



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

AVALIAÇÃO DE AÇO ABNT 1020 EM MEIO SALINO  
UTILIZANDO INIBIDOR NATURAL DE CORROSÃO

FERNANDO NUNES DA SILVA  
NATAL- RN, 2018



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

# AVALIAÇÃO DE AÇO ABNT 1020 EM MEIO SALINO UTILIZANDO INIBIDOR NATURAL DE CORROSÃO

FERNANDO NUNES DA SILVA

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para a obtenção do título de **DOCTOR EM ENGENHARIA MECÂNICA**, orientado pelo Prof. Dr. João Telésforo Nóbrega de Medeiros e Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva.

NATAL - RN

2018

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN  
Sistema de Bibliotecas - SISBI  
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Nunes da Silva, Fernando.

Avaliação de Aço ABNT 1020 em Meio Salino Utilizando Inibidor Natural de Corrosão / Fernando Nunes da Silva. - 2018.  
118 f.: il.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica. Natal, RN, 2018.

Orientador: Prof. Dr. João Telésforo Nóbrega de Medeiros.

Coorientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva.

1. Inibidor de corrosão - Tese. 2. Corrosão - Tese. 3. Tribologia - Tese. 4. Tribocorrosão - Tese. 5. Desgaste - Tese. 6. Textura superficial - Tese. I. Medeiros, João Telésforo Nóbrega de. II. Silva, Djalma Ribeiro da. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 620.19(043.2)

# AVALIAÇÃO DE AÇO ABNT 1020 EM MEIO SALINO UTILIZANDO INIBIDOR NATURAL DE CORROSÃO

FERNANDO NUNES DA SILVA

Tese **APROVADA** pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia  
Mecânica (PPGEM) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Banca Examinadora da Tese

Prof. Dr. João Telésforo Nóbrega de Medeiros

---

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Orientador

Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

---

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Avaliador Interno

Profa. Dra. Cátia Guaraciara Fernandes Teixeira Rossi

---

Faculdade Natalense de Ensino e Cultura - Avaliador Externo

Prof. Dr. Jardel Dantas da Cunha

---

Universidade Federal Rural do Semi-Árido - Avaliador Externo

Eng. Dr. Adelci Menezes de Oliveira

---

Petróleo Brasileiro S.A. - Avaliador Externo

**NATAL, 27 de agosto de 2018**

## **Agradecimentos**

A Deus e a Jesus Cristo.

Aos meus pais, Joaquina Nunes da Silva e Antônio Francisco da Silva, que sempre me deram apoio e fizeram o possível e o impossível para que eu conseguisse atingir meus objetivos. Aos meus irmãos: Ajosenildo, Juvanete, Ivanildo, Janete, Daniel e familiares pelo apoio, carinho e confiança nesta jornada.

Aos meus orientadores e pais acadêmicos, Prof. Dr. João Telésforo e Prof. Dr. Djalma Ribeiro, que muito contribuíram para meu crescimento intelectual e científico desde a graduação até o doutorado. Obrigado por tudo!

À Dra. Rosângela e ao Prof. Dr. João Telésforo, pelo carinho e acolhimento em sua residência durante o doutorado.

À Profa. Dra. Cátia Rossi, ao Prof. Dr. Jardel Cunha e ao Eng. Dr. Adelci Oliveira, pelas arguições e contribuições dadas a este trabalho que foram enriquecedoras e de muita valia.

Ao CENPES/PETROBRAS e a VALE pelos investimentos em infraestrutura no NUPPRAR, NUP-ER e no GET; e a CAPES pela concessão da bolsa.

Aos amigos do NUPPRAR-UFRN, Allan Paiva, Eugenio Carvalho Filho, Tarcila Frota, Larissa Hilário, Henrique Borges, Fabíola Roque. Em especial a Química Renaly Neri que muito me ajudou na parte de desenvolvimento dos inibidores.

Ao laboratório de eletroquímica (LEAA-UFRN), em especial a Elaine Santos, Profa. Dra. Elisama Vieira e Prof. Dr. Carlos Martinez.

Ao laboratório de metrologia (LabMetrol-UFRN), em especial aos técnicos, Sanje Costa, Raiff Ramalho e Henrique Pinheiro.

Ao laboratório de tensoativos (LTT-UFRN), em especial a Profa. Dra. Cátia Rossi, a Profa. Dra. Tereza Neuma, ao Ewerton Richard, a Jussara Camara e ao Izaias Paixão.

Ao laboratório de manufatura (Lab.Manufatura-UFRN), em especial ao técnico Frazão que me auxiliou na confecção dos cupons de corrosão para os ensaios.

Ao NUPEG-UFRN, em especial aos técnicos, Cristiane Parpinelli, Francisco Paulino, Giliane Vital, João Batista, e aos Prof. Dr. Eduardo Lins e Prof. Dr. Osvaldo Chiavone Filho.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais-UFRN, em especial aos técnicos Carla Costa e Igor Damasceno.

Aos amigos do Grupo de Estudo de Tribologia e Integridade Estrutural da UFRN: Dona Ana, Sr. Ricardo Lago, Prof. João Wanderley, Juliana Ricardo, Tony Paulino, Jarbas Santos, Daniel Mousinho, Adalberto Moreira, Daniel Cabral, Dyego Monteiro, Danyel Araújo, Kaká Santos, Felipe Fernandes, Marcelo Torres, Marcinha Trajano, Ana Emilia Guedes, Valdicleide Melo, Joana Arruda, Magdiel Silva, Luana Costa, Maria Thereza, Ranaldo Bandeira, Diana Medeiros, Iago Santiago, Gabriel Marinho, Kerimma Medeiros, Silvio Soares, Vinícius Pinto, Sylvia Medeiros, Edalia Azevedo, Alexandre Augusto. Em especial, ao Gabriel Baumann, Rômulo Ponte, Nicolás Araújo, Lucas Urushima, Clóvis Macêdo, Vinicius Silvestre, Gustavo Henriques e Rafael Dias, que acompanharam de perto do desenvolvimento deste trabalho, sempre me auxiliando tanto nos ensaios quanto nas discussões sobre o projeto, assim como, também nos momentos difíceis quando a gente acha que nada vai dar certo. Obrigado por tudo!

Ao PPGEM-UFRN, em especial ao secretário Luiz Henrique e a Profa. Dra. Salete, coordenadora do programa de pós-graduação da Engenharia Mecânica UFRN.

E a todas as outras pessoas não mencionadas aqui, mas que de alguma maneira simples cooperaram para mais esta etapa vencida!

Obrigado a todos!!!

Nunes da Silva, F. **Avaliação de Aço ABNT 1020 em Meio Salino Utilizando Inibidor Natural de Corrosão**. 2018. 118 p. Tese de Doutorado (Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2018.

## Resumo

Tubulações e seus acessórios, equipamentos, como bombas centrífugas, entre outros tipos de dispositivos que operam transportando fluidos multifásicos (óleo, água, gás e particulados sólidos) podem sofrer danos tanto mecânicos quanto corrosivos. Para monitorar e prevenir contra esses tipos de danos cupons de corrosão e inibidores são amplamente utilizados em diversos setores da indústria. Neste sentido propõe-se uma investigação científica que consolide uma tese concentrada no desenvolvimento de novos inibidores de corrosão e em um novo método para investigar o desgaste tribocorrosivo de uma liga ferro-carbono em meio aquoso salino. Sendo assim, foi utilizada uma célula corrosiva para medições gravimétricas, avaliação do desgaste tribocorrosivo de cupons de aço ABNT 1020, e estudar a eficiência de inibidores naturais de corrosão, que, também foram caracterizados através de técnicas físico-químicas e eletroquímica. Os mecanismos de danos ocorridos na superfície e na subsuperfície dos cupons de corrosão, em decorrência da corrosão e do sinergismo corrosão-desgaste, foram investigados, mapeados e caracterizados. Através da análise das curvas de polarização para a concentração de 0,4 ppm dos inibidores foi possível obter as seguintes eficiências de inibição: sistema microemulsionado salino (87,06%), extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L. (67,79%), e o sistema microemulsionado com o extrato solubilizado (78,25%). Na molhabilidade da superfície do aço carbono ABNT 1020 quando em contato com a solução salina (NaCl 1%), e com os inibidores em várias concentrações, variando o tempo, apresentaram ângulos de contato menor que 90°. A comparação com 95% de certeza estatística, usando o método de Fisher LSD, mostrou que um corpo cilíndrico submetido nas condições de ensaios propostas, apresentou danos superficiais e subsuperficiais diferenciados no seu entorno e que tais danos puderam ser perceptíveis através das técnicas de microdureza, rugosidade e ondulação superficial.

Palavras-chave: Tribologia, Tribocorrosão, Corrosão, Inibidor de Corrosão, Desgaste, Textura superficial

Nunes da Silva, F. **Evaluation of ABNT 1020 Steel in Saline Medium Using Natural Corrosion Inhibitor**. 2018. 118 p. Doctoral Thesis in Mechanical Engineering - Federal University of Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2018.

## **Abstract**

Pipelines and their accessories, equipments, such as centrifugal pumps, among other types of devices that carry multiphase fluids (oil, water, gas and solid particulates) can suffer mechanical and corrosive damage. To monitor and prevent against these types of damage corrosion coupons and inhibitors are widely used in various industry sectors. In this sense it is proposed a scientific investigation that consolidates a thesis focused on the development of new corrosion inhibitors and on a new method to investigate the tribocorrosive wear of a mild steel in saline aqueous medium. Thus, a corrosive cell was used for gravimetric measurements, evaluation of the tribocorrosive wear of ABNT 1020 steel coupons, and to study the efficiency of natural corrosion inhibitors, which were also characterized by physicochemical and electrochemical techniques. The mechanisms of damage to the surface and subsurface of the corrosion coupons due to corrosion and corrosion-erosion synergism were investigated, mapped and characterized. By analyzing the polarization curves for the 0.4 ppm concentration of the inhibitors, the following inhibition efficiencies were obtained: microemulsion system saline (87.06%), hydroalcoholic extract of *Bixa Orellana* L. (67.79%), and the microemulsion system with the solubilized extract (78.25%). In the wettability of the ABNT 1020 carbon steel surface when in contact with the saline solution (1% NaCl), and with the inhibitors in various concentrations, varying the time, they had contact angles of less than 90°. The comparison with 95% of statistical certainty, using the Fisher LSD method, showed that a cylindrical body submitted in the conditions of the proposed tests presented differentiated superficial and subsurface damages and that such damages could be perceived through microhardness, roughness and waviness.

Keywords: Tribology, Tribocorrosion, Corrosion, Corrosion inhibitor, Wear, Surface texture

## Lista de Ilustrações

Figura 2.1 – Desvios de forma do perfil de uma superfície, conforme DIN 4760. ....	6
Figura 2.2 – Ilustração esquemática do contato entre as três fases, sólida, líquida e gasosa. Em a) Representação das tensões superficiais para uma superfície hidrofílica, e b) Representação das tensões superficiais para uma superfície hidrofóbica. ....	7
Figura 2.3 – Representação do ângulo de contato (a) maior do que 90°, (b) menor do que 90° e (c) espalhamento total. ....	8
Figura 2.4 – Ilustração de como as diferentes tensões residuais atuam em um material policristalino. ....	10
Figura 2.5 – Possíveis interações entre corrosão e os vários mecanismos de desgaste. ....	12
Figura 2.6 – Diagrama que ilustra as possíveis regiões de interação erosão-corrosão em diferentes regimes de escoamento. ....	14
Figura 2.7 – Mecanismos de remoção de filme mecanicamente proposto: (a) separação a partir do substrato, (b) trinca vertical, (c) abertura e alargamento da trinca e (d) destacamento do filme. ....	16
Figura 2.8 – Ilustração esquemática da dupla camada elétrica de Helmholtz (Planos interno e externo). ....	21
Figura 2.9 – Variação do ângulo de contato da gota de solução salina (3,5% NaCl), sem e com inibidor de corrosão nas concentrações 0, 250, 500 e 1000 ppm, contra a superfície do Aço J55. ....	27
Figura 2.10 – Representação esquemática de uma molécula de tensoativo. ....	28
Figura 2.11 – Representação da classificação de Winsor. ....	31
Figura 2.12 – Representação de um diagrama de fase ternário água/óleo/tensoativo. ....	31
Figura 2.13 – Representação esquemática da organização das microemulsões. ....	32
Figura 3.1 – Representação esquemática do Tensiômetro. ....	36
Figura 3.2 – Equipamento para medição do ângulo de contato. ....	38
Figura 3.3 – Eletrodo de trabalho em aço carbono ABNT 1020, embutido em resina poliéster ortoftálica. ....	39
Figura 3.4 – Geometria e dimensão (mm) dos cupons do tipo I. ....	40
Figura 3.5 – Geometria e dimensões (mm) dos cupons do tipo II. ....	41
Figura 3.6 – Aço carbono ABNT 1020, direção axial. ....	41
Figura 3.7 – Aço carbono ABNT 1020, direção radial. ....	42
Figura 3.8 – Imagem esquemática, mostrando a posição do copo de prova em relação ao fluxo do fluido dentro da célula eletroquímica. ....	42

Figura 3.9 – Representação esquemática da medição da tensão residual. ....	43
Figura 3.10 – Representação esquemática das medições de rugosidade e ondulação superficial nos cupons do tipo I. ....	45
Figura 3.11 – Representação das medições de rugosidade e ondulação superficial nos cupons do tipo II. ....	45
Figura 3.12 – Representação esquemática das medições de Microdureza Vickers (dimensões em mm).....	46
Figura 3.13 – Células corrosivas e seus adaptadores de cupons. ....	49
Figura 3.14 – Estufa tipo <i>Rollover</i> usada nos ensaios de perda de massa.....	50
Figura 4.1 – Diagrama ternário do sistema microemulsionado (Tween 80 (T80), Óleo de algodão e NaCl 1%) o ponto escolhido para o estudo e as regiões de fase. ....	52
Figura 4.2 – Curva da distribuição do tamanho de gotícula do sistema microemulsionado salino.....	55
Figura 4.3 – Curva da distribuição do tamanho de gotícula do sistema microemulsionado salino + extrato hidroalcoólico da <i>Bixa Orellana</i> L.....	55
Figura 4.4 – Curvas de fluxo Newtoniano para os sistemas microemulsionados e para o extrato da <i>Bixa Orellana</i> L. livre em solução salina.....	56
Figura 4.5 – Curvas de polarização (aço ABNT 1020) para diferentes concentrações do SME-S em solução de NaCl 1% a 1 mV/s.....	57
Figura 4.6 – Curvas de polarização (aço ABNT 1020) para diferentes concentrações do extrato hidroalcoólico da <i>Bixa Orellana</i> L. em solução de NaCl 1% a 1 mV/s.....	59
Figura 4.7 – Curvas de polarização (aço ABNT 1020) para diferentes concentrações do SME-S + EXT em solução de NaCl 1% a 1 mV/s.....	60
Figura 4.8 – Isotermas de adsorção de Langmuir para 1) SME-S; 2) Extrato da <i>Bixa Orellana</i> L.; e 3) SME-S + EXT. ....	64
Figura 4.9 – Isotermas de adsorção de Frumkin para 1) SME-S; 2) Extrato da <i>Bixa Orellana</i> L.; e 3) SME-S + EXT. ....	65
Figura 4.10 – Isotermas de adsorção de Temkin para 1) SME-S; 2) Extrato da <i>Bixa Orellana</i> L.; e 3) SME-S + EXT. ....	66
Figura 4.11 – Eficiência de inibição por perda de massa para o SME-S, extrato da <i>Bixa Orellana</i> L. e SME-S + EXT, nas concentrações 0,4 e 400 ppm.....	70
Figura 4.12 – Molhabilidade do sistema microemulsionado salino (SME-S) e da solução salina (Branco – NaCl 1%) em contato com a superfície do aço ABNT 1020. ....	71
Figura 4.13 – Molhabilidade do extrato hidroalcoólico da <i>Bixa Orellana</i> L. (EXT) e da solução salina (Branco – NaCl 1%) em contato com a superfície do aço ABNT 1020. ....	71
Figura 4.14 – Molhabilidade do extrato hidroalcoólico da <i>Bixa Orellana</i> L. mais o sistema microemulsionado salino (SME-S + EXT) e da solução salina (Branco – NaCl 1%) em contato com a superfície do aço ABNT 1020. ....	72

Figura 4.15 – Molhabilidade do extrato hidroalcoólico da <i>Bixa Orellana</i> L. mais o sistema microemulsionado salino (SME-S + EXT) e da solução salina (Branco – NaCl 1%) em contato com a superfície de uma liga de alumínio. ....	73
Figura 4.16 – Molhabilidade do extrato hidroalcoólico da <i>Bixa Orellana</i> L. mais o sistema microemulsionado salino (SME-S + EXT) e da solução salina (Branco – NaCl 1%) em contato com a superfície de uma liga de latão. ....	73
Figura 4.17 – Molhabilidade do extrato hidroalcoólico da <i>Bixa Orellana</i> L. mais o sistema microemulsionado salino (SME-S + EXT) e da solução salina (Branco – NaCl 1%) em contato com a superfície de grafite puro em barra. ....	74
Figura 4.18 – Comparação estatística das médias de microdureza Vickers com intervalo de 95% de confiabilidade, 25 gf (a) e 50 gf (b), e o diagrama <i>box plot</i> das medições, 25 gf (c) e 50 gf (d), para todas a condições de ensaio em quatro direções da superfície retificada. ....	75
Figura 4.19 – Comparação estatística das médias de microdureza Vickers com intervalo de 95% de confiabilidade (a) e o diagrama <i>box plot</i> das medições (b) para todas a condições de ensaio nas geratrizes a montante (0°) e a jusante (180°) do escoamento. ....	76
Figura 4.20 – Comparação estatística das médias de rugosidade e ondulação com intervalo de 95% de confiabilidade, Ra (a) e Wa (c), e diagrama <i>box plot</i> das medições, Ra (b) e Wa (d), para todas a condições de ensaio em quatro direções da superfície retificada (cupons tipo I). ....	77
Figura 4.21 – Comparação estatística das médias de rugosidade e ondulação com intervalo de 95% de confiabilidade, Ra (a) e Wa (c), e diagrama <i>box plot</i> das medições, Ra (b) e Wa (d), para todas a condições de ensaio nas geratrizes a montante (0°) e a jusante (180°) do escoamento (cupons tipo II). ....	78
Figura 4.22 – Comparação estatística das médias de rugosidade e ondulação com intervalo de 95% de confiabilidade, Rq (a) e Wq (c), e diagrama <i>box plot</i> das medições, Rq (b) e Wq (d), para todas a condições de ensaio em quatro direções da superfície retificada (cupons tipo I). ....	79
Figura 4.23 – Comparação estatística das médias de rugosidade e ondulação com intervalo de 95% de confiabilidade, Rq (a) e Wq (c), e diagrama <i>box plot</i> das medições, Rq (b) e Wq (d), para todas a condições de ensaio nas geratrizes a montante (0°) e a jusante (180°) do escoamento (cupons tipo II). ....	80
Figura 4.24 – Comparação estatística das médias de rugosidade e ondulação com intervalo de 95% de confiabilidade, Rz (a) e Wz (c), e diagrama <i>box plot</i> das medições, Rz (b) e Wz (d), para todas a condições de ensaio em quatro direções da superfície retificada (cupons tipo I). ....	81
Figura 4.25 – Comparação estatística das médias de rugosidade e ondulação com intervalo de 95% de confiabilidade, Rz (a) e Wz (c), e diagrama <i>box plot</i> das medições, Rz (b) e Wz (d), para todas a condições de ensaio nas geratrizes a montante (0°) e a jusante (180°) do escoamento (cupons tipo II). ....	82
Figura 4.26 – Comparação estatística das médias de rugosidade e ondulação com intervalo de 95% de confiabilidade, RSm (a) e WSm (c), e diagrama <i>box plot</i> das	

medições, RSm (b) e WSm (d), para todas a condições de ensaio em quatro direções da superfície retificada (cupons tipo I). .....	83
Figura 4.27 – Comparação estatística das médias de rugosidade e ondulação com intervalo de 95% de confiabilidade, RSm (a) e WSm (c), e diagrama <i>box plot</i> das medições, RSm (b) e WSm (d), para todas a condições de ensaio nas geratrizes a montante (0°) e a jusante (180°) do escoamento (cupons tipo II). .....	84
Figura 4.28 – Linhas de fluxo passando em torno de uma esfera variando o número de Reynolds. ....	86
Figura 4.29 – Cupom tipo II, (a) geratriz a montante do escoamento (0°) após 24 h de ensaio; (b) e (c) MEV-FEG do centro do cupom. ....	88
Figura 4.30 – Cupom tipo II, (a) geratriz a jusante do escoamento (180°) após 24 h de ensaio; (b) e (c) MEV-FEG do centro do cupom; e (d) EDS da região marcada. .	89
Figura 4.31 – Cupom tipo II, (a) geratriz a montante do escoamento (0°) após 24 h de ensaio; (b) e (c) MEV-FEG do centro do cupom; e (d) EDS da região marcada. .	90
Figura 4.32 – Cupom tipo II, (a) geratriz a jusante do escoamento (180°) após 24 h de ensaio; (b) e (c) MEV-FEG do centro do cupom; e (d) EDS da região marcada. .	91

## Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Resumo dos efeitos tribológicos sobre os fenômenos superfície/corrosão .....	12
Tabela 3.1 – Nome popular e classificação científica.....	34
Tabela 3.2 – Composição (%) química do aço carbono ABNT 1020. ....	40
Tabela 3.3 – Configurações das medidas de difração para análise de tensão residual.....	43
Tabela 3.4 – Resultados (valores máx e mín) de microdureza Vickers e dos parâmetros de rugosidade e ondulação superficial nas direções 0°, 90°, 180° e 270° dos cupons do tipo I, retificados antes dos ensaios tribocorrosivos. ....	47
Tabela 3.5 – Resultados (valores máx e mín) de microdureza Vickers e dos parâmetros de rugosidade e ondulação superficial nas geratrizes a montante (0°) e a jusante (180°) dos cupons do tipo II, antes dos ensaios tribocorrosivos. ....	48
Tabela 3.6 – Condições dos ensaios de perda de massa. ....	49
Tabela 4.1 – Composição e constituintes das microemulsões em estudo. ....	53
Tabela 4.2 – Tensão superficial dos sistemas microemulsionados e do extrato em solução salina.....	54
Tabela 4.3 – Diâmetro médio de gotícula para os sistemas microemulsionados. ....	54
Tabela 4.4 – Dados de viscosidade dinâmica. ....	57
Tabela 4.5 – Parâmetros eletroquímicos do branco (NaCl 1%) e das concentrações do SME-S em solução de NaCl 1% a 1mV/S.....	58
Tabela 4.6 – Parâmetros eletroquímicos do branco (NaCl 1%) e das concentrações do extrato hidroalcoólico da <i>Bixa Orellana</i> L. livre em solução de NaCl 1% a 1mV/S. ....	59
Tabela 4.7 – Parâmetros eletroquímicos do branco (NaCl 1%) e das concentrações do SME-S + EXT em solução de NaCl 1% a 1mV/S.....	61
Tabela 4.8 – Equações das isotermas de adsorção.....	62
Tabela 4.9 – Dados utilizados para obtenção das isotermas de adsorção de Langmuir. ....	63
Tabela 4.10 – Dados utilizados para obtenção das isotermas de adsorção de Frumkin. ....	63
Tabela 4.11 – Dados utilizados para obtenção das isotermas de adsorção de Temkin. ....	63
Tabela 4.12 – Parâmetros físico-químicos e melhores resultados de eficiência de inibição para o SME-S, o extrato hidroalcoólico da <i>Bixa Orellana</i> L., e o SME-S + EXT.....	68

Tabela 4.13 – Taxa de corrosão e eficiência dos inibidores por perda de massa para o SME-S, extrato da <i>Bixa Orellana</i> L. e SME-S+EXT, nas concentrações 0,4 e 400 ppm, e seu respectivos brancos. ....	69
Tabela 4.14 – Tensão residual medida antes e após ensaio tribocorrosivo em duas direções, dos cupons do tipo I, do escoamento longitudinal e transversal. ....	85
Tabela 4.15 – Número de Reynolds para o escoamento da solução de trabalho em torno dos cupons do tipo I e II. ....	87

## Sumário

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1 Objetivos .....	3
1.1.1 Objetivo geral.....	3
1.1.2 Objetivos específicos .....	3
2. REVISÃO DA LITERATURA .....	4
2.1 Tribologia .....	4
2.2 Estudo das propriedades de superfície.....	5
2.2.1 Textura superficial (Rugosidade e ondulação).....	5
2.2.2 Molhabilidade.....	7
2.2.3 Tensão residual .....	8
2.3 Tribocorrosão .....	11
2.3.1 Influência do escoamento no dano tribocorrosivo.....	15
2.4 Corrosão .....	16
2.5 Inibidores de corrosão.....	18
2.5.1 Reações químicas do dano corrosivo e a natureza do seu meio.....	19
2.5.2 A dupla camada elétrica de Helmholtz.....	20
2.5.3 Classificação dos inibidores de corrosão .....	22
2.5.4 Adsorção de inibidores sobre superfícies metálicas .....	23
2.5.5 Utilização de extratos vegetais como inibidores de corrosão .....	24
2.6 Tensoativos.....	27
2.6.1 Classificação dos tensoativos.....	28
2.7 Sistemas microemulsionados.....	29
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	34
3.1 Material vegetal.....	34
3.2 Obtenção do extrato hidroalcoólico.....	34
3.3 Obtenção do diagrama ternário e determinação das regiões de Winsor .....	34
3.4 Caracterização dos sistemas microemulsionados e do extrato hidroalcoólico da <i>Bixa Orellana</i> L. ....	35
3.4.1 Tensão superficial.....	35
3.4.2 Diâmetro médio de gotícula .....	36
3.4.3 Resistência à temperatura .....	36
3.4.4 Reologia do extrato hidroalcoólico da <i>Bixa Orellana</i> L. e dos sistemas microemulsionados .....	37

3.4.5 Molhabilidade.....	37
3.5 Ensaio eletroquímico – resistência de polarização linear (RPL) .....	38
3.6 Confeção e caracterização dos corpos de prova .....	39
3.6.1 Tensão residual .....	43
3.6.2 Textura superficial (rugosidade e ondulação) .....	44
3.6.3 Microdureza Vickers .....	45
3.6.4 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG).....	46
3.7 Ensaios de perda de massa com agitação em célula corrosiva (ensaios tribocorrosivos) .....	48
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	52
4.1 Obtenção do sistema ternário .....	52
4.2 Caracterização do sistema microemulsionado.....	53
4.2.1 Resistência à temperatura .....	53
4.2.2 Tensão Superficial .....	54
4.2.3 Distribuição do tamanho de gotícula.....	54
4.2.4 Comportamento reológico.....	55
4.3 Análise de corrosão por resistência de polarização linear .....	57
4.3.1 Sistema microemulsionado em solução de NaCl 1%.....	57
4.3.2 Extrato hidroalcoólico da <i>Bixa Orellana</i> L. em solução de NaCl 1%.....	58
4.3.3 Extrato da <i>Bixa Orellana</i> L. solubilizado no sistema microemulsionado salino (NaCl 1%).....	60
4.4 Estudo da Adsorção.....	62
4.5 Estudo Termodinâmico .....	67
4.6 Taxa de corrosão por perda de massa (Ensaios tribocorrosivos) – 30°C .....	68
4.7 Molhabilidade .....	70
4.8 Microdureza Vickers (HV) .....	74
4.8.1 Cupons de corrosão tipo I.....	74
4.8.2 Cupons de corrosão tipo II.....	76
4.9 Rugosidade e ondulação superficial .....	77
4.9.1 Rugosidade e ondulação média (Ra e Wa) .....	77
4.9.2 Rugosidade e ondulação quadrática média (Rq e Wq).....	79
4.9.3 Rugosidade e ondulação total (Rz e Wz).....	80
4.9.4 Espaçamento médio de picos de rugosidade e ondulação (RSm e WSm).....	82
4.10 Tensão residual por difração de raios X.....	84
4.11 Estudo da hidrodinâmica do escoamento no entorno dos cupons .....	85
4.12 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG).....	87

4.12.1 Ensaio 1 (Branco 1 – NaCl 1%) .....	87
4.12.2 Ensaio 2 (SME-S – 0,4 ppm) .....	89
5. CONCLUSÃO.....	92
6. REFERÊNCIAS.....	94

## 1. INTRODUÇÃO

Tribocorrosão (*tribocorrosion*) é um termo que descreve a interação entre processos tribológicos e corrosão, segundo Vieira *et al.*, (2012) os mecanismos de corrosão e desgaste não atuam separadamente, mas sim dependem um do outro de uma forma bastante complexa em que a corrosão é acelerada pelo desgaste e o desgaste é afetado pela corrosão (Manhabosco; Muller; Santos, 2009). Desta maneira, pode-se incluir o deslizamento ou desgaste abrasivo, erosão por particulados sólidos ou por escoamento de fluidos, ou cavitação (*cavitation*), *fretting* ou fadiga, soluções biológicas e tribo-oxidação. Ambientes corrosivos podem ser complexos, podendo ser alternadamente secos ou molhados em condições aquosas, a temperatura ambiente (Stack, 2002; Wood, 2007).

O grande volume e a agressividade dos fluidos transportados em um sistema multifásico (petróleo, gás, água e particulados sólidos em suspensão) podem levar ao desgaste acelerado tanto por corrosão e erosão como também por cavitação em componentes usados no sistema de exploração de petróleo, como, por exemplo, nas unidades de bombeamento (Silva, 2008).

O estudo do desgaste erosivo dos materiais em ambientes corrosivos tem recebido uma elevada atenção. Isto é devido à existência da chamada “sinergia” entre os processos. A soma total do dano sofrido pelo material devido aos processos agindo independentemente, não é igual à perda global quando estes atuam em conjunto, o que significa que os mecanismos de interação devem ser compreendidos e quantificados (Stack, 2002). Desta forma, dependendo do material do duto, se frágil ou dúctil, o sinergismo erosão-corrosão pode ocorrer mais intensamente em estrangulamentos ou em desvios de fluxos, como cotovelos, curvas e ejetores de vapor (Gomes, 2005; Shadley *et al.*, 1996).

Na etapa anterior desta pesquisa, Nunes da Silva (2012) investigou um lote de oitenta e quatro (84) corpos de prova de aço AISI 1018 em laboratório sob solicitações corrosivas, cavitativo-corrosivas ( $\text{CO}_2$ ) e erosivo-corrosivas ( $\text{SiO}_2 + \text{CO}_2$ ) em meio aquoso salino em duas temperaturas. Um fluxo agitado colidiu contra os corpos de prova, em todas as condições de ensaio, sem e com agitação mecânica e borbulhamento de gás, sem e com contaminação do fluido por partículas sólidas de  $\text{SiO}_2$ , em duas temperaturas estudadas. Através dos resultados de microdureza e da

textura superficial dos corpos de prova nas condições “como recebidos”, “após usinagem” e “após desgastados”, em duas geratrizes opostas de cada corpo de prova, a montante (0°) e a jusante (180°), o autor pode verificar, diferenças significativas entre alguns grupos de medidas, com 95% de certeza estatística.

O monitoramento e controle de processos corrosivos possui um elevado custo e esforços tem sido feito para o desenvolvimento de estratégias tecnicamente hábeis, produtivas e sustentáveis para a gestão da corrosão. Neste sentido, a utilização de inibidores de corrosão adquiridos a partir de vegetais é promissora, pois possuem vantagens, como, biodegradabilidade, ausência de metais pesados, compostos tóxicos, disponível e fácil de processamento (Alaneme *et al.*, 2015 *apud* Neri, 2018). Com base no exposto e na busca de novos inibidores de corrosão sustentáveis foi utilizado neste trabalho o extrato hidroalcoólico das sementes da *Bixa Orellana* L., na sua forma livre e solubilizado a um sistema microemulsionado, e desta forma foi avaliada sua eficiência como inibidor de corrosão para aço ABNT 1020 em meio salino.

Esta Tese está dividida em cinco capítulos, o Capítulo 1 refere-se à introdução e objetivos; o Capítulo 2 expõe os aspectos teóricos e o estado da arte; o Capítulo 3 destaca os materiais e métodos; o Capítulo 4 apresenta os resultados correspondentes aos ensaios experimentais e a sua respectiva discussão e por fim no Capítulo 5 apresenta a conclusão.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo geral

Estudar a eficiência de inibidores de corrosão obtidos a partir de extrato vegetal da *Bixa Orellana* L., bem como, empregar método estatístico para investigar o desgaste tribocorrosivo de uma liga ferro-carbono em meio aquoso salino sob agitação.

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Obter o extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L.;
- Obter o sistema microemulsionado salino;
- Escolher um ponto do sistema microemulsionado salino com micelas ricas em água (O/A);
- Solubilizar o extrato da *Bixa Orellana* L. no ponto do sistema microemulsionado salino escolhido;
- Caracterizar o sistema microemulsionado salino com e sem extrato por diâmetro de gotícula, tensão superficial, resistência a temperatura, reologia e molhabilidade;
- Avaliar a inibição a corrosão do sistema microemulsionado salino com e sem extrato pelas técnicas de potenciometria e gravimetria;
- Caracterizar os mecanismos de danos através da técnica de microscopia eletrônica de varredura após ensaios tribocorrosivos;
- Verificar o tipo de escoamento desenvolvido nos ensaios de gravimetria;
- Comparar estatisticamente a evolução dos danos através dos parâmetros de microdureza, rugosidade e ondulação superficial.

## 2. REVISÃO DA LITERATURA

### 2.1 Tribologia

Medeiros (2002) relata que desde as antigas civilizações até os dias atuais, o estudo do contato entre corpos, além de desafiador, tem sido de grande utilidade no desenvolvimento tecnológico, como por exemplo, nos contatos que vão desde o calçado-solo, embarcação-água, até pneu-estrada, foguete-capa atmosférica, entre outros tipos de pares.

Tribologia é a ciência que estuda o atrito, desgaste, lubrificação e vida de sistemas em serviço. Estando associada à mecânica do contato e do dano, ou seja, aos fenômenos do contato (conforme e não-conforme) entre corpos e aos danos superficiais e/ou subsuperficiais que por ventura venham ocorrer nos materiais, sejam eles, metálicos, cerâmicos, poliméricos e/ou compósitos. A interdisciplinaridade da tribologia faz com que ela atue, em paralelo, ou dando suporte a diversas áreas do conhecimento como a física, química, a ciência e engenharia dos materiais, a biomedicina, a odontologia, dentre outras.

O entendimento da natureza destes e outros fenômenos de danos torna-se possível em escala microscópica e nano, mais recentemente, de acordo com Stachowiak; Batchelor (2006), através da investigação experimental, do desgaste, do atrito e de seus fenômenos envolvidos, com instrumentação avançada como a microscopia eletrônica de varredura (MEV) (Liu *et al.*, 2016), força atômica (AFM) (Oliveira *et al.*, 2015), e de transmissão (MET) (Wang *et al.*, 2016).

Fenômenos, como o desgaste cavitativo-erosivo e o corrosivo, por exemplo; sendo o primeiro puramente mecânico e ocorre devido a variação súbita de pressão dentro de um fluido formando cavidades (ou bolhas) dentro deste, e o segundo puramente químico (ou eletroquímico) e ocorre devido a presença de espécies químicas agressivas dentro do fluido de trabalho; podem ser tanto influenciados pelos regimes de escoamento do fluido, como também por variação de pressão, temperatura, concentração das espécies químicas, pH e oxigênio dissolvido (Gentil, 2007; Kwok; Cheng; Man, 2000).

Neste contexto, diversos tipos de equipamentos (bombas, tubulações, válvulas, motores, selos mecânicos, entre outros) estão sujeitos tanto ao desgaste mecânico

quanto químico, podendo vir acarretar em falhas catastróficas com perdas de receitas (Lima; Barra; Freire, 2010; Perez, 2013).

## **2.2 Estudo das propriedades de superfície**

### **2.2.1 Textura superficial (Rugosidade e ondulação)**

Segundo Souza (2015), projetos de engenharia podem vir a ser altamente influenciados pela textura superficial, pois é importante analisar o desgaste, atrito e lubrificação em diversos casos e isso se deve ao fato da rugosidade ser um conjunto de irregularidades, ou seja, pequenas saliências e reentrâncias que caracterizam uma superfície, desempenhando um papel importante no comportamento dos componentes mecânicos. Equipamentos eletrônicos, como os rugosímetros, são utilizados para medir a rugosidade e ondulação<sup>1</sup> da superfície.

As superfícies apresentam anomalias que abrangem dois grupos de erros: erros macrogeométricos, de primeira e segunda ordem e os erros microgeométricos, de terceira e quarta ordem. Os primeiros são os erros de forma e ondulação, e os segundos são conhecidos como rugosidade (Figura 2.1) (Souza, 2015).

---

<sup>1</sup> Ondulações consistem de irregularidades superficiais ou de erros geométricos cujos espaçamentos são maiores que as irregularidades consideradas rugosidades. Podem ser causadas por vibrações e flexões da ferramenta e/ou peça devido à força de usinagem, temperatura de corte ou a erros de fixação da peça ou ferramenta (Machado *et al.*, 2009).

Figura 2.1 – Desvios de forma do perfil de uma superfície, conforme DIN 4760.

DESVIOS DE FORMA (representados por uma seção do perfil)	EXEMPLOS DE TIPOS DE DESVIOS	EXEMPLOS DE CAUSAS GERADORAS DOS DESVIOS DE FORMA
 <p>1ª Ordem</p>	<b>FORMA</b> Planicidade Cilindricidade Retilneidade	Defeitos nas guias da máquina ferramenta, deformação por flexão da máquina ou da peça, fixação errada da peça, deformações devido ao tratamento térmico, desgaste nas guias da peça
 <p>2ª Ordem</p>	<b>ONDULAÇÃO</b> Ondas	Fixação excêntrica ou defeito de forma de uma fresa, fixação excêntrica da peça, vibrações da máquina ferramenta, da ferramenta ou da peça, deflexão da peça ou da máquina durante a usinagem, tratamento térmico, tensões residuais de fundição ou forjamento
 <p>3ª Ordem</p>	<b>RUGOSIDADE</b> Ranhuras ou raias	Forma da ferramenta ( gumes e raio de quina ), avanço ou profundidade de corte
 <p>4ª Ordem</p>	Estrias Escamas Protuberâncias	Processo de formação do cavaco (cavaco arrancado, cavaco de cisalhamento, gume postiço), deformação do material com jato de areia, formação de crateras e de protuberâncias após tratamento galvânico
<p>5ª Ordem            Não mais representável nesta forma gráfica</p>	Microestrutura do material	Processo de cristalização, modificação da superfície por ataque químico (ex. decapagem), corrosão
<p>6ª Ordem            Não mais representável nesta forma gráfica</p>	Reticulado cristalino do material	Processos físicos e químicos da estrutura da matéria, tensões de cisalhamento na estrutura reticular do material
 <p>Superposição dos desvios de primeira à quarta ordem</p>		

Fonte: Adaptada de Bet, (1999) *apud* Medeiros, (2002).

Os desvios de forma, são os desvios da superfície real em relação à superfície geometricamente ideal, podendo ser classificados nos seguintes tipos de desvios, por exemplo: retilneidade, cilindridade, planicidade, ondas, ranhuras ou raias, estrias, escamas, protuberâncias, microestrutura do material, reticulado cristalino do material (Figura 2.1). A norma DIN 4760 (1982) apresenta seis tipos de diferentes de desvios de forma (Figura 2.1), em relação ao perfil ideal da superfície de um componente mecânico. Normalmente, quando sua topografia é muito acidentada, a superfície é dita mais rugosa; e quando é menos irregular, é dita como menos rugosa (Bet, 1999; *apud* Souza, 2015).

Neste sentido, é verificado que o dano corrosivo se encaixa como uma das causas geradoras do desvio de forma de quinta ordem, que afeta diretamente a microestrutura do material, não sendo possível ser representado graficamente na Figura 2.1, mas é possível quantificá-lo através de medições da rugosidade e ondulação superficial, como em Nunes da Silva, (2012). Bet, (1999); *apud* Medeiros, (2002), ainda cita que, a textura de uma superfície, na óptica da Metrologia Mecânica

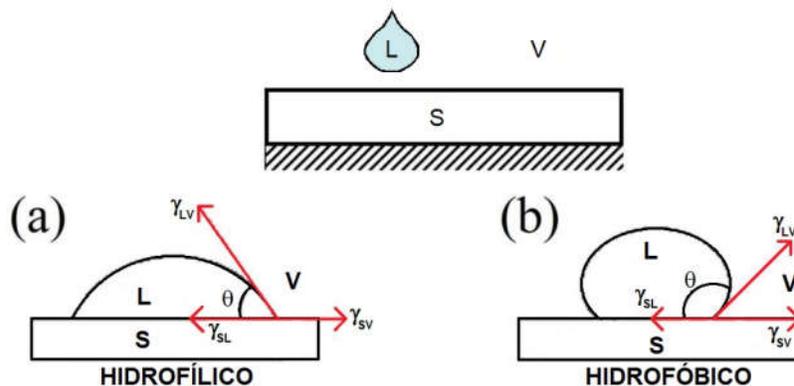
convencional, diz respeito aos desvios de forma de segunda a quinta ordem, incluindo, assim, a medição da rugosidade e da ondulação.

### 2.2.2 Molhabilidade

Molhabilidade é a tendência de um fluido aderir à uma superfície sólida em presença de outros fluidos imiscíveis, por exemplo, o ar atmosférico. Esta pode ser quantificada pelo ângulo de contato de um líquido com substrato sólido. O ângulo de contato entre uma gota de um líquido e uma superfície sólida depende da relação entre as forças adesivas e as forças coesivas do líquido, como observado na Figura 2.2 (Ghosh Chaudhuri; Paria, 2014; *apud* Souza, 2015).

Figura 2.2 – Ilustração esquemática do contato entre as três fases, sólida, líquida e gasosa.

Em a) Representação das tensões superficiais para uma superfície hidrofílica, e b) Representação das tensões superficiais para uma superfície hidrofóbica.

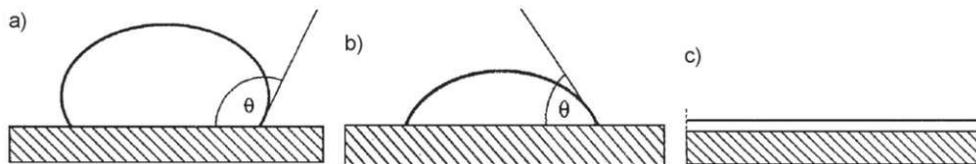


Fonte: Adaptada de Souza (2015).

Três fatores importantes, tais como a tensão superficial, a hidrofobicidade de superfície após a deposição das partículas sobre uma superfície sólida e a pressão de dissociação influenciam o ângulo de contato final dos fluidos sobre uma superfície sólida (Ghosh Chaudhuri; Paria, 2014; *apud* Souza, 2015). De acordo com, Luz; Ribeiro; Pandolfelli, (2008), em seu trabalho, citam que os principais fatores que influenciam o comportamento da molhabilidade são: rugosidade e heterogeneidade da superfície do substrato, reações entre líquido e sólido, atmosfera do ensaio, tempo e a temperatura.

Se a gota repousa sobre uma superfície homogênea e perfeitamente nivelada, forma-se um ângulo de contato de equilíbrio entre o líquido e a superfície sólida em qualquer ponto da linha de três fase, onde se encontram o sólido, o líquido e a fase vapor. Segundo, Luz; Ribeiro; Pandolfelli, (2008), quando  $\theta > 90^\circ$ , não há o molhamento do sólido pelo líquido, ou seja, não ocorre o espalhamento do líquido (Figura 2.3a); quando  $\theta < 90^\circ$ , há o molhamento e o líquido se espalha espontaneamente (Figura 2.3b); quando  $\theta \approx 0^\circ$ , o líquido se espalha indefinidamente sobre o sólido, ou seja, o molhamento é total (Figura 2.3c). Desta forma, o molhamento parcial existe no intervalo de ângulo de contato compreendido entre  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ .

Figura 2.3 – Representação do ângulo de contato (a) maior do que  $90^\circ$ , (b) menor do que  $90^\circ$  e (c) espalhamento total.



Fonte: Adaptada de Luz; Ribeiro; Pandolfelli (2008).

### 2.2.3 Tensão residual

O processo de remoção de cavaco, durante a usinagem, cria uma superfície com uma camada bastante diferente da existente anteriormente ao corte e, invariavelmente, com alterações abaixo da superfície, ou seja, na subsuperfície. A identificação dessas alterações é de suma importância, principalmente em componentes que trabalharão sujeitos a altas tensões, em particular tensões alternadas ou ainda sob altas temperaturas ou em ambientes corrosivos, porque a resistência à fluência e outras propriedades mecânicas podem ser afetadas (Machado *et al.*, 2009).

As tensões residuais, alterações subsuperficiais de natureza mecânica, podem ser de tração ou de compressão e de intensidade e profundidade variada. A tensão de compressão é benéfica, visto que aumenta a resistência à fadiga da peça. Normalmente, quanto maior o desgaste da ferramenta, mais intensa e profunda será a tensão residual de compressão (Machado *et al.*, 2009).

De acordo com Carvalho Filho (2015), as tensões residuais são de caráter elástico possuindo assim seu valor máximo, em módulo, o limite de escoamento do

próprio material. Qualquer perturbação que gere gradientes de deformação plástica, aplicação de carregamentos térmicos (diferentes coeficientes de expansão térmica e gradientes de resfriamento) e mudanças microestruturais, alteram o seu estado e causam sua redistribuição, de modo que as tensões se equilibrem novamente.

É possível agrupar as tensões residuais em três tipos principais de acordo com a porção de material na qual elas podem ser observadas (Carvalho Filho, 2015; *apud* Nunes, 2008; Soares, 2003):

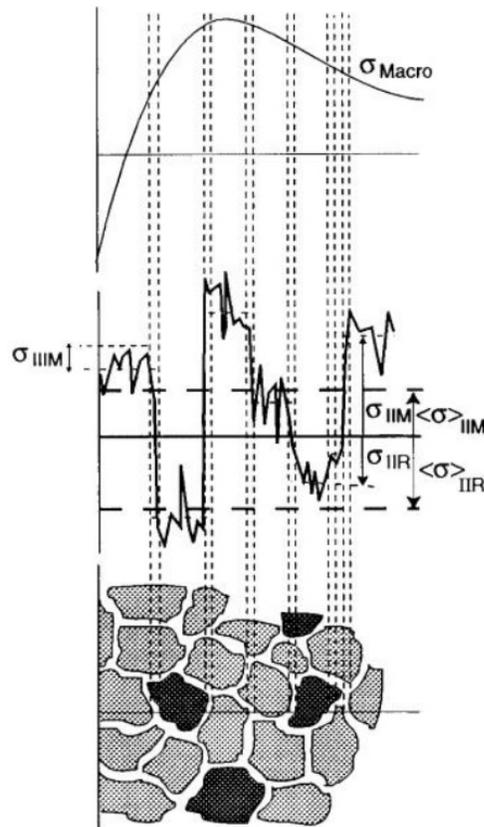
- Tipo I (Tensões Residuais Macroscópicas) – são distribuídas em larga escala, atuam em grandes volumes ou porções do material quando comparadas ao tamanho de grão, são originárias de fontes mecânicas, térmicas ou químicas. Essas tensões por serem em grandes porções podem causar instabilidade dimensional no componente, sendo de grande importância para os profissionais que trabalham com fabricação;

- Tipo II (Tensões Residuais Microestruturais) – essas tensões estão presentes em materiais policristalinos e atuam entre os grãos dos materiais. Elas cobrem a distância de um grão ou parte de um grão. Este tipo pode ocorrer, por exemplo, entre diferentes fases que têm diferentes propriedades físicas ou entre partículas precipitadas, tais como inclusões e a matriz. Têm valores intensificados quando se observam transformações de fases na microestrutura. Fases com diferentes parâmetros cristalinos causam distorção no reticulado original (tratamento térmicos e transformação por deformação);

- Tipo III (Tensões Residuais Submicroscópicas) – as quais ocorrem entre várias distâncias atômicas dentro de um grão e são equilibradas sobre uma pequena parte do grão. Este tipo de tensão residual ocorre em materiais nos quais existam defeitos cristalinos como, átomos substitucionais, intersticiais, vacâncias, impurezas ou falhas de empilhamentos, etc., causando distorções no parâmetro de rede do cristal.

Pode-se observar na Figura 2.4 como estão esquematizados a atuação dos diferentes níveis de tensão no interior de um material policristalino, onde a tensão macroscópica ( $\sigma_{\text{Macro}}$ ) abrange vários grãos, a tensão microscópica ( $\sigma_{\text{IIM}}$ ) atua entre os grãos e a submicroscópica ( $\sigma_{\text{IIIM}}$ ) atua dentro de apenas um grão (Carvalho Filho, 2015).

Figura 2.4 – Ilustração de como as diferentes tensões residuais atuam em um material policristalino.



Fonte: Adaptada de Withers; Bhadeshia (2001).

Tensões residuais poderão ser introduzidas de forma proposital ou acidental nos diversos processos de fabricação, tais como: soldagem, tratamentos térmicos, nas operações de conformação mecânica de forjamento, trefilação, laminação, dobramento e nos processos mecânicos de usinagem, autofretagem<sup>2</sup>, jateamento superficial ou retificação (Soares, 1998).

Durante o processo de retífica, por exemplo, os ciclos de aquecimento e resfriamento alternados da peça provocam o aparecimento de tensões residuais de

<sup>2</sup> Neste processo um cilindro é submetido a uma pressão interna com uma intensidade suficiente para produzir o escoamento em uma parte ou na parede completa. Este processo é obtido através de uma pressão hidráulica ou pela expansão causada por um mandril com diâmetro externo maior do que o diâmetro interno do tubo. Quando a deformação permanente é atingida, a pressão é aliviada. Enquanto as outras camadas tendem a retornar suas dimensões originais, as mais internas, consideravelmente expandidas devido a deformação plástica, tendem a manter seu diâmetro aumentado. Assim um campo de tensões residuais é introduzido na parede do cilindro, ou seja: compressivo nas camadas mais internas e de tração nas mais externas (Bueno; Strohaecker, 2002).

tração na superfície da peça, as quais são reduzidas até o valor nulo cerca de 200  $\mu\text{m}$  abaixo da superfície, dependendo do material da peça e das condições operacionais. A operação de dressagem<sup>3</sup>, o material do rebolo ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CBN, SiC), a classe do rebolo, a penetração de trabalho e o fluido de corte utilizado, podem influenciar no tipo de tensão residual (trativa ou compressiva), por exemplo, uma dressagem fina, com grau de recobrimento alto, induz na peça, tensões de origem térmica mais intensas, promovendo tensões residuais de tração, apesar do acabamento de superior qualidade quando comparada a uma dressagem mais grosseira, ou seja, quando se empregam valores baixos de grau de recobrimento (Machado *et al.*, 2009).

### 2.3 Tribocorrosão

Tribocorrosão (*tribocorrosion*) é um termo que descreve a interação entre os fenômenos tribológicos e a corrosão, ou seja, os mecanismos de corrosão (químico ou eletroquímico) e desgaste mecânico não atuam separadamente, mas sim dependem um do outro de uma forma bastante complexa em que a corrosão é acelerada pelo dano mecânico e o dano mecânico pela corrosão (Manhabosco; Muller; Santos, 2009; Vieira *et al.*, 2012). De acordo com Nahal *et al.*, (2015), além dos aspectos financeiros, os danos causados pela tribocorrosão podem ser acompanhados de sérios danos ambientais, e que para melhorar a integridade estrutural, evitando assim, falhas por tribocorrosão, é importante adotar um critério de fadiga confiável.

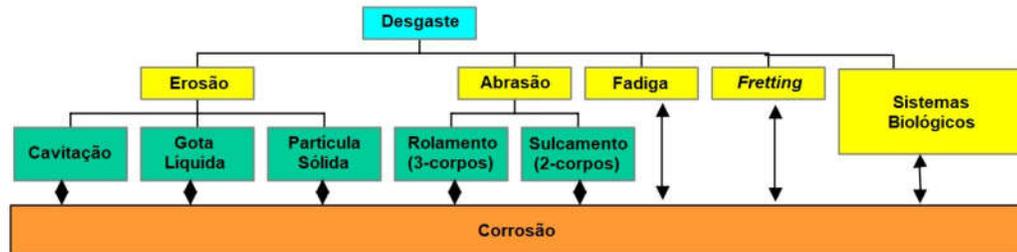
Stack, (2002) citou em seu trabalho os seguintes danos mecânicos, que podem estar associados ao dano corrosivo: o deslizamento ou desgaste abrasivo, erosão por particulados sólidos ou por escoamento de fluidos, ou cavitação (*cavitation*), *fretting* ou fadiga. Deste modo, ambientes corrosivos, também, podem ser complexos, podendo ser alternadamente secos ou molhados em condições aquosas, a temperatura ambiente. Segundo Wood, (2007) a tribocorrosão inclui a interação da corrosão com (Figura 2.5): erosão por partículas sólidas, abrasão, erosão-cavitação, *fretting*, soluções biológicas, desgaste por deslizamento e tribo-oxidação. Nesta Tese

---

<sup>3</sup> Conforme o rebolo abrasivo é utilizado, sua superfície torna-se irregular ou as arestas de corte perdem poder de remoção exigindo uma afiação que devolva as características necessárias ao prosseguimento da usinagem dentro de padrões aceitáveis. Essa afiação do rebolo, denomina-se dressagem, e é feita usando um material mais duro que os grãos abrasivos. Essa ferramenta tem formato de ponta única, pastilha, conglomerado ou ainda de disco giratório.

é esperada a influência dos mecanismos de desgaste, por fadiga e escoamento de fluidos (solução salina e solução salina + inibidor de corrosão), tanto no dano superficial e subsuperficial dos corpos de prova como na eficiência do inibidor de corrosão.

Figura 2.5 – Possíveis interações entre corrosão e os vários mecanismos de desgaste.



Fonte: Adaptada de Wood, (2007).

Wood, (2007) em seu texto resumiu as possíveis respostas da superfície para uma variedade de condições de contato (Tabela 2.1).

Tabela 2.1 – Resumo dos efeitos tribológicos sobre os fenômenos superfície/corrosão

Condições de contato	Resposta
<i>Carga de contato e geometria</i>	Tensão de contato e área de contato. Subsuperfície e superfície elástica ou elasto-plástica ou completamente plástica. Deflexão da superfície.
<i>Movimento relativo sob carga em ambiente corrosivo</i>	Despassivação induzida da superfície e liberação de íons primários. Efeitos do $E_{corr}$ . Superfície induzida e transformação de fase próximo da superfície. Efeitos cinéticos de repassivação. Aumento do transporte de massa local, temperatura de contato, rugosidade e área da superfície de contato. Mudança na composição na camada superficial. Estabilidade de processo galvânico entre uma superfície usada e não usada. Indução por encruamento na tensão superficial. Afeta a resistência ao cisalhamento de junções aspereza/aspereza e contribuições adesivas para a força de atrito.

---

<i>Variando a aplicação da carga de contatos dinâmicos</i>	Potencial de corrosão livre. Densidade de corrente local. Número de áreas anódicas ativa e localização de sítios anódicos. Tempo de recobrimento da superfície. Alterar mecanismo de desgaste ou transição de força para taxas de perda mais/menos severa.
<i>Tribocorrosão</i>	Efeito do atrito. pH local do ambiente. Perda de massa total da superfície.
<i>Debris gerados pelo desgaste mecânico</i>	Geração de debris metálicos causam liberação de íons secundários que reagem com o ambiente corrosivo.

---

Fonte: Adaptada de Wood (2007).

Diversos autores estudaram o efeito de diferentes tipos de desgaste tribocorrosivo: Stack *et al.* (2010) estudaram a micro-abrasão-corrosão; Sun; Haruman (2011) os efeitos corrosivos em deslizamento unidirecional (usando um tribômetro pino-disco (*pin on disk*)); Manhabosco; Muller; Santos (2009) o deslizamento relativo em meio corrosivo; Saada *et al.* (2015), para ensaios de deslizamento, utilizaram um pino-disco acoplado com um potenciostato (mensurou potencial de corrosão e impedância eletroquímica); e Stachowiak; Tyczewski; Zwierzycki (2016) desenvolveram mapas de desgaste para os aços inoxidáveis AISI 304 e AISI 420 usando um tribômetro pino-chapa (*pin on plate*), em meio corrosivo (0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Stack (2002) estudou o mecanismo erosivo-corrosivo, e abordou o desenvolvimento de mapas de desgaste em condições secas e aquosas.

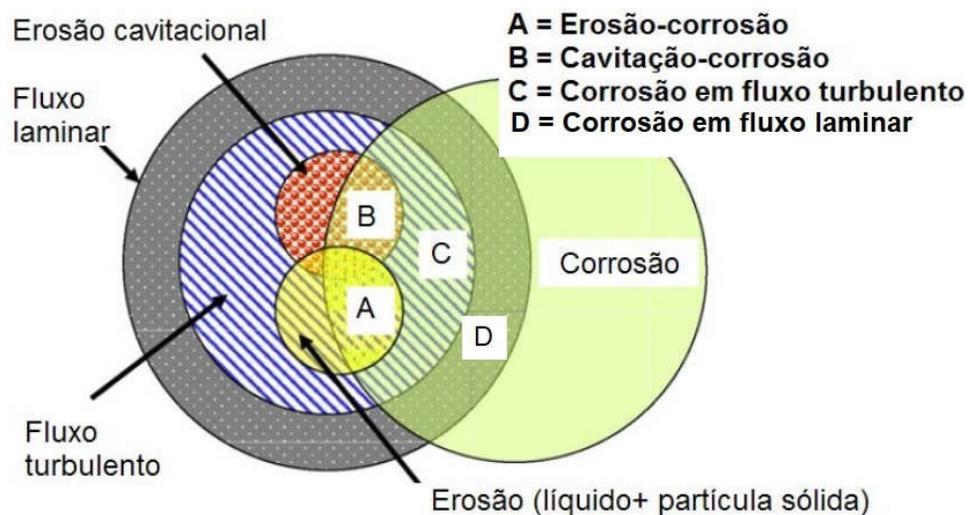
Segundo Stack (2002) houve um aumento significativo no estudo da tribocorrosão. Neste sentido, a erosão-corrosão tem recebido muita atenção, devido à crescente prevalência no processamento de minérios, na indústria de petróleo e gás, na produção de energia renovável através do movimento das marés (Chen; Lam, 2015), e também, na engenharia biomédica no desenvolvimento de implantes ortopédicos (Santos *et al.*, 2010; Vieira *et al.*, 2006). Mapas mecanísticos de tais processos têm sido gerados, mostrando as transições entre os regimes tribocorrosivos, assim como a funcionalidade das variáveis mecânicas (tribológicas) e químicas e/ou eletroquímicas (corrosivas). Para uma gama de aplicações industriais em que a tribocorrosão ocorre, há áreas significativas em que a aplicação de mapas

teria um grande impacto. Por exemplo, a indústria de petróleo e gás possui cada vez mais problemas que são inevitáveis devido ao desgaste erosivo por partículas de areia em meio aquoso (Stack, 2002).

Zum Gahr (1987), já nos anos 80, destacava seis diferentes tipos de erosão: (a) erosão por partículas sólidas em meio gasoso; (b) erosão por partículas sólidas em meio líquido; (c) erosão devido à ação de líquidos; (d) erosão-corrosão, (e) erosão por cavitação e (f) erosão térmica. Silva (2008) ainda acrescenta que, cada tipo de erosão tem seu mecanismo particular e depende de condições específicas. A erosão por partículas sólidas e a erosão-corrosão são influenciadas principalmente pela velocidade de impacto, pela quantidade e massa individual das partículas erosivas, pelo ângulo de incidência e pelo tipo de meio envolvido, dentre outros fatores.

De acordo com Wood (2006) um aspecto importante que deve ser considerado quando se fala em materiais resistentes à erosão e à corrosão é o efeito sinérgico entre estes. No seguinte diagrama, Figura 2.6, são mostradas as possíveis regiões de interação erosão-corrosão em diferentes regimes de escoamento.

Figura 2.6 – Diagrama que ilustra as possíveis regiões de interação erosão-corrosão em diferentes regimes de escoamento.



Fonte: Adaptada de Wood (2006).

A erosão (por partículas sólidas ou líquidas ou a implosão de bolhas) é frequentemente observada em uma grande variedade de condições ambientais, principalmente naquelas que envolve transporte de fluídos (líquidos ou gases), com ou sem a presença de particulados. Pode-se citar como exemplos de equipamentos e

componentes que estão sujeitos a este tipo de desgaste: transportadores pneumáticos, turbinas, tubulações, bombas, válvulas, conexões, entre outros (Silva, 2008).

Na erosão por partículas líquidas, a velocidade de impacto é a variável dominante e deve ser suficientemente elevada. Um exemplo clássico é quando aviões passam através de nuvens carregadas. A erosão por cavitação acontece quando condições de velocidade, pressão, e fluxo de um fluido são capazes de nuclear bolhas de gás ou vapor de água, as quais entram em colapso na superfície de corpos sólidos, causando perda de massa ou deformação plástica (Zum Gahr, 1987).

### 2.3.1 Influência do escoamento no dano tribocorrosivo

Fundamentado em dados experimentais e resultados limitados disponíveis em literatura aberta sobre fluxo turbulento de Taylor-Couette, um possível mecanismo de remoção mecânica em escoamentos monofásico foi proposto, por Ruzic; Veidt; Nešić (2006), para eletrodos de cilindro rotatório de aço carbono AISI 1020 imersos em solução salina (1% NaCl) saturada com  $\text{CO}_2$  e com velocidade variando até 10.000 rpm. As etapas sequenciais da hipótese são as seguintes:

Separação a partir do substrato – a estrutura porosa de filme de carbonato de ferro (tipo esponja) pode ser vista a partir do ponto de vista mecânico como sistema de molas. Apenas a tensão de cisalhamento na parede não é claramente suficiente responsável pela remoção do filme. Assim como, quantidades de flutuações locais severas (tais como velocidade e flutuações na tensão de cisalhamento na parede), primeiramente devido ao movimento dos vórtices de Taylor, solicitações mecânicas (vibrações), que leva a um tipo de dano como fadiga. Uma vez a resistência do filme excedida, o filme começa a separar a partir do substrato (Figura 2.7a).

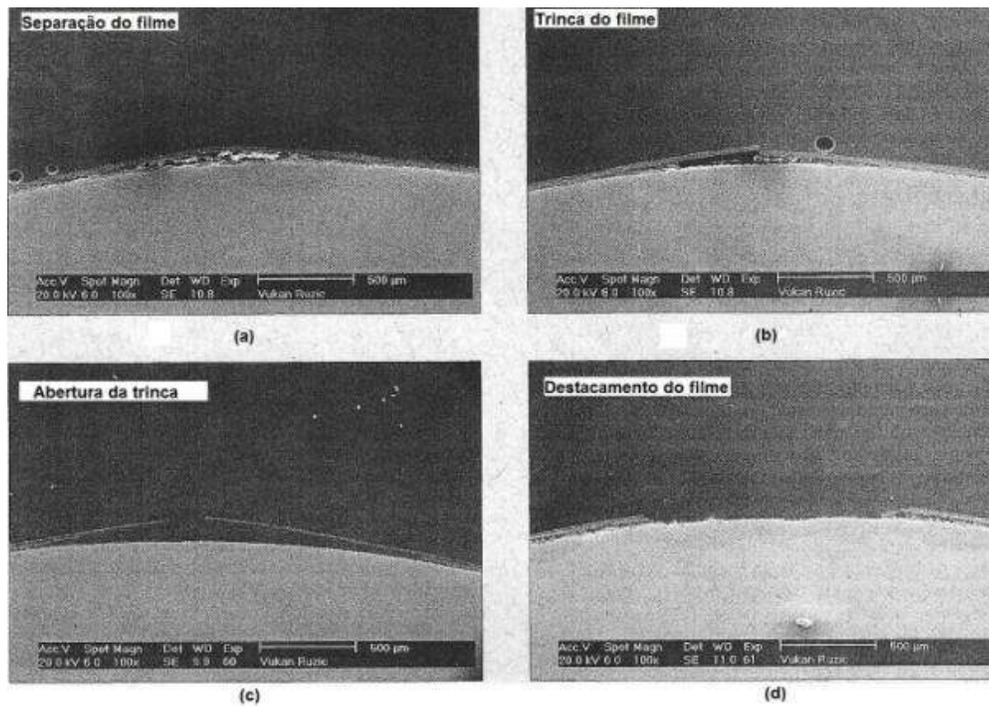
Trinca vertical – sobre a influência de força centrífuga e/ou pressão relativa negativa, a folga entre o substrato e o filme tende a aumentar, e quando a tensão interna alcança o valor crítico ocorre a trinca vertical (Figura 2.7b).

Abertura e alargamento da trinca – a rugosidade superficial aumentada na localização da trinca melhora o nível local de turbulência promovendo o destacamento do filme e o levantamento da superfície do metal (Figura 2.7c).

Destacamento do filme – o filme levantado provoca um maior arraste, em cujo estágio a tensão de cisalhamento na parede descasca a parte do filme protuberante.

As partes do filme destacada são subseqüentemente arrancadas a partir do cilindro, pela influência das forças centrífugas e/ou pressão relativa negativa (Figura 2.7d).

Figura 2.7 – Mecanismos de remoção de filme mecanicamente proposto: (a) separação a partir do substrato, (b) trinca vertical, (c) abertura e alargamento da trinca e (d) destacamento do filme.



Fonte: Adaptada de Ruzic; Veidt; Nešić (2006).

Assim como Ruzic; Veidt; Nešić, (2006), outros autores também estudaram a influência do escoamento de fluidos na tribocorrosão. Bozzini *et al.*, (2003) em seu estudo de caso, simularam um escoamento multifásico via CFD da erosão-corrosão.

## 2.4 Corrosão

Corrosão é a degradação de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. A deterioração motivada pela interação físico-química entre o material e o seu meio de trabalho representa modificações danosas indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o impróprio para o uso (Bendaif *et al.*, 2016; Gentil, 2007).

A corrosão é comumente um processo espontâneo e está transformando continuamente os materiais metálicos de modo que a durabilidade e performance dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se propõem. Algumas ligas metálicas estão presentes em estruturas metálicas enterradas ou submersas, por exemplo, minerodutos, oleodutos, gasodutos, adutoras, cabos de comunicação e de energia elétrica, píeres de atracação de embarcações, tanques de armazenamento de combustíveis como gasolina, álcool e óleo diesel, emissários submarinos, entre outros (Gentil, 2007).

Em relação ao aspecto energético, no processo corrosivo, é conhecido que a obtenção de um metal se faz à custa de uma certa quantidade de energia, a qual é cedida por intermédio dos processos metalúrgicos, como na seguinte relação (Gentil, 2007; Ramanathan, 1998):



A corrosão pode surgir sob formas distintas, e o conhecimento das mesmas é muito importante no estudo dos processos corrosivos. As formas (ou tipos) de corrosão podem ser apresentadas considerando-se a aparência ou forma de ataque e as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Assim, pode-se ter corrosão segundo (Gentil, 2007):

- A morfologia – uniforme, por placas, alveolar, puntiforme ou por pite, intergranular (ou intercristalina), intragranular (ou transgranular ou transcristalina), filiforme, por esfoliação, grafítica, dezincificação, em torno de cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio;
- As causas ou mecanismos – por aeração diferencial, eletrolítica ou por corrente de fuga, galvânica, associada a solicitações mecânicas (corrosão sob tensão fraturante), em torno de cordão de solda, seletiva (grafítica e dezincificação), empolamento ou fragilização pelo hidrogênio;
- Os fatores mecânicos – sob tensão, sob fadiga, por atrito, associada à erosão;
- O meio corrosivo – atmosférica, pelo solo, induzida por microrganismos, pela água do mar, por sais fundidos, etc.;
- A localização do ataque – por pite, uniforme, intergranular, transgranular, etc.

De acordo com o meio corrosivo e o material, podem ser apresentados diferentes mecanismos para o dano corrosivo:

- O mecanismo eletroquímico:
  - Corrosão em água ou soluções aquosas;
  - Corrosão atmosférica;
  - Corrosão no solo
  - Corrosão em sais fundidos
- O mecanismo químico:
  - Corrosão de material metálico, em temperaturas elevadas, por gases ou vapores e em ausência de umidade, chamada de corrosão seca;
  - Corrosão em solventes orgânicos isentos de água;
  - Corrosão de materiais não-metálicos.

No mecanismo eletroquímico acontece reações químicas que envolvem transferência de carga ou elétrons por meio de uma interface ou eletrólito: são os casos de corrosão observados em materiais metálicos quando em presença de eletrólitos, podendo o eletrólito estar solubilizado em água ou fundido, por exemplo, soluções salinas contendo cloretos. Já no mecanismo químico, há reações químicas diretamente entre o material metálico, ou não-metálico, e o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica (Bendaif *et al.*, 2016).

## 2.5 Inibidores de corrosão

Stachowiak; Batchelor (2006) distinguem os inibidores em dois grupos: inibidores de corrosão e inibidores de “ferrugem”. O primeiro é um termo utilizado para ligas metálicas de materiais não ferrosos (por exemplo, cobre, alumínio, estanho, cádmio, etc.) e o segundo para ligas metálicas de materiais ferrosos (por exemplo, aço carbono, aço inox, ferro fundido, etc.). Mas para este trabalho, será sempre utilizado o primeiro termo como sendo para todas as classes de materiais metálicos (ferrosos ou não ferrosos).

O inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduz o dano corrosivo. Os mecanismos de atuação dos inibidores de corrosão são baseados nas técnicas de proteção, ou seja, são formadores de barreira na superfície do material ou alterando o meio corrosivo tornando-o menos agressivo. O desempenho dos inibidores depende

de vários fatores, tais como: pH, peso molecular, temperatura de operação, pressão, velocidade de escoamento, teor de contaminantes, molhabilidade, entre outros (Gentil, 2007; Vilorio; Vera, 1994).

Cunha (2008) menciona em seu trabalho que a ciência da inibição está baseada no conhecimento do sistema, Metal/Eletrólito/Inibidor, sendo, neste sentido, necessário analisar cada um dos elementos envolvidos no processo de inibição.

### 2.5.1 Reações químicas do dano corrosivo e a natureza do seu meio

Durante as reações espontâneas da corrosão do ferro em soluções ácidas sem a presença de agentes despolarizantes, a dissolução anódica do ferro pode ser expressa como mostrado na Equação 2.1 (Perez, 2013; Távora, 2007):



Que é acompanhada simultaneamente pela redução do  $H_2$  segundo a Equação 2.2 (Perez, 2013; Távora, 2007):



A taxa de corrosão está controlada pela reação particular do eletrodo que corresponde à etapa mais lenta da reação. A corrosão do ferro ou do aço não inibido em solução ácida com  $pH < 3,0$  é geralmente controlada pela reação catódica, neste caso a evolução do hidrogênio. A reação global da corrosão é determinada pela descarga de prótons (Viloria; Vera, 1994).

Em soluções ácidas inibidas a taxa de corrosão pode ser controlada através das reações anódicas ou catódicas, dependendo do caráter do inibidor e a composição da solução corrosiva. Independentemente do controle anódico ou catódico, a velocidade limite é um processo de transferência de carga, a qual consiste fundamentalmente na descarga do próton na interface metal/solução, sendo esta etapa o passo limitante da reação da corrosão (Viloria; Vera, 1994).

A reação catódica depende do pH, da natureza e concentração dos ânions ácidos. Para  $4,0 \leq pH \leq 12,0$  a corrosão evolui sob controle catódico, mas a reação

que predomina é a difusão do oxigênio e sua subsequente redução na interface metal/solução. A corrosão dos metais em soluções próximas a neutralidade conduz a formação de produtos de baixa solubilidade, tais como óxidos, hidróxidos ou sais. O processo catódico é a redução do oxigênio. Tal conjuntura, faz com que a ação do inibidor seja exercida sobre a superfície de óxido que recobre o metal mantendo ou incrementando as características protetoras da camada ou película (Viloria; Vera, 1994).

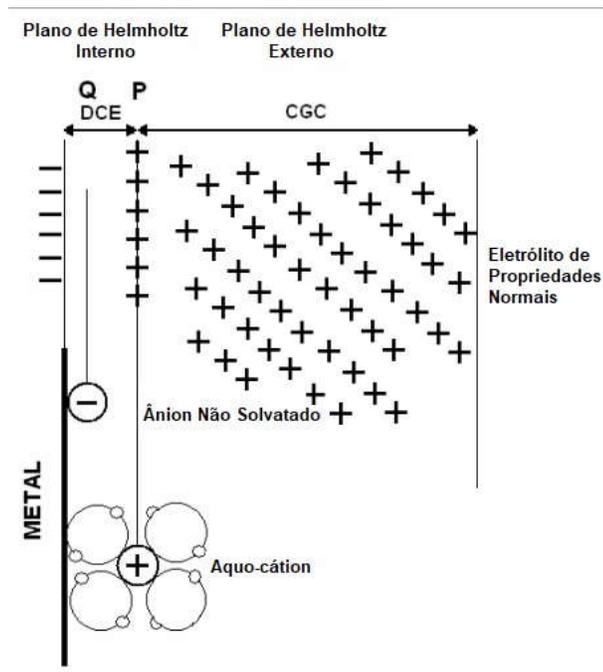
### 2.5.2 A dupla camada elétrica de Helmholtz

O comportamento da dupla camada elétrica (DCE), Figura 2.8, está ligado ao processo de corrosão do metal e a adsorção de espécies químicas (inibidores, ânions, etc.) sobre sua superfície. Podendo ser considerada como a associação de duas camadas na interface Metal/Solução, ou seja, uma camada externa difusa e uma camada interna (Viloria; Vera, 1994).

A camada difusa consiste de uma atmosfera iônica em que os íons de mesma carga estão acima da sua concentração normal em relação aos íons de cargas opostas. A parte interna da dupla camada, onde podem ou não existir íons adsorvidos, é provavelmente de espessura igual a dois diâmetros moleculares. Considera-se que os íons adsorvidos formam uma monocamada com seus centros no plano interno de Helmholtz. Podendo ainda existir na interface uma camada fina geralmente monomolecular de água que podem ou não estar orientadas (Viloria; Vera, 1994).

À medida que um metal (M) se dissolve para formar aquo-íons ( $M^{z+}$ ), ocorre uma gradativa separação das cargas elétricas: o metal carregado negativamente e a solução aquosa carregada positivamente (Figura 2.8). Desta maneira as cargas tendem a se alinhar uma em relação a outra, formando planos que se assemelham a um capacitor eletrônico, e também de uma camada difusa, conhecida como camada de Gouy-Chapman (CGC), na qual os íons se espalham por uma distância de aproximadamente de um micron ( $1 \mu\text{m}$ ) (Cunha, 2008).

Figura 2.8 – Ilustração esquemática da dupla camada elétrica de Helmholtz (Planos interno e externo).



Fonte: Adaptada de West (1970).

O plano P, Figura 2.8, saturado com íons metálicos é chamado de plano de Helmholtz externo. Enquanto o plano Q que forma a região em que os íons não solvatados podem ser especificamente adsorvidos, constitui o plano de Helmholtz interno. A estrutura inteira da dupla camada elétrica depende de fatores como: grau de agitação da solução, outros íons além de  $M^{z+}$  e suas concentrações (Cunha, 2008).

A interface metal/solução influencia as reações de transferência de carga, devido à presença de uma dupla camada elétrica na interface. A interação de íons ou moléculas neutras da dupla camada elétrica altera suas propriedades de estrutura. As moléculas de água adsorvidas estão envolvidas em uma série de processos de adsorção. A adsorção de moléculas orgânicas na interface metal/solução ocorre através da seguinte reação, Equação 2.3, (Viloria; Vera, 1994):



Onde  $n$  depende da relação entre os volumes das moléculas, das substâncias orgânicas e das moléculas de água.

As  $n$  moléculas de água são removidas da superfície do metal por cada molécula de inibidor adsorvida, adota-se  $n$  como independente do grau de cobertura ou carga do eletrodo. Se a interação entre a superfície do metal e o inibidor é mais forte que a interação metal/água, então ocorrerá a adsorção do inibidor (Viloria; Vera, 1994).

### 2.5.3 Classificação dos inibidores de corrosão

Cunha (2008) diz que não existe uma classificação que possa se chamar de universal para os inibidores de corrosão. Segundo (Viloria; Vera, 1994) a única classificação que não deixa dúvidas seria agrupar os inibidores em anódicos (aqueles que inibem as reações anódicas) e catódicos (aqueles que inibem as reações catódicas). Do ponto de vista prático os inibidores de corrosão são classificados em: adsorção, catódicos, desaeradores, oxidantes, fase de vapor e formadores de filme.

Os inibidores catódicos e anódicos são substâncias que quando adicionadas ao meio corrosivo formam barreiras, respectivamente, nas áreas catódicas e anódicas impedindo ou retardando as reações eletroquímicas. Cromatos, polifosfatos, polifosfonatos, silicatos, nitritos e molibdatos são substâncias inorgânicas que atuam como inibidores anódicos, enquanto sais de zinco e de estanho agem como inibidores catódicos (Viloria; Vera, 1994).

Inibidores de barreira ou formadores de filme são substâncias orgânicas que quando adicionadas ao meio corrosivo formam um filme sobre a superfície metálica seja pelos mecanismos de adsorção ou quimissorção (Viloria; Vera, 1994)

A indústria petroquímica utiliza inibidores desde a etapa de extração do petróleo cru (*upstream*) até seu refino (*downstream*). Nos processos de produção do petróleo cru são usados fluidos de acidificação, que contém HCl e misturas de HCl, HF ou ácidos orgânicos. Estes ácidos fortes possuem características altamente corrosivas, mesmo para o aço inoxidável. Logo, ocorre a necessidade do uso de inibidores de corrosão para a proteção dos materiais (Souza; Petri; Queiroz Neto, 2009). Os inibidores são selecionados de acordo com o ácido empregado e os diferentes materiais. Existem trabalhos na literatura que indicam as substâncias orgânicas que contém pelo menos um átomo de hidrogênio, enxofre ou oxigênio, que são eficazes inibidores.

Para se obter tratamentos mais eficientes e econômicos, muitas vezes, são realizados estudos onde se misturam inibidores anódicos e catódicos para obtenção de efeito sinérgico. Por exemplo, em sistemas de refrigeração as misturas mais empregadas são: polifosfatos-fosfonato-zinco, fosfonato zinco-azóis e fosfino carboxílico-fosfonato-zinco-azóis (Viloria; Vera, 1994).

Para um inibidor ser eficaz ele tem, também, que deslocar água da superfície do metal, interagir com locais 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: (1) inibidores inorgânicos, (2) inibidores orgânicos, (3) inibidores de tensoativos e (4) inibidores de materiais misturados (Tizpar; Ghasemi, 2006) . De acordo com Tamilselvi; Rajeswari, (2003), 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 desempenho de um inibidor pode ser medido pela eficiência em reduzir a taxa de corrosão. Pode ser expressa como penetração por tempo de exposição (mm/a, milímetro por ano ou mpy, milésimo de polegada por ano) ou pela massa perdida por unidade de área (mdd, ou seja, mg/dm<sup>2</sup>/dia). O cálculo efetuado para obter a eficiência de inibição (Ef) do inibidor é dado pela Equação 2.4:

$$Ef = \frac{T_s - T_c}{T_s} \times 100 \quad (2.4)$$

Onde: Ef: Eficiência de Inibição (%); T<sub>s</sub>: Taxa de corrosão sem inibidor (branco); T<sub>c</sub>: Taxa de corrosão com inibidor.

#### 2.5.4 Adsorção de inibidores sobre superfícies metálicas

Rossi (2007) explica que a adsorção pode ser definida como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial, podendo ocorrer tanto a fisissorção (adsorção física) quanto a quimissorção (adsorção química), ou seja, de acordo com a natureza das forças envolvidas, podem-se distinguir estes dois tipos de adsorção.

No entanto, pode-se dizer que a adsorção é uma operação de transferência de massa, na qual as moléculas de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) interagem espontaneamente, perante a ação de forças atrativas, com uma superfície, geralmente sólida (Rossi, 2007).

Os inibidores de corrosão, produzidos a partir de compostos orgânicos, podem adsorver nas superfícies metálicas de duas formas: Adsorção eletrostática e quimissorção, segundo Vilorio; Vera, (1994) .

A **adsorção eletrostática**, é resultado da interação de cargas elétricas (interação coulombiana) entre o campo elétrico da camada externa de Helmholtz e a carga elétrica de certas moléculas do inibidor. As cargas das moléculas orgânicas desempenham um importante papel na inibição do metal, ou seja, a extensão e intensidade deste tipo de adsorção dependem da magnitude e sinal do potencial na camada externa de Helmholtz e a concentração do inibidor (Vilorio; Vera, 1994).

As propriedades elétricas das moléculas orgânicas determinam a polaridade e a magnitude da adsorção, disto dependendo a adsorção ou não do inibidor. Os efeitos do ânion ácido, por exemplo, cloretos, modificam o potencial na interface do metal/solução. Os efeitos de cadeia lateral sobre a extremidade ativa do inibidor, seja localizando ou deslocando a carga nesta extremidade ou introduzindo efeitos de histerese que minimize a interação inibidor interface metal/solução (Vilorio; Vera, 1994).

A **quimissorção** está relacionada com a capacidade de formação de ligações covalentes dativas entre o átomo de ancoragem (por exemplo, N e S) do inibidor e os orbitais disponíveis na rede cristalina do metal. Desta forma, podem-se estabelecer reações de competição entre os ânions ácidos e o inibidor, pelos sítios ativos da superfície metálica (Vilorio; Vera, 1994). A adsorção química depende: da natureza do metal, da estrutura molecular do inibidor e da natureza do átomo de ancoragem. Ela se caracteriza por ser um processo relativamente lento; de alta energia de ativação (depende da temperatura); e por envolver transferência e compartilhamento de carga.

#### 2.5.5 Utilização de extratos vegetais como inibidores de corrosão

Os efeitos tóxicos dos inibidores sintéticos de corrosão se tornaram motivação para se utilizar extratos vegetais (de folhas, caules, frutos, flores, sementes e, também, óleo essencial), ou seja, sua utilização se dá em virtude de ser uma solução

ambientalmente aceitável, sendo também de fonte renovável. Os extratos vegetais são vistos como uma fonte riquíssima de compostos químicos que podem ser extraídos por procedimentos simples com baixo custo. Entretanto o efeito sinérgico muitas vezes é obtido quando ocorrem misturas de inibidores aumentando sua eficiência de inibição (Cunha, 2008). Segundo Cardozo (2016), os vegetais têm sido reconhecidos como excelentes alternativas de inibidores de corrosão, devido à sua disponibilidade, biodegradabilidade e fonte de metabólitos secundários<sup>4</sup> que possuem características estruturais que favorecem formação de filme protetor sobre a superfície metálica conferindo eficiência em relação à inibição da corrosão. Diversos estudos já foram realizados utilizando extratos vegetais como inibidores.

Leal (2016), em sua dissertação, usou o extrato hidroalcoólico de juazeiro (folhas e caules) solubilizado em uma microemulsão contendo solução aquosa salina de NaCl 3,5% (83%) – *Tween* 80 (15%) – óleo de algodão (2%). A eficiência de inibição a corrosão desse sistema micelar foi avaliada pelo método eletroquímico de curvas de polarização linear, e a eficiência de inibição determinada foi da ordem de 94% na concentração de 200 ppm de extrato em solução; 94% na concentração de 100 ppm de microemulsão em solução e 96% na concentração de 400 ppm de microemulsão com extrato solubilizado, em solução. Ele observou também que as curvas de polarização do extrato e da microemulsão comportaram-se como inibidores do tipo anódico.

Cardozo (2016), desenvolveu seu estudo utilizando metabólitos (taninos e saponinas), como inibidor de corrosão para o aço AISI 1018 em meio salino (3,5% NaCl), extraídos da planta *ipomoea pes-caprae* (L.) Br. Convolvulaceae, adicionados em um sistema microemulsionado (*Tween* 80 + óleo de girassol + 3,5% NaCl) e também em suas formas livres. As eficiências de inibições à corrosão através das curvas de polarização para as frações de taninos e saponinas, foram respectivamente, 80,82% (75 ppm) e 50,21% (200 ppm) em velocidade de varredura de 1 mVs<sup>-1</sup>. O sistema microemulsionado apresentou eficiência máxima de 59,56% (50 ppm), porém com a solubilização de tanino dentro do sistema ( $5,0 \times 10^{-5}$  g) a eficiência de inibição alcançou 65,67% (100 ppm); e com a solubilização de taninos e saponinas, no

---

<sup>4</sup> Metabólitos são compostos químicos formados a partir de um conjunto de reações químicas decorrentes do metabolismo das plantas. São classificados em primários e secundários. Os primários (clorofila, proteína, lipídeos e aminoácidos) são provenientes do metabolismo essencial para sobrevivência das plantas, como, respiração e produção. Os secundários (alcaloides, fenóis, taninos, flavonoides e saponinas) são produzidos pelos mecanismos de defesa das plantas (Cardozo, 2016).

sistema, na proporção de 1:1 ( $7,6 \times 10^{-5}$  g), obteve eficiência máxima de 81,30% (75 ppm).

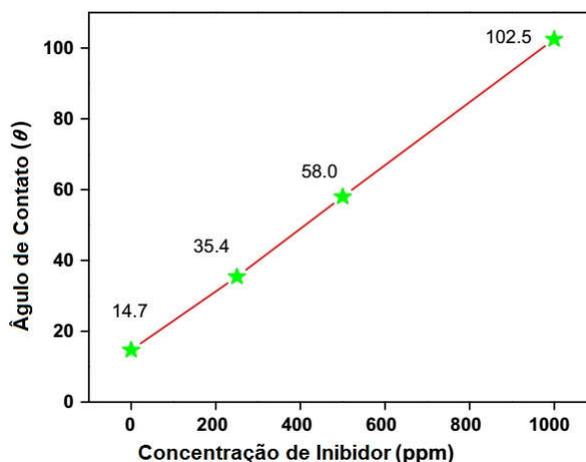
Soror (2013), para a inibição do alumínio ultrapuro (99,99%) em meio ácido (2 M HCl), utilizou extrato aquoso das folhas de açafrão (*Crocus Sativus* L.). Obteve eficiência de inibição de 84% na concentração de 600 ppm através da técnica de variação mássica, com duração de ensaio de 30 min. Já, através das técnicas de curva de polarização de Tafel e resistência de polarização linear, alcançou 84,6% e 78,5%, respectivamente, de eficiência para a mesma concentração de inibidor.

Oukhrib *et al.* (2015), em seu trabalho, apresentaram dados referentes ao estudo da eficiência de inibidores de corrosão produzidos a partir do extrato das flores de açafrão (*Crocus Sativus* L.), pétalas e estames, na proteção de uma liga de cobre (99%) imersa em água do mar. Utilizou as técnicas de variação mássica e curvas de polarização de Tafel. Na primeira, variou o tempo (8, 24, 72, 168, 240 e 360 h) e a concentração de inibidor (0, 50, 100, 200, 500, 2000 ppm); obtiveram melhor eficiência com 8 horas de ensaio e na concentração de 2000 ppm (84%), depois a eficiência diminuiu com o aumento do tempo para esta mesma concentração. Com a técnica eletroquímica, realizaram medições nas mesmas concentrações, e novamente, com 2000 ppm de extrato, melhor eficiência, 82% (293 K). Eles também investigaram a influência da temperatura (293, 303, 313 e 323 K) na inibição, somente para a concentração de 2000 ppm, e constataram que com o aumento da temperatura a eficiência diminuiu, chegando ao valor de 50% na temperatura 323 K.

Al-Khaldi (2016) em seu trabalho expôs resultados da eficiência de inibição para extrato das folhas de limão (75 ppm) junto com o extrato das folhas de açafrão (37,5, 75, 150 e 250 ppm) em meio ácido (0,5 M HCl) na proteção do aço carbono AISI 1020. Através das curvas de polarização de Tafel o autor obteve eficiência variando de 15,5% (37,5 ppm) a 41,4% (250 ppm), já através da impedância eletroquímica a eficiência variou de 17,8% (37,5 ppm) a 53% (250 ppm), todos estes resultados obtidos a 25°C. Al-Khaldi (2016), também verificou a influência da temperatura na eficiência de inibição para na mistura do extrato de limão (37,5 ppm) com o do açafrão (20 ppm), ele observou que com o aumento da temperatura (20, 35 e 45°C) houve uma diminuição da eficiência (37, 36 e 33%).

Singh *et al.* (2015), Figura 2.9, mensuraram os ângulos de contato das gotas de um inibidor de corrosão produzido a partir do extrato da fruta de *gingko biloba*<sup>5</sup> nas concentrações 0, 250, 500, 1000 ppm em meio salino (NaCl 3,5%), contra a superfície do aço J55. Eles observaram que com o aumento da concentração de inibidor elevou-se o ângulo de contato da gota entre este e a superfície do aço. Para as concentrações 0, 250 e 500 ppm há o molhamento da superfície, já para 1000 ppm, em solução, não ocorre o molhamento satisfatório da superfície, mesmo assim obtiveram bons resultados, como por exemplo, a eficiência de 95% para a concentração de 1000 ppm.

Figura 2.9 – Variação do ângulo de contato da gota de solução salina (3,5% NaCl), sem e com inibidor de corrosão nas concentrações 0, 250, 500 e 1000 ppm, contra a superfície do Aço J55.



Fonte: Adaptada de Singh *et al.* (2015).

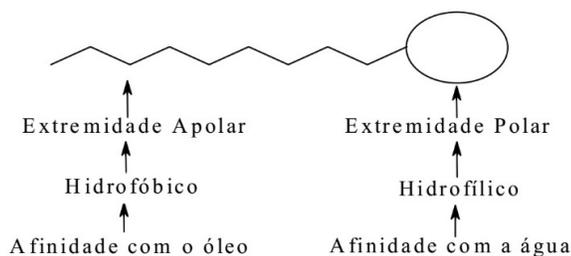
## 2.6 Tensoativos

Tensoativos são substâncias naturais ou sintéticas, responsáveis pela adsorção de moléculas tensoativas nas interfaces líquido-líquido de um dado sistema. Possuem em sua estrutura uma parte lipofílica (ou hidrofóbica) e uma parte hidrofílica. A figura a seguir (Figura 2.10) mostra a apresentação esquemática de um tensoativo. Apresentam um amplo campo de aplicação, como por exemplos: inibidores de

<sup>5</sup> A árvore do *gingko* (*Gingko biloba*) é uma planta nativa da Coreia, China e Japão, mas pode ser encontrada em parques e alamedas de cidades por todo mundo. Esta pode chegar a crescer 40 metros e vive mais de mil anos. Fósseis de *gingko* foram datados de cerca de 250 milhões de anos, e Charles Darwin se referiu à árvore como um “fóssil vivo” (Gold, 2017).

corrosão e na indústria de petróleo, bem como nas áreas biológica, farmacológica (nanofórmulações do tipo microemulsão), cosmética e têxtil (Rossi *et al.*, 2006).

Figura 2.10 – Representação esquemática de uma molécula de tensoativo.



Fonte: Adaptada de Rossi *et al.* (2006).

Tensoativos e seus derivados são usados na inibição da corrosão do aço e suas ligas em meio ácido e salino, devido ao seu poder de se adsorver em superfícies metálicas. Estes podem ser aplicados de maneira direta ao meio, ou ainda, na forma de emulsão ou microemulsão. Existem casos, que independente do meio corrosivo, a eficiência aumenta com a concentração do tensoativo no meio, atingindo um valor máximo sempre próximo a concentração micelar crítica<sup>6</sup> (CMC) (Cunha, 2008; Elachouri *et al.*, 1995; Rossi *et al.*, 2006; Wanderley Neto, 2004).

### 2.6.1 Classificação dos tensoativos

Os tensoativos são divididos em: iônicos (aniônico e catiônico), não-iônicos ou zwitteriônicos, esta classificação baseia-se na capacidade de se dissociarem no meio a que estão submetidos.

Os **iônicos** apresentam cargas elétricas na parte hidrofílica, ao se dissociarem em água, formando íons carregados negativamente (tensoativos aniônicos) ou positivamente (tensoativos catiônicos). Os **aniônicos** mais conhecidos são os alquil alcanatoatos (ou sabões) que são derivados de gorduras animais, ou óleos vegetais,

<sup>6</sup> Uma das propriedades fundamentais dos tensoativos é a propriedade de adsorção nas interfaces (limite entre duas fases imiscíveis) ou superfícies de um dado sistema. As propriedades físico-químicas de tensoativos, na sua grande maioria, não variam significativamente, mesmo em baixas concentrações. No entanto, para uma dada concentração específica de tensoativo, conhecida como concentração micelar crítica (CMC), ocorre uma mudança brusca nestas propriedades. Abaixo da CMC, as moléculas de tensoativos estão presentes na forma de monômeros dispersos e acima, estão presentes na forma de agregados (micelas). Este processo de formação é conhecido como micelização (Rossi *et al.*, 2006).

por reações de saponificação, sendo até o momento os mais estudados e compreendidos com relação à sua estrutura e função. Na classe dos **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 e inibidores de corrosão em superfícies metálicas e, também, como coletores de flotação na indústria de minérios).

Os **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 propilenoglicol etoxilado.

Os **zwiteriônicos**, 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 zwiteriônico, já que um tensoativo anfótero é aquele que, dependendo do pH, pode ser aniônico (pH entre 9 e 10) ou catiônico (pH entre 4 e 9), ou zwiteriônico. 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 zwiteriônicas, mostrando um mínimo de solubilidade, detergência e poder molhante. Como exemplo, pode-se citar betaínas e aminoácidos como os principais tensoativos representantes desta classe.

## 2.7 Sistemas microemulsionados

Microemulsões se formam a partir de uma aparente solubilização espontânea de dois líquidos imiscíveis (água e óleo) na presença de um tensoativo e, se necessário, um cotensoativo; sendo caracteristicamente sistemas dispersos (microgotículas dispersas), monofásicos, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, com baixíssima tensão interfacial e com capacidade de combinar grandes quantidades de dois líquidos imiscíveis em uma única fase homogênea (Rossi *et al.*, 2007).

A possibilidade de formar microemulsão depende do balanço entre as propriedades hidrofílicas e lipofílicas do tensoativo, determinada não apenas pela sua estrutura química, mas também por fatores como temperatura, força iônica e a presença de cotensoativo. A mistura de tensoativos com balanço hidrofílico-lipofílico (BHL) apropriado, proporciona a condição máxima de solubilização do óleo e da água.

Assim, a formação de 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 característica principal desses sistemas é formar uma emulsão muito fina por homogeneização suave com uma fase aquosa, cujas dimensões das gotículas da fase interna são da ordem de nanômetros (Cunha, 2008).

A diferença essencial entre emulsão e microemulsão é a estabilidade e o tamanho das partículas. A emulsão é cineticamente estável, enquanto a microemulsão é termodinamicamente estável. A estabilidade termodinâmica de uma microemulsão pode ser influenciada pela adição de sal, outros aditivos, temperatura ou pressão (Cunha, 2008; Rossi *et al.*, 2007).

As microemulsões podem ser preparadas pela adição controlada de álcoois de cadeias carbônicas pequenas (butanol, pentanol e hexanol) a emulsões leitosas para produzir soluções transparentes, incluindo dispersões de água em óleo (A/O) ou óleo em água (O/A), em dispersões coloidais nanométricas ( $\approx 100$  nm). Nesse caso, os álcoois são chamados de cotensoativo. Eles atuam diminuindo a tensão interfacial entre o óleo e a 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. Os diagramas de fase, ternário e quaternário, ajudam a descrever o equilíbrio entre as fases, e são essenciais no estudo de microemulsões (Moulik; Paul, 1998).

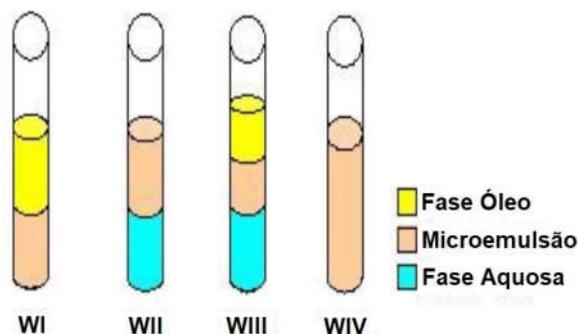
Winsor, em 1948, propôs um sistema de classificação que define vários equilíbrios existentes entre a microemulsão e as fases aquosa e oleosa. Foram estabelecidos quatro tipos de sistemas:

- a) **Winsor I (WI)** – 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;
- b) **Winsor II (WII)** – 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;

- c) **Winsor III (WIII)** – 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;
- d) **Winsor IV (WIV)** – É um sistema em que apenas existe a fase microemulsão, isto é, um sistema monofásico.

Na Figura 2.11 tem a representação esquemática dos sistemas de Winsor.

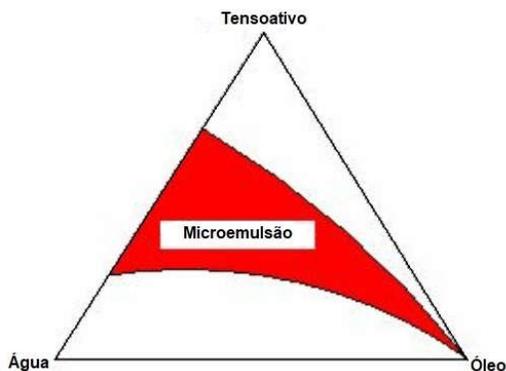
Figura 2.11 – Representação da classificação de Winsor.



Fonte: Adaptada de Rossi *et al.* (2007)

Segundo Formariz *et al.* (2005), a natureza e estrutura do tensoativo, cotensoativo e óleo são fatores essenciais na formulação de sistemas microemulsionados. Neste sentido, a construção de diagramas de fase torna-se uma ferramenta fundamental para caracterizar em que condições experimentais as microemulsões existem e em que proporções dos componentes outras estruturas podem estar presentes (Figura 2.12).

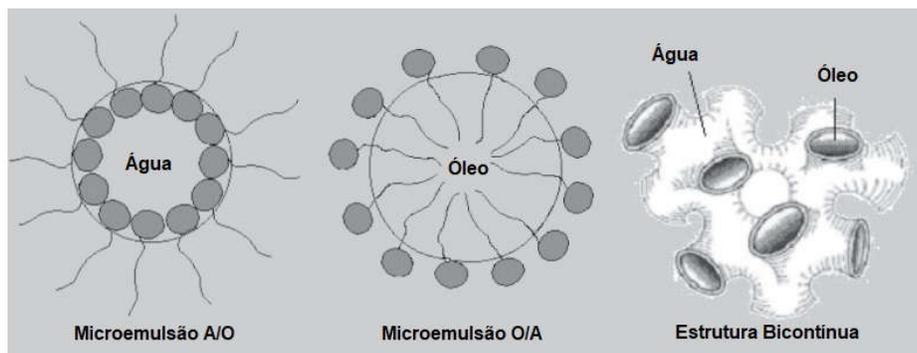
Figura 2.12 – Representação de um diagrama de fase ternário água/óleo/tensoativo.



Fonte: Adaptada de Rossi *et al.* (2007)

Microemulsões podem formar várias estruturas (Figura 2.13), 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, mas a formação dessas estruturas depende do tensoativo, do cotensoativo e da natureza do óleo (Cunha, 2008; Formariz *et al.*, 2005).

Figura 2.13 – Representação esquemática da organização das microemulsões.



Fonte: Adaptada de Formariz *et al.* (2005)

Do ponto de vista microestrutural, as microemulsões podem ser do tipo água em óleo (A/O), óleo em água (O/A) ou estruturas bicontínuas, ou seja (Formariz *et al.*, 2005):

- **Tipo A/O** – O componente hidrofílico é disperso na forma de gotículas coloidais no componente lipofílico.
- **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.
- **Tipo Bicontínua** – Os componentes hidrofílicos e lipofílicos formam microemulsões 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.

Cunha (2008) em seu trabalho apresentou resultados em relação as eficiências de inibição à corrosão, do aço AISI 1018, com o tensoativo de óleo de coco saponificado em um sistema microemulsionado (OCS-ME) e do composto heterociclo do tipo mesoiônico (MI) solubilizado neste sistema OCS-ME, utilizando as técnicas de

resistência a polarização linear, técnica eletroquímica, e variação mássica, não eletroquímica, em uma célula instrumentada, com agitação mecânica, em ensaios de 24 horas. Os sistemas microemulsionados (OCS-ME e OCS-ME-MI) foram avaliados como inibidores de corrosão para aplicação em soluções salinas (NaCl 1%), enriquecidas com dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>). Estes sistemas apresentam velocidades de filmagem inferiores a 60 minutos e eficiências de inibição a corrosão significativas. Tanto para o OCS-ME quanto o OCS-ME-MI, obtiveram melhores resultado de eficiência na concentração de 100 ppm, e seu valores foram, respectivamente, 91,95% e 98,54%.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Material vegetal

O material vegetal utilizado neste estudo foram as sementes da *Bixa Orellana* L. (Tabela 3.1). Antes de realizar a obtenção do extrato o material foi lavado e seco em estufa, com ventilação de ar, na temperatura de 60°C para posterior preparação.

Tabela 3.1 – Nome popular e classificação científica.

Nome popular	Nome científico	Família
Urucum, Urucu, Urucuzeiro, Açafrão, Falso-açafrão	<i>Bixa orellana</i> L.	Bixaceae

#### 3.2 Obtenção do extrato hidroalcoólico

As sementes da *Bixa Orellana* L., previamente secas, foram submetidas a sucessivas extrações via percolação utilizando como solvente a solução etanol/água, na proporção de 7:3 (2.000 ml) e cada extração se manteve em contato com o solvente por 48 h. O extrato obtido foi levado ao evaporador rotativo para concentração até metade do seu volume inicial.

#### 3.3 Obtenção do diagrama ternário e determinação das regiões de Winsor

A metodologia para obtenção do diagrama é fundamentada na titulação gravimétrica entre os componentes, a fim de se obter as proporções mássicas. Os constituintes selecionados para preparação do sistema foram: Tensoativo (T) *tween* 80, como fase aquosa (FA) a solução de NaCl 1% e fase oleosa (FO) o óleo de algodão.

O procedimento utilizado para se obter a região de microemulsão, bem como todas as regiões de Winsor no diagrama ternário, para o sistema em estudo, baseia-se no método que envolve a determinação dos pontos de solubilidades máximas da matéria ativa (tensoativo) nas fases, aquosa e oleosa, por meio de titulações mássicas. Inicialmente, titulou-se a matéria ativa, em que foi fixada a matéria ativa

com a fase aquosa, até que foi atingido o ponto de solubilidade máxima, caracterizado por uma mudança no aspecto físico do sistema, passando de turvo para límpido, ou ao contrário.

A partir de um balanço de massa e com auxílio de uma planilha eletrônica foram determinados os pontos limites da curva de separação entre as regiões de Winsor dentro do diagrama ternário. Por fim, preparou-se um ponto (misturas dos componentes T, FA e FO) de composição conhecida dos constituintes dentro da região monofásica do sistema ternário (20% de tensoativo; 3% de fase oleosa; e 77% de fase aquosa).

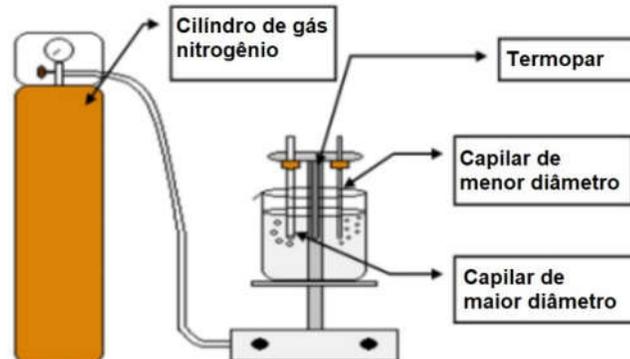
### **3.4 Caracterização dos sistemas microemulsionados e do extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L.**

Foram ensaiados três tipos de inibidores: (a) o extrato da *Bixa Orellana* L. em sua forma livre em solução salina (NaCl 1%) (EXT); (b) o sistema microemulsionado salino (SME-S); e (c) o extrato solubilizado na microemulsão (SME-S + EXT). Sendo estes caracterizados pelas técnicas: tensão superficial, diâmetro de gotícula, resistência à temperatura, reologia e molhabilidade.

#### **3.4.1 Tensão superficial**

Os valores de tensão superficial foram determinados utilizando tensiômetro Sensadyne (Figura 3.1). A metodologia aplicada para a determinação da tensão é a pressão máxima de bolha, onde utiliza-se o bombeamento de gás inerte (nitrogênio), que gera bolhas por dois capilares de diâmetros diferentes imersos em solução da qual se deseja medir a tensão superficial, aplicado a uma pressão constante de 200 kPa. O bombeamento do nitrogênio através desses dois capilares produz um efeito diferencial de pressão ( $\Delta P$ ) que foi diretamente relacionado com a tensão superficial do fluido e ocorre no instante em que o raio da bolha for igual ao raio dos capilares.

Figura 3.1 – Representação esquemática do Tensiômetro.



Fonte: Adaptada de Teixeira (2012).

A calibração da tensão alta foi realizada com a água ( $\gamma_{H_2O} = 72,8 \text{ mN/m}$ ) e a de baixa tensão com o álcool etílico ( $\gamma_{EtOH} = 22,3 \text{ mN/m}$ ), ambos à temperatura de  $30^\circ\text{C}$ . Após a calibração foram medidos os valores de tensão superficial para os inibidores propostos (EXT, SME-S e SME-S + EXT) em sua forma concentrada.

#### 3.4.2 Diâmetro médio de gotícula

A determinação dos diâmetros médios das micelas formadas e a distribuição dos agregados dos sistemas microemulsionados salino (SME-S e SME-S + EXT) foram obtidos utilizando o equipamento Nanotracs (Microtracs – Modelo 252). Para isso foram realizadas cinco corridas de 30 s cada, à temperatura ambiente, no modo de monodispersão, onde é possível ver a maior quantidade de partículas que possuem o mesmo diâmetro.

#### 3.4.3 Resistência à temperatura

No ensaio de resistência à temperatura, dos sistemas microemulsionados (SME-S e SME-S + EXT), foram realizadas variações de  $27^\circ\text{C}$  a  $100^\circ\text{C}$ , observando o ponto em que ocorre a separação de fase dos componentes do sistema.

#### 3.4.4 Reologia do extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L. e dos sistemas microemulsionados

Os Comportamentos reológicos dos inibidores (à temperatura de  $30 \pm 1^\circ\text{C}$ ), assim como os das soluções, foram avaliados a partir do gráfico gerado pelos valores da tensão de cisalhamento versus a taxa de cisalhamento, e a viscosidade obtida a partir da inclinação da reta. Foi utilizado um reômetro da marca Anton Paar, Modelo – MRC 302.

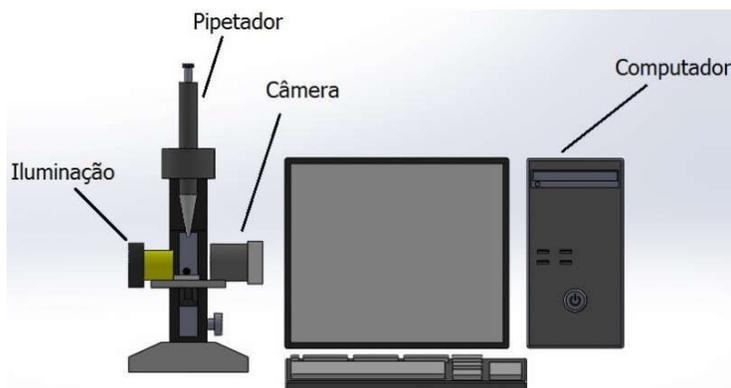
#### 3.4.5 Molhabilidade

O ensaio de molhabilidade foi realizado utilizando os inibidores (SME-S, EXT e SME-S + EXT) diluídos na solução salina (NaCl 1%) em quatro concentrações diferentes (0,4; 4; 40; e 400 ppm), variando o tempo de contato da gota (5, 50 e 500 s), e assim sendo registrada imagens em cada momento.

Foram gotejadas as superfícies retificadas do aço carbono ABNT 1020; e as superfícies de mais três tipos de materiais diferentes (alumínio, latão e grafite), tendo em vista que, malhas dutoviárias que transportam fluidos e derivados da indústria petrolífera possuem, além das tubulações de aço carbono, em suas linhas de transmissão, diversos tipos de acessórios e componentes de equipamentos que são constituídos de outras ligas metálicas como latão e alumínio, por exemplo. Além disso, um dos mecanismos de corrosão que podem ocorrer em tubulações de aço carbono que transportam estes tipos de derivados é a grafitização, que nada mais é do que a transformação da cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) em ferro e grafita (Foulds; Viswanathan, 2001).

O equipamento a ser utilizado foi adaptado pelos integrantes do GET/UFRN e é composto por uma micropipeta de volume regulável, luz fixa e um aparato para amostra como apresentado na Figura 3.2.

Figura 3.2 – Equipamento para medição do ângulo de contato.



Fonte: Adaptada de Souza (2015).

Após a coleta das imagens, elas foram analisadas no *software* SurfTens, versão 4.5, através da medição dos ângulos de contato. Cada gota teve seu ângulo de contato medido sete vezes, sendo considerado a média como representativa.

### 3.5 Ensaio eletroquímico – resistência de polarização linear (RPL)

A determinação da eficiência de inibição à corrosão foi realizada, para cada sistema microemulsionado e para o extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L. em solução salina, através de ensaios eletroquímicos de resistência a polarização linear em um potenciostato/galvanostato da Autolab PGSTAT3002 (versão 4.9). A célula eletroquímica (100 ml) que foi usada é composta por três eletrodos: um eletrodo de referência de prata/cloreto de prata saturado (Ag/AgCl saturado), um contra eletrodo de platina (Pt), e um eletrodo de trabalho (Figura 3.3), de aço carbono ABNT 1020, com área exposta ao meio corrosivo de 0,709 cm<sup>2</sup>. Com o objetivo de estabilizar o potencial de circuito aberto (OCP), antes de cada experimento, o sistema é deixado em repouso por um período de 15 min.

Figura 3.3 – Eletrodo de trabalho em aço carbono ABNT 1020, embutido em resina poliéster ortoftálica.



A medida do OCP é necessária para que seja determinado o comportamento de corrosão natural do sistema (aço/meio corrosivo) sem os efeitos da corrosão induzida, ou seja, na ausência de corrente elétrica. A partir do valor do OCP as análises foram realizadas com uma variação de  $\pm 300$  mV em torno do potencial de circuito aberto para a visualização do comportamento anódico e catódico do sistema à velocidade de varredura de 1 mV/s, e todos os ensaios foram estáticos, ou seja, sem agitação do fluido.

O sistema microemulsionado utilizado teve como base o produzido por Leal, (2016) que obteve melhor eficiência na concentração de 400 ppm, sendo assim optou-se por variar a concentração no entorno deste valor, desta forma, foram preparadas soluções com concentrações de 0,4, 4, 40, 400, e 4000 ppm de inibidor, em solução salina, NaCl 1%, como meio corrosivo. Assim, obtendo-se, as curvas de polarização experimentais, que representam a relação entre o potencial do eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato.

A eficiência de inibição ( $\eta$ ) é obtida a partir da Equação 3.1. O percentual de inibição pode ser avaliado através da medição da densidade de corrente de corrosão na ausência de inibidor ( $j_{corr,0}$ ) e na presença de inibidor ( $j_{corr,I}$ ).

$$\eta(\%) = \left( \frac{j_{corr,0} - j_{corr,I}}{j_{corr,0}} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

### 3.6 Confeção e caracterização dos corpos de prova

Os corpos de prova para aplicações e estudos de corrosão mais comuns são os chamados cupons de corrosão. Neste estudo optou-se por utilizar os cupons do tipo *Project* com dois tipos de configurações, cupons tipo I (18 cupons) e tipo II (27

cupons), (Figuras 3.4 e 3.5), fabricados em aço carbono ABNT 1020 (composição química na Tabela 3.2) por usinagem.

As tubulações mais empregadas na indústria petrolífera são aços do tipo API 5L (Soeiro; Rocha; Brandi, 2013), cujo valor de mercado é alto. A alternativa adotada foi utilizar o aço ABNT 1020 que tem um valor mais acessível para esta pesquisa. Além do baixo custo, o aço ABNT 1020 é compatível com a característica de possuir baixo teor de carbono.

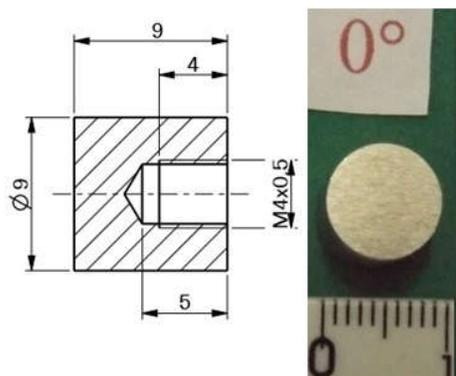
Tabela 3.2 – Composição (%) química do aço carbono ABNT 1020.

<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>P Máx.</b>	<b>S Máx.</b>
0,18 – 0,23	0,30 – 0,60	0,030	0,050

Os cupons tipo I (Figura 3.4) foram usinados, usando os seguintes parâmetros: avanço de 0,07 mm/passe; profundidade de corte de 0,2 mm; rotação de 100 rpm; não foi utilizado fluido de corte; como ferramenta de corte, bit de aço rápido; e em um torno com potência de ½ CV. Após usinagem eles tiveram sua seção transversal retificada.

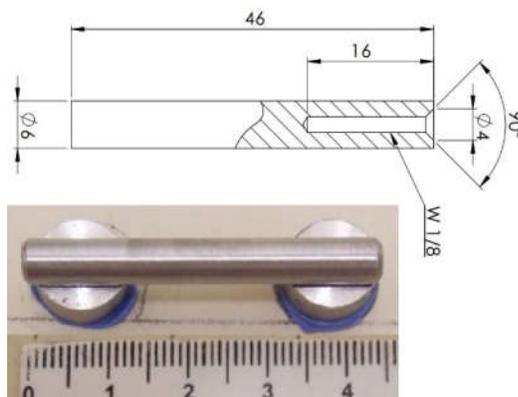
A seções transversais foram usinadas por uma retificadora plana (marca *Magnum Cut* e modelo RP 4515), a seco, rotação do rebolo (GC120K5V5) foi de 3500 rpm, avanço 0,1 mm/passe, profundidade de corte 0,03 mm e dressagem do rebolo antes da usinagem.

Figura 3.4 – Geometria e dimensão (mm) dos cupons do tipo I.



Os cupons do tipo II, Figura 3.5, foram usinados usando os seguintes parâmetros: avanço de 0,07 mm/passe; profundidade de corte 1 mm; rotação de 400 rpm; e acabamento superficial com lixa de #400 mesh.

Figura 3.5 – Geometria e dimensões (mm) dos cupons do tipo II.



Com a finalidade de obter informações a respeito da microestrutura do material e do processo de fabricação dos varões de aço utilizados, na condição fornecida, foi realizada a metalografia do aço.

Amostras do aço foram retiradas por cortes na direção axial e radial e embutidas em baquelite à quente. Para a preparação superficial elas passaram por lixamento (#80, #180, #320, #600 e #1200 mesh), polimento (alumina com granulometria de 1 e 0,5  $\mu\text{m}$ ), e ataque químico por imersão de 5 segundos seguidos por mais 5 segundos em uma solução de Nital com concentração de 2%.

As micrografias foram registradas com um microscópio óptico Infinity com aumentos de 500x e 1000x, respectivamente, na Figura 3.6 e 3.7.

Figura 3.6 – Aço carbono ABNT 1020, direção axial.

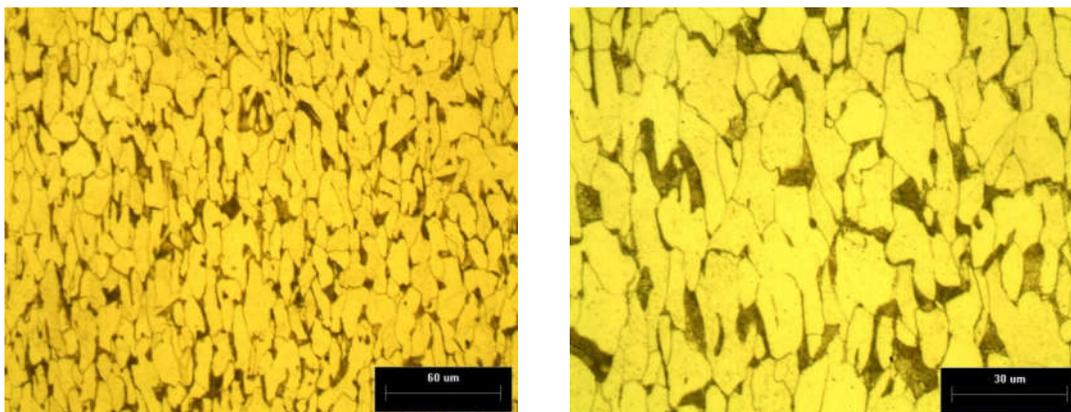
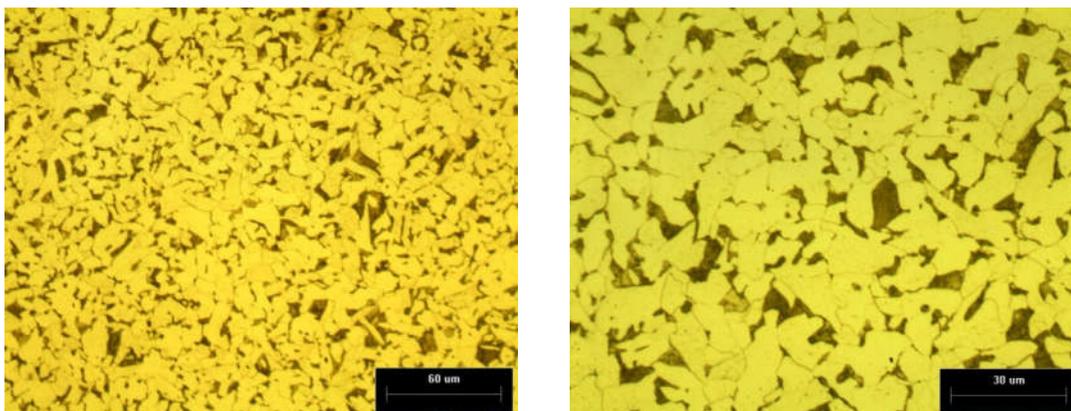


Figura 3.7 – Aço carbono ABNT 1020, direção radial.



Os cupons foram caracterizados antes e após ensaio. Os do tipo I através da Tensão residual (DRX), Textura superficial (rugosidade e ondulação), microdureza Vickers, sempre seguindo a metodologia desenvolvida por Nunes da Silva (2012) em sua dissertação, ou seja, em todos os corpos de prova são marcados a posição a montante ( $0^\circ$ ) e a jusante ( $180^\circ$ ) do escoamento em relação ao sentido do fluxo do fluido dentro da célula de corrosão, esquema na Figura 3.8. Os cupons do tipo II, além de serem utilizados no ensaio de perda de massa (gravimétricos), duas de suas geratrizes foram caracterizadas superficialmente, por rugosidade, ondulação, microdureza Vickers e microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG) somente após ensaios.

Figura 3.8 – Imagem esquemática, mostrando a posição do copo de prova em relação ao fluxo do fluido dentro da célula eletroquímica.

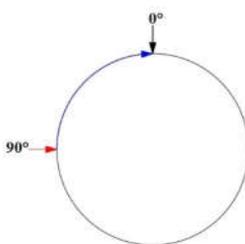


Fonte: Adaptada de adaptada do site “Levantamento da distribuição de pressão sobre um cilindro em um túnel de vento” (2012).

### 3.6.1 Tensão residual

A tensão residual foi medida utilizando a técnica de difração de raios X com o auxílio do acessório analisador de tensões acoplado ao difratômetro de raios X Shimadzu, modelo 7000. O feixe de raios X foi incidido sobre a superfície dos cupons do tipo I em duas direções, a saber, na direção  $0^\circ$  do escoamento do fluido e a  $90^\circ$  desta (Figura 3.9).

Figura 3.9 – Representação esquemática da medição da tensão residual.



As medidas de tensão residual foram realizadas nas condições descritas na Tabela 3.3. Para atender o critério de análise  $\sin^2\psi$ , foram adotados 11 ângulos  $\psi$  mantendo as medidas de  $\sin^2\psi$  com os mesmos intervalos, 0; 0,1; 0,15; 0,20; 0,25; 0,30; 0,35; 0,40; 0,45. Para as propriedades do material utilizadas para a determinação do valor da tensão foram adotados os seguintes valores: módulo de elasticidade de 210 GPa e coeficiente de Poisson 0,3.

Tabela 3.3 – Configurações das medidas de difração para análise de tensão residual.

<b>Ânodo (alvo do tubo)</b>	<b>CrK<math>\alpha</math> (2,289 Å)</b>
Método	<i>Iso-inclination</i> ( $\psi$ -constante)
Geometria	Feixe paralelo
Raio do goniômetro	200 cm
Ângulo de difração	$156^\circ$ (211)
Varredura	$152^\circ$ a $162^\circ$
Passo	$0,01^\circ$
Tempo por passo	2 s
Velocidade	$3^\circ/\text{min}$
Corrente	30 mA
Tensão	30 kV
Ângulo $\psi$	0; 12,92; 18,43; 22,79; 26,56; 30; 33,21; 36,27; 39,23; 42,13; 45

Para as medidas feitas nas duas direções foi adotado o critério de Von Mises para o cálculo das tensões equivalentes a partir da Equação 3.2.

$$\frac{\sqrt{2}}{2} \times [(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_1 - \sigma_3)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (3.2)$$

Onde:

$\sigma_1$  = Tensão na direção radial;

$\sigma_2$  = Tensão na direção circunferencial;

$\sigma_3$  = Tensão axial

Como não foi mensurado a  $\sigma_3$  devido a baixa penetração dos raios X na amostra considera-se com o valor 0.

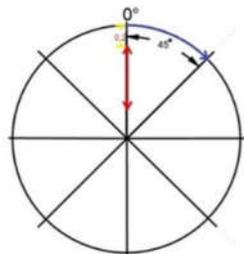
### 3.6.2 Textura superficial (rugosidade e ondulação)

Os cupons do tipo I foram separados em dois grupos de acordo com os dois processos de acabamento superficial, retificação e polimento. Suas faces foram divididas angular e igualmente em 90°, com um total de 4 cursos de medição por cupom (Figura 3.10). Em cada curso desses foram feitas cinco medições com o objetivo de realizar a análise estatística, somando um total de 20 medições por corpo de prova e 160 dados relativos aos parâmetros de rugosidade (Ra, Rq, Rz e Rsm) e seus correspondes de ondulação (Wa, Wq, Wz e Wsm).

Em todas as medições foi usado um apalpador padrão de 10  $\mu\text{m}$ , comprimento de varredura 4 mm e *Cut-off* 0,8 mm, sempre posicionado a 0,2 mm da borda do corpo de prova. Posteriormente os dados foram tratados estatisticamente mediante software estatístico, com 95% de certeza estatística.

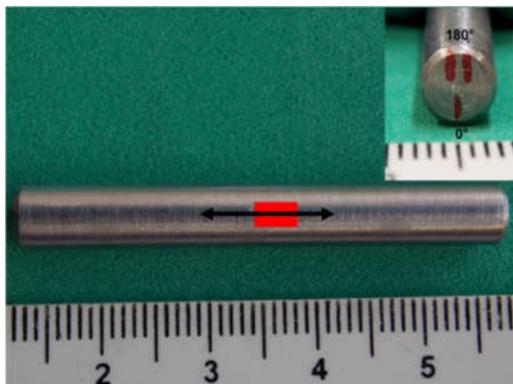
Os ensaios de rugosidade são feitos antes e depois do ensaio tribocorrosivo com o rugosímetro portátil modelo Surtronic 25, da marca Taylor Robson.

Figura 3.10 – Representação esquemática das medições de rugosidade e ondulação superficial nos cupons do tipo I.



Da mesma forma os cupons do tipo II também tiveram a rugosidade e ondulação superficiais medidas, sendo em duas geratrizes, a montante ( $0^\circ$ ) e a jusante ( $180^\circ$ ) do escoamento, como indicado na Figura 3.11. O comprimento de varredura neste caso foi de 12,5 mm e *cut-off* 2,5 mm. E posteriormente os dados também foram analisados estatisticamente com 95% de certeza estatística.

Figura 3.11 – Representação das medições de rugosidade e ondulação superficial nos cupons do tipo II.



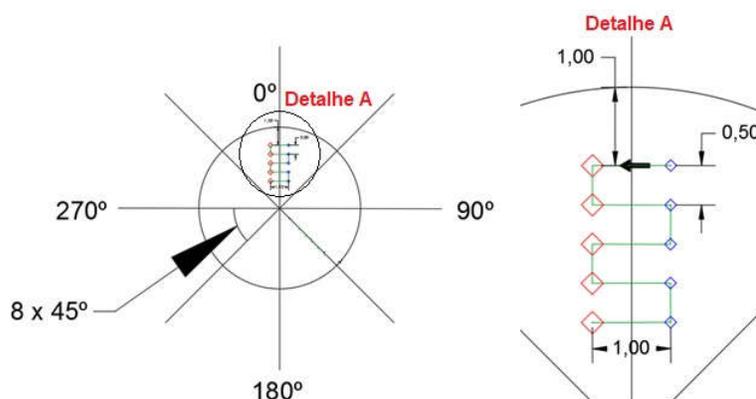
### 3.6.3 Microdureza Vickers

As medições de Microdureza Vickers (HV) (Microdurômetro Panambra/Pantec, modelo HVS – 1000) foram realizadas na face dos corpos de prova antes e após o ensaio tribocorrosivo em esquema de divisão angular parecido com o da ondulação para os cupons do tipo I. Foram feitas cinco medições com as cargas de 25 gf e 50 gf em cada região, conforme Figura 3.12, com tempo de 10 s em cada indentação, com o objetivo de identificar diferenças, entre as camadas subsuperficiais a dois níveis dos

cupons, resultantes tanto do processo de acabamento superficial (condição anterior ao ensaio tribocorrosivo) e dos processos corrosivo, cavitativo e/ou erosivo (condição posterior ao ensaio tribocorrosivo).

Desse modo, a microdureza das camadas subsuperficiais dos corpos de prova, promovidas pelas condições de ensaio, foram determinadas e tratadas estatisticamente por meio de um software estatístico, com 95% de certeza estatística.

Figura 3.12 – Representação esquemática das medições de Microdureza Vickers (dimensões em mm).



O ensaio de microdureza também foi realizado nos cupons do tipo II nas mesmas geratrizes da rugosidade a  $0^\circ$  e  $180^\circ$ , com as cargas de 25 gf e 50 gf, cinco medidas de cada, espaçadas igualmente com distância de 1 mm entre cada, sempre intercalando as cargas. E, por conseguinte, os dados foram tratados em um software estatístico.

#### 3.6.4 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo foi usada para investigar a integridade superficial dos cupons do tipo II buscando-se identificar a morfologia do desgaste originado após os ensaios de perda de massa com agitação em célula corrosiva (ensaios tribocorrosivos). O equipamento usado foi um MEV-FEG Zeiss Auriga 40.

### 3.6.5 Caracterização dos cupons antes dos ensaios

Os dados apresentados nas Tabelas 3.4 e 3.5, mostram a condição da superfície dos cupons do tipo I e II antes dos ensaios tribocorrosivos, sendo possível observar que as superfícies retificadas se encontram dentro da norma DIN 4766 para valores de Ra.

Os valores de microdureza encontram-se na faixa da microdureza da perlita ( $\approx 200 - 400$  HV), mesmo sabendo de que se trata de um aço perlítico de matriz ferrítica ( $\approx 150$  HV) (Figura 3.6 e 3.7), esses valores um pouco mais elevados são devido aos processos de acabamento superficial.

Tabela 3.4 – Resultados (valores máx e mín) de microdureza Vickers e dos parâmetros de rugosidade e ondulação superficial nas direções 0°, 90°, 180° e 270° dos cupons do tipo I, retificados antes dos ensaios tribocorrosivos.

	0°	90°	180°	270°
	Máx – Mín	Máx – Mín	Máx – Mín	Máx – Mín
<b>HV<sub>0,25</sub></b>	374,6 – 204,6	396,5 – 209,5	410,7 – 174,2	370,4 – 213,1
<b>HV<sub>0,5</sub></b>	316,1 – 219,3	311,6 – 215,3	429,8 – 222,0	311,6 – 222,0
<b>RSm (µm)</b>	101,0 – 77,4	280,0 – 85,9	81,3 – 68,0	158 – 93,5
<b>Ra (µm)</b>	0,411 – 0,320	0,361 – 0,138	0,361 – 0,298	0,359 – 0,248
<b>Rq (µm)</b>	0,495 – 0,399	0,465 – 0,163	0,457 – 0,370	0,432 – 0,324
<b>Rz (µm)</b>	2,290 – 2,020	2,470 – 0,740	2,350 – 1,760	1,990 – 1,610
<b>WSm (µm)</b>	2639 – 1262	1973 – 840	2264 – 550	1309 – 944
<b>Wa (µm)</b>	0,688 – 0,433	0,648 – 0,192	0,470 – 0,410	0,347 – 0,243
<b>Wq (µm)</b>	0,739 – 0,459	0,725 – 0,223	0,501 – 0,438	0,386 – 0,278
<b>Wz (µm)</b>	1,12 – 0,56	1,08 – 0,55	0,78 – 0,58	0,66 – 0,53

Tabela 3.5 – Resultados (valores máx e mín) de microdureza Vickers e dos parâmetros de rugosidade e ondulação superficial nas geratrizes a montante (0°) e a jusante (180°) dos cupons do tipo II, antes dos ensaios tribocorrosivos.

	<b>Montante (0°)</b>	<b>Jusante (180°)</b>
	<b>Máx – Mín</b>	<b>Máx – Mín</b>
<b>HV<sub>0,25</sub></b>	494,0 – 147,7	452,2 – 172,9
<b>HV<sub>0,5</sub></b>	395,4 – 149,1	422,6 – 197,1
<b>RSm (µm)</b>	61,2 – 48,0	70,0 – 45,0
<b>Ra (µm)</b>	1,21 – 0,69	1,15 – 0,66
<b>Rq (µm)</b>	1,65 – 0,85	1,96 – 0,86
<b>Rz (µm)</b>	8,88 – 4,51	9,39 – 4,97
<b>WSm (µm)</b>	2790 – 819	1950 – 801
<b>Wa (µm)</b>	1,42 – 0,37	1,40 – 0,35
<b>Wq (µm)</b>	1,57 – 0,44	1,43 – 0,42
<b>Wz (µm)</b>	3,72 – 0,80	1,78 – 0,91

### 3.7 Ensaios de perda de massa com agitação em célula corrosiva (ensaios tribocorrosivos)

Os ensaios tribocorrosivos de perda de massa foram realizados em uma célula corrosiva (Figura 3.13) com agitação de 300 rpm, à temperatura de 30°C. Usou-se como fluido de trabalho soluções salinas (NaCl 1% e 3.5%) e os inibidores de corrosão já mencionados anteriormente (SME-S, EXT e SME-S + EXT) em duas concentrações 0,4 ppm e 400 ppm (Tabela 3.6). Escolheu-se essas duas concentrações, pois a primeira foi a que obteve melhores eficiências de inibição através da técnica de resistência de polarização linear e a segunda pelo fato de ser o maior valor de concentração que torna a aplicabilidade do inibidor viável economicamente, apesar da concentração de 4000 ppm ter obtidos bons resultados de eficiência pela técnica eletroquímica.

Figura 3.13 – Células corrosivas e seus adaptadores de cupons.



Tabela 3.6 – Condições dos ensaios de perda de massa.

	<b>Inibidor</b>	<b>Concentração</b>
Ensaio 1	Branco 1	NaCl 1%
Ensaio 2	SME-S	0,4 ppm
Ensaio 3	EXT	0,4 ppm
Ensaio 4	SME-S+EXT	0,4 ppm
Ensaio 5	SME-S	400 ppm
Ensaio 6	EXT	400 ppm
Ensaio 7	SME-S+EXT	400 ppm
Ensaio 8	*Branco 2	NaCl 3.5%
Ensaio 9	*SME-S+EXT	400 ppm

Os ensaios foram realizados em dois vasos separados (Figura 3.13) no primeiro foram colocados os cupons do tipo I e no segundo os cupons do tipo II, este em triplicata, para posterior cálculo da taxa de corrosão. Cada célula possui volume máximo de aproximadamente 500 ml, mas só foram usados 400 ml, para evitar possíveis vazamentos. O volume usado foi suficiente para manter todos os cupons sempre imersos no fluido durante todo ensaio.

Todos os cupons foram limpos antes de cada ensaio com água e sabão neutro, em seguida colocados em banho ultrassônico, imersos completamente em álcool isopropílico (P.A.) durante 20 min, logo após foram secos e pesados em balança analítica, por conseguinte eles foram presos nos adaptadores e colocados dentro do vaso juntamente com a solução de trabalho.

Após montagem os vasos são colocados dentro de uma estufa tipo *Rollover* (Figura 3.14), marca Tecnal modelo TE-397, no sentido horizontal, com isso, tanto a temperatura quanto a velocidade de agitação são ligados e espera-se 1 h até a temperatura (30°C) ficar constante dentro da estufa, a partir daí começa a contar o tempo de ensaio com duração de 24 h.

Como término do ensaio os vasos são retirados da estufa e resfriado em água corrente. Os cupons são removidos e limpos com água e sabão neutro, logo em seguida são imersos no álcool isopropílico e colocados novamente em banho ultrassônico por 30 min para remoção do produto de corrosão mais fino, e por fim, secos e pesados em balança analítica. Não se optou por fazer a decapagem ácida, como normalmente é realizado por norma, pois esta remove as marcas promovidas pelo escoamento do fluido, um dos nossos objetos de estudo, como foi relatado por Nunes da Silva (2012) em sua dissertação.

Figura 3.14 – Estufa tipo *Rollover* usada nos ensaios de perda de massa.



A taxa de corrosão por perda mássica foi calculada de acordo com a Equação 3.3 (ASTM International, 1999) e a eficiência segundo a Equação 3.4.

$$TC = \frac{K \times W}{A \times t \times \rho} \quad (3.3)$$

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

$$E_f = \left( \frac{T_s - T_c}{T_s} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

Onde:  $E_f$  – eficiência de inibição em %;  $T_s$  – taxa de corrosão sem inibidor (branco); e  $T_c$  – taxa de corrosão com inibidor.

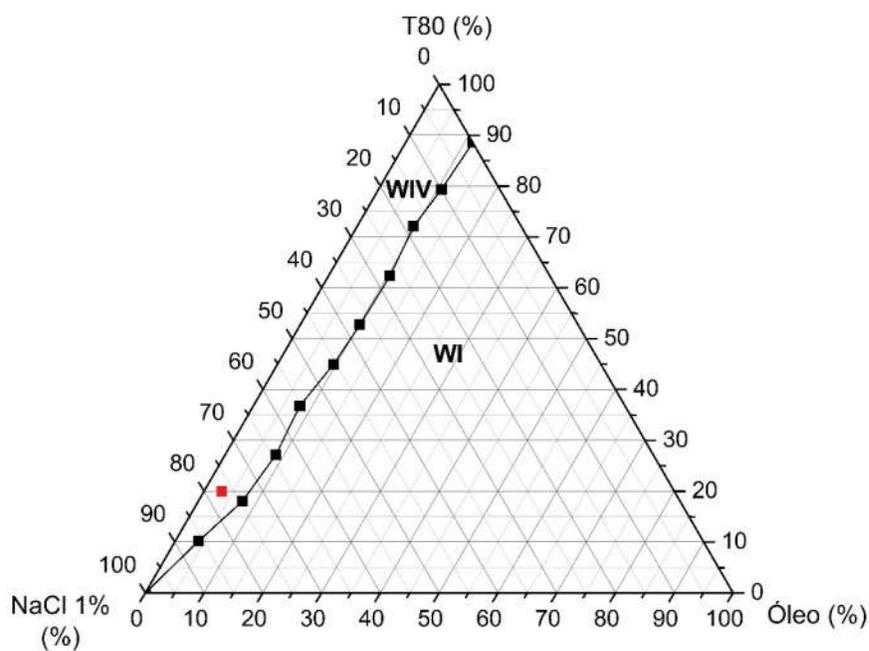
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Obtenção do sistema ternário

O tensoativo Tween 80 foi utilizado pelo fato de ser biodegradável e de baixo custo, como fase oleosa empregou-se o óleo de algodão, pois este ajuda na obtenção de sistemas microemulsionados nos quais a região predominante é O/A (gotícula de óleo em água) e a fase aquosa foi uma solução salina com NaCl 1%, por ser uma concentração que é tipicamente encontrada em água produzida na indústria petrolífera.

Com a obtenção do diagrama ternário (Figura 4.1) é possível observar o aparecimento de duas regiões de Winsor (IV e I). A região de microemulsão (Winsor IV) apresenta-se de forma bem limitada levando a não obtenção de sistemas microemulsionado ricos em fase oleosa. Já na região de Winsor I, tem-se o óleo em excesso em equilíbrio com a fase de microemulsão, devido a baixa solubilidade do óleo no tensoativo.

Figura 4.1 – Diagrama ternário do sistema microemulsionado (Tween 80 (T80), Óleo de algodão e NaCl 1%) o ponto escolhido para o estudo e as regiões de fase.



O ponto destacado (em vermelho) no diagrama (Figura 4.1) representa as proporções de cada componente utilizado (Tween 80 – 20%; óleo de algodão – 3%; e NaCl 1% - 77%) neste trabalho.

## 4.2 Caracterização do sistema microemulsionado

Tabela 4.1 – Composição e constituintes das microemulsões em estudo.

Sistemas	Composição	Constituintes
SME-S	20% de tensoativo, 3% de óleo e 77% de água	Tween 80, óleo de algodão e NaCl 1%
SME-S + EXT	20% de tensoativo, 3% de óleo, 77% de água e extrato hidroalcoólico na concentração de 0,771 mg/ml	Tween 80, óleo de algodão, NaCl 1% e extrato hidroalcoólico da <i>Bixa Orellana</i> L.

A Tabela 4.1, contém a composição e os constituintes do sistema microemulsionado salino com e sem o extrato. Foi caracterizado o ponto do sistema microemulsionado salino (SME-S) e o do microemulsionado salino com o extrato solubilizado da *Bixa Orellana* L. (SME-S+EXT).

Para a caracterização dos sistemas foram usadas as técnicas de resistência a temperatura, tensão superficial, distribuição do diâmetro de gotícula e comportamento reológico. Esta caracterização se faz necessária, pois a aplicação de tais como inibidores de corrosão requer estudos concernentes aos fenômenos de agregação molecular e adsorção na interface solução-metal.

### 4.2.1 Resistência à temperatura

Constatou-se que quando submetidas ao aumento de temperatura, até o ponto de turbidez, tanto o SME-S quanto o SME-S + EXT, sofreram quebra de microemulsão (separação de fases) após temperatura de 84°C. Tendo em vista que a estabilidade térmica é um fator importante e vantajoso, isto mostra que estes inibidores podem ser aplicados em linhas de dutos com temperatura de trabalho de até 80°C sem sofrerem alterações.

#### 4.2.2 Tensão Superficial

Os valores de tensão superficial dos sistemas microemulsionado e do extrato livre em solução salina, obtidos à 30°C, podem ser observados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Tensão superficial dos sistemas microemulsionados e do extrato em solução salina.

Inibidor	Tensão Superficial (mN/m)
SME-S	56,8
SME-S + EXT	58,1
Extrato da <i>Bixa Orellana</i> L. em solução salina	70,5

Com base nos resultados obtidos de tensão superficial (Tabela 4.2) é observada uma pequena elevação, em torno de 2 mN/m, quando adicionado o extrato na microemulsão. Devido a suas propriedades e estruturas, tanto o SME-S quanto o SME-S + EXT possuem a capacidade de diminuir a tensão superficial se comparados com o extrato hidroalcoólico de *Bixa Orellana* L., que possui tensão superficial próximo a da água ( $\gamma_{H_2O} = 72,8$  mN/m), este fato se deve, provavelmente, ao tensoativo se encontrar em uma forma micelar mais organizada no sistema.

#### 4.2.3 Distribuição do tamanho de gotícula

Os resultados da análise do diâmetro médio de gotícula dos sistemas microemulsionados são mostrados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Diâmetro médio de gotícula para os sistemas microemulsionados.

Sistema	Diâmetro (nm)
SME-S	112,7
SME-S + EXT	124,6

Analisando as curvas de distribuição do tamanho de gotícula (Figuras 4.2 e 4.3), do SME-S e para o SME-S + EXT, estes apresentaram, respectivamente, que 56% e 76%, aproximadamente, possuem tamanho de gotícula com diâmetro igual a 100 nm, tamanho característico das microemulsões (Callender *et al.*, 2017).

Os dados (Tabela 4.3) revelam que a solubilização do extrato (0,771 mg/ml) no sistema microemulsionado aumenta o tamanho de gotícula em 12 nm aproximadamente. Este aumento no tamanho médio das gotículas, com a adição do extrato hidroalcoólico, comprova a localização das substâncias que estão presentes no extrato na fase dispersa (aquosa), está sendo de caráter polar do sistema.

Figura 4.2 – Curva da distribuição do tamanho de gotícula do sistema microemulsionado salino

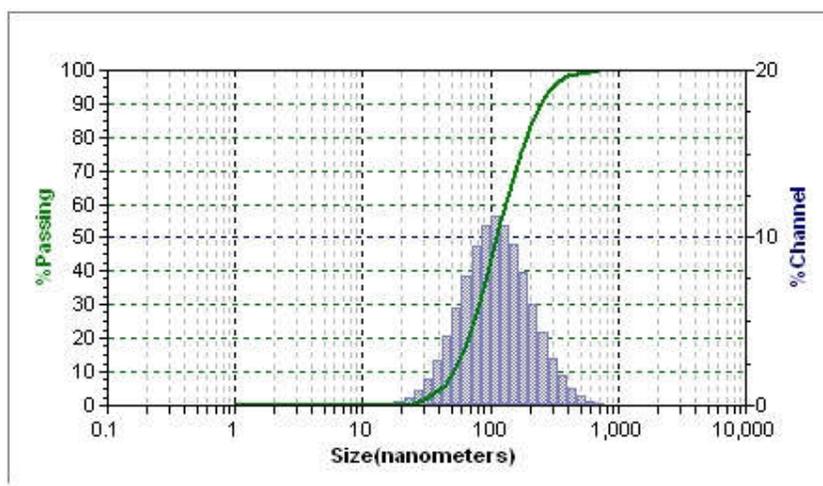
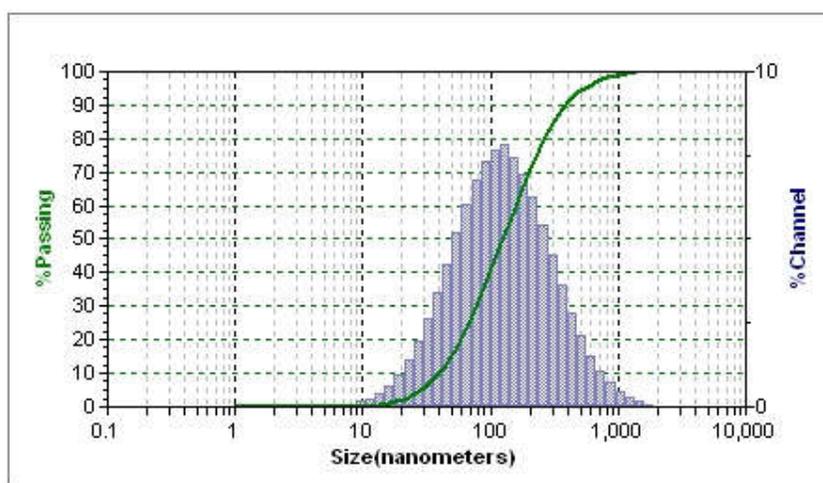


Figura 4.3 – Curva da distribuição do tamanho de gotícula do sistema microemulsionado salino + extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L.

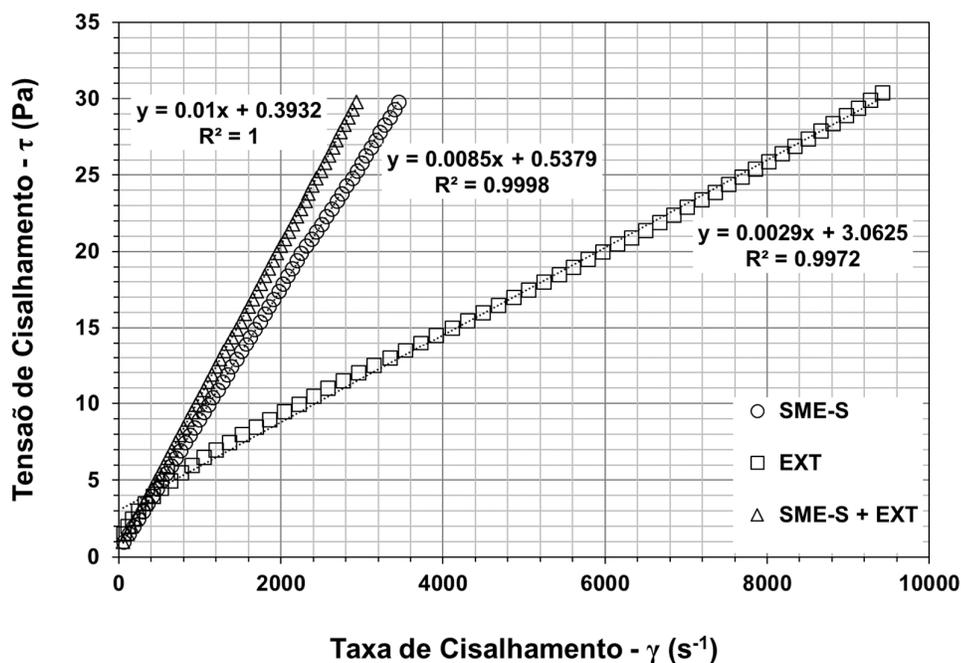


#### 4.2.4 Comportamento reológico

Para os sistemas microemulsionados e o extrato livre em solução, foram obtidas as curvas da taxa de cisalhamento versus tensão de cisalhamento (Figura

4.4). Desta forma o comportamento do escoamento pode ser classificado como fluidos Newtonianos. Analisando estas curvas de fluxo, nas quais a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) varia em função da taxa de cisalhamento ( $\gamma$ ), foram determinadas as viscosidades dinâmicas a partir da inclinação das curvas e com isso pode ser observado o efeito da adição do extrato hidroalcoólico na viscosidade do SME-S.

Figura 4.4 – Curvas de fluxo Newtoniano para os sistemas microemulsionados e para o extrato da *Bixa Orellana* L. livre em solução salina.



A viscosidade dinâmica do SME-S aumenta com a adição do extrato da *Bixa Orellana* L. hidroalcoólico (Tabela 4.4), fato este, que ocorre devido ao aumento no diâmetro médio de gotícula (Tabela 4.3) quando o extrato é adicionado, levando também, possivelmente, a um aumento na repulsão entre as micelas e, dessa forma, garantindo resistência as tensões de cisalhamento (Emerenciano, 2013; Neri, 2018).

Tabela 4.4 – Dados de viscosidade dinâmica.

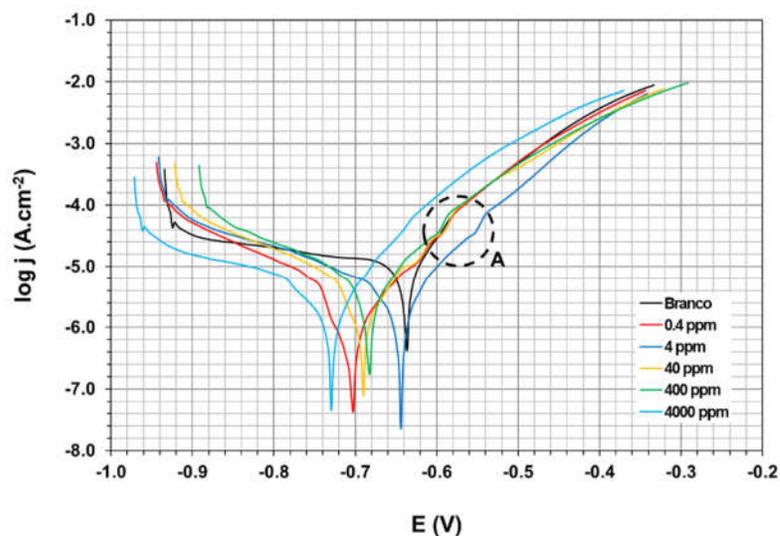
Inibidor	Viscosidade dinâmica - $\mu$ (cP)
SME-S	8,5
SME-S+EXT	10,0
Extrato da <i>Bixa Orellana</i> L. em solução salina	2,9

### 4.3 Análise de corrosão por resistência de polarização linear

#### 4.3.1 Sistema microemulsionado em solução de NaCl 1%

Curvas típicas de polarização anódicas e catódicas foram obtidas para o estudo da eficiência de inibição do SME-S para o aço ABNT 1020 em solução de NaCl 1%, a velocidade varredura de 1 mV/s, assim como, também, na ausência do inibidor (NaCl 1%) (Figura 4.5).

Figura 4.5 – Curvas de polarização (aço ABNT 1020) para diferentes concentrações do SME-S em solução de NaCl 1% a 1 mV/s.



Os parâmetros eletroquímicos, provenientes da extrapolação de Tafel das curvas de polarização, e suas respectivas eficiências de inibição à corrosão ( $\eta$ ) estão listados na Tabela 4.5, sendo a concentração com maior eficiência a de 0,4 ppm (87,06%).

Tabela 4.5 – Parâmetros eletroquímicos do branco (NaCl 1%) e das concentrações do SME-S em solução de NaCl 1% a 1mV/S.

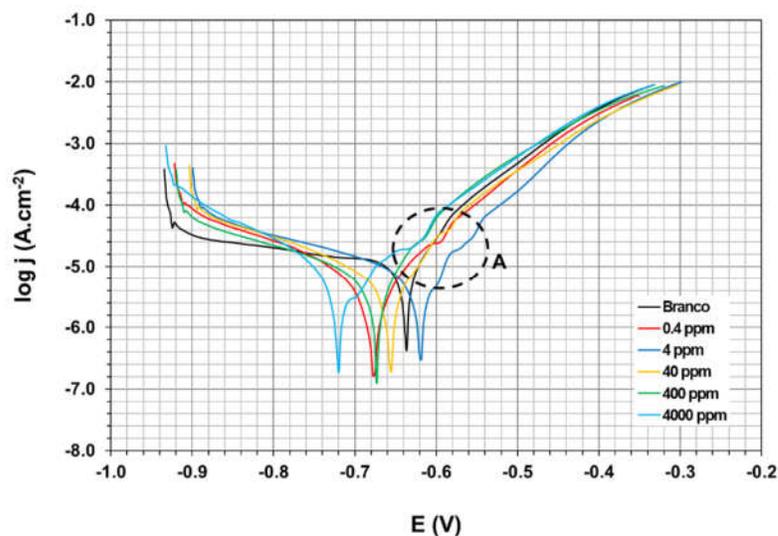
<b>Concentrações SME-S</b>	<b><math>E_{corr}</math> (V)</b>	<b><math>j_{corr}</math> (A/cm<sup>2</sup>)</b>	<b><math>\eta</math> (%)</b>
NaCl 1%	-0.631	1.06E-05	-
0,4 ppm	-0.696	1.38E-06	<b>87.06</b>
4 ppm	-0.643	2.71E-06	74.53
40 ppm	-0.678	2.75E-06	74.12
400 ppm	-0.679	3.88E-06	63.50
4000 ppm	-0.728	1.90E-06	82.14

Analisando a Figura 4.5, nota-se que uma pequena quantidade (0,4 ppm) do SME-S, promoveu a diminuição da densidade de corrente de corrosão, possivelmente devido à adsorção dos compostos orgânicos nos sítios ativos da superfície do eletrodo de trabalho. É possível, também, observar que as curvas de polarização, do inibidor em questão, apresentam um deslocamento do potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), em relação ao branco, para valores de potenciais mais negativos, indicando que este atua como inibidor de adsorção do tipo catódico e a forma como agem se dá através da formação de uma camada protetora nos sítios catódicos, além disso, nota-se um deslocamento do potencial com aumento/redução da concentração do inibidor. É notória, ainda, a presença de inflexões na região anódica das curvas (-0,6 V a -0,56 V – detalhe “A”, Figura 4.5) para as concentrações 0,4, 4, 40 e 400 ppm, apresentando, em cada uma, a formação de patamares de corrente relativo a uma região passiva.

#### 4.3.2 Extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L. em solução de NaCl 1%

Um comportamento semelhante às curvas do SME-S (Figura 4.5) é observado também nas curvas de polarização do extrato da *Bixa Orellana* L. (Figura 4.6) em solução salina (NaCl 1%), ou seja, o comportamento catódico é notado, indicando que este extrato vegetal atua por meio de polarização catódica, sendo assim a reação procederá no sentido de deposição catódica (Wolyneec, 2013). No detalhe “A”, na Figura 4.6, intervalo de potencial que vai de -0,66 V a -0,54 V, aproximadamente, nota-se formação de inflexões na região anódica em todas as concentrações ensaiadas.

Figura 4.6 – Curvas de polarização (aço ABNT 1020) para diferentes concentrações do extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L. em solução de NaCl 1% a 1 mV/s.



Os valores de eficiência à corrosão do extrato livre (Tabela 4.6) foram bem mais baixos quando comparados aos do SME-S (Tabela 4.5) e aos do SME-S + EXT (Tabela 4.7), chegando ao máximo de 67,69%. Uma das possíveis causas pode estar relacionada ao alto nível de tensão superficial que foi de 70,5 mN/m (Tabela 4.2).

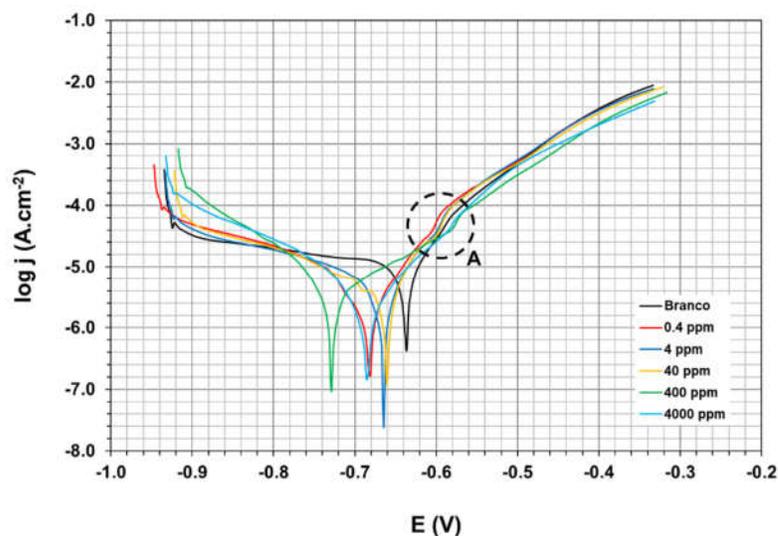
Tabela 4.6 – Parâmetros eletroquímicos do branco (NaCl 1%) e das concentrações do extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L. livre em solução de NaCl 1% a 1 mV/S.

Concentrações do extrato hidroalcoólico de <i>Bixa Orellana</i> L.	$E_{corr}$ (V)	$j_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)
NaCl 1%	-0.631	1.06E-05	-
0,4 ppm	-0.680	3.43E-06	<b>67.79</b>
4 ppm	-0.614	5.00E-06	52.99
40 ppm	-0.652	3.78E-06	64.44
400 ppm	-0.670	4.35E-06	59.16
4000 ppm	-0.705	3.75E-06	64.73

#### 4.3.3 Extrato da *Bixa Orellana* L. solubilizado no sistema microemulsionado salino (NaCl 1%)

Para incorporar o potencial antioxidante do extrato, à estabilidade da microemulsão, e ao desenvolvimento de filme na superfície do metal, procura-se solubilizar extratos vegetais em sistemas microemulsionados. Sendo assim, nota-se, também, o comportamento catódico das curvas de polarização do sistema microemulsionado quando neste foi incorporado o extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L. (Figura 4.7), da mesma forma, o inibidor atua por meio de polarização catódica, desta forma a reação procederá no sentido de deposição catódica. No intervalo de potencial de -0,62 V a -0,56 V (detalhe “A”, Figura 4.7), assim como nos inibidores anteriores, é possível observar também inflexões na região anódica em todas as concentrações ensaiadas.

Figura 4.7 – Curvas de polarização (aço ABNT 1020) para diferentes concentrações do SME-S + EXT em solução de NaCl 1% a 1 mV/s.



Na Tabela 4.7 é observado que a eficiência,  $\eta$ , possui seus maiores valores na menor (0,4 ppm  $\rightarrow$  78,25%) e maior concentração (4000 ppm  $\rightarrow$  77,16%) de inibidor. Apesar dos valores serem próximos, quando se leva em consideração a aplicação do inibidor em larga escala é preferível utilizar menores concentrações, pois já se tem uma boa eficiência e custo final será menor.

Tabela 4.7 – Parâmetros eletroquímicos do branco (NaCl 1%) e das concentrações do SME-S + EXT em solução de NaCl 1% a 1mV/S.

Concentrações do SME-S + EXT	$E_{corr}$ (V)	$j_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$\eta$ (%)
NaCl 1%	-0.631	1.06E-05	-
0,4 ppm	-0.677	2.31E-06	<b>78.25</b>
4 ppm	-0.658	4.06E-06	61.88
40 ppm	-0.666	3.27E-06	69.23
400 ppm	-0.721	3.78E-06	64.46
4000 ppm	-0.681	2.43E-06	77.16

Analisando todos os resultados de eficiência nota-se que a adição do extrato da *Bixa Orellana* L. hidroalcoólico no sistema não potencializou a eficiência de inibição à corrosão. Talvez, um dos fatores que venha ter contribuído para isto foi o do SME-S+EXT ter um diâmetro médio de gotícula maior do que o SME-S, Tabela 4.3.

Por outro lado, boas eficiências foram obtidas mesmo com sua utilização como foi o caso do próprio sistema microemulsionado (SME-S) que por si só já se mostrou eficaz a uma concentração bem baixa, 0,4 ppm → 87,06%.

Com base nestes resultados é evidenciada a pré-disposição das microemulsões em solubilizar substâncias que possuem grupos polares com propriedades antioxidantes, como é o caso do extrato das sementes da *Bixa Orellana* L. (Chisté *et al.*, 2011; Shahid-ul-Islam; Rather; Mohammad, 2016). Estes grupos passam a interatuar intensamente com a superfície do aço carbono, pois a distribuição de cargas entre os anéis aromáticos e os heteroátomos nos grupos polares promove a adsorção e melhora a desempenho do sistema como inibidor de corrosão (Neri, 2018).

Algumas curvas de Tafel apresentaram na região anódica inflexões que deram origem a formação de patamares de corrente, sendo esta formação associada a uma região passiva. Logo após, há um acréscimo progressivo da densidade de corrente (fenômeno de transpassivação); neste ponto acontece, provavelmente, a quebra do filme passivo do aço carbono, sendo o potencial limite acima do qual começa a formação de pites, morfologia de corrosão característica de meios corrosivos com presença predominante de íons cloretos (Landolt, 2007; Landolt; Mischler, 2011).

#### 4.4 Estudo da Adsorção

As isotermas são utilizadas para descrever o processo de adsorção de substâncias sobre superfícies metálicas à temperatura constante. Estes modelos de adsorção expõem a relação entre a quantidade de moléculas adsorvidas numa superfície metálica e sua concentração na solução (Neri, 2018; Ticianelli; Gonzalez, 2005).

Através do tratamento matemático do processo de adsorção, foi possível avaliar o mecanismo de adsorção, nas concentrações propostas (0,4, 4, 40, 400, e 4000 ppm), sobre a superfície metálica do aço carbono ABNT 1020, do sistema microemulsionado salino (SME-S), do extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L. livre em solução salina (EXT), assim como, do extrato adicionado ao sistema microemulsionado (SME-S + EXT).

A Tabela 4.8 contém as equações que foram usadas para ajustar os dados do grau de recobrimento ( $\theta$ ) às isotermas de Langmuir, Frumkin e Temkin.

Tabela 4.8 – Equações das isotermas de adsorção

Isotermas	Equações
Langmuir	$C/\theta = 1/K + C$
Frumkin	$\log ((\theta/1-\theta)/C) = \log K + g\theta$
Temkin	$\log (\theta/C) = \log K + g\theta$

$\theta$  = grau de recobrimento

C = concentração do inibidor

K = constante de equilíbrio de adsorção

g = grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas

Nas Tabelas 4.9, 4.10 e 4.11; estão expostos os dados, de concentração dos inibidores, assim como o grau de recobrimento ( $\theta$ ), que foram usados para obtenção das isotermas.

Tabela 4.9 – Dados utilizados para obtenção das isotermas de adsorção de Langmuir.

Concentração (ppm)	SME-S		EXT		SME-S + EXT	
	$\theta$	C/ $\theta$	$\theta$	C/ $\theta$	$\theta$	C/ $\theta$
0,4	0.8706	0.5	0.6779	0.6	0.7825	0.5
4	0.7453	5.4	0.5299	7.5	0.6188	6.5
40	0.7412	54.0	0.6444	62.1	0.6923	57.8
400	0.6350	630.0	0.5916	676.1	0.6446	620.5
4000	0.8214	4869.6	0.6473	6179.8	0.7716	5183.9

Tabela 4.10 – Dados utilizados para obtenção das isotermas de adsorção de Frumkin.

Concentração (ppm)	SME-S		EXT		SME-S + EXT	
	$\theta$	$\log \left( \frac{C}{\theta(1-\theta)} \right)$	$\theta$	$\log \left( \frac{C}{\theta(1-\theta)} \right)$	$\theta$	$\log \left( \frac{C}{\theta(1-\theta)} \right)$
0,4	0.8706	1.2258	0.6779	0.7211	0.7825	0.9540
4	0.7453	-0.1358	0.5299	-0.5501	0.6188	-0.3917
40	0.7412	-1.1452	0.6444	-1.3439	0.6923	-1.2499
400	0.6350	-2.3616	0.5916	-2.4411	0.6446	-2.3434
4000	0.8214	-2.9393	0.6473	-3.3384	0.7716	-3.0733

Tabela 4.11 – Dados utilizados para obtenção das isotermas de adsorção de Temkin.

Concentração (ppm)	SME-S		EXT		SME-S + EXT	
	$\theta$	$\log(\theta/C_i)$	$\theta$	$\log(\theta/C_i)$	$\theta$	$\log(\theta/C_i)$
0,4	0.8706	0.3378	0.6779	0.2291	0.7825	0.2914
4	0.7453	-0.7297	0.5299	-0.8779	0.6188	-0.8105
40	0.7412	-1.7321	0.6444	-1.7929	0.6923	-1.7618
400	0.6350	-2.7993	0.5916	-2.8300	0.6446	-2.7927
4000	0.8214	-3.6875	0.6473	-3.7910	0.7716	-3.7147

As isotermas de Langmuir, Frumkin e Temkin estão representadas nas Figuras 4.8, 4.9 e 4.10, respectivamente, e conseqüentemente a regressão linear dos pontos obtidos.

Figura 4.8 – Isotermas de adsorção de Langmuir para 1) SME-S; 2) Extrato da *Bixa Orellana* L.; e 3) SME-S + EXT.

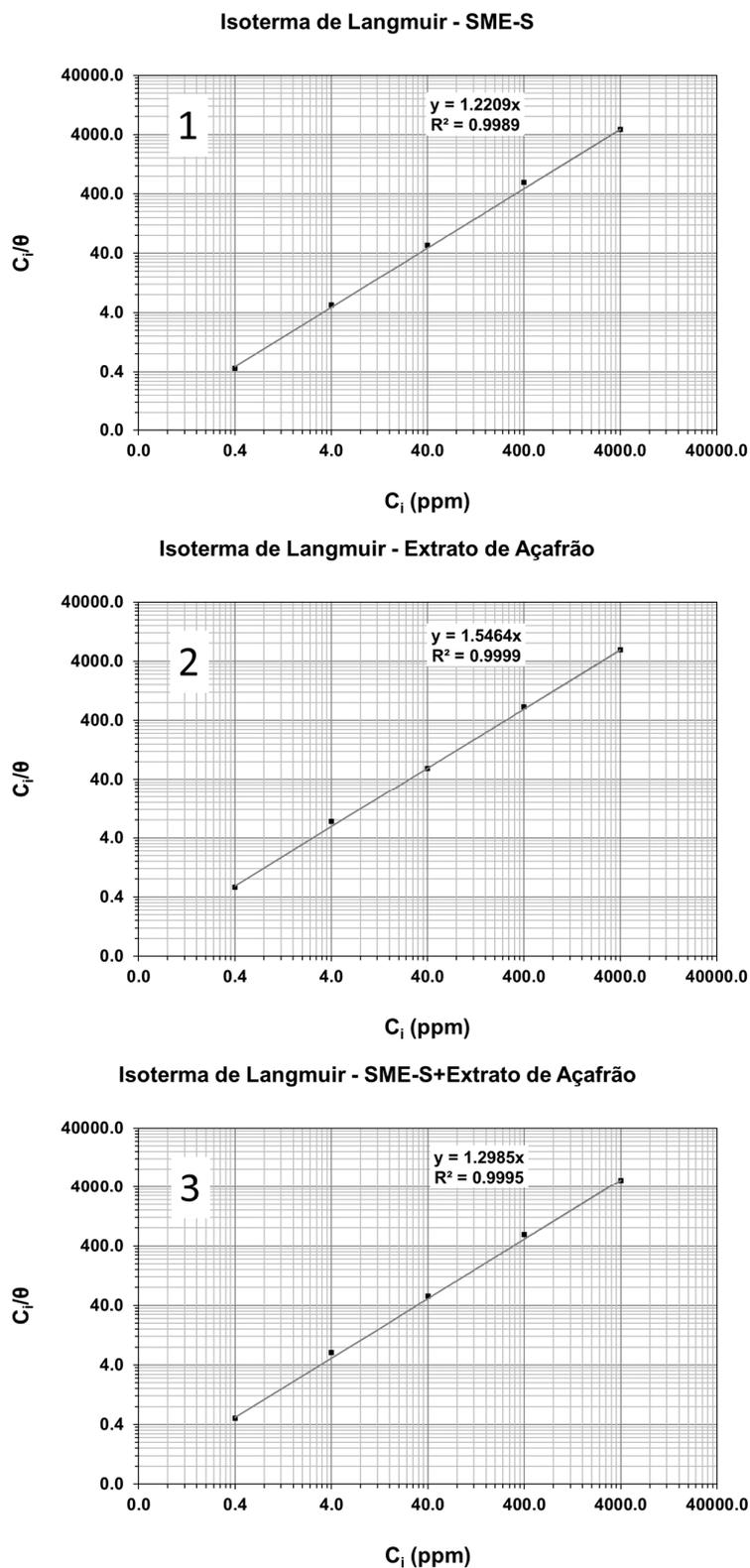


Figura 4.9 – Isotermas de adsorção de Frumkin para 1) SME-S; 2) Extrato da *Bixa Orellana* L.; e 3) SME-S + EXT.

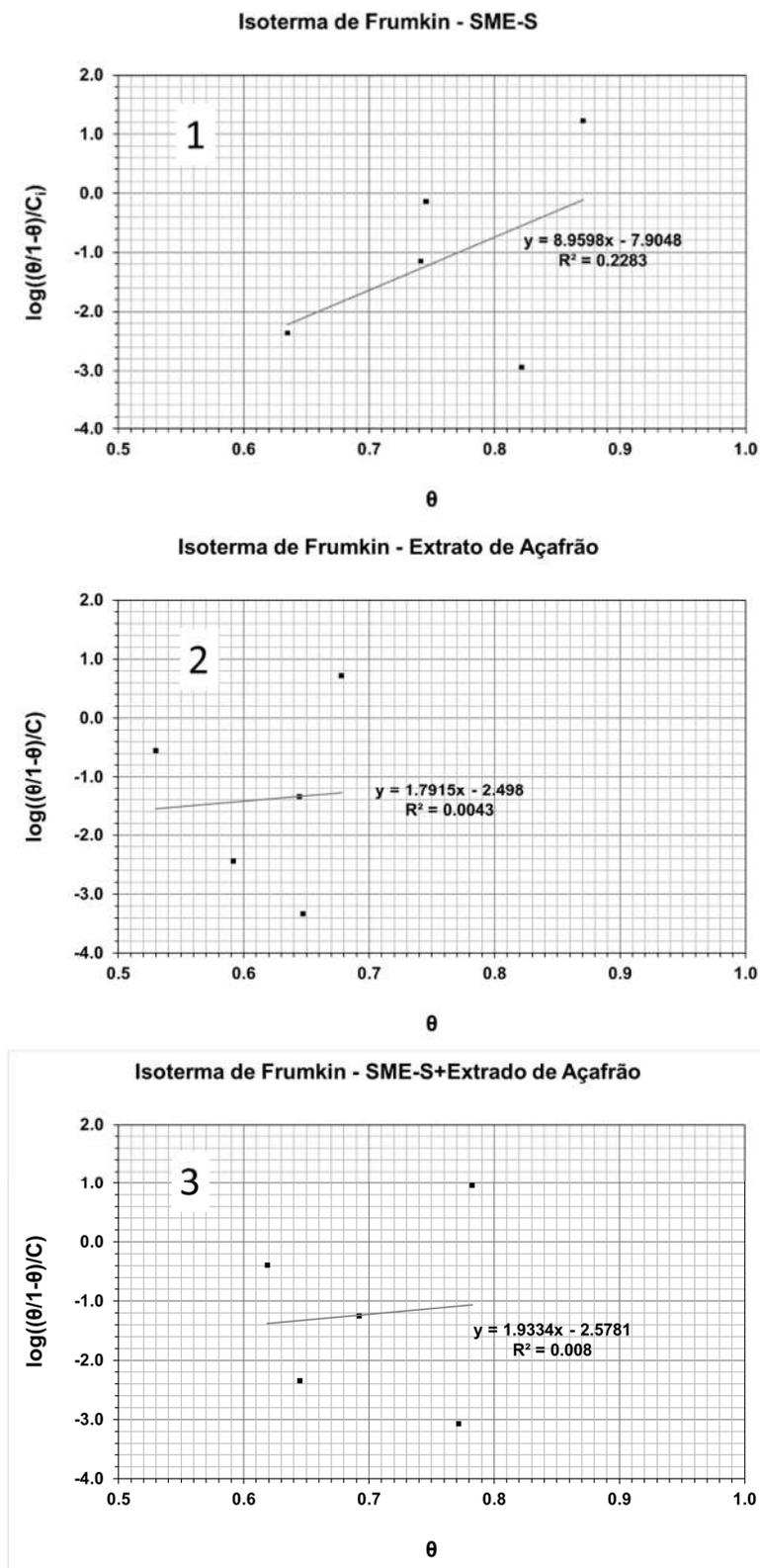
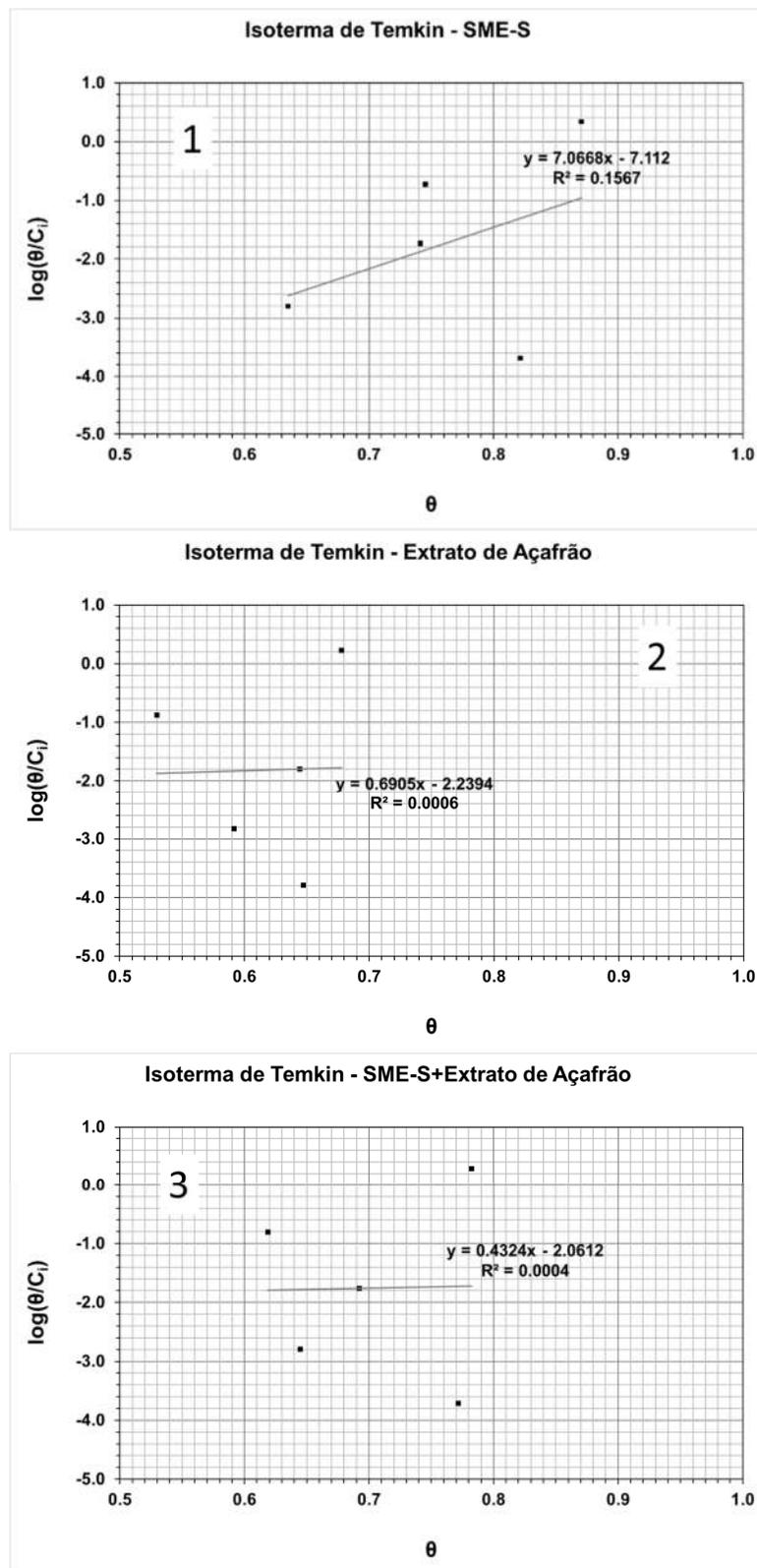


Figura 4.10 – Isotermas de adsorção de Temkin para 1) SME-S; 2) Extrato da *Bixa Orellana* L.; e 3) SME-S + EXT.



Analisando os gráficos da Figura 4.8 é possível notar que os pontos das isotermas de Langmuir apresentam comportamento bem próximos ao de uma reta, ou seja, coeficiente de correlação próximo a 1 ( $R^2 \approx 1$ ), tanto para o SME-S quanto para o extrato da *Bixa Orellana* L. livre, e os dois juntos (SME-S + EXT). Essa boa adequação sugere que o modo de adsorção ocorre por formação de uma monocamada sem interações entre as moléculas adsorvidas nos sítios vizinhos.

Em contrapartida, foi observado, através dos valores dos coeficientes de correlação, que os inibidores em estudo (SME-S, EXT e SME-S + EXT) não se adequaram aos modelos de isoterma de adsorção de Frumkin e Temkin, respectivamente.

#### 4.5 Estudo Termodinâmico

Os parâmetros físico-químicos relacionados aos fenômenos de adsorção (Tabela 4.12) foram obtidos através das equações das retas nas isotermas de Langmuir, tendo em vista que nestas os inibidores obtiveram as melhores correlações, assim sendo possível obter os valores da constante de adsorção ( $K_{ads}$ ), e conseqüentemente determinar a espontaneidade da adsorção dos inibidores na superfície do aço carbono, através da energia livre de Gibbs de adsorção ( $\Delta G_{ads}^\circ$ ), calculada pela Equação 4.1.

$$\Delta G_{ads}^\circ = -R \cdot T \cdot \ln(55.5 \cdot K_{ads}) \quad (4.1)$$

Onde:

R = constante universal dos gases (J/K.mol)

T = temperatura utilizada nos experimentos (K)

Tabela 4.12 – Parâmetros físico-químicos e melhores resultados de eficiência de inibição para o SME-S, o extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L., e o SME-S + EXT.

Inibidores	Melhor eficiência de inibição (%)	Constante de adsorção ( $K_{ads}$ )	$\Delta G_{ads}^{\circ}$ (kJ/mol)
SME-S	87,06	0,82	-9,46
SME-S + EXT	78,25	0,77	-9,30
Extrato da <i>Bixa Orellana</i> L. em solução salina	67,79	0,65	-8,87

Os valores negativos observados da energia livre de Gibbs ( $\Delta G_{ads}^{\circ}$ ) leva de encontro ao fato da espontaneidade do processo de adsorção dos inibidores em estudo na superfície do aço ABNT 1020. Nestes casos se tem a formação de filme por adsorção física, interações inibidor/metal relativamente fracas, pois os valores calculados foram inferiores, em módulo, a 20 kJ/mol. Entretanto, a adsorção irá ocorrer em toda superfície do aço levando a uma proteção de longo alcance (Atkins; Paula, 2012).

A constante de equilíbrio de adsorção ( $K_{ads}$ ), parâmetro importante para se entender o comportamento da adsorção, vai de encontro a homogeneidade do filme formado na superfície do metal, ou seja, quanto maior seu valor mais homogêneo, possivelmente, será o filme (Kairi; Kassim, 2013). Assim sendo, quando comparado os valores de inibição a corrosão com seus respectivos valores de  $K_{asd}$  se tem uma correlação diretamente proporcional entre estes valores. Por exemplo, o valor mais elevado de  $K_{asd}$  (0,82) foi para o SME-S, o que pode indicar uma maior adsorção deste nos sítios ativos do aço, e conseqüentemente, uma maior eficiência de inibição à corrosão, como pode ser observado na Tabela 4.12.

#### 4.6 Taxa de corrosão por perda de massa (Ensaio tribocorrosivos) – 30°C

Os resultados obtidos através das curvas de polarização apontaram que em baixas concentrações se tem melhor eficiência de inibição, neste caso, ensaio estático e com menor volume de fluido. Já, em contrapartida, os ensaios por perda de massa, dinâmico e com maior volume de fluido, mostraram que com o aumento da concentração há um aumento da eficiência e conseqüentemente uma diminuição na taxa de corrosão (Tabela 4.13).

Tabela 4.13 – Taxa de corrosão e eficiência dos inibidores por perda de massa para o SME-S, extrato da *Bixa Orellana* L. e SME-S+EXT, nas concentrações 0,4 e 400 ppm, e seu respectivos brancos.

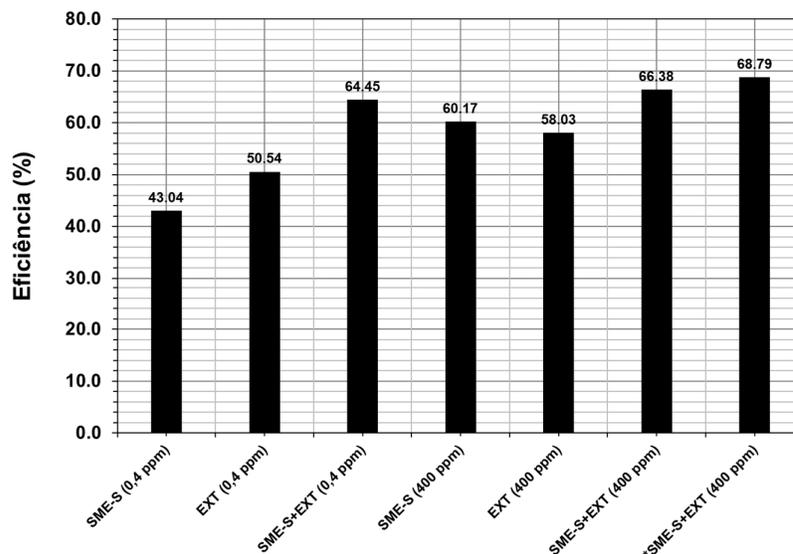
Ensaio	Taxa de corrosão (mm/ano)	Eficiência (%)
1 - Branco 1 (NaCl 1%)	2.474	-
2 - SME-S (0,4 ppm)	1.409	43.04
3 - EXT (0,4 ppm)	1.224	50.54
4 - SME-S+EXT (0,4 ppm)	0.879	<b>64.45</b>
5 - SME-S (400 ppm)	0.985	60.17
6 - EXT (400 ppm)	1.038	58.03
7 - SME-S+EXT (400 ppm)	0.832	<b>66.38</b>
8 - Branco 2 (NaCl 3.5%)	1.664	-
9 - *SME-S+EXT (400 ppm)	0.519	68.79

Nota: \*Este inibidor foi preparado com NaCl 3.5%

Foi possível observar, também, como está exposto na Figura 4.11, que é notória a influência do extrato sobre o sistema microemulsionado, ou seja, o extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L. potencializa o efeito sistema, levando, assim a uma maior inibição, tanto para a concentração mais baixa (0,4 ppm) quanto para a mais alta (400 ppm). Comportamento semelhante também é observado ao se elevar o teor de sal dentro do inibidor e da solução de trabalho, neste caso para NaCl 3,5%.

Nota-se que os valores de taxa de corrosão são mais acentuados pela técnica gravimétrica do que pela eletroquímica. Mas, este fato não interfere na avaliação dos inibidores, uma vez que uma técnica complementa a outra. A técnica de polarização apresenta a taxa instantânea enquanto a técnica de perda de massa apresenta a taxa acumulada para as 24 h de ensaio.

Figura 4.11 – Eficiência de inibição por perda de massa para o SME-S, extrato da *Bixa Orellana* L. e SME-S + EXT, nas concentrações 0,4 e 400 ppm.



Nota: \*Este inibidor foi preparado com NaCl 3.5%

#### 4.7 Molhabilidade

As Figuras 4.12, 4.13 e 4.14, mostram o comportamento dos inibidores (sistema microemulsionado salino, extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L. e a união dos dois, respectivamente), quando estes estão em contato com a superfície do aço carbono. Pode-se observar que com o aumento do tempo de contato há uma tendência a diminuição do ângulo de contato em todas as condições (SME-S → 30%; EXT → 27%; e SME-S+EXT → 25%, porcentagem da diminuição do ângulo de contato com o passar do tempo), ou seja, um comportamento hidrofílico do aço frente a esses fluidos.

O acabamento superficial de retífica promove a formação de sulcos e/ou ranhuras na superfície do aço, assim, dessa forma, propiciando a formação de regiões que servem para a acomodação do fluido, levando a um alto grau de espalhamento, até para concentrações mais elevadas de inibidor, fenômeno oposto ao observado por Singh *et al.* (2015) que também realizou estudos com extrato vegetal como inibidor de corrosão.

Figura 4.12 – Molhabilidade do sistema microemulsionado salino (SME-S) e da solução salina (Branco – NaCl 1%) em contato com a superfície do aço ABNT 1020.

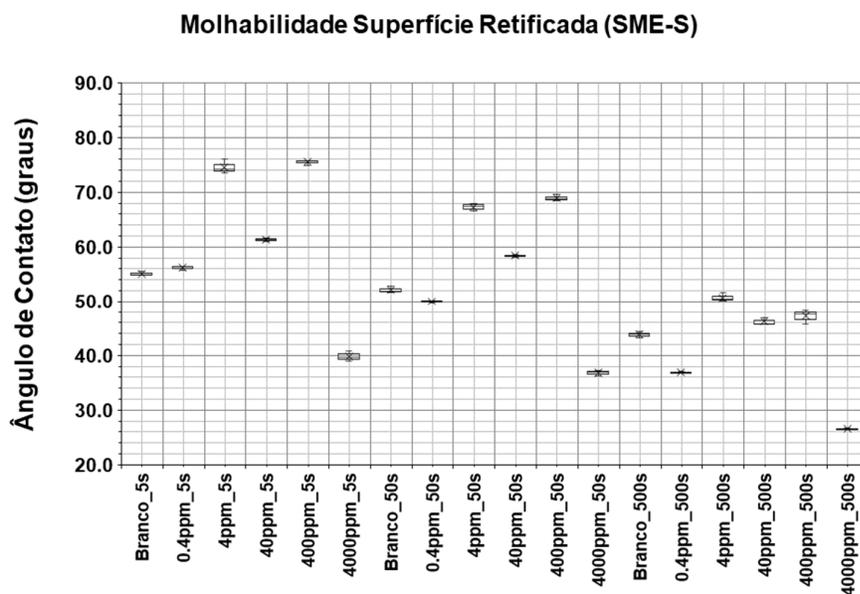


Figura 4.13 – Molhabilidade do extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L. (EXT) e da solução salina (Branco – NaCl 1%) em contato com a superfície do aço ABNT 1020.

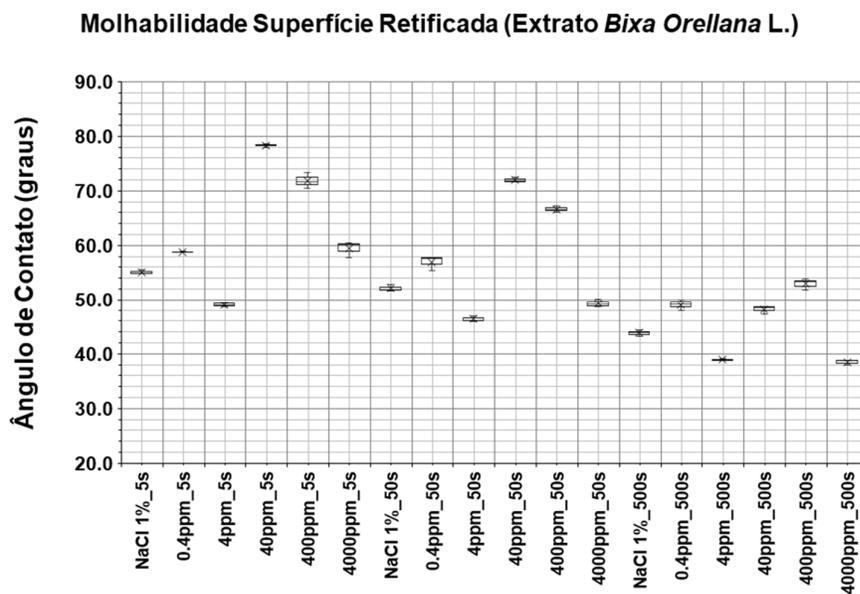
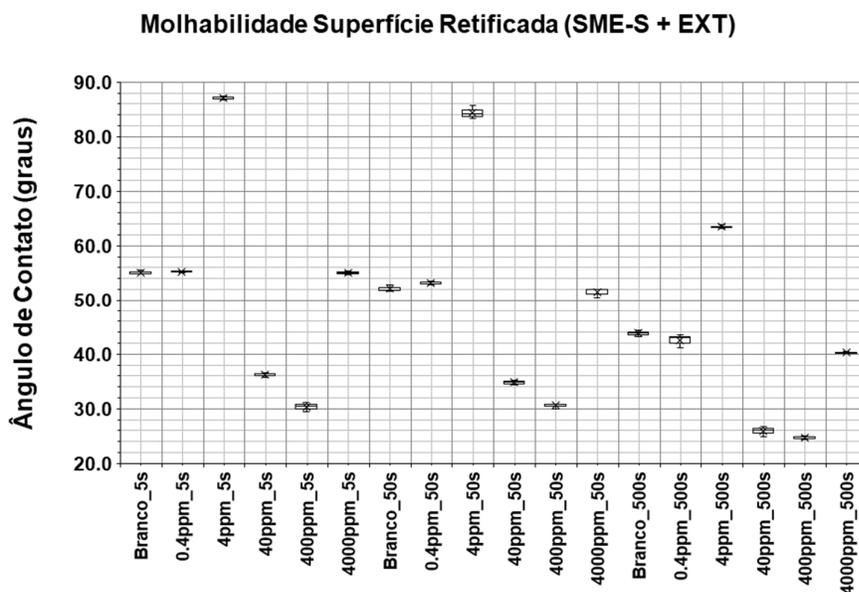


Figura 4.14 – Molhabilidade do extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L. mais o sistema microemulsionado salino (SME-S + EXT) e da solução salina (Branco – NaCl 1%) em contato com a superfície do aço ABNT 1020.



O ângulo de contato nos primeiros 5 s, para a solução salina pura (NaCl 1%) na superfície do grafite (Figura 4.17) se mostra elevado, mas com a adição do inibidor há uma tendência a diminuir, fato também observado na superfície da liga de alumínio (Figura 4.15). Agora, na superfície do latão (Figura 4.16) não se tem alto ângulo de contato, como foi observado nos outros materiais, e há uma tendência a sempre a diminuir com o aumento da concentração e do tempo de contato. Foi observado uma diminuição de 13% no ângulo de contato em relação ao alumínio, 15% em relação ao latão e 20% em relação a superfície de grafite, com o aumento do tempo de contato.

Os comportamentos observados levam de encontro ao fato de que a adição do inibidor está, possivelmente, atuando diminuindo a tensão superficial da solução salina pura, o que é bom para o processo de inibição.

Figura 4.15 – Molhabilidade do extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L. mais o sistema microemulsionado salino (SME-S + EXT) e da solução salina (Branco – NaCl 1%) em contato com a superfície de uma liga de alumínio.

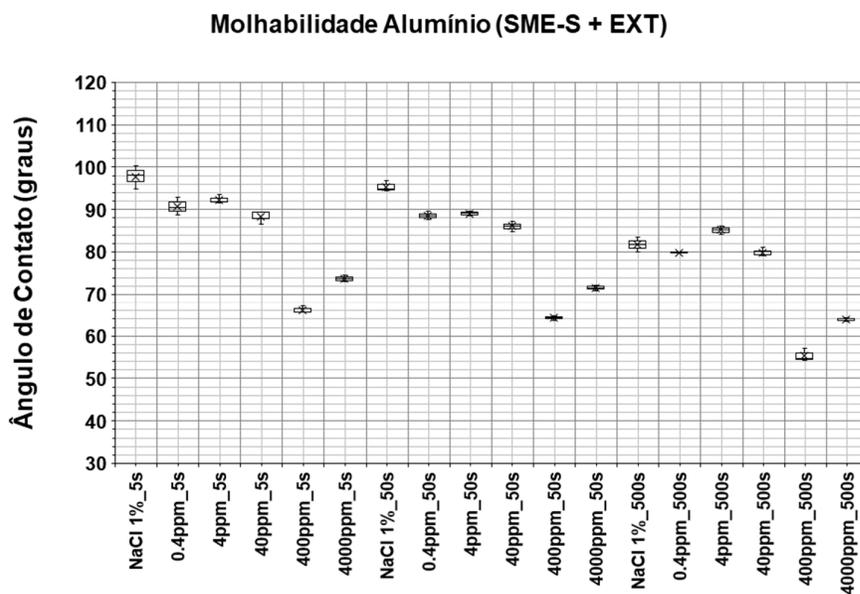


Figura 4.16 – Molhabilidade do extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L. mais o sistema microemulsionado salino (SME-S + EXT) e da solução salina (Branco – NaCl 1%) em contato com a superfície de uma liga de latão.

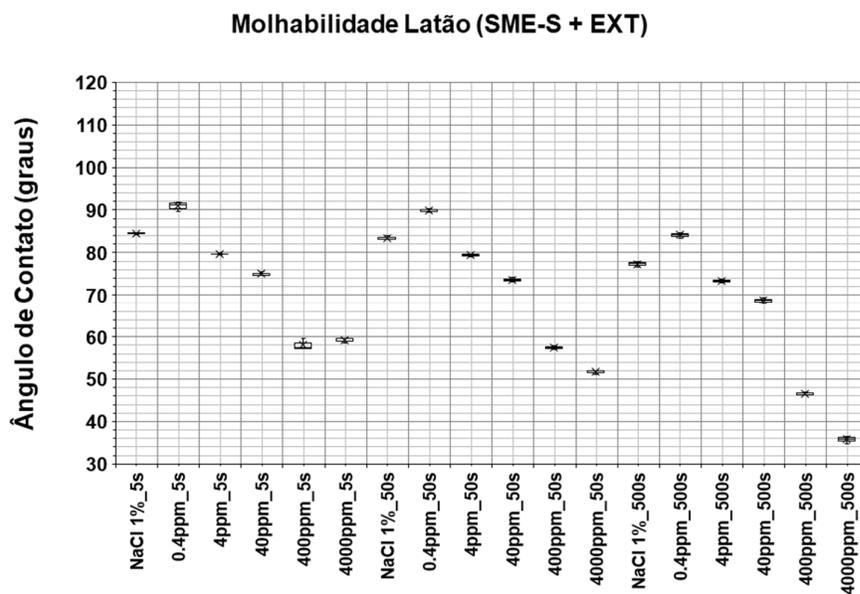
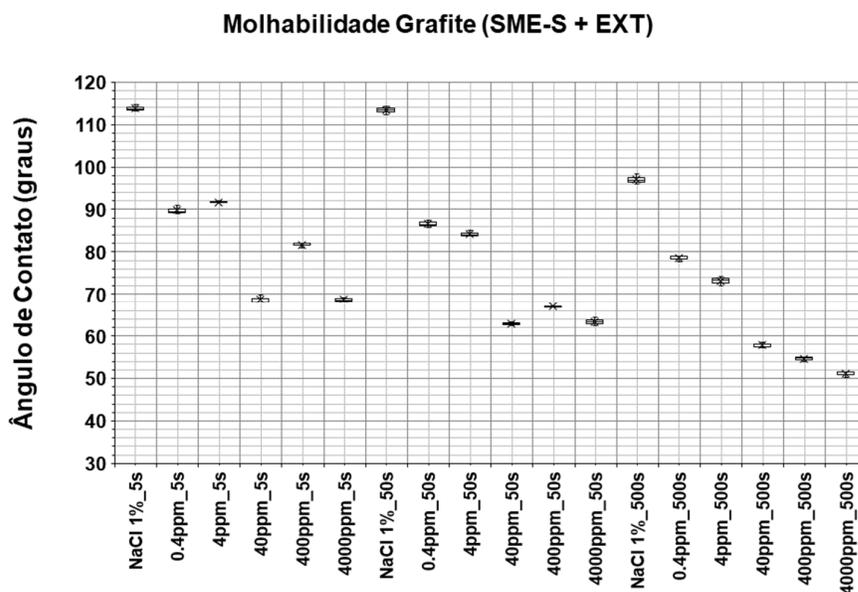


Figura 4.17 – Molhabilidade do extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L. mais o sistema microemulsionado salino (SME-S + EXT) e da solução salina (Branco – NaCl 1%) em contato com a superfície de grafite puro em barra.



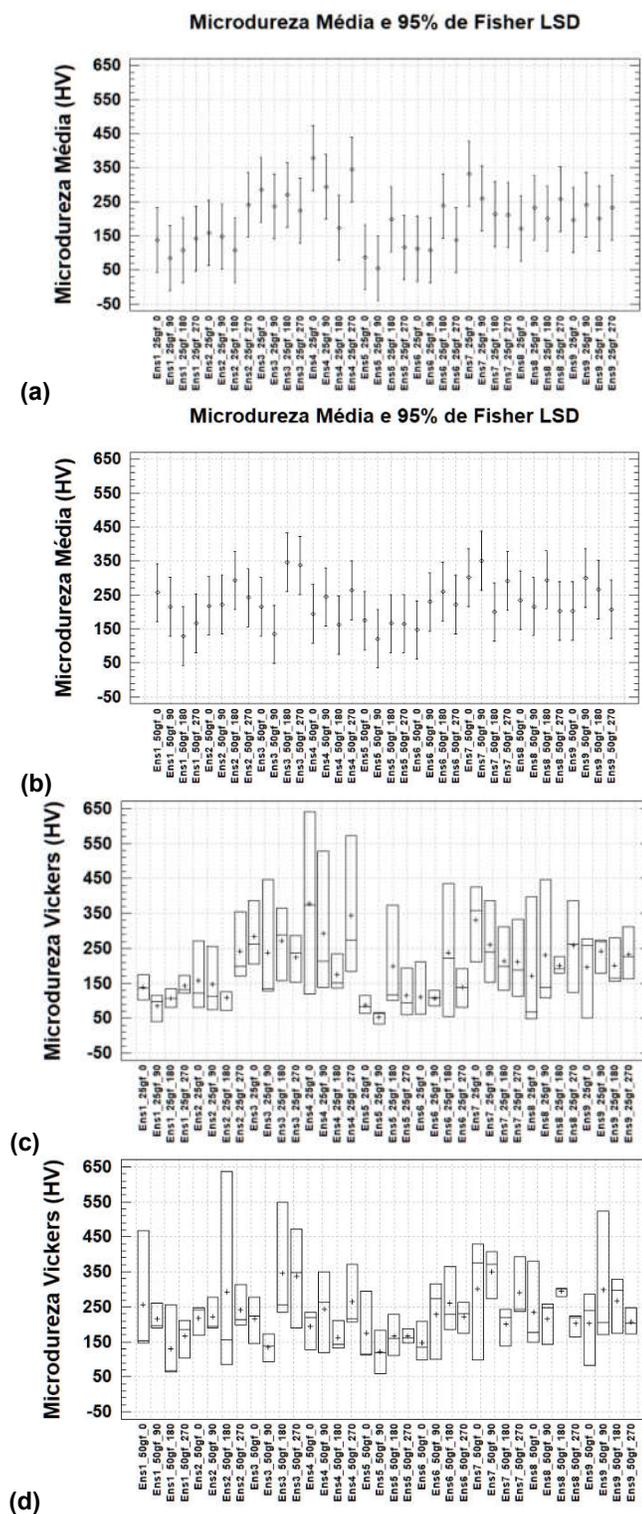
## 4.8 Microdureza Vickers (HV)

### 4.8.1 Cupons de corrosão tipo I

Observa-se através dos resultados de comparação estatística das médias dos valores de microdureza, representados na Figura 4.18, (a) e (b), a um nível de 95% de confiabilidade, que os cupons do tipo I não apresentaram diferenças estatísticas significativas ( $\alpha = 5\%$ ) de um ensaio para o outro e dentro do mesmo ensaio, exceto para o Ensaio 3 na carga de 50 gf, mesmo com o aumento da carga de 25 gf para 50 gf. Sendo assim, é possível inferir que há uma uniformidade na microdureza a dois níveis de carga.

Ao se observar o diagrama *box plot*, Figura 4.18, (c) e (d), é possível verificar que os valores de microdureza Vickers se mantêm na faixa da microdureza da ferrita (150 HV) e da perlita (200-400 HV), além de elevada dispersão nos dois níveis de carga utilizados. Percebe-se também que é difícil a identificação da microdureza das camadas de óxidos, pois valores de microdureza de camadas de óxidos de ferro podem variar de 223-308 HV, segundo de Mello *et al.* (2001), e estes valores se encontram dentro da faixa de microdureza da perlita.

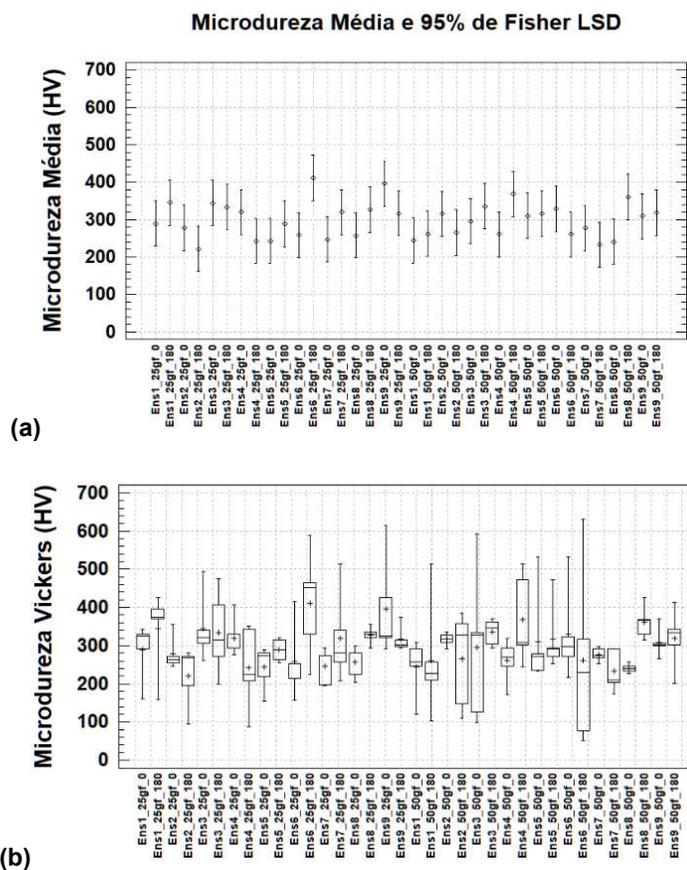
Figura 4.18 – Comparação estatística das médias de microdureza Vickers com intervalo de 95% de confiabilidade, 25 gf (a) e 50 gf (b), e o diagrama *box plot* das medições, 25 gf (c) e 50 gf (d), para todas a condições de ensaio em quatro direções da superfície retificada.



#### 4.8.2 Cupons de corrosão tipo II

A análise da comparação estatística (Figura 4.19a) das duas geratrizes dos cupons do tipo II, constata que há diferença estatisticamente significativa, a um nível de 95% de confiabilidade, dentro de um mesmo ensaio, em apenas duas situações, no ensaio 6 (25 gf) e no ensaio 8 (50 gf). Tal fato, está evidenciando que pode haver mudança na microdureza de um mesmo material quando este está submetido a condições de corrosão influenciada pelo escoamento de fluidos. Os valores medidos se encontram, em sua maior parte, na faixa de 200-400 HV e há também uma elevada dispersão nos valores influenciada pela irregularidade da superfície corroída (Figura 4.19b).

Figura 4.19 – Comparação estatística das médias de microdureza Vickers com intervalo de 95% de confiabilidade (a) e o diagrama *box plot* das medições (b) para todas a condições de ensaio nas geratrizes a montante (0°) e a jusante (180°) do escoamento.

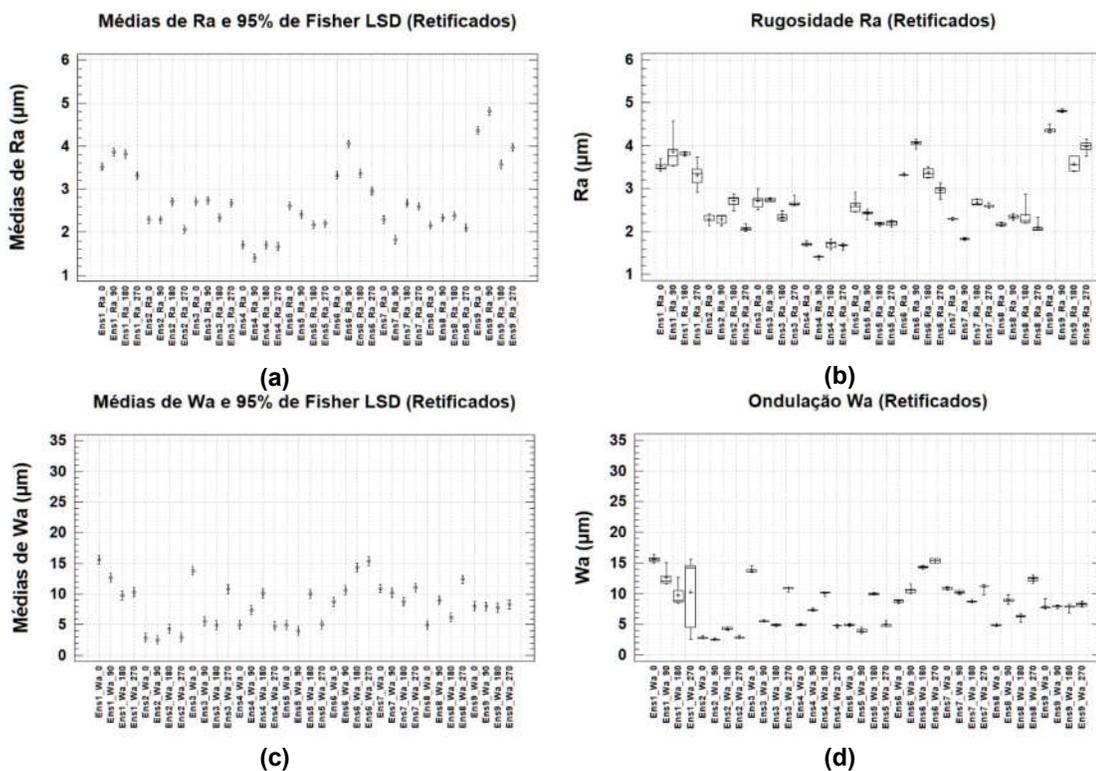


## 4.9 Rugosidade e ondulação superficial

### 4.9.1 Rugosidade e ondulação média (Ra e Wa)

Através dos resultados da comparação estatística, com 95% de confiabilidade, da rugosidade e ondulação média dos cupons do tipo I, expostos na Figura 4.20, é possível inferir que há diferenças estatísticas significativas tanto entre os ângulos de um mesmo ensaio quanto entre ensaios diferentes, por exemplo, ângulo 0° e 270° no ensaio 1, quando comparados com os outros ângulos, e o ensaio 1 com o ensaio 2, este possui valores de rugosidade (Figura 4.20a) e ondulação (Figura 4.20c) inferior. A dispersão dos resultados (Figura 4.20b e d) é baixa quase que em sua totalidade, tanto para a rugosidade quanto para a ondulação, ou seja, as caixas formadas pelos quartis com base nos dados coletados são estreitas.

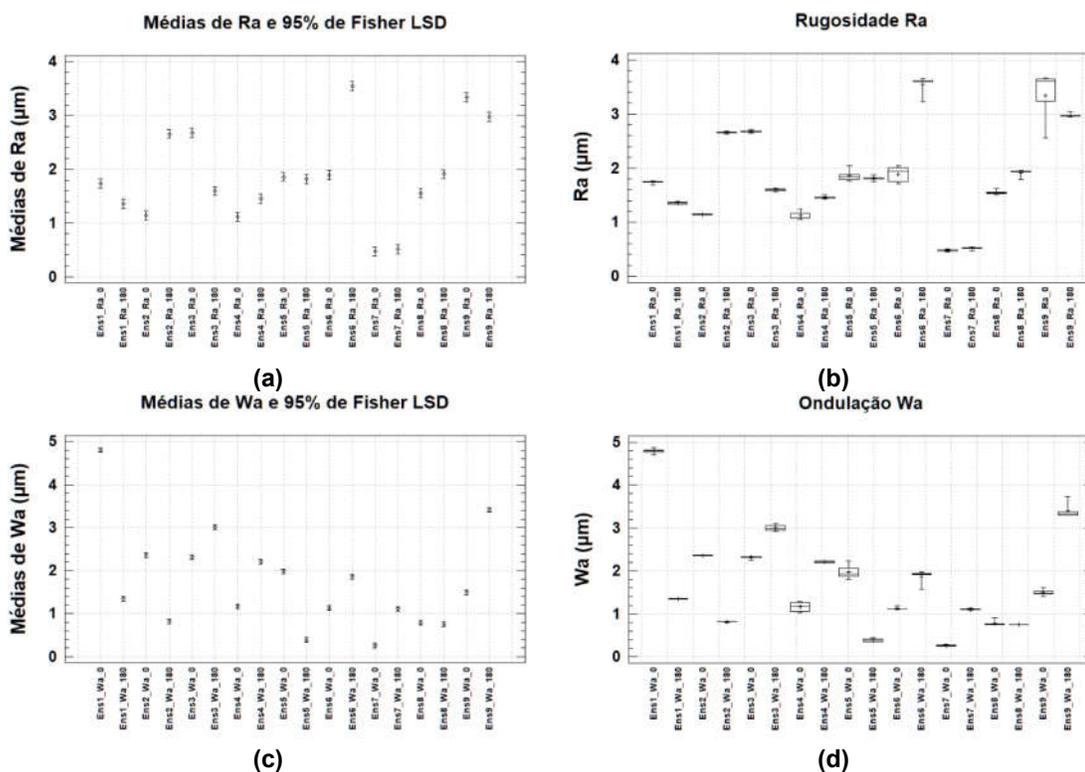
Figura 4.20 – Comparação estatística das médias de rugosidade e ondulação com intervalo de 95% de confiabilidade, Ra (a) e Wa (c), e diagrama *box plot* das medições, Ra (b) e Wa (d), para todas as condições de ensaio em quatro direções da superfície retificada (cupons tipo I).



Os cupons do tipo II, quando comparadas estatisticamente as geratrizes a montante e a jusante do escoamento apresentaram poucas semelhanças estatísticas a um nível de 95% de confiabilidade, tanto dentro de um mesmo ensaio quanto entre ensaios diferentes (Figura 4.21a e c), por exemplo, as geratrizes do cupom do ensaio 1 (Branco 1 – NaCl 1%) ou a comparação dos Ra e Wa do ensaio 6 (EXT – 400 ppm) com o 7 (SME-S+EXT – 400 ppm).

Nota-se que o ensaio 9 (SME-S+EXT – 400 ppm) apesar de ter ficado com valores de Ra e Wa um pouco acima da média, foi um dos que obteve melhor eficiência de inibição. Além disso, é possível observar que a ondulação (Figura 4.21b e d) tende a diminuir até o ensaio 8 (Branco 2 – NaCl 3.5%).

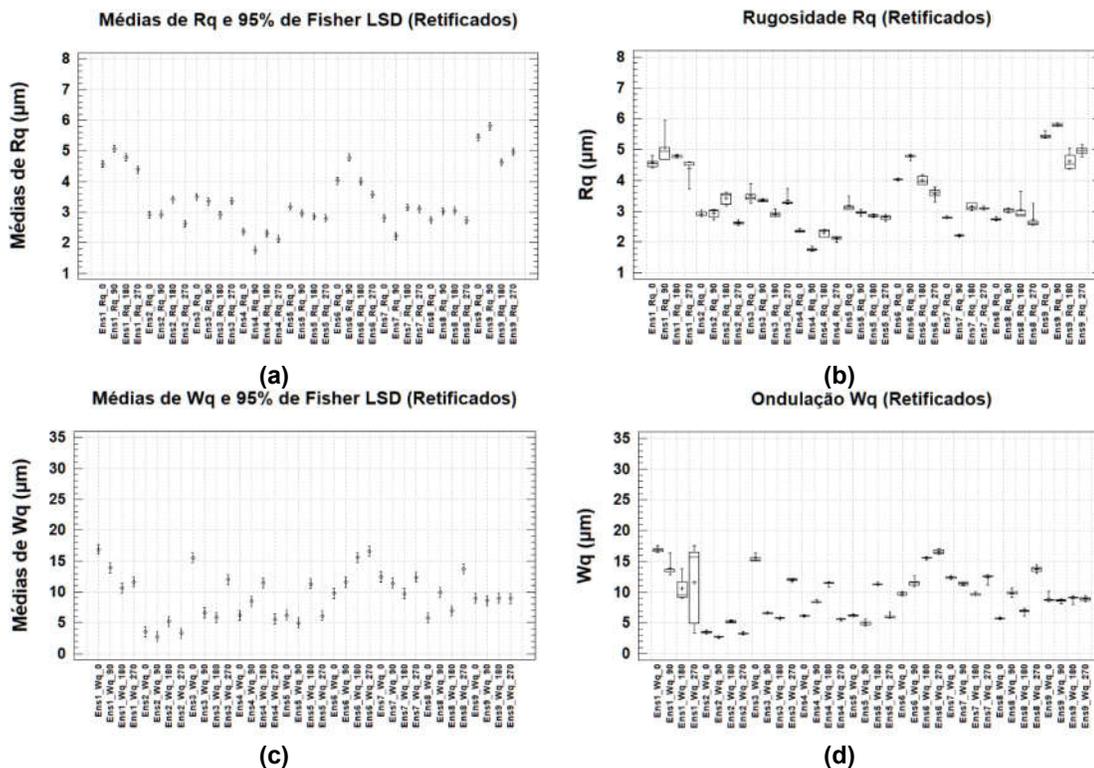
Figura 4.21 – Comparação estatística das médias de rugosidade e ondulação com intervalo de 95% de confiabilidade, Ra (a) e Wa (c), e diagrama *box plot* das medições, Ra (b) e Wa (d), para todas a condições de ensaio nas geratrizes a montante (0°) e a jusante (180°) do escoamento (cupons tipo II).



#### 4.9.2 Rugosidade e ondulação quadrática média (Rq e Wq)

A comparação estatística dos valores de Rq e Wq, a um nível de 95% de confiabilidade, da superfície retificada dos cupons do tipo I, apresentaram tanto semelhanças significativas estatisticamente quanto diferenças, por exemplo, dentro do ensaio 6 (EXT – 400 ppm) os ângulos 0° e 180° são semelhantes entre si e diferentes do 90° e 270° quando comparados estatisticamente (Figura 4.22a e c). O nível de dispersão é baixo (Figura 4.22b e d), com exceção da ondulação no ensaio 1 para o ângulo 270°.

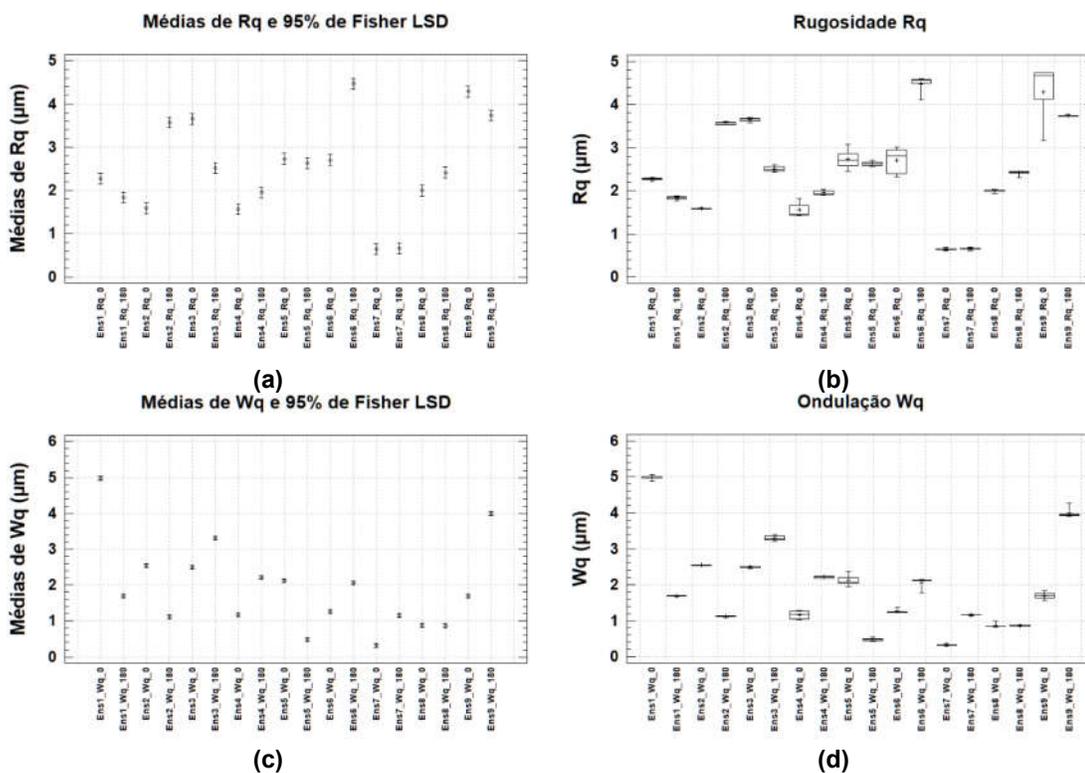
Figura 4.22 – Comparação estatística das médias de rugosidade e ondulação com intervalo de 95% de confiabilidade, Rq (a) e Wq (c), e diagrama *box plot* das medições, Rq (b) e Wq (d), para todas as condições de ensaio em quatro direções da superfície retificada (cupons tipo I).



A comparação estatística das geratrizes nos cupons do tipo II (Figura 4.23a e c) está mostrando que há diferenças estatísticas tanto dentro de um mesmo ensaio (ensaio 3 – EXT – 0,4 ppm) quanto entre ensaios diferentes (ensaio 5 – SME-S – 400 ppm) com o ensaio 8 (Branco 2 – NaCl 3.5%). Ao observar a Figura 4.23b e d

nota-se baixo nível de dispersão das medidas e tendência a diminuição dos valores de Wq até o ensaio 8.

Figura 4.23 – Comparação estatística das médias de rugosidade e ondulação com intervalo de 95% de confiabilidade, Rq (a) e Wq (c), e diagrama *box plot* das medições, Rq (b) e Wq (d), para todas as condições de ensaio nas geratrizes a montante (0°) e a jusante (180°) do escoamento (cupons tipo II).



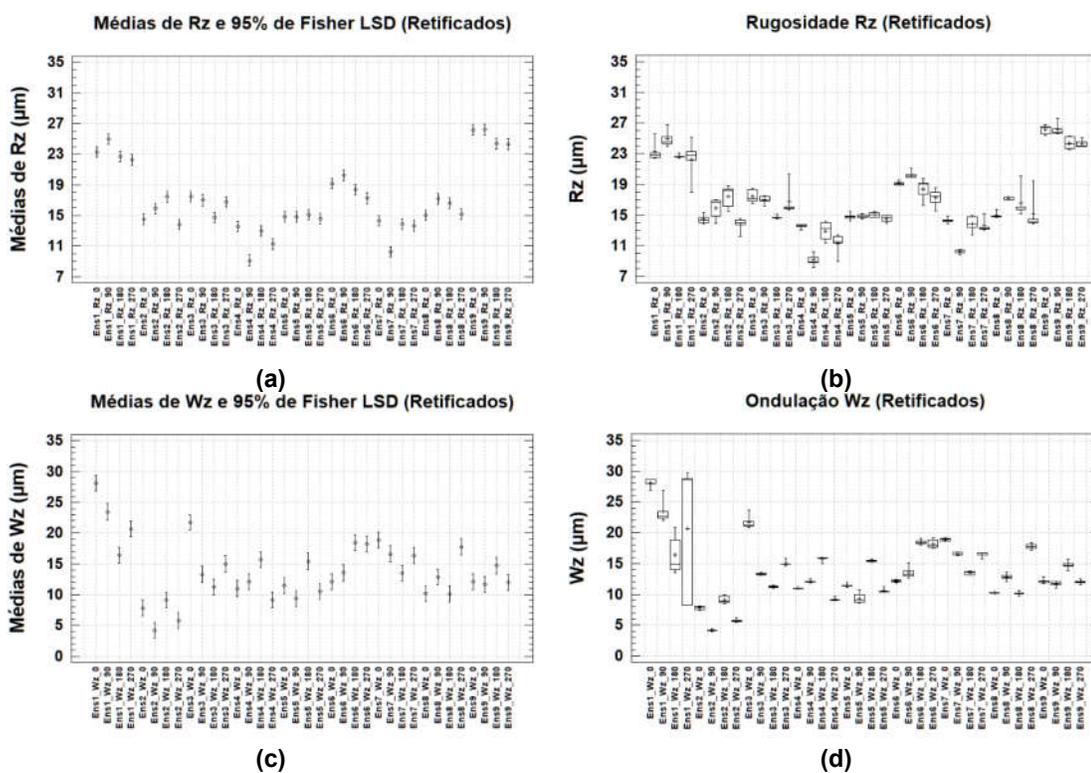
#### 4.9.3 Rugosidade e ondulação total (Rz e Wz)

O parâmetro Rz consiste na distância vertical entre o pico mais alto e o vale mais profundo e Wz é o análogo, sendo que neste caso é a ondulação.

Logo, através da comparação estatística dos cupons do tipo I (Figura 4.24a e c) nota-se, assim como nos outros parâmetros, que há diferenças e semelhanças estatísticas em um mesmo ensaio (ângulo 180° do ensaio 3 – EXT – 0,4 ppm), Figura 4.24a) e em ensaios diferentes, como no caso da ondulação dos ensaios 1 e 2 (Figura 4.24c). Baixa dispersão nos valores de Rz e Wz (Figura 4.24b e d) a partir do ensaio 2 (SME-S – 0,4 ppm) é notada, assim como, também, a concentração dos valores em uma mesma faixa no caso da rugosidade entre 11-19 µm (Figura 4.24b), e da

ondulação entre 11-15  $\mu\text{m}$  (Figura 4.24d), a partir do ensaio 2 no caso de Rz e a partir do ensaio 3 no caso de Wz.

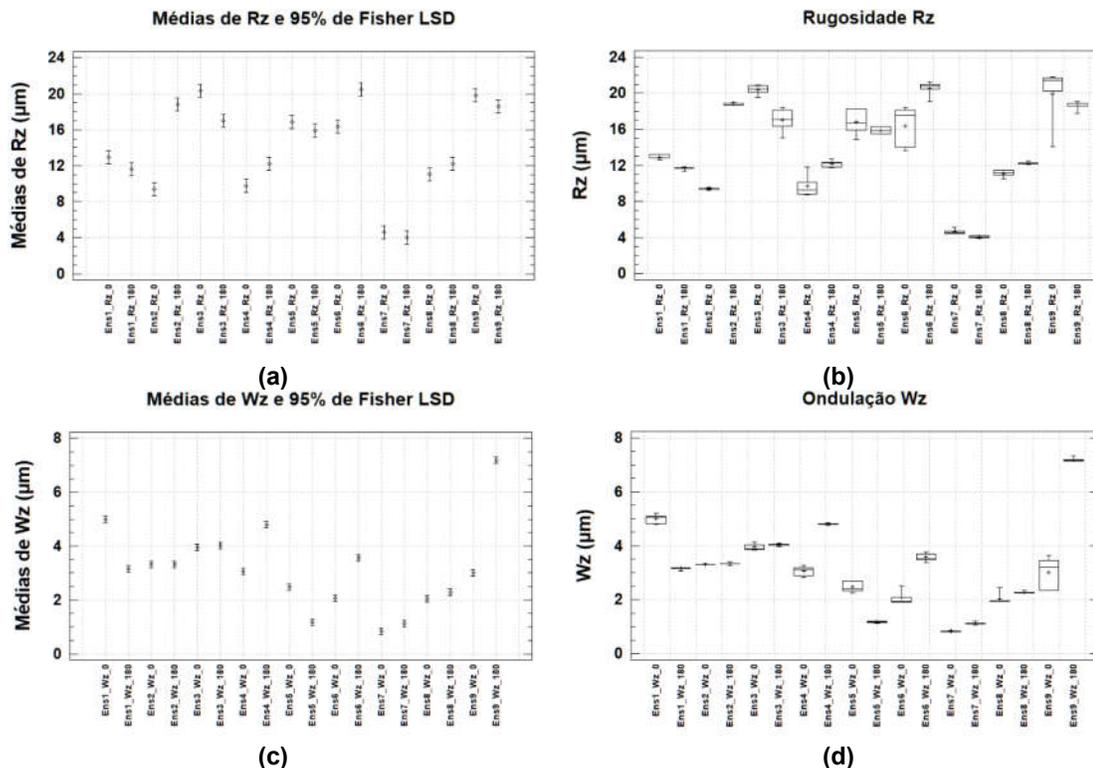
Figura 4.24 – Comparação estatística das médias de rugosidade e ondulação com intervalo de 95% de confiabilidade, Rz (a) e Wz (c), e diagrama *box plot* das medições, Rz (b) e Wz (d), para todas as condições de ensaio em quatro direções da superfície retificada (cupons tipo I).



Os cupons do tipo II apresentaram diferenças estatísticas entre as geratrizes de um mesmo ensaio e entre ensaios diferentes tanto em Rz quanto em Wz (Figura 4.25a e c). Por exemplo, o ensaio 4 (SME-S+EXT – 0,4 ppm) entre suas geratrizes na Figura 4.25a, e o ensaio 1 com o ensaio 7 (SME-S+EXT – 400 ppm) na Figura 4.25c.

Na Figura 4.25b os resultados apresentaram baixa dispersão, assim como também, na Figura 4.25d, nesta ainda é possível observar uma tendência a diminuição dos valores até o ensaio 8 (Branco 2 – NaCl 3.5%).

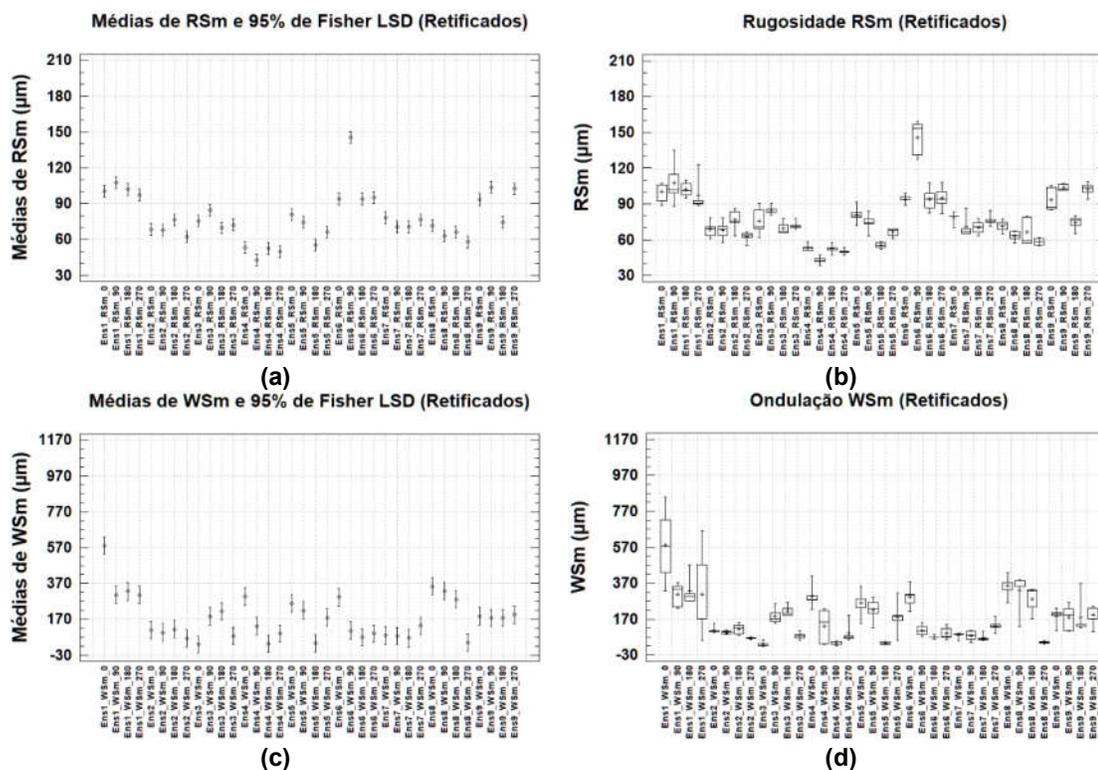
Figura 4.25 – Comparação estatística das médias de rugosidade e ondulação com intervalo de 95% de confiabilidade, Rz (a) e Wz (c), e diagrama *box plot* das medições, Rz (b) e Wz (d), para todas as condições de ensaio nas geratrizes a montante (0°) e a jusante (180°) do escoamento (cupons tipo II).



#### 4.9.4 Espaçamento médio de picos de rugosidade e ondulação (RSm e WSm)

A comparação estatística dos parâmetros de espaçamento RSm e WSm, com 95% de confiabilidade, dos cupons do tipo I, constata, assim como nos parâmetros anteriores, semelhanças e diferenças estatísticas. Por exemplo, o ângulo 90° no ensaio 6 (Figura 4.26a) apresentou diferença em relação aos outros ângulos; na Figura 4.26c nota-se diferença estatística entre o ensaio 1, sem inibidor de corrosão e o ensaio 2, com inibidor. Em relação a dispersão dos valores de RSm e WSm (Figura 4.26b e d), nota-se que os ensaios 1 e 8, ambos sem inibidor, apresentam resultados um pouco mais dispersos que os demais.

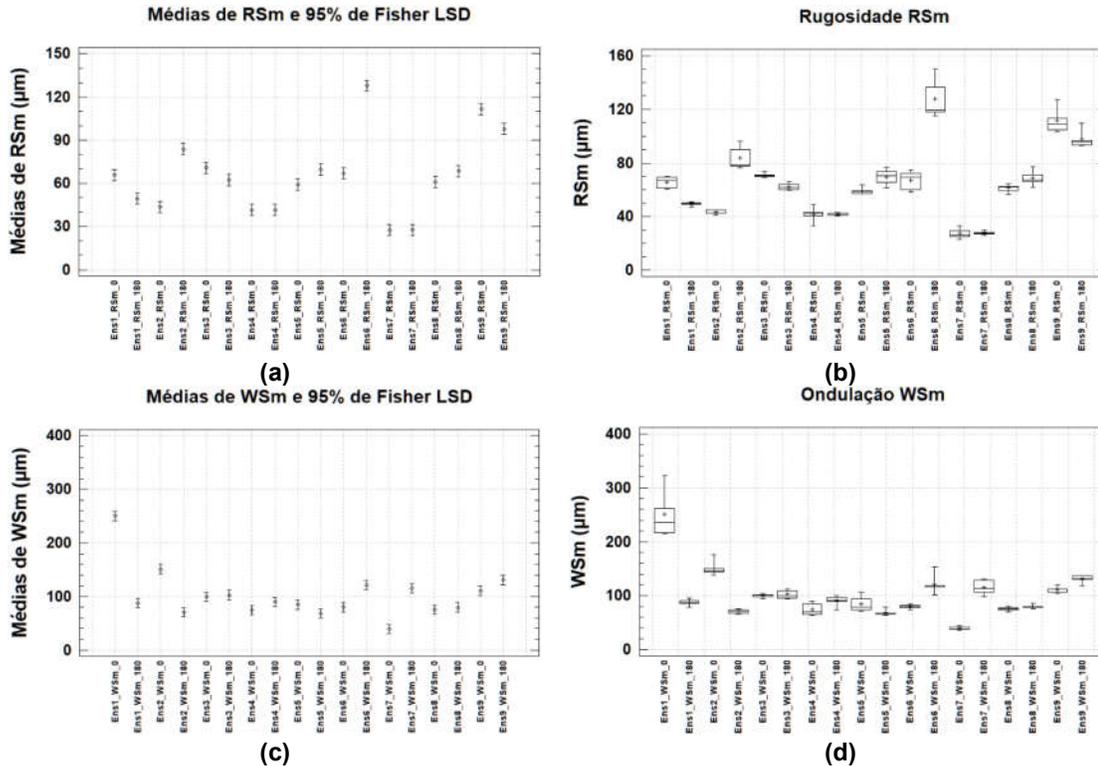
Figura 4.26 – Comparação estatística das médias de rugosidade e ondulação com intervalo de 95% de confiabilidade, RSm (a) e WSm (c), e diagrama *box plot* das medições, RSm (b) e WSm (d), para todas a condições de ensaio em quatro direções da superfície retificada (cupons tipo I).



As geratrizes dos cupons do tipo II apresentaram diferenças estatísticas significativas na rugosidade, tanto em um mesmo ensaio quanto entre ensaios diferentes (Figura 4.27a), como pode ser observado as geratrizes do ensaio 6 e quando ele é comparado a outro ensaio, por exemplo, o ensaio 3. Através da Figura 4.27c são notados poucos casos com diferença estatística na ondulação, por exemplo, os ensaios 1 e 2 exibem diferenças dentro deles mesmos e quando comparados aos outros ensaios. Valores de dispersão baixos (Figura 4.27b e d) e tendência a diminuição tanto no RSm (até o ensaio 4) quanto no WSm (até o ensaio 5). As superfícies com inibidor de corrosão apresentam valores menos dispersos de ondulação quando comparados ao ensaio 1 (Branco 1 – NaCl 1%).

A taxa de corrosão de aço carbono por cloretos possui um máximo de NaCl 3%, a partir daí a taxa decresce com o aumento da concentração (Gentil, 2007), tal fato pode explicar o ensaio 8 (Branco 2 – NaCl 3.5%) em algumas situações, por exemplo, o WSm na Figura 4.27d, apresentar dispersão e valores mais baixos que em outros casos.

Figura 4.27 – Comparação estatística das médias de rugosidade e ondulação com intervalo de 95% de confiabilidade, RSm (a) e WSm (c), e diagrama *box plot* das medições, RSm (b) e WSm (d), para todas a condições de ensaio nas geratrizes a montante (0°) e a jusante (180°) do escoamento (cupons tipo II).



#### 4.10 Tensão residual por difração de raios X

A análise de tensão residual mostra o nível de tensão que a subsuperfície do material apresenta após passar por algum processo de alteração superficial, podendo ser de tração ou compressão. Cupons de corrosão com superfícies retificadas apresentaram tensão residual, antes de ensaio, de caráter trativo na maior parte dos valores apresentados na Tabela 4.14, provenientes do acabamento superficial. Após ensaios tribocorrosivos de 24 h foi possível observar que em todas as situações a tensão residual medida foi de tração e as que eram antes compressivas mudaram para trativas, um dos fatores que poderiam levar a esta mudança seria o desenvolvimento de trincas na camada de óxido formada na superfície do aço, devido a incompatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica do óxido e do aço (Landolt; Mischler, 2011; Wood, 2007).

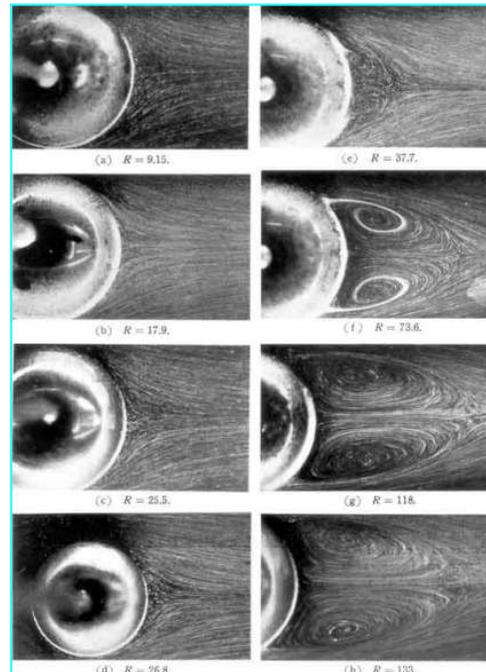
Tabela 4.14 – Tensão residual medida antes e após ensaio tribocorrosivo em duas direções, dos cupons do tipo I, do escoamento longitudinal e transversal.

	Retificado $\varphi_{0^\circ}$ (Longitudinal) - MPa		Retificado $\varphi_{90^\circ}$ (Transversal) - MPa	
	Antes	Depois	Antes	Depois
Ensaio 1	$-50 \pm 8$	$157 \pm 4$	$83 \pm 12$	$167 \pm 3$
Ensaio 2	$56 \pm 5$	$131 \pm 4$	$190 \pm 14$	$191 \pm 6$
Ensaio 3	$160 \pm 11$	$128 \pm 4$	$8 \pm 8$	$97 \pm 4$
Ensaio 4	$161 \pm 10$	$114 \pm 2$	$9 \pm 8$	$118 \pm 5$
Ensaio 5	$30 \pm 7$	$94 \pm 5$	$198 \pm 10$	$125 \pm 4$
Ensaio 6	$52 \pm 5$	$84 \pm 5$	$182 \pm 9$	$128 \pm 4$
Ensaio 7	$-2 \pm 11$	$100 \pm 4$	$212 \pm 13$	$155 \pm 4$
Ensaio 8	$191 \pm 11$	$159 \pm 3$	$54 \pm 5$	$132 \pm 6$
Ensaio 9	$31 \pm 11$	$177 \pm 6$	$-239 \pm 6$	$198 \pm 12$

#### 4.11 Estudo da hidrodinâmica do escoamento no entorno dos cupons

A Figura 4.28 contém as imagens das linhas de escoamento de fluidos em torno de uma esfera. Nela é possível observar que com o aumento do número de Reynolds se a formação de vórtices na região a jusante do escoamento e para baixos valores de Re, como 25,5, já é possível visualizar a formação de vórtices.

Figura 4.28 – Linhas de fluxo passando em torno de uma esfera variando o número de Reynolds.



Fonte: adaptada de Brennen (1995)

Situação análoga pode ter ocorrido nos ensaios tribocorrosivos sendo que neste caso são cilindros e não esferas. Com base no exposto o número de Reynolds foi calculado para a solução de NaCl 1% e para as soluções contendo o inibidor SME-S+EXT, nas concentrações já estudadas, e, também, para os dois tipos de cupons utilizados neste trabalho (Tabela 4.15).

Os resultados expostos na Tabela 4.15 apontam para um escoamento laminar, mas assim como exposto na Figura 4.28, mesmo com escoamento laminar é possível ter formação de vórtices e estes podem causar um dano superficial diferente quando se compara, por exemplo, o escoamento a jusante e a montante dos cupons e dessa forma obter resultados como os da rugosidade, ondulação e microdureza, após os ensaios gravimétricos.

Tabela 4.15 – Número de Reynolds para o escoamento da solução de trabalho em torno dos cupons do tipo I e II.

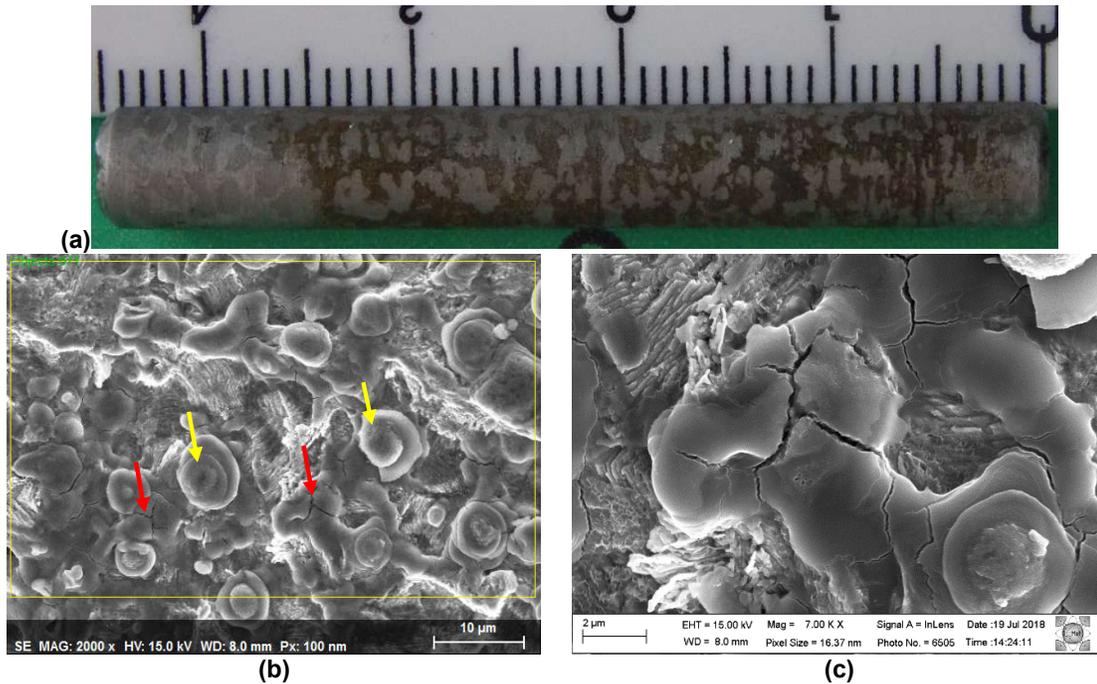
	$\mu$ (kg/(m.s))	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	Cupon I Re	Cupon II Re
Branco 1 (NaCl 1%)	0.0029	1007.1	24.7	16.4
SME-S+EXT (0.4 ppm)	0.0030	1006.7	23.8	15.9
SME-S+EXT (4 ppm)	0.0029	1007.0	24.7	16.4
SME-S+EXT (40 ppm)	0.0029	1007.0	24.7	16.4
SME-S+EXT (400 ppm)	0.0030	1007.1	23.8	15.9
SME-S+EXT (4000 ppm)	0.0029	1007.2	24.7	16.4

#### 4.12 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

##### 4.12.1 Ensaio 1 (Branco 1 – NaCl 1%)

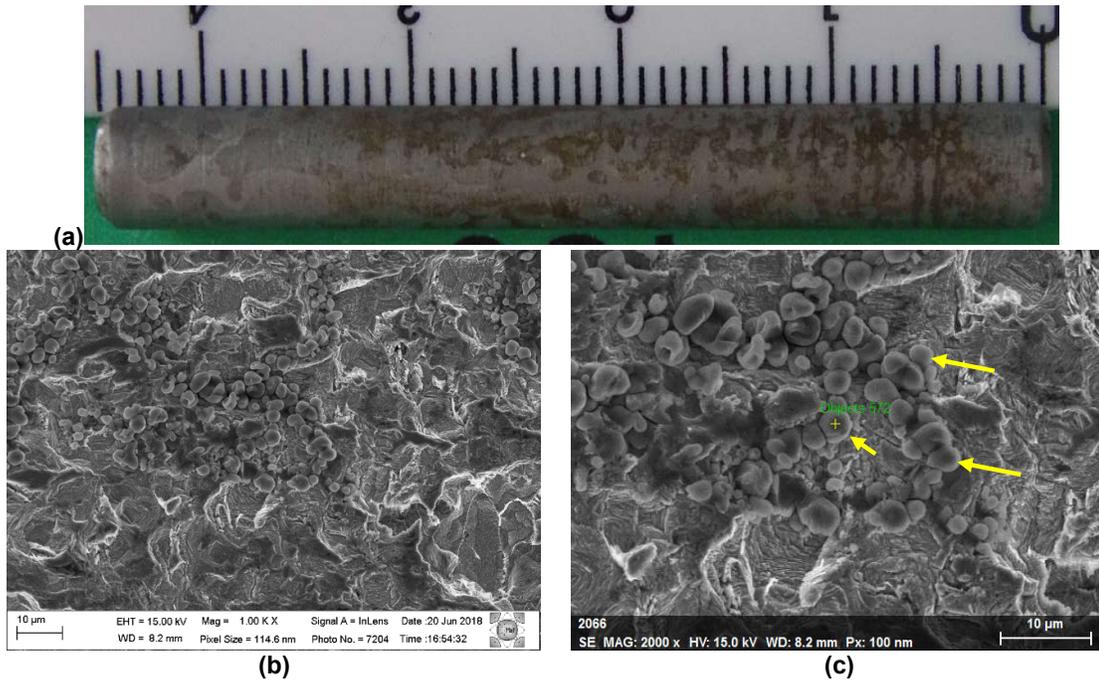
A geratriz a montante do escoamento (Figura 4.29a) sofre o impacto inicial do fluido sendo nesta região de caráter exclusivamente laminar, marcas provenientes do desgaste corrosivo e do escoamento do fluido são bem visíveis. Visualizando as imagens de MEV observa-se a formação de nódulos de óxido de ferro (setas amarelas) e micro trincas (setas vermelhas) entre eles (Figura 4.29b e c).

Figura 4.29 – Cupom tipo II, (a) geratriz a montante do escoamento ( $0^\circ$ ) após 24 h de ensaio; (b) e (c) MEV-FEG do centro do cupom.



A geratriz a jusante do escoamento é onde pode haver a formação de vórtices apesar do escoamento ser de caráter laminar e desta forma observa-se marcas provenientes deste escoamento na superfície do cupom (Figura 4.30a). Aglomerados de óxidos (Figura 4.30b e c) na forma globular (setas amarelas) estão presentes na superfície do aço.

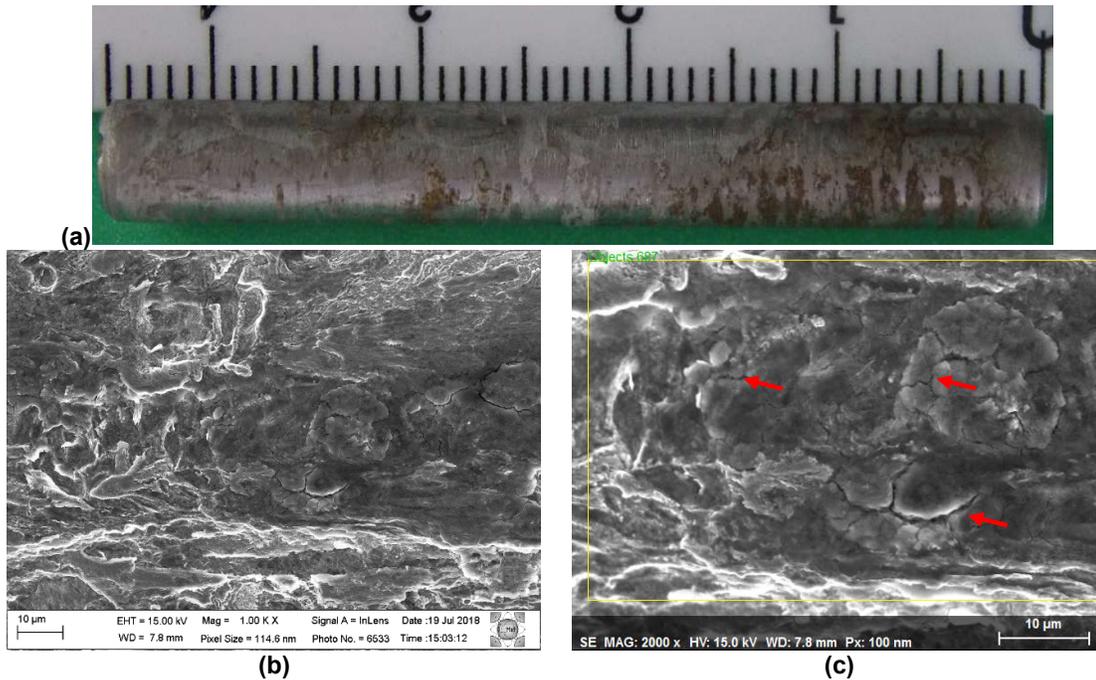
Figura 4.30 – Cupom tipo II, (a) geratriz a jusante do escoamento (180°) após 24 h de ensaio; (b) e (c) MEV-FEG do centro do cupom; e (d) EDS da região marcada.



#### 4.12.2 Ensaio 2 (SME-S – 0,4 ppm)

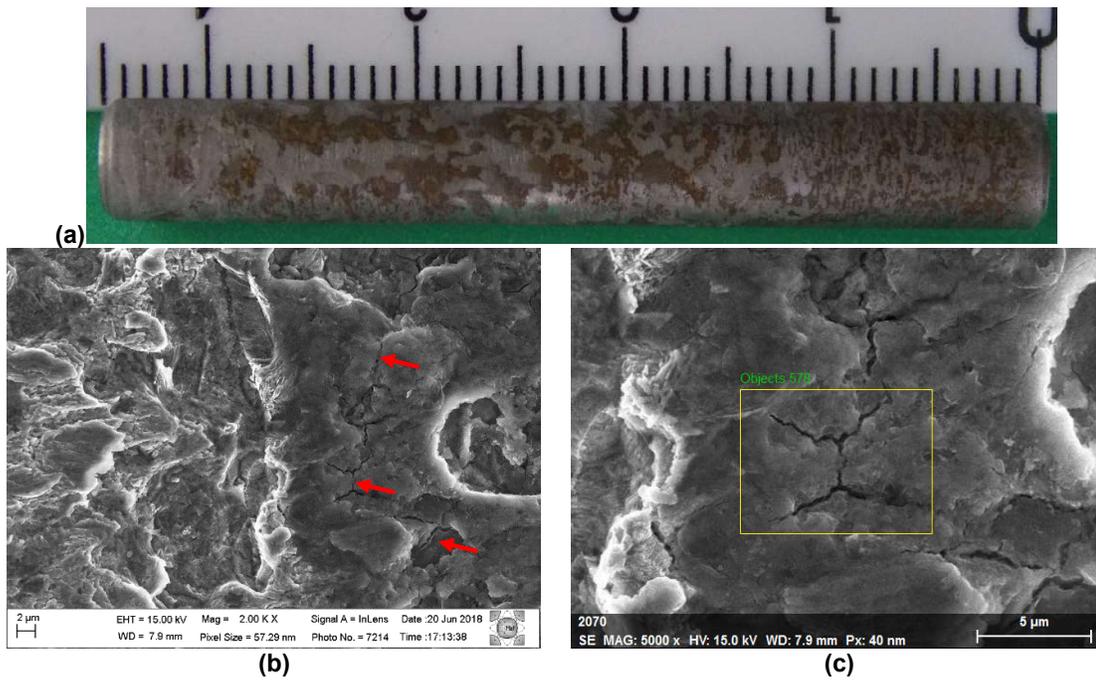
O cupom do ensaio 2, com presença de inibidor, apresenta poucas regiões com ataque corrosivo aparente, em sua geratriz a montante (Figura 4.31a). Micro trincas (setas vermelhas) na camada de óxido estão bem visíveis na Figura 4.31b e c.

Figura 4.31 – Cupom tipo II, (a) geratriz a montante do escoamento (0°) após 24 h de ensaio; (b) e (c) MEV-FEG do centro do cupom; e (d) EDS da região marcada.



A geratriz a jusante do ensaio 2 (Figura 4.32a), ao contrário da geratriz a montante, apresentou danos corrosivos mais evidentes, influenciados, possivelmente, pela formação de vórtices nesta geratriz. Micro trincas (setas vermelhas) também são observadas, assim como nas maiorias das imagens vistas até agora. Duas regiões distintas podem ser observadas na Figura 4.32b, sendo estas formadas por camadas de óxido, a da direita é aparentemente mais frágil, como pode ser observado pela formação das micro trincas (Figura 4.32c).

Figura 4.32 – Cupom tipo II, (a) geratriz a jusante do escoamento (180°) após 24 h de ensaio; (b) e (c) MEV-FEG do centro do cupom; e (d) EDS da região marcada.



## 5. CONCLUSÃO

1. Investigou-se a ação inibidora de três inibidores de corrosão: (1) um sistema microemulsionado salino (composto por 20% de tensoativo (Tween 80), 3% de óleo de algodão e 77% de solução salina (NaCl 1%)); (2) um extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L. na forma livre em solução salina; e (3) a união dos dois. Desta forma foi possível verificar a ação potencializadora do extrato solubilizado na microemulsão.

2. Observou-se que a adição do extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L. no sistema microemulsionado aumentou sua tensão superficial. O diâmetro médio de gotícula da microemulsão apresentou um pouco acima de 100 nm, mas isto não influenciou nas características e estabilidade do sistema. A viscosidade aumentou com a adição do extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L.. O sistema microemulsionado possui resistência à temperatura de até 80°C.

3. Com a análise das curvas de polarização conclui-se que a baixos valores de concentração dos inibidores foi possível obter eficiências de inibição significativas: sistema microemulsionado salino (87,06%), extrato hidroalcoólico da *Bixa Orellana* L. (67,79%), sistema microemulsionado com o extrato solubilizado (78,25%), e que estes tiveram comportamento catódico. Observou-se que a adição do extrato na microemulsão não potencializou o efeito da inibição à corrosão pela técnica de polarização, em contrapartida este efeito foi visualizado através da técnica gravimétrica. Os inibidores atuaram formando uma monocamada protetora nos sítios ativos da superfície do metal, pois estes se ajustaram ao modelo da isoterma de Langmuir, no estudo da adsorção.

4. A superfície do aço carbono ABNT 1020 quando em contato com a solução salina, e com os inibidores em várias concentrações, variando o tempo, apresentaram ângulos de contato menor que 90°. A concentração de 4000 ppm apresentou menores ângulos de contato para o SME-S e para o EXT, já no SME-S+EXT a concentração de 400 ppm apresentou menor ângulo. Comportamento semelhante também foi observado na molhabilidade do inibidor (SME-S+EXT) com a superfície da liga de alumínio, latão e do grafite. O latão apresentou menores ângulos de contato, principalmente, na concentração de 4000 ppm

5. Através dos resultados da análise estatística da microdureza, dos parâmetros de rugosidade e ondulação superficial, nos ângulos investigados nos cupons do tipo I e nas geratrizes dos cupons do tipo II, observou-se diferenças significativas compatíveis com a morfologia dos danos apresentados. Além disso foi possível observar que apenas no Ensaio 1 e 5, para os cupons do tipo I, parte dos valores de microdureza ficaram fora da faixa de dureza dos outros ensaios, quando observados os limites máximos e mínimos deles antes de ensaiados com os após ensaios, nos gráficos de comparação das médias.

6. A comparação com 95% de certeza estatística, usando o método de Fisher LSD, mostrou que um corpo cilíndrico submetido nas condições de ensaios propostas, apresentou danos superficiais e subsuperficiais diferenciados no seu entorno e que tais danos puderam ser perceptíveis através das técnicas de microdureza, rugosidade e ondulação superficial.

7. As tensões residuais medida pela técnica de difração de raios X, mostrou-se sensível aos ensaios corrosivos, em algumas situações, mudando o comportamento das tensões de compressivas para trativas.

8. A hidrodinâmica da suspensão fluídica no entorno dos cupons do tipo I e II demarcaram regiões que sugerem distintos mecanismos de desgastes, como o corrosivo e o erosivo-corrosivo, marcas do escoamento do fluido, a partir dos resultados de variação mássica, textura e microdureza.

9. As micro trincas identificadas por MEV-FEG corrobora com os valores obtidos na tensão residual após ensaios tribocorrosivos, pois trincas superficiais indica possivelmente em tesões residuais trativas.

## 6. REFERÊNCIAS

AL-KHALDI, M. A. Natural Products as Corrosion Inhibitor for Steel in 0.5 M Hydrochloric Acid Solution. *ASIAN JOURNAL OF CHEMISTRY*, v. 28, n. 11, p. 2532–2538, 2016.

ALANEME, K K *et al.* Corrosion Inhibition and Adsorption Characteristics of Rice Husk Extracts on Mild Steel Immersed in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and HCl Solutions. *Int. J. Electrochem. Sci*, v. 10, p. 3553–3567, 2015. Disponível em: <www.electrochemsci.org>.

ASTM INTERNATIONAL. Standard Practice for Preparing , Cleaning , and Evaluating Corrosion Test. *Significance*, v. 90, n. Reapproved 2011, p. 1–9, 1999.

ATKINS, P.; PAULA, J. *Atkins Físico-química*. 9. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

BENDAIF, H. *et al.* Eco-friendly *Pancreaticum foetidum* pom extracts as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl media. *Journal of Materials and Environmental Science*, v. 7, n. 4, p. 1276–1287, 2016.

BET, Luciano. *Estudo da Medição da Textura de Superfícies com Sondas Mecânicas e com Sondas Ópticas Tipo Seguidor*. 1999. 243 f. Tese (Doutorado). Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 1999.

BOZZINI, Benedetto *et al.* Evaluation of erosion-corrosion in multiphase flow via CFD and experimental analysis. *Wear*, v. 255, n. 1–6, p. 237–245, 2003.

BRENNEN, Christopher Earls. *CAVITATION AND BUBBLE DYNAMICS* by. [S.l: s.n.], 1995.

BUENO, A. F. B.; STROHAECKER, T. R. Avaliação da Autofretagem de Tubos de Hiper Alta Pressão. 2002, Salvador: [s.n.], 2002. p. 1–11.

CALLENDER, Shannon P. *et al.* Microemulsion utility in pharmaceuticals: Implications for multi-drug delivery. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 526, n. 1–2, p. 425–442, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.05.005>>.

CARDOZO, Jussara Câmara. *Utilização da Ipomoea pes-caprae (L.) Br., Convolvulaceae em sistema microemulsionado na inibição à corrosão do aço carbono*. 2016. 96 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química,

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

CARVALHO FILHO, Eugênio Teixeira De. Estudo da evolução das tensões residuais através da difratometria de raios x em aço rolamento submetido a esforços cíclicos. 2015.

CHEN, L.; LAM, W. A review of survivability and remedial actions of tidal current turbines. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 43, p. 891–900, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.rser.2014.11.071>>.

CHISTÉ, Renan Campos *et al.* Simultaneous extraction and analysis by high performance liquid chromatography coupled to diode array and mass spectrometric detectors of bixin and phenolic compounds from annatto seeds. *Journal of Chromatography A*, v. 1218, n. 1, p. 57–63, 2011.

CUNHA, Jardel Dantas. *Avaliação de Heterociclo do Tipo Mesoiónico Solubilizado em Sistema Microemulsionado para Aplicação em Dutos*. 2008. 96 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

DE MELLO, J.D.B. *et al.* Effect of compaction pressure and powder grade on microstructure and hardness of steam oxidised sintered iron. *Powder Metallurgy*, v. 44, n. 1, p. 53–61, 2001. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/full/10.1179/003258901666176>>.

ELACHOURI, M. *et al.* SOME SURFACTANTS IN THE SERIES OF 2-(ALKYLDIMETHYLAMMONIO) ALKANOL BROMIDES AS INHIBITORS OF THE CORROSION OF IRON IN ACID CHLORIDE SOLUTION. *Corrosion Science*, v. 37, n. 3, p. 381–389, 1995.

EMERENCIANO, D. P. *Obtenção de novos sistemas nanoautoemulsificantes a partir do óleo das sementes de Azadirachta indica A Juss e suas aplicações como inibidores de corrosão*. 2013. 101 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2013.

FORMARIZ, Thalita Pedroni *et al.* Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 41, n. 03, p. 301–313, 2005.

FOULDS, J. R.; VISWANATHAN, R. Graphitization of steels in elevated-temperature service. *Journal of Materials Engineering and Performance*, v. 10, n. 4, p. 484–492, 2001.

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

GHOSH CHAUDHURI, Rajib; PARIA, Santanu. The wettability of PTFE and glass surfaces by nanofluids. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 434, p. 141–151, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2014.07.044>>.

GOLD, Paul E. As controvérsias do Gingko biloba. p. 2–5, 2017.

GOMES, Ana Carolina Tedeschi. Análise da corrosão e da erosão-corrosão do aço carbono em meio com NaHCO<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>. p. 1–137, 2005.

GUARACIARA, Cátia *et al.* TENSOATIVOS: UMA ABORDAGEM BÁSICA E PERSPECTIVAS PARA APLICABILIDADE INDUSTRIAL Tensoaivos são substâncias naturais ou sintéticas, que possuem em. *Rev. Univ. Rural. Sér. Ci. Exatas e da Terra, Seropédica*, v. 25, n. 1–2, p. 59–71, 2006.

KAIRI, N. I.; KASSIM, J. The effect of temperature on the corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by Curcuma longa extract. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 8, n. 5, p. 7138–7155, 2013.

KWOK, C T; CHENG, F T; MAN, H C. Synergistic effect of cavitation erosion and corrosion of various engineering alloys in 3 . 5 % NaCl solution. *Materials Science and Engineering A*, v. 290, p. 145–154, 2000.

LANDOLT, Dieter. *Corrosion and surface chemistry of metals*. 1. ed. Lausanne: EPFL Press, 2007.

LANDOLT, Dieter; MISCHLER, Stefano (Org.). *Tribocorrosion of passive metals and coatings*. 1. ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2011.

LEAL, K. R. P. *Estudo do Extrato Hidroalcoólico de Juazeiro (Ziziphus joazeiro Mart.) em Sistema Microemulsionado como Inibidor de Corrosão para Meio Salino e Possível Aplicação na Indústria do Petróleo*. 2016. 70 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

*Levantamento da distribuição de pressão sobre um cilindro em um túnel de vento.*

LIMA, M. A. O.; BARRA, S. R.; FREIRE, J. L. F. Análise de Métodos para Avaliar Dutos com Dano Mossa e Sulco. *Soldag. insp.*, v. 15, n. 4, p. 298–306, 2010.

LIU, Wei *et al.* Effect of silty sand in formation water on CO<sub>2</sub> corrosion behavior of carbon steel. *Applied Surface Science*, v. 367, p. 438–448, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.228>>.

LUZ, A.P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V.C. Review article: Use of the wettability in the investigation of the corrosion behaviour of the refractory materials | Artigo revisão: Uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. *Cerâmica*, v. 54, n. 330, p. 174–183, 2008.

MACHADO, Alisson Rocha *et al.* *Teoria da Usinagem dos Materiais*. 1. ed. São Paulo: Blucher, 2009.

MANHABOSCO, T. M.; MULLER, I. L.; SANTOS, C. B. Tribocorrosão da liga Ti6Al4V em solução salina tamponada com fosfato. *Química Nova*, v. 32, n. 9, p. 2263–2267, 2009.

MEDEIROS, J. T. N. *Fadiga de Contato de Discos Metálicos Não-conformes Submetidos a Ensaios a Seco de Rolamento Cíclico*. 2002. Tese (Doutorado). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.

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. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0001868698000633>>.

NAHAL, Mourad *et al.* Pipelines Reliability Analysis Under Corrosion Effect and Residual Stress. *Arabian Journal for Science and Engineering*, v. 40, n. 11, p. 3273–3283, 2015.

NERI, R. S. *Avaliação da Eficiência da Espécie Vegetal Ouratea parviflora como Inibidor de Corrosão em Aço Carbono*. 2018. 105 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2018.

NUNES DA SILVA, Fernando. *Desgaste corrosivo-cavitativo-erosivo de um aço-*

carbono em meio aquoso com frações de sal (NaCl), CO<sub>2</sub> e particulados sólidos (SiO<sub>2</sub>). 2012. 208 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012. Disponível em: <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/15699>>.

NUNES, R. M. *Análise das Tensões Residuais no Processo de Trefilação Combinada do Aço AISI 1048 Visando Minimizar Distorções Pós Processamento*. 2008. 124 f. Dissertação (Mestrado). Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

OLIVEIRA, F. G. *et al.* Understanding growth mechanisms and tribocorrosion behaviour of porous TiO<sub>2</sub> anodic films containing calcium, phosphorous and magnesium. *Applied Surface Science*, v. 341, p. 1–12, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.163>>.

OUKHRIB, R *et al.* The inhibitory effect of Saffron extract ( *Crocus sativus* ., L ) on copper corrosion in seawater. v. 4, n. 13, p. 241–251, 2015.

PEREZ, T. E. Corrosion in the oil and gas industry: An increasing challenge for materials. *Jom*, v. 65, n. 8, p. 1033–1042, 2013.

RAMANATHAN, L. V. *Corrosão e seu controle*. São Paulo: Hemus, 1998.

ROSSI, Cátia Guaraciara Fernades Teixeira *et al.* MICROEMULSÕES: UMA ABORDAGEM BÁSICA E PERSPECTIVAS PARA APLICABILIDADE INDUSTRIAL. *Rev. Univ. Rural.*, v. 26, p. 45–66, 2007.

ROSSI, CÁTIA GUARACIARA FERNANDES TEIXEIRA. Inibição à Corrosão do aço AISI 1020, em meios ácido e salino. p. 163, 2007. Disponível em: <Natal>.

RUZIC, V.; VEIDT, M.; NEŠIĆ, S. Protective Iron Carbonate Films—Part 1: Mechanical Removal in Single-Phase Aqueous Flow. *Corrosion*, v. 62, n. 5, p. 419–432, 2006. Disponível em: <<http://corrosionjournal.org/doi/abs/10.5006/1.3280674>>.

SAADA, F. B. *et al.* On the tribocorrosion behavior of 304L stainless steel in olive pomace/tap water filtrate. *Wear*, v. 328–329, p. 509–517, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.wear.2015.03.023>>.

SANTOS, C. B. *et al.* Wear-corrosion resistance of DLC/CoCrMo system for medical implants with different surface finishing. *Tribology Letters*, v. 37, n. 2, p. 251–259,

2010.

SHADLEY, J. R. *et al.* Erosion-Corrosion of a Carbon Steel Elbow in a Carbon Dioxide Environment. *Corrosion*, v. 52, n. 9, p. 714–723, 1996.

SHAHID-UL-ISLAM; RATHER, Luqman J.; MOHAMMAD, Faqeer. Phytochemistry, biological activities and potential of annatto in natural colorant production for industrial applications - A review. *Journal of Advanced Research*, v. 7, n. 3, p. 499–514, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jare.2015.11.002>>.

SILVA, Flavio José Da. Erosão, corrosão, erosão-corrosão e cavitação do aço abnt 8550 nitretado a plasma. 2008.

SINGH, Ambrish *et al.* Ginkgo biloba fruit extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for J55 steel in CO<sub>2</sub> saturated 3.5% NaCl solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 24, p. 219–228, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.034>>.

SOARES, Ana Cristina Cosme. Avaliação dos efeitos da plasticidade na medição de tensões residuais pela técnica do furo cego. p. 1–106, 2003.

SOARES, M. C. B. V. *Influência das Tensões Residuais no Comportamento em Fadiga e Fratura de Ligas Metálicas*. 1998. Tese (Doutorado). Doutorado em Ciências, IPEN-USP, São Paulo, 1998.

SOEIRO, Jaime Casanova; ROCHA, David Bellentani; BRANDI, Sérgio Duarte. Uma Breve Revisão Histórica do Desenvolvimento da Soldagem dos Aços API para Tubulações. *Soldagem e Inspecao*, v. 18, n. 2, p. 176–195, 2013.

SOROR, Tamer Y. SAFFRON EXTRACTS AS ENVIRONMENTALLY SAFE CORROSION INHIBITOR FOR ALUMINIUM DISSOLUTION IN 2M HCl SOLUTION. *European Chemical Bulletin*, v. 2, n. 4, p. 191–196, 2013. Disponível em: <<http://www.eurchembull.com/index.php/ECB/article/view/165/229>>.

SOUZA, Ingrid A.G.A.; PETRI, Denise F.S.; QUEIROZ NETO, João C. Adsorção competitiva de inibidor de corrosão usado em poços de perfuração de petróleo sobre aço, esmectita e arenito. *Quimica Nova*, v. 32, n. 1, p. 120–124, 2009.

SOUZA, J. R. *Desenvolvimento de Compósito Tribologicamente Eficazes*. 2015. 192 f. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica,

Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

STACHOWIAK, A.; TYCZEWSKI, P.; ZWIERZYCKI, W. The application of wear maps for analyzing the results of research into tribocorrosion. *Wear*, v. 352–353, p. 146–154, 2016. Disponível em: <<http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0043164816000521>>.

STACHOWIAK, G. W.; BATCHELOR, A. W. *Engineering Tribology*. 3. ed. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2006.

STACK, M. M. *et al.* Micro-abrasion-corrosion of a Co-Cr/UHMWPE couple in Ringer's solution: An approach to construction of mechanism and synergism maps for application to bio-implants. *Wear*, v. 269, n. 5–6, p. 376–382, 2010.

STACK, M.M. Mapping tribo-corrosion processes in dry and in aqueous conditions: some new directions for the new millennium. *Tribology International*, v. 35, n. 10, p. 681–689, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301679X02000592>>.

SUN, Y.; HARUMAN, E. Effect of electrochemical potential on tribocorrosion behavior of low temperature plasma carburized 316L stainless steel in 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, n. 17–18, p. 4280–4290, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.03.048>>.

TAMILSELVI, 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, Michele Portela. *Avaliação do Efeito de Particulados na Eficiência de um Inibidor de Corrosão Recomendado para Meios Salinos Com CO<sub>2</sub>*. 2007. 128 f. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

TICIANELLI, E. A.; GONZALEZ, E. R. *Eletroquímica*. 2. ed. São Paulo: Edusp, 2005.

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*, n. 252, p. 8630–8634, 2006.

VIEIRA, A. C. *et al.* Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of

titanium in artificial saliva. *Wear*, v. 261, n. 9, p. 994–1001, 2006.

VIEIRA, A. C. *et al.* Mechanical and electrochemical deterioration mechanisms in the tribocorrosion of Al alloys in NaCl and in NaNO<sub>3</sub> solutions. *Corrosion Science*, v. 54, n. 1, p. 26–35, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.041>>.

VILORIA, A.; VERA, J. R. *Inibidores de Corrosão: Guia Prático da Corrosão*. 1994. CYTED – Programa Ibero-Americano de Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento, Rio de Janeiro, 1994.

WANDERLEY NETO, Alcides De Oliveira. *Estudo de Novos Inibidores de Corrosão para Aplicação em Oleodutos*. 2004. Dissertação (Mestrado), PRH-30, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

WANG, Y. *et al.* The tribo-corrosion behavior of Cu-9 wt% Ni-6 wt% Sn alloy. *Tribology International*, v. 94, p. 260–268, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.triboint.2015.06.031>>.

WEST, J. M. *Electrodeposition and Corrosion Processes*. London: Van Nostrand Reinhold, 1970.

WITHERS, P.J.; BHADSHIA, H.K.D.H. Residual stress. Part 1—measurement techniques. *Materials Science and Technology*, v. 17, n. April, p. 355–365, 2001. Disponível em: <<http://www.ingentaconnect.com/content/maney/mst/2001/00000017/00000004/art00001>>.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. 1. ed. São Paulo: Edusp, 2013.

WOOD, R. J. K. Tribo-corrosion of coatings: A review. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 40, n. 18, p. 5502–5521, 2007.

WOOD, R. J. K. Erosion-corrosion interactions and their effect on marine and offshore materials. *Wear*, v. 261, n. 9, p. 1012–1023, 2006.

ZUM GAHR, K. H. *Microstructure and wear of materials*. 1. ed. [S.l.]: Elsevier, 1987.