excluídas. A taxa de corrosão pode ser calculada da seguinte maneira (MAGALHÃES; PIMENTA, 2003):

$$T = \frac{\Delta m}{S.t.d} \quad (2.39)$$

onde:

$T$  é a taxa de corrosão ( $\text{mm.ano}^{-1}$ );

$\Delta m$  é a perda de massa do cupom (g);

$S$  é a área da superfície do cupom exposta ( $\text{mm}^2$ );

$t$  é o tempo de exposição do cupom (dias);

$d$  é a densidade do material do cupom ( $\text{g.cm}^{-3}$ ).

Normalmente, o processo corrosivo não produz perda de massa significativa, mas o surgimento de trincas pode levar à ocorrência de graves acidentes, devido ao vazamento de gases inflamáveis, e até mesmo à perda total de equipamentos (VIEIRA et al., 2002).

Com base na Norma Petrobras 2785, os valores de taxa de corrosão uniforme inferiores a 0,025 mm/ano indicam um potencial de corrosividade baixo para o fluido. Valores entre 0,025 mm/ano e 0,125 mm/ano indicam um potencial moderado, enquanto que valores maiores que 0,125 mm/ano indicam potencial de corrosividade severo (LIMA; SIMÕES, 2005).

Gentil (2007) revela que os valores de taxas de corrosão só podem ser utilizados para corrosão uniforme, não se aplicando para casos de corrosão localizada como, por exemplo, puntiforme, intergranular e transgranular.

## 2.9 Inibidores de Corrosão

Segundo Gentil (2007), inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão.

Henry et al. (2005) mostraram que inibidor de corrosão para oleoduto é um substrato que tipicamente constitui grupos com cabeças polares que interagem com a superfície do metal, e caldas de hidrocarboneto que repelem água.

Para que a utilização dos inibidores seja satisfatória, é preciso considerar, fundamentalmente, os quatro aspectos, descritos a seguir.

O primeiro corresponde às causas da corrosão no sistema, a fim de identificar os problemas que podem ser solucionados com o emprego de inibidores.

Em segundo lugar, vem o custo da sua utilização, para verificar se excede ou não o das perdas originadas pelo processo corrosivo.

Em seguida, vêm as propriedades e os mecanismos de ação dos inibidores a serem usados, a fim de verificar sua compatibilidade com o processo em operação e com os materiais metálicos usados.

Por último, vêm as condições adequadas de adição e controle, para evitar possíveis inconvenientes, como (GENTIL, 2007):

- Formação de espuma em função de agitação do meio;
- Formação de grande espessura de depósito;
- Efeitos tóxicos;
- Ação poluente se não for feito prévio tratamento dos despejos;
- Perda de inibidores devido à deficiente solubilidade no meio corrosivo;
- Reação entre os inibidores e possíveis contaminantes do meio corrosivo, com a formação de produtos insolúveis ou a redução de inibidores oxidantes.

Existem várias formas e métodos de se avaliar um inibidor de corrosão. O protocolo de testes a ser aplicado para um determinado duto deve levar em consideração as condições críticas à qual o inibidor será submetido e o mecanismo de corrosão esperados.

Durante a seleção dos inibidores, deve-se procurar os que consigam rapidamente formar um filme na superfície do aço, pois assim o tempo de exposição do duto ao meio, em casos onde o filme seja removido, é minimizado, o que, conseqüentemente, aumenta a vida útil do mesmo (FERREIRA et al., 2002).

### **2.9.1 Classificação dos inibidores**

Segundo Gentil (2007), existem diferentes classificações para os inibidores, entre as quais aquelas baseadas na composição e no comportamento. Têm-se, então:

- Quanto à composição: inibidores orgânicos e inorgânicos;
- Quanto ao comportamento: inibidores oxidantes, não-oxidantes, anódicos, catódicos e de adsorção.

#### *2.9.1.1 Inibidores Orgânicos*

Segundo a literatura, muitos inibidores orgânicos atuam por adsorção na superfície metálica, funcionando como películas protetoras. Este fenômeno é influenciado pela natureza e carga superficial do metal, pelo tipo de eletrólito agressivo e pela estrutura química do inibidor. Os produtos à base de aminas adsorvem-se nas superfícies metálicas, formando um filme protetor que impede o contato com o meio corrosivo. As aminas apresentam propriedades detergentes que levam à remoção de qualquer produto já existente, permitindo o contato da superfície metálica com o inibidor (COSTA; MATTOS; PAIVA, 2001).

#### *2.9.1.2 Inibidores Inorgânicos*

Os inibidores inorgânicos, especificamente os catódicos, fornecem íons metálicos que formam complexos produzindo compostos insolúveis nas áreas catódicas através da redução do oxigênio, ocasionando uma polarização catódica. Neste caso, não é necessário que toda a área catódica seja protegida, como no caso do inibidor anódico, onde toda área anódica deve ser protegida para evitar que o processo corrosivo se acentue, acarretando um ataque localizado (COSTA; MATTOS; PAIVA, 2001).

#### *2.9.1.3 Inibidores Oxidantes e Não-oxidantes*

Esses inibidores estão relacionados com a capacidade do inibidor de passivar o metal. Inibidores oxidantes são aqueles que não necessitam da presença do



oxigênio na solução para manter a camada de óxido sobre a superfície do metal. Já no caso dos inibidores não-oxidantes, eles precisam da presença do oxigênio na solução para proteger a camada de óxido na superfície do metal (DUGATTO, 2006).

#### 2.9.1.4 *Inibidores Anódicos*

Os inibidores anódicos atuam reprimindo reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação do anodo. Funcionam, geralmente, reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado, ocasionando um filme aderente e extremamente insolúvel, na superfície do metal, ocorrendo a polarização anódica.

Quando se empregam inibidores anódicos, deve-se ter o cuidado de usar uma quantidade adequada para a proteção, pois para cada inibidor há uma concentração crítica na solução acima da qual há inibição, mas se a concentração do inibidor apresentar valor mais baixo do que a concentração crítica, o produto insolúvel e protetor não se forma em toda a extensão da superfície à proteger, tendo-se, então, corrosão localizada nas áreas não protegidas. Deve-se, pois, ter o cuidado de manter a concentração do inibidor acima do valor crítico, em todas as partes do sistema. Daí usar-se agitação, velocidade adequada de escoamento, evitando-se frestas e filmes de óleo ou graxa nas superfícies (GENTIL, 2007).

#### 2.9.1.5 *Inibidores Catódicos*

Atuam reprimindo reações catódicas. São substâncias que fornecem íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica, produzindo compostos insolúveis. Esses compostos insolúveis envolvem a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, inibindo, assim, o processo catódico. Essa inibição provoca acentuada polarização catódica.

Os inibidores catódicos agem, portanto, fazendo uma polarização catódica, e como o metal, no catodo, não entra em solução mesmo que esse não esteja totalmente coberto, não haverá corrosão localizada nessas áreas. Logo, esses inibidores, quaisquer que sejam as suas concentrações, são considerados mais seguros, o que não ocorre com os anódicos, como visto anteriormente (GENTIL, 2007).

### 2.9.1.6 Inibidores de Adsorção

Funcionam como películas protetoras. Algumas substâncias têm a capacidade de formar películas sobre as áreas anódicas e catódicas, interferindo na ação eletroquímica. Nesse grupo estão incluídas substâncias orgânicas com grupos fortemente polares que dão lugar à formação de películas por adsorção.

As películas de proteção ocasionadas pelos inibidores de adsorção são afetadas por diversos fatores, tais como velocidade do fluido, volume e concentração do inibidor usado para tratamento, temperatura do sistema, tipo de substrato eficaz para adsorção do inibidor, tempo de contato entre o inibidor e a superfície metálica e a composição do fluido do sistema.

Em certos casos, o oxigênio funciona também como inibidor de adsorção, produzindo a passivação (GENTIL, 2007).

Teoricamente, quanto mais rápida a adsorção do inibidor melhor será o seu desempenho. Normalmente, um bom inibidor de corrosão leva de 40 a 60 minutos para atingir a adsorção máxima sobre a superfície metálica (FERREIRA et al., 2002).

### 2.9.2 Eficiência dos Inibidores

Na tentativa de selecionar o melhor candidato para uma aplicação no campo, as operadoras procuram fazer alguns testes preliminares em laboratório para avaliar a eficiência de proteção e a compatibilidade do inibidor com o processo a que será submetido (FERREIRA et al., 2002).

A eficiência de um inibidor pode ser determinada pela utilização da expressão (GENTIL, 2007):

$$E_f = \frac{T_s - T_c}{T_s} \times 100 \quad (2.40)$$

onde:

$E_f$  é a eficiência em porcentagem;

$T_s$  é a taxa de corrosão sem uso de inibidor;

$T_c$  é a taxa de corrosão com uso de inibidor.

Na corrosão por CO<sub>2</sub>, algum carboneto de ferro ou carbonato de ferro forma uma película na superfície devido ao processo de corrosão. Como resultado, a superfície do metal não está sempre exposta quando o inibidor é aplicado. Dependendo do tempo em que o inibidor é adicionado, a presença da película de corrosão pode afetar o seu funcionamento.

O crescimento da película de carbonato de ferro depende principalmente da cinética de formação da película (CHOKSHI; SUN; NESIC, 2005).

### **2.9.3 Emprego dos Inibidores**

Na indústria petrolífera, os inibidores são usados em grande escala, pois permitem o emprego de material metálico de construção mais barata, diminuindo o custo do equipamento. Assim, os tubos de aço com 9% de Ni, usados nos poços de extração de óleo cru, são substituídos pelos de aço-carbono, que são mais baratos, quando são injetados inibidores no líquido. Nos poços de petróleo, a corrosão das hastes, bombas e tubulações podem ser diminuídas pela adição de inibidores no óleo e na água, sendo usadas formulações à base de aminas graxas, ácidos graxos, imidazolinias, sais quaternários de amônio, etc (GENTIL, 2007).

### 2.10 Tensoativos

Os tensoativos são moléculas anfifílicas, isto é, apresentam uma parte apolar (lipofílica) e outra polar (hidrofílica) (RINALDI et al., 2007; ROSSI et al., 2006; TIZPAR; GHASEMI, 2006). A presença dessas duas regiões distintas em uma mesma molécula possibilita adsorção nas interfaces ar-água, óleo-água e sólido-água. A parte hidrofílica é constituída por grupos polares de caráter iônico ou não-iônico ligados a uma ou mais cadeias alquílicas (parte hidrofóbica), onde o número de carbonos varia entre oito a dezoito átomos. De acordo com suas características peculiares, os tensoativos atuam como detergentes, agentes emulsificantes, dispersantes ou solubilizantes. Os tensoativos têm um amplo campo de aplicação, como por exemplo: inibidores de corrosão e na indústria de petróleo, bem como nas áreas biológica, farmacológica (nanoformulações do tipo microemulsão), cosmética, têxtil (ROSSI et al., 2006), entre outras.

Surfactante e tensoativo são palavras sinônimas utilizadas para descrever substâncias que podem diminuir a tensão interfacial de um sistema.

Em geral, a partir de certa concentração, as moléculas de tensoativos formam agregados denominados de micelas (RINALDI et al., 2007).

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

O grupo lipofílico de tensoativos, responsável pela solubilidade em óleo, é geralmente formado por cadeias hidrocarbônicas lineares ou ramificadas, contendo ou não, grupos aromáticos. O grupo hidrofílico, determinante da solubilidade do tensoativo em água, é altamente polar, podendo ser iônico ou não-iônico. A grande afinidade desta parte da molécula pela água permite solubilizar o grupo lipofílico, normalmente insolúvel em água (ROSSI et al., 2006).

## 2.11 Classificação dos Tensoativos

Rossi et al. (2006) revela que os tensoativos podem ser classificados em iônico (aniônico e catiônico), não-iônico ou zwitteriônicos:

### **2.11.1 Tensoativos Iônicos**

Os tensoativos iônicos apresentam cargas elétricas na parte hidrofílica, ao se dissociarem em água, formando íons carregados negativamente (tensoativos aniônicos) ou positivamente (tensoativos catiônicos). Os tensoativos aniônicos mais conhecidos são os alquil alcanoatos (ou sabões) que são derivados de gorduras animais, ou óleos vegetais, por reações de saponificação, sendo até o momento os mais estudados e compreendidos com relação à sua estrutura e função. Na classe dos tensoativos catiônicos, destacam-se sais de amônio quaternários (solúveis tanto em meio ácido como em meio alcalino, proporcionando aumento de viscosidade e ação bactericida) e aminas de cadeias longas (utilizadas como óleos lubrificantes,

como inibidores de corrosão em superfícies metálicas e como coletores de flotação na indústria de minérios).

### **2.11.2 Tensoativos Não-Iônicos**

Os tensoativos não-iônicos não fornecem íons em solução aquosa e a sua solubilidade em água se deve à presença, em suas moléculas, de grupamentos funcionais que possuem forte afinidade pela água. Como exemplos pode-se destacar o nonilfenol etoxilado, álcoois graxos etoxilados e o propilenoglicoletoxilado.

### **2.11.3 Tensoativos Zwitteriônicos**

Os tensoativos zwitteriônicos, em condições normais, contêm tanto carga aniônica quanto catiônica e são citados como tensoativos anfóteros. No entanto, este termo não pode ser utilizado como sinônimo de zwitteriônico, já que um tensoativo anfótero é aquele que, dependendo do pH, pode ser aniônico (pH entre 9 e 10) ou catiônico (pH de 4 a 9), ou zwitteriônico. Portanto, pode-se dizer que são compostos cujas moléculas contêm ambos os tipos de grupos: o ácido e o básico. No ponto isoelétrico, apresentam-se como espécies zwitteriônicas, mostrando um mínimo de solubilidade, detergência e poder de molhabilidade. Como exemplo, pode-se citar betaínas e aminoácidos como os principais tensoativos representantes desta classe.

## **2.12 Tensoativos como Inibidor de Corrosão**

Devido à importância tecnológica do aço carbono e suas ligas, há um grande interesse em descobrir novas camadas de superfície para melhorar a sua proteção contra o processo de corrosão (LEHR; SAIDMAN, 2007).

A ação inibidora dos tensoativos na corrosão do aço carbono em meio aquoso normalmente são relacionadas à sua adsorção na superfície do metal (ALSABAGH; MIGAHEDE; AWAD, 2006; DEYAB, 2007; WANG; FREE, 2003; AL-RAWASHDEH; MAAHYTA, 2005; MIGAHEDE et al., 2005). A adsorção resulta em um bloqueio efetivo dos locais ativos da dissolução do metal e/ou evolução do hidrogênio, diminuindo

assim a taxa de corrosão global. A relação entre a adsorção de tensoativos e a sua estrutura molecular atraiu a atenção de muitos pesquisadores. A presença de grupos funcionais e a distribuição da densidade de elétrons nas moléculas das substâncias orgânicas são fatores que influenciam fortemente o comportamento da adsorção. A ação da inibição de moléculas de tensoativos na superfície dos metais seria afetada, significativamente, pelo estado da superfície e o excesso de carga na mesma. As cargas negativas em uma superfície sólida podem ser aumentadas por ânions inorgânicos, e isto ajuda as moléculas de tensoativos catiônicos a serem facilmente adsorvidas na superfície sólida (DEYAB, 2007).

No geral, em solução aquosa a ação inibitória das moléculas de tensoativos também pode ser devido a adsorção física (eletrostática) ou quimisorção sobre a superfície metálica, dependendo da carga da superfície sólida, e da variação da energia livre para transferir uma cadeia de hidrocarboneto da água para a superfície sólida (TIZPAR; GHASEMI, 2006).

Osman e Shalaby (1997) revelam que a adsorção de inibidores é relacionada à presença de heteroátomos como nitrogênio, oxigênio, fósforo e enxofre, como também tripla ligação ou anel aromático na sua estrutura molecular.

Muitos compostos orgânicos que contêm átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre têm sido usados como inibidores de corrosão para aço carbono em vários ambientes agressivos (DEYAB, 2007; ALSABAGH; MIGAHED; AWAD, 2006; LI; MU, 2005; AL-RAWASHDEH; MAAYTA, 2005). Tizpar e Ghasemi (2006) revelam que além desses átomos contidos nesses compostos, são inseridos também anéis aromáticos.

A adição de compostos orgânicos com alto peso molecular, como os tensoativos, para combater corrosão do aço carbono tem encontrado larga aplicação em muitos campos. Estes compostos possuem muitas vantagens como alta eficiência de inibição à corrosão do aço, baixo preço, baixa toxicidade, e fácil produção (ALSABAGH; MIGAHED; AWAD, 2006; LI; MU, 2005; TIZPAR; GHASEMI, 2006; TAMILSELVE; RAJESWARI, 2003; MIGAHED et al., 2005). Pode-se esperar que estes tensoativos possuam uma capacidade de inibição alta em ambientes de corrosão ácida por causa da presença de uma cadeia de hidrocarboneto longa que assegura a cobertura de grande área superficial e a presença de centros ativos múltiplos para adsorção (TAMILSELVE; RAJESWARI, 2003).

Para ser eficaz, um inibidor tem também que deslocar água da superfície do metal, interagir com locais de reação anódica ou catódica para retardar a reação de corrosão, e prevenir transporte de água e espécie de corrosão ativa na superfície. Inibidores que reduzem a corrosão em materiais metálicos podem ser divididos em quatro tipos: (i) inibidores inorgânicos, (ii) inibidores orgânicos, (iii) inibidores de tensoativos e (iv) inibidores de materiais misturados (TIZPAR; GHASEMI, 2006).

Tamilselve e Rajeswari (2003) relatam em seu trabalho que a eficiência da inibição sempre depende do número de centros de adsorção ativos que uma molécula de inibidor pode ter, e a densidade de carga, tamanho molecular, modo de adsorção, e sua capacidade para formar complexos metálicos.

O tensoativo óleo de coco saponificado (OCS) vem se destacando nos mais variados tipos de aplicações. Este tensoativo foi estudado como removedor de compostos orgânico presente na água produzida de petróleo, utilizando a técnica de flotação (LIMA et al. ,2003). Foi aplicado também, como descontaminante de solo para remoção de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) através do método de extração (BRAGATO et al. 2002) e ainda como, inibidor de corrosão (ROSSI et al., 2007).

A seguir será descrito um breve histórico sobre o óleo de coco e algumas de suas principais propriedades.

### **2.12.1 Óleo de Coco**

As gorduras e os óleos encontram-se amplamente distribuídos na natureza, não só no reino vegetal, mas também no animal. As ceras são também produtos naturais, mas diferem das gorduras e dos óleos na composição básica. Enquanto as gorduras e os óleos são misturas de glicerídeos de diversos ácidos graxos, as ceras são misturas de ésteres de álcoois poliídricos superiores, diversos do glicerol, e de ácidos graxos (SHREVE; BRINK JR, 1980).

Na Tabela 2.1 mostra-se a composição do óleo de coco quanto ao seu teor em ácidos graxos. Esses ácidos têm um número par de átomos de carbono e enquadram-se em (1) ácidos da série saturada, por exemplo, o ácido esteárico, que é a base dos óleos não secativos; (2) ácidos monoolefínicos, com uma dupla ligação entre os carbonos, como o ácido oléico; (3) ácidos da série poliolféfnica, com mais de uma ligação dupla entre os carbonos, como os ácidos linoléico e linolênico. As

duas últimas classes de ácidos, sendo esses insaturados, fornecem óleos semi-secativos ou secativos, de acordo com o teor de insaturação presente na molécula. Os constituintes principais dos óleos vegetais são os ácidos com 16 e 18 átomos de carbono. O óleo de coco é o único que tem ésteres de ácido com cadeia de carbono muito mais curta, com a predominância de ácidos com 12 e 14 átomos de carbono (SHREVE; BRINK JR, 1980).

**Tabela 2.1** – Teor de ácidos graxos presentes no óleo de coco.

<b>N ° de átomos de carbono</b>	<b>Ácido</b>	<b>Fórmula Molecular</b>	<b>%</b>
8	Caprílico	$C_7H_{15}COOH$	8,0
10	Cáprico	$C_9H_{19}COOH$	7,0
12	Láurico	$C_{11}H_{23}COOH$	48,0
14	Mirístico	$C_{13}H_{27}COOH$	17,5
16	Palmítico	$C_{15}H_{31}COOH$	8,8
18	Esteárico	$C_{17}H_{35}COOH$	2,0
18	Oléico	$C_{17}H_{33}COOH$	6,0
18	Linoleico	$C_{17}H_{31}COOH$	2,5

Fonte: (SHREVE; BRINK JR, 1980.)

O grau de insaturação dos ácidos presentes influencia o ponto de fusão da mistura de ésteres; quanto mais insaturado o ácido, mais baixo são os pontos de fusão dos ésteres, que constituem a parte principal dos óleos. Os ésteres mais saturados, por outro lado, são os constituintes das gorduras. Vê-se, pois, que o fator determinante da denominação de um composto, como gordura ou óleo, é simplesmente o seu ponto de fusão. Estes óleos são chamados óleos graxos para distinguirem-se dos óleos essenciais, ou voláteis (SHREVE; BRINK JR, 1980).

De todos os óleos vegetais de uso industrial o de coco tem o mais alto índice de saponificação e o mais baixo índice de iodo e de refração. Suas características físico-químicas encontram-se descritas na Tabela 2.2.

Na produção de óleo de coco, a matéria-prima chega como copra, que é a amêndoa do coco cortada e torrada no local da produção. Este tratamento não só evita o custo do transporte de excesso de umidade, mas também impede a deterioração do óleo. Os cocos, ao pé do coqueiro, têm de 30 a 40% de óleo, e a



copra contém de 65 a 70% de óleo. A copra é prensada em extratores ou em prensas-parafuso. Uma tonelada métrica de copra fornece cerca de 625 kg de óleo e 360 kg de torta. O óleo é refinado e contém de 1 a 12% de ácidos graxos livres, dependendo da qualidade da copra. Somente o óleo com baixo teor de ácidos graxos é empregado para produtos comestíveis, sendo o restante (cerca de 60% do total recebido) utilizado para a produção de sabões e álcoois (SHREVE; BRINK JR, 1980).

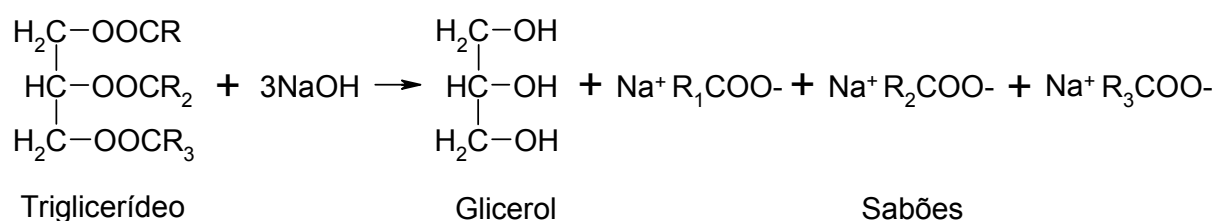
**Tabela 2.2** – Características Físico-Químicas do óleo de coco.

Índices	Unidades	Valores de Referência
Densidade Relativa (40°C/20°C)	g / cm <sup>3</sup>	0,908 – 0,921
Índice de Refração (40°C)	-	1,448 – 1,450
Índice de Iodo (Wijjs)	g I <sub>2</sub> / 100g óleo	6 – 11
Índice de Saponificação	mg KOH / g óleo	248 – 265
Matéria Insaponificável	g / 100g	<1,5
Acidez (óleo refinado)	g ácido oléico / 100g	<0,3
Acidez (óleo bruto)	g ácido oléico / 100g	<5,0
Índice de Peróxido	meq / kg	<10,0

Fonte: (ANVISA, 2008.)

### 2.12.2 Índice de Saponificação

Quando um óleo ou gordura é aquecido com solução aquosa de álcali (soda caustica ou potassa caustica) formam-se glicerol e uma mistura de sais alcalinos de ácidos graxos (sabões), como mostrados na reação a seguir:



**Figura 2.8** – Reação de Saponificação (MORETTO; FETT, 1989).

O índice de saponificação de um óleo ou gordura é definido como o número de miligramas (mg) de hidróxido de potássio (KOH) necessário para neutralizar os ácidos graxos resultantes da hidrólise completa de 1g de amostra (MORETTO; FETT, 1989). Com ele, é possível prever a quantidade de hidróxido de sódio (NaOH) necessária para saponificar uma determinada quantidade de óleo. Para isso, são utilizadas as seguintes equações:

$$IS_{KOH} = \frac{(V_B - V_A) \times f \times Eqg_{KOH}}{m_A} \quad (2.41)$$

$$IS_{NaOH} = \frac{IS_{KOH} \times Eqg_{NaOH} \times M_A}{Eqg_{KOH}} \quad (2.42)$$

Para garantir a completa reação, são acrescentados 20% de NaOH ao valor calculado na equação 2.42:

$$m_{NaOH} = IS_{NaOH} + 20\% \quad (2.43)$$

onde:

$IS_{KOH}$  é o Índice de Saponificação para o KOH;

$IS_{NaOH}$  é o Índice de Saponificação para o NaOH;

$m_A$  é a massa da amostra;

$M_A$  é a massa do óleo a ser saponificado;

$V_A$  é o volume de HCl utilizado na titulação da amostra;

$V_B$  é o volume de HCl utilizado na titulação do branco;

$f$  é o fator de correção do HCl 0,5N;

$Eqg_{KOH}$  é o equivalente grama de KOH;

$Eqg_{NaOH}$  é o equivalente grama de NaOH;

O índice de saponificação é uma indicação da quantidade relativa de ácidos graxos de alta e baixa massa molar. Os ésteres de ácidos graxos de baixo peso molecular requerem mais álcali para a saponificação, portanto o índice de

saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular dos ácidos graxo presentes nos trigliceróis. Isto acontece porque, numa mesma massa de amostra, a quantidade de grupos carboxílicos será maior em triacilgliceróis com ácidos graxos de baixo peso molecular, e, conseqüentemente, o consumo de álcali será maior (maior *IS*) e vice-versa (VICENZI, 2004).

O índice de saponificação não serve para identificar o óleo, pois muitos óleos possuem estes índices muito semelhantes. Essa determinação é útil para verificação da massa molar média da gordura e da adulteração por outros óleos com índices de saponificação bem diferentes, como óleo de coco (*IS* = 255), óleo de palma ou dendê (*IS* = 247) e manteiga (*IS* = 225), e outros óleos que contém alto teor de ácidos graxos com baixa massa molar. A adulteração com parafina pode ser facilmente detectada por este método, pois ela tem um índice de saponificação mínimo (TURATTI; GOMES; ATHIÉ, 2002).

### 2.12.3 Índice de Acidez

A acidez de um óleo é uma das principais características e tem importante impacto sobre seu preço e aproveitamento na indústria química. Vários fatores podem influenciar a acidez do óleo, mas o principal é o tratamento dado ao produto durante a colheita e o armazenamento.

Para ser classificado como óleo industrial nº 1, a qualidade mais alta do produto comercializado no mercado internacional, o índice de acidez precisa ser de no máximo 3. Acidez superior a esse limite implica em produto de menor qualidade e, conseqüentemente, menor preço (ARAÚJO et al., 2006).

O índice de acidez é a massa de álcali (NaOH), em miligrama, gasta na neutralização dos ácidos livres presentes em um grama de amostra de óleo (MORETTO; FETT, 1989). Ele pode ser calculado pela fórmula a seguir:

$$IA = \frac{V \times f \times Eqg_{NaOH}}{P} \quad (2.44)$$

onde:

$IA$  é o Índice de Acidez;

$V$  é o volume de NaOH gasto na titulação (mL);

$f$  é o fator de correção da solução;

$Eqg_{NaOH}$  é o equivalente grama de NaOH;

$P$  é a massa da amostra (g).

#### 2.12.4 Índice de Iodo

O índice de iodo é a medida do grau de insaturação de um óleo ou gordura determinado, na prática, pela quantidade de halogênio absorvido por 100g de amostra. O iodo e outros halogênios conseguem se adicionar numa dupla ligação da cadeia insaturada dos ácidos graxos (MORETTO; FETT, 1989). O  $I_2$  é pouco reativo, portanto, é mais comum a adição de ICl e IBr (GAUBEUR; GUEKEZIAN; BONETTO, 2004).

Para cada óleo existe um intervalo característico do valor do índice do iodo, dependendo do método empregado na sua determinação. O método de Wijjs usa a solução de tricloreto de iodo; o de Hanus faz uso do monobrometo de iodo e o método de Hubl emprega uma solução de iodo e cloreto de mercúrio (MORETTO; FETT, 1989; GAUBEUR; GUEKEZIAN; BONETTO, 2004).

Independentemente de ser adicionado I, Cl ou Br, o resultado é sempre expresso em índice de iodo, e, portanto deve-se adicionar KI antes da titulação do excesso de halogênio, para fornecer a quantidade equivalente de iodo do ICl ou IBr, através das seguintes reações:



O  $I_2$  proveniente do excesso do ICl é titulado com tiosulfato de sódio ( $Na_2S_2O_3$ ), usando-se amido como indicador (GAUBEUR; GUEKEZIAN; BONETTO, 2004).

O índice de iodo pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$$II = \frac{(V_B - V_A) \times f \times Eqg_{I_2}}{P} \quad (2.47)$$

onde:

$II$  é o Índice de iodo (g  $I_2$  / 100g óleo);

$V_A$  é o volume (mL) de tiosulfato de sódio utilizado na titulação da amostra;

$V_B$  é o volume (mL) de tiosulfato de sódio utilizado na titulação de branco;

$f$  é o fator de correção da solução de tiosulfato de sódio 1N;

$Eqg_{I_2}$  é o equivalente grama do  $I_2$ ;

$P$  é a massa da amostra.

### 2.13 Microemulsão

Microemulsões são sistemas opticamente isotrópicos, transparentes e termodinamicamente estáveis, formados pela dispersão de microgotículas de um líquido imiscível em um meio contínuo, estabilizados por uma membrana interfacial formada por uma combinação de moléculas de tensoativo e cotensoativo (LIMA et al., 2003; NANDI; BARI; JOSHI, 2003; BRAGATO et al., 2002; FORMARIZ et al., 2005; DONESCU et al., 2002; GUIMARÃES; POLACOW, 2007). Entretanto, a possibilidade de formar microemulsão depende do balanço entre as propriedades hidrofílicas e lipofílicas do tensoativo, determinada não somente pela sua estrutura química, mas também por outros fatores como temperatura, força iônica e a presença de cotensoativo. A mistura de tensoativos com balanço hidrófilo-lipófilo (BHL) adequado proporciona a condição máxima de solubilização do óleo e da água. Assim, a formação da microemulsão geralmente envolve a combinação de três a cinco componentes, tais como tensoativo, água, óleo e, quando necessário, o cotensoativo, sendo que a orientação para sistemas óleo-água (O/A) ou água-óleo (A/O) é dependente das propriedades físico-químicas do tensoativo e do óleo, da relação entre as proporções tensoativo/cotensoativo e entre as proporções água/óleo. A principal característica desses sistemas é formar uma emulsão muito

fina por homogeneização suave com fase aquosa, cujas dimensões das gotículas da fase interna são da ordem de nanômetros.

O termo microemulsão foi introduzido por Hoar e Schulman, em 1943, os quais descreveram esses sistemas como transparentes ou translúcidos, obtidos por titulação a partir de uma emulsão comum, a qual apresenta aspecto leitoso e, quando adicionado um álcool de cadeia média, este sistema clarifica. Para a formação espontânea dos sistemas microemulsionados, a tensão interfacial deve estar próxima de zero (FORMARIZ et al., 2005).

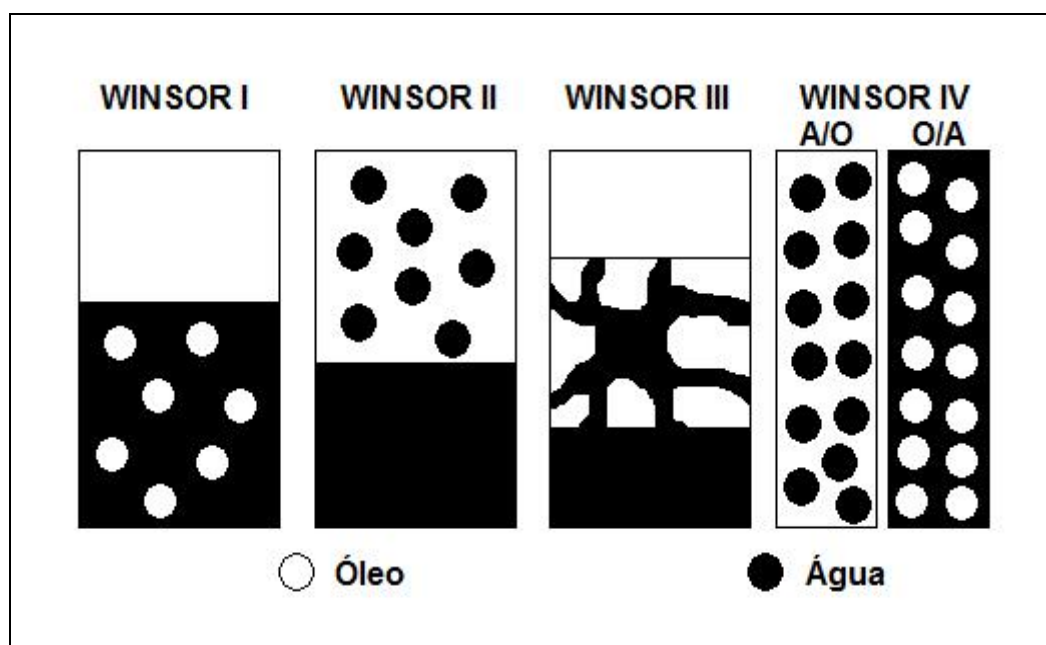
Microemulsões podem ter propriedades características como baixa tensão superficial, grande área interfacial e capacidade para solubilizar compostos aquosos em óleo e vice-versa.

A distinção essencial entre emulsão e microemulsão é a estabilidade e o tamanho das partículas. A emulsão é cineticamente estável, enquanto que a microemulsão é termodinamicamente estável. A estabilidade termodinâmica de uma microemulsão pode ser influenciada pela adição de sal, outros aditivos, temperatura ou pressão. Esta estabilidade foi proposta por Ruckenstein e Chi que consideraram que a energia livre de formação inclui energia livre interfacial, energia de interação entre as gotas e entropia de dispersão.

Microemulsões podem ser preparadas pela adição controlada de álcoois de cadeias carbônicas pequenas (butanol, pentanol e hexanol) à emulsões leitosas para produzir soluções transparentes, incluindo dispersões de água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A), em dispersões coloidais nanométricas (~100 nm). Nesse caso, os álcoois são chamados cotensoativos. Eles baixam a tensão interfacial entre óleo e água o suficiente para formar quase espontaneamente o sistema microheterogêneo. A miscibilidade de óleo, água e anfifila (tensoativo mais cotensoativo) dependem da composição global do sistema específico. O diagrama de fase ternário e quaternário pode descrever equilíbrio das fases, e é essencial no estudo de microemulsão (PAUL; MOULIK, 2001).

Um sistema de classificação que define os vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa foi proposto Winsor em 1948. Foram estabelecidos quatro tipos de sistemas: 1) *Winsor I*- É representado pelo equilíbrio entre a fase microemulsionada com a fase oleosa em excesso. Por possuir densidade menor que a da microemulsão, a fase oleosa posiciona-se acima; 2) *Winsor II*- Representa o equilíbrio entre a fase microemulsionada e a fase aquosa

em excesso. Por possuir densidade menor que a da fase aquosa, a microemulsão posiciona-se na parte superior à fase aquosa; 3) *Winsor III*- Existem três fases em equilíbrio, óleo, microemulsão e água, em que o óleo é a fase superior, a microemulsão a fase intermediária e a água, a fase inferior; 4) *Winsor IV*- É um sistema em que apenas existe a fase microemulsão, isto é, um sistema visualmente monofásico (PAUL; MOULIK, 2001; FORMARIZ et al., 2005). A Figura 2.9 mostra detalhes dos sistemas de Winsor.



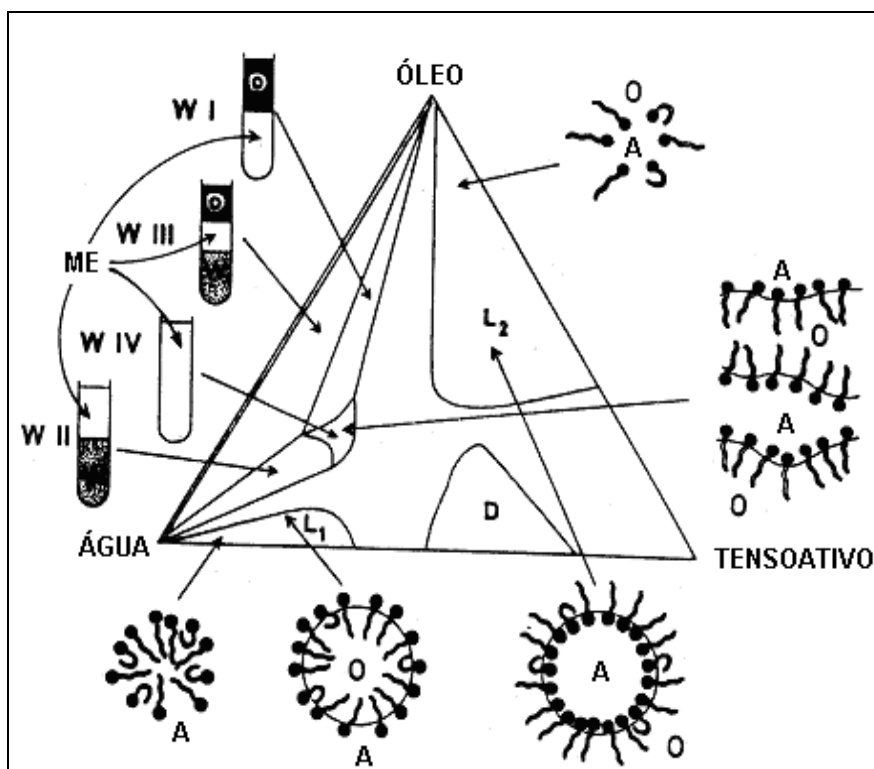
**Figura 2.9** - Representação da classificação de Winsor (MOULIK e PAUL, 1998).

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

A interconversão entre as fases mencionadas pode ser alcançada ajustando as proporções dos componentes. A presença simultânea de duas fases em equilíbrio com a microemulsão, uma em contato com água e a outra em contato com óleo é também possível (PAUL; MOULIK, 2001).

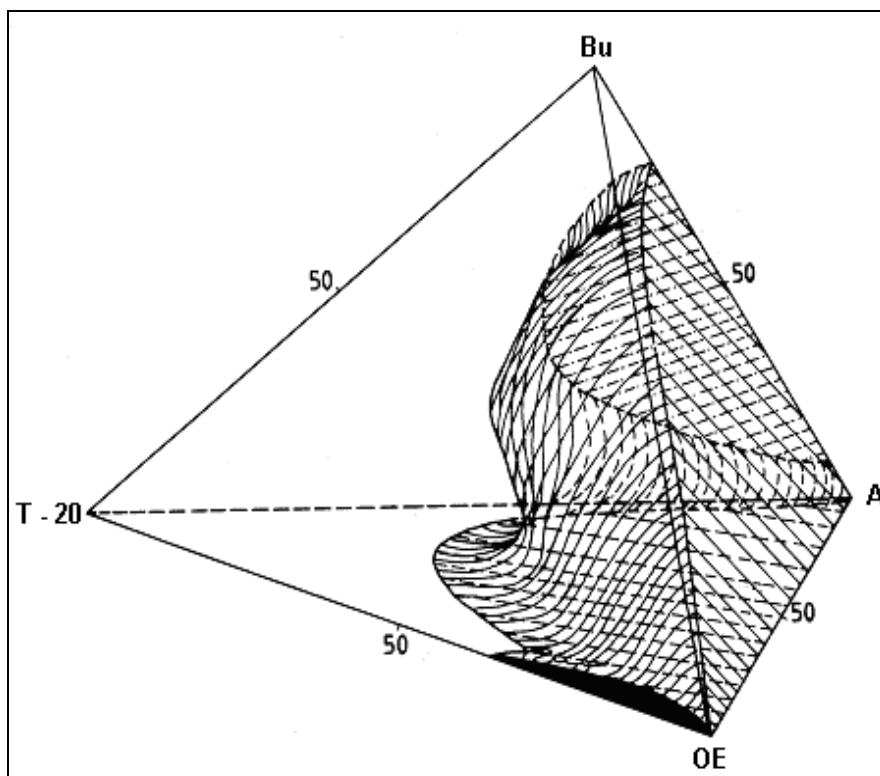
A natureza e estrutura do tensoativo, cotensoativo e óleo são fatores essenciais na formulação de sistemas microemulsionados. A construção de diagramas de fase pode ser uma ferramenta fundamental para caracterizar em que condições

experimentais as microemulsões existem e em que proporções dos componentes outras estruturas podem estar presentes (FORMARIZ et al., 2005). Uma representação composta das características de sistema formando microemulsão, mencionadas acima, é descrita na Figura 2.10. Um diagrama de fases quaternário de um sistema específico é também apresentado na Figura 2.11. As extensões de formação de microemulsão água/óleo, óleo/água e bicontínua podem ser entendidas em estudos de equilíbrio de fase (PAUL; MOULIK, 2001).



**Figura 2.10** – Esquema de um diagrama de fase ternário água/óleo/misturas de tensoativos representando a classificação de Winsor e prováveis estruturas internas.  $L_1$  é uma região de fase única de micelas normais ou microemulsão de óleo em água (O/A);  $L_2$  são micelas reversas ou microemulsão de água em óleo (A/O); D é a fase líquida cristalina lamelar anisotrópica. A microemulsão está representada por ME, o óleo por O e a água por A (PAUL; MOULIK, 2001).



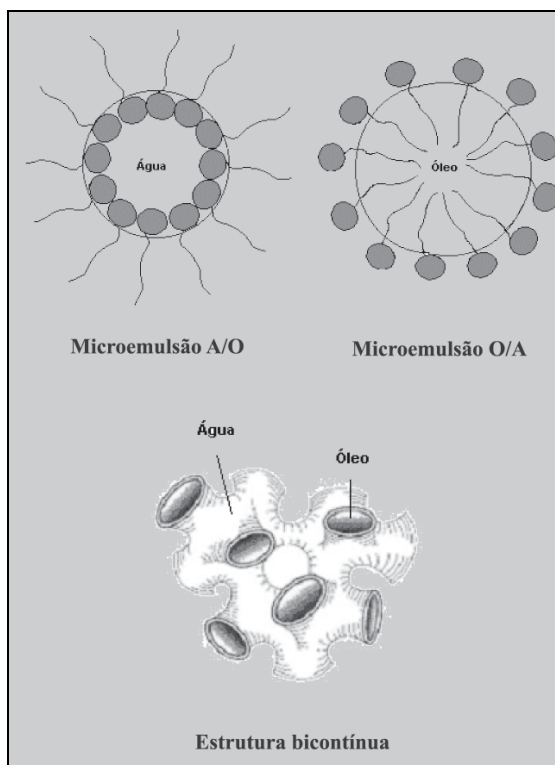


**Figura 2.11** – Representação tetraédrica composta do comportamento das fases do sistema Óleo de Eucalipto/Tween-20/Butanol/água à 30°C. As superfícies planas representam o comportamento do sistema ternário associado. A área clara representa a zona monofásica, e as áreas escura e sombreada representam as zonas bifásicas em diferentes planos da superfície. Butanol (Bu); Tween-20 (T-20); Água (A); e Óleo de Eucalipto (OE) (PAUL; MOULIK, 2001).

Microemulsões podem formar várias estruturas, tais como gotículas de óleo em água, gotículas de água em óleo, misturas randômicas bicontínuas, gotículas ordenadas e misturas lamelares com ampla faixa de equilíbrio entre elas e com excesso de fase oleosa e/ou aquosa, sendo que a formação dessas estruturas depende do tensoativo, do cotensoativo e da natureza do óleo.

Do ponto de vista microestrutural, as microemulsões podem ser do tipo água em óleo (A/O), óleo em água (O/A) ou estruturas bicontínuas (Figura 2.12). Nas microemulsões do tipo A/O, o componente hidrofílico é disperso na forma de gotículas coloidais no componente lipofílico. Já nas microemulsões do tipo O/A, o componente lipofílico é disperso na forma de gotículas coloidais no componente hidrofílico e ambas podem ser invertidas de A/O para O/A ou vice-versa ao variar as condições de composição. Em relação ao último tipo de sistema microemulsionado, os componentes hidrofílicos e lipofílicos formam microemulsão com estrutura bicontínua, com canais adjacentes alongados com gotículas na faixa de 1 a 100 nm,

como uma rede de tubos aquosos em matriz oleosa ou rede de tubos oleosos em matriz aquosa, e contendo volumes relativos aproximadamente iguais entre a fase aquosa e oleosa (FORMARIZ et al., 2005).



**Figura 2.12** – Representação esquemática da organização das microemulsões (FORMARIZ et al., 2005).

As Microemulsões, por conterem tensoativos na sua composição, podem agir como inibidores de corrosão. Por um lado a grande capacidade de solubilização das microemulsões pode solubilizar os agentes corrosivos e impedir as suas reações na superfície do metal. Por outro lado, a grande área superficial coberta pela microemulsão e a capacidade dos tensoativos em se adsorverem nas interfaces protegem a superfície metálica através da formação de um filme e, assim, poderá inibir o processo corrosivo (PAUL; MOULIK, 2001).

---

**CAPÍTULO 3**  
**MATERIAIS E MÉTODOS**

---

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e os métodos de análise empregados no estudo da eficiência de óleo de coco saponificado e de sua microemulsão como inibidores de corrosão, desde a síntese do tensoativo e escolha de componentes para o sistema microemulsionado até a avaliação da eficiência dos inibidores de corrosão na proteção do aço carbono 1018, utilizando-se os métodos de Resistência de Polarização Linear (LPR) e Cupons de Perda de Massa (CPM).

#### 3.1 Equipamentos

- Balança analítica modelo B – TEC 210A TECNAL com precisão de 0,0001g;
- Banho termostático modelo A100 LAUDA;
- Banho ultra-sônico modelo UltraCleaner 1400 UNIQUE;
- Célula Eletroquímica Instrumentada;
- Centrífuga modelo T32c JANETZKI;
- Laptop modelo Pavilion ze2210BR HP;
- Medidor de vazão modelo GFM17 AALBORG;
- Medidor multiparâmetros modelo 340i WTW;
- Multilog CorrOcean;
- Paquímetro MITUTOYO com precisão de 0,05mm;
- Software Multitrend V3.09, CorrOcean ASA.

### 3.2 Materiais

- Almofariz;
- Balões volumétricos com 50 mL, 100 mL, 500 mL e 1000 mL;
- Balão com fundo redondo com 1000 mL;
- Barras magnéticas;
- Bastão de vidro;
- Buretas com 25 mL;
- Condensadores de refluxo;
- Copos de Becker com 10 mL, 50 mL, 100 mL, 500 mL, 1000 mL e 4000 mL;
- Corpos de prova em aço carbono 1018;
- Corpos de prova em aço inoxidável AISI 304;
- Dessecadores;
- Erlenmeyer com 25 mL, 125 mL e 250 mL;
- Espátulas metálicas;
- Funil de plástico;
- Funil de vidro;
- Lupa;
- Pedras de vidro;
- Pinça metálica;
- Pipetas com 1 mL, 2 mL, 5 mL, 10 mL e 20 mL;
- Pipetas de pasteur;
- Pipetas volumétricas com 20 mL e 25 mL;
- Pistilo;
- Pissetas com 500 mL;
- Provetas com 10 mL, 100 mL e 1000 mL;
- Tubos de ensaios;
- Vidros de relógio;

### 3.3 Reagentes

- Acetona P.A.;
- Ácido clorídrico 37 % P.A.;
- Ácido clorídrico 10 %;
- Ácido clorídrico 0,5 N;
- Álcool etílico absoluto 99,3 % P.A.;
- Álcool isopropílico P.A.;
- Butanol P.A.;
- Cloreto de sódio comercial;
- Cloreto estanoso P.A.;
- Clorofórmio P.A.;
- Dióxido de carbono com 99,9 % de pureza da AGA;
- Gás nitrogênio ultra-puro com 99,999 % de pureza da AGA;
- Graxa branca;
- Hidróxido de sódio P.A.;
- Óleo de coco;
- Querosene da BR;
- Solução alcoólica de fenolftaleína 1 %;
- Solução alcoólica de hidróxido de potássio 4 %;
- Solução de amido 0,5 %;
- Solução de éter etílico – álcool etílico (2:1) neutra;
- Solução de hidróxido de sódio 0,1 N;
- Solução de iodeto de potássio 15 %;
- Solução de tiosulfato de sódio 0,1 N;
- Solução de Wijjs;
- Tetracloreto de carbono P.A.;
- Trióxido de antimônio 99 %.

### 3.4 Inibidores de Corrosão

O óleo de coco saponificado (OCS) e o sistema microemulsionado (OCS + butanol + querosene + água destilada) foram testados como inibidores de corrosão. Para a obtenção destes inibidores foram realizados vários procedimentos, que vão desde as análises físico-químicas do óleo de coco até à obtenção deste sistema microemulsionado (ME) contendo OCS.

#### **3.4.1 Análises Físico-Químicas do Óleo de Coco**

##### *3.4.1.1 Índice de Acidez*

Em um erlenmeyer de 125 mL, pesa-se 2 g do óleo de coco e, em seguida, adiciona-se 25 mL da solução neutra de éter etílico – álcool etílico (2:1). Agita-se o sistema, adiciona-se 2 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína 1 % e, logo após, titula-se com a solução de hidróxido de sódio 0,1 N até aparecer uma coloração levemente rósea. Esse procedimento é feito em duplicata (MORETTO; FETT, 1989).

##### *3.4.1.2 Índice de Iodo*

Em um vidro de relógio, pesa-se 0,25 g do óleo de coco e transfere-o para um erlenmeyer de 250 mL contendo 10 mL de tetracloreto de carbono e 25 mL de solução de Wijjs. Agita-se o sistema e deixa-o em repouso por aproximadamente 30 minutos, à temperatura ambiente ( $\pm 25$  °C) e protegido da luz. Adiciona-se, ao sistema, 10 mL da solução de iodeto de potássio 15 % e 100 mL de água destilada. Em seguida, titula-se com a solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até o aparecimento de uma coloração levemente laranja. Logo após, adiciona-se de 1 a 2 mL da solução de amido continuando a titulação até que surja uma coloração branca. Repete-se todo o procedimento feito anteriormente e faz-se uma prova em branco (MORETTO; FETT, 1989).

### 3.4.1.3 *Índice de Saponificação*

Em um erlenmeyer de 125 mL, pesa-se 2 g do óleo de coco e, em seguida, adiciona-se 20 mL da solução alcoólica de KOH à 4 %. Conecta-se o erlenmeyer à um condensador de refluxo, aquecendo-o durante 30 minutos, após a ebulição. Depois de resfriar um pouco, adiciona-se 2 gotas de fenolftaleína e titula-se com HCl à 0,5 N até que a coloração passe de vermelho escuro para laranja. Repete-se todo o procedimento feito anteriormente e faz-se uma prova em branco (MORETTO; FETT, 1989).

### 3.4.2 *Obtenção do OCS*

Em um bécker, pesa-se 100 g do óleo de coco e transfere-se para um balão com fundo redondo de 500 mL. Em seguida, adiciona-se 300 mL de álcool etílico P.A. e 18 g de NaOH (determinado a partir dos cálculos do índice de saponificação, na pág. 83), dissolvidos em 40 mL de água destilada. Colocam-se algumas pérolas de vidro no balão, para evitar a ebulição tumultuosa, conectando-o ao condensador de refluxo e à manta aquecedora, mantendo-o sob refluxo durante 2 horas. Transfere-se o conteúdo do balão para um bécker de 2000 mL e aquece até que se evapore todo álcool etílico ainda presente. Logo após, expõe-se o sabão obtido ao sol, até que fique bem seco. Depois de seco, o OCS é triturado e peneirado (ROSSI et al., 2007).

### 3.4.3 *Determinação das Regiões de Winsor*

Em um sistema previamente pesado, contendo um tubo de ensaio e uma barra magnética, as proporções predeterminadas de tensoativo (OCS), cotensoativo (butanol) e querosene são tituladas uma a uma com água destilada até que se visualize uma das regiões de Winsor. Essa titulação é feita com o sistema em agitação rotacional.

Quando uma das regiões de Winsor é visualizada, pesa-se o sistema e anota-se a massa total do mesmo. O procedimento é prosseguido até a determinação de outras prováveis regiões.



### 3.4.3.1 Construção do Diagrama Pseudoternário

Depois de encontradas as massas correspondentes às regiões de Winsor, seus resultados são tratados juntamente com os valores das outras variáveis. Esse tratamento foi feito através da manipulação de uma planilha eletrônica do Excel, onde através do mesmo obtém-se um diagrama pseudoternário.

### 3.4.3.2 Obtenção do Sistema Microemulsionado (ME)

A microemulsão estudada é formada pela mistura, em proporções predeterminadas, do tensoativo (OCS), do cotensoativo (butanol), da fase óleo (querosene) e da fase aquosa (água destilada).

## 3.5 Obtenção da Solução de Tensoativo e da Microemulsão do OCS

O OCS foi dissolvido em água destilada objetivando-se a obtenção de uma solução com 3 % do mesmo. A total dissolução foi possível em banho ultra-sônico.

A partir da construção do diagrama pseudoternário, a microemulsão foi obtida nas seguintes proporções: 20 % de OCS, 20 % de butanol, 5 % de querosene e 55 % de água.

As quantidades de inibidores testados na célula eletroquímica, com capacidade para 7,5 L de solução, estão representadas na tabela a seguir:

**Tabela 3.1** – Quantidades dos inibidores testados.

Concentração (ppm)	Quantidade de Inibidor (µL)	
	Solução de OCS	Sistema ME
<b>0</b>	0	0
<b>12,5</b>	3125	93,75
<b>25</b>	6250	187,5
<b>50</b>	12500	375
<b>75</b>	18750	562,5

### 3.6 Condições Normais dos Ensaio

Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica instrumentada (CEI - Figura 3.1) capaz de medir simultaneamente a taxa de corrosão, pelas técnicas de Cupons de Perda de Massa (CPM) e Resistência de Polarização Linear (LPR), e parâmetros como temperatura, pH e concentração de oxigênio dissolvido do meio em estudo.

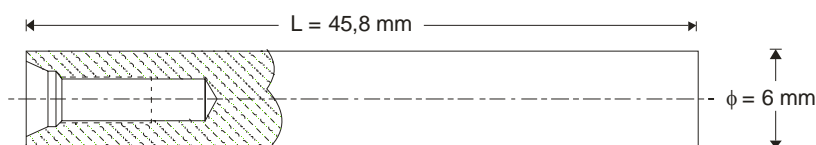


**Figura 3.1** – Célula Eletroquímica Instrumentada (TÁVORA, 2007).

As condições propostas para a realização dos ensaios foram as seguintes: solução salina com 10.000 ppm de  $\text{Cl}^-$ , temperatura ambiente ( $27,5 \pm 2,5$  °C), meio totalmente desaerado (0 ppm de  $\text{O}_2$ ), sistema em agitação constante (750 rpm), concentrações variáveis de OCS (0, 12,5, 25, 50 e 75 ppm) e concentrações variáveis de sua microemulsão (0, 12,5, 25, 50 e 75 ppm), contendo 0, 2,5, 5, 10 e 15 ppm de OCS, respectivamente.

### 3.7 Características dos Corpos de Prova

De acordo com as especificações do fabricante, os corpos de provas utilizados nos ensaios de perda massa e o eletrodo de trabalho da sonda LPR foram confeccionados com aço carbono 1018. A área superficial exposta dos corpos de prova é de  $891,58 \text{ mm}^2$ , calculada a partir de sua geometria cilíndrica e suas dimensões, como mostra a Figura 3.2.



**Figura 3.2** – Geometria e dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de perda de massa e como eletrodos da sonda LPR (TÁVORA, 2007).

O contra-eletrodo e o eletrodo de referência da sonda LPR foram confeccionados com aço inoxidável AISI 304 e possuem as mesmas dimensões do eletrodo de aço carbono 1018.

### 3.8 Realização dos Ensaios na Célula Eletroquímica

#### 3.8.1 Etapas Realizadas Antes dos Ensaios

Antes de começar cada ensaio foram necessários realizar os seguintes procedimentos (TÁVORA, 2007):

##### 3.8.1.1 Limpeza e Pesagem dos Corpos de Prova

Os cupons de perda de massa de aço carbono vêm da fábrica lubrificados por um óleo mineral e embalados à vácuo, com o intuito de protegê-los contra o processo da corrosão. Depois de retirados da embalagem original, os cupons foram desengordurados com água e detergente, seguido de álcool etílico e acetona. Logo após, foram secos com ar quente. Quando atingiram a temperatura ambiente, os cupons foram pesados, embalados, identificados e estocados à vácuo em um dessecador.

Os eletrodos de aço inoxidável foram lavados com água e detergente, e em seguida, mergulhados em álcool etílico e acetona, e secos com jato de ar quente.

#### *3.8.1.2 Preparação da Solução de Clarke*

De acordo com a norma ASTM G1-03, para preparar 1 litro da solução de Clarke dissolveram-se, separadamente, 20 g de trióxido de antimônio ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ) em 500 mL de ácido clorídrico (HCl), e 50 g de cloreto estânico ( $\text{SnCl}_2$ ), também, em 500 mL de ácido clorídrico (HCl). Em seguida, misturam-se as duas soluções até completa homogeneização, deixando-a reservada por alguns minutos. Quando pronta, armazenar em frasco de vidro.

#### *3.8.1.3 Preparação da Solução Salina*

Para preparar a solução salina pesaram-se 123,6 gramas de cloreto de sódio comercial (NaCl) e dissolveram-se em 7,5 litros de água destilada, com o objetivo de se obter uma solução com concentração de íon cloreto ( $\text{Cl}^-$ ) mais próxima possível de 10.000 ppm.

#### *3.8.1.4 Limpeza da Célula Eletroquímica e de seus Acessórios*

Em toda a superfície interna da célula, bem como, os acessórios utilizados no interior da mesma, realiza-se uma limpeza minuciosa visando evitar a contaminação do meio por resíduos de ensaios realizados anteriormente. Essa limpeza é feita, inicialmente, com água e detergente e, em seguida, com água quente (aproximadamente 80 °C). Depois de secos, passa-se um algodão umedecido com álcool isopropílico em todos os utensílios, lavados anteriormente, para a remoção dos resíduos ainda restantes. Por fim, lava-se com água destilada para garantir a remoção de todo álcool isopropílico, pois, o mesmo pode causar interferência nas leituras realizadas posteriormente, e seca-os em seguida.

Nos eletrodos de pH e  $\text{O}_2$  do medidor de multiparâmetros, previamente calibrados, foi passado um algodão umedecido com álcool isopropílico e, em seguida, os mesmos foram lavados com água destilada.

As pedras porosas, responsáveis pela distribuição das bolhas de  $N_2$  e  $CO_2$  no meio, foram colocadas, durante um período de 30 minutos, em uma solução de ácido clorídrico 10 % para a remoção de resíduos resultantes da formação de óxidos de ensaios anteriores. Em seguida, as pedras foram lavadas em água corrente, com o intuito de remover o excesso de ácido clorídrico presente na mesma, e imersas em álcool isopropílico durante uns 10 minutos. Logo após, com o auxílio de uma seringa conectada por uma mangueira ao bico da pedra porosa (Figura 3.3), bombeou-se água destilada, para retirar o álcool isopropílico restante nas pedras, e secou-se com ar quente.



**Figura 3.3** – Sistema de bombeio para a pedra porosa.

É importante salientar que todos esses procedimentos têm que ser realizados utilizando luvas cirúrgicas, para evitar a contaminação dos utensílios.

#### 3.8.1.5 *Limpeza do Rolamento*

Para garantir a vedação da haste do agitador mecânico foi utilizado um rolamento selado de aço inoxidável. Mas, como o sistema esteve sempre exposto a um meio bastante agressivo, era necessária sua troca a cada ensaio realizado, no qual era praticamente inviável a utilização de rolamentos novos. Daí a necessidade de reaproveitá-los.

Este reaproveitamento iniciou-se pela retirada da vedação plástica do rolamento e sua posterior lavagem com água e detergente. O excesso de graxa presente na parte interna do rolamento era removido com auxílio de uma escova,

água e detergente. O rolamento era mergulhado em um becker de 25 mL, contendo 10 mL de clorofórmio, com o objetivo de retirar a graxa residual existente no mesmo e, em seguida, seco com ar quente. Logo após, o mesmo era submetido à uma decapagem ácida, utilizando 20 mL da solução de Clarke, em um becker de 100 mL, por um período de 1 minuto, para que fosse removida a camada de óxido presente em sua superfície. Após a decapagem ácida, remove-se a camada de óxido residual com a ajuda de uma esponja áspera, água e detergente, mergulhando o rolamento em acetona e secando-o em seguida. Era colocada graxa branca em toda sua parte interna e, em seguida o mesmo era fechado com a vedação plástica.

### 3.8.1.6 Montagem da Célula Eletroquímica

Depois de feito todos os procedimentos de limpeza descritos anteriormente, a célula, finalmente, foi montada. Foi de extrema importância a garantia da total vedação do sistema, evitando a entrada de  $O_2$  do ambiente, mantendo a célula em condições ideais para as realizações dos ensaios (Figuras 3.4 a e 3.4 b).



**Figura 3.4** – (a) Sistema de vedação/travamento da tampa e (b) Detalhe do sistema de vedação (TÁVORA, 2007).

### **3.8.2 Etapas Realizadas Durante os Ensaios**

Inicialmente, 7,5 litros de solução salina foram adicionados à CEI, sob agitação rotacional constante de 750 rpm. Na seqüência, foram colocados na célula, os dois eletrodos do medidor de multiparâmetros, responsáveis pela medida das seguintes variáveis: temperatura, pH e oxigênio dissolvido no meio. Essas variáveis foram medidas em intervalos de 5 minutos, durante um período de aproximadamente 26 horas. Na etapa seguinte, borbulhou-se N<sub>2</sub> no sistema (com vazão de 1 L/min) até que a concentração de O<sub>2</sub> dissolvido no meio caísse para um valor próximo de 0 ppm. Após ter sido atingido o limite de detecção do medidor de multiparâmetro (detecção do O<sub>2</sub> dissolvido) o borbulhamento de N<sub>2</sub> foi substituído por CO<sub>2</sub>, que foi mantido no decorrer de todo o ensaio. Para reduzir o custo de CO<sub>2</sub>, a sua vazão foi reduzida para aproximadamente 0,3 ppm, onde a concentração de O<sub>2</sub> foi mantida durante os ensaios.

Após a desaeração do sistema, a sonda de LPR foi inserida no meio. As leituras foram realizadas através da Multilog, com programação Multitrend adaptado ao Laptop. O intervalo de leitura foi de 10 minutos, durante um período de 24 horas. Decorrida 1 hora de leitura realizada pela sonda de LPR, adicionou-se ao sistema o inibidor e, na seqüência, a sonda contendo os cupons da perda de massa (TÁVORA, 2007).

### **3.8.3 Etapas Realizadas Após os Ensaios**

Ao término das medidas, os cupons de perda de massa foram lavados com água corrente e pasta abrasiva para remover os materiais depositados nas suas superfícies. Em seguida, foi feita uma decapagem ácida na superfície de cada cupom utilizando a solução de Clarke durante o período de 1 minuto, onde foram removidos os resíduos de óxidos remanescentes. Feito isto, os corpos de provas foram novamente lavados com água corrente e pasta abrasiva, imersos em álcool etílico e acetona (respectivamente) e secos com ar quente.

Depois de atingir a temperatura ambiente, os cupons de perda de massa foram pesados em balança analítica com precisão de 0,0001 g e a taxa média de corrosão calculada.

Com auxílio de uma lupa estereoscópica e com software analisador de imagens, foi feita uma análise superficial nos cupons para identificar o tipo de corrosão (localizada ou generalizada) e sua intensidade (TÁVORA, 2007).



---

**CAPÍTULO 4**  
**RESULTADOS E DISCUSSÃO**

---

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas seções subseqüentes, são apresentados os resultados obtidos da síntese do tensoativo OCS e de sua microemulsão, assim como, a avaliação dos mesmos como inibidores de corrosão.

### 4.1 Características Físico-Químicas do Óleo de Coco

#### 4.1.1 Índice de Acidez

O índice de acidez foi determinado com objetivo de verificar a qualidade do óleo de coco através da quantidade de ácido oléico presente no mesmo. O ensaio foi feito em duplicata e as quantidades de reagentes são mostradas na tabela 4.1.

**Tabela 4.1** – Quantidades dos reagentes utilizadas na determinação do índice de acidez.

Reagentes	Ensaio 1	Ensaio 2	Média
Óleo de coco (g)	2,0221	2,0041	2,0131
NaOH (mL)	0,8	0,8	0,8

Substituindo os valores médios apresentados na Tabela 4.1 na Equação 2.44, pág. 58, os resultados obtidos são os seguintes:

$$IA = \frac{0,8 \text{ mL} \times 0,093 \text{ N} \times 40 \text{ Eqg}}{2,0131 \text{ g}} \quad (4.1)$$

Transformando algumas unidades, tem-se:

$$IA = \frac{0,0008 \text{ L} \times 0,093 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \times 40 \text{ g}}{2,0131 \text{ g}} \quad (4.2)$$

Fazendo os cálculos acima, tem-se:

$$IA = 0,00148 \text{ g de ác. oléico / g de óleo} \quad (4.3)$$

A partir daí, obtém-se:

$$IA = 0,148 \text{ g de } \acute{a}c. \text{ oléico} / 100 \text{ g de } \acute{o}leo \quad (4.4)$$

Baseado na Tabela 2.2, pág. 55, o índice de acidez encontrado está de acordo com o esperado, pois seu valor é inferior a 0,3 g de ácido oléico / 100 g de óleo.

#### 4.1.2 Índice de Iodo

A determinação do índice de iodo foi realizada com o objetivo de avaliar o grau de insaturação do óleo de coco. O procedimento para essa determinação foi feito em duplicata e as quantidades de reagentes estão apresentadas na Tabela 4.2. A quantidade de tiosulfato de sódio usado na titulação da prova em branco foi de 22,5 mL.

**Tabela 4.2** – Quantidades dos reagentes utilizadas na determinação do índice de iodo.

Reagentes	Ensaio 1	Ensaio 2	Média
Óleo de coco (g)	0,2518	0,2500	0,2509
Tiosulfato de sódio (mL) utilizado na titulação da amostra	20,2	20,3	20,25

Substituindo os valores médios da Tabela 4.2 na Equação 2.47, pág. 59, obtém-se os seguintes resultados:

$$II = \frac{(22,5 \text{ mL} - 20,25 \text{ mL}) \times 0,094 \text{ N} \times 127 \text{ Eqg}}{0,2509 \text{ g}} \quad (4.5)$$

Fazendo as transformações de algumas unidades, tem-se:

$$II = \frac{0,00225 \text{ L} \times 0,094 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \times 127 \text{ g}}{0,2509 \text{ g}} \quad (4.6)$$

Fazendo os cálculos acima, tem-se:

$$II = 0,107 \text{ g de } I_2 / \text{ g de óleo} \quad (4.7)$$

A partir daí, obtém-se:

$$II = 10,7 \text{ g de } I_2 / 100 \text{ g de óleo} \quad (4.8)$$

O resultado do índice de iodo calculado acima está de acordo com a faixa de valores esperados na Tabela 2.2, pág. 55.

### 4.1.3 Índice de Saponificação

A determinação do índice de saponificação do óleo de coco foi realizada com o intuito de estimar a quantidade de hidróxido de sódio (NaOH) necessária para convertê-lo em sabão. Esse procedimento foi realizado em duplicata e as quantidades dos reagentes utilizadas são mostradas na Tabela 4.3. Na prova em branco, a quantidade de ácido clorídrico (HCl) gasto na titulação foi de 22,3 mL.

**Tabela 4.3** – Quantidades dos reagentes utilizadas na determinação do índice de saponificação.

Reagentes	Ensaio 1	Ensaio 2	Média
Óleo de coco (g)	2,0015	2,0002	2,0008
HCl (mL)	4,7	4,7	4,7

Substituindo os valores médios da Tabela 4.3 na Equação 2.41, pág. 56, obtém-se os seguintes resultados:

$$IS_{KOH} = \frac{(22,3 \text{ mL} - 4,7 \text{ mL}) \times 0,507 \text{ N} \times 56,1 \text{ Eqg}}{2,0008 \text{ g}} \quad (4.9)$$

Transformando algumas unidades, tem-se:

$$IS_{KOH} = \frac{0,0176 \text{ L} \times 0,507 \text{ g} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \times 56,1 \text{ g}}{2,0008 \text{ g}} \quad (4.10)$$

Fazendo os cálculos, obtém-se:

$$IS_{KOH} = 0,2502 \text{ g de KOH / g de óleo} \quad (4.11)$$

ou, simplesmente:

$$IS_{KOH} = 250,2 \text{ mg de KOH / g de óleo} \quad (4.12)$$

O valor do índice de saponificação obtido encontra-se dentro da faixa esperada, de acordo com a Tabela 2.2, que é entre 248 e 265 mg KOH / g óleo.

Com o valor do índice de saponificação, fica fácil determinar a quantidade de hidróxido de sódio que irá saponificar o óleo de coco. Substituindo-o nas Equações 2.42, pág. 56, tem-se:

$$IS_{NaOH} = \frac{250,2 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1} \times 40 \text{ g} \times 100 \text{ g}}{56,1 \text{ g}} \cong 17840 \text{ mg} \quad (4.13)$$

Acrescenta-se 20 % de NaOH ao valor calculado para garantir a reação completa, ou seja:

$$m_{NaOH} = 17,84 \text{ g} + 20 \% = 18,04 \text{ g} \quad (4.14)$$

Assim, de acordo com o resultados expostos acima, 18,04 g de hidróxido de sódio (NaOH) são suficientes para saponificar 100 g do óleo de coco.

De acordo com todos os índices obtidos, o óleo de coco estudado encontra-se dentro das especificações características de um produto comercial.

## 4.2 Microemulsão

O sistema microemulsionado (ME) foi obtido através de um estudo na variação das proporções entre a fase C/T (cotensoativo/tensoativo) e a fase óleo (FO). O tensoativo, cotensoativo e fase óleo utilizados foram OCS, butanol e querosene, respectivamente.

Nos ensaios de microemulsão, as regiões observadas foram as de Winsor II ( $W_{II}$ ) e Winsor IV ( $W_{IV}$ ). Nas concentrações mais altas de C/T (cotensoativo/tensoativo), a região de Winsor IV esteve sempre em equilíbrio com uma fase sólida dispersa no meio, na qual chamou-se de  $W_{IV+s}$ . A distribuição dessas regiões e as massas correspondentes a cada proporção encontram-se na Tabela 4.4. Essa massa corresponde a todo o sistema (tubo de ensaio + barra magnética + tensoativo + cotensoativo + fase óleo + fase água), onde no mesmo é percebida a presença de cada região encontrada.

**Tabela 4.4** – Regiões de Winsor para diferentes proporções de C/T e FO.

Proporções		Massa do Sistema nas Regiões (g)		
%C/T	%FO	$W_{IV+s}$	$W_{IV}$	$W_{II}$
100	0	12,0255	12,0922	-
90	10	11,9935	12,0282	-
80	20	-	13,4557	-
70	30	-	13,0207	15,9640
60	40	11,8296	11,8674	13,2098
50	50	-	13,1089	13,7595
40	60	-	11,9060	12,1928
30	70	-	12,8801	13,0376
20	80	-	13,0098	13,0497
10	90	-	11,6598	11,6714

Com os valores apresentados na Tabela 4.4, obtém-se o diagrama pseudoternário para o sistema ME (Figura 4.1), cujo objetivo é encontrar as proporções entre a fase C/T, fase óleo e fase água ideais para a formação da microemulsão.

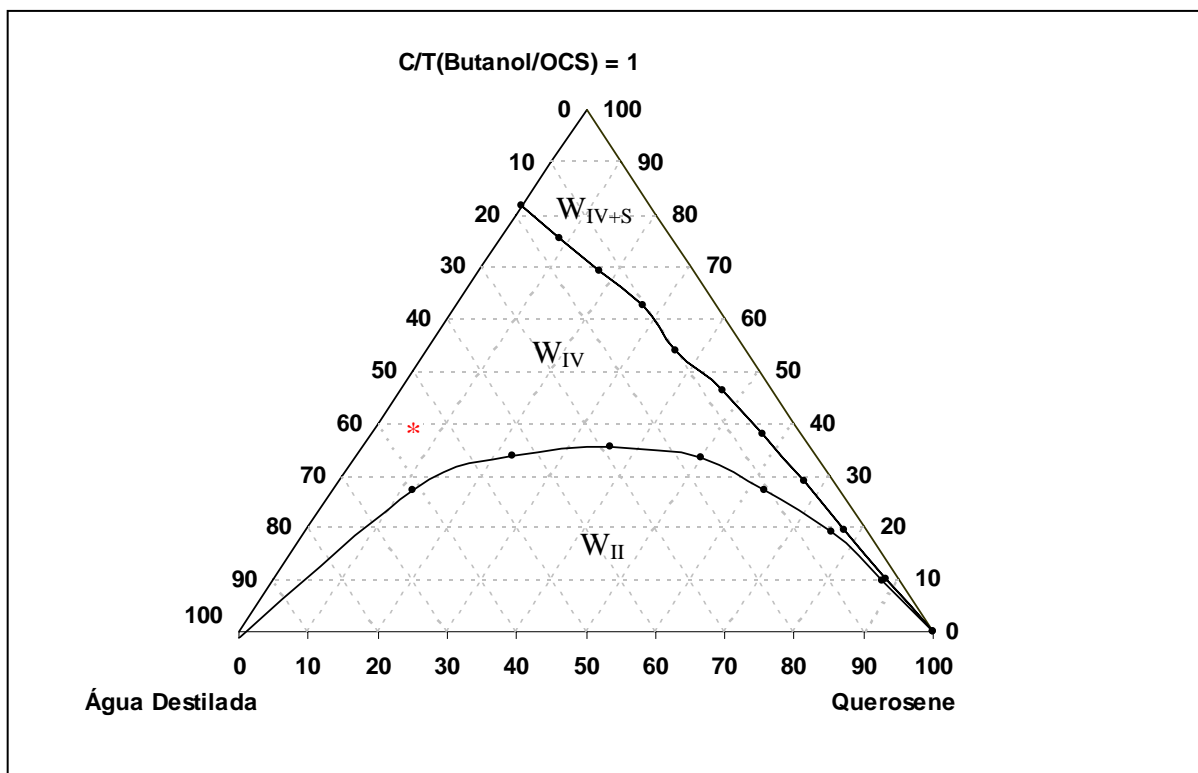


Figura 4.1 – Diagrama Pseudoternário do Sistema ME

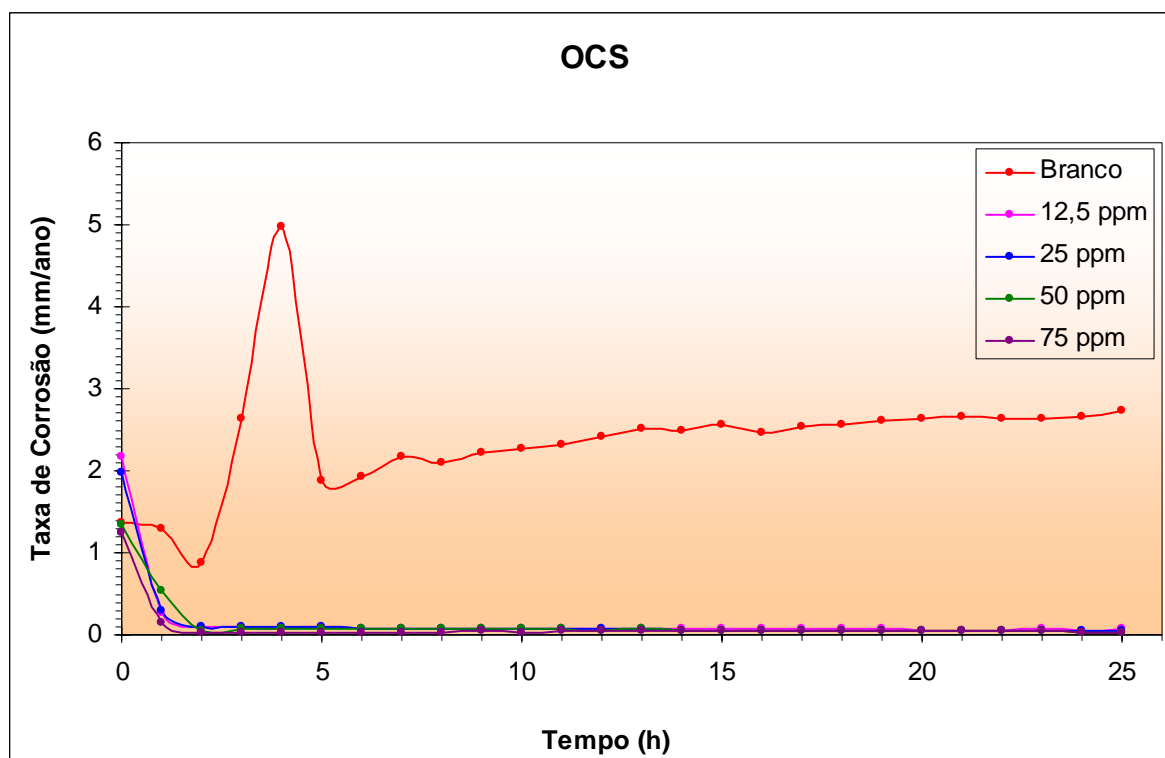
A região de Winsor IV ( $W_{IV}$ ), observado no diagrama pseudoternário do sistema ME (Figura 4.1), representa a área de formação da microemulsão. O ponto destacado pelo asterisco, representa as proporções de C/T (40 %), óleo (5 %) e água (55 %) escolhidas para a síntese da microemulsão. Essa escolha é feita objetivando minimizar o máximo possível a quantidade de C/T e óleo na sua síntese, utilizando, conseqüentemente, a máxima quantidade de água permitida. Por outro lado, é importante que não haja um avanço muito acentuado para a região de Winsor II ( $W_{II}$ ), pois pode haver a quebra da microemulsão.

#### 4.3 Formação da Camada Protetora de OCS e do Sistema Microemulsionado

As Figuras 4.2 e 4.3 mostram o comportamento do filme passivo de OCS e do sistema microemulsionado (OCS + butanol + querosene + água destilada) para todas as concentrações utilizadas nos experimentos, aos quais os inibidores foram adicionados 1 hora após o início do ensaio. Esses filmes apresentam uma ótima estabilidade no decorrer de todo o ensaio, impedindo o contato direto do eletrólito com a superfície do corpo de prova. Essa estabilidade se dá pelo fato destes inibidores terem uma excelente adsorção em superfícies metálicas.

Para todas as concentrações de OCS, a formação da película protetora é notada desde a injeção do inibidor (Figura 4.2). De acordo com a literatura um bom inibidor de corrosão leva de 40 a 60 minutos para atingir a sua adsorção máxima sobre a superfície do metal, tendo sido evidenciado que quanto mais rápida a sua adsorção, melhor o seu desempenho (FERREIRA et al., 2002). Comparado ao OCS, a formação do filme passivo do sistema microemulsionado (ME) é um pouco retardada para todas as concentrações, mas ocorre durante a primeira hora após a sua injeção (Figura 4.3).

Em relação ao experimento com 0 ppm de inibidor (branco), por volta das 4 horas de ensaio houve a formação de um pico representando uma elevação na taxa de corrosão para aproximadamente 5 mm/ano (Figuras 4.2 e 4.3). Provavelmente, esse aumento se deu devido a não adsorção da camada óxida, neste primeiro instante, na superfície metálica do corpo de prova, pelo fato do mesmo ser bastante polido. A partir da quinta hora de ensaio, nota-se esta adsorção.

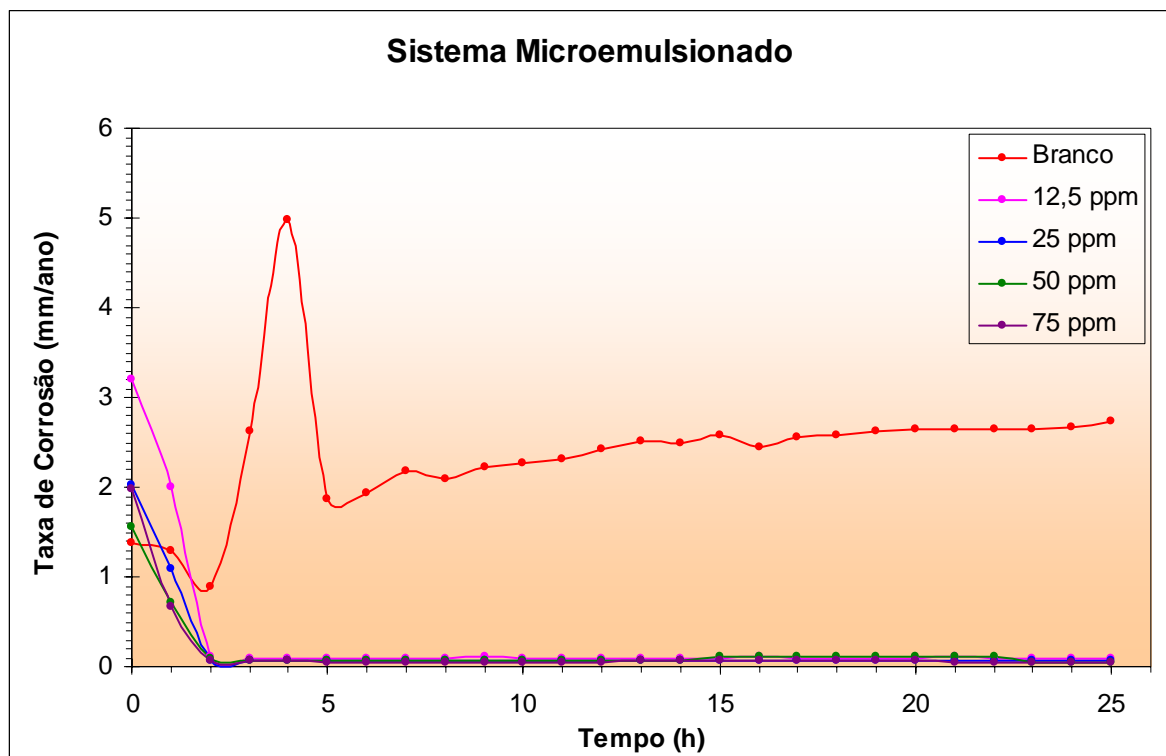


**Figura 4.2** – Visualização do filme passivo de OCS ao longo do tempo.

Apesar da CEI ter sido mantida sob agitação rotacional constante, durante todos os experimentos não foi visualizada a formação de espuma. Adicionalmente, para todas as concentrações de OCS e do sistema ME houve total solubilização no



meio utilizado. Estes fatores são de significativa relevância, já que a formação de espuma em função da agitação do meio e a perda de inibidores pela baixa solubilidade no meio corrosivo é um fator que pode torná-los ineficazes (GENTIL, 2007).



**Figura 4.3** – Visualização do filme passivo do Sistema ME ao longo do tempo.

No Apêndice A, podem ser verificados os gráficos da taxa de corrosão x tempo. Em todas as Figuras são mostrados os efeitos do inibidor sobre a superfície do corpo de prova. Mas, duas delas merecem uma atenção especial. A Figura A.7 mostra o momento em que o CO<sub>2</sub> deixou de ser injetado, onde foi necessário a realização de um novo ensaio, visto que os corpos de prova ficaram expostos à uma atmosfera diferente dos demais ensaios. A Figura A.9 mostra o exato momento em que houve uma falha no fornecimento de energia elétrica, porém, não houve a necessidade de realizar outro ensaio pelo fato da Multilog conseguir armazenar as leituras antes feitas e relacioná-las com as que foram feitas em seguida.

#### 4.4 Taxa de Corrosão do OCS e do Sistema ME por CPM

As Tabelas 4.5 e 4.6 mostram as perdas de massa e o tipo de corrosão sofrida pelo material durante os ensaios. Em todos os ensaios foram verificados nos corpos de prova apenas corrosão do tipo uniforme, revelando que não houve quebra no filme de inibidor durante os experimentos.

**Tabela 4.5** – Perda de massa e tipo de corrosão para o OCS.

<b>Ensaio</b>	<b>CP</b>	<b>PM (g)</b>	<b>Média da PM (g)</b>	<b>Tipo de Corrosão</b>
Branco	1	0,0520	0,0590	Uniforme
	2	0,0617		Uniforme
	3	0,0634		Uniforme
12,5 ppm	1	0,0045	0,0061	Uniforme
	2	0,0107		Uniforme
	3	0,0031		Uniforme
25 ppm	1	0,0055	0,0060	Uniforme
	2	0,0072		Uniforme
	3	0,0055		Uniforme
50 ppm	1	0,0038	0,0050	Uniforme
	2	0,0066		Uniforme
	3	0,0045		Uniforme
75 ppm	1	0,0033	0,0029	Uniforme
	2	0,0020		Uniforme
	3	0,0033		Uniforme

CP = Corpo de Prova; PM = Perda de Massa.

**Tabela 4.6** – Perda de massa e tipo de corrosão para o Sistema ME.

Ensaio	CP	PM (g)	Média da PM (g)	Tipo de Corrosão
Branco	1	0,0520	0,0590	Uniforme
	2	0,0617		Uniforme
	3	0,0634		Uniforme
12,5 ppm	1	0,0038	0,0054	Uniforme
	2	0,0048		Uniforme
	3	0,0077		Uniforme
25 ppm	1	0,0072	0,0065	Uniforme
	2	0,0056		Uniforme
	3	0,0068		Uniforme
50 ppm	1	0,0063	0,0067	Uniforme
	2	0,0067		Uniforme
	3	0,0072		Uniforme
75 ppm	1	0,0033	0,0041	Uniforme
	2	0,0026		Uniforme
	3	0,0065		Uniforme

CP = Corpo de Prova; PM = Perda de Massa.

Como observado no Capítulo 3, os ensaios foram realizados com corpos de prova, fabricados em aço carbono 1018 ( $d = 7,86 \text{ g/cm}^3$ ), com área superficial exposta de  $891,58 \text{ mm}^2$ , em um período de 24 horas.

Como as medidas da perda de massa do material foram feitas em triplicata, a taxa de corrosão foi calculada a partir das suas médias. Então, manipulando a Equação 2.39, pág. 44, e tomando como exemplo o cálculo da taxa de corrosão (mm/ano) para o branco, tem-se:

$$T = \frac{0,0590 \text{ g}}{891,58 \text{ mm}^2 \times 24 \text{ horas} \times 7,86 \text{ g/cm}^3} \quad (4.15)$$

Transformando algumas unidades, tem-se:

$$T = \frac{0,0590 \text{ g}}{891,58 \text{ mm}^2 \times 0,00274 \text{ ano} \times 0,00786 \text{ g/mm}^3} \quad (4.16)$$

Fazendo os cálculos, obtém-se:

$$T = 3,075 \text{ mm / ano} \quad (4.17)$$

Com isso, os valores da taxa de corrosão para os meios inibidos podem ser calculados da mesma forma que o anterior (branco), substituindo apenas os valores da perda de massa correspondente a cada um. Essas taxas de corrosão estão expostas nas Tabelas 4.7 e 4.8.

#### 4.5 Eficiência do OCS e do Sistema ME como Inibidores de Corrosão

As taxas de corrosão foram determinadas tanto pela técnica de LPR quanto por perda de massa. A eficiência do OCS e do sistema ME foi calculada a partir dos resultados obtidos utilizando essas técnicas e encontram-se representadas nas Tabelas 4.7 e 4.8.

As concentrações de OCS e do sistema ME utilizadas nos experimentos foram 12,5, 25, 50 e 75 ppm. De acordo com os resultados obtidos (Tabelas 4.7 e 4.8) o aumento da concentração do inibidor não acarreta uma melhoria apreciável na sua eficiência (técnica LPR). No entanto, por perda de massa, observou-se aumento da eficiência apenas na concentração 75 ppm. Portanto, não foi necessário a realização dos ensaios utilizando concentrações superiores à 75 ppm, com redução significativa de gastos do inibidor.

**Tabela 4.7 – Taxa de corrosão e Eficiência do OCS.**

Concentração de OCS (ppm)	Taxa de Corrosão (mm/ano)		Eficiência (%)	
	LPR	CPM	LPR	CPM
0	2,481	3,075	0	0
12,5	0,080	0,318	96,78	89,67
25	0,064	0,316	97,42	89,72
50	0,057	0,259	97,70	91,59
75	0,039	0,149	98,43	95,14

Observando a Tabela 4.7, verifica-se um aumento na eficiência com o aumento da concentração do inibidor OCS através das duas técnicas (LPR e CPM). O mesmo não pode ser dito para o sistema ME, pois há uma discrepância nos valores de eficiência para as concentrações de 25 e 50 ppm (Tabela 4.8).

**Tabela 4.8 – Taxa de corrosão e Eficiência do Sistema ME.**

Concentração do Sistema ME (ppm)	Concentração de OCS no sistema ME (ppm)	Taxa de Corrosão (mm/ano)		Eficiência (%)	
		LPR	CPM	LPR	COM
<b>0</b>	<b>0</b>	2,481	3,075	0	0
<b>12,5</b>	<b>2,5</b>	0,170	0,283	93,15	90,80
<b>25</b>	<b>5</b>	0,111	0,340	95,53	88,93
<b>50</b>	<b>10</b>	0,104	0,351	95,81	88,59
<b>75</b>	<b>15</b>	0,080	0,215	96,78	93,00

Conseqüentemente, o desempenho do OCS será melhor com o aumento de sua concentração (Figura 4.4), onde obteve-se, para 75 ppm, eficiências de 98,43 % e 95,14 % pelas técnicas LPR e CPM, respectivamente. Já para o sistema ME (20% de OCS), apesar da discrepância (Figura 4.5), seu desempenho é bastante satisfatório, principalmente à 75 ppm, onde obteve-se eficiências de 96,78% e 93% pelas técnica LPR e CPM, respectivamente.

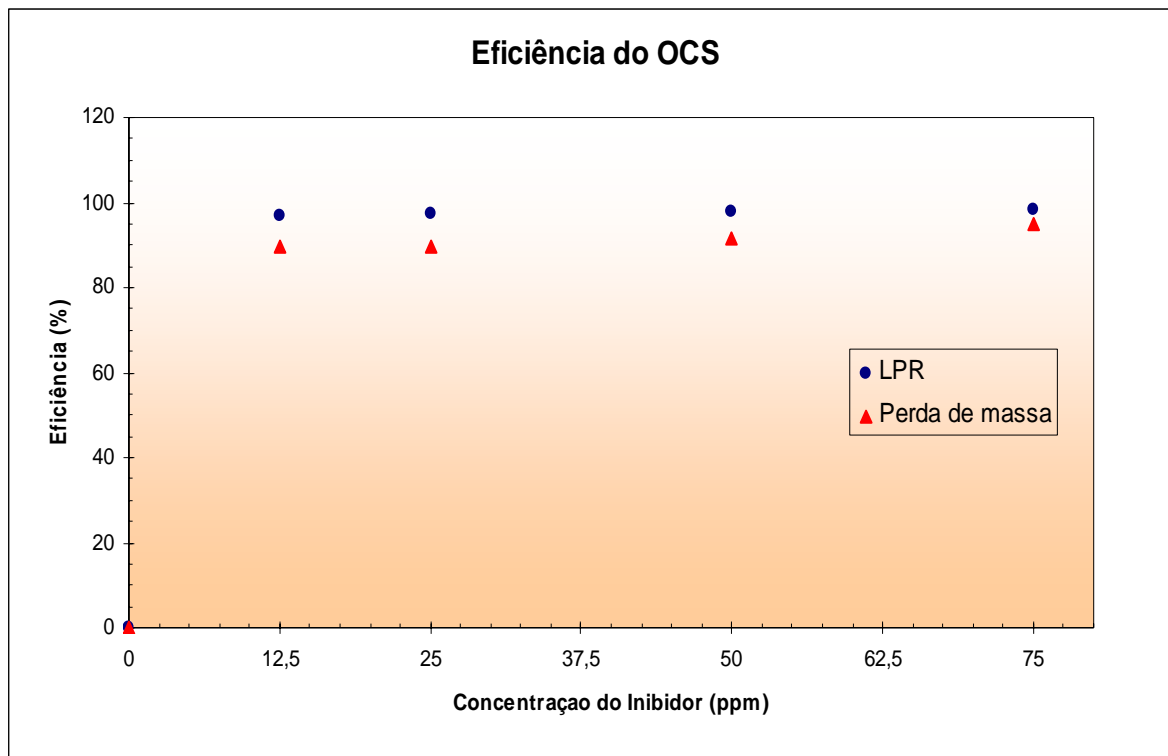


Figura 4.4 – Eficiência do OCS.

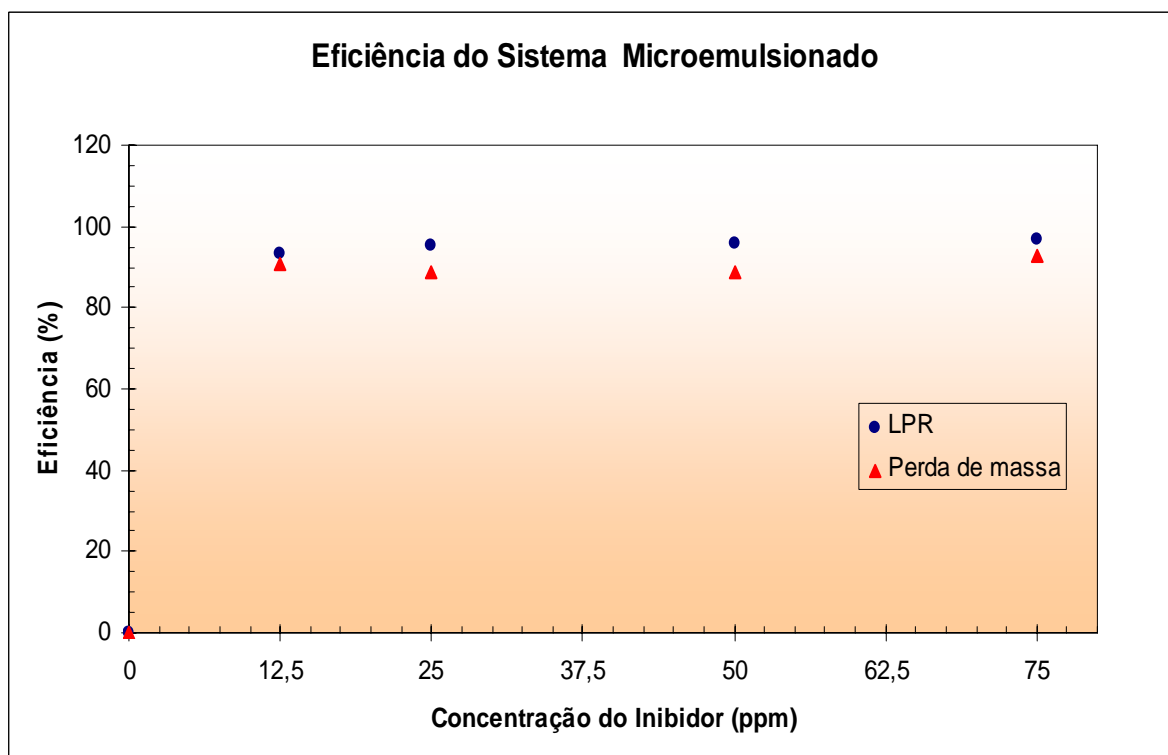


Figura 4.5 – Eficiência do Sistema ME.

#### 4.6 Avaliação da Taxa de Corrosão do OCS e do Sistema ME por LPR e CPM

A Figura 4.6 mostra a taxa de corrosão em diferentes concentrações de OCS e do sistema ME pela técnica de Resistência de Polarização Linear (LPR). Foi observado que para todas as concentrações, o OCS apresentou taxas de corrosão inferiores ao do sistema ME. Exceto na concentração de 12,5 ppm, pela técnica de Cupons de Perda de Massa (CPM), as taxas de corrosão do OCS foram inferiores às do sistema ME (Figura 4.7).

As Figuras 4.8 e 4.9 mostram uma comparação entre as técnicas de LPR e CPM para o OCS e o sistema ME, respectivamente. Fica evidenciado que os valores das taxas de corrosão, para todas as concentrações, são mais acentuados quando determinadas por CPM. Mas, este fato não interfere na avaliação dos inibidores, uma vez que uma técnica complementa a outra e não há diferenças significativas nos valores obtidos pelas duas técnicas.

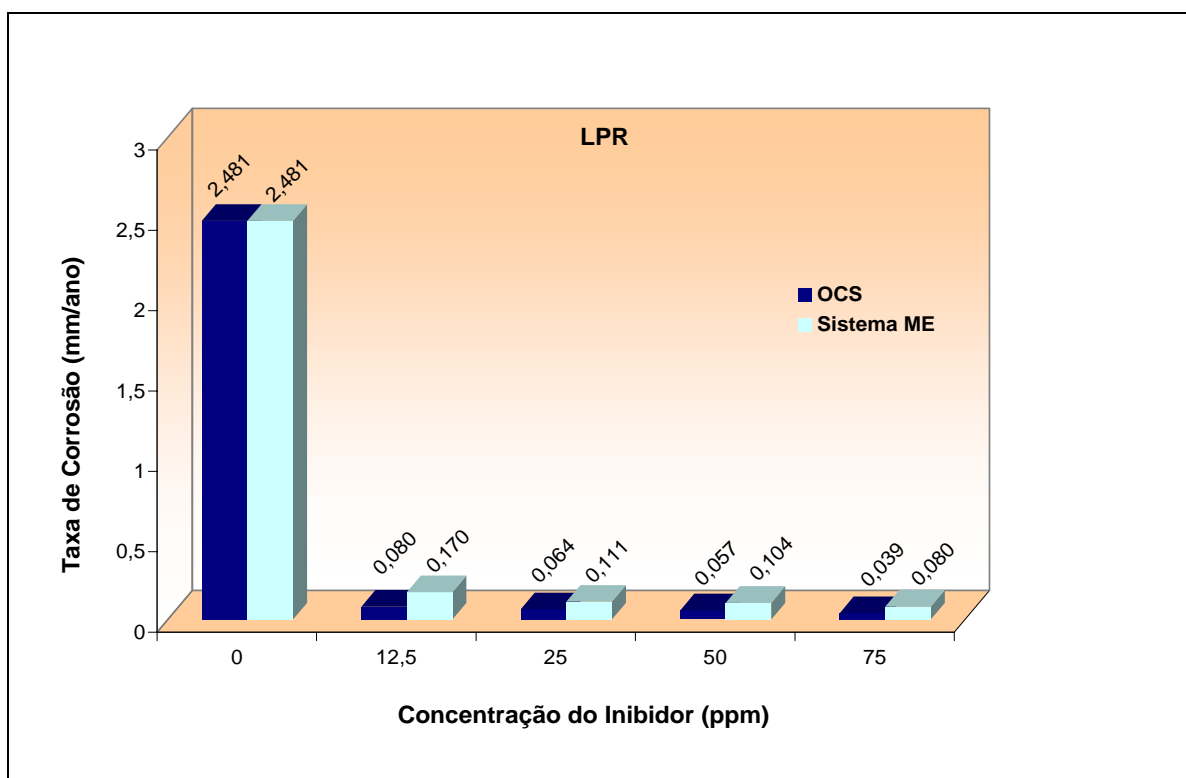


Figura 4.6 – Taxa de corrosão do OCS e do Sistema ME pela técnica LPR.

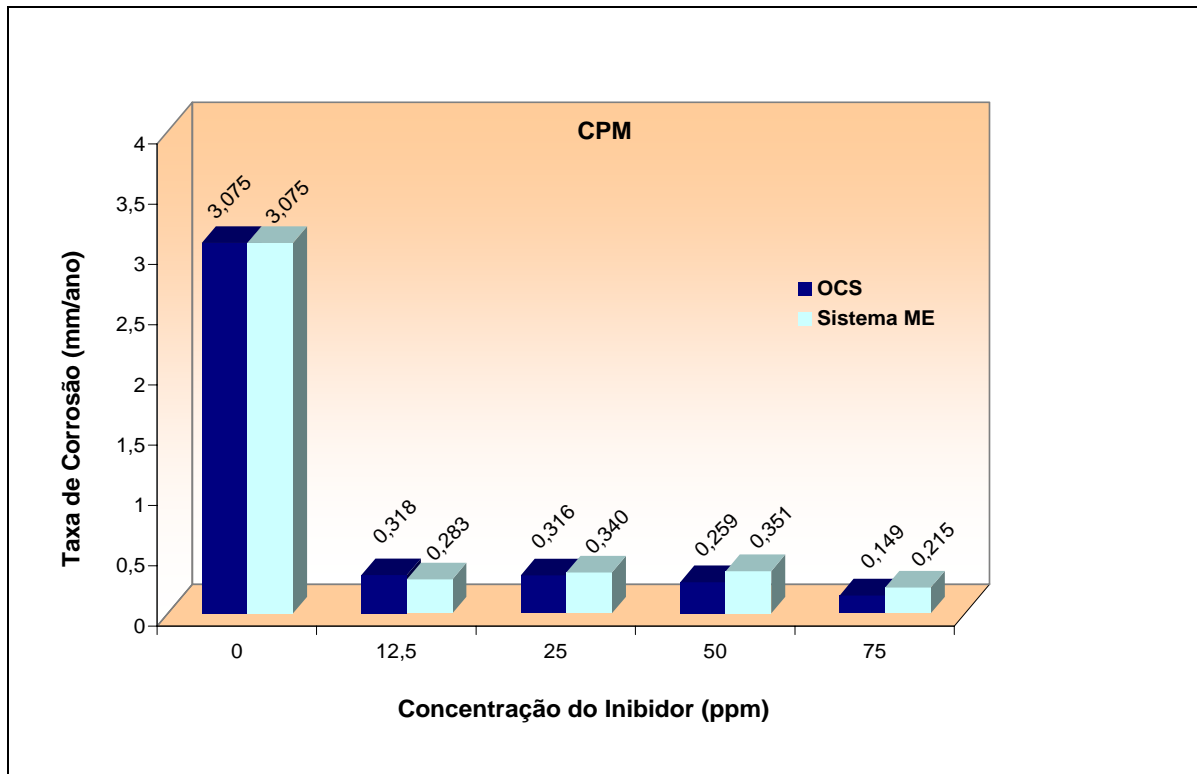


Figura 4.7 – Taxa de corrosão do OCS e do Sistema ME pela técnica CPM.

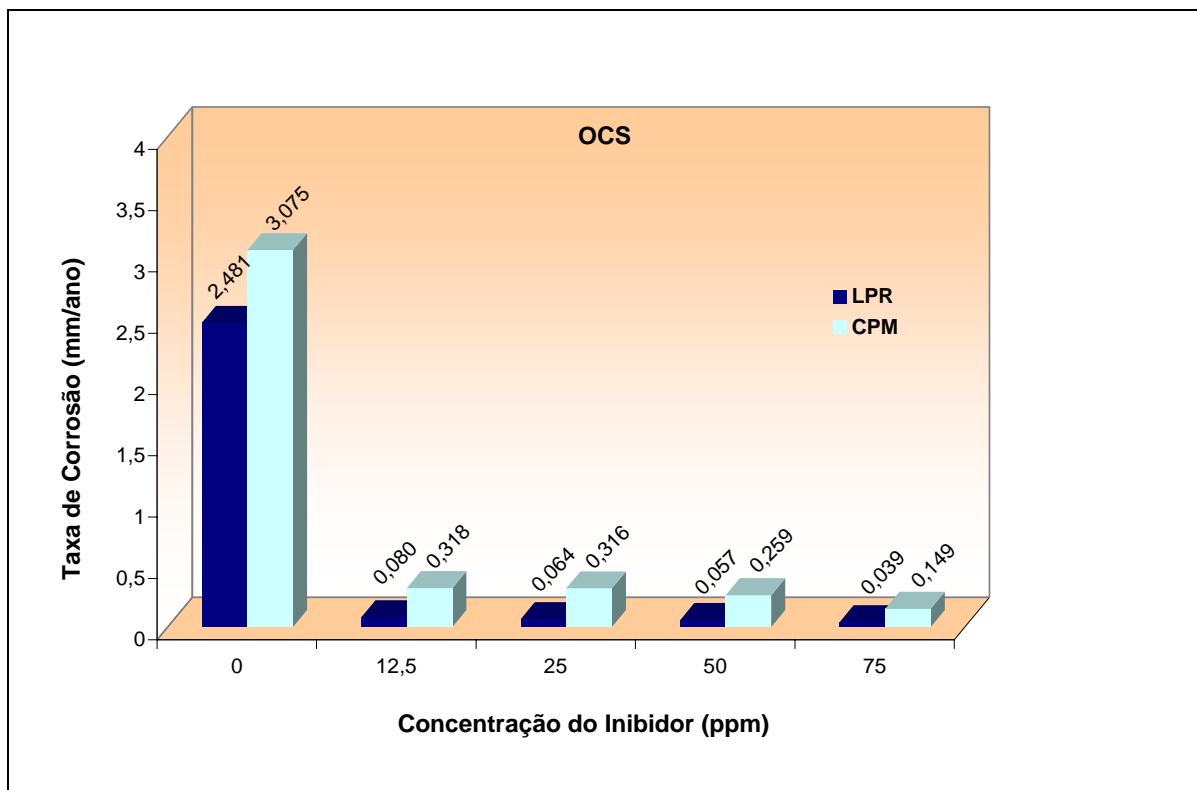


Figura 4.8 – Taxa de corrosão do OCS por LPR e CPM.



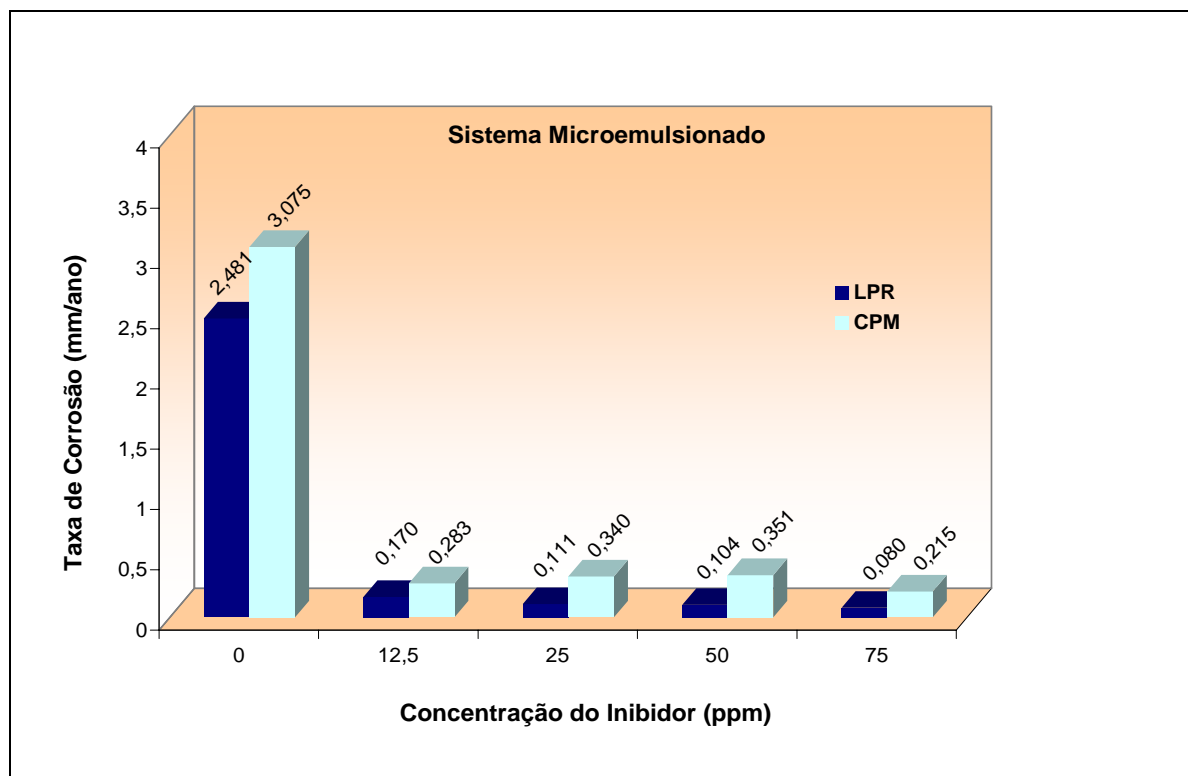


Figura 4.9 – Taxa de corrosão do Sistema ME por LPR e CPM.

## 4.7 Parâmetros dos Ensaio Realizados na CEI

### 4.7.1 Temperatura do Sistema

A Figura 4.10 mostra o comportamento da temperatura do branco em função do tempo de ensaio. Observa-se que há uma variação da mesma no decorrer do experimento pelo fato de não haver termostatização da CEI. De acordo com a literatura, mudanças de temperatura podem afetar a solubilidade dos produtos de corrosão (GENTIL, 2007). No caso dos meios inibidos, como podemos observar no Apêndice A, os filmes passivos não sofreram variações no decorrer de todos os ensaios, mostrando que não houve influência da temperatura.

Os gráficos de temperatura em função do tempo dos experimentos inibidos com OCS e com o sistema ME podem ser observados no Apêndice B, onde nos mesmos são comprovados que houve uma variação na temperatura de  $\pm 2,5$  °C durante os ensaios.

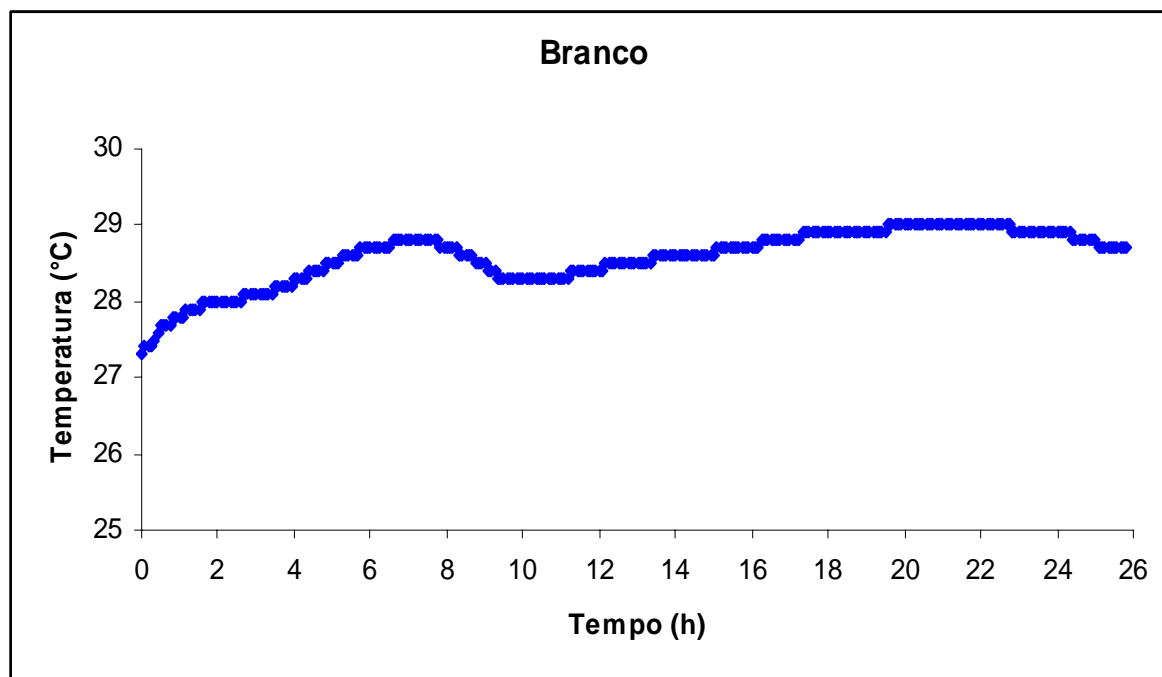


Figura 4.10 – Temperatura x Tempo do Branco.

#### 4.7.2 pH do Sistema

A Figura 4.11 mostra o comportamento do pH do branco em função do tempo de ensaio. Observa-se que há um decréscimo do pH para um valor próximo de 4, onde este mesmo comportamento é verificado tanto no experimento sem uso de inibidor (branco) quanto nos experimentos com uso de inibidor (ver Apêndice B). Este pH ácido é resultado da reação do  $\text{CO}_2$  com água, onde o produto formado é o ácido carbônico ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ). Gentil (2007) mostra que a corrosão, no ferro e suas ligas, aumenta em pH menor do que 4, diminuindo com a elevação do mesmo (Figura 2.4).

Apesar do pH ácido ser considerado um agravante no processo corrosivo, o OCS e o sistema ME mostraram-se eficazes na proteção do aço carbono 1018, na presença desse meio.

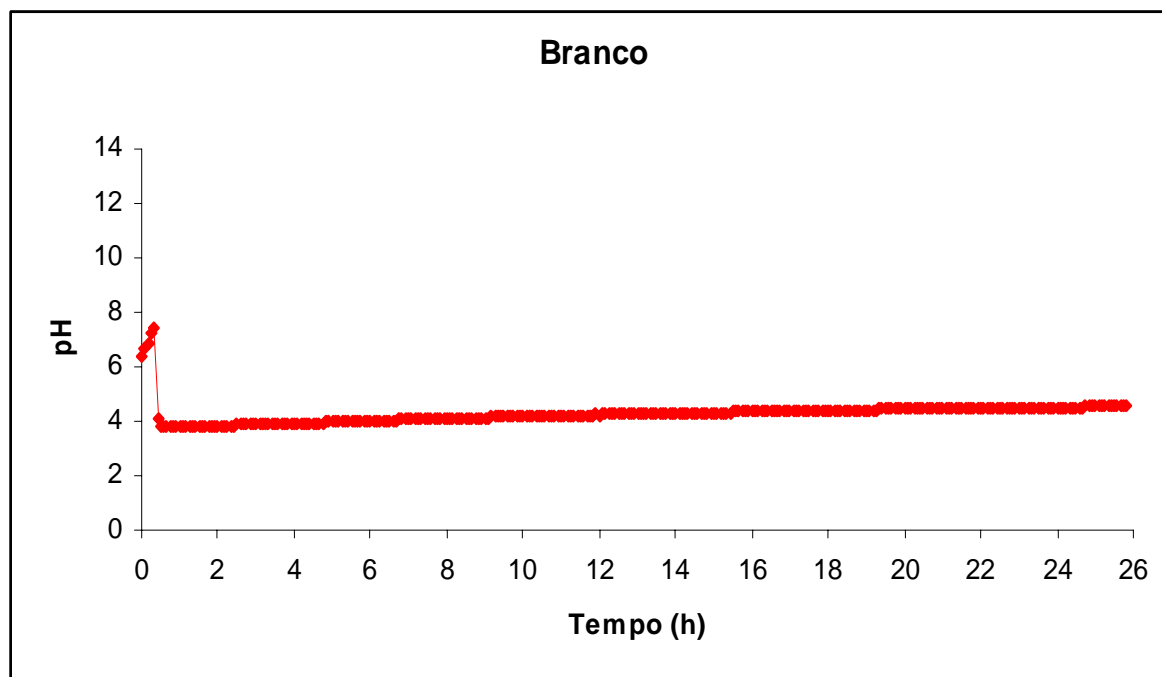


Figura 4.11 – pH x Tempo do Branco.

#### 4.7.3 Concentração de Oxigênio Dissolvido

A Figura 4.12 mostra o comportamento do oxigênio dissolvido no meio em função do tempo de ensaio, para o experimento sem o uso de inibidor (branco). Observa-se que a concentração de oxigênio dissolvido no meio foi praticamente anulada devido à injeção de  $\text{CO}_2$ . Esse mesmo comportamento é verificado para os ensaios realizados com uso do inibidor (Apêndice B). Gentil (2007) mostra que a velocidade de corrosão para o ferro ou o aço, na temperatura ambiente, em ausência de oxigênio é desprezível (Figura 2.2).

Na Figura A.7 é mostrado o efeito da presença de oxigênio no meio, onde observa-se uma desestabilidade do filme passivo do sistema ME. Portanto, este inibidor mostrou-se eficiente para meios isentos de oxigênio.

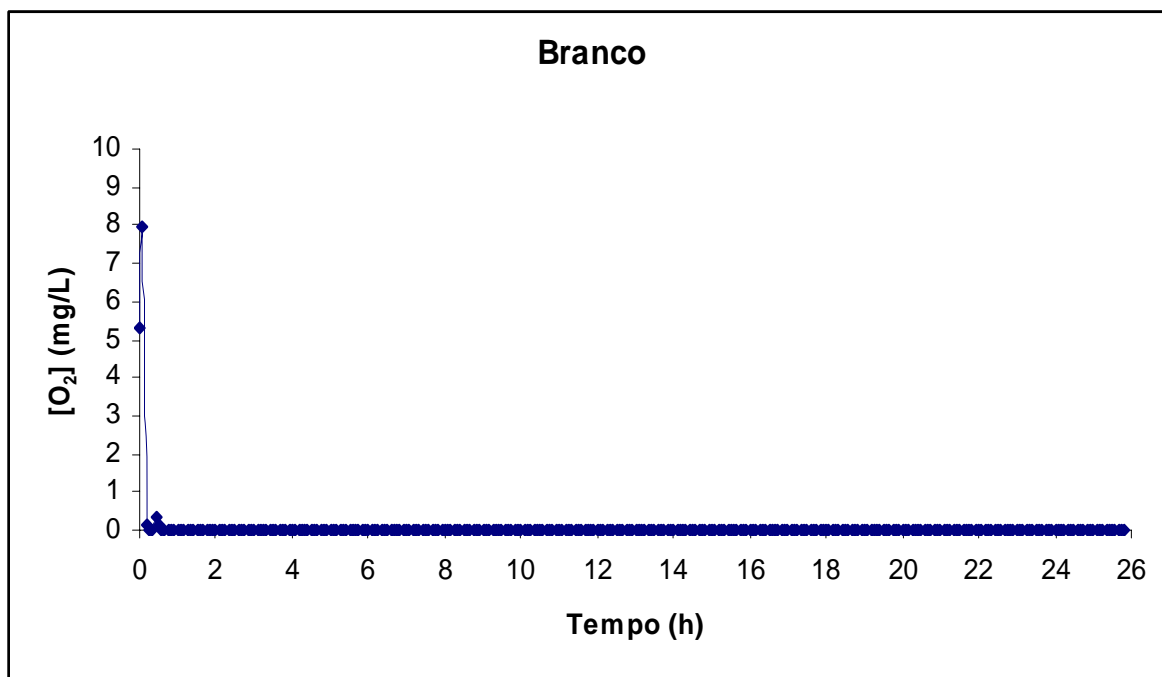


Figura 4.12 –  $[O_2]$  x Tempo do Branco.

---

**CAPÍTULO 5**  
**CONCLUSÕES**

---

## 5 CONCLUSÕES

- De acordo com as análises físico-químicas obtidas, o óleo de coco utilizado na síntese do OCS encontra-se dentro dos padrões de qualidade exigidos pela ANVISA;
- Baseado no índice de saponificação, a quantidade de hidróxido de sódio (NaOH) necessária para saponificar 100 g de óleo de coco foi de 17,84 g;
- Para todas as concentrações de OCS e do sistema ME houve a formação de um filme passivo estável, na superfície do corpo de prova, impedindo o contato direto do eletrólito com o metal;
- Os dois inibidores formaram o filme na superfície do metal em um tempo inferior a 60 minutos, sendo que a formação da película de OCS foi praticamente instantânea;
- Em todos os experimentos do OCS e do sistema ME foram observadas apenas corrosão uniforme, comprovando-se a excelente adsorção de ambos inibidores;
- O OCS mostrou-se bastante eficaz na proteção do aço carbono 1018, onde, na concentração de 75 ppm, atingiu uma eficiência de 98,43% por LPR e 95,14% por CPM;
- Possuindo apenas 20% de OCS, o sistema ME mostrou-se, também, bastante eficiente na proteção do aço carbono 1018, atingindo, na concentração de 75 ppm, uma eficiência de 96,78% por LPR e 93% por CPM;
- Mesmo sobre agitação rotacional constante, o OCS e o sistema ME não formaram espumas e permaneceram totalmente solubilizados durante todos os ensaios;
- A célula eletroquímica instrumentada (CEI) mostrou ser um equipamento bastante versátil na avaliação de inibidores de corrosão, na qual foi possível estabelecer relações entre diversos parâmetros em um só experimento;
- Apesar da diferença entre os valores obtidos, as técnicas LPR e CPM se completam, sendo a primeira capaz de determinar taxas de corrosão instantânea do metal e avaliar o comportamento do filme passivo de inibidor, e a segunda capaz de determinar a perda de massa real e o tipo de corrosão sofrida pelo material.

---

## REFERÊNCIAS

---

---

**REFERÊNCIAS**

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. **Resolução nº 482, de 23 de setembro de 1999 (Republicada dia 20/06/2000)**. Considerando a necessidade de fixar a identidade e as características mínimas de qualidade a que devam obedecer os óleos e gorduras vegetais. Disponível em: <www.anvisa.gov.br>. Acesso em: 12 fev. 2008.

AL-RAWASHDEH, N. A. F.; MAAHYTA, A. K.; Cationic surfactant as corrosion inhibitor for aluminum in acidic and basic solutions. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 52, n. 3, p. 160 – 166, 2005.

ALSABAGH, A. M.; MIGAHEH, M. A.; AWAD, H. S.; Reactivity of polyester aliphatic amine surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in formation water (deep well water). **Corrosion Science**, v. 48, p. 813 – 828, 2006.

ANDRADE, C. A.; PAIVA, E. M. O.; BRITO, R. F.; Avaliação das propriedades protetoras de óleos na corrosão interna de oleodutos. In: COTEQ, 5., 2001, São Paulo. **Anais...**, São Paulo, 2001.

ARAÚJO, J. B. et al.; Índice de acidez do óleo de quatro cultivares de mamona extraído por mini-prensa laboratorial. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE MAMONA, 2., 2006, Aracaju. **Anais...**, Aracaju, 2006.

BRAGATO, M. et al.; Vegetable oils-based microemulsions: Formation, properties, and application for “ex-situ” soil decontamination. **Colloid Polym Sci**, v. 280, p. 973 – 983, 2002.

CARDOSO FILHO, J. C.; ORAZEM, M. E.; Investigação eletroquímica da corrosão em oleoduto na presença de gás carbônico. In: COTEQ, 5., 2001, São Paulo. **Anais...**, São Paulo, 2001.

CARNEVAL, R. O. et al.; Método rápido para detecção de processo corrosivo por ultra-som (Medium range ultrasonics). In: COTEQ, 6., 2002, Salvador. **Anais...**, Salvador, 2002.

CHOKSHI, K.; SUN, W.; NESIC, S.; Iron Carbonate Scale Growth and the Effect of Inhibition in CO<sub>2</sub> Corrosion of Mild Steel. **Corrosion 2005 – NACE**, paper nº 05285, 2005.



COSTA, A. K. S.; MATTOS, O. R.; PAIVA, G. J. M.; Avaliação do comportamento do filme de inibidores na presença de um defeito. In: COTEQ, 5., 2001, São Paulo. **Anais...**, São Paulo, 2001.

DEYAB, M. A.; Effect of cationic surfactant and inorganic anions on the electrochemical behavior of carbon steel in formation water. **Corrosion Science**, v. 49, p. 2315 – 2328, 2007.

DÍAZ, Y.; VILLALBA, R.; PEÑALVER, J. R.; SSCC Failure in Well Ful-19L Furrial Field North West Venezuela. **Corrosion 2005 – NACE**, paper nº 05112, 2005.

DONESCU, D. et al.; Ternary microemulsions of vinylic and acrylic monomers. **European Polymer Journal**, v. 38, p. 1691 – 1701, 2002.

DUGATTO, F. L.; **Corrosão de armaduras em concreto: Estudo de Caso**. Monografia (Engenharia Civil) – União Dinâmica de Faculdades Cataratas, Foz do Iguaçu, 2006.

FERREIRA, P. A., FERREIRA, C. V. M.; Seleção de inibidores de corrosão para oleodutos de produção: premissas e critérios. In: CONBRASCORR, 20., 2000, Fortaleza. **Anais...**, Fortaleza, 2000.

FERREIRA, P. A. et al.; Pré-seleção de inibidores para dutos de produção com aplicação de técnicas eletroquímica e gravimétrica. In: COTEQ, 6., 2002, Salvador. **Anais...**, Salvador, 2002.

FOFANO, S.; PONTE, H. A.; Considerações sobre a determinação de taxas de corrosão através de técnicas eletroquímicas. In: COTEQ, 5., 2001, São Paulo. **Anais...**, São Paulo, 2001.

FORMARIZ, T. P. et al.; Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 41, n. 3, 2005.

FRANÇA, F. P.; GRAVO Jr., W. B.; Efeito da concentração de oxigênio dissolvido na formação de biofilmes em água doce. In: COTEQ, 5., 2001, São Paulo. **Anais...**, São Paulo, 2001.

GAUBEUR, I.; GUEKEZIAN, M.; BONETTO, N. C. F.; **Apostila de Química Analítica Quantitativa**. Universidade Presbiteriana Mackenzie; São Paulo, 2004.

GENTIL, V.; **Corrosão**. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

GUIMARÃES, G. N.; POLACOW, M. L. O.; Desenvolvimento de Sistemas Microemulsionados: Estudo Histopatológico de seu Efeito na Pele. In: CONGRESSO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 14., 2006, Piracicaba. **Anais...**, Piracicaba, 2006.

GUY, A. G.; **Ciência dos Materiais**. Tradução de José Roberto G. da Silva. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos; São Paulo: Ed. da Universidade de São Paulo, 1980.

HENRY, K. et al.; The Design and Synthesis of Improved Corrosion Inhibitors. **Corrosion 2005 – NACE**, paper nº 05282, 2005.

JOIA, C. J. B. M. et al.; Corrosão pelo CO<sub>2</sub> em meios aquosos de aço carbono, aço baixa liga com 1% de Cr, aço inoxidável 13% Cr e aço inoxidável 13% Cr-5% Ni-2% Mo. In: COTEQ, 6., 2002, Salvador. **Anais...**, Salvador, 2002.

KETRICK, B. T.; Natural Odor Control Using Activated Humates and Microbiological Augmentation. **Corrosion 2005 – NACE**, paper nº 05066, 2005.

LEHR, I. L.; SAIDMAN, S. B.; Corrosion protection of iron by polypyrrole coatings electrosynthesised from a surfactant solution. **Corrosion Science**, v. 49, p. 2210 – 2225, 2007.

LI, X.; MU, G.; Tween-40 as corrosion inhibitor for cold rolled steel in sulphuric acid: Weight loss study, electrochemical characterization, and AFM. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 1254 – 1265, 2005.

LIMA, L. M. O. et al.; Desenvolvimento de um Flotador para Tratamento de Efluentes Oleosos a Partir de Sistemas Microemulsionados. CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS, 2., 2003, Rio de Janeiro. **Anais...**, Rio de Janeiro, 2003.

LIMA, A. S.; SIMÕES, A. V.; Estudo das causas fundamentais da corrosão interna em duto de transporte de petróleo. In: COTEQ, 8., 2005, Salvador. **Anais...**, Salvador, 2005.

LINTER, B. R., BURSTEIN, G. T.; Reactions of pipeline steels in carbon dioxide solutions. **Corrosion Science**, v. 41, p. 117 – 139, 1999.

MAGALHÃES, A. A.; PIMENTA, G. S.; **Curso de Técnicas de Monitoramento e Controle de Processos Corrosivos**. Rio de Janeiro, 2003.

MIGAHEED, M. A. et al.; Effectiveness of some non ionic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oil fields. **Electrochimica Acta**, v. 50, p. 4683 – 4689, 2005.

MORAES, F. D.; SHADLEY, J. R.; Caracterização da camada de produto da corrosão por CO<sub>2</sub> depositada em tubulações relacionando-a com as condições de fluxo geradoras. In: COTEQ, 5., 2001, São Paulo. **Anais...**, São Paulo, 2001.

MOREIRA, R. M. et al.; Estudo do comportamento dos aços inoxidáveis 13% Cr e 13% Cr, 5% Ni, 2% Mo para a utilização em colunas de produção de campos de petróleo. In: COTEQ, 5., 2001, São Paulo. **Anais...**, São Paulo, 2001.

MORETTO, E.; FETT, R.; **Óleos e Gorduras Vegetais (Processamento e Análises)**. Editora da UFSC: Florianópolis, 1989.

MOULIK, S. P.; PAUL, B. K.; Structure, dynamics and transport properties of microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 78, n. 2, p. 99-195, 1998.

MUÑOZ, A. et al.; Mechanism of FeCO<sub>3</sub> Formation on API X70 Pipelines Steel in Brine Solutions Containing CO<sub>2</sub>. **Corrosion 2005 – NACE**, paper nº 05297, 2005.

NANDI, I.; BARI, M.; JOSHI, H.; Study of Isopropyl Myristate Microemulsion Systems Containing Cyclo-dextrins to Improve the Solubility of 2 Model Hydrophobic Drugs. **AAPS PharmSciTech**, Article 10; 2003.

NESIC, S.; CAI, J.; LEE, K. L. J.; A Multiphase Flow and Internal Corrosion Prediction Model for Mild Steel Pipelines. **Corrosion 2005 – NACE**, paper nº 05556, 2005.

NUNES, L. P.; LOBO, A. C. O.; **Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva**. 2ª edição; Editora Interciência; Rio de Janeiro, 1998.

OSMAN, M. M.; SHALABY, M. N.; The inhibition properties of some nonionic surfactants on steel in chloride acid solution. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 44, n. 5, p. 318 – 322, 1997.

PAUL, B. K.; MOULIK, S. P.; Uses and applications of microemulsions. **Current Science**, v. 80, n. 8, 2001.

PEYRELASSE, J. et al.; Electrical properties of quaternary Winsor IV phases (the so-called microemulsions), as correlated to phase diagram features. Influence of the chemical structure of the alcohol cosurfactant. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v. 15, p. 7099 – 7118, 1982.

RINALDI, R. et al.; Síntese de Biodiesel: Uma Proposta Contextualizada de Experimento para Laboratório de Química Geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1374 – 1380, 2007.

ROSSI, C. G. F. T. et al.; Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista Universitária Rural**, Série Ciências Exatas e da Terra, Seropédica, RJ: EDUR, v. 25, n. 1 – 2, p. 59 – 71, 2006.

ROSSI, C. G. F. T. et al.; 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, p. 1128 – 1132, 2007.

SHREVE, R. N.; BRINK Jr., J. A.; **Indústrias de Processos Químicos**. 4ª edição; Rio de Janeiro: Editora Guanabara Dois S.A., 1980.

TAMILSELVE, S.; RAJESWARI, S.; The effect of triazoles and surfactants on the corrosion inhibition of carbon steel in acid solution. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 50, n. 3, p. 223 – 231, 2003.

TÁVORA, M. P.; **Avaliação do efeito de particulados sólidos na eficiência de um inibidor de corrosão recomendado para meios salinos com CO<sub>2</sub>**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte; Natal, 2007.

TIZPAR, A.; GHASEMI, Z.; The corrosion inhibition and gas evolution studies of some surfactants and citric acid on lead alloy in 12.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 8630 – 8634, 2006.

TORRES, E. S.; FRANÇA, F. P.; SÉRVULO, E. F. C.; Influência de oxigênio dissolvido em água do mar na cinética de formação de biofilmes sobre cupons de aço carbono AISI – 1020. In: COTEQ, 5., 2001, São Paulo. **Anais...**, São Paulo, 2001.

TURATTI, J. M.; GOMES, R. A. R.; ATHIÉ, I.; **Lipídeos – Aspectos Funcionais e Novas Tendências**. Instituto de Tecnologia de Alimentos; Campinas, 2002.

VICENZI, R.; **Apostila de Bromatologia**. Curso de Nutrição; Departamento de Ciências da Saúde; Universidade Regional do Noroeste do Estado do Rio Grande do Sul, 2004.

VIEIRA, M. M. et al.; Efeito do pH na corrosão e permeação de hidrogênio em aço carbono em presença de água ácida desaerada. In: COTEQ, 6., 2002, Salvador. **Anais...**, Salvador, 2002.

VILLALBA, R.; DÍAZ, Y.; PEÑALVER, J. R.; Bad Practices in Drilling Operation Promoting Corrosion Failures Under High Stress. **Corrosion 2005 – NACE**, paper nº 05116; 2005.

WANG, W.; FREE, M. L.; Prediction and measurement of mild steel corrosion inhibition by alkyl pyridinium chloride and alkyl trimethyl ammonium bromide surfactants in acidic chloride media. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 50, n. 3, p. 186 – 192, 2003.

WOLYNEC, S.; **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.

---

## APÊNDICE A

---



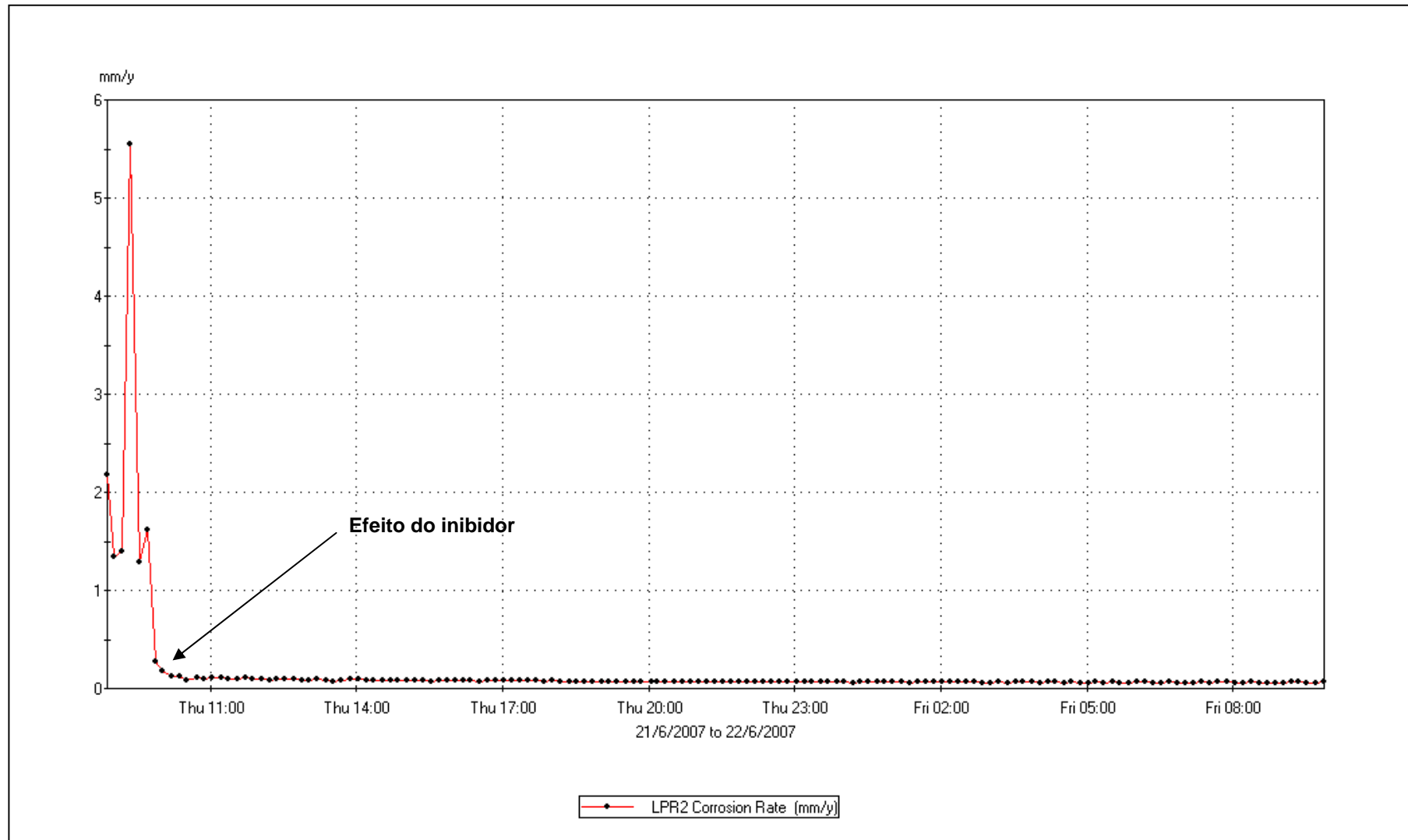


Figura A.2 – Comportamento do filme passivo ao longo do tempo para o OCS à 12,5 ppm.



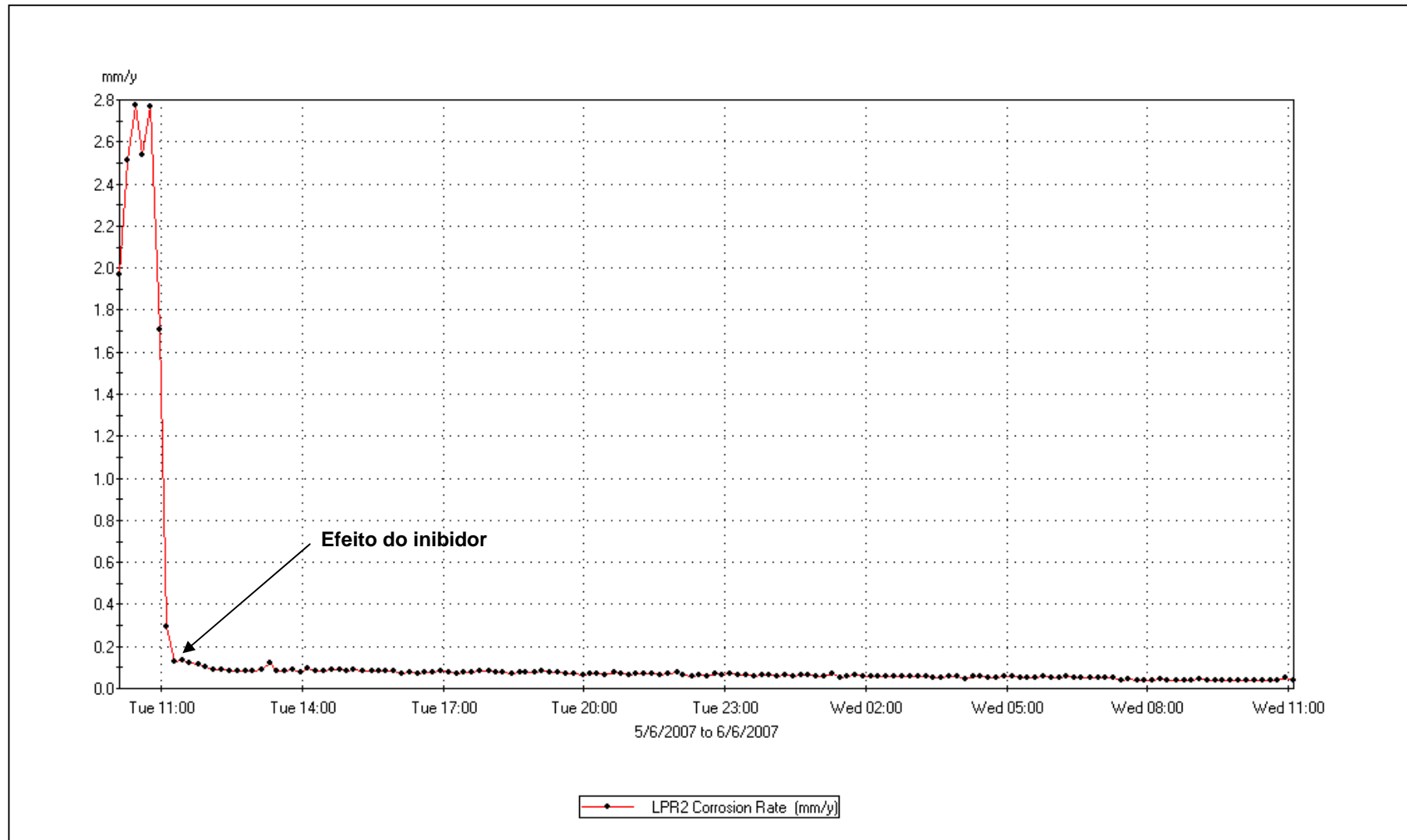


Figura A.3 – Comportamento do filme passivo ao longo do tempo para o OCS à 25 ppm.

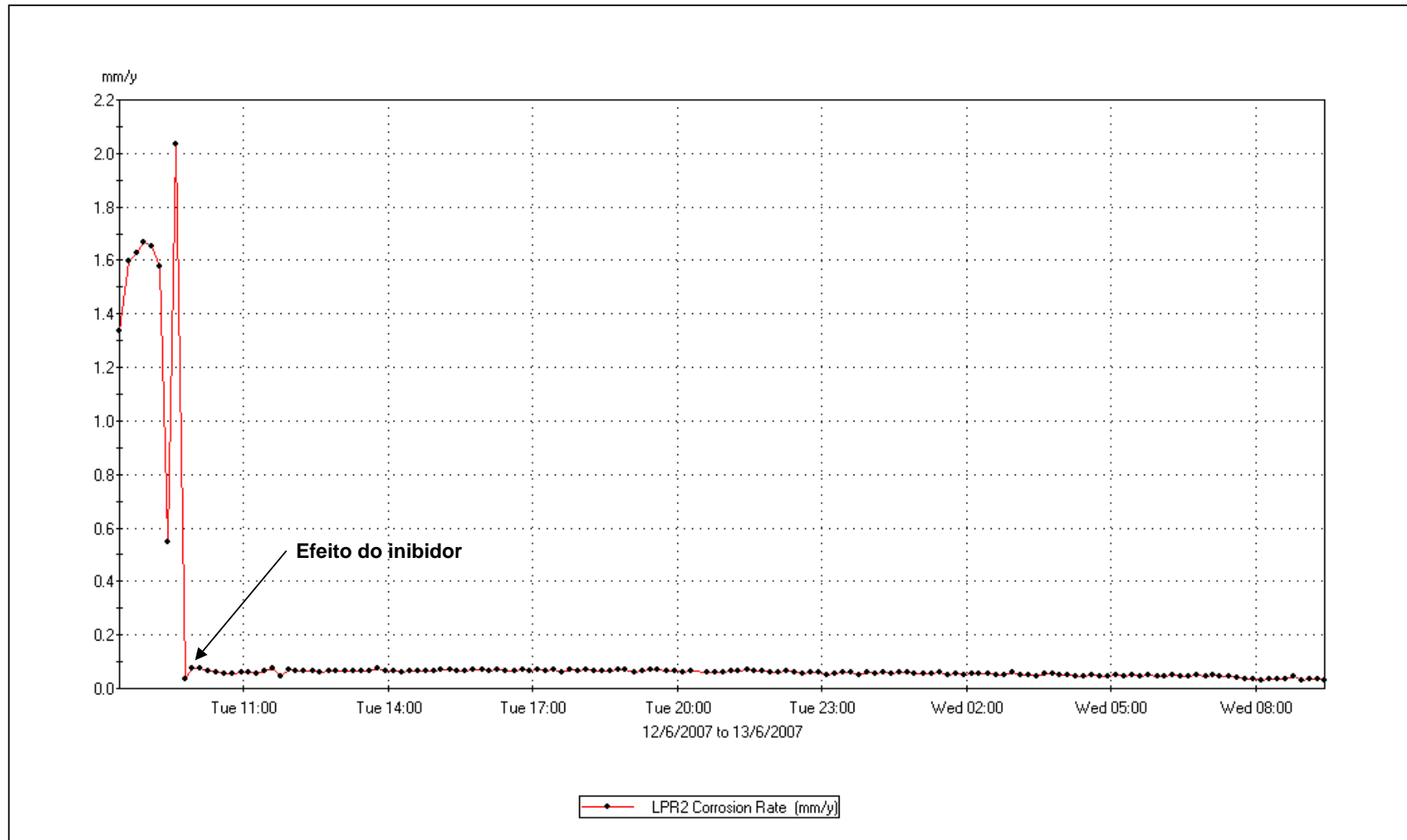


Figura A.4 – Comportamento do filme passivo ao longo do tempo para o OCS à 50 ppm.



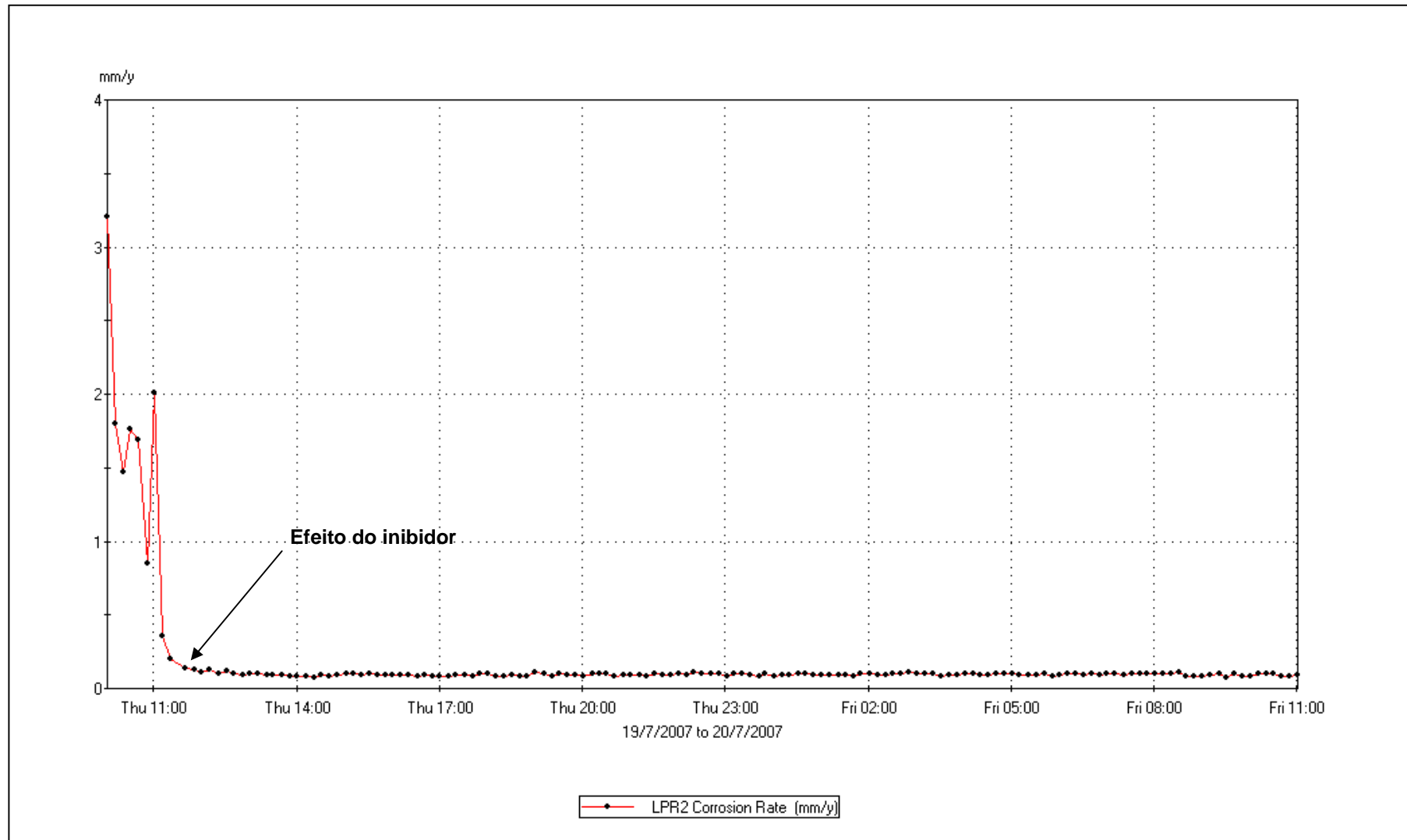


Figura A.6 – Comportamento do filme passivo ao longo do tempo para o sistema ME à 12,5 ppm.

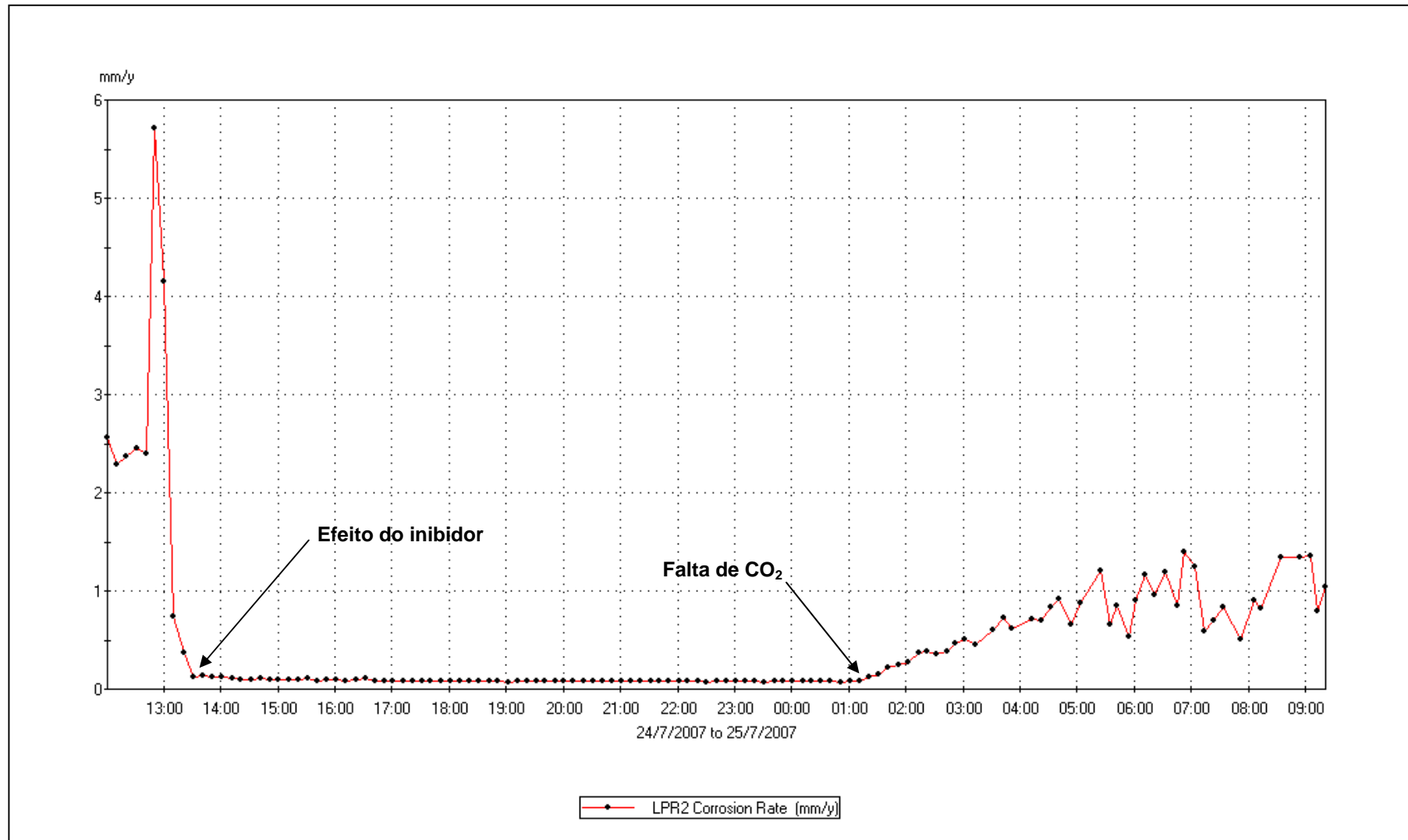


Figura A.7 – Comportamento do filme passivo ao longo do tempo para o sistema ME à 25 ppm.

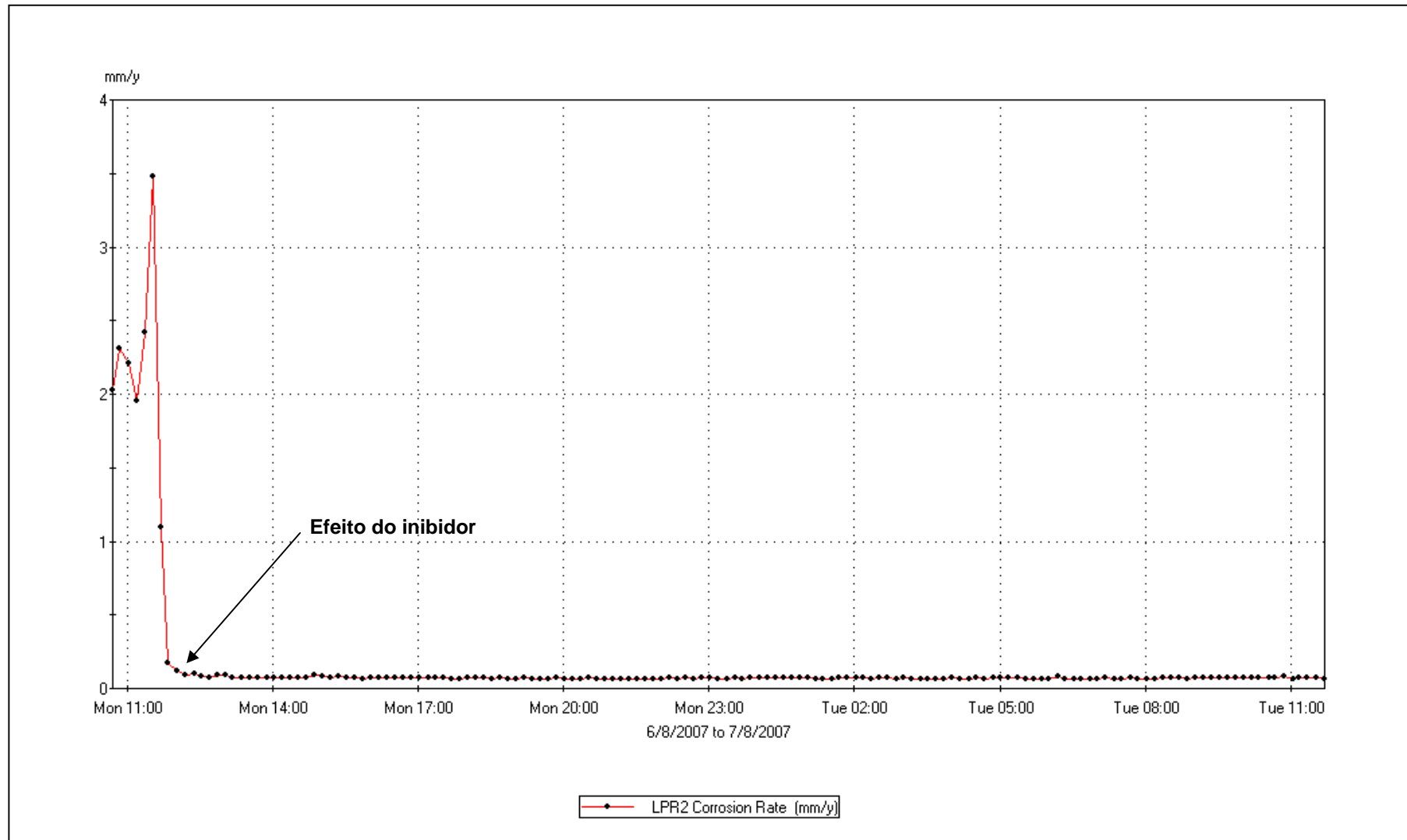


Figura A.8 – Comportamento do filme passivo ao longo do tempo para o sistema ME à 25 ppm (Repetição).

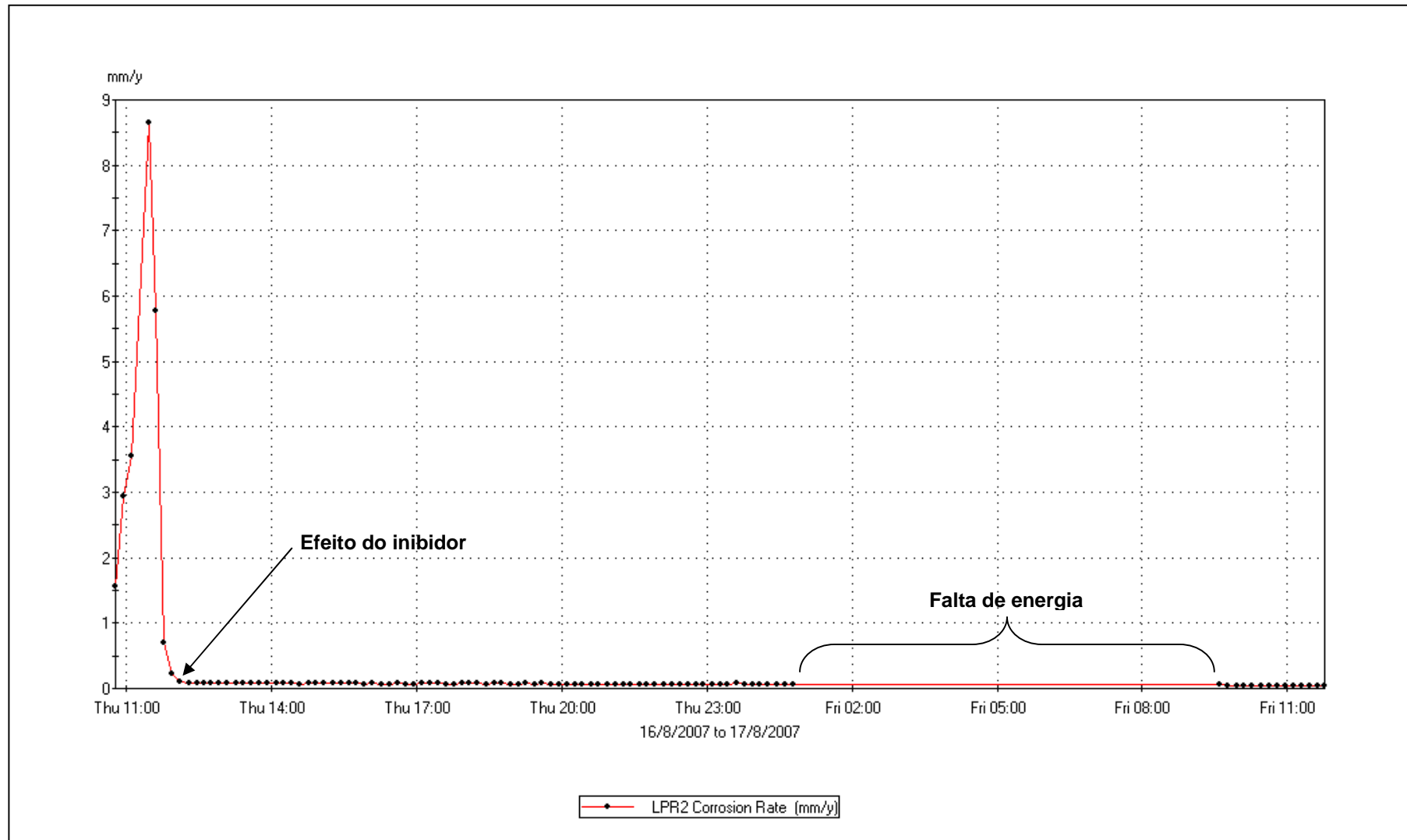


Figura A.9 – Comportamento do filme passivo ao longo do tempo para o sistema ME à 50 ppm.

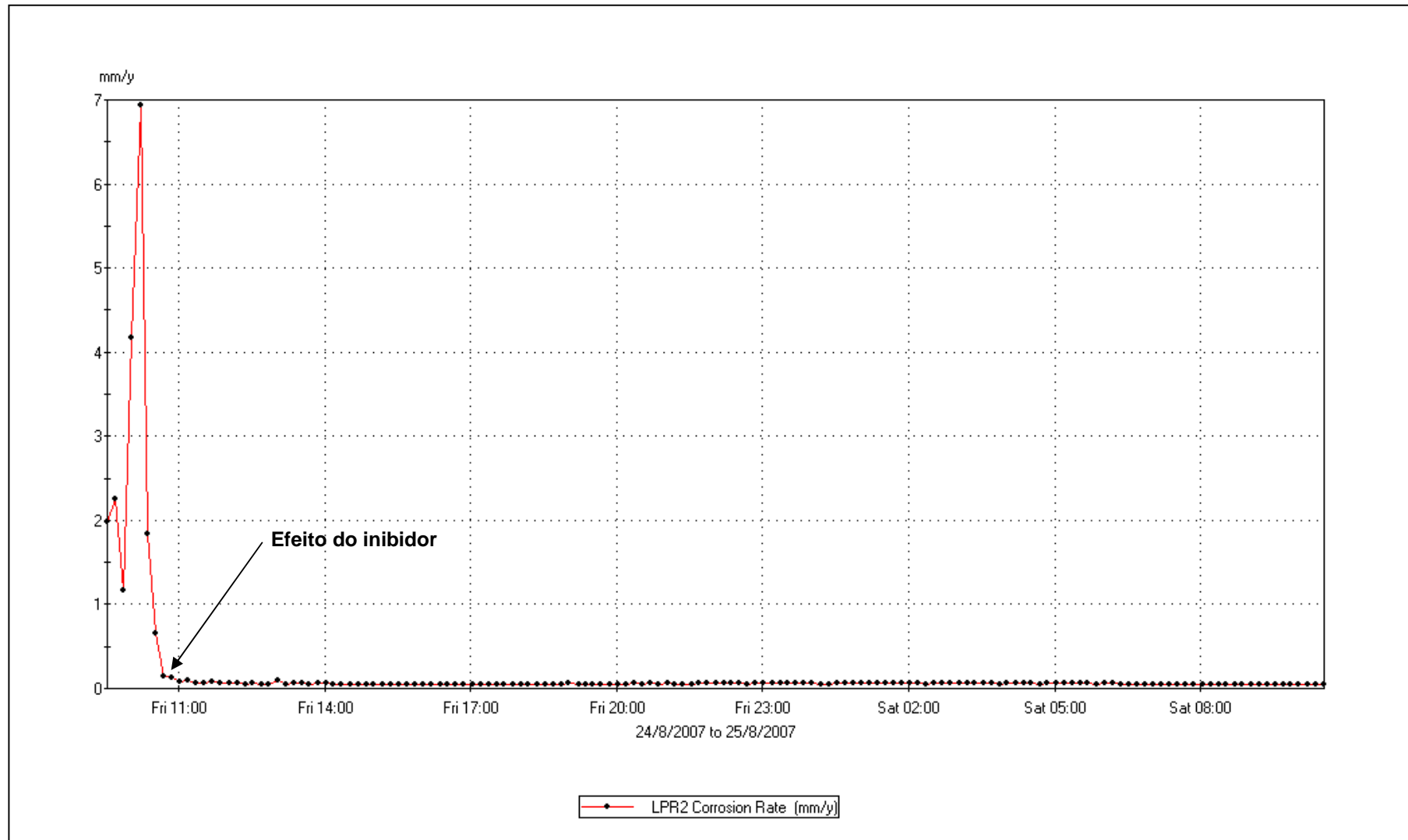


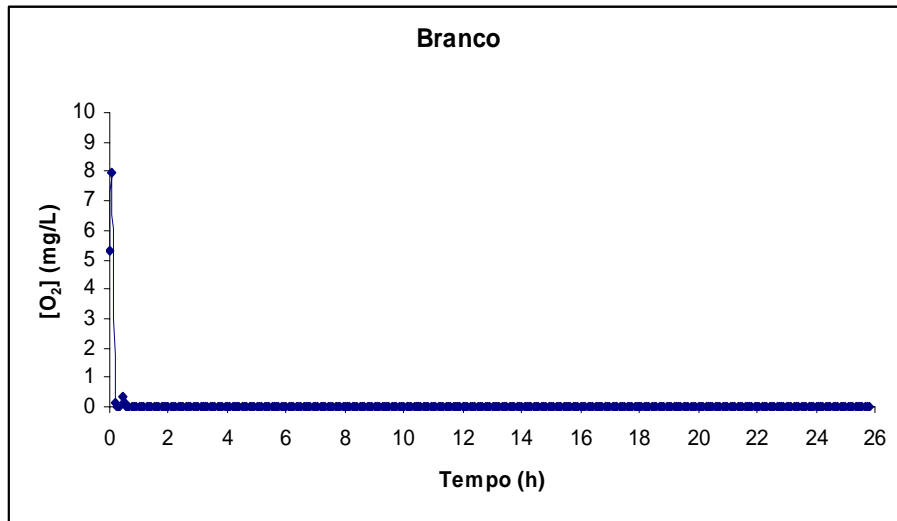
Figura A.10 – Comportamento do filme passivo ao longo do tempo para o sistema ME à 75 ppm.



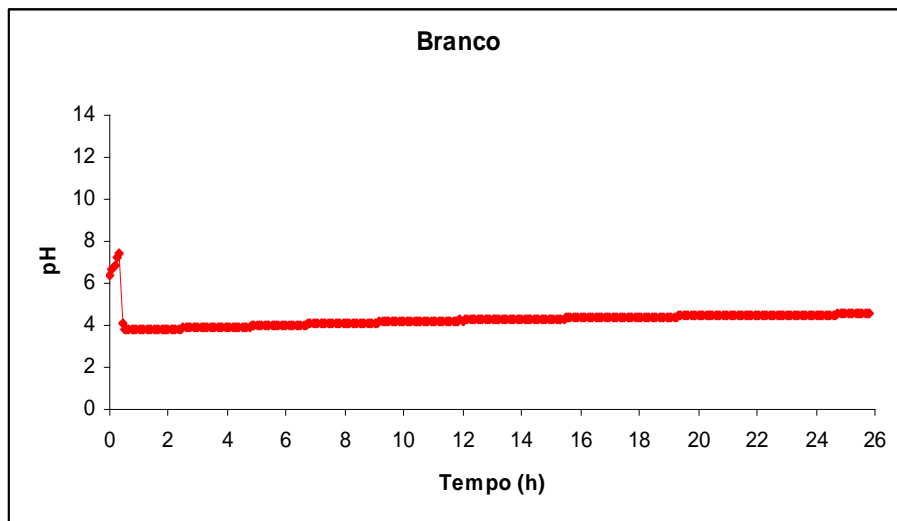
---

## APÊNDICE B

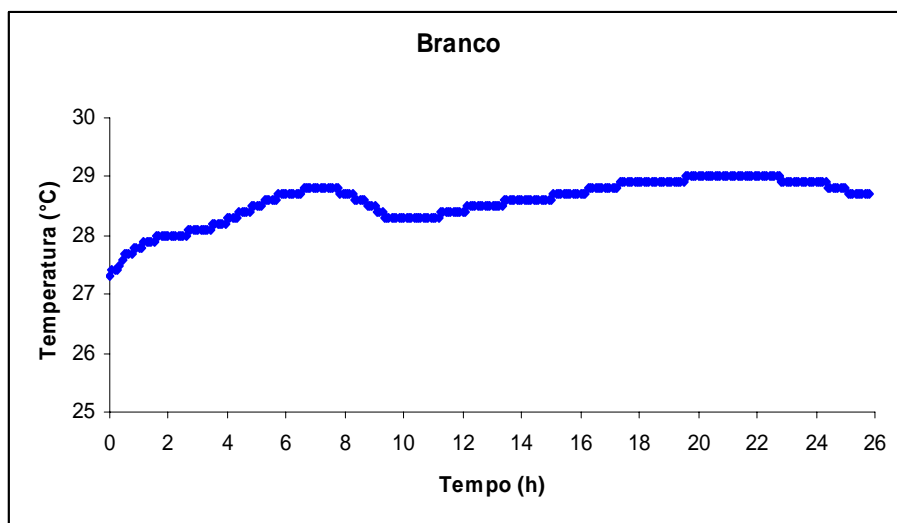
---



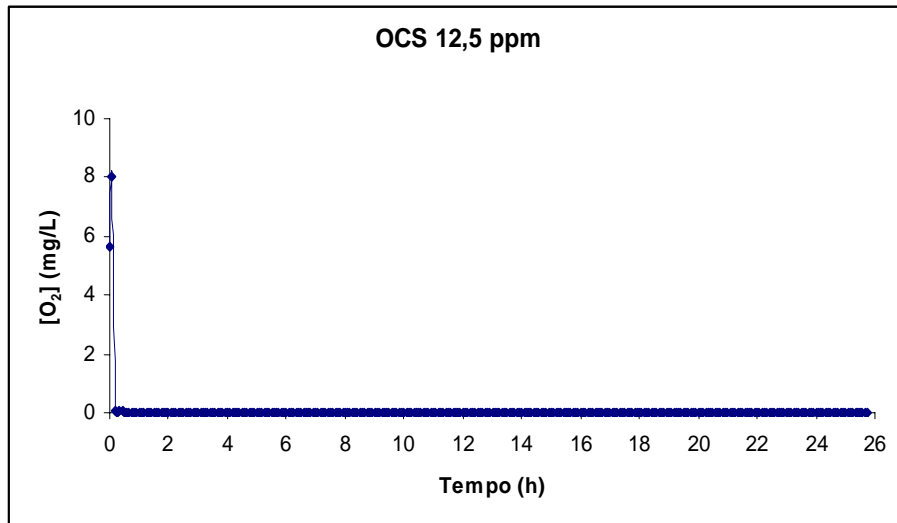
**Figura B.1 – [O<sub>2</sub>] x Tempo do Branco.**



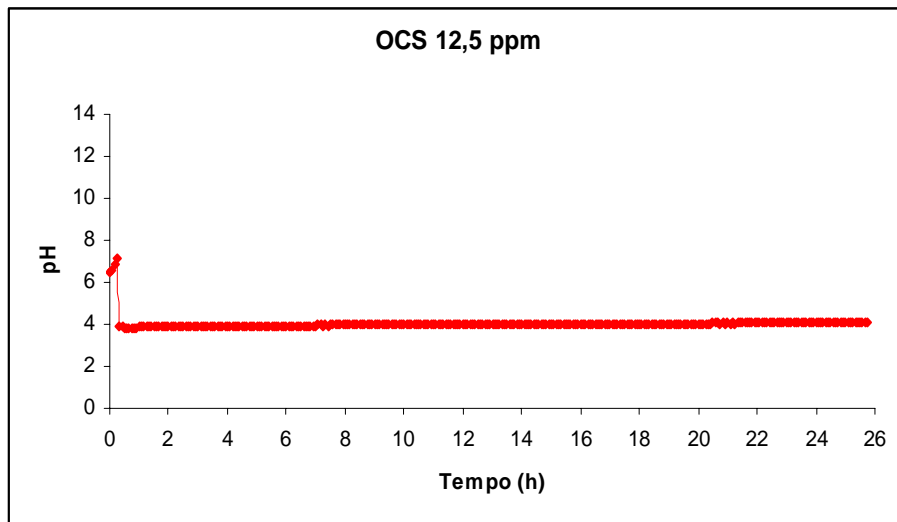
**Figura B.2 – pH x Tempo do Branco.**



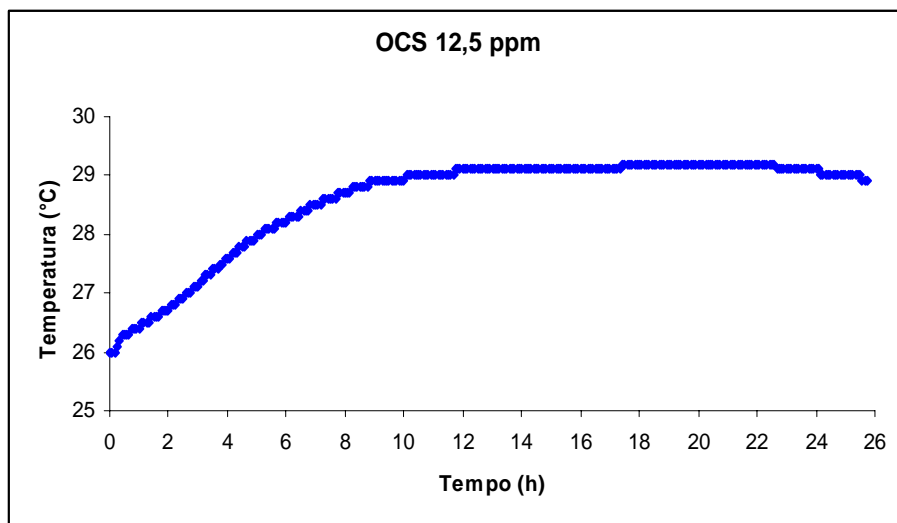
**Figura B.3 – Temperatura x Tempo do Branco.**



**Figura B.4 – [O<sub>2</sub>] x Tempo OCS 12,5 ppm.**



**Figura B.5 – pH x Tempo OCS 12,5 ppm.**



**Figura B.6 – Temperatura x Tempo OCS 12,5 ppm.**

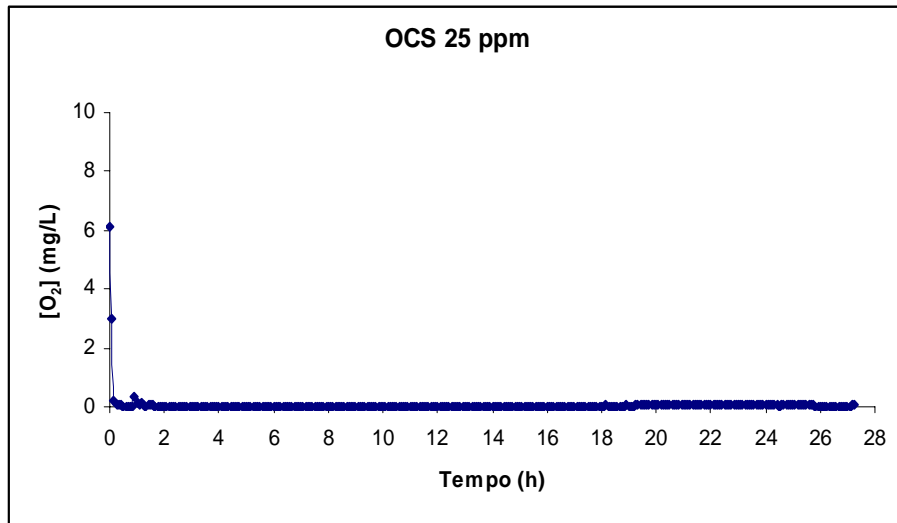


Figura B.7 – [O<sub>2</sub>] x Tempo OCS 25 ppm.

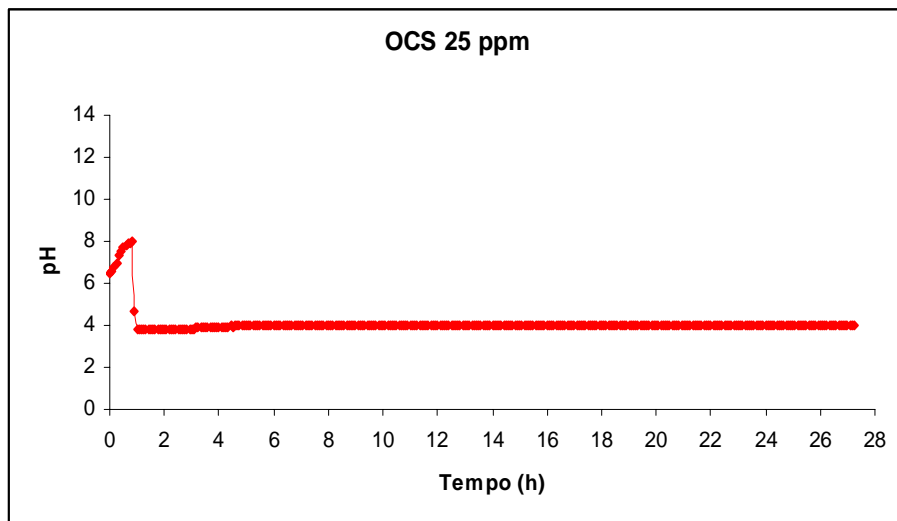


Figura B.8 – pH x Tempo OCS 25 ppm.

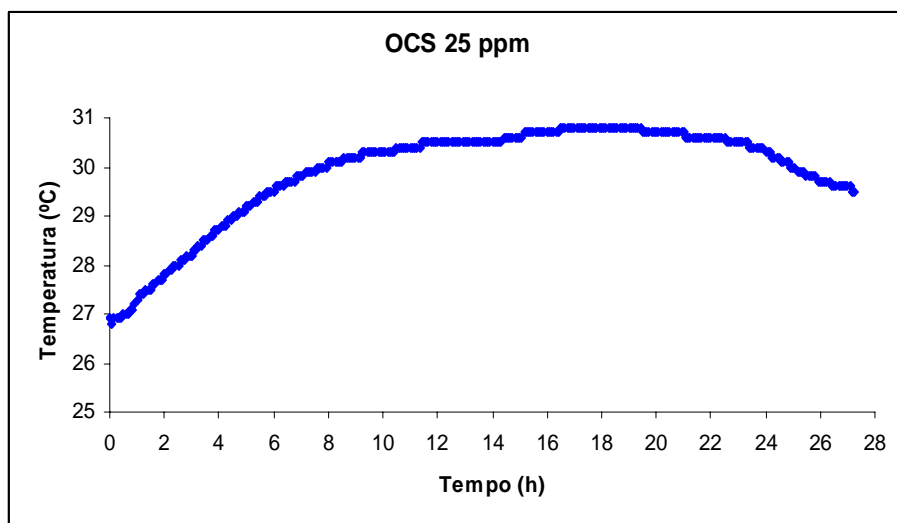


Figura B.9 – Temperatura x Tempo OCS 25 ppm.

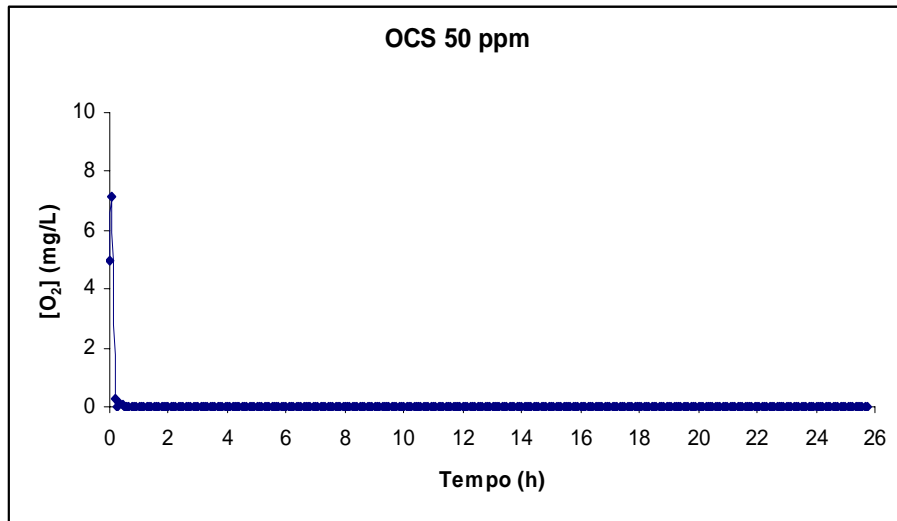


Figura B.10 – [O<sub>2</sub>] x Tempo OCS 50 ppm.

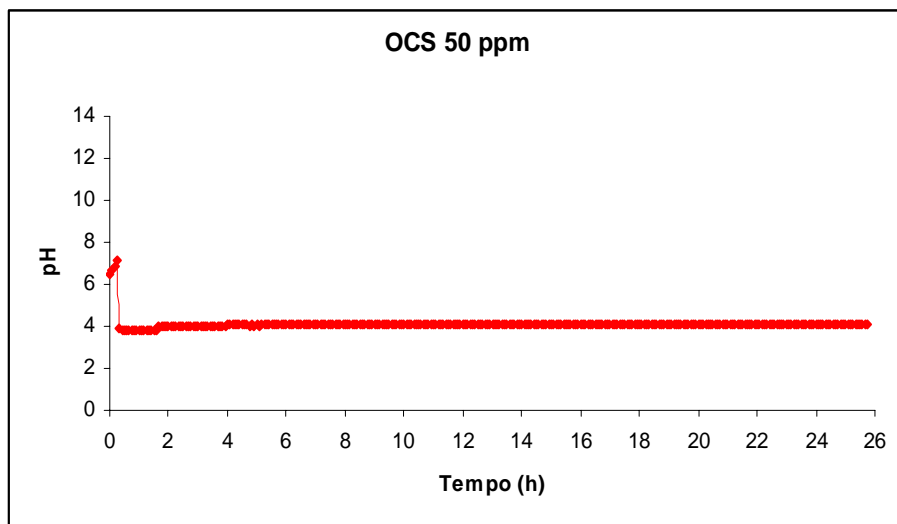


Figura B.11 – pH x Tempo OCS 50 ppm.

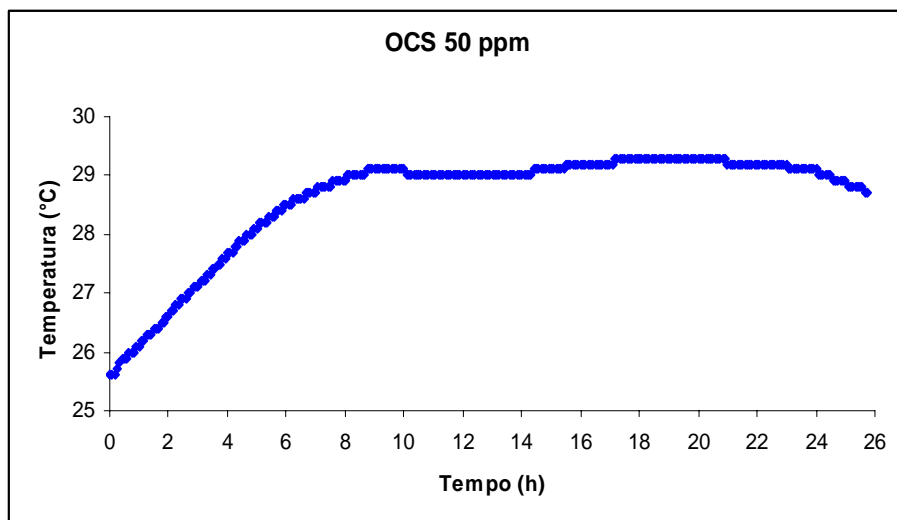
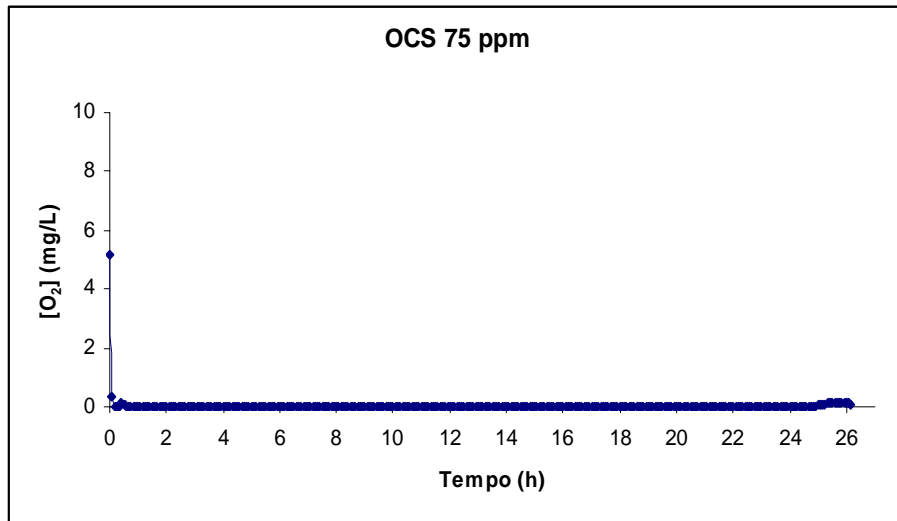
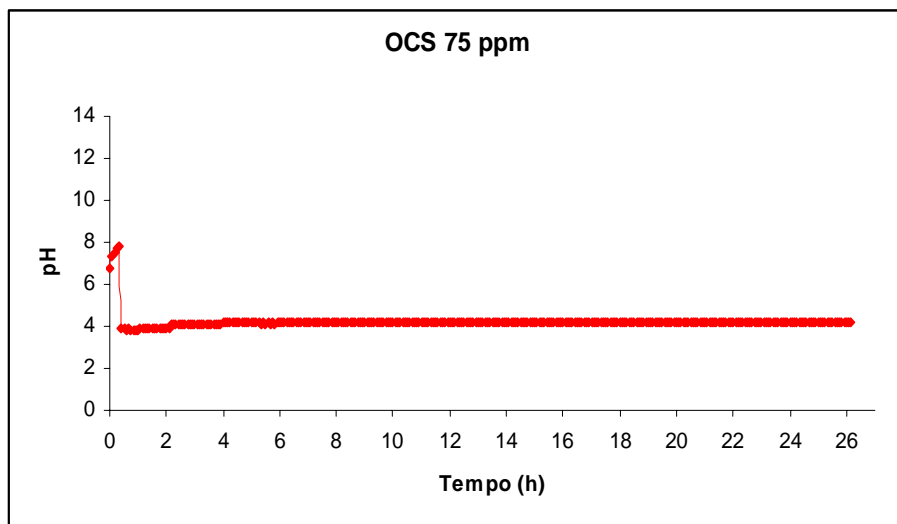


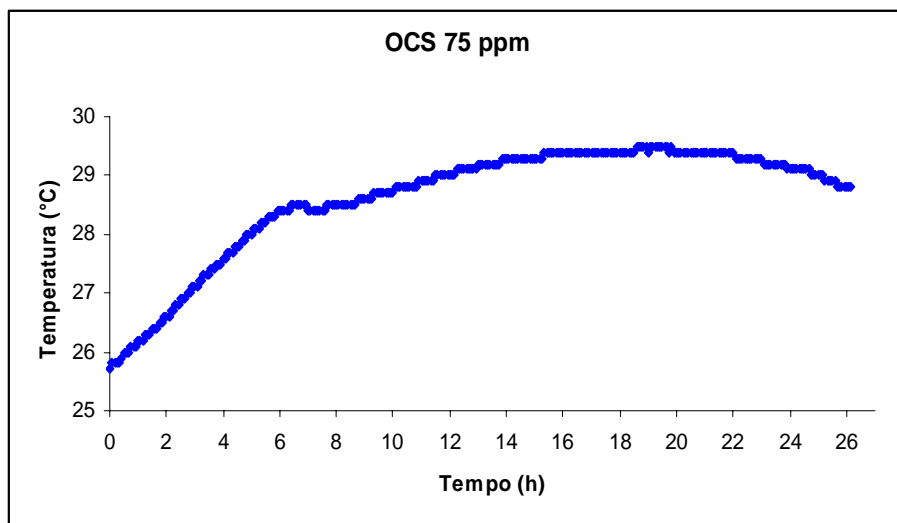
Figura B.12 – Temperatura x Tempo OCS 50 ppm.



**Figura B.13** – [O<sub>2</sub>] x Tempo OCS 75 ppm.



**Figura B.14** – pH x Tempo OCS 75 ppm.



**Figura B.15** – Temperatura x Tempo OCS 75 ppm.

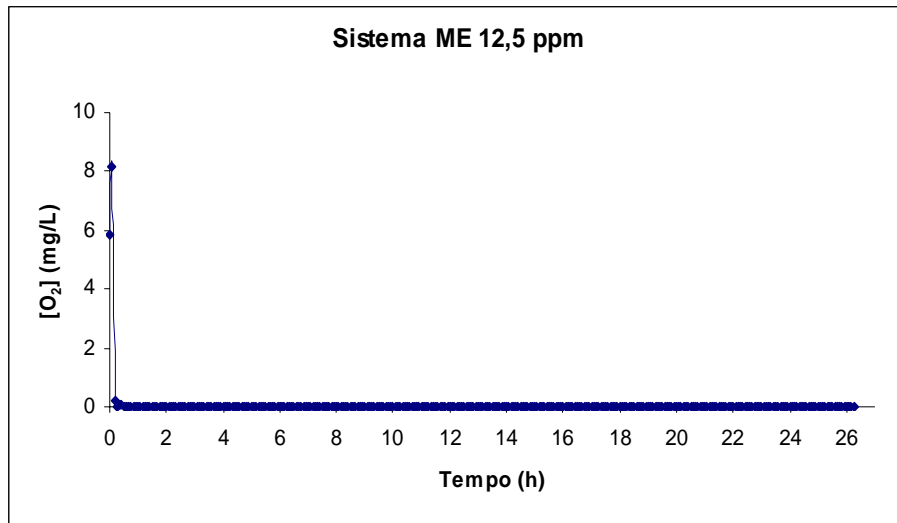


Figura B.16 – [O<sub>2</sub>] x Tempo sistema ME 12,5 ppm.

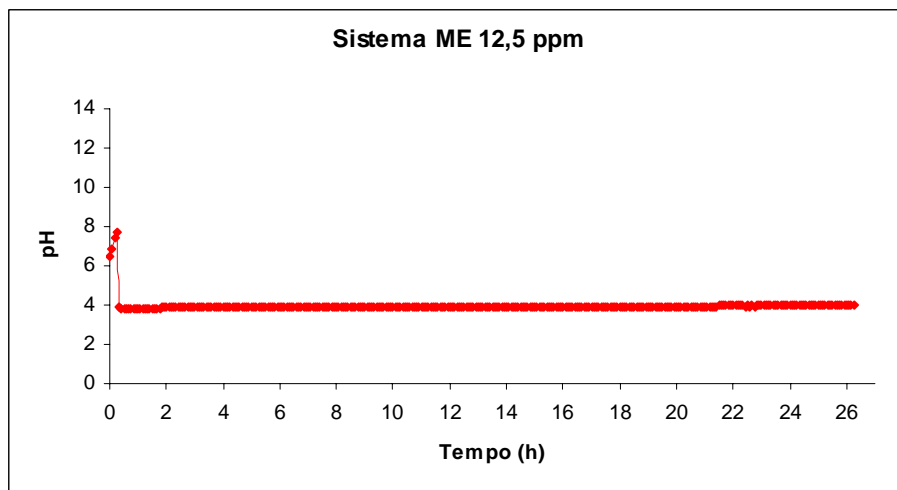


Figura B.17 – pH x Tempo sistema ME 12,5 ppm.

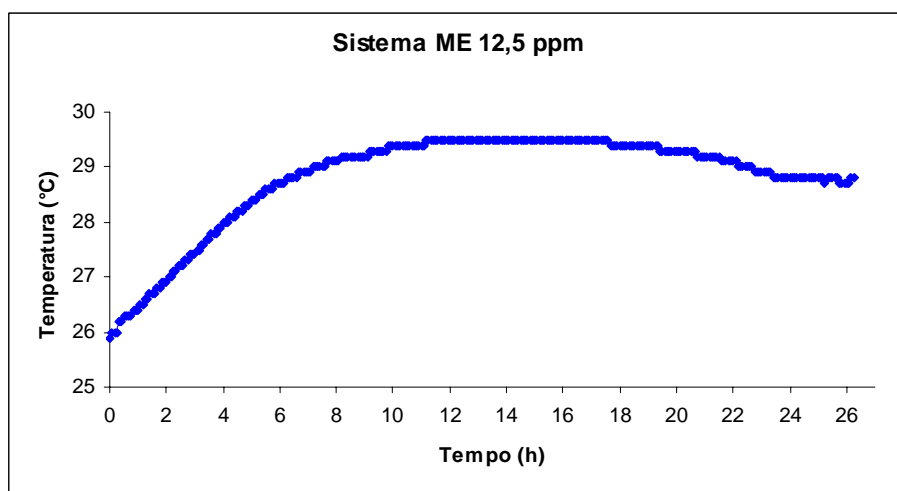
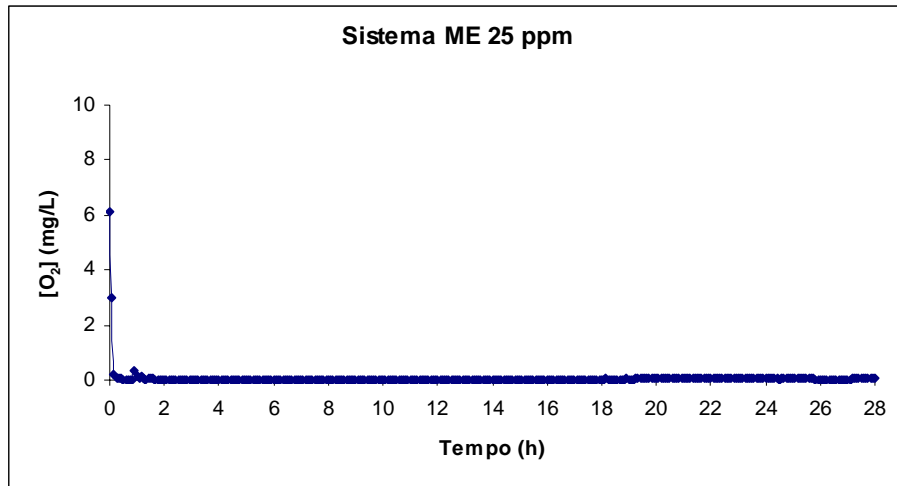
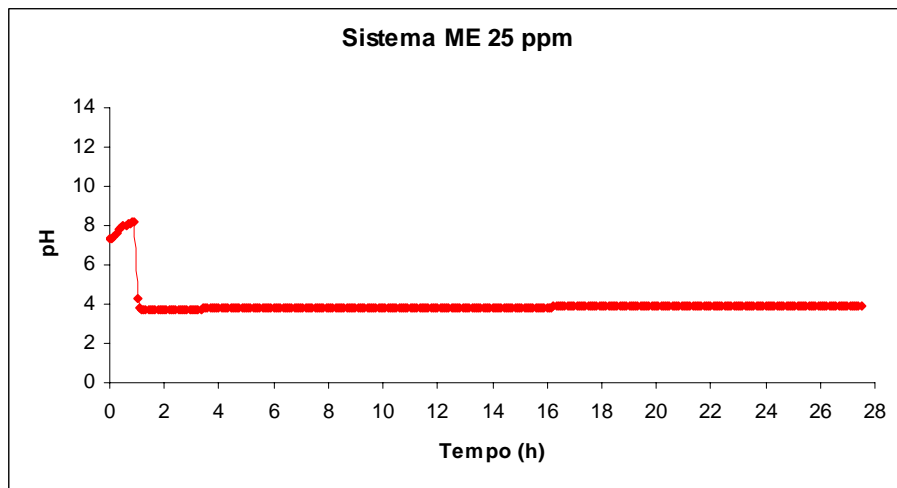


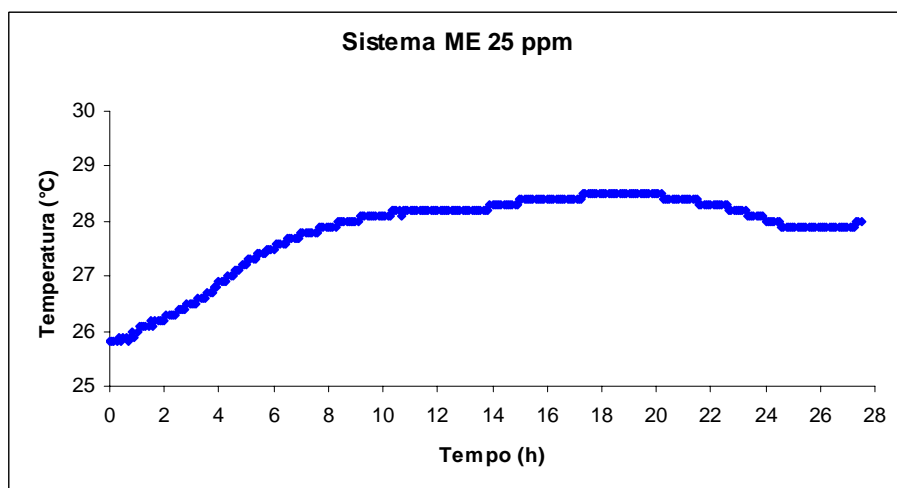
Figura B.18 – Temperatura x Tempo sistema ME 12,5 ppm.



**Figura B.19** – [O<sub>2</sub>] x Tempo sistema ME 25 ppm.

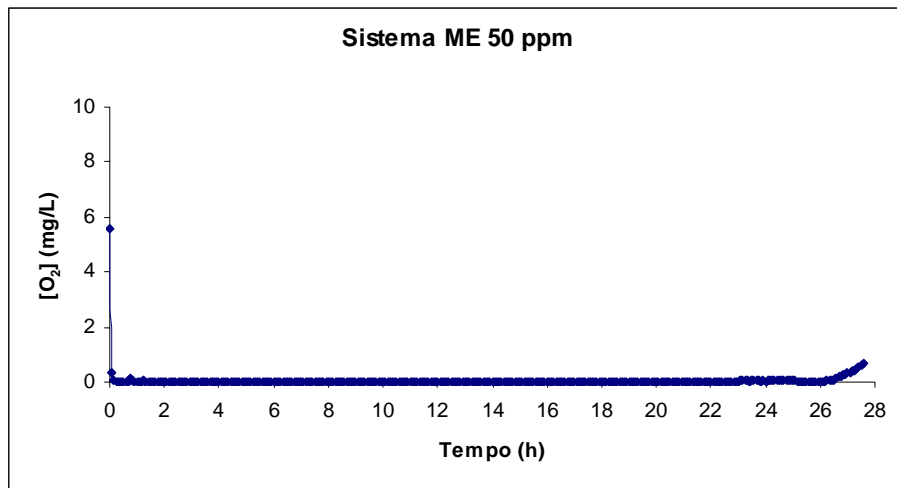


**Figura B.20** – pH x Tempo sistema ME 25 ppm.

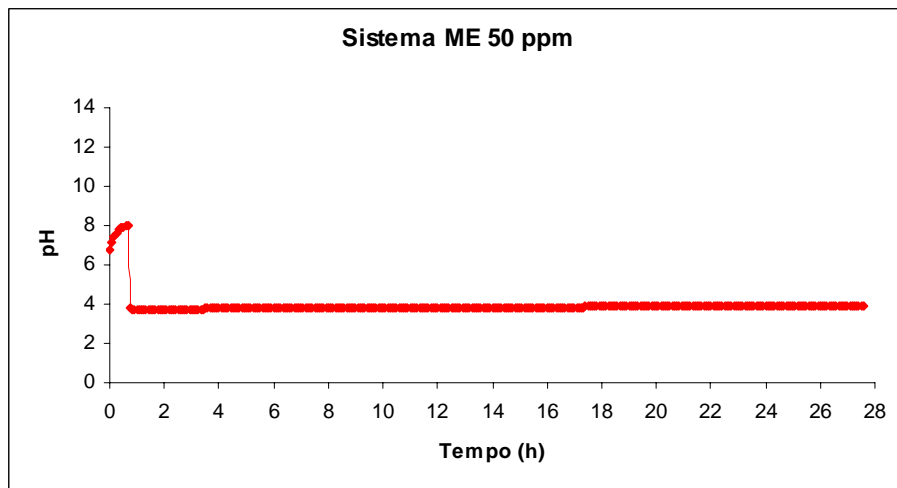


**Figura B.21** – Temperatura x Tempo sistema ME 25 ppm.

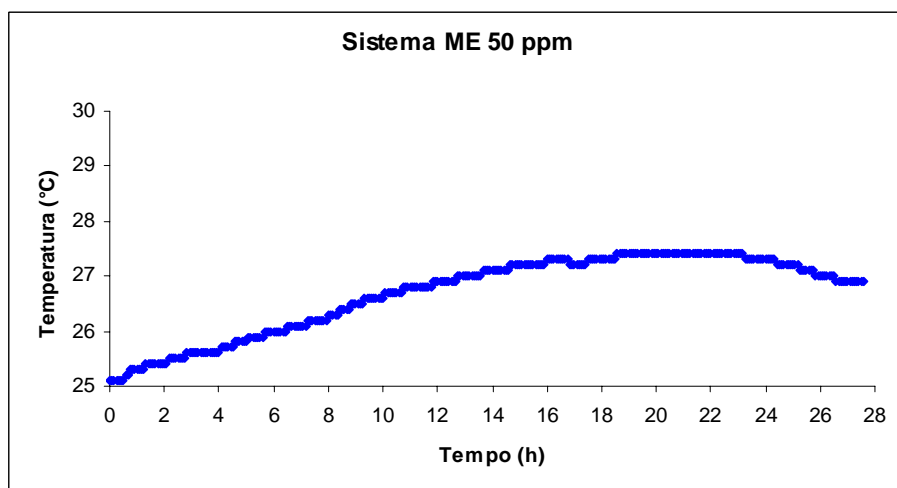




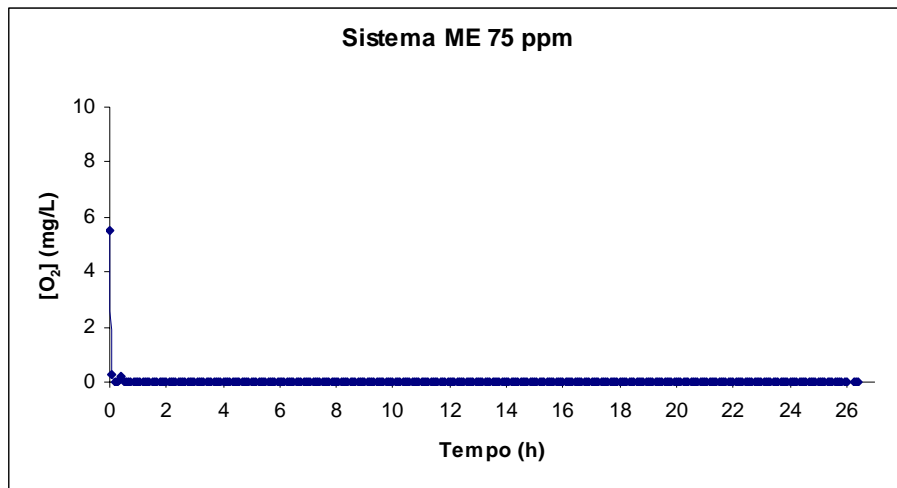
**Figura B.22** – [O<sub>2</sub>] x Tempo sistema ME 50 ppm.



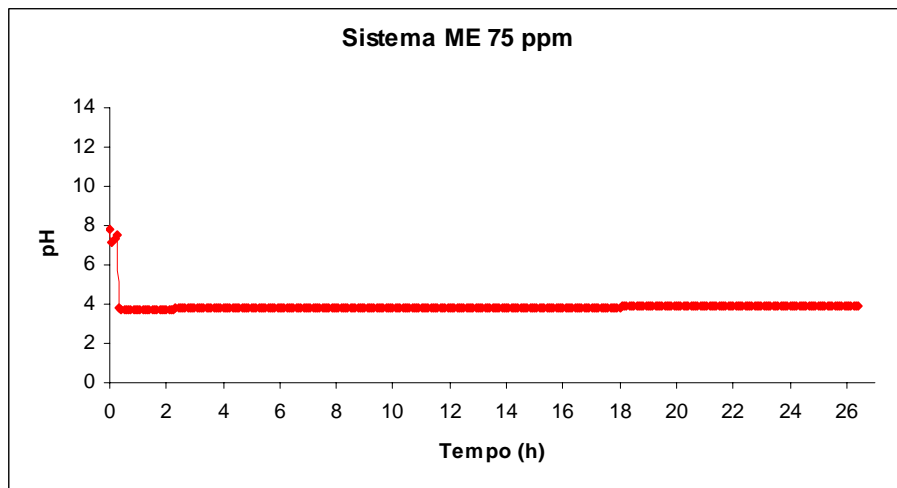
**Figura B.23** – pH x Tempo sistema ME 50 ppm.



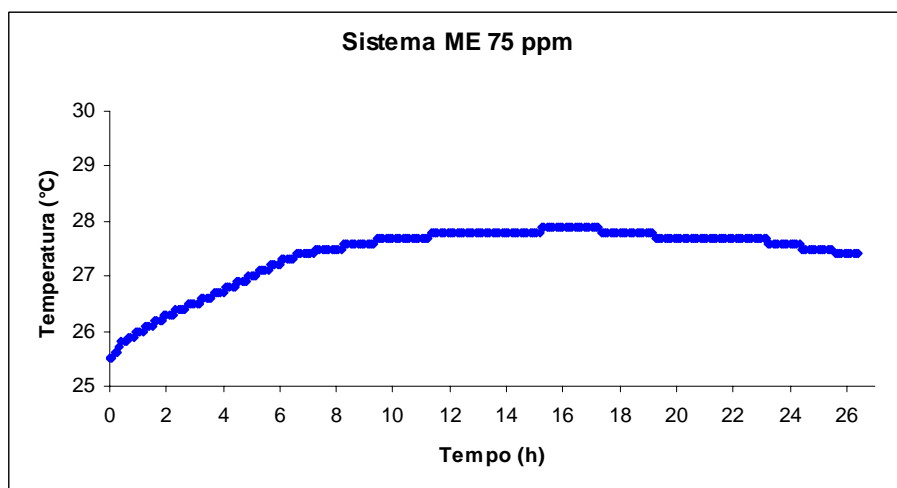
**Figura B.24** – Temperatura x Tempo sistema ME 50 ppm.



**Figura B.25** – [O<sub>2</sub>] x Tempo sistema ME 75 ppm.



**Figura B.26** – pH x Tempo sistema ME 75 ppm.



**Figura B.27** – Temperatura x Tempo sistema ME 75 ppm.