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

Programa de Pós-Graduação em Química

Aplicação de sabões de ácidos graxos epoxidados como inibidores de corrosão em oleoduto

Alcides de Oliveira Wanderley Neto

Tese de Doutorado
Natal/RN, março de 2009

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

"APLICAÇÃO DE SABÕES DE ÁCIDOS GRAXOS EPOXIDADOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM OLEODUTO"

ALCIDES DE OLIVEIRA WANDERLEY NETO

ORIENTADORA: PROFª. DRA. TEREZA NEUMA DE CASTRO DANTAS

PPGQ/UFRN-NATAL/RN
MARÇO/2009

“APLICAÇÃO DE SABÕES DE ÁCIDOS GRAXOS EPOXIDADOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM OLEODUTO”

Alcides de Oliveira Wanderley Neto

Defesa de Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para à obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Profª. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas

NATAL - RN

2009

Divisão de Serviços Técnicos

Catalogação da Publicação na Fonte. UFRN / Biblioteca Setorial de Química

Wanderley Neto, Alcides de Oliveira.
Aplicação de sabões de ácidos graxos epoxidados como inibidores de corrosão em oleoduto / Alcides de Oliveira Wanderley Neto. Natal, RN, 2009.
224 f.

Orientadora: Tereza Neuma de Castro Dantas.

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

1. Corrosão - Inibidores – Tese. 2. Oleoduto – Tese. 3. Tensoativos epoxidados – Tese. I. Dantas, Tereza Neuma de Castro. II. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UFRN/BSE- Química CDU 620.19

ALCIDES DE OLIVEIRA WANDERLEY NETO

APLICAÇÃO DE SABÕES DE ÁCIDOS GRAXOS EPOXIDADOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM OLEODUTO

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

Aprovada em: 06 de março de 2009.

Comissão Examinadora:

Dr. Alexandre Gurgel – UFV

Dra. Vanessa Cristina Santanna – UFPB

Dr. Carlos Alberto Martinez Huitle – UFRN

Dra. Everlane Ferreira Moura – FARN (co-orientadora)

Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas – UFRN (orientadora)

DEDICAÇÃO

Dedico este trabalho aos meus pais João Batista da Silva Wanderley (*in memorian*) e Francisca Maria domingos Wanderley, que sempre torceram por mim na realização plena de qualquer atividade profissional, agindo de forma carinhosa, com palavras de força e persistência e pelos comportamentos de fã. Aos meus pais também agradeço por entender minha ausência em alguns momentos devido à realização de atividades profissionais, como este.

Dedico a realização deste trabalho, também, a minha irmã Bárbara Priscila Domingos Wanderley, que sempre torceu por mim, com palavras racionais e religiosas de incentivo e carinho.

O caminho percorrido até o término deste trabalho se deve aos meus segundos pais João Salvador da Silva Cardoso e Maria Dalva da Silva Cardoso, que me incentivaram com palavras, orientações e total apoio. Aproveito, também, para agradecer a colaboração na realização das minhas atividades profissionais.

Este trabalho também está dedicado a todos da minha família que estiveram próximos ou distantes, mas que de alguma forma me ajudaram com opiniões, incentivo e torcida.

Dedico esta realização aos meus amigos, que me ajudaram a enfrentar as diferentes situações em alguns momentos, com conversas agradáveis e paciência para me ouvir.

AGRADECIMENTOS

Em especial à Professora Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas que esteve sempre presente na orientação deste trabalho, dando muito apoio, incentivo, sabedoria e educação. Abrindo o espaço do Laboratório de Tecnologia de Tensoativos.

Ao professor Dr. Afonso Avelino Dantas Neto por estar sempre a disposição dando condições para a realização deste trabalho.

A professora Dra. Everlane Ferreira Moura por ter me colocado no rumo da pesquisa e pela co-orientação e parceria.

Ao colaborador Dr. Hélio Scatena Júnior que esteve sempre presente, com sua paciência e inteligência, dando rumos para a realização deste trabalho.

Ao professor Dr. José Luís Cardoso Fonseca que esteve sempre disponível para discussões, fazendo parte do nosso grupo de pesquisa.

Ao professor Dr. Alexandre Gurgel pela sua grande contribuição, parceria, dedicação, paciência e sabedoria.

Ao professor Dr. Carlos Roberto Souto pelo seu coleguismo e contribuição nas práticas de síntese.

Ao professor Dr. Eduardo Lins de Barros Neto pela sua contribuição com discussões de resultados práticos.

Aos alunos de graduação que participaram diretamente deste trabalho: Magno Veras (Mossoró) pela sua imensa dedicação, agilidade, responsabilidade e inteligência, contribuindo em todos os momentos do trabalho; Erileide pela sua paciência e responsabilidade em conduzir os experimentos; Ovídio, Fernando, Tales, Ítalla e Caio pela contribuição nos experimentos.

Aos amigos e colegas de laboratório que sempre me apoiaram com conhecimentos técnicos e lições de vida. Eles são: Túlio Ytérbio, Kaline Arruda, Heraldo Albuquerque, Jéssica Emanuela, Marciano Henrique, Leocádia Terezinha, Cláudia Alves, Keila Rejane, Fabiano do Espírito Santo, Cátia Guaraciara, Sthefany, Ana Paula e outros.

Aos demais colegas de outros laboratórios pela troca de conhecimento.

Aos funcionários do Departamento de Química que sempre estiveram à disposição para a realização deste trabalho.

A ANP/PRH 14 pelo financiamento concedido.

RESUMO

O fenômeno da corrosão está presente em oleodutos e por isso existe a necessidade de desenvolver novos materiais que controle tal fenômeno. Os tensoativos têm se destacado para tal fim devido ao seu poder de adsorver-se em interfaces e formar estruturas que protejam o metal em baixas concentrações. O surgimento de novos tensoativos é uma contribuição para o setor, pois aumentam as possibilidades de controlar a corrosão nas condições específicas de cada campo. Este trabalho objetiva, principalmente, sintetizar e aplicar os tensoativos 12 hidroxioctadecenoato de sódio (*SAR*), 9,10-epóxi-12 hidroxioctadecanoato de sódio (*SEAR*) e 9,10:12,13-diepóxi-octadecanoato de sódio (*SEAL*) como inibidores de corrosão, estudando-os em ambientes que apresentam, simultaneamente, salinidade, acidez e temperatura variadas. As condições estudadas são para reproduzir o máximo possível à realidade do campo. O estudo da micelização destes tensoativos na interface líquido-gás foi realizado a partir de medidas de tensão superficial. Observou-se que a elevação da concentração salina, abaixamento da temperatura e diminuição do pH proporcionam aumento nos valores da cmc, com também os valores da cmc aumentam quando se adiciona um e dois grupos epóxi na molécula, respectivamente. A partir da cmc, usando equação de Gibbs, foram encontrados valores para a energia livre de Gibbs de adsorção, área por molécula adsorvida e excesso superficial. O aumento dos valores de excesso superficial é provocado pela diminuição da concentração salina e temperatura, e aumenta com a elevação do pH. A área por molécula adsorvida e a energia livre de adsorção diminuem com aumento da salinidade e temperatura, e com o aumento do pH. Os resultados de SAXS mostraram que a adição do grupo epóxi e o seu aumento na estrutura do tensoativo proporcionam diminuição na interação de repulsão entre as micelas, assim como favorecem a formação de estruturas micelares mais alongadas, garantindo maior eficiência na cobertura do metal. O aumento da concentração salina e da concentração do tensoativo proporciona aumento do diâmetro da micela. O aumento da temperatura mostrou que não influencia a estrutura micelar, o que indica estabilidade térmica, sendo vantajoso para sua atuação como inibidor de corrosão. Os resultados de eficiência para os tensoativos *SEAR* e *SEAL* foram os melhores. A cima da cmc a adsorção se deve a migração da micela do seio da solução para a superfície do metal, enquanto em concentrações abaixo da cmc a formação do filme se deve a adsorção de estruturas semi-micelares e monoméricas, nas quais são características dos tensoativos que apresentam o grupo epóxi, pois possibilita interação lateral da molécula com a superfície metálica. A resistência do

metal à corrosão apresentou valores de 90% de eficiência. A aplicação das isotermas de Langmuir e Frumkin mostrou que esta última melhor valida o fenômeno da adsorção, devido haver em sua expressão matemática o parâmetro de interação lateral. Os resultados de molhabilidade mostraram que a formação da micela na superfície do sólido se dá em concentrações na ordem de 10^{-3} M, valor encontrado no estudo da cmc. Este valor justifica, também, os valores máximos de eficiência obtidos para as medidas de resistência a corrosão a partir desta concentração. Os valores de ângulo de contato em função do tempo sugerem que a adsorção aumenta com o tempo, devido a formação de estruturas micelares na superfície do metal.

PALAVRAS-CHAVE: Corrosão. Oleoduto. Tensoativos epoxidados.

ABSTRACT

Corrosion usually occurs in pipelines, so that it is necessary to develop new surface treatments to control it. Surfactants have played an outstanding role in this field due to its capacity of adsorbing on metal surfaces, resulting in interfaces with structures that protect the metal at low surfactant concentrations. The appearance of new surfactants is a contribution to the area, as they increase the possibility of corrosion control at specific conditions that a particular oil field presents. The aim of this work is to synthesize the surfactants sodium 12 hydroxyocadecenoate (*SAR*), sodium 9,10-epoxy-12 hydroxyocadecanoate (*SEAR*), and sodium 9,10:12,13-diepoxy-octadecanoate (*SEAL*) and apply them as corrosion inhibitors, studying their action in environments with different salinities and at different temperatures. The conditions used in this work were chosen in order to reproduce oil field reality. The study of the micellization of these surfactants in the liquid-gas interface was carried out using surface tensiometry. It was observed that cmc increased as salt concentration was increased, and temperature and pH were decreased, while cmc decreased with the addition of two epoxy groups in the molecule. Using the values of cmc and the Gibbs equation, the values of Gibbs free energy of adsorption, area per adsorbed molecule, and surface excess were calculated. The surface excess increases as salt concentration and temperature decreases, increasing as pH is increased. The area per adsorbed molecule and the free energy of adsorption decrease with salt concentration, temperature, and pH increase. SAXS results showed that the addition of epoxy group in surfactant structure results in a decrease in the repulsion between the micelles, favoring the formation of more oblong micellar structures, ensuring a better efficiency of metal coverage. The increase in salt and surfactant concentrations provides an increase in micellar diameter. It was shown that the increase in temperature does not influence micellar structure, indicating thermal stability that is advantageous for use as corrosion inhibitor. The results of inhibition efficiency for the surfactants *SEAR* and *SEAL* were considered the best ones. Above cmc, adsorption occurred by the migration of micelles from the bulk of the solution to the metal surface, while at concentrations below cmc film formation must be due to the adsorption of semi-micellar and monomeric structures, certainly due to the presence of the epoxy group, which allows side interactions of the molecule with the metal surface. The metal resistance to corrosion presented values of 90% of efficiency. The application of Langmuir and Frumkin isotherms showed that the later gives a better

description of adsorption because the model takes into account side interactions from the adsorbing molecules. Wettability results showed that micelle formation on the solid surface occurs at concentrations in the magnitude of 10^{-3} M, which isthe value found in the cmc study. This value also justifies the maximum efficiencies obtained for the measurements of corrosion resistance at this concentration. The values of contact angle as a function of time suggest that adsorption increases with time, due to the formation of micellar structures on metal surface.

Key words: Corrosion., Pipeline. Epoxydized surfactants.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Representação de uma molécula de tensoativo.	42
Figura 3.2	Representação do oxirano.	47
Figura 3.3	Mecanismo para epoxidação.	48
Figura 3.4	Mecanismo para epoxidação via perácido.	49
Figura 3.5	Reação de formação de subprodutos da epoxidação via perácido.	49
Figura 3.6	Expansão e contração superficial.	51
Figura 3.7	Transporte de monômeros para interface.	52
Figura 3.8	Diferentes situações de adsorção do tensoativo numa interface líquido-gás.	53
Figura 3.9	Diferentes situações de adsorção do tensoativo numa interface líquido-sólido.	53
Figura 3.10	Relações geométricas em um experimento SAXS.	63
Figura 3.11	Padrão de espalhamento de micelas esféricas com raio R. I(h) é a transformada de Fourier de p(r) que é a convolução ao quadrado de densidade eletrônica $\Delta\rho(r)$. Uma esfera perfeita apresentaria zeros na curva I(q) como indica a linha tracejada.	66
Figura 3.12	Padrão de espalhamento de vesículas e placas lamelares. I(q) é a transformada de Fourier de p(r) que é a convolução ao quadrado da distribuição de densidade eletrônica $\Delta\rho(r)$.	67
Figura 3.13	Representação esquemática dos fatores de forma, $P(Q)$, e estrutura, $S(Q)$, para esferas homogêneas com interações repulsivas [$S_{hs}(Q)$] e atrativas [$S_{att}(Q)$], e a intensidade de espalhamento resultante, $I(Q)$.	68
Figura 3.14	Estrutura da dupla camada elétrica (West, 1970).	75

Figura 3.15 Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. Nesta figura, γ_S e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente; γ_{SL} é a energia da interface sólido – líquido. 77

Figura 3.16 Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material. 78

Figura 4.1 Mecanismo da reação para obtenção do ácido peracético. 88

Figura 4.2 Mecanismo de reação para obtenção do ácido peracético. 89

Figura 4.3 Representação esquemática do tensiômetro. 96

Figura 4.4 Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra-eletrodo. 98

Figura 4.5 Esquema simplificado do circuito análogo ao eletrodo de aço. 100

Figura 4.6 Representação de uma barra de metal e uma gota adsorvida na superfície. 101

Figura 5.1 Estrutura dos tensoativos: (a) 12-hidroxioctadecenoato de sódio (*SAR*), (b) 9,10-epóxi-12-hidroxioctadecanoato de sódio (*SEAR*) e (c) 9,10,12,13-diepóxi-octadecanoato de sódio (*SEAL*). 105

Figura 5.2 Gráficos de tensão superficial em função da concentração do tensoativo para os tensoativos: (a) *SAR*, (b) *SEAR* e (c) *SEAL*. 108

Figura 5.3 Tensão superficial em função da concentração do tensoativo SAR variando a salinidade e acidez, numa temperatura constante de 30ºC. 110

Figura 5.4 Formação das micelas microemulsionadas com o aumento da acidez. 1 – molécula de tensoativos e óleo livres em solução, 2 – tensoativos e óleo livres na interface, 3 – formação de estruturas de tensoativos associados a moléculas de óleo e 4 – formação de micelas com apenas tensoativos. 111

Figura 5.5 Reação de equilíbrio entre o tensoativo e o ácido graxo regenerado, tendo o HCl como reagente limitante. 112
Figura 5.6 Tensão superficial em função da concentração do tensoativo *SAR* variando a salinidade e acidez numa temperatura constante de 60ºC. 113
Figura 5.7 Tensão superficial em função da concentração do tensoativo *SEAR* variando a salinidade e acidez numa temperatura constante de 30ºC. 115
Figura 5.8 Tensão superficial em função da concentração do tensoativo *SEAR* variando a salinidade e acidez numa temperatura constante de 60ºC. 117
Figura 5.9 Tensão superficial em função da concentração do tensoativo *SEAL* variando a salinidade e acidez numa temperatura constante de 30ºC. 118
Figura 5.10 Tensão superficial em função da concentração do tensoativo *SEAL* variando a salinidade e acidez numa temperatura constante de 60ºC. 120
Figura 5.11 Esquema de como se comportam os diferentes tensoativos na interface líquido-gás. 122
Figura 5.12 Esquema de como se comportam os tensoativos na interface líquido-gás com o aumento da concentração salina. 122
Figura 5.13 Esquema de como se comportam os tensoativos na interface líquido-gás com o aumento da concentração do ácido. 123
Figura 5.14 Medidas de SAXS para os tensoativos *SAR*, *SEAR* e *SEAL* numa concentração constante de 1% m/v em água numa temperatura de 30ºC. 128
Figura 5.15 Medidas de SAXS para os tensoativos *SAR*, *SEAR* e *SEAL* variando a concentração salina do meio em 0,1 M, 0,5 M e 1,0 M de NaCl numa temperatura de 30ºC. 130

Figura 5.16 Esquema de micelas formadas em meio aquoso com aumento da concentração salina: (a) NaCl-0,1 M, (b) NaCl-0,5 M e (c) NaCl-1,0 M. 131

Figura 5.17 Medidas de SAXS a 60ºC para soluções aquosas e salinas dos tensoativos com concentração de 1% (m/v;). (a) *SAR*; (b) *SEAR*; (c) *SEAL*. 133

Figura 5.18 Medidas de SAXS para o tensoativo *SAR* em concentrações de 1 e 2% m/v numa temperatura de 30ºC em água. 135

Figura 5.19 Medidas de SAXS a para os tensoativos com concentração de 2% em soluções salinas de NaCl a 0,1 M, 0,5 M e 1,0 M a 60ºC. 136

Figura 5.20 Esquema de como se comportam as micelas em solução com o aumento da concentração de tensoativo no meio. 138

Figura 5.21 Comportamento das estruturas micelares quando se adiciona um e dois grupos epóxi no tensoativo. 139

Figura 5.22 Influência da concentração do tensoativo na inibição da corrosão e no fator de cobertura. 142

Figura 5.23 Adsorção para as micelas e estruturas químicas: (a) tensoativo não epoxidado e (b) tensoativos epoxidados. 145

Figura 5.24 Influência da concentração do sal no fator de cobertura e na eficiência de inibição de corrosão dos tensoativos. 146

Figura 5.25 Adsorção das micelas, semi-micelas e ad-micelas em ambiente com maior concentração salina. 147

Figura 5.26 Influência da temperatura no fator de cobertura e na eficiência de inibição de corrosão dos tensoativos. 149

Figura 5.27 Representação teórica do fenômeno da dessorção com a elevação da temperatura. 151

Figura 5.28 Influência do pH no fator de cobertura e na eficiência de inibição de corrosão dos tensoativos. 152

Figura 5.29 Representação teórica da formação e quebra das micelas na interface líquido-sólido como o aumento da acidez. 155

Figura 5.30 Curvas de polarização para os tensoativos *SAR*, *SEAR* e *SEAL* com e sem inibidor variando a concentração salina em 0,5 M e 1,0 M na temperatura de 30ºC. 157

Figura 5.31 Curvas de polarização para os tensoativo *SAR*, *SEAR* e *SEAL* com e sem inibidor variando a temperatura em 30ºC e 60ºC na concentração salina de 0,5 M. 159

Figura 5.32 Curvas de polarização para os tensoativos *SAR*, *SEAR* e *SEAL* com e sem inibidor variando o pH do meio em 2 e 7 com a concentração salina de 0,5 M e temperatura de 30ºC. 162

Figura 5.33 Gráfico dos valores do ângulo de contato em função da concentração dos tensoativos *SAR*, *SEAR* e *SEAL*, variando-se a concentração salina do meio. 164

Figura 5.34 Gráfico dos valores do ângulo de contato em função da concentração de tensoativo e do tempo para os tensoativos *SAR*, *SEAR* e *SEAL*. 167

Figura 5.35 Aumento da molhabilidade em função do tempo para sistemas com concentração de tensoativo acima da concentração micelar crítica (adaptado de Cao *et al*, 2006). 168

LISTA DE TABELA

Tabela 3.1	Composição dos óleos de mamona e soja.	46
Tabela 5.1	Índice de iodo dos compostos obtidos.	104
Tabela 5.2	Índice de oxirana dos tensoativos epoxidados obtidos.	104
Tabela 5.3.	Valores dos índices de saponificação dos tensoativos obtidos.	105
Tabela 5.4	Concentração micelar crítica e tensão superficial correspondente para os tensoativos.	108
Tabela 5.5	Parâmetros físico-químicos de adsorção em interface líquido-gás, 0,5 M e 30ºC.	124
Tabela 5.6	Parâmetros físico-químicos de adsorção em interface líquido-gás.	125
Tabela 5.7	Diâmetro das micelas do tensoativo *SAR* em diferentes salinidades.	130
Tabela 5.8	Diâmetro das micelas do tensoativo *SAR* em diferentes salinidades a 60ºC numa concentração de tensoativo a 1% m/v.	134
Tabela 5.9	Diâmetro das micelas do tensoativo *SAR* em diferentes salinidades a 60ºC com uma concentração de tensoativo a 2% m/v.	137
Tabela 5.10	Diâmetro das micelas do tensoativo *SEAR* e *SEAL* em diferentes salinidades a 60ºC com uma concentração de tensoativo a 2% m/v.	138
Tabela 5.11	Parâmetros encontrados pelos modelos estudados.	143
Tabela 5.12	Parâmetros físico-químicos dos tensoativos variando a salinidade a 30°C.	148
Tabela 5.13	Parâmetros físico-químicos dos tensoativos variando a temperatura à NaCl 0,5 M.	150
Tabela 5.14	Parâmetros físico-químicos dos tensoativos variando o pH a NaCl 0,5 M e 30ºC.	153

LISTA DE SÍMBOLO

S – Monômero

S_N – Agregado com N molécula de tensoativo

K_{N0} – Constante de equilíbrio

ΔG_{mic} – Variação da energia livre de micelização

R – Constante universal dos gases

T – Temperatura em Kelvin

cmc – concentração micelar crítica

ΔG – Variação da energia livre de Gibbs

ΔH – Variação da entalpia

ΔS – Variação da entropia

γ_{eq} - Equilíbrio da tensão superficial

TSD - Tensão superficial dinâmica

Γ – Excesso superficial

Γ_{eq} – Excesso superficial no equilíbrio

j_{ads} – Fluxo de adsorção de monômeros na superfície

j_{des} – Fluxo de dessorção

γ – Tensão superficial

C – Concentração

S^- – Tensoativo, M^+ o contra-íon

M^+ – Contra-íon

X^- – Co-íon

C_X – Concentração dos co-íons

K_H – Constante de equilíbrio da adsorção da isoterma de Henry

π – Pressão superficial

N_A – o número de Avogadro

$\Gamma_{máx}$ – Excesso superficial máximo

A – Área mínima por molécula adsorvida

K_L – Constante da isoterma de Langmuir

K_F – Constante da isoterma de Frumkin

A – Parâmetro de interação lateral

k_a – Constante cinética de adsorção

k_d – Constante cinética de dessorção

θ – Fator de cobertura

k_i – Constante pré-exponencial

E_i – Energia de ativação molar

ε_a – Parâmetro de interação relacionado à variação na energia de adsorção com a cobertura superficial

ε_d – Parâmetro de interação relacionado à variação na energia de desssorção com a cobertura superficial

$I(Q)$ – Intensidade da radiação espalhada

Q – Vetor de espalhamento

A (q) – Amplitude de uma onda espalhada elasticamente na direção do vetor de espalhamento q

F(q) – A amplitude total onda espalhada na direção do vetor de espalhamento q

I (q) – Intensidade de onda na direção do vetor de espalhamento q

ρ(r) – Densidade eletrônica média do sistema

q – Carga elétrica

Φ – Diferença de potencial elétrico

ΔG_{el} – Energia livre de Gibbs eletroquímica

ΔG^* – Energia livre de ativação

i – Densidade de corrente elétrica

F – Constante de Faraday

$\Phi_M{}^o$ – Potencial do metal $\Phi_M{}^+$ o potencial num ponto remoto dentro da solução.

$\Phi_M{}^+$ – Potencial num ponto remoto dentro da solução

Ox – Oxidação

Red – Redução

η – Sobretensão

η_a – Sobretensão anódica

η_c – Sobretensão catódica

π_e – Pressão de espalhamento

γ_S – Energia de superfície do sólido

γ_{SV} – Energia de superfície do sólido em equilíbrio com um vapor

γ_{SL} – Energia de superfície do sólido em equilíbrio com o líquido

W_a – Trabalho de adesão

γ^d – Interações dispersas

γ^p – Interações não-dispersas

ΔG^s – Energia livre de superfície

ΔA – Energia livre de superfície

I.S. – Índice de saponificação

I.I. – Índice de iodo

I.H. – Índice de hidroxila

I.A. – Índice de acetila

I.O. – Índice de oxirana

ΔP – Diferença de pressão de formação da bolha imersa na solução

r_1 – Raio do capilar de menor diâmetro

r_2 – Raio do capilar de maior diâmetro

ρ – Gravidade

i – Corrente

λ – Taxa de corrente

t – Tempo

V – Diferença de potencial elétrico

C – Valor do capacitor

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO GERAL 23
2 ESTADO DA ARTE 26
2.1 TENSOATIVOS E ÓLEOS VEGETAIS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO 26
2.2 ADSORÇÃO DOS TENSOATIVOS NA INTERFACE LÍQUIDO-GÁS 29
2.3 COMPORTAMENTO DAS MICELAS EM SOLUÇÃO 31
2.4 COMPORTAMENTO DOS TENSOATIVOS NA INTERFACE LÍQUIDO-SÓLIDO 33
2.4.1 Inibidores químicos de corrosão 33
2.4.1.1 Mecanismo de ação dos inibidores 35
2.4.2 Molhabilidade 38
3 ASPECTOS TEÓRICOS 42
3.1 TENSOATIVOS 42
3.1.1 Moléculas anfifílicas e sua atividade superficial 42
3.1.2 Micelização 43
3.1.3 Termodinâmica de formação micelar 43
3.2 ÓLEOS VEGETAIS 45
3.2.1 Óleos epoxidados 47
3.2.2 Reação de epoxidação 47
3.2.3 Reação via peracético 48
3.3 INTERFACE LÍQUIDO-GÁS E LÍQUIDO-SÓLIDO 50
3.4 MÉTODOS DE MEDIDAS DE CONCENTRAÇÃO INTERFACIAL 54
3.4.1 A equação de gibbs 54
3.4.1.1 Adsorção de Gibbs para tensoativos iônicos 54
3.4.2 Isotermas de adsorção teóricas e empíricas 56
3.4.2.1 Isoterma de Henry 56
3.4.2.2 Isoterma de Langmuir 57
3.4.2.3 Isoterma de Frumkin 59
3.4.2.4 Isoterma de Freundlich 61
3.4.2.5 Isoterma de Volmer 62

3.4 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO 62
3.4.1 Elementos da teoria de saxs 64
3.4.1.1 Micelas esféricas 65
3.4.1.2 Vesículas e placas lamelares 67
3.4.2 Ajuste das curvas de saxs 68
3.4.3 Técnicas de espalhamento 69
3.5 CORROSÃO 70
3.5.1 Fatores que afetam a velocidade de corrosão 71
3.5.1.1 Temperatura 71
3.5.1.2 pH 71
3.5.1.3 Eletrólitos 71
3.5.2 Reações eletroquímicas 72
3.5.3 A energia livre eletroquímica e de ativação 72
3.5.4 Eletrodo 74
3.5.5 Potencial de eletrodo 75
3.5.6 Potencial de equilíbrio 76
3.5.7 Polarização e sobretensão 76
3.5 ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE. 77
3.5.1 Molhabilidade 80
3.5.2 Métodos de determinação da molhabilidade 82
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL 86
4.1 REAGENTES, SOLVENTES E EQUIPAMENTOS 86
4.2 OBTENÇÃO DOS TENSOATIVOS 86
4.2.1 Reações 87
4.2.1.1 Hidrólise básica 87
4.2.1.2 Epoxidação 88
4.2.1.3 Purificação dos compostos epoxidados 89
4.2.1.4 Saponificação do ácido ricinoléico e dos compostos epoxidados 90
4.2.2 Principais técnicas de análise das substâncias obtidas 90
4.2.2.1 Ponto de fusão 90
4.2.2.2 Índice de refração 90

4.2.2.3 Cromatografia em camada delgada (CCD) 91
4.2.2.4 Espectrometrias 91
4.2.2.5 Índices oleoquímicos 91
4.2.2.5.1 Índice de saponificação (I.S.) 92
4.2.2.5.2 Índice de iodo (I.I.) 92
4.2.2.5.3 Índice de hidroxila (I.H.) e acetila (I.A.) 93
4.2.2.5.4 Índice de oxirana 94
4.3 MEDIDAS DE TENSÃO SUPERFICIAL 95
4.4 DESCRIÇÃO DA LINHA DE SAXS 96
4.4.1 As amostras 97
4.5 CURVAS EXPERIMENTAIS DE POLARIZAÇÃO 98
4.5.1 Medida de resistência de um circuito rc em série usando método galvanostático 99
4.6 ÂNGULO DE CONTATO 101
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO 104
5.1 OBTENÇÃO DOS TENSOATIVOS 104
5.1.1 Caracterização dos ácidos graxos epoxidados 106
5.1.2 Caracterização dos tensoativos 106
5.1.3 Micelização dos tensoativos 107
5.2 ESTUDO DA ADSORÇÃO NA INTERFACE LÍQUIDO-GÁS 108
5.2.1 Análise do comportamento micelar para o *SAR* 109
5.2.2 Análise do comportamento micelar para o *SEAR* 114
5.2.3 Análise do comportamento micelar para o *SEAL* 118
5.2.4 Influência da estrutura do tensoativo 121
5.2.5 Influência da salinidade 122
5.2.6 Influência da temperatura 123
5.2.7 Influência da acidez 123
5.2.8 Tratamento matemático do fenômeno de interface 124
5.3 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS MICELARES EM SOLUÇÃO 127
5.3.1 Influência da estrutura dos tensoativos 127
5.3.2 Influência da salinidade 128

5.3.3 Influência da temperatura 132
5.3.4 Influência da concentração do tensoativo 135
5.3.5 Conclusão do estudo de SAXS 139
5.4 FATOR DE COBERTURA E EFICIÊNCIA DOS TENSOATIVOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO 140
5.4.1 Influência da concentração 141
5.4.2 Influência da salinidade 145
5.4.3 Influência da temperatura 148
5.4.4 Influência da acidez (pH) 151
5.4.5 Curvas de polarização 155
5.4.5.1 Influência da salinidade 156
5.4.5.2 Influência da temperatura 158
5.4.5.3 Influência do pH 160
5.4.6 Conclusão do estudo de resistência à corrosão 163
5.5 MOLHABILIDADE 163
5.5.1 Conclusão do estudo da molhabilidade 169
6 CONCLUSÃO GERAL 171
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 175
8 ANEXOS 203
Anexo A: Espectros dos tensoativos 204
Anexo B: Resultados do estudo da interface líquido-gás 207
Anexo C: Resultados de SAXS 210
Anexo D: Resultados do estudo da interface líquido-sólido (eficiência de cobertura) 217
Anexo E: resultados de molhabilidade 223

1 Introdução

1 INTRODUÇÃO

As atividades no setor do petróleo têm sido afetadas por problemas causados pelo fenômeno da corrosão, especialmente no setor de transporte com o uso de oleodutos. A água de formação, gerada juntamente com o petróleo, apresenta sais, óxidos e pH ácido, o que proporciona o fenômeno da corrosão na superfície metálica interna dos oleodutos. Os oleodutos, que são constituídos de aço-carbono, se desgastam em poucos meses e seu rompimento gera perdas econômicas, além da agressão ao meio ambiente.

O uso de inibidores químicos tem minimizado o efeito da corrosão, aumentando o tempo de vida útil dos metais. Os tensoativos têm se destacado como excelentes inibidores de corrosão uma vez que a sua atuação na interface é eficiente em baixas concentrações, tornado seu uso economicamente vantajoso, pois obtém-se elevados percentuais de proteção das superfícies metálicas.

Os tensoativos naturais e modificados através de reações químicas são empregados em diferentes condições de superfície e meio agressivo, podendo ser iônicos ou não-iônicos. Nesse contexto, os tensoativos aminados são os de maior destaque devido ao fato de apresentarem altos valores de adsorção na interface líquido-sólido, formando filmes mais eficientes e protegendo o material de forma mais efetiva.

Alguns trabalhos têm sido realizados a partir do uso de matérias-primas regionais, principalmente utilizando novos tensoativos sintetizados a partir de óleos vegetais. Dessa forma, este trabalho objetiva estudar a aplicação de tensoativos epoxidados a partir dos óleos de mamona e de soja. A possibilidade de adicionar grupos epóxi às estruturas dos ácidos ricinoleico e linoleico-linolênico é uma maneira de tentar conferir à essas moléculas propriedades de inibição à corrosão, caracterizando seu uso como uma nova alternativa para o controle da corrosão em oleodutos.

Este estudo faz parte de um novo contexto tecnológico, que consiste na substituição de materiais e substâncias convencionais e danosas por materiais ecologicamente corretos. Os tensoativos epoxidados 9,10-epóxi-12 hidroxioctadecanoato de sódio (*SEAR*) e 9,10:12,13-diepóxi-octadecanoato de sódio (*SEAL*) são comparados com o 12 hidroxioctadecenoato de sódio (*SAR*) para avaliar a influência do grupo epóxi no fator de cobertura na superfície do metal. Para realizar tal estudo, variou-se a concentração do sal no meio, a temperatura e o pH, pois são estes os fatores mais significativos no desencadeamento do processo corrosivo causado pela água de formação presente nos campos de petróleo.

A aplicação de tensoativo como inibidor de corrosão requer estudos aprofundados relativos aos fenômenos de agregação molecular e a adsorção na interface solução-metal. Assim, este trabalho estuda o fenômeno de micelização dos tensoativos utilizando a técnica da tensão superficial a partir do método da pressão máxima da bolha, bem como a sua modelagem matemática.

Uma vez obtidos os sistemas micelares, a sua caracterização é de fundamental importância para compreender a sua aplicação. Para isso, utilizou-se a técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), que possibilita determinar o tamanho, forma geométrica e interação entre as micelas. Assim, é possível verificar a influência do grupo epóxi nos tensoativos *SEAR* e *SEAL* nas micelas e os seus comportamentos em função da variação da concentração do sal e da temperatura.

Para melhor compreender o fenômeno da adsorção do tensoativo com a superfície do metal é importante aplicar a técnica de ângulo de contato, já que é possível visualizar, pela molhabilidade, o comportamento do tensoativo em função da sua concentração no meio, uma vez que os tensoativos se comportam de forma bem distinta quando se encontram abaixo e acima da cmc, além de poder avaliar a influência do tempo no processo de adsorção.

Os resultados obtidos neste trabalho podem vir a contribuir positivamente para a indústria de petróleo e gás, mais especificamente no que diz respeito ao setor de transporte com o uso em oleodutos. Os novos inibidores são uma alternativa no controle da corrosão e, além de apresentarem baixo custo de produção, seu desenvolvimento está atrelado a valores econômico-sociais, valorizando o desenvolvimento sustentável, através do cultivo de vegetações e o seu uso como matéria-prima para desenvolvimento de novas substâncias da indústria química.

Essa Tese está dividida em seis Capítulos. No Capítulo 1 faz-se uma introdução geral contextualizando e sua importância; no Capítulo 2 é apresentado o levantamento bibliográfico de trabalhos que se situam no contexto desta pesquisa; no Capítulo 3 é realizado o estudo da fundamentação teórica, no Capítulo 4 é mostrada a metodologia experimental do trabalho; no Capítulo 5 são apresentados os resultados e discussão e no Capítulo 6 faz-se uma conclusão geral dos resultados obtidos.

2 Estado da arte

2 ESTADO DA ARTE

2.1 TENSOATIVOS E ÓLEOS VEGETAIS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO

Os inibidores de corrosão químicos são amplamente empregados na indústria de petróleo para proteger equipamentos metálicos utilizados nos processos de perfuração, produção, transporte e refinos de hidrocarbonetos (MIGAHED, 2008, 2005; KEERA E DEYAB, 2005). A eficiência do filme de inibição depende da concentração do inibidor e do tempo de contato com a superfície metálica. Os inibidores de corrosão utilizados na indústria do petróleo podem ser usados na forma líquida ou sólida, desde que reduza a taxa de corrosão pela adsorção na superfície metálica (DEYAB E EL-REHIM, 2007 E DEYAB *et al*, 2007).

As moléculas tensoativas têm sido estudadas e empregadas como inibidores de corrosão em superfície metálica, devido ao fato de se adsorverem facilmente na superfície formando um filme interfacial e protegendo a superfície metálica de ataques corrosivos (MIGAHED *et al*, 2005). Este filme é formado na extensão da superfície a partir da saturação das moléculas tensoativas, caracterizado pela concentração micelar crítica (ZHANG *et al*, 2006). Os tensoativos derivados de óleos vegetais - seus ácidos graxos - têm se destacado nessas pesquisas, exemplo disso são os ácidos oléico e maleico, assim como a resina natural extraído de diferentes plantas típicas da região do Egito (EL-ETRE *et al*, 1998). Moléculas que apresentam funções como os grupos amino, carbonila e carboxila, por exemplo, são sítios polares ou centros de reação que podem bloquear substâncias de natureza corrosiva (NMAI, 2004).

Os tensoativos aniônicos se destacam como bons inibidores de corrosão, pois se adsorvem de forma direta na superfície metálica, sem a necessidade de um contra-íon, como mostra a adsorção dos ácidos graxos etoxilados (DEYAB *et al*, 2007). Esta cobertura dá a propriedade de resistência à corrosão do metal (SOER *et al*, 2008), assim como propicia o estudo da relação entre a adsorção e os grupos funcionais importantes na inibição da corrosão, nos quais compostos orgânicos como os ácidos graxos, compostos alifáticos e aminas aromáticas, por exemplo, vêm sendo pesquisados para uso como inibidores de corrosão (EL-REHIM *et al*, 2002).

Os ácidos graxos etoxilados são bastante empregados em estudos de inibição da corrosão em superfície metálica. Os derivados etoxilados foram aplicados nas superfícies dos

metais zinco e alumínio em solução ácida (EL-SHERBIBI 2003 e 2005). Esses estudos mostraram que os ácidos graxos etoxilados são bons inibidores em ácido sulfúrico e clorídrico. Os derivados de ácido graxos etoxilados como o mono oleato $[OL(EO)]_n$ onde n = 20, 40 e 80 são bons inibidores de corrosão em aço-carbono na presença de ácidos naftênicos.

A busca por desenvolver novos materiais que atendam às especificações de segurança ambiental tem levado os pesquisadores a procurar na natureza substâncias que lhes possam ser úteis nas mais diversas áreas de aplicação e que apresentem, preferencialmente, custos menores de produção e propriedades semelhantes àquelas dos produtos sintéticos já existentes no mercado.

Nesse contexto, muitos trabalhos foram conduzidos no sentido de examinar substâncias naturais como inibidores de corrosão em diferentes metais (BOUYANZER, 2006; CHAIEB, LI E EL-ETRE *et al* 2005).

O extrato "Khillah" é um exemplo de inibidor natural e os estudos com o aço mostraram que ele inibe a corrosão em meio ácido, HCl-2,0 M com uma eficiência de, no máximo, 99% (EL-ETRE, 2006). Já o extrato "opuntia" inibe a corrosão de alumínio no mesmo ácido com uma eficiência de aproximadamente 96% (EL-ETRE, 2003). Um outro estudo utilizou o extrato aquoso de oliva (olea europaea L.) como inibidor de corrosão também em meio ácido - HCl-2,0 M - obtendo uma eficiência de 93% (EL-ETRE, 2007).

O extrato de Lawsonia, que é cultivado na África e Ásia, além de ser usado na indústria farmacêutica e de tintas, foi estudado como inibidor de corrosão em aço-carbono, níquel e zinco (EL-ETRE *et al*, 2005). A aplicação foi feita a partir do seu extrato aquoso em ambientes ácido, neutro e alcalino, alcançando eficiência de até 95%.

Em outros estudos, o extrato aquoso de "shirsh el zallouh" (*Ferula harmonis*), uma planta originária do Egito, foi examinado como inibidor de corrosão em aço-carbono em solução de ácido clorídrico, HCl. A eficiência chegou a 91% (EL-ETRE, 2008). O mesmo autor, em 2001, estudou a vanilina, um composto orgânico aromático utilizado na composição de flavorizantes, como inibidor de corrosão em superfície de alumínio em meio ácido de HCl-5 M, atingindo, aproximadamente, uma eficiência de 99%. Já em 2000, El-Etre e abdallah estudaram a aplicação de um mel natural como inibidor de corrosão em oleodutos em ambiente salino, alcançando uma eficiência acima de 90%. A composição do mel é basicamente uma mistura de frutose, glicose e sacarose (EL-ETRE, 1998).

Soer *et al* (2008) estudaram a possibilidade de aplicar látices livres de tensoativos baseados em polímeros contendo anidrido maleico como inibidores de corrosão em ligas de alumínio e magnésio, enquanto Patel e Dighe (2007) estudaram o éster acrílico graftizado

com co-polímero e com diferentes percentuais de epóxi, que se deposita sobre a superfície catodicamente, sem a utilização de nenhum agente externo. Os resultados apresentaram bons valores de eficiência.

Saravanan *et al* (2007) estudaram a proteção à corrosão em aço doce aplicando à polianilina contendo grupo epóxi utilizando várias técnicas como a medida de resistência à corrosão.

Outras substâncias orgânicas baseadas em olefinas têm sido estudadas como agentes inibidores de corrosão, como é o caso de polímeros com grupos epóxi. Esses inibidores são aplicados em superfície externa das linhas de dutos presentes em concreto de cimento, que são atacados por cloretos (Malik *et al*, 2002), enquanto Aggarwal *et al* (2007) estudaram as propriedades anti-corrosivas de uma resina de cardanol epoxidada usada como aditivo em tintas.

Becerra *et al* (2000) utilizou tensoativo aniônico, TRITON GR-7, na inibição da corrosão de aço carbono em ambiente salino, na forma de emulsão do tipo óleo-água, em aço-carbono do tipo AISI-SAE 1010.

Para Osman *et al* (2002), os tensoativos não iônicos: monopalmitato de polioxietileno 80, monoestearato de polioxietileno 80, monoleato de polioxietileno 80, monolinoleato de polioxietileno 80 e monoácido de óleo de soja são bons inibidores de corrosão em aço-carbono na presença de água de formação. Li e Mu (2005) estudaram o tensoativo não iônico Tween-40 como inibidor de corrosão em superfície de aço na presença de solução de ácido sulfúrico variando a temperatura. Os valores de eficiência na corrosão atingiram aproximadamente 90%.

Osman *et al* (2003) investigaram a ação inibidora de corrosão dos tensoativos: sal quaternário de amônio, uma mistura de ácido oleico e maleico e polioxilato de ácido oléico-maleico em superfície de aço brando na presença do ácido sulfúrico. Os resultados obtidos mostraram que a ação inibidora de corrosão do tensoativos aumenta quando a sua concentração em solução aproxima-se da concentração micelar crítica cmc.

Os efeitos de alguns tensoativos não iônicos, como os polietoxilados, têm sido bastante estudados como inibidores de corrosão para aço doce em meio levemente ácido (OSMAN *et al*, 1997; OSMAN E SHALABY, 2002). Alguns autores estudaram o efeito de tensoativos iônicos como sais de amônio quaternário como inibidores de corrosão (VASUDEVAN *et al*, 1995; MOURA, 2002).

Sayed *et al* (2002) mostraram que o tensoativo aniônico dodecil benzeno sulfonato de sódio é um bom inibidor de corrosão em superfície metálica de ligas de cobre e alumínio, na presença de ácido clorídrico em diferentes temperaturas.

A adsorção de tensoativos na superfície metálica pode notadamente mudar as propriedades da resistência da corrosão dos metais, o que justifica a importância do estudo da relação entre a adsorção e a atividade dos inibidores de corrosão (GODEC, 2009 e RAMJI, 2008).

2.2 ADSORÇÃO DOS TENSOATIVOS NA INTERFACE LÍQUIDO-GÁS

As moléculas de tensoativo tendem, entre outras coisas, a se adsorver em diferentes interfaces de modo orientado. A sua adsorção em interfaces desempenha um importante papel em várias tecnologias como flotação de mineral, lubrificação, corrosão, detergência, emulsificação e recuperação terciária de óleo (ZDZIENNICKA *et al*, 2008). Os tensoativos são, principalmente, aplicados na presença de aditivos com a sua habilidade de modificar as propriedades da interface mesmo em baixas concentrações em massa.

Os tensoativos têm a habilidade de diminuir a tensão superficial se adsorvendo na interface e formando várias estruturas auto-organizáveis, como as micelas e vesículas, em solução aquosa (HAIMING FAN *et al*, 2008). Sua capacidade de auto-organização tem sido amplamente explorada na área da catálise, bioquímica, farmacêutica e da síntese (ROSEN 1989, AVEYARD 1973, FENDLER 1981). Assim, é necessário estudar a transição das moléculas anfifílicas, sua auto-organização e processo de formação de micelas porque são úteis para a aplicação nestas áreas da química (GRADZIELSKI, 2003).

Nas últimas décadas, muitos esforços foram feitos para entender as mudanças dos agregados de tensoativos, especialmente àquelas induzidas pelas variações de alguns parâmetros como a adição de cotensoativos (Mao *et al*, 2002), a salinidade (Hao *et al*, 2004 e Ryhanen *et al*, 2006), o pH (Johnsson *et al*, 2003) e a variação de temperatura (MAJHI *et al*, 2002, YIN *et al*, 2003).

Uma possível abordagem é o estudo de moléculas contendo grupos funcionais. Alguns tensoativos têm sido utilizados com sucesso para mostrar a agregação reversível de mudanças

na morfologia, viscosidade, separação por microemulsão e solubilização (ROSSLEE *et al*, 2000).

A adsorção dos tensoativos iônicos pode ser influenciada pela existência de determinados grupos ou heteroátomos na estrutura da molécula. Os agentes de superfície ativa, tensoativos, são usados em diferentes processos na indústria nos setores de produção, processos e outras, podendo ser aplicados individualmente ou associado a outras moléculas tensoativas (Iyota *et al*, 2008). Portanto, a influência da interação entre os componentes dos tensoativos nas propriedades fisicoquímicas, incluindo a adsorção e formação micelar, são de fundamental importância. A investigação de sistemas compostos por tensoativo ou mistura deles tem grande importância, também, do ponto de vista teórico.

Tensoativos catiônicos como o brometo de alquiltrimetilamônio (CnTAB) também têm sido estudado quanto às suas propriedades na interface solução aquosa-ar extensivamente a partir de diferentes métodos de tensiometria (Tibor Gilányi *et al*, 2007), verificando a influência do tamanho da cadeia do tensoativo (LANGEVIN E ARGILLIER 1996).

Esses estudos não só fornecem indicações de como ocorre o processo de adsorção na camada, mas também apontam a localização da superfície ativa de íons e contra-íons. Além disso, é possível entender os fenômenos ocorridos no seio da solução (SIRIEIX-PL'ENET *et al*, 2004).

Autores como Hayami *et al* (2007) estudaram a formação micelar e sua adsorção em interface solução-ar a partir da mistura do cloreto de alquilamônio e cloreto de alquiltrimetilamônio utilizando medidas de tensão superficial. Já Perger e Bester-Rogac (2007), estudaram a formação de micelas e as propriedades físico-químicas do cloreto de alquildodecilamônio em solução aquosa a partir de medidas de condutividade elétrica. Esse estudo possibilitou encontrar diferentes valores de energia de micelização, de entalpia de micelização e entropia de micelização com a variação de temperatura. Castro Dantas *et al* (2002) estudaram as propriedades físico-químicas de tensoativas aniônicos aplicando modelos de Langmuir a partir de medidas de tensão superficial.

El Seoud *et al*, (2007) sintetizaram o cloreto de 1-alquil-3-metilimidazol e estudou a adsorção em interface solução-ar utilizando diferentes técnicas como tensão superficial e condutividade elétrica obtendo valores de energia livre de adsorção e área mínima por molécula adsorvida. E Alves *et al*, (2007) estudaram a mistura de tensoativos catiônicos, brometos de octadecildimetilamônio e de octadeciltrimetilamônio, no processo de transição de micelas para vesículas utilizando medidas de tensão superficial.

Santos *et al* (2008) investigaram o comportamento de tensoativos iônicos e não-iônicos em interface líquido-gás utilizando valores da concentração micelar crítica (cmc) dos tensoativos em ambiente aquoso com diferentes concentrações de cloreto de sódio. Os tensoativos não-iônicos são nonifenol 20 EO, nonifenol 10 EO e lauril álcool 23 EO, onde EO é o número de grupo de óxido de eteno, enquanto os tensoativos iônicos são obtidos a partir da reação de saponificação dos óleos de coco e mamona. Os valores da cmc foram obtidos empregando-se medidas de tensão superficial, enquanto os valores dos parâmetros físico-químicos como excesso superficial, área mínima por molécula adsorvida e energia livre de Gibbs foram obtidos aplicando a equação de Gibbs, os resultados obtidos foram satisfatório com dados da literatura. Já Moura *et al* (2002) estudaram as propriedades termodinâmicas em interface líquido-gás de sais quaternários de amônio, sintetizados a partir do ácido graxo ricinoléico. Os tensoativos aniônicos são 12-*N*,*N*-dietilamino-9-octadecenoate de sódio (AR1S), 12-*N*,*N*-dietilamino-octadecanoate de sódio (AE1S) e 12-*N*,*N*-dietlamino-9,10-dihdrox-octadecanoate de sódio (AE2S). Os parâmetros físico-químicos foram obtidos a partir do fenômeno da micelização utilizando medidas de tensão superficial em temperatura ambiente. Para analisar os dados foi aplicada a isoterma de Frumkin, que indica o tipo de interação lateral das moléculas e sua intensidade. Os valores para os parâmetros excesso superficial, área mínima por molécula adsorvida e energia livre de micelização são encontrados utilizando as equações de Gibbs.

2.3 COMPORTAMENTO DAS MICELAS EM SOLUÇÃO

Alguns trabalhos têm esclarecido e fundamentado o conhecimento científico dos tensoativos, que são estruturas que se auto-organizam assumindo diferentes estruturas geométricas em solventes polares ou apolares (KUNIEDA *et al*, 1997; KUNIEDA *et al*, 1999; RODRIGUEZ *et al*, 2002; SHRESTHA *et al*, 2006; 2007). A auto-organização destes tensoativos é altamente influenciada pelo comprimento da cadeia, concentração do tensoativo e a temperatura (KUNIED *et al*, 2001; KUNIEDA *et al*, 2004).

Em anos recentes, o comportamento de agregação de uma série de tensoativos tem sido investigado com a presença de um, dois, e até mesmo três grupos como é o caso do trimetilamônio (Haldar *et al*, 2005). Estes tensoativos formam pequenas micelas ou maiores estruturas lamelares dependendo do número de grupos da cabeça. Por conseguinte, toda uma

variedade de estudo de tensoativos foi desenvolvida com moléculas de diferentes cargas presentes na cabeça da molécula, ou como em outros aspectos da estrutura molecular (CHEVALIER, 2002). Estes resultados sugerem que tensoativos podem ser projetados com êxito para controlar estrutura e o grau de agregação.

Alguns agregados podem ser classificados como vesículas, também conhecidos como lipossomos, que são estruturas esféricas, com bicamadas fechadas, que protege o núcleo do solvente a partir da separação desse núcleo do meio contínuo. Essas vesículas são normalmente formadas a partir de dispersões lamelares de líquidos cristalinos por métodos mecânicos e/ou químicos (RODRÍGUEZ *et al*, 2001).

O uso da técnica SAXS tem sido intensificado para caracterizar estruturas micelares microemulsionadas. Os tensoativos formam micelas e uma variedade de cristais líquidos nos sistemas constituído de água/tensoativo/óleo. As estruturas se auto-organizam e a curvatura da camada de tensoativo é altamente afetada pelo tipo da fase óleo solubilizado nos agregados de tensoativo (YAMASHITA *et al*, 2007; KUNIEDA *et al*, 2000; HOFFMAN E ULBRICHT, 1989). O SAXS permite visualizar a geometria dos agregados micelares indicando o tipo de estrutura. Geralmente as estruturas são esféricas, lamelares ou hexagonais (IVANOVA *et al*, 2001; ZHUANG *ET AL*, 2008; KOGAN *et al*, 2007).

Os autores Matija Tomsic *et al* (2004) utilizaram a técnicas de espalhamento de raios X abaixo ângulo e de luz dinâmicas para estudar as propriedades estruturais do tensoativo não-iônico Brij35, em água e em vários álcoois que vai do etanol ao 1-decanol. Todas as medidas foram realizadas a 25 graus. Dados experimentais de SAXS foram colocados em escala absoluta utilizando a água como padrão secundário e avaliados usando o método GIFT, método transformada de Fourier indireta generalizada, que é baseado na determinação simultânea das contribuições do espalhamento de intra e inter-partículas. Dessa maneira, o tamanho e a forma da interação das partículas dispersam no espaço real pode ser deduzidos. Neste estudo foram encontradas micelas globulares com dimensões máximas na faixa de 9 a 10,5 nm e o raio do núcleo hidrofóbico por volta de 1,7. Em baixas concentrações de tensoativo, as micelas foram mais ou menos esféricas, enquanto um leve alongamento das micelas foi observado em concentrações acima de 10 % em massa.

Para Josef Innerlohinger *et al* (2004) os sistemas coloidais com diferentes interações atrativas são caracterizados por meio de dispersão de luz estática e, para amostras concentradas, o espalhamento múltiplo é suprimido pelo contraste parcial correspondente e pelo uso de uma célula de amostra muito fina (13μm). Os sistemas emulsionados do tipo óleo em água apresenta micelas esféricas com polímeros ou látices adicionados, no qual aumenta a

interação de degradação. Um segundo grupo de amostras consiste de suspensões de sílica densas estabilizadas eletrostraticamente que são desestabilizadas por forças iônicas ou por mudança de pH por uma reação in-situ. A mudança de potencial repulsivo para atrativa é medida em tempo real. Estas suspensões são sistemas modelos para o chamado método de moldagem de coagulação direta (DCC). Dados de espalhamento são avaliados usando o método da transformada de Fourier indireta generalizada. Os resultados obtidos estão em consonância com os valores conhecidos para a preparação de amostras de degradação e com aqueles preditos a partir dos cálculos da teoria DLVO para as séries DCC.

2.4 COMPORTAMENTO DOS TENSOATIVOS NA INTERFACE LÍQUIDO-SÓLIDO

2.4.1 Inibidores químicos de corrosão

A inibição da corrosão é um fenômeno de superfície que acontece devido às interações de sítios polares da molécula inibidora com os sítios ativos do metal, formando um filme interfacial que protege a sua superfície do meio aquoso (SINAPI *et al* 2008). A formação desse filme resulta de interações físicas ou químicas, cujas intensidades podem ser determinadas pelos valores de energia de Gibbs de adsorção. A injeção de inibidores de corrosão em diferentes locais dos oleodutos tem minimizado o fenômeno da corrosão interna (CHENG E NIU, 2007).

Os compostos inorgânicos, em algumas situações, podem oxidar a superfície do metal formando uma camada passiva na sua superfície. Já as moléculas de um composto orgânico possuem características de agir como inibidor, formando, assim, um filme superficial de grupos alquil-orientados, os quais deslocam as moléculas de água da superfície metálica (KEERA *et al*, 2005). Entre estas moléculas existem as de grande cadeia, de ligações duplas, e de sítios ou grupos ativos. Estas características dão à molécula a capacidade de cobrir uma grande área da superfície do metal, produzindo um filme com intensa adsorção (EL-ETRE, 2007).

As moléculas de tensoativos têm sido amplamente empregadas para minimizar e controlar tal fenômeno, formando filme interfacial, protegendo a superfície metálica devido à formação de uma barreira à agressão dos eletrólitos (WEI *et al*, 2003). Estas moléculas são de

fácil adsorção em superfície devido ao fato de haver em sua estrutura um grupo polar hidrofílico, cabeça da molécula, e um grupo apolar hidrofóbico, cauda da molécula, que promovem um filme protetor para sistemas do tipo sólido-líquido (ATKIN *et al*, 2003).

As moléculas orgânicas têm se destacado como inibidores químicos de corrosão em superfície metálica pela presença de grupos alquílicos e funções polares existentes na estruturas da cadeia (MAFI *et al,* 2008; KUMAR *et al*, 2008; MUTHUKUMAR *et al*, 2009). Os grupos polares, heteroátomos ou grupos funcionais, têm a propriedade de se adsorver na superfície metálica, de modo que a orientação da adsorção se dá a partir dos sítios polares (ZHANG *et al*, 2009).

Os grupos funcionais $–NH_2$, -OH , –SH , –COOH e $–SO_3H$ são bons sítios polares de modo que eles concedem às moléculas orgânicas maior intensidade na adsorção (Solmaz *et al*, 2008; Chang *et al*, 2006), melhorando o filme protetor e se adsorvendo bem a superfície do metal. A concentração do inibidor é determinante na formação de mono ou multicamadas e esta proteção dá resistência ao metal, aumentando a vida útil do material (NEGM *et al*, 2008).

A adsorção de tensoativos na superfície do metal acontece de forma que o grupo hidrofílico, polarizado, adere-se à superfície metálica, enquanto a cauda hidrocarbônica se orienta para a solução organizando-se de forma horizontal ou perpendicular à superfície. Esta orientação se dá em função da concentração do inibidor (REYES *et al*, 2005).

Os tensoativos aniônicos se destacam como bons inibidores de corrosão, pois se adsorvem de forma direta na superfície metálica, sem a necessidade do contra-íon. Esta cobertura dá a propriedade de resistência à corrosão do metal. Alguns compostos orgânicos têm sido estudados e aplicados como inibidores de corrosão, como os ácidos graxos em meio ácido, os compostos alifáticos e aminas aromáticas (REHIM *et al*, 2002). A eficiência do filme de inibição depende da concentração do inibidor e do tempo de contato com a superfície metálica, reduzindo a taxa de corrosão pela adsorção à superfície metálica (AVCI, 2008).

Em sistemas corrosivos aço/água, a superfície do aço é coberta com uma camada de FeOOH, cujas interações das moléculas de tensoativo faz estas moléculas se aderirem à superfície metálica (FORLAND *et al* 1996). Os grupos OH na superfície sólida são os sítios mais importantes para as interações na superfície, e alguns grupos podem agir como ácido ou base. Os processos de adsorção podem ser modificados quando há variação em parâmetros como pH e tipo de eletrólito (HU *et al*, 2007).

A reação de deposição dos cátions (M^{z+}) na superfície do aço pode ser uma razão para o processo de inibição à corrosão nesta superfície. Um dos mecanismos propostos para o processo de corrosão em superfícies do aço é a iniciação do movimento dos cátions do seio da

solução (M^{z+}) à superfície metálica, onde os cátions se depositam reduzindo-se a forma (M), e oxida os átomos de Fe^{o} a Fe^{2+}. O metal M, em grande quantidade, se deposita na camada do aço em camadas espessas formando um filme ao seu redor, e então a célula de corrosão formada por essa nova camada de aço e a camada de M acelera a taxa de corrosão na tubulação (MU *et al*, 1996).

2.4.1.1 Mecanismo de ação dos inibidores

A adsorção de tensoativos em superfície sólidas pode modificar a sua carga superficial, hidrofobicidade e outras propriedades que são a chave para explicação de fenômenos como floculação, flotação, molhabilidade, detergência e inibição de corrosão (XIAO *et al* 2003).

Em geral, a adsorção é regida por certo número de forças como ligação covalente, atração eletrostática, ligação de hidrogênio, interações não polares entre as espécies adsorvidas, interação associativa lateral, solvatação e dessolvatação. A adsorção total é o resultado acumulativo de algumas dessas forças (CHILIU *et al*, 2007).

O mecanismo de adsorção do tensoativo tem sido bastante investigado a partir de isotermas de adsorção, sendo o tensoativo estudado de forma isolada ou associada a outro tensoativo, já que são os mais utilizados em processos industriais. Assim, os modelos são examinados para a sua validade e melhor compreensão.

Para Rui Zhang *et al* (2006) e Koopal *et al* (1995), o fenômeno da adsorção de tensoativo com carga contrária àquela que se encontram na superfície é tipicamente caracterizada em quatro regiões como descritas abaixo:

Região 1 – em baixas concentrações de tensoativo, a adsorção acontece devido à interação eletrostática entre a superfície metálica e as espécies monoméricas contrariamente carregadas;

Região 2 – nessa região, as espécies de tensoativo começam a formar agregados na superfície do metal, incluindo semi-micelas, ad-micelas e outras, devido a interação lateral entre as cadeias de hidrocarbonetos. A esse adicional de força motriz, resultante da adsorção e interação lateral, obtém-se um aumento acentuado da densidade de adsorção;

Região 3 – quando a superfície sólida é neutralizada pelos íons adsorvidos eletricamente, a atração eletrostática deixa de existir e a atração lateral, com uma inclinação reduzida, passa a dominar o fenômeno da adsorção;

Região 4 – Quando o tensoativo atinge a concentração micelar crítica a atividade monomérica dele torna-se constante e qualquer novo aumento da sua concentração contribui, apenas, para a micelização em solução, sem alterar a densidade da adsorção. A adsorção nessa região é, principalmente, caracterizada pela interação entre os hidrocarbonetos das cadeias.

Para Santanu Paria e Kartic C. Khilar (2004), o mecanismo de adsorção de tensoativo na interface sólida acontece a partir de sua concentração no meio, assumindo orientações e propriedades de interação diferentes:

1 – *Troca iônica:* é a substituição de contra-íons adsorvidos na superfície do substrato por cargas similares de tensoativo presente na solução;

2 – *emparelhamento de íons*: adsorção de íons do tensoativo presente na solução em sítios opostamente carregados não ocupados por contra-íons;

3 – *adesão hidrofóbica*: A adsorção ocorre quando há uma atração entre um grupo hidrofóbico da molécula adsorvida e uma molécula presente na solução;

4 – *adsorção por polarização de elétrons* π: Acontece quando o tensoativo contém núcleos aromáticos ricos em elétrons e o adsorvente sólido tem sítios fortemente positivos, resultando a adsorção;

5 – *adsorção por forças de dispersão*: A adsorção acontece pela interação de London-Van der Waals entre o adsorvente e o adsorvido, e aumenta com o aumento do peso molecular do adsorvido.

A complexidade do processo que ocorre na superfície de um metal, durante a ação dos inibidores, é percebida através de dados experimentais, por exemplo, o grau de eficiência de proteção da corrosão depende de fatores como estrutura da molécula, condições experimentais e natureza do metal (COSTA E LLUCH, 1984).

El-Achouri *et al* (1995), quando estudaram a série dos sais de brometo como inibidores de corrosão do ferro em solução de ácido clorídrico, HCl, também verificaram três formas distintas de adsorção das espécies inibidoras, baseados no comportamento das curvas de eficiência de inibição em função da concentração dos inibidores. Eles concluíram que: (i) em baixas concentrações, quando predominam tensoativos monoméricos sobre a superfície ativa do metal, a adsorção ocorre por interações entre o grupo N^+ do tensoativo monomérico e os sítios catódicos na superfície do metal, e a eficiência é muito baixa; (ii) em concentrações próximas à cmc, a eficiência aumenta rapidamente devido à formação de semi-micelas e interações interhidrofóbicas; (iii) na cmc, região de maior eficiência, há formação de uma camada protetora bimolecular na superfície do metal.

O mecanismo proposto por Hajjaji *et al*, (2003), para N-alquilbetaínas na inibição da corrosão do ferro em 1M de HCl, sugere inicialmente uma cobertura horizontal das betaínas sobre a superfície do ferro, deslocando moléculas de água e outros íons fracamente adsorvidos. O grupo carboxílico estabiliza a adsorção devido à troca eletrônica entre o oxigênio e a superfície metálica. Com o aumento da concentração, inicia-se um processo de adsorção no qual as moléculas de tensoativo se orientam de forma perpendicular a superfície metálica como resultado de interações entre cadeias hidrofóbicas. Após a formação da primeira camada, são formadas multicamadas na interface eletrodo/solução com o aumento da concentração de tensoativos. Eles observaram que havia uma relação entre o efeito de inibição e a formação micelar e que a forma das curvas de fração recoberta da superfície do ferro, em função da concentração das N-alquilbetaínas, estava de acordo com a isoterma de Frumkin.

Guo *et al* (2002) verificaram o efeito sinérgico entre cátions metálicos (Cu^{+2}, Ni^{+2} e La^{+3}) e o tensoativo aniônico dodecilsulfonato de sódio (SDS), na inibição da corrosão do aço doce em ácido clorídrico, usando o método de perda de massa. Os resultados mostraram que houve maior sinergismo entre o Cu^{+2} e o tensoativo SDS, na inibição da corrosão do aço, em uma larga faixa de concentração do Cu^{+2}. O fenômeno foi explicado pela formação de cristais de Cu^{+2}, formando uma fina camada sobre o metal e a adsorção do SDS sobre os cristais formados, resultando em uma camada monomolecular do filme adsorvido. A eficiência do SDS aumentou lentamente com o aumento da concentração do Ni^{+2} na mistura inibidora. O La^{+3} funcionou como catalisador da corrosão do aço quando presente em baixas concentrações na mistura inibidora, até atingir um limite de concentração, a partir do qual começou a inibir a corrosão, atingindo uma eficiência máxima semelhante à do Cu^{+2}, acima de 90%.

Abdel Hamid *et al.* (1998) investigaram o efeito do tensoativo catiônico N,N,N-dimetil-4-metil-benzil dodecilamônio (DMMBDAC), na inibição da corrosão do aço doce em soluções de HCl, por técnicas de polarização e perda de massa. Eles verificaram que o DMMBDAC reduz a corrosão através da formação de um filme interfacial, o qual é destruído quando a temperatura se eleva de 30ºC a 60ºC. Também verificaram que o tempo de imersão do aço em solução ácida com o inibidor interfere na eficiência de inibição, pois aumenta as forças coesivas entre as moléculas adsorvidas sobre a superfície metálica. A eficiência de inibição atinge um máximo próximo à cmc.

Srhiri *et al* (1996) estudaram a eficiência do grupo de alquilimidazóis como inibidores de corrosão do aço carbono em NaCl a 3%, utilizando métodos de polarização, impedância e análise gravimétrica. Os resultados obtidos mostraram a influência do número de carbonos na cadeia hidrocarbônica e do efeito da cmc na eficiência de inibição da corrosão.

El Achouri *et al* (2001) estudaram o efeito de tensoativos geminados na inibição da corrosão do ferro em meio ácido e propuseram mecanismos de adsorção sobre o metal semelhante àqueles encontrados por alguns autores (Srhiri *et al,* 1996; Hajjaji *et al,* 2003). Eles verificaram que os tensoativos da série 1,2-etano bis(brometo de dimetil alquil (C_nH_{2n+1}) amônio) também se adsorvem na forma horizontal, quando presentes em baixas concentrações, favorecida por interações eletrostáticas entre os dois grupos (N^+) e sítios catódicos sobre os íons Cl^- ligados à superfície do metal. Com o aumento da concentração, a adsorção ocorre como resultado de interações inter-hidrofóbicas. A alta concentração do inibidor favorece a formação de uma camada bimolecular sobre a superfície.

Outros autores também mostraram que agregação dos grupos hidrofóbicos, o qual pode acontecer um pouco abaixo da concentração da cmc dos tensoativos, tem formado semi-micelas ou adsorção cooperativa (ALKAN *et al*, 2005). Quando a concentração de tensoativos atinge a cmc, a adsorção deles é completa, estando toda a superfície coberta com as moléculas de tensoativos (SERREAU *et al*, 2009). Em muitos casos isto acontece na vizinhança da cmc (Li e Mu, 2005 e Osman *et al*, 2007), onde a cadeia hidrofóbica pode ser orientada em direção ao meio aquoso e pode também está organizada horizontalmente para a superfície do aço (PÈBÈRE *et al*, 1988 e SHALABY *et al*, 1999). Observa-se que o aumento da eficiência da inibição aumenta quando se eleva a concentração do tensoativo no meio até atingir uma estabilidade a valores de concentração próximo da cmc e este aumento é devido a formação de micelas (PÈBÈRE *et al*, 1988).

Osman *et al* (1997) mostrou que o aumento da eficiência de inibição é pouco observado acima da cmc, onde a eficiência permanece praticamente constante. Isto pode ser atribuído à mudança na orientação das moléculas adsorvidas na interface como resultado das interações hidrofóbicas entre as cadeias. Nesta situação, é provável que a molécula tensoativa se adsorva perpendicularmente à superfície.

2.4.2 Molhabilidade

A molhabilidade de diferentes sólidos desempenha um importante papel em muitos processos industriais, como a flotação, lubrificação, recuperação de petróleo e, mesmo, a detergência. O processo de molhabilidade pode ser modificado pela adição de agentes de superfície ativa à água, já que estes promovem a redução da alta tensão superficial da água e

também da energia livre da interface sólido-água, ocasionando um processo de espalhamento (molhabilidade) espontâneo e efetivo (SZYMCZYK *et al* 2006).

A importante capacidade dos tensoativos em promover a molhabilidade de sólidos tem sido estudada extensivamente por décadas (Jeong et al, 2008; Szymczyk e Jańczuk, 2006), entretanto, não é comum encontrar, na literatura, uma relação entre ângulo de contato, que é a medida da molhabilidade, e a tensão superficial da solução e a tensão interfacial dos sólidos em solução para alguns sistemas importantes de um ponto de vista prático, incluindo aqueles com álcool utilizado como um cotensoativo (ZDZIENNICKA *et al* 2005).

Zdziennicka *et al*, 2008 e Diakova *et al*, 2003 mostraram a relação linear entre tensão de adesão e tensão superficial de diferentes tensoativos em meio aquoso. Algumas relações básicas possibilitam determinar a tensão superficial crítica de molhabilidade correspondente aos valores do ângulo de contato.

A construção de agregados estáveis de partícula-bolha se deve a colisões podendo ser previsto por alguns processos que ocorrem: 1-sinerese e afinamento da camada líquida separando a bolha e partícula a uma espessura de ruptura crítica; 2- ruptura do filme líquido e formação de um “buraco” em contato das três fases; 3-expansão do “buraco” e a formação do perímetro do contato entre as três fases assegurando a estabilidade dos agregados partícula-bolha (ZAWALA *et al*, 2008). A propriedade hidrofílica/hidrofóbica da superfície sólida é um fator importante de estabilidade do filme de molhabilidade. Em geral, quanto mais hidrofóbica a superfície, menos estável é a molhabilidade do filme. A estabilidade do filme líquido é geralmente considerada em condições da teoria DLVO, que descreve a estabilidade do filme como resultado de equilíbrio entre a longa distância e as interações eletrostáticas da dupla camada elétrica de duas interfaces (1 a 100 nm) e as interações de van der Waals (1–10nm).

No caso de sistemas chamados simétricos como o filme de espuma, as interações de van der Waals são sempre atrativas e as interações eletrostáticas são repulsivas porque ambas interações na interfaces são idênticas (JAŃCZUK *et al*, 1992). A situação é mais complicada no caso de filmes de molhabilidade assimétrica. Neste caso, as interações de van der Waals e eletrostáticas podem ser atrativas ou repulsivas, dependendo do tipo de carga, dos sinais da carga e do tipo de interação do sistema (DIAKOVA *et al*, 2002).

No caso de interfaces água/ar e água/sólido, no entanto, a teoria de Hamaker sempre prevê a repulsão das interações de van der Waals. Interações de um balão de ar e uma superfície sólida na água podem ser atrativas a longas distâncias (Nguyen *et al*, 2001), mas essa previsão está além do escopo da teoria de Hamaker.

Durante o processo de colisão da bolha com o sólido, o filme líquido se consome e sua espessura diminui com o tempo. Quando a espessura do filme atinge uma distância de interações eletrostáticas, a carga elétrica das interfaces do filme pode ser decisiva para a estabilidade do filme. Se as interfaces atuam de forma equivalente, as interações repulsivas entre a superfície e o filme têm forças estabilizadas. Quando as superfícies são opostamente carregadas, as forças de atração eletrostáticas não estabilizam o filme do líquido e há a ruptura do filme (ZDZIENNICKA, 2009).

3Aspectos teóricos

3 ASPECTOS TEÓRICOS

3.1 TENSOATIVOS

Os tensoativos são compostos anfifílicos devido à dupla afinidade de suas moléculas. Sua estrutura química, em que se distingue uma parte hidrofóbica ou apolar, geralmente um radical alquila com doze ou mais átomos de carbono, ligada a grupos funcionais hidrofílicos ou polares, é responsável pela disposição ou adsorção das moléculas nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido, ocasionando uma redução na tensão superficial nesses meios. A Figura 3.1 mostra um esquema da estrutura química geral das moléculas tensoativas.

Calda apolar (hidrofóbico) — Cabeça polar (hidrofílico)

Figura 3.1 - Representação de uma molécula de tensoativo.

As moléculas tensoativas têm a capacidade de modificar suas propriedades ao se adsorverem nas interfaces de sistemas dispersos, onde o aglomerado das moléculas forma uma variedade de estruturas micelares (esféricas, cilíndricas, bicamadas e outras) as quais dependem de variações na concentração, pH e temperatura. Elas se organizam entre si com o intuito de diminuir as interações desfavoráveis baixando a energia do sistema. Devido a essas propriedades, os tensoativos são utilizados amplamente em vários processos tecnológicos.

3.1.1 Moléculas anfifílicas e sua atividade superficial

A presença na mesma molécula de uma afinidade a um solvente polar e apolar, caracteriza o termo anfifílico; sendo esta dupla natureza responsável pelos fenômenos de atividade de superfície, micelização e solubilização. A parte hidrofílica caracteriza os

tensoativos, onde a carga da espécie ativa dá a molécula caráter aniônico, catiônico, não-iônico ou anfótero, sendo o caráter iônico desta molécula determinado pelo pH.

Agente de superfície ativa é o termo que se emprega a substâncias que têm o poder de se adsorver em interfaces, podendo ser do tipo: óleo-água, água-óleo ou em superfície sólidas. Devido ao fato de ter propriedades interfaciais, é de fundamental importância para a compreensão das propriedades destes compostos, o estudo do processo de adsorção, pois quando adicionados no meio atuam na redução da energia livre interfacial e da tensão superficial de sistemas químicos.

3.1.2 Micelização

As moléculas tensoativas em solução se aglomeram para formar uma variedade de microestruturas. Inicialmente, essas moléculas se acomodam nas interfaces até atingirem a sua saturação e daí migram para o seio da solução, gerando estruturas com o mínimo de interações desfavoráveis com o meio. Em meio aquoso, as moléculas se agregam de forma tal que a parte hidrofóbica mantém um mínimo de contato superficial com a água, enquanto a parte polar se direciona para o meio aquoso. Caso o meio seja apolar, os tensoativos se aglomeram de forma inversa.

A concentração a partir da qual se inicia o processo de micelização é conhecida como concentração micelar crítica cmc, a qual é característica de cada tensoativo e dependente da temperatura, da natureza do meio e de impurezas presentes.

O fenômeno de micelização pode ser acompanhado pela variação de diversas propriedades físico-químicas como detergência, tensão superficial, tensão interfacial, condutividade iônica e pressão osmótica.

3.1.3 Termodinâmica de formação micelar

A formação micelar é o resultado de interações físicas entre moléculas tensoativas. Duas interpretações termodinâmicas são aceitas para este processo de micelização. A primeira relaciona-se à lei da ação das massas, considerando a formação das micelas como equilíbrio

dinâmico de associação e dissociação dos monômeros (S). A segunda envolve o modelo de separação de fases, que considera as micelas como uma fase separada na cmc.

No primeiro modelo, baseado na lei da ação das massas, o processo de agregação pode ser representado em termos de associações passo a passo, combinando-se monômeros, S, para formar dímeros, trímeros e, posteriormente, um agregado, S_N, com N moléculas tensoativas. O estado final apresenta um número de agregação micelar (N_0) bem definido e sua agregação (S_{N0}). Pode-se representar o processo de agregação pelas equações:

$S_{N-1} + S \rightarrow S_N$ (agregado intermediário) (3.1)

$N_0S \rightarrow S_{N0}$ (agregados no equilíbrio) (3.2)

Sendo a constante de equilíbrio para o processo:

$K_{N0}=[S_{No}]/[S]^{No}$ (3.3)

e

$\Delta G_{mic} = -RTlnK_{No}$ (3.4)

Onde ΔG_{mic} é a energia livre de formação micelar por mol de tensoativo monomérico, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura.

A concentração total de tensoativos em uma solução na cmc é dada por:

$[S]_{Total} = N_0[S_{N0}] + [S]$ (3.5)

onde $N_0[S_{N0}]$ e [S] representam as concentrações em forma micelares e monométricas, respectivamente.

No ponto de cmc, tem-se a energia livre de formação micelar dada por:

$$K_{N_o} = \frac{[S_{No}]}{[S]^{No}} = e^{\frac{-No\Delta G_{mic}}{RT}} \quad (3.6)$$

e

$$\frac{-N_o\Delta G_{mic}}{RT} = \ln K_{N_o} = \ln[S_{N_o}] - N_o \ln[S] \quad (3.7)$$

Dividindo a equação 3.7 por N_0, e ignorando $(1/N_0)\ln[S_{No}]$, pois $(1/N_0)\ln[S_{No}] << \ln[S]$ uma vez que N_0 deve ser maior que 50 para que haja uma micelização bem definida, tem-se ΔG_{mic} em função de [S] ≡ cmc (equação 3.8):

$$\Delta G_{mic} = RT \ln cmc \quad (3.8)$$

A entalpia e a entropia também podem ser calculadas. É importante destacar que o modelo de ação das massas foi originalmente desenvolvido para explicar a micelização de tensoativos iônicos. Sua aplicação para tensoativos não-iônicos é mais complexa, embora existam modelos utilizando tais tensoativos (MOURA, 2002).

No segundo modelo, baseado na separação de fases na cmc, as micelas são tratadas como interações envolvendo dipolos ou grupos polares zwitteriônicos, de tensoativos não-iônicos, os quais possuem baixa cmc, comparada à dos tensoativos iônicos. Este fenômeno é conhecido como modelo de separação das fases da forma micelar, onde o N_0 é considerado suficientemente alto para que as micelas possam ser tratadas como uma fase separada. O cálculo de energia livre de Gibbs (ΔG), da entalpia (ΔH) e da entropia (ΔS), para tensoativos não-iônicos, a partir deste modelo, requer a definição de estados padrões. Um estado padrão hipotético, para um tensoativo não-iônico, é representado por uma fração molar de um monômero solvatado em solução infinitamente diluída. O estado micelar é, então, chamado de auto-estado padrão (ATWOOD E FLORENCE, 1985). O mesmo estado, para tensoativos iônicos, leva em conta não só a transferência de moléculas tensoativas para a fase aquosa, mas, sobretudo, a transferência de uma fração de contra-íons (MOURA, 2002).

3.2 ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais são utilizados em vários processos industriais. Dependendo do campo e do objetivo de aplicação, esses óleos são usados em sua forma natural ou podem, ainda, ser modificados quimicamente a fim de apresentarem características específicas a determinado uso.

Os óleos vegetais mais usados são os óleos de mamona, soja, pinho, girassol, coco, oiticica, dendê e maracujá. O uso desses óleos está fundamentado na presença de diversos tipos de ácidos graxos, que possuem em suas estruturas insaturações, que são sítios de reação de adição. A partir desse contexto, reações de aminação e epoxidação utilizando esses óleos têm sido bastante estudadas (ARAÚJO, 1994; MOURA, 2002; NUNES *et al*, 2008).

O óleo de mamona, da família *Ricinus communis*, é extensivamente utilizado para fins industriais, devido às suas características físico-químicas, uma vez que suporta grandes e bruscas variações de temperatura. Além disso, é utilizado na fabricação de cosméticos, bem como na indústria de medicamentos (SCHNEIDER, 2006). O seu principal constituinte é o triacilglicerol do ácido ricinoléico (aproximadamente 90%), um ácido graxo incomum, que apresenta 18 carbonos na sua estrutura, com uma insaturação *cis* no carbono 9 e uma hidroxila no carbono 12. Diferentemente da maioria dos óleos vegetais, existem três sítios passíveis de sofrerem modificações: os grupos hidroxila, a carboxila e a insaturação.

O óleo de soja é extraído da semente de soja e além de ser largamente utilizado na indústria alimentícia, estudos estão sendo desenvolvidos a fim de utilizá-lo como biocombustível em escala industrial. A soja (Glycine hispida) pertence à família das leguminosas, plantas cujas sementes, encontram-se dentro de vagens. O óleo de soja é composto quimicamente pelos ácidos graxos palmítico, esteárico, oleico, linolênico e linoleico, sendo este último com percentuais de 45 a 60% da mistura. O ácido linoleico apresenta duas insaturações em sua estrutura molecular, nos carbonos 9 e 11, possibiltando duas reações de adição na cadeia hidrocarbônica. A Tabela 3.1 mostra a composição detalhada dos óleos de mamona e soja.

Tabela 3.1 Composição dos óleos de mamona e soja.

Ácidos graxos	Número de carbonos	Óleo de mamona (%)	Óleo de soja (%)
Mirístico	14	-	0,1
Palmítico	16	-	10,5
Esteárico	18	3,0	3,2
Ricinoleico	18	86	-
Oleico	18	8,0	22,3
Linoleico	18	3,0	54,5
Linolênico	18	-	8,3
Outros	-	-	1,1

3.2.1 Óleos epoxidados

Óleos vegetais epoxidados têm sido utilizados como plastificantes, estabilizadores, co-estabilizadores para plásticos à base de poli(cloreto de vinila) (PVC), ou então, em uma aplicação mais promissora, podem vir a ser transformados em polieterpolióis, usados como materiais de partida na produção de poliuretanas (NUNES *et al*, 2008).

A função epóxi está representada na Figura 3.2 e é composta por um anel de três membros denominado de oxirano.

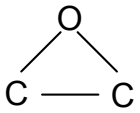


Figura 3.2 - Representação do oxirano.

Esse anel confere propriedades importantes para os compostos orgânicos que o contém. O oxirano mais simples é o óxido de etileno, que é obtido por oxidação em fase gasosa de etileno usando catalisador heterogêneo de prata. O óxido de etileno é usado como um intermediário na produção de etilenoglicol e outros produtos químicos e, também, como esterilizante para alimentos e materiais de uso médico. É um gás inflamável incolor ou líquido refrigerado com um fraco odor doce.

O óxido de etileno foi primeiramente preparado em 1859 pelo químico francês Charles-AdolpHe Wurtz que o sintetizou tratatando o 2-cloroetanol com uma base. Em 1931, Theodore Lefort descobriu outro método e esse prepara o óxido de etileno direto a partir do etileno e oxigênio com a prata como catalilsador. Desde 1940, quase todo óxido de etileno produzido industrialmente tem sido feito usando este método (STREITWIESER *et al*, 1976).

3.2.2 Reação de epoxidação

As reações de epoxidação são usualmente realizadas com ácidos peroxicarboxílicos, como ácido peracético, ácido perfórmico e ácido perbenzóico, porém, estas metodologias apresentam várias desvantagens, como perigo de manuseio em escala industrial, além do alto

impacto ambiental devido ao descarte de efluentes do processo (VON HOLLEBEN *et al*, 2003).

Algumas mudanças vêm sendo feitas no cenário mundial com o intuito de desenvolver processos em consonância com o conceito da chamada “química limpa”. O uso de reagentes alternativos e catalisadores facilitam a separação de produtos da reação e a reciclagem dos reagentes/catalisadores, assim como aumenta a eficiência dos processos (LENARDÃO 2003; CLARK E WILSON 1998).

A epoxidação com perácidos, gerado in situ pela reação com peróxido de hidrogênio, H_2O_2, é ainda o método mais utilizado na indústria para obtenção de epóxidos. O principal inconveniente deste método é que para cada molécula de epóxido, também é produzido uma molécula de ácido carboxílico como subproduto. A vantagem da utilização do H_2O_2 como oxidante é que este após a reação gera água como subproduto. Uma variedade enorme de reagentes tem sido examinada no intuito de ativar o H_2O_2 para gerar bons agentes de epoxidação. Em princípio, muitas espécies podem converter um dos grupos hidroxilas do peróxido de hidrogênio em um reativo reagente de epoxidação (SALES, 2000).

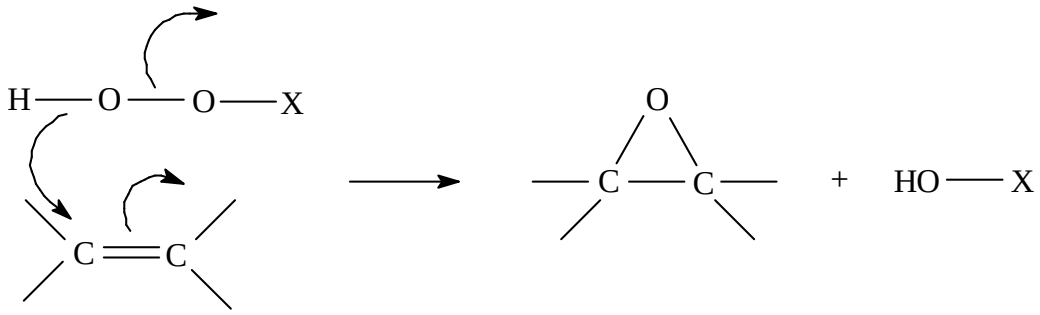


Figura 3.3 Mecanismo para epoxidação.

3.2.3 Reação via peracético

A epoxidação de olefinas com grande massa molecular tem sido feita por reação via perácidos. Assim, óleos vegetais, ésteres de ácidos insaturados e polímeros são epoxidados utilizando esse método. A preparação de epóxido a partir de compostos orgânicos que apresentam ligações duplas é denominada reação de Prileschajew, que é a reação com ácidos percarboxílicos. Nesse processo, o peróxido de hidrogênio reage com o ácido carboxílico

correspondente, que gera in situ os ácidos percarboxílicos, que reagem com a dupla ligação (ou duplas ligações) das olefinas, como mostra a Figura 3.4.

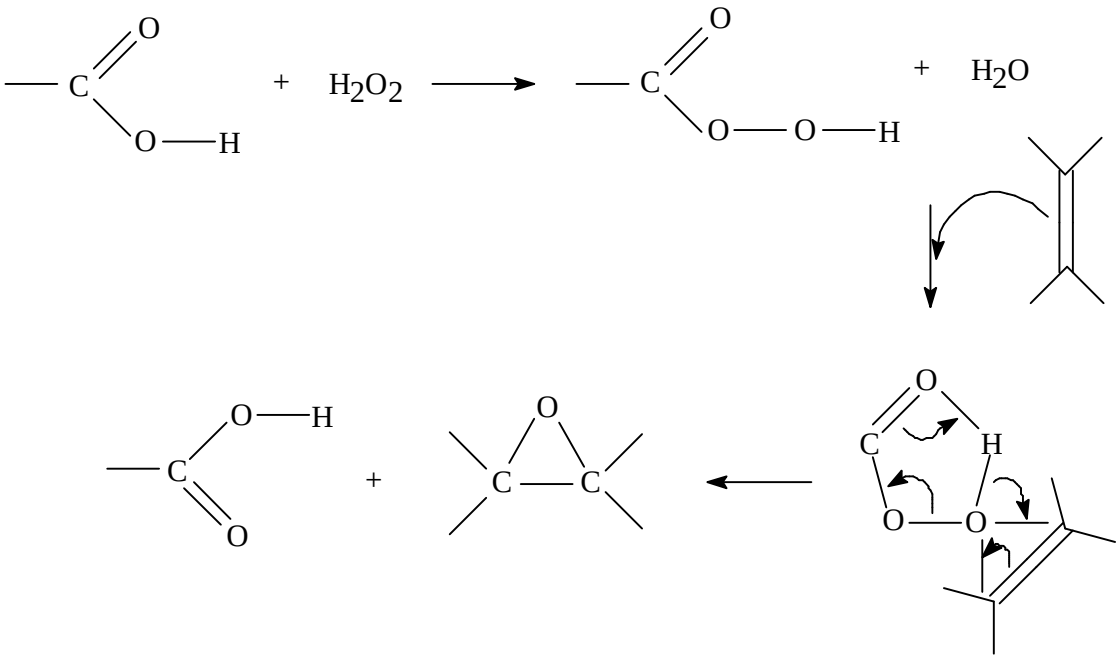


Figura 3.4 - Mecanismo para epoxidação via perácido.

O uso de catalisadores como ácido sulfúrico acelera a reação, mas proporciona o surgimento de reações secundárias, as quais se iniciam com a abertura do anel oxirano. Para a epoxidação de compostos orgânicos insaturados olefínicos emprega-se, frequentemente, ácido fórmico e peróxido de hidrogênio. Esse sistema tem a vantagem de prescindir de catalisadores, contudo também se observa a formação de subprodutos pela abertura do anel oxirano. A Figura 3.5 mostra a reação de formação de subprodutos.

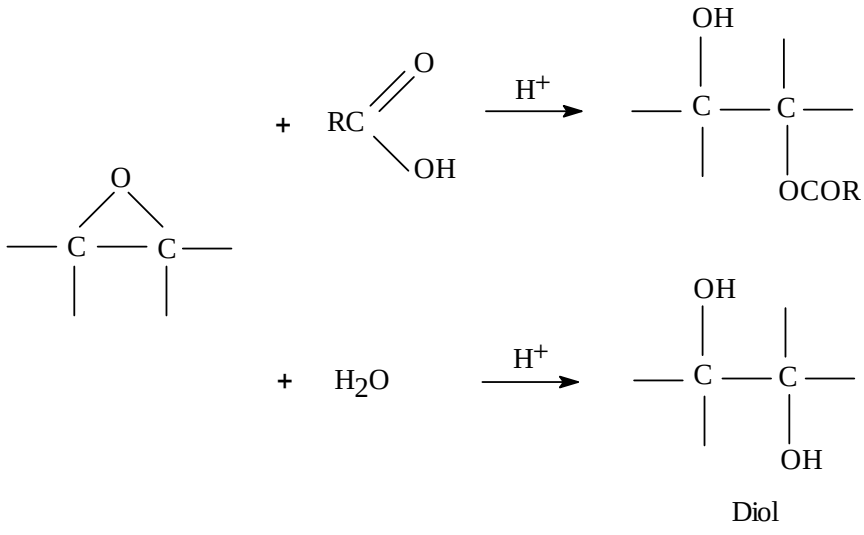


Figura 3.5 - Reação de formação de subprodutos da epoxidação via perácido.

Nestas condições, na presença de um nucleófilo (água, por exemplo) em meio ácido, o ácido pode promover a abertura do anel epóxido, gerando uma série de subprodutos, como dióis, dímeros e ésteres.

3.3 INTERFACE LÍQUIDO-GÁS E LÍQUIDO-SÓLIDO

O equilíbrio da tensão superficial (γ_{eq}) de uma solução de tensoativo não é alcançado instantaneamente. Por exemplo, quando uma nova interface é formada, moléculas de tensoativos devem se difundir do seio da solução para a interface, procurando uma orientação correta. A tensão superficial dinâmica (TSD) pode ser medida por várias técnicas como o método da pressão máxima da bolha, volume da gota ou fluxo de placas (EASTOE E DALTON, 2000). A taxa de adsorção de tensoativo, ou alteração da concentração do excesso na superfície com o tempo $\Gamma(t)$, pode ser inferida pelo decaimento da tensão, aplicando uma isoterma adequada.

Para uma solução de tensoativo no equilíbrio a concentração interfacial de tensoativo (ou excesso superficial) é dada por Γ_{eq}. Contudo, a adsorção é um fenômeno dinâmico e no equilíbrio, o fluxo de adsorção de monômeros na superfície, j_{ads}, é igual ao fluxo de dessorção, j_{des}. Isto é mostrado na Figura 1. Se a superfície é estendida, seja por criação de uma gota de líquido ou por formação de uma bolha de ar do líquido, a concentração de excesso superficial, Γ, imediatamente após a perturbação, será menor que Γ_{eq}. Portanto, o equilíbrio para restabelecer o fluxo de adsorção, j_{ads}, será agora maior que o fluxo de dessorção, j_{des}, e a fim de obter o equilíbrio existirá o transporte global do monômero do seio para interface.

Se a superfície é contraída, $\Gamma > \Gamma_{eq}$, e, portanto, $j_{des} > j_{ads}$, a fim de restabelecer o equilíbrio, haverá o transporte total do monômero adsorvido da superfície para o seio (*fazer a difusão*). Uma simples relação que descreve o mecanismo cinético é descrito na equação 3.9.

$$\frac{d\Gamma}{dt} = j_{ads} - j_{des} \tag{3.9}$$

Como exposto, quando uma superfície nova é criada, inicialmente o excesso superficial do monômero é maior que o valor de equilíbrio e como $\Gamma < \Gamma_{eq}$ haverá um fluxo de

monômero do seio para a interface. Este fluxo causará uma redução na tensão interfacial caso tenha alcançado seu valor de equilíbrio, isto é Γ_{eq}. Segundo EASTOE E DALTON (2000), existem dois modelos principais para transporte e adsorção de monômeros e estes são esquematizados na Figura 3.6.

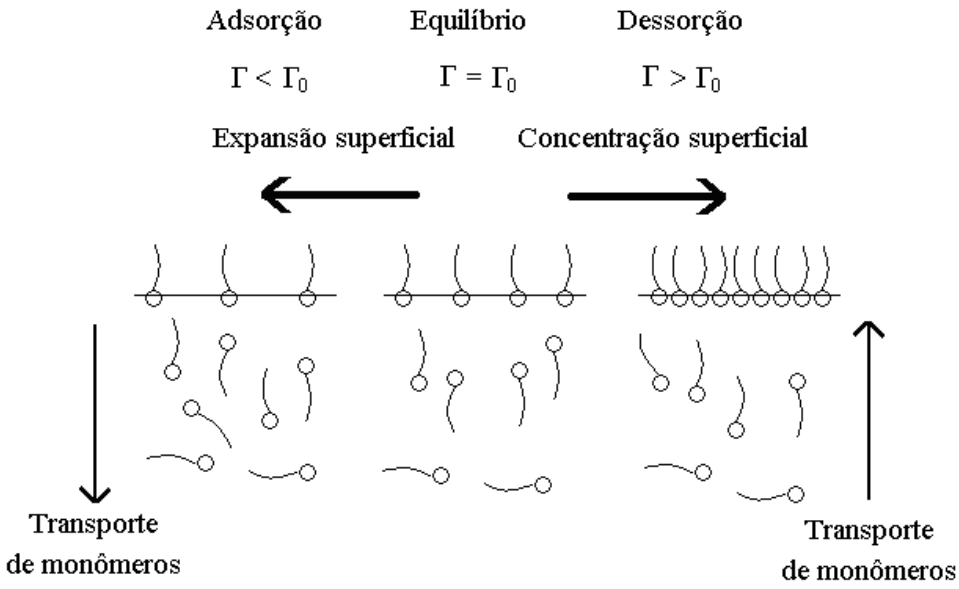


Figura 3.6 - Expansão e contração superficial.

No modelo de difusão controlada, assume-se que o monômero difunde do seio para subsuperfície e, uma vez na subsuperfície, ele adsorve diretamente na interface. Neste modelo o processo de difusão do seio para subsuperfície é a etapa lenta e a escala de tempo de adsorção da subsuperfície para interface é muito rápida. Essa subsuperfície pode ser tomada como um plano imaginário, que se encontra logo abaixo da interface. Já o modelo de *difusão cinética mista* assume que o monômero difunde do seio para subsuperfície e o processo desta etapa lenta é transferir os monômeros para interface. Uma vez que o monômero tenha adsorvido a subsuperfície, haverá uma barreira de adsorção presente prevenindo que o monômero adsorva. Esta barreira pode ser formada devido um aumento da pressão superficial ou atribuído à existência de uma menor quantidade de sítios vazios disponíveis para a adsorção. Pode haver também restrição estérica na molécula na proximidade da interface, tendo que haver, dessa forma, uma orientação correta para adsorver.

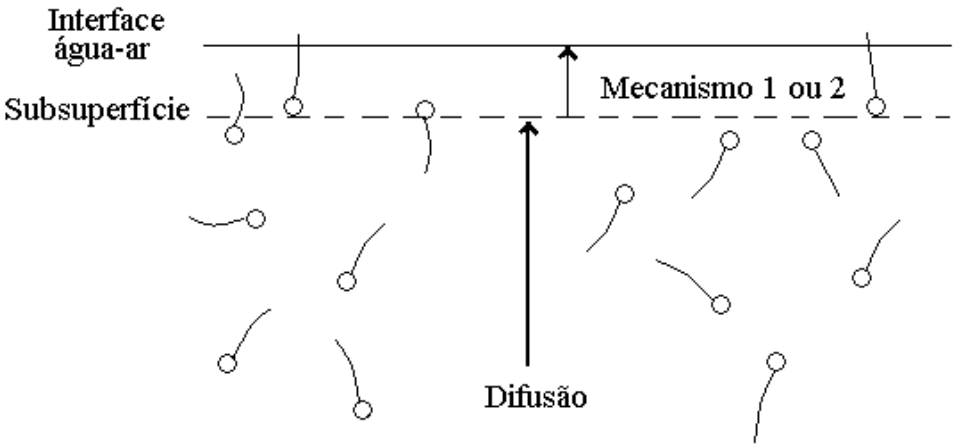


Figura 3.7 - Transporte de monômeros para interface.

O modo como os tensoativos se adsorvem numa interface vem sendo amplamente estudado e alguns autores estabeleceram mecanismos teóricos para descrever os resultados experimentais. A adsorção de tensoativo em diferentes interfaces pode ser afetada por diferentes fatores como concentração do tensoativo, salinidade do meio, pH e temperatura.

A adsorção do tensoativo em interface líquido-gás, líquido-líquido e líquido-sólido é determinada pela diferença da concentração do tensoativo quando este é apenas o fator significativo. Os tensoativos se adsorvem obedecendo as condições: *1*-adsorção de forma monomérica em concentrações abaixo da cmc; *2*-adsorção formando estruturas denominadas semi-micelas em concentrações bem próxima da cmc e *3*-formação do filme micelar em toda extensão da superfície.

Algumas pesquisas (EASTOE E DALTON, 2000; ATKIN *et al*, 2003) mostram que a adsorção do tensoativo atinge quatro diferentes estágios quando o meio se encontra com uma dada concentração de sal inorgânico, diferentemente do processo de adsorção quando não há salinidade. A concentração elevada de sal proporciona a formação de ad-micelas, que são estruturas formadas pela adsorção de tensoativos livres sobre a monocamada semi-micelar, deixando a interface livre, como mostra a FIGURA 3.8.

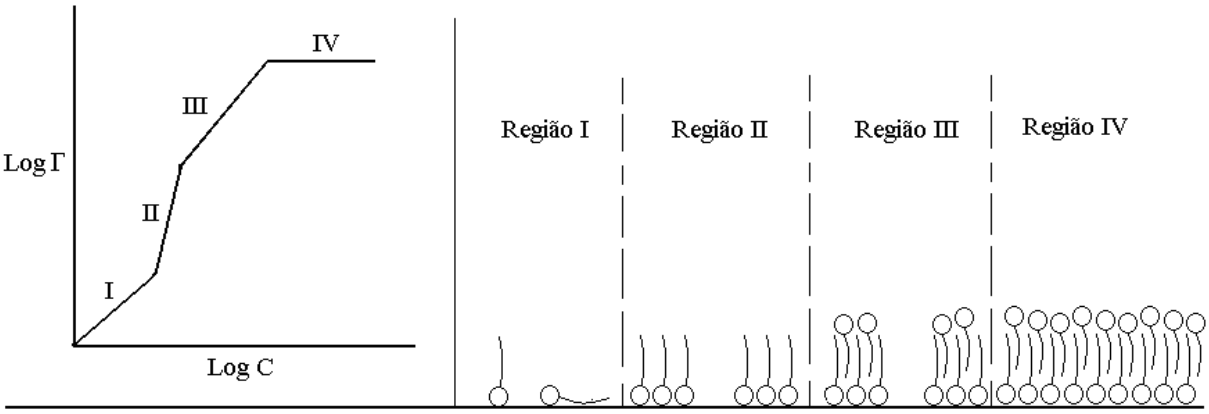


Figura 3.8 - Diferentes situações de adsorção do tensoativo numa interface líquido-gás.

A Figura 3.8 representa as quatro regiões de adsorção do tensoativo preferencialmente na interface líquido-gás. *Região 1*: adsorção de moléculas tensoativas monoméricas na interface; r*egião 2*: formação de semi-micelas na interface; r*egião 3*: formação de estruturas ad-micelas e r*egião 4*: formação de multicamadas na interface.

Os pesquisadores Cao *et al*, 2006 e Krister Holmberg *et al*, 2002 mostraram que a adsorção em superfície sólida hidrofílica se dá obedecendo basicamente duas situações. A primeira, quando a concentração está acima da cmc, a adsorção é caracterizada pela migração da micela do seio da solução até a interface líquido-metal. A segunda, em concentrações abaixo da cmc, a adsorção pode ser dada pela migração de semi-micelas do seio da solução até a superfície, ou sua formação na própria superfície, onde podem ser formadas, também, estruturas ad-micelares, além da própria adsorção dos monômeros. A Figura 3.9 ilustra, teoricamente, como se dá a adsorção das diferentes estruturas na superfície sólida hidrofílica.

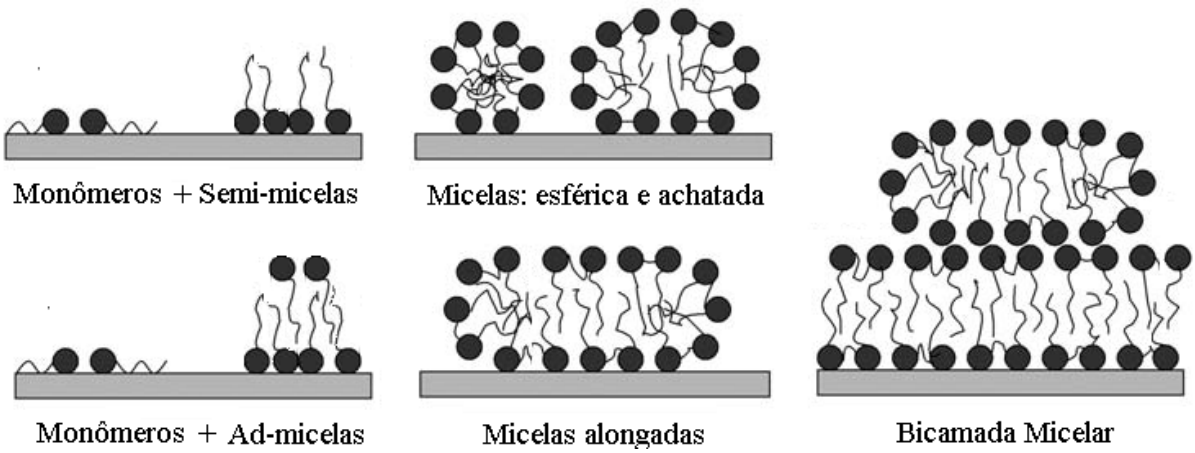


Figura 3.9 - Diferentes situações de adsorção do tensoativo numa interface líquido-sólido

3.4 MÉTODOS DE MEDIDAS DE CONCENTRAÇÃO INTERFACIAL

A concentração interfacial tem sido bastante estudada ao longo desses anos e com isso alguns modelos foram criados para explicar o processo de adsorção e os fenômenos ocorridos numa interface. Cada modelo apresenta sua estruturação matemática com o intuito de validar quantitativamente os fenômenos interfaciais. A seguir alguns modelos são mostrados

3.4.1 A equação de gibbs

Assumindo que as atividades podem ser dadas por concentração (solução diluída), o excesso superficial pode ser obtido pela equação de Gibbs.

$$\Gamma = -\frac{1}{nRT}\frac{d\gamma}{d\ln(c)} \tag{3.10}$$

Onde n=1 para tensoativo não-iônico, molécula neutra ou tensoativo iônico na presença de excesso de eletrólitos e n=2 para tensoativo iônico, assumindo neutralidade elétrica na interface (GIBBS, 1961). Aqui Γ é o equilíbrio do excesso superficial, R a constante gasosa, T temperatura em Kelvin e c a concentração de tensoativo no seio da solução. A isoterma de adsorção, Γ vs. C, pode ser, portanto, obtida por medidas de tensão superficial (γ) em função da variação da concentração do tensoativo no seio. Este estudo pode ser feito aplicando técnicas com diferentes métodos tais como método do anel, da placa ou do volume da gota **(**DUKHIN, 1995 e RUSANOV, 1996).

3.4.1.1 Adsorção de Gibbs para tensoativos iônicos

A superfície de Gibbs é um plano matemático onde o excesso superficial do solvente é, por definição, zero, tal que a concentração do solvente não se altera com a concentração do soluto, não influenciando no excesso superficial do soluto. A superfície é considerada

eletroneutra, de forma que os tensoativos de grande atividade superficial possuam excesso superficial equivalente à superfície adsorvida. Nesta condição, a superfície representa a região de interface inteira, ignorando a espessura finita da dupla camada elétrica, que na maioria das vezes é dada como múltiplo do comprimento de Debye (ATTWOOD E FLORENCE, 1985). A expressão matemática que representa o fenômeno do excesso superficial é:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT}\left(\frac{d\gamma}{d\ln C_2}\right) \tag{3.11}$$

Onde o componente 2 simboliza o tensoativo, sendo esta situação aplicada para os tensoativos iônicos. Eles estão dispostos na solução de maneira tal que suas moléculas estão dissociadas, não necessariamente na forma de micelas ou na superfície. As espécies iônicas podem ser representadas pela equação de Gibbs, como:

$$d\gamma = -RT(\Gamma_{M^+} d\ln C_{M^+} + \Gamma_{S^-} d\ln C_{S^-} + \Gamma_{X^-} d\ln C_{X^-}) \tag{3.12}$$

Sendo o Γ o excesso superficial, S^- o tensoativo, M^+ o contra-íon e X^- o co-íon, eletrólito suporte inorgânico. Nesta situação, há também uma dissociação do eletrólito suporte em solução que apresenta um íon comum ao tensoativo iônico e que pode causar um decréscimo na tensão superficial comparando com a ação do tensoativo estando sozinho no meio. Estudos radiosótopos têm mostrado que a tensão decresce com o aumento da valência do contra-íon (MATUURA *et al*., 1959). A equação 3.12 pode ser reduzida para tensoativo monovalente, como apresenta a equação 3.13.

$$d\gamma = -RT\Gamma\left[d\ln(C + C_X) + d\ln C\right] \tag{3.13}$$

na qual C é a concentração de íons de tensoativo, C_X a concentração dos co-íons e $(C+C_X)$ a concentração de contra-íon, considerando uma interface eletricamente neutra. A equação 3.13 pode ser reduzida, desde que os limites sejam de $C_X = 0$ e $C_X >> C$. Portanto, para $C_X = 0$, a equação 3.13 fica:

$$d\gamma = -2RT\Gamma d\ln C \tag{3.14}$$

Considerando que os íons produzidos pela molécula tensoativa e a concentração de eletrólito inerte sejam baixas (solução diluída). Esta forma de equação de Gibbs tem sido proposta na literatura (ATTWOOD E FLORENCE, 1985). E para o mesmo raciocínio tem-se a energia livre de Gibbs para o processo de micelização iônico, dada pela equação de Gibbs (MOURA, 2000):

$$\Delta G_{mic} = 2RT \ln(cmc) \tag{3.15}$$

O comportamento do excesso superficial (Γ) para a equação 3.13 é de uma monocamada superficialmente adsorvida, em uma condição de adsorção aparente. No início da saturação da solução, quando o excesso superficial torna-se a cmc, excedendo a concentração de excesso superficial, por quantidades pequenas, porém crescentes, há um decréscimo desproporcional na tensão superficial, devido à alta densidade de empacotamento na monocamada saturada (MOURA, 2000 e WANDERLEY NETO, 2004).

3.4.2 Isotermas de adsorção teóricas e empíricas

O principal problema para a interpretação da tensão superficial dinâmica (TSD) é a aplicação de uma isoterma apropriada. O propósito de uma isoterma de adsorção é relacionar a concentração de tensoativo no seio da solução e a quantidade adsorvida na interface. Isto assume que a adsorção é monomolecular. Além da isoterma de Gibbs, outras equações são usadas, como serão descritas a seguir.

3.4.2.1 Isoterma de Henry

A simples isoterma é

$$\Gamma = K_H c \tag{3.16}$$

onde K_H é a constante de equilíbrio da adsorção, o que é uma medida empírica da superfície ativa do tensoativo, e o Γ é o excesso superficial e *c* a concentração do tensoativo.

Esta isoterma é somente validada em baixas concentrações de moléculas na superfície, devido ao pressuposto que não existem interações entre monômeros adsorvidos, como também, não existe o valor máximo definido de Γ. A equação superficial de estado pode ser derivada pela aplicação da equação de Gibbs, onde *n*=1 para molécula neutra e *n*=2 para iônicas, obtendo a equação 3.17:

$$\pi = \gamma_0 - \gamma = nRT\Gamma \tag{3.17}$$

Onde π é definido como pressão superficial e γ_0 a tensão superficial do solvente puro e γ tensão superficial.

3.4.2.2 Isoterma de Langmuir

Esta é a isoterma não linear mais utilizada. Ela é baseada em um modelo tipo de látices com os seguintes pressupostos:

1- A adsorção em cada sítio é equivalente a dos látices;

2- A probabilidade da adsorção em um sítio vazio é independente da ocupação de sítios vizinhos;

3- Não existe interação entre monômeros na interface e não há forças intermoleculares entre eles.

Esta abordagem para descrever a adsorção é descrita a seguir.

A taxa de mudança de cobertura de superfície devido à adsorção é proporcional à concentração de tensoativo em solução e o número de sítios vazios disponíveis. O número máximo de sítios disponíveis é Γ_∞.

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_a c\Gamma_\infty \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right) \tag{3.18}$$

A taxa de mudança do Γ devido à dessorção é proporcional ao número de espécies adsorvidas:

$$\frac{d\Gamma}{dt} = k_d \Gamma \tag{3.19}$$

No equilíbrio, estas duas taxas são iguais, e introduzir a constante de equilíbrio de adsorção de Langmuir $k_L = k_{ads} / k_{des}$, resulta na isoterma de Langmuir:

$$\Gamma = \Gamma_\infty \left(\frac{K_L c}{1 + K_L c} \right) \tag{3.20}$$

A equação de estado da superfície análoga para Langmuir são as equações 3.21, de Szyszkowski, e a equação 3.22, de Frumkin.

$$\pi = nRT\Gamma_\infty \ln(1 + K_L c) \tag{3.21}$$

$$\pi = -nRT\Gamma_\infty \ln\left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right) \tag{3.22}$$

Os desvios da isoterma de Langmuir podem ser atribuídos à falha da hipótese de sítios equivalentes e independentes. Isso pode ser explicado pela existência de forças intermoleculares agindo entre as moléculas na interface, podendo ser relativamente pequenas como as forças de van der Waals ou forças maiores devido a efeitos eletrostáticos ou de ligação de hidrogênio. A entalpia de adsorção muitas vezes se torna menos negativa com o aumento de Γ sugerindo que os sítios mais energicamente favoráveis estão ocupados em primeiro lugar.

Uma outra forma de falar da isoterma de Langmuir é levando em consideração o seu uso para caracterizar os fenômenos interfaciais das moléculas de tensoativos.

Como já comentado acima, a isoterma de Langmuir é estudada com base em dois parâmetros: a densidade superficial adsorvida e a concentração total do soluto. O tensoativo se adsorve em monocamadas podendo ser considerada como uma simples malha, onde o número total de sítios representa o máximo de moléculas que ocupa a superfície geometricamente. Os sítios têm áreas iguais, sendo responsável por fornecer informação direta sobre o formato do arranjo no quais as moléculas são adsorvidas sobre as superfícies.

A área mínima superficial por molécula adsorvida é determinada por:

$$A_{min} = \frac{10^{20}}{\Gamma_{máx} N_A} \tag{3.23}$$

onde N_A é o número de Avogadro e $\Gamma_{máx}$ (mol/m^2) é o excesso superficial máximo de moléculas tensoativas adsorvidas na interface.

A isoterma de adsorção de Langmuir pode ser derivada a partir de considerações cinéticas, definida no equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção para os sítios superficiais. A taxa de adsorção de tensoativos, K_{ads}, é proporcional à concentração de tensoativos na solução e à fração de sítios superficiais não ocupados por tensoativos, conhecidos por θ (= $\Gamma/\Gamma_{máx}$), que no equilíbrio é:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = \frac{\kappa_{des}}{\kappa_{ads}} C \tag{3.24}$$

Por definição, a capacidade de adsorção para este modelo é $\Gamma_{máx,L}$, e a constante de equilíbrio é $K_L = \frac{\kappa_{ads}}{\kappa_{des}}$, onde a isoterma de Langmuir se rearranja como:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{máx,L}} = \frac{K_L C}{1 + K_L C} \tag{3.25}$$

Quando $K_LC<<1$ a fração superficial recoberta (θ) é proporcional à concentração da solução e quando $K_LC >>1$, o θ aproxima-se de 1, havendo a completa cobertura superficial.

A energia livre de Gibbs para a adsorção é dada por:

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln K_L \tag{3.26}$$

3.4.2.3 Isoterma de Frumkin

A abordagem sobre a equação de Frumkin baseia-se na equação de Langmuir e leva em consideração a interação soluto-solvente em uma superfície não-ideal. A equação de

Frumkin foi usada no estudo de muitos sistemas e é mais adequado para tensoativos não iônicos. A equação 3.27 dá a sua forma geralmente cotada:

$$c = \frac{1}{K_F}\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma}\exp\left[-A\left(\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right)\right] \tag{3.27}$$

As três variáveis são adsorção máxima (Γ_∞), constante de adsorção de Frumkin (K_F) e interação entre as moléculas (*A*) que depende da camada não-ideal. Se *A* = 0 esta equação se reduz a isoterma de Langmuir. A equação de estado da superficial da isoterma de Frumkin é:

$$\pi = -nRT\Gamma_\infty \ln\left(1-\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right) - \frac{nRTA}{2}\Gamma_\infty\left(\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right)^2 \tag{3.28}$$

O modelo de adsorção de Frumkin pode ser desenvolvido e adaptado para estudar fenômenos de interface para as moléculas de tensoativos, mesmo estes tensoativos sendo iônicos. Este modelo oferece uma condição ideal para o seio da solução e a superfície é uma monocamada de capacidade finita, $\Gamma_{máx,L}$. No modelo de Frumkin, a monocamada é considerada não ideal, permitindo interações atrativas entre cadeias ou interações repulsivas entre grupos polares. Estas interações devem ocorrer somente entre moléculas tensoativas vizinhas. A derivação cinética da isoterma de Frumkin é semelhante a da isoterma de Langmuir. Os coeficientes cinéticos k_a e k_d são função da cobertura superficial, θ, com uma dependência do tipo Arrhenius.

$$\mathrm{K_i} = \kappa\exp\left(\frac{-\mathrm{E_i}}{\mathrm{RT}}\right) = \kappa_\mathrm{i}\exp\left(\frac{\left(\mathrm{E_i^0}\right)+\varepsilon_\mathrm{i}\theta}{\mathrm{RT}}\right) \tag{3.29}$$

onde k_i é uma constante pré-exponencial e E_i é a energia de ativação molar, a qual espera-se ser uma função linear da fração recoberta superficial. A expressão de dinâmica de equilíbrio usada para derivar a isoterma de Langmuir,

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} = \frac{\mathrm{K_F}\exp(-A\theta)\mathrm{C}}{1+\mathrm{K_F}\exp(-A\theta)\mathrm{C}} \tag{3.30}$$

onde o equilíbrio constante é dado por:

$$K_F \equiv \frac{\kappa}{\kappa} \exp\left(\frac{E_d^0 - E_a^0}{RT}\right) \tag{3.31}$$

e o parâmetro de interação é dado por:

$$A = \frac{\varepsilon_a - \varepsilon_d}{RT} \tag{3.32}$$

Os parâmetros de interação ε_a e ε_d estão relacionados à variação na energia de adsorção com a cobertura superficial. Quando $A > 0$, o equilíbrio efetivo constante é diminuído, sugerindo interações repulsivas entre a monocamada e o seio da solução, enquanto que valores de $A<0$ sugerem interações atrativas. A isoterma de Frumkin pode ser expressa pela equação 3.33 em termos de θ:

$$\frac{d \ln C}{d\theta} = A + \frac{1}{\theta(1-\theta)} \tag{3.33}$$

A equação de estado correspondente à isoterma de adsorção de Frumkin para um tensoativo iônico, é obtida por integração da equação 3.33 com respectivo θ como mostra a equação 3.34:

$$\gamma = \gamma_0 + 2RT\Gamma_{m,F}\left[\ln(1-\theta) - \frac{A}{2}\theta^2\right] + \left[\int_0^\theta \frac{1 + A\theta(1-\theta)}{\theta e^A + K_F C_S (1-\theta)} d\theta\right] \tag{3.34}$$

3.4.2.4 Isoterma de Freundlich

Essa isoterma é originada de uma equação empírica, mas pode ser derivada teoricamente de um modelo que considera que a entalpia de adsorção varia exponencialmente com a cobertura superficial. Ela pode ser encarada como uma soma de uma distribuição das equações de Langmuir e sua forma geral para adsorção de tensoativo é dada na equação 3.35.

$$\Gamma = kc^{\frac{1}{n}} \tag{3.35}$$

Onde k e n são constantes.

3.4.2.5 Isoterma de Volmer

Este modelo descreve uma adsorção não localizada não-ideal e também pode ser usado para tamanho finito de moléculas, com suas interações sendo calculadas a partir da mecânica estatística. Sua forma geral é mostrada abaixo:

$$c = K_v\left(\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma}\right)\exp\left(\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty - \Gamma}\right) \tag{3.36}$$

Onde K_v é a constante.

Esta isoterma não está sendo aplicada diretamente no estudo da dinâmica de adsorção, mas é incluída como forma de complementar a discussão.

3.4 ESPALHAMENTO DE RAIOS-X A BAIXO ÂNGULO

O espalhamento de raios X a baixo ângulo é um processo de espalhamento elástico que ocorre quando o feixe de raios X atravessa a amostra e interage com os elétrons do material. A radiação reemitida pelos elétrons de cada átomo é espalhada isotropicamente e as ondas espalhadas interferem umas com as outras se cancelando totalmente em algumas direções. A curva de espalhamento em função do ângulo tem um máximo em zero, onde todas as ondas estão exatamente em fase, e descreve o espalhamento suavemente à medida que o ângulo aumenta como mostra a Figura 3.10.

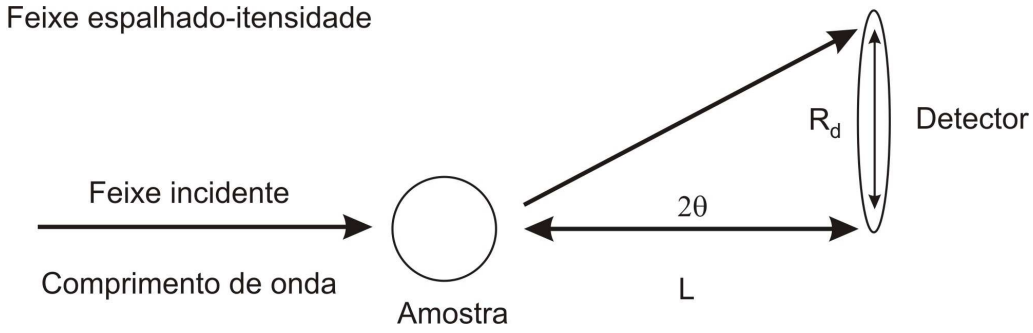


Figura 3.10 - Relações geométricas em um experimento SAXS.

Na configuração do instrumento e no processamento dos dados experimentais, o conceito de vetor de espalhamento ou transferência de momento, denotado por *Q*, é freqüentemente usado no lugar do ângulo de espalhamento, e é definido pela equação 3.37.

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} sen\theta \tag{3.37}$$

Dessa forma, resultados experimentais podem ser, convenientemente, apresentados como pares de dados que relacionam a intensidade da radiação espalhada, *I*(*Q*), contra o vetor de espalhamento, *Q*.

Supondo que os centros espalhados estão no vácuo, a amplitude de espalhamento é proporcional ao número de moles de elétrons por unidade de volume, que é a densidade eletrônica. Se os centros espalhados estão imersos em outro meio, apenas a diferença de densidade eletrônica será relevante no espalhamento de raio. Nesse caso, os centros espalhadores são vistos como heterogeneidades, ou seja, flutuações na densidade eletrônica da amostra.

A técnica de espalhamento de raios X a baixo ângulo fornece informações estruturais sobre heterogeneidades de densidade eletrônica com dimensões características de dez a algumas centenas de Angstrom. Exemplos de tais heterogeneidades são poros de um sólido, nanocristais de uma matriz amorfa, micelas e vesículas em solução.

Para partículas em suspensão em um solvente, o espalhamento surge do contraste de densidade eletrônica entre a partícula e o solvente. Esse contraste pode ser muito fraco para alguns sistemas como, por exemplo, as soluções aquosas de macromoléculas biológicas, sendo essas essencialmente compostas de átomos leves, tais como H, C, N, O e P. A utilização da radiação síncroton para os experimentos de espalhamento de raios X a baixo

ângulo torna possível registrar esses casos de contraste fraco com maior eficiência devido ao alto fluxo do feixe que incide sobre a amostra.

3.4.1 Elementos da teoria de saxs

A amplitude A(q) de uma onda espalhada elasticamente na direção do vetor de espalhamento q por um átomo localizado na posição r pode ser expressa pela equação 3.38.

$$\mathrm{A}(q) = \rho(r)e^{-iqr} \tag{3.38}$$

Sendo ρ(r) a densidade eletrônica média do sistema.

A amplitude total espalhada F(q) na direção do vetor q é a integração das ondas espalhadas por todos os átomos da amostra e é representada pela equação 3.39.

$$F(q) = \int \rho(r)e^{-iqr}\,dr \tag{3.39}$$

A amplitude total espalhada, ou fator de forma, F(q), é a transformada de Fourier da distribuição eletrônica da amostra. Na prática, os experimentos de SAXS fornecem a intensidade da onda que é o módulo ao quadrado de F(q), então:

$$I(q) = \left|F(q)\right|^2 = FF \tag{3.40}$$

$$I(q) = \int \rho(r_1)\rho(r_2)e^{-iq(r_1-r_2)}dr_1 dr_2 \tag{3.41}$$

Introduzindo a função $\Delta\rho^2(r)$ como sendo a seguinte integral de convolução $\Delta\rho^2(r) = \int \rho(r_1)\rho(r_1 - r_2)dr_1$, transforma-se a equação 3.41 em:

$$I(q) = \int \Delta\rho^2(r)e^{-iqr}\,dr \tag{3.42}$$

E calculando a média do fator de fase para um sistema com simetria esférica, tem-se:

$$I(q) = \int 4\pi r^2 \Delta\rho^2(r) \frac{senqr}{qr} dr \tag{3.43}$$

Que pode ser escrito como mostra a equação 3.44.

$$I(q) = \int 4\pi\rho(r) \frac{senqr}{qr} dr \tag{3.44}$$

Sendo $p(r) = r^2\Delta\rho^2(r)$ a função de autocorreção ou a função de distribuição da distância dos pares, PDDF, que expressa a probabilidade de encontrar um par de elétrons separados pela distância, r.

Quando se introduzi a integral de convolução, $\Delta\rho^2(r)$, está embutindo no cálculo uma diferença de densidade eletrônica que expressa exatamente o significado de heterogeneidades comentado anteriormente. O espalhamento vai ser mais intenso quanto maior for o contraste entre as heterogeneidades e o meio.

O tratamento dos dados de SAXS consiste, então, em determinar p(r) a partir da transformada de Fourier da intensidade I(q) medida e, através da integral de convolução de $\Delta\rho^2(r)$, inferir sobre a distribuição de densidade eletrônica do sistema. Programas de computação com rotinas numéricas especiais como a transformação de Fourier indireta (ITP) e a técnica de convolução da raiz quadrada (DECON)[2] são normalmente utilizados para este propósito.

3.4.1.1 Micelas esféricas

Para sistemas monodispersos, tais como micelas em solução, é possível determinar o tamanho dos centros espalhadores diretamente através da intensidade I(q) medida. Para tanto utiliza-se a aproximação de Guinier (Glatter, 1991) para regiões do espectro o mais baixo ângulo $q \approx 0{,}01\,\text{Å}^{-1}$.

$$I(q) = \alpha\, e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} \tag{3.45}$$

A partir da qual é possível determinar o raio de giro, R_g, das partículas, ou seja, a raiz quadrática média das distâncias de todos os elétrons em relação ao seu centro de gravidade. Em primeira aproximação, pode-se supor simetria esférica para as micelas. Nesse caso, a relação entre o raio de giro e o raio da partícula é expresso pela equação 3.46.

$$R_g^2 = \frac{3}{5} r^2 \tag{3.46}$$

A curva de espalhamento de tal micela se constitui de uma série de máximos como esquematizados na Figura 3.11. Ela indica não exatamente uma curva teórica, mas uma tendência geral como mostrado no trabalho de Glatter (Otto Glatter, 1985) sobre sistemas anfifílicos.

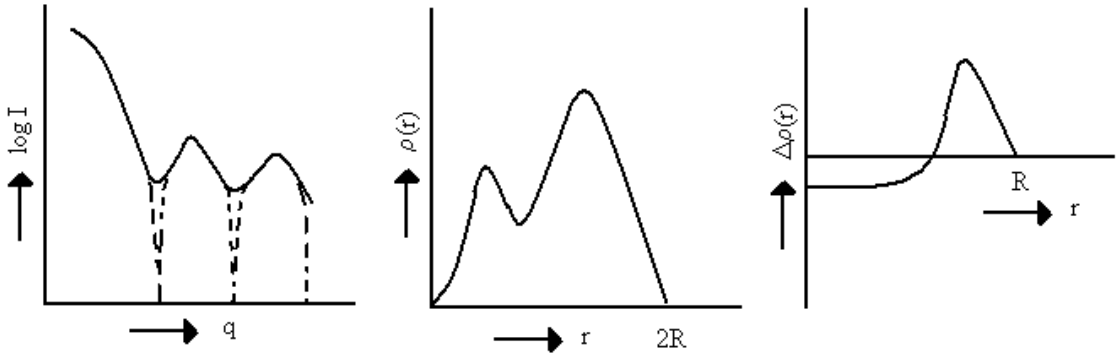


Figura 3.11 - Padrão de espalhamento de micelas esféricas com raio R. I(h) é a transformada de Fourier de p(r) que é a convolução ao quadrado de densidade eletrônica Δρ(r). Uma esfera perfeita apresentaria zeros na curva I(q) como indica a linha tracejada.

Em sistemas reais, a condição esférica nunca é perfeitamente cumprida. Isso se reflete nos pontos de mínimo da curva I(q) que deveriam ser zeros na condição ideal. Nota-se que $\Delta\rho(r) = 0$ para $r > R$, limite da partícula, e $p(r) = 0$ para $r > 2R$, separação entre duas partículas.

3.4.1.2 Vesículas e placas lamelares

A função de espalhamento I(q) e a distribuição p(r) para vesículas e placas lamelares são mostradas na Figura 3.12. Um sistema monodisperso de vesículas apresentaria alta freqüência de oscilações, como indica as linhas tracejadas na curva I(q). A linha envelope das oscilações, mostrada na figura com ponto e traço, indica um sistema ideal de placas lamelares apresentando zeros na curva I(h).

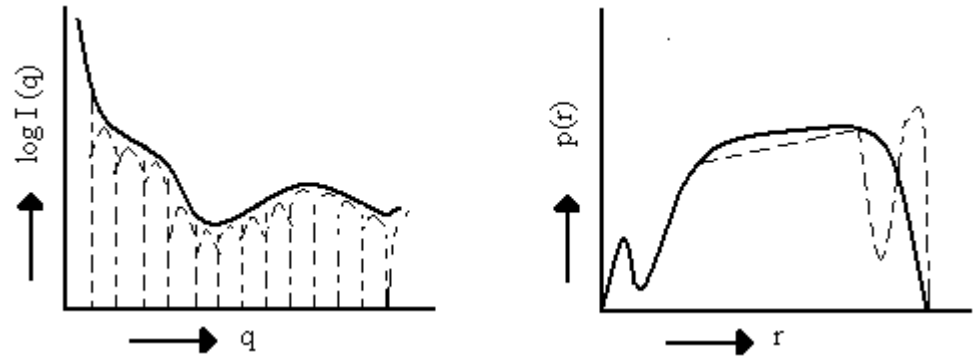


Figura 3.12 - Padrão de espalhamento de vesículas e placas lamelares. I(q) é a transformada de Fourier de p(r) que é a convolução ao quadrado da distribuição de densidade eletrônica $\Delta\rho(r)$.

A partir dos resultados do espalhamento de sistemas não ideais, foi observado que são muito sutis as diferenças entre as curvas de espalhamento devidas a partículas cilíndricas e a placas lamelares ou vesículas. Nesse caso, utilizamos a aproximação de Guinier para o espalhamento devido à espessura t'. Para um sistema de vesículas unilamelares, supomos que a função $\Delta\rho_t(r)$ depende somente da distância x do plano central das lamelas. Dessa forma, utiliza-se a seguinte expressão da distribuição de espessura (equação 3.47),

$$p_t(x) = \Delta\rho_t^2(x) \tag{3.47}$$

que está relacionada à intensidade espalhada devido à distribuição de espessura I(q).

$$I(q)q^2 = cteI_t(q) \tag{3.48}$$

$$= 2\int_0^\infty p_t(x)\cos(qx)dx \tag{3.49}$$

3.4.2 Ajuste das curvas de saxs

No ajuste das curvas de SAXS, é importante considerar os tipos de interações existentes entre as partículas de determinado sistema disperso. Isto é feito através dos conceitos de parâmetros de forma (P(Q)) e estrutura (S(Q)). A influência desses parâmetros pode ser bem compreendida a partir de perfis típicos de espalhamento ilustrados na Figura 3.13, para os casos padrões de forças de repulsão e atração entre esferas homogêneas interativas.

A Figura 3.13 mostra como os parâmetros P(Q) e S(Q) podem ser combinados para fornecer a intensidade global de espalhamento, I(Q). Os autores Cosgrove *et al*, (1999); Cotton, (1991); Eastoe, (1995) apresentam descrições mais completas sobre os fatores de forma e estrutura em seus trabalhos.

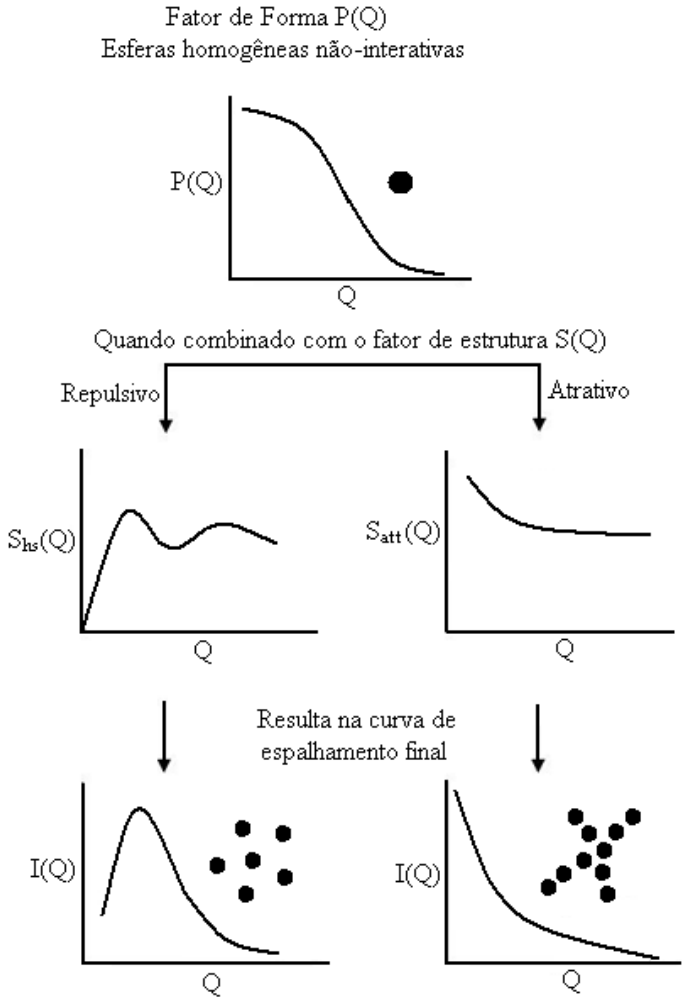


Figura 3.13 - Representação esquemática dos fatores de forma, $P(Q)$, e estrutura, $S(Q)$, para esferas homogêneas com interações repulsivas [$S_{hs}(Q)$] e atrativas [$S_{att}(Q)$], e a intensidade de espalhamento resultante, $I(Q)$.

3.4.3 Técnicas de espalhamento

O fator de contraste é o único elemento que distingue as técnicas de espalhamento de luz, nêutrons e raios X. No espalhamento de luz a interação da radiação com a matéria se dá pela interação do campo elétrico da luz com as cargas presentes nos átomos e moléculas. O campo elétrico oscilante deforma a nuvem eletrônica dos átomos que oscila na mesma freqüência da radiação. Os átomos podem, portanto, ser vistos como dipolos elétricos oscilantes que atuam como fontes de radiação de mesma freqüência da radiação incidente. No caso da luz, o fator de contraste relaciona-se com a constante dielétrica dos meios ou ainda com os seus índices de refração (DHONT, 1996).

Quando a radiação incidente trata-se de raios X a interação com a matéria segue o mesmo princípio que no caso da luz. Porém a energia dos fótons de raios X é maior que a energia de ionização dos átomos de modo que todos os elétrons passam a se comportar como se estivessem livres e todos eles são envolvidos no processo de espalhamento. A capacidade do material de espalhar raios X é dada pela densidade eletrônica definido como o número total de elétrons dos átomos dividido pelo volume ocupado pelos mesmos.

Nêutrons são usados em técnicas de espalhamento devido ao caráter dual onda-partícula: eles difratam como ondas e são detectados em um ponto do espaço como partículas. As equações de espalhamento para nêutrons são desenvolvidas usando a mecânica quântica. Os nêutrons interagem com os núcleos dos átomos e a energia que descreve a interação é chamada de pseudopotencial de Fermi (Higgins, 1994) que, por ser importante em distâncias muito pequenas (10−14 m), é tratada como uma função δ:

$$V(r) = -\frac{2\pi\hbar}{m} l\delta(r) \tag{3.50}$$

onde h é a constante de Planck, m a massa do nêutron e l o comprimento de espalhamento, no qual seu valor pode ser positivo ou negativo. Para espalhamento de nêutrons a amplitude de espalhamento é dada pela densidade de espalhamento calculada pela soma dos comprimentos de espalhamento de cada núcleo da molécula dividido pelo volume total. O valor de l é específico para cara isótopo de cada átomo.

3.5 CORROSÃO

A corrosão é definida como a deterioração espontânea de um material, metálico ou não-metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada ou não aos esforços mecânicos. Essa deterioração representa alterações químicas ou modificações estruturais sofridas pelo material (SLUNDER E BOYD, 1971). Uma representação genérica do processo de corrosão, por meio de considerações energéticas, pode ser apresentada pela expressão clássica 3.51 (GENTIL, 1996).

$$\text{COMPOSTO + ENERGIA} \underset{\text{CORROSÃO}}{\overset{\text{METALURGIA}}{\rightleftharpoons}} \text{METAL} \qquad (3.51)$$

Pode-se admitir que a corrosão seja o inverso do processo metalúrgico, cujo objetivo é a extração do metal a partir de seus minérios, ao passo que a corrosão leva à oxidação do metal. Como resultado, o metal refinado encontra-se em seu nível energético superior ao do composto que lhe deu origem. Esta é a razão termodinâmica da espontaneidade dos processos de corrosão que transformam os metais, novamente, em seus compostos, cedendo energia ao meio ambiente.

A corrosão de metais manifesta-se em diferentes meios, porém o meio em que ela ocorre com maior freqüência é o aquoso. Nesse meio o mecanismo da corrosão é essencialmente eletroquímico. Assim, técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataque corrosivo. São os casos, por exemplo, da medida da taxa de corrosão por meio da técnica de polarização linear de um metal que sofre corrosão generalizada, ou da determinação da suscetibilidade de um metal à corrosão por pite através da determinação do potencial de pite por meio de curvas de polarização anódica (WOLYNEC, 2003).

3.5.1 Fatores que afetam a velocidade de corrosão

3.5.1.1 Temperatura

A temperatura modifica o processo corrosivo, influenciando os parâmetros relacionados à velocidade de reação eletroquímica, tal como f = F/RT que tem relação direta com as reações eletródicas e seu potencial (KHAMIS, 1990). De um modo geral, o aumento da temperatura acelera a corrosão, pois reduz a polarização e a sobretensão, aumentando a condutividade do eletrólito e a difusão de íons. Em alguns casos, o aumento da temperatura pode diminuir a solubilidade de oxigênio na água, retardando a velocidade de corrosão (GENTIL, 1996).

3.5.1.2 pH

A velocidade de corrosão do aço carbono é influenciada pela evolução de gás hidrogênio, H_2, na superfície metálica. Em pH < 4, essa evolução de H_2 aumenta, gerando uma sobretensão na superfície metálica devido à descarga do eletrodo, possibilitada pelo o aumento de H^+ no meio. Com a diminuição da concentração de íons H^+, normalmente em pH entre 4 e 10, a velocidade de corrosão torna-se independente do pH, sendo influenciada pela presença de oxigênio dissolvido (SILVERMAN *et al*., 1995).

3.5.1.3 Eletrólitos

A presença de eletrólitos modifica o processo de corrosão, podendo retardar ou acelerar sua velocidade. Isso dependerá da concentração e da natureza do eletrólito, além da presença de impurezas e aditivos no meio reacional (BROOKES E GRAHAN, 1989).

3.5.2 Reações eletroquímicas

Uma reação é considerada eletroquímica se ela estiver associada a uma passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior do que à distância interatômica. Esta passagem de corrente envolve o movimento de partículas carregadas: íons, elétrons ou ambos. Dessa forma, na maioria das reações que se manifestam em presença de uma superfície metálica, ocorre esta passagem de corrente através do metal e a reação eletroquímica em sua natureza.

As reações eletroquímicas apresentam, em sua maioria, o movimento de íons através de um eletrólito, enquanto em reações de oxidação não se tem eletrólito líquido e o movimento de íons ocorre através da película de óxido metálico que se forma na superfície do metal. Esse óxido funciona como um eletrólito sólido e garante a natureza eletroquímica da reação (WOLYNEC, 2003).

3.5.3 A energia livre eletroquímica e de ativação

Para uma reação eletroquímica, a sua espontaneidade ou equilíbrio não são determinados simplesmente pelo ΔG, pois se uma dada espécie química, possuindo uma energia livre de Gibbs, é carregada eletricamente, então ela possuirá também uma energia elétrica $q\Phi$, onde q é a carga elétrica e Φ é a diferença de potencial elétrico no ponto em que esta carga se encontra. Assim, a energia total de uma espécie química carregada eletricamente será:

$$\Delta G_{el} = \Delta G + q\Phi \tag{3.52}$$

A quantidade ΔG_{el} é chamada *energia livre de Gibbs eletroquímica* e para uma substância não carregada eletricamente ela será igual à sua energia livre de Gibbs.

Se, do ponto de vista termodinâmico, para a ocorrência espontânea de uma reação química é suficiente que a variação de energia de Gibbs seja negativa, do ponto de vista

cinético, esta condição é insuficiente. De fato, para que uma reação ocorra, é necessário que as espécies reagentes tenham suficiente energia para superar uma ou mais barreiras energéticas. No caso de haver várias barreiras, a reação ocorre em etapas, com formação de produtos intermediários metaestáveis. A etapa controladora da velocidade de reação será aquela com maior barreira energética. A energia que as espécies reagentes necessitam para que a reação se processe é chamada de *energia de ativação* e é designada por ΔG*.

O número de átomos ou moléculas reagentes que possuem energia superior à energia de ativação ΔG*, é encontrado como mostra a equação 3.53.

$$n = N_{\exp}\left(-\frac{E}{kT}\right) \tag{3.53}$$

A partir do *n* é possível determinar a velocidade de uma reação em função da temperatura T, sendo a velocidade *v* proporcional ao *n* quando este possui energia superior à energia de ativação ΔG*.

$$v = B_{\exp}\left(-\frac{\Delta G^{*}}{RT}\right) \tag{3.54}$$

Esta equação é conhecida como *equação de Arrhenius*, onde B é uma constante e R é a constante universal dos gases (R = 8,31 J/mol.K).

A equação de Arrhenius é aplicável a equações eletroquímicas. Contudo, como em uma reação eletroquímica ocorre consumo ou formação de carga elétrica, a sua velocidade de reação é normalmente expressa em termos de *densidade de corrente elétrica i*. De fato, para uma equação do tipo 3.54, a velocidade da reação pode ser expressa como:

$$v = \frac{dq}{Adt} = \frac{I}{A} = i \tag{3.55}$$

onde *dq* é a quantidade de carga elétrica consumida no tempo dt e A é a área da superfície em que a reação ocorre. Pela lei de Faraday a carga q está relacionada à carga do elétron pela relação:

$$q = zF \tag{3.56}$$

onde $F = N_A e$ e é chamada de *constante de Faraday* (F = 96,494 kC/mol).

Dessa forma, a equação da Arrhenius aplicada a uma equação eletroquímica é expressa como:

$$i = zFk_{\exp}\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \tag{3.57}$$

onde k é uma constante.

3.5.4 Eletrodo

Quando um metal é mergulhado numa solução aquosa, imediatamente se inicia a reação com formação de íons dentro da solução e com a permanência dos elétrons dentro do metal. Estes elétrons carregam eletricamente o metal e criam um campo elétrico dentro da solução, fazendo com que os íons, carregados positivamente, fiquem retidos na vizinhança da interface metal-solução. Após um tempo relativamente curto (fração de segundos), se estabelece uma situação de equilíbrio ou estado estacionário, caracterizado pela formação da chamada *dupla camada*. A estrutura de uma dupla camada elétrica (West, 1970) é indicada na Figura 3.14.

Nota-se nesta configuração a presença da *dupla camada de Helmholtz*, a qual se assemelha a um condensador elétrico, e de uma camada difusa, conhecida como *camada de Gouy-Chapman*, na qual os íons se espalham por uma distância de aproximadamente um mícron (1 μm). O plano P, 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 tais como: o grau de agitação da solução, de outros íons além de Me^{z+} e outros.

Um metal que forma uma dupla camada elétrica é chamada de *eletrodo*.

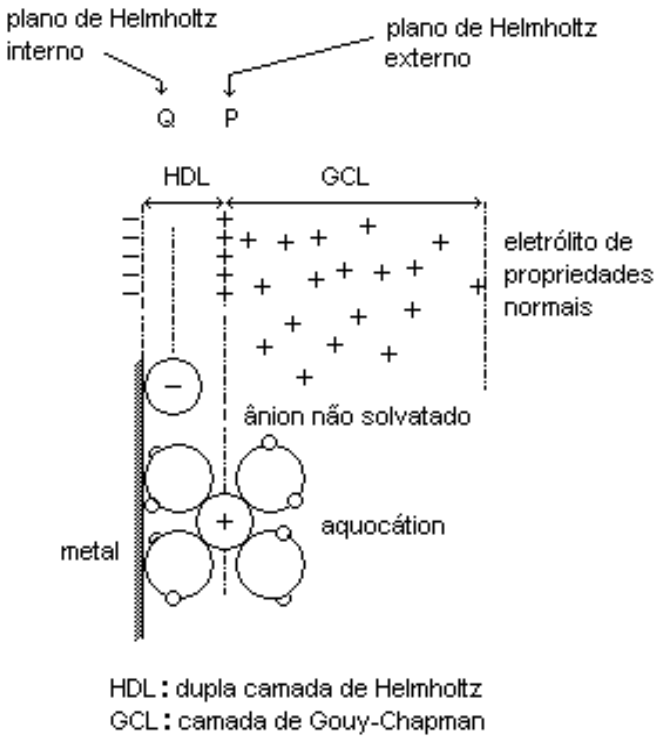


Figura 3.14 -Estrutura da dupla camada elétrica (WEST, 1970).

3.5.5 Potencial de eletrodo

O exame de uma dupla camada elétrica mostra que na interface metal-solução há uma distribuição de cargas elétricas, tal que uma diferença de potencial se estabelece entre o metal e a solução. A magnitude dessa diferença de potencial é dependente do sistema em consideração.

Seja $\Phi_M{}^o$ o potencial do metal e $\Phi_M{}^+$ o potencial num ponto remoto dentro da solução. Essa diferença de potencial através da dupla camada elétrica será:

$$ {}^{o}\Delta^{+}\Phi_{M} = \Phi_{M^{o}} - \Phi_{M^{+}} \tag{3.58} $$

ou

$$ {}^{+}\Delta^{o}\Phi_{M} = \Phi_{M^{+}} - \Phi_{M^{o}} \tag{3.59} $$

Donde

$$ {}^{o}\Delta^{+}\Phi_{M} = -{}^{+}\Delta^{o}\Phi_{M} \tag{3.60} $$

A medida do valor absoluto dessa diferença de potencial é inviável, pois qualquer que seja o sistema de medida adotado, o mesmo implicará na imersão de um terminal metálico dentro da solução que dará origem a um outro eletrodo. Assim, o que se faz é medir uma diferença de potencial relativa com relação a um *eletrodo de referência*.

3.5.6 Potencial de equilíbrio

Se a dupla camada elétrica formada sobre um eletrodo for dependente de uma reação eletroquímica e se o eletrodo não estiver ligado eletricamente a nenhum outro eletrodo ou fonte elétrica, então, essa reação atingirá numa fração de segundo o *equilíbrio*, isto é, a velocidade dessa reação nos dois sentidos será idêntica. Assim, a reação eletroquímica genérica nas condições de equilíbrio será indicada como:

$$Ox + ze \rightleftarrows Red \tag{3.61}$$

onde Ox e Red representam, de forma genérica, os componentes da reação 3.60 que se encontram no estado oxidado e reduzido, respectivamente.

Um eletrodo nessas condições estará em equilíbrio e o seu potencial de eletrodo é designado como *potencial de equilíbrio* ou *potencial reversível*, sendo indicado como E_e. Na prática são poucos os eletrodos capazes de estar em equilíbrio. Contudo, o conceito de potencial de equilíbrio é estendido a qualquer reação eletroquímica como sendo o potencial de eletrodo que assumiria se apenas essa reação fosse responsável pela formação da dupla camada elétrica.

3.5.7 Polarização e sobretensão

Quando por um processo qualquer (por exemplo, por imposição de um potencial externo), este potencial for alterado, diz-se então que o eletrodo sofreu *polarização*. A extensão da polarização, medida com relação ao potencial de equilíbrio, é chamada de

sobretensão ou *sobrepotencial* e é normalmente designada por η. Assim, se o potencial resultante da polarização for *E*, então:

$$\eta = E - E_e \tag{3.62}$$

Se η for positivo, tem-se uma *polarização anódica* e, se η for negativo, uma *polarização catódica*, sendo as correspondentes sobretensões designadas por *sobretensão anódica* (η_a) e *sobretensão catódica* (η_c), respectivamente.

3.5 ÂNGULO DE CONTATO E ENERGIA DE SUPERFÍCIE.

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada através da medida do chamado ângulo de contato θ. Este é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado, conforme esquematizado na Figura 3.15.

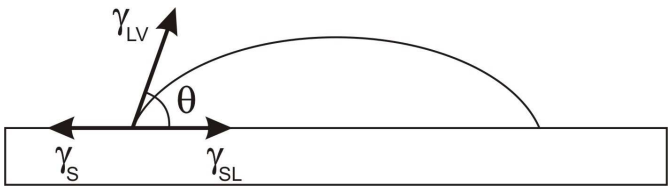


Figura 3.15 - Definição do ângulo de contato θ entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal. Nesta figura, γ_S e γ_{LV} são a energia de superfície do sólido e a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, respectivamente; γ_{SL} é a energia da interface sólido – líquido.

O conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente, procurando ocupar uma posição de menor energia potencial. Por outro lado, as partículas na superfície do material experimentam apenas forças dirigidas para dentro do líquido (Figura 3.16). Devido a isto, as superfícies são sempre regiões de maior energia. E é justamente a diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material que se denomina energia de superfície ou tensão interfacial.

De acordo com o *principio da menor energia*, a natureza tende sempre a um estado de mínima energia. É por esta razão que uma gota de água tende à forma esférica, pois esta é a

forma geométrica de mesmo volume com a menor área superficial. Da mesma forma, a adesão de um material sobre outro será tanto melhor quando maiores forem às energias de superfícies envolvidas.

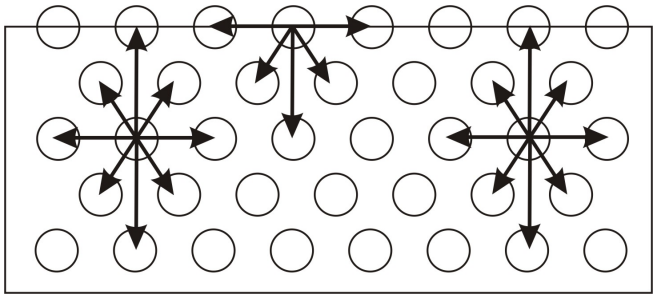


Figura 3.16 - Forças atuando em átomos ou moléculas no interior e na superfície de um material.

Rigorosamente falando, γ_S, como apresentado na Figura 3.15, é a energia de superfície do sólido apenas quando este se encontra no vácuo. A diferença é denominada pressão de espalhamento π_e ($\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV}$, onde γ_{SV} seria a energia de superfície do sólido em equilíbrio com um vapor). Todavia, assume-se que a adsorção de vapor em sólidos de baixa energia de superfície, como é o caso dos polímeros, é desprezível. Com isto, $\gamma_{SV} = \gamma_S$, representa a energia de superfície do sólido em uma atmosfera qualquer.

Considerando que a gota da Figura 3.15 esteja em equilíbrio, tem-se:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \tag{3.63}$$

ou,

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \tag{3.64}$$

que é conhecida como equação de Young.

O trabalho de adesão, W_a, entre o sólido e o líquido pode ser expressa pela equação de Dupré (RABOCKAI, 1979 e MA, 2000):

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL} \tag{3.65}$$

Assim, combinando-se 3.63 e 3.64 obtém-se a equação de Young-Dupré:

$$W_a = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \tag{3.66}$$

Esta última equação é mais útil que a equação de Dupré, pois relaciona duas grandezas determináveis com relativa facilidade e precisão, θ e a tensão superficial do líquido γ_{LV}.
Quando θ = 0, cos θ = 1 e então:

$$W_a = 2\gamma_{LV} \tag{3.67}$$

A quantidade $2\gamma_{LV}$, é denominada trabalho de coesão do líquido (Sell, 1996). Portanto, ângulo de contato igual a zero se observa quando o trabalho de adesão líquido-sólido iguala, ou supera, o trabalho de coesão do líquido. Assim, o líquido se espalha pela superfície sólida quando as forças de atração líquida–sólida igualam ou superam as forças de atração líquido-líquido. Por outro lado, quando θ = 180°, tem-se cos θ = -1 e o trabalho de adesão líquido-sólido é zero. Este é o caso limite quando não há adesão entre as duas fases.

Em 1964, Fowkes propôs que a energia de superfície pode ser descrita como a soma de contribuições de interações dispersivas (γ^d) e não-dispersivas, também chamadas de polares, γ^p:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \tag{3.68}$$

Ele (Fowkes, 1964) ainda afirmou que apenas interações dispersivas são importantes através da interface e contribuem para o trabalho de adesão, como expresso pela média geométrica da energia de superfície dispersiva:

$$W_a = 2\left(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.69}$$

Com isto, a equação de Young-Dupré pode ser escrita:

$$\gamma_{LV}\left(1+\cos\theta\right) = 2\left(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.70}$$

Estritamente falando, a equação acima fornece um método para estimar o valor de γ_s^d e não da energia total γ_s, a partir de uma única medida do ângulo de contato, onde apenas forças dispersivas atuem no líquido, como é o caso de hidrocarbonetos líquidos, por exemplo.

Owens (Owens, 1969) e Wendt e Kaelble (1970) estenderam a equação de Fowkes para uma forma mais geral:

$$W_a = 2\left(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d\right)^{\frac{1}{2}} + 2\left(\gamma_S^p \gamma_{LV}^p\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.71}$$

que combinada com 5.8 fornece:

$$\gamma_{LV}\left(1+\cos\theta\right) = 2\left(\gamma_S^d \gamma_{LV}^d\right)^{\frac{1}{2}} + 2\left(\gamma_S^p \gamma_{LV}^p\right)^{\frac{1}{2}} \tag{3.72}$$

onde os sobrescritos d se refere às componentes de dispersão (não-polar) e p às componentes polares (não-dispersivas), incluindo todas as interações entre o sólido e o líquido, tais como dipolo-dipolo, dipolo induzido-dipolo, pontes de hidrogênio, etc. A equação 3.72 é conhecida como aproximação da média geométrica e fornece uma maneira de estimar a energia de superfície de um sólido. Usando dois líquidos com γ_{LV}^d e γ_{LV}^p conhecidos, com a medida do ângulo de contato pode-se facilmente determinar γ_S^d e γ_S^p resolvendo a equação 3.72.

Baseado na média harmônica e adição de forças, Wu propôs a seguinte equação (WU, 1971):

$$\gamma_{LV}\left(1+\cos\theta\right) = \frac{4\gamma_S^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_S^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_S^p + \gamma_{LV}^p} \tag{3.73}$$

Wu afirmou que este método, conhecido como harmônico, pode ser aplicado com exatidão entre polímeros e entre um polímero e um líquido qualquer.

3.5.1 Molhabilidade

A maioria dos líquidos, se colocados em uma superfície sólida, não molhará efetivamente a superfície, resultando em uma gota com ângulo de contato definido entre as fases líquida e sólida, como já mostrado na Figura 3.14.

A mudança na energia livre de superfície, ΔG^S, acompanhado com pequeno deslocamento do líquido numa área superficial, ΔA, pode ser relacionada matematicamente como mostra a equação 3.74.

$$\Delta G^S = \Delta A(\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \Delta A(\gamma_{LV} \cos(\theta - \Delta\theta)) \tag{3.74}$$

Em equilíbrio

$$\lim_{\Delta A \to 0} \frac{\Delta G^S}{\Delta A = 0} \tag{3.75}$$

e

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos\theta = 0 \tag{3.76}$$

ou

$$\gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \tag{3.77}$$

Alternativamente, em combinação com a definição do trabalho de adesão tem-se:

$$W_{SLV} = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \tag{3.78}$$

A equação 3.76 é chamada equação de Young. A equação 3.78 é equivalente e foi colocada nesta forma por Dupré em 1869, junto com a definição do trabalho de adesão.

É importante salientar que as fases estão mutuamente em equilíbrio. Em particular, a designação γ_{SV^o} é uma reminiscência que a superfície sólida deve estar em equilíbrio com a pressão de vapor saturada *P*° e, portanto, ser coberta com um filme adsorvido da pressão do filme, π°. Assim:

$$\gamma_{LV} \cos\theta = \gamma_S - \gamma_{SL} - \pi^o \tag{3.79}$$

Esta distinção entre γ_S e γ_{SV^o} foi feita primeiramente por Bangham e Razouk (1937), e também por Harkins e Livingstone (1942). Outra contribuição introduzida por Bartell (1934) foi a de tensão de adesão, *A*, que pode ser definida como:

$$A_{SLV^o} = \gamma_{SV^o} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos\theta \tag{3.80}$$

O subscrito *SLV* mostra que o trabalho de adesão e a tensão de adesão envolvem γ_{SV^o} no lugar de γ_S.

3.5.2 Métodos de determinação da molhabilidade

Zisman (1974) mede os ângulos de contato diretamente a partir de uma gota séssil por comparação microscópica com o auxílio de uma escala goniométrica. Leja e Poling (1960) fotografaram uma bolha séssil ou bolhas agarradas com um leve ângulo tal como uma porção de bolhas refletidas pela superfície. O ângulo de encontro direto e as imagens refletidas será duas vezes o ângulo de contato. Ottewill (1957) fez uso do método da bolha cativa que é a formação de uma bolha com o auxílio de uma seringa micrométrica feita para o contato da superfície sólida. O ângulo de contato será medido por fotografias da bolha de perfil, ou diretamente, por meio de um telemicroscópio goniométrico (ADAMSON E GAST, 1997).

Newmann (1974) desenvolveu a técnica de deslizar, método capaz de gerar ângulos de contato com precisão de 0,1°. Nesse método, o menisco imerso na placa para uma dada altura h e ângulo θ finito é determinado pela equação 3.81:

$$sen\theta = 1 - \frac{\rho g h^2}{2\gamma} = \frac{1}{\left(\frac{h}{a}\right)^2} \tag{3.81}$$

onde *a* é a constante de capilaridade.

O método Langmuir-Schaeffer é bastante útil. Este método consiste na conclusão de que o ângulo do raio da luz incidente e o raio refletido da borda do menisco na placa vertical, ou exatamente um tubo capilar, retorna ao longo da linha do raio incidente.

O método clássico de obter resultados precisos é o da placa inclinada. Nele, uma placa de muitos centímetros de sólido imerso num líquido é inclinada até o ângulo estar na superfície líquida para permanecer perfeitamente plano na superfície do sólido. O método teve uso limitado devido a necessidade de usar um grande volume de líquido.

O ângulo de contato pode também ser obtido, indiretamente, a partir das medidas de uma gota séssil, caso seja possível adotar um formato esférico.

$$\tan = \frac{\theta}{2} = \frac{h}{r} \tag{3.82}$$

O sólido para qual uma medida de ângulo de contato é desejado pode estar disponível apenas na forma fina dividida e pode não ser possível compacta-lo e obter uma superfície bastante lisa para um dos métodos anteriores a ser usado. Um procedimento alternativo, previsto por Bartell e colaboradores (1936), é comprimir o material a um plug poroso e fazer medidas de pressão do capilar para o líquido em questão.

Se o plug poroso é considerado equivalente a média de um conjunto de capilares de raio r, a equação de Laplace representa o fenômeno:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{LV} \cos\theta}{r} \tag{3.83}$$

onde ΔP é a pressão requerida pela força da entrada de um líquido.

A molhabilidade depende essencialmente da estrutura química da superfície e da sua rugosidade. Desta forma, o ângulo de contato pode ser útil como medida de limpeza de superfícies ou para identificar se um tratamento químico foi executado com sucesso.
O valor do ângulo de contato de uma gota de líquido depende da energia de superfície da amostra e da tensão superficial do líquido. Se a gota se esparramar por toda superfície do material seu ângulo de contato será de aproximadamente zero, mas se o espalhamento for parcial o ângulo de contato variará de 0 a 180 graus. O líquido selecionado determina o grau de molhabilidade e de interação com a superfície do substrato. Este líquido deve reunir as seguintes propriedades: baixa volatilidade, baixa viscosidade, ser estável e não atacar ou reagir com a superfície do substrato, diz-se que um líquido molha um substrato quando o ângulo de contato formado entre o líquido e o sólido é menor que 90° (OWENS E WENDT, 1969 e KAELBLE, 1970).

O método direto mais utilizado para medidas de ângulo de contato consta da medida do perfil da gota de líquido ou de uma bolha depositada sobre uma superfície sólida. Estes se referem ao método da gota séssil. No método da gota séssil, uma gota de um líquido devidamente purificado é depositada sobre a superfície de um sólido por meio de uma micro seringa. A gota é observada com uma lente de baixo aumento, e o ângulo de contato é medido através de um goniômetro. Este tipo de medida é chamado de estático. O método dinâmico

difere deste último por utilizar o tempo como parâmetro de espalhamento da gota sobre a superfície do sólido.

4 Metodologia experimental

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES, SOLVENTES E EQUIPAMENTOS

Para a realização dos experimentos deste trabalho foram utilizados reagentes, solventes e equipamentos relatados a seguir.

Materiais e equipamentos utilizados:

Refratômetro (modelo 10500/10501-Leica autoAbbé-Tecnal); Agitador magnético (modelo TE-085-Tecnal); Equipamento para ponto de fusão (modelo MQAPF-301-Microquímica); Balança analítica digital (modelo 240A-Precisa); Banho termostatizado (modelo MQBTCA-100-Microquímica); Destilador (modelo TE-078 - Tecnal); Infravermelho (modelo 16FPC-Espectrômetro Perkin Elmer e FTS 3000 MX, Séries EXCALIBUR); Ressonância Magnética Nuclear (modelo AC-200-Espectrômetro Mercury Varian); Bomba a vácuo (modelo TE-058 - Tecnal), Tensiômetro (modelo QC6000 da SensaDyne), Potenciostato (modelo MQPG-01 da Microquímica) e Espalhamento de raios X abaixo ângulo – SAXS – (LNLS).

Reagentes utilizados:

Anidrido acético, aprox. 97% (Vetec); Peróxido de hidrogênio, aprox. 30% (Grupo Química); Óleo de mamona comercial; Óleo de soja primor; Éter etílico, 98% (Synth); Clorofórmio, 99% (Quimex); Ciclohexano, 99,5% (Synth); Ácido ricinoléico; Ácido linoleico-linolênico; Hidróxido de sódio, 97% (Vetec); Éter etílico, 98% (Synth); Cloreto de sódio, 99% (Vetec); Ácido clorídrico, P.A. 37% (Vetec).

4.2 OBTENÇÃO DOS TENSOATIVOS

A obtenção dos novos tensoativos foi feita utilizando uma rota de síntese previamente estudada (ARAÚJO, 1994). Os óleos de mamona e de soja foram as matérias-primas

escolhidas para a obtenção dos ácidos graxos ricinoleico e linoleico-linolênico, respectivamente. Posteriormente, estas moléculas foram modificadas quimicamente com a adição do grupo epóxi nas insaturações presentes na cadeia hidrocarbônica a fim de se obter os compostos epoxidados.

4.2.1 Reações

As reações para obtenção dos tensoativos inibidores de corrosão são hidrólise básica, epoxidação e saponificação, sendo esta última etapa necessária para conferir aos tensoativos, a devida solubilidade em meio aquoso.

4.2.1.1 Hidrólise básica

Pesou-se 30g de óleo vegetal em um vidro de relógio o qual foi transferido para um balão de reação de 250 mL e, à ele foi adicionado 6g de hidróxido de potássio, dissolvidos em 60 mL de álcool etílico PA. Após o preparo desta mistura, o balão foi acoplado à um condensador de refluxo e, com o auxílio de uma manta, a mistura foi aquecida até a ebulição e a reação prolongou-se por 2 horas. Após o término da reação, o produto da hidrólise foi levado para um funil de separação e lavado com água destilada, na temperatura ambiente, gotejando uma solução de ácido sulfúrico à 30% para neutralizar o meio. Após adicionar, aproximadamente, um litro de água destilada, verificou-se o pH e quando este atingiu valores entre 4,5 e 5, o processo de lavagem foi finalizado, pois nestas condições, alcançou-se o pH dos ácidos graxos que compõem os óleos de mamona e o de soja. Para melhorar o coeficiente de partição entre o óleo e a água e auxiliar o processo de separação adicionou-se éter etílico. Após a separação da fase orgânica, foi adicionado cristais de sulfato de sódio anidro para retirar o excesso de água.

Após a evaporação do éter etílico da mistura, adicionou-se acetona e o produto foi resfriado a fim de separar os ácidos graxos por diferença de ponto de fusão. Após 48 horas em baixas temperaturas, como os ácidos graxos ricinoléico e linoleico-linolênico permanecem líquidos e os demais se solidificam, foi possível separá-los por filtração. A separação das substâncias foi

efetuada dentro do próprio refrigerador e, dessa maneira, obteve-se o ácido graxo ricinoléico e a mistura linoleico-linolênico.

4.2.1.2 Epoxidação

Para se obter o ácido ricinoleico epoxidado a reação foi processada em duas etapas. Na primeira, a fim de se obter o ácido peracético, 12,48 mL de anidrido acético foi colocado em um balão de reação de 100 mL e à ele foi adicionado, lentamente, 11,64 mL de peróxido de hidrogênio, utilizando um banho de gelo para controlar a temperatura. Após essa adição, a mistura reacional permaneceu em agitação durante 24 horas. Na segunda etapa, pesou-se 19,98 g do ácido ricinoléico em um balão de reação de 100 mL e adicionou-se lentamente o ácido peracético preparado (24,12 mL). Após esse procedimento, a reação foi processada durante 3 horas. Para a obtenção do epóxi proveniente da mistura dos ácidos linoleico e linolênico, a reação processada foi a mesma, com a diferença que na segunda etapa, a reação de epoxidação da mistura de ácidos graxos com o ácido peracético teve a duração de 24 a 30 horas.

A Figura 4.1 mostra a reação para a obtenção do ácido peracético.

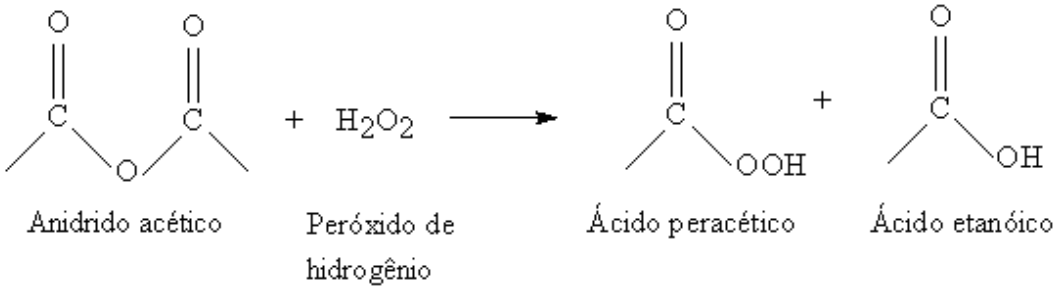


Figura 4.1 - Mecanismo da reação para obtenção do ácido peracético.

Após a obtenção do ácido peracético, como discutido anteriormente, este irá reagir com o ácido graxo, ricinoleico ou linoleico-linolênico, como mostra-se na Figura 4.2.

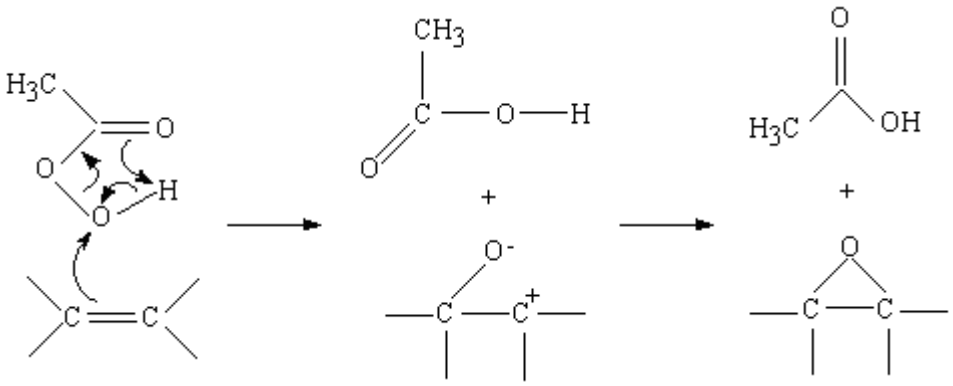


Figura 4.2 - Mecanismo de reação para obtenção do ácido peracético.

4.2.1.3 Purificação dos compostos epoxidados

Após a epoxidação dos ácidos graxos foram obtidos os compostos 12-hidróxi-9,10-epóxi-octadecanóico, cis-12-hidróxi-9,10-epóxi-octadecanóico 9,10- (*EAR*-cis) e trans-12-hidróxi-9,10-epóxi-octadecanóico (*EAR*-trans). O ácido 12-hidróxi-9,10-epóxi-octadecanóico (*EAR*) obtido, na forma viscosa, foi solubilizado a quente em éter etílico. Após resfriamento a 0°C, observou-se a formação de uma fase líquida (solúvel em éter) e uma fase sólida depositada. O precipitado formado foi separado por filtração, lavado várias vezes com uma mistura de clorofórmio/ciclohexano (1:1) e seco em dessecador a vácuo. A fase éter foi evaporada e o composto líquido devidamente pesado. A caracterização confirma a presença dos ácidos cis-12-hidróxi-9,10-epóxi-octadecanóico 9,10- (*EAR*-cis) e trans-12-hidróxi-9,10-epóxi-octadecanóico (*EAR*-trans), respectivamente.

De outra forma, a mistura de ácidos epoxidados obtida a partir do hidrolisado de soja foi solubilizada em éter a frio e deixada evaporar. Após algum tempo, observou-se a formação e deposição de um sólido branco. A separação e subseqüente análise espectroscópica das fases confirmaram a presença dos ácidos cis-9,10:12,13-diepóxi-octadecanóico (*EAL*).

Neste trabalho, as substâncias utilizadas para a execução dos experimentos posteriormente foram o cis-12-hidróxi-9,10-epóxi-octadecanóico (*EAR*), cis-9,10:12,13-diepóxi-octadecanóico (*EAL*) e 12-hidróxi-octadecenóico (*AR*), que foram saponificados, como será a seguir.

4.2.1.4 Saponificação do ácido ricinoléico e dos compostos epoxidados

A atuação dos tensoativos como inibidores de corrosão requer a sua solubilização no meio aquoso. Dessa forma, é necessário que o grupo carboxílico dos inibidores sejam saponificados para ganhar solubilidade no meio aquoso e obter mobilidade iônica para se adsorver às interfaces dos sistemas estudados.

Após a obtenção dos ácidos graxos epoxidados, realizou-se a saponificação, que consistiu em fazer reagir os epóxidos formados (*EAR* e *EAL*) com hidróxido de sódio, utilizando uma estequiometria de 1:1, agitando mecanicamente até aumentar a consistência do meio. Após esse procedimento, os sabões obtidos foram colocados para secar em um ambiente limpo e arejado.

4.2.2 Principais técnicas de análise das substâncias obtidas

4.2.2.1 Ponto de fusão

Os tensoativos sintetizados tiveram seus pontos de fusão determinados utilizando o equipamento para ponto de fusão da Microquímica – modelo MQ APF – 301.

4.2.2.2 Índice de refração

O índice de refração dos ácidos graxos e de seus respectivos epóxidos foi determinado usando o refratômetro Abbé, modelo 10500/10501 da Leica.

4.2.2.3 Cromatografia em camada delgada (CCD)

Para acompanhar o andamento das reações, utilizou-se a cromatografia em camada delgada, utilizando sílica-gel como fase estacionária e a mistura hexano-acetato de etila como fase móvel. A revelação foi feita em vapores de iodo.

4.2.2.4 Espectrometrias

A caracterização das substâncias obtidas foi feita empregando as técnicas de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear. Para realização das análises de infravermelho de amostras líquidas, as substâncias são colocadas entre pastilhas de KBr, enquanto que para sólidos, as amostras são homogeneizadas com KBr e obtidas as pastilhas. O equipamento de infravermelho é da BIO RAD série EXCALIBUR, modelo FTS 3000MX. Os espectros de ressonância magnética nuclear de prótons (RMN^1H) foram obtidos usando soluções de clorofórmio deuterado ($CDCl_3$), e dimetilsulfóxido (DMSO), e água deuterada (D_2O). O espectrofotômetro é da VARIAN modelo AC-200, Os espectros correspondente a cada amostra se encontram no Anexo A.

4.2.2.5 Índices oleoquímicos

Os índices oleoquímicos estão relacionados à massa molar e à presença de grupos funcionais específicos na estrutura dos ácidos graxos. Estes índices são utilizados para caracterizar o processamento de óleos prevendo propriedades físicas e, possivelmente, identificando ou confirmando a presença de substâncias, após as reações. Os principais índices determinados estão descritos a seguir (ARAÚJO, 1994).

4.2.2.5.1 Índice de saponificação (I.S.)

Para a realização de uma saponificação bem sucedida é importante determinar o índice de saponificação (I.S.), que é a medida da quantidade de álcali, expresso em mg de KOH, necessária para neutralizar um grama de ácido graxo.

Técnica (MOURA, 2002)

Em um erlenmeyer, pesou-se 2 g da amostra e adicionou-se, com auxílio de uma bureta, 20 mL de uma solução alcoólica de hidróxido de potássio 4%. O erlenmeyer foi adaptado a um condensador de refluxo e a mistura foi aquecida à ebulição branda durante 1 h. Após o refluxo, a solução foi resfriada e titulada com HCl-0,5 N, utilizando fenolftaleína como indicador. Realizou-se, em seguida, uma prova em branco colocando todos os reativos, exceto a amostra.

Cálculo do I.S.

$$\text{I.S.} = \frac{V_{HCl} \cdot N_{HCl} \cdot E_{KOH}}{P} \qquad (4.1)$$

onde P é a massa da amostra em gramas, V_{HCl} é a diferença em mL de HCl gasto nas titulações com a amostra e com o branco e E_{KOH} é o equivalente do KOH.

4.2.2.5.2 Índice de iodo (I.I.)

Para melhor conduzir as reações de adição à duplas ligações, como é o caso da epoxidação, é importante medir o grau de insaturação dos ácidos graxos. Para isso, utilizou-se a técnica de determinação do índice de iodo. O princípio baseia-se na absorção de um halogênio, destacando-se o iodo, de forma estequiométrica, sendo os resultados expressos em termos de iodo (gramas de iodo por 100 gramas da amostra), independentes do halogênio ou combinações de halogênios empregados.

As principais reações envolvidas são compreendidas a partir das equações 4.2 e 4.3.

$$IX + KI \rightarrow KX + I_2 \quad (4.2)$$

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6 \quad (4.3)$$

Utilizou-se o método de Wijjs por ser o mais difundido e mais fácil de ser aplicado (ARAÚJO, 1994 e MOURA, 2002).

Técnica (MOURA, 2002)

Em um vidro de relógio, pesou-se 0,25 g da amostra, a qual foi transferida para um erlenmeyer de 500 mL, contendo 10 mL de tetracloreto de carbono e 25 mL de solução de Wijjs. A mistura foi agitada cuidadosamente e colocada em repouso por 30 minutos, ao abrigo da luz, à temperatura ambiente (27 ºC). Adicionou-se 10 mL da solução de iodeto de potássio a 15% e 100 mL de água destilada. A solução foi titulada com tiossulfato de sódio 0,1 N até o ponto de uma formação fraca coloração amarela, quando se adicionou 2 mL de solução de amido e a titulação continuou até o ponto final (desaparecimento da coloração azul). Foram realizadas as provas em branco.

Cálculo do I.I.

$$I.I. = \frac{(V_A - V_B) \cdot N_{NaS_2O_4} \cdot 1{,}269}{P} \quad (4.4)$$

onde $(V_A\text{-}V_B)$ é a diferença entre os volumes da solução de $Na_2S_2O_4$-0,1 N gastos na determinação do branco e da amostra, respectivamente, e P é a massa da amostra em gramas.

4.2.2.5.3 Índice de hidroxila (I.H.) e acetila (I.A.)

Para uma melhor explicação dos fenômenos de interface, é importante saber o número de hidroxilas presente na molécula e, para isso, calcula-se o índice de hidroxila (I.H.), que é a medida da quantidade de hidroxilas (-OH) existentes na molécula do ácido graxo. Ele é medido em termos de miligramas de KOH equivalentes ao conteúdo de hidroxilas, presentes em 1g de óleo ou ácido graxo. O índice de acetila (I.A.), por sua vez, é a medida da quantidade de KOH, em miligramas, necessárias para saponificar o grupo acetil (CH_3CO) de 1g da amostra acetilada.

Os métodos de determinação dos índices I.H. e I.A. encontrados na literatura (Araújo, 1994 e Moura, 2002), relatam que tais índices são calculados pela diferença entre os índices de saponificação das amostras acetilada e não acetilada (amostra inicial). Desta forma, têm-se as equações para o cálculo dos índices de hidroxila e acetila.

$$\text{I.H.} = \frac{IS_f - IS_i}{1{,}000 - 0{,}00075 \times IS_f} \quad (4.5)$$

$$\text{I.A.} = \frac{IS_f - IS_i}{1{,}000 - 0{,}00075 \times IS_i} \quad (4.6)$$

Onde IS_f é o índice de saponificação após acetilação e IS_i é o índice de saponificação antes da acetilação.

4.2.2.5.4 Índice de oxirana

Os grupos epóxi presentes em ácidos graxos podem ser determinados através da reação do material epoxidado com um excesso de halogênio, utilizando um solvente adequando. O teor de oxigênio oxirano absorvido (%) é calculado em função da quantidade de halogênio consumido.

Técnica (ARAÚJO, 1994)

Uma solução de ácido bromídrico é preparada A partir daí, segue-se o seguinte procedimento: pesa-se 0,3 a 0,5g de amostra em um frasco de 50 mL, dissolvendo-a em 5 mL de benzeno. Adiciona-se 5 gotas de cristal violeta (solução 0,1% em ácido acético glacial) e o sistema é agitado. Acopla-se convenientemente a saída da bureta ao frasco contendo a amostra e titula-se rapidamente com a solução de ácido bromídrico até uma coloração verde-azulada permanente.
Cálculo do índice de oxirana (I.O.):

$$\text{I.O}\,(\%) = \frac{V_T N.1{,}6}{p} \quad (4.7)$$

Onde:
V_T = volume de HBr gasto na titulação da amostra.
N = normalidade da solução de HBr usada.
p = peso da amostra (g)

4.3 MEDIDAS DE TENSÃO SUPERFICIAL

A tensão superficial é uma propriedade da interface entre as duas fases fluidas e está relacionada à energia livre de superfície, a qual é desenvolvida a poucos diâmetros moleculares da superfície. A tensão superficial origina-se das tensões a que são submetidas as moléculas de um meio fluido quando encontradas em sua superfície, situação em que elas interagem com as moléculas de sua própria espécie e com moléculas de um meio externo.

O princípio da técnica do tensiômetro usado está baseado na pressão máxima da bolha, utilizando-se dois capilares com diâmetros de 1 e 4mm para eliminar a interferência de componentes hidrostáticos: diferença de densidade entre o líquido e o gás, multiplicado pela aceleração da gravidade e profundidade de imersão do capilar. O capilar maior mede o efeito de profundidade de imersão (eliminando componentes hidrostáticos) enquanto o capilar menor mede o valor de $P_{máx}$ da bolha do capilar, o qual é convertido em tensão superficial, garantindo-se a esfericidade da bolha (MOURA, 2002).

Esse método usa a equação de Laplace-Young para determinar a máxima pressão da bolha, a qual possui diâmetro pequeno o suficiente para permanecer esférica na gravidade. A equação 4.8 fornece a máxima pressão da bolha relacionada à tensão superficial pela expressão:

$$\Delta P = P_1 - P_2\left(\rho gh + \frac{2\gamma}{r_1}\right) - \left(\rho gh + \frac{2\gamma}{r_2}\right) = \frac{2\gamma}{r_1} - \frac{2\gamma}{r_2} \qquad (4.8)$$

Onde ΔP a diferença de pressão de formação da bolha imersa na solução, r_1 ao raio do capilar de menor diâmetro e r_2 o raio do capilar de maior diâmetro.

O comportamento do tensoativo em solução foi avaliado quanto ao seu poder de redução da tensão superficial do meio líquido onde ele está presente. Neste trabalho, optou-se pelo preparo de soluções dos tensoativos em soluções de cloreto de sódio nas concentrações de 0,5 e 1,0 M, no qual cada uma delas tem o pH controlado em 2, 3, 4, 5 e 7, nas temperaturas de 30 e 60°C. A concentração inicial dos tensoativos é de 3,12 x 10^{-2} M para o *SAR*, 2,97 x 10^{-2} M para o *SEAR* e 2,99 x 10^{-2} M para o *SEAL*. Dessas soluções, foram retiradas alíquotas com o objetivo de proceder as diluições.

A preparação das soluções salinas-ácidas é feita misturando quantidades pré-calculadas de solução salina e solução ácida, com o objetivo de obter uma solução de concentração desejada. As soluções ácidas são preparadas com o ácido clorídrico (HCl).

As tensões superficiais foram medidas no tensiômetro SensaDyne QC-6000, da Chem-Dyne Research Corp., utilizando-se fluxo de nitrogênio gasoso. Para esse propósito, estava disponível, o programa computacional SensaDyne Tensiometer Software, versão 1.21, que gerencia a execução da análise. Os resultados foram expressos em dinas por centímetro (dyn/cm). A Figura 4.3 representa esquematicamente como trabalha o tensiômetro.

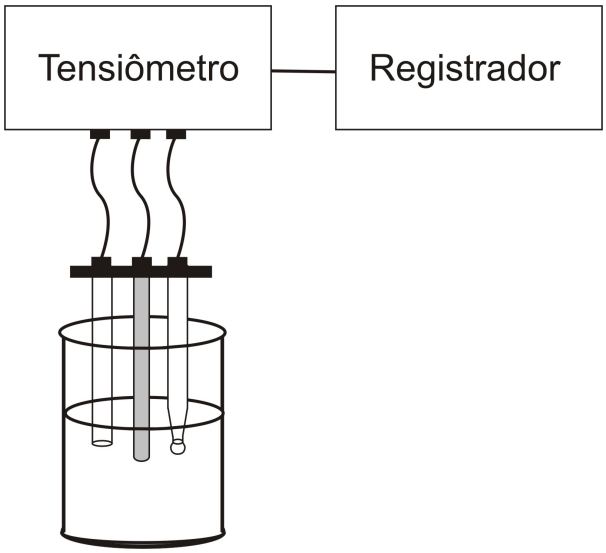


Figura 4.3 - Representação esquemática do tensiômetro.

A partir dos valores de tensão superficial em função da concentração, pode-se encontrar os parâmetros físico-químicos necessários para entender melhor o fenômeno na interface líquido-gás. Para isso, aplica-se os modelos de isoterma de Langmuir e Frumkin a fim de validar matematicamente o fenômeno.

4.4 DESCRIÇÃO DA LINHA DE SAXS

As medidas de espalhamento de raios X a baixos ângulos (Small-Angle X-Ray Scattering – SAXS) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas (SP), usando a nova linha SAXS2 ali instalada. A distância entre amostra-detector foi fixada em 707,106 mm, o que permitiu realizar ensaios com ângulos de espalhamento

definidos pela equação 1 [$q = 4\pi$ (sen θ)/λ], em que a amplitude do vetor de espalhamento (q) variou entre 0,018 $Å^{-1}$ < q < 0,4756 $Å^{-1}$. O comprimento de onda do feixe de raios-X utilizado foi de 1,488 Å.

O experimento consistiu na exposição de cada amostra ao feixe incidente em dois ensaios seguidos de 150 s cada um, após os quais foi gerada uma curva experimental de espalhamento. Ensaios em branco foram também realizados em intervalos regulares para compensar o efeito de redução da intensidade do feixe ao longo do período de realização dos ensaios. Isto permitiu a correção e normalização posteriores das intensidades de espalhamento com relação a intensidade de fundo, contribuições do meio, atenuação da amostra e homogeneidade do detector. Obtêm-se, assim, curvas I(q) versus q que permitem caracterizar preliminarmente as amostras obtidas, e compará-las umas com as outras.

A linha normalmente possui um monocromador de dois cristais entre dois espelhos cilíndricos de focagem. A função dos espelhos é de preparar o feixe para a monocromatização e de focalizá-lo verticalmente enquanto a função do monocromador é de selecionar o comprimento de onda e ainda de focalização horizontal. Todos os equipamentos operam em alto vácuo (< 10^{-3} mbar).

4.4.1 As amostras

As moléculas tensoativas 12-hidroxioctadecenoato de sódio (*SAR*), 9,10-epóxi-12 hidroxioctadecanoato de sódio (*SEAR*) e 9,10:12,13-diepóxi-octadecanoato de sódio (*SEAL*) foram analisadas quanto à formação micelar em ambiente aquoso. Esse estudo proporcionou analisar o comportamento das micelas em água destilada e em ambientes salinos com concentrações de 0,1, 0,5 e 1,0 M de NaCl, assim como em temperaturas de 30 e 60ºC e concentração de 1 e 2% de tensoativo.

As soluções foram preparadas no momento de serem injetadas no equipamento. Para preparar as soluções com as concentrações de 3,12 x 10^{-2} M para o *SAR*, 2,97 x 10^{-2} M, para o *SEAR* e 2,99 x 10^{-2} para o *SEAL*, correspondentes à concentração de 1% (m/v), pesou-se as quantidades necessárias (0,25 g) de cada um dos tensoativos e estas foram transferidas para balões volumétricos de 25 mL. Após a preparação das soluções, estas permaneceram na bancada até serem usadas, sem a necessidade de acondicionamento especial.

4.5 CURVAS EXPERIMENTAIS DE POLARIZAÇÃO

As análises de resistência elétrica à corrosão são realizadas com um potenciostato, através do qual é possível impor ao eletrodo o potencial desejado, com relação ao eletrodo de referência e também medir a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial por meio de um registrador. Assim, pode-se obter as curvas de polarização, que representam o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente de corrosão medida no potenciostato. A Figura 4.4 ilustra esquematicamente um arranjo para o levantamento dessas curvas de polarização por meio de um potenciostato.

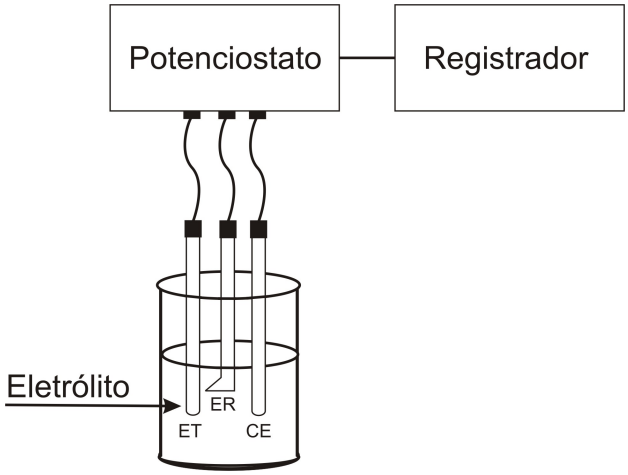


Figura 4.4 - Arranjo esquemático para levantamento de curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência; CE = contra-eletrodo.

Na Figura 4.4, o eletrodo de referência localiza-se dentro de um capilar, cuja extremidade é mantida o mais próximo possível da superfície do eletrodo de trabalho (1 a 2 mm). Isto é importante, pois durante o levantamento das curvas de polarização, se tem um fluxo de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, estabelecendo um gradiente de potencial entre ambos e o valor do potencial de eletrodo passa a ser efetuado pela posição da extremidade do capilar.

O potenciostato é um equipamento eletrônico cuja principal característica é a capacidade de impor ao eletrodo de trabalho o potencial desejado. A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas, do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo.

Eletrodo de trabalho: é o eletrodo de análise, que é constituído do metal a ser estudado, sendo efetivamente polarizado a partir do seu E_{corr}. O metal, que é empregado pela PETROBRAS em linhas de oleodutos é o aço API5LX Gr X42.

Eletrodo de referência*:* é o responsável pela medição do potencial de corrosão, a partir do qual são exercidas as polarizações, tanto no sentido anódico quanto no catódico. O eletrodo utilizado foi prata/cloreto de prata, sendo a platina o metal condutor.

Contra eletrodo*:* é um eletrodo auxiliar, que completa a célula eletroquímica. Se o eletrodo de trabalho for polarizado anodicamente, portanto, funcionando como um ânodo, o contra eletrodo agirá como um cátodo. Em contrapartida, se houver uma polarização catódica no eletrodo de trabalho (este funcionando como cátodo), o contra-eletrodo agirá como um ânodo, de tal forma que as reações eletroquímicas de oxidação e redução possam ocorrer normalmente. O metal condutor utilizado foi à platina.

Célula eletrolítica*:* é o recipiente responsável pelo processo eletroquímico, onde se encontra o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo e o eletrodo de referência, assim como a solução corrosiva mais o inibidor de corrosão.

Para esse trabalho, os experimentos na célula eletrolítica foram realizados com o borbulhamento de oxigênio, com o intuito de verificar a influência desse gás na variação da taxa de corrosão e também evitar os efeitos de difusão no seio da solução.

4.5.1 Medida de resistência de um circuito rc em série usando método galvanostático

Para esses experimentos, a agressão ao eletrodo deve ser a mínima possível para o intuito de que as medidas tenham boa reprodutibilidade. A metodologia apresentada neste trabalho visa levar em consideração este fato e por isso, através do método galvanostático, procurou obter-se as medidas de resistência aplicando uma varredura linear de corrente na qual a corrente inicial, i_0, é a menor possível em módulo. A menor corrente inicial em módulo significa aquela em que a variação da diferença de potencial entre as correntes inicial e final é tal que o ruído da medida seja pequeno frente a esta variação.

A cela eletroquímica deve ser de três eletrodos: de trabalho, de referência e secundário. A obtenção da resistência elétrica do sistema é feita supondo que o sistema é análogo a um circuito elétrico constituído por um resistor em série a um capacitor. O resistor

deste circuito é devido à resistência da solução somada à resistência à transferência de carga. A resistência associada à solução tem seu valor minimizado quando se adiciona à solução um eletrólito suporte com concentração bem maior que a do inibidor de corrosão. A resistência associada à transferência de carga é correspondente à resistência encontrada pelo elétron para entrar ou sair do eletrodo dependendo do sinal da corrente elétrica aplicada.

Na Figura 4.5 tem-se a representação do circuito análogo ao eletrodo de aço.

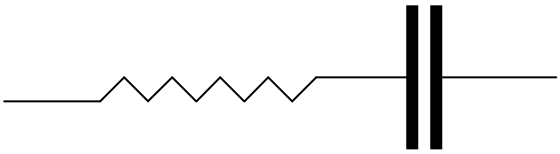


Figura 4.5 - Esquema simplificado do circuito análogo ao eletrodo de aço.

A corrente controlada pelo galvanostato é dada pela equação 4.9:

$$i = i_0 + \lambda t \tag{4.9}$$

na qual i, i_0, λ e t são a corrente controlada pelo galvanostato, a corrente inicial, a taxa com que a corrente muda com o tempo e o tempo, respectivamente.

As medidas devem ser feitas com $i_0 < 0, \lambda > 0$ e o maior valor da corrente é zero. Para o circuito apresentado na Figura 4.5, a diferença de potencial elétrico medido, V, é dada por:

$$V(t) = Ri + \frac{q}{C} \tag{4.10}$$

Na equação 4.10, R é o valor do resistor, q é a carga elétrica do capacitor e C é o valor do capacitor.

Como $i = \frac{dq}{dt}$, pode-se escrever que:

$$q = \int_0^{t'} i\,dt = \int_0^{t'} (i_0 + \lambda t)\,dt = i_0 t + \frac{\lambda t^2}{2} \tag{4.11}$$

E substituindo na equação 4.10, tem-se:

$$V(t) = Ri + \frac{1}{C}\left(i_0 t + \frac{\lambda t^2}{2} \right) \tag{4.12}$$

Da equação 4.9 pode-se encontrar o tempo em função da corrente e substituir na equação 4.12. Deste modo a equação 4.12 torna-se:

$$V(i) = Ri + \frac{1}{C}\left[i_0 \left(\frac{i - i_0}{\lambda} \right) + \frac{\lambda}{2}\left(\frac{i - i_0}{\lambda} \right)^2 \right] \tag{4.13}$$

A equação 4.13, depois de reorganizada, fica:

$$V(i) = -\frac{i_0^2}{2\lambda C} + Ri + \frac{i^2}{2\lambda C} \tag{4.14}$$

Comparando-se a equação (4.14) com os dados experimentais, pode-se obter, através de um alisamento polinomial quadrático, o valor de R. O valor de C também pode ser conhecido desde que se conheça i_0 e λ,os quais são determinados experimentalmente.

4.6 ÂNGULO DE CONTATO

Várias técnicas de medidas de ângulo de contato (θ) têm sido examinadas em detalhe por Neumann e Good (1972). O método mais comumente usado é o de medidas do ângulo diretamente para uma gota de líquido que permanece na superfície plana do sólido, como ilustrado na Figura 4.6.

Figura 4.6 - Representação de uma barra de metal e uma gota adsorvida na superfície.

Neste trabalho, o substrato utilizado para o experimento foi uma superfície metálica de aço-carbono e as medidas de ângulo de contato foram feitas utilizando o equipamento DSA

100 e o seu software CAM 200. O programa permite o posicionamento controlado de uma gota, de volume definido, sobre a superfície de interesse. A imagem da gota depositada é gravada e utilizando-se essas imagens, o software determina o ângulo de contato utilizando a expressão matemática de Young, já citada anteriormente. É possível, também, observar o comportamento cinético da gota em um processo de evaporação, por exemplo, ou quando a gota está sendo depositada sobre a superfície.

As medidas estáticas e dinâmicas foram feitas da mesma maneira. A única diferença foi que para o último caso, as medidas foram controladas em função do tempo e o intervalo máximo adotado para esse experimento foi de 5 minutos, que também configura o tempo máximo para as medidas de resistência do metal à corrosão.

5 Resultados e discussão

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 OBTENÇÃO DOS TENSOATIVOS

A obtenção dos inibidores de corrosão foi feita obedecendo às etapas de reação apresentadas no Capítulo 4. Após a realização da hidrólise foram obtidos os ácidos graxos ricinoléico e a mistura linoleico-linolênico. Estes ácidos foram epoxidados obtendo-se os compostos cis-12-hidróxi-9,10-epóxi-octadecanóico (*EAR*), cis-9,10:12,13-diepóxi-octadecanóico (*EAL*) e 12-hidróxi-9-octadecenóico (*AR*), que foram saponificados, como será apresentada a seguir. A Tabela 5.1 mostra os índices de iodo para o *EAR*-cis, *EAR*-trans e *EAL*, comprovando que as duplas ligações das moléculas dos ácidos graxos foram substituídas pelos grupos epóxi.

Tabela 5.1 - Índice de iodo dos compostos obtidos.

Tensoativos	I.I. calculado	I.I. experimental
EAR (cis)	0,18	0,00
EAR (trans)	1,24	0,00
EAL	6,06	0,00

A Tabela 5.2 apresenta os valores de índice de oxirana para as moléculas cis-12-hidróxi-9,10-epóxi-octadecanóico (*EAR*), cis-9,10:12,13-diepoxi-octadecanóico (*EAL*) e 12-hidróxi-9-octadecenóico (*AR*). O índice de oxirana para o *EAL* é praticamente o dobro do valor para o *EAR*, como esperado, pois o primeiro tem dois grupos epóxi enquanto o segundo apenas um grupo epóxi. O *AR* não apresenta índice de oxirana, pois este composto é a própria molécula do ácido graxo ricinoléico.

Tabela 5.2 - Índice de oxirana dos tensoativos epoxidados obtidos.

Tensoativo	I.O. calculado	I.O. experimental
AR	-	-
EAR	5,30	5,40
EAL	9,95	9,80

Os compostos *EAR*, *EAL* e *AR* foram saponificados para, posteriormente, serem investigados como inibidores de corrosão em oleodutos. Assim, foi realizado o estudo do índice de saponificação para tais compostos. A Tabela 5.3 apresenta os valores correspondentes para cada um deles.

Tabela 5.3 - Valores dos índices de saponificação dos tensoativos obtidos.

Tensoativos	I.S. calculado	I.S. experimental
EAR (cis)	187,95	188,88
EAR (trans)	187,95	189,83
EAL	179,21	183,09

Como a saponificação é uma reação que se dá no grupo carboxílico e todas as moléculas apresentam um único grupo em sua estrutura, os valores apresentados na Tabela 5.3 estão coerentes.

Após a saponificados foram obtidos os tensoativos 12-hidroxioctadecenoato de sódio (*SAR*), 9,10-epóxi-12-hidroxioctadecanoato de sódio (*SEAR*) e 9,10:12,13-diepóxi-octadecanoato de sódio (*SEAL*). As estruturas moleculares destes tensoativos estão apresentadas na Figura 5.1.

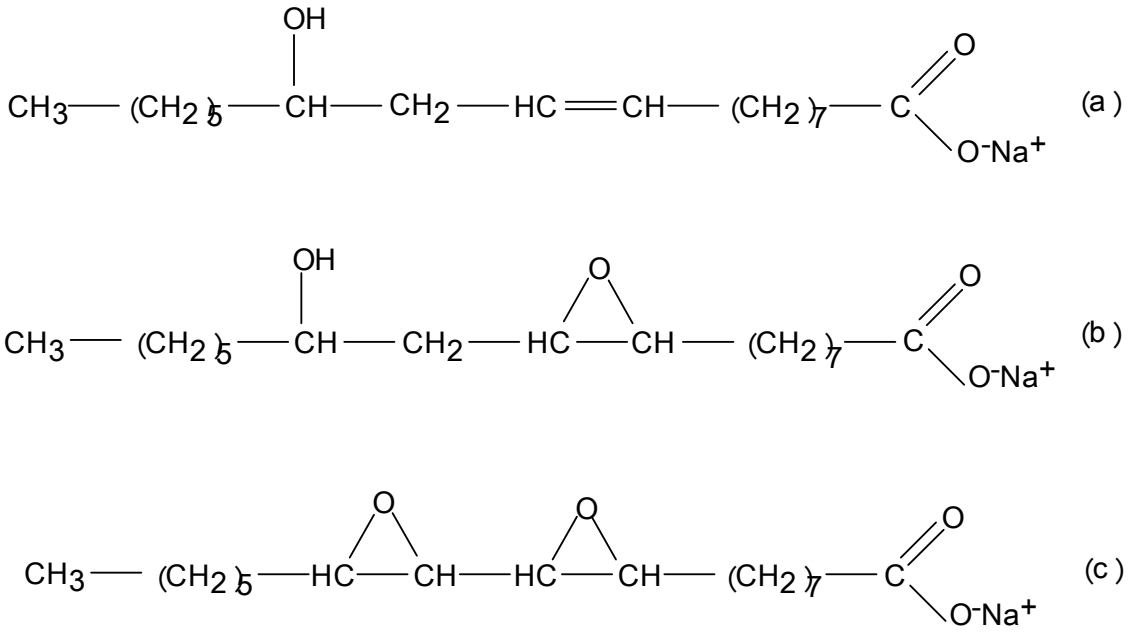


Figura 5.1 - Estrutura dos tensoativos: (a) 12-hidroxioctadecenoato de sódio (*SAR*), (b) 9,10-epóxi-12-hidroxioctadecanoato de sódio (*SEAR*) e (c) 9,10:12,13-diepóxi-octadecanoato de sódio (*SEAL*).

5.1.1 Caracterização dos ácidos graxos epoxidados

12-hidróxi-octadecenóico (AR)

PM = 298g/Mol. Estado físico: líquido.

Infravermelho: (ν cm^{-1} KBr): 3450 (O-H), 3010 (CH=CH), 1710 (C=O).

RMN^{1}H (δ ppm, 60MHz, CCl_4): 0,80 (3H, t, CH_3); 1,20 (20H, s, CH_2); 1,40 (2H, m, C$\underline{H}_2$CHOOH); 1,98 (2H, m, C$\underline{H}_2$CH=CH); 2,20 (2H, t, C$\underline{H}_2$COOH); 3,60 (1H, s, OH); 4,00 (1H, m, C$\underline{H}$OH); 5,48 (2H, m, CH=CH).

12-hidróxi-9,10-epóxi-octadecanóico (EAR)

PM = 314g/Mol. Estado físico: líquido.

Infravermelho: (ν cm^{-1}): 1210 (C-O-C), 1710 (C=O), 3000-3010 (CH-CH), 3200-3400 (O-H).

RMN^{1}H (δ ppm, 60MHz, $CDCl_3$, TMS): 0,90 (3H, t, CH_3); 1,30 (26H, s, CH_2); 2,30 (2H, t, C$\underline{H}_2$COOH); 3,40 (1H, m, C$\underline{H}$OCH); 5,50 (1H, m, CHOC$\underline{H}$).

9,10:12,13-diepóxi-octadecanóico (EAL)

PM = 312g/Mol. Estado físico: líquido.

Infravermelho: (ν cm^{-1}): 1210 (C-O-C), 1705 (C=O), 3000-3010 (CH-CH), 3100-3440 (O-H).

RMN^{1}H (δ ppm, 60MHz, $CDCl_3$, TMS): 0,90 (3H, t, CH_3); 1,30 (26H, s, CH_2); 2,20 (2H, t, CH_2COOH); 3,70 (4H, m, CH).

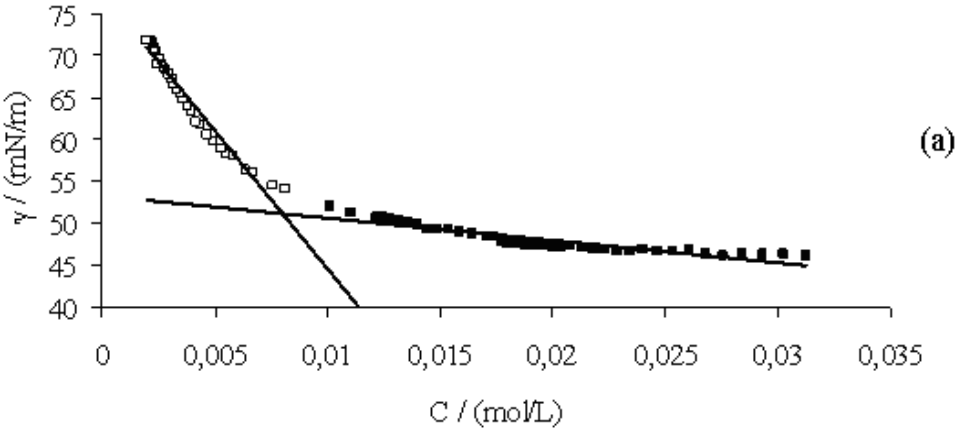
5.1.2 Caracterização dos tensoativos

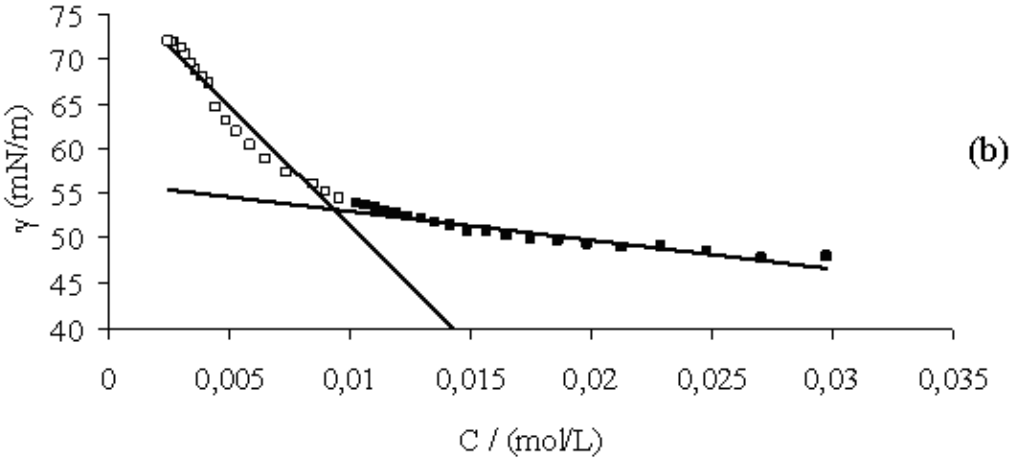
As caracterizações da formação dos sabões epoxidados se encontram no Anexo A, onde se pode analisar os espectros de infravermelho e confirmar a presença do grupo epóxi na cadeia hidrocarbônica dos tensoativos após a reação de neutralização com o hidróxido de sódio. A caracterização com o uso de ressonância magnética nuclear não foi realizada devido a problemas de infra-estrutura.

Os tensoaivos *SAR*, *SEAR* e *SEAL* são sólidos e tem seus pesos moleculares 320g/mol, 336g/mol e 334g/mol, respectivamente.

5.1.3 Micelização dos tensoativos

A micelização dos tensoativos é caracterizada pela concentração micelar crítica cmc, que é encontrada a partir da variação da tensão superficial em função da concentração do tensoativo. A Figura 5.2. mostra como se comporta cada tensoativo com o seu processo de micelização em água destilada.





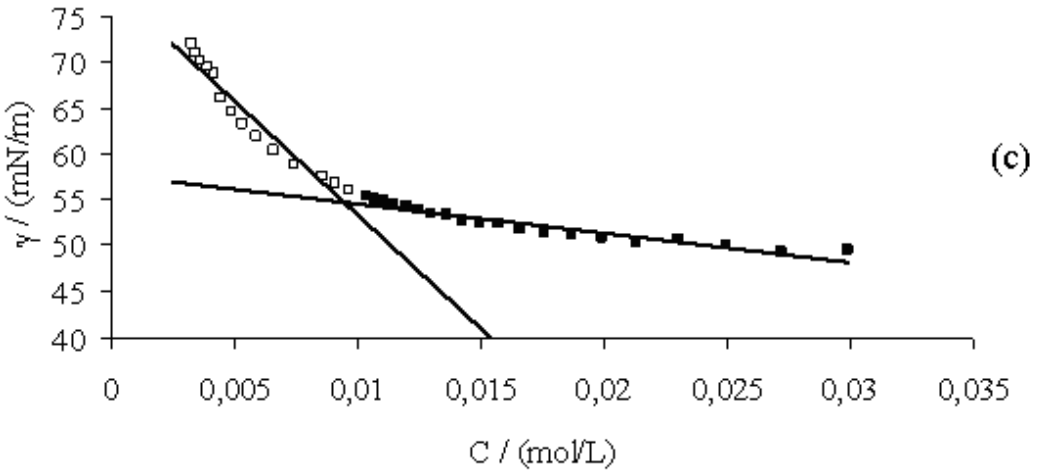


Figura 5.2 - Gráficos de tensão superficial em função da concentração do tensoativo para os tensoativos: (a) *SAR*, (b) *SEAR* e (c) *SEAL*.

A concentração micelar crítica é encontrada a partir da inclinação da curva, podendo ser representada pela intersecção de duas retas. Os tensoativos *SAR*, *SEAR* e *SEAL* apresentam seus respectivos valores de cmc em concentrações na ordem de 10^{-3}. A cmc para estes tensoativos estão apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Concentração micelar crítica e tensão superficial correspondente para os tensoativos.

Tensoativo	cmc (mol/L)	γ cmc (mN/m)
SAR	$8{,}0 \times 10^{-3}$	52,05
SEAR	$9{,}2 \times 10^{-3}$	52,70
SEAL	$9{,}4 \times 10^{-3}$	54,05

5.2 ESTUDO DA ADSORÇÃO NA INTERFACE LÍQUIDO-GÁS

O entendimento da ação dos tensoativos em qualquer tipo de interface requer o estudo da adsorção desses tensoativos em interface líquido-gás a partir da formação micelar, podendo aplicar equações de adsorção de Gibbs, Langmuir e Frumkin. Estes estudos possibilitam investigar as propriedades físico-químicas como excesso superficial, área por molécula

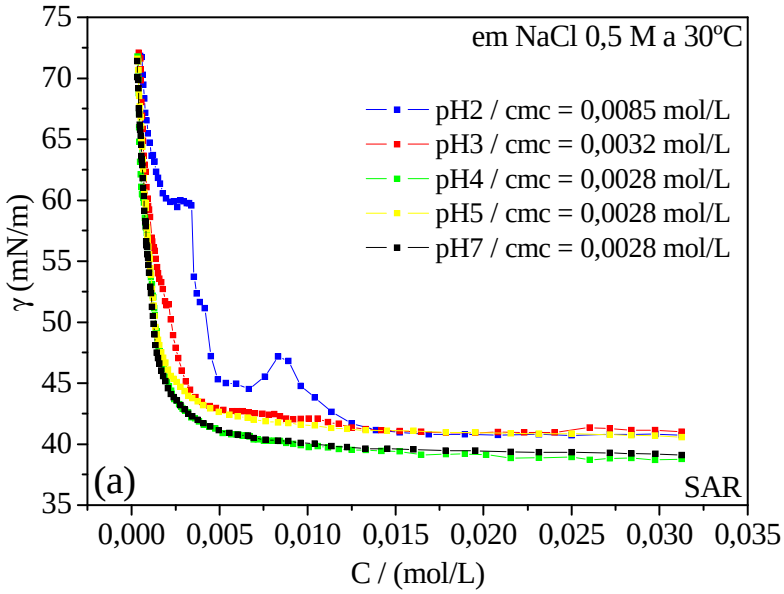
adsorvida, interação lateral, energia livre de adsorção e micelização (BRONISLAW JANCZUK *et al*, 2003).

A compreensão do comportamento dos tensoativos em solução e em interface líquido-gás foi analisada aplicando a equação de Gibbs a partir dos valores de cmc. Os tensoativos *SAR*, *SEAR* e *SEAL* foram investigados quanto ao comportamento no meio variando a concentração salina (NaCl 0,5 e 1,0 M), temperatura (30ºC e 60ºC) e pH (2, 3, 4, 5 e 7). O objetivo deste estudo foi analisar o comportamento dos tensoativos em condições reais em campo de petróleo.

A seguir são apresentadas as figuras que mostram o comportamento dos três tensoativos nas condições citadas.

5.2.1 Análise do comportamento micelar para o *SAR*

A Figura 5.3 mostra o comportamento da concentração micelar crítica para o tensoativo 12-hidroxioctadecenoato de sódio (*SAR*) numa temperatura constante de 30ºC, variando a concentração salina e o pH.



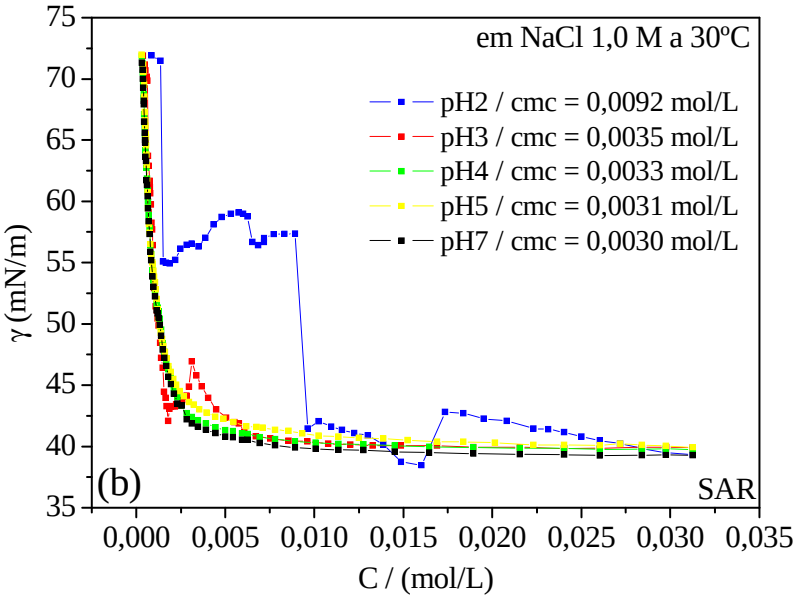


Figura 5.3 - Tensão superficial em função da concentração do tensoativo *SAR* variando a salinidade e acidez, numa temperatura constante de 30ºC.

A análise da Figura 5.3 faz com que se perceba a influência da salinidade e do pH no valor da cmc, esses valores crescem com o aumento da acidez e da salinidade. O efeito do pH no sistema se deve ao fenômeno da protonação do grupo carboxilato, que é regenerado ao seu ácido graxo de origem com o ataque de íon H^+ livres. Assim, o aumento da acidez proporciona maior fenômeno de protonação e, por conseqüência, há maior quantidade de tensoativo se regenerando ao óleo, fazendo o valor da cmc aumentar, já que haverá menos tensoativo para formar os agregados micelares. Então, pode-se afirmar que a cmc para este tensoativo aniônico, derivado do ácido ricinoléico, cresce com a diminuição do pH, sendo comprovado pelos valores apresentados nos gráficos da Figura 5.3.

A Figura 5.3 apresenta comportamento atípico para a curva referente ao pH2, para a Figura 5.3a, e pH2 e pH3 para a Figura 5.3b. Esse comportamento se deve a presença de óleo livre no meio, devido a protonação do tensoativo, que migra até a interface e depois volta para o seio da solução associado a micela, como é ilustrado na Figura 5.4

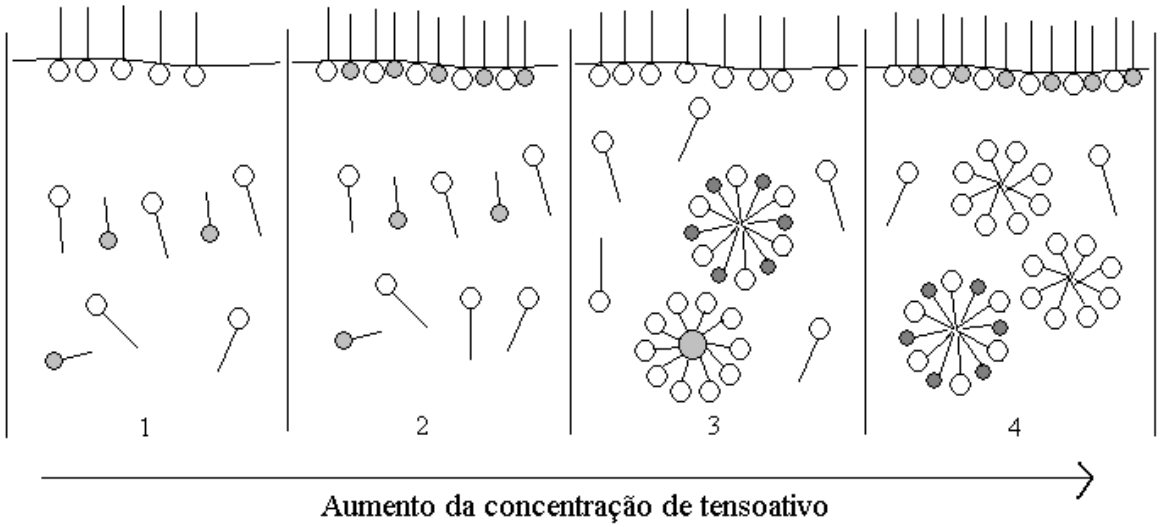


Figura 5.4 - Formação das micelas microemulsionadas com o aumento da acidez. 1 – molécula de tensoativos e óleo livres em solução, 2 – tensoativos e óleo livres na interface, 3 – formação de estruturas de tensoativos associados a moléculas de óleo e 4 – formação de micelas com apenas tensoativos.

Observando a Figura 5.4 é possível entender que as primeiras moléculas de tensoativo adicionadas ao meio serão protonadas e a continuação da adição de tensoativo, ou seja, com o aumento da concentração de tensoativo, algumas moléculas de tensoativos não serão mais "atacadas" por íons H^+ livre, pois estes íons já foram consumidos na reação e, assim, os tensoativos migram para a interface, onde também estão as moléculas de óleo e, ao atingir toda a extensão da área interfacial, há a migração para o seio da solução, sendo caracterizada pela inflexão da curva da tensão em função da concentração de tensoativo. Dessa forma, é determinada a *cmc aparente*, que é encontrada numa concentração um pouco antes da "verdadeira" cmc, explicando o porquê do valor de cmc para o pH3 se dá numa menor concentração.

Os valores de cmc mostrados em todas as figuras referentes ao estudo de tensão superficial são valores da cmc, e não de cmc aparente.

O fenômeno da cmc aparente também acontece para o pH2 referente às duas situações de concentração salina (NaCl 0,5 M e 1,0 M), mas como a quantidade de íons H^+ livre é bem maior a inflexão acontece numa concentração de tensoativo maior, gerando valores de cmc aparente realmente maiores. A reação da Figura 5.5 mostra como se dá o equilíbrio da reação em função do HCl, que é o reagente limitante da reação.

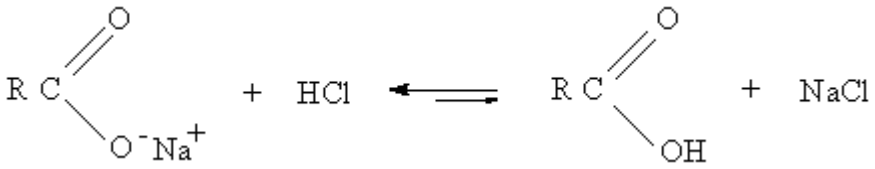


Figura 5.5 - Reação de equilíbrio entre o tensoativo e o ácido graxo regenerado, tendo o HCl como reagente limitante.

Quando as moléculas de óleo livre se agregam aos tensoativos e migram para a interface nota-se que o valor da tensão superficial abaixa e que depois aumenta, caracterizada por um pico, que é o momento que há poucas micelas no meio e muito monômero, mas com a continuidade da elevação da concentração do tensoativo são formadas micelas e a tensão volta a baixar. O valor baixo de tensão superficial é uma confirmação que há óleo "preso" na micela, pois a adição de óleo ou cotensoativo na estrutura micelar gera valores mais baixo de tensão superficial.

A influência da salinidade na cmc segue duas explicações. A primeira é bem conhecida e sugere que a cmc diminui com a adição de sal inorgânico e com a elevação da concentração deste sal no meio, e esse comportamento se deve ao fato de diminuir a repulsão das cabeças dos tensoativos, favorecendo a formação micelar com menos tensoativo. A segunda, e a que cabe para este estudo, é que o aumento da concentração salina proporciona maiores desordens na interface quando a concentração do sal no meio atinge altos valores, e que essa "desordem" é a formação de estruturas semi-micelares e ad-micelares, que fazem a cmc aumentar, pois será necessário maiores quantidades de tensoativo para saturar toda a extensão da interface. Assim, o aumento da cmc com o aumento da concentração salina se deve ao fato de formarem estas estruturas. Os valores de cmc encontrados nas Figuras 5.3a e 5.3b corroboram com tal explicação.

A elevação da concentração salina favorece a formação de agregados com a presença de óleo, pois a Figura 5.3b apresenta comportamento atípicos para os pH's 2 e 3. A explicação para tal fenômeno está numa maior quantidade de cargas livres no meio, que são provenientes da dissociação do cloreto de sódio, gerando o cátion Na^+ e o ânion Cl^- e acelerando o fenômeno da protonação. Portanto, o aumento da concentração destas cargas aumenta o efeito da protonação, deslocando o equilíbrio para o lado esquerdo da reação.

A Figura 5.6 mostra o comportamento da concentração micelar crítica para o tensoativo 12-hidroxioctadecenoato de sódio (*SAR*) numa temperatura constante de 60ºC variando a concentração salina e o pH. Esta figura pode ser analisada comparando o seu comportamento com as mesmas condições, mas com temperatura de 30ºC.

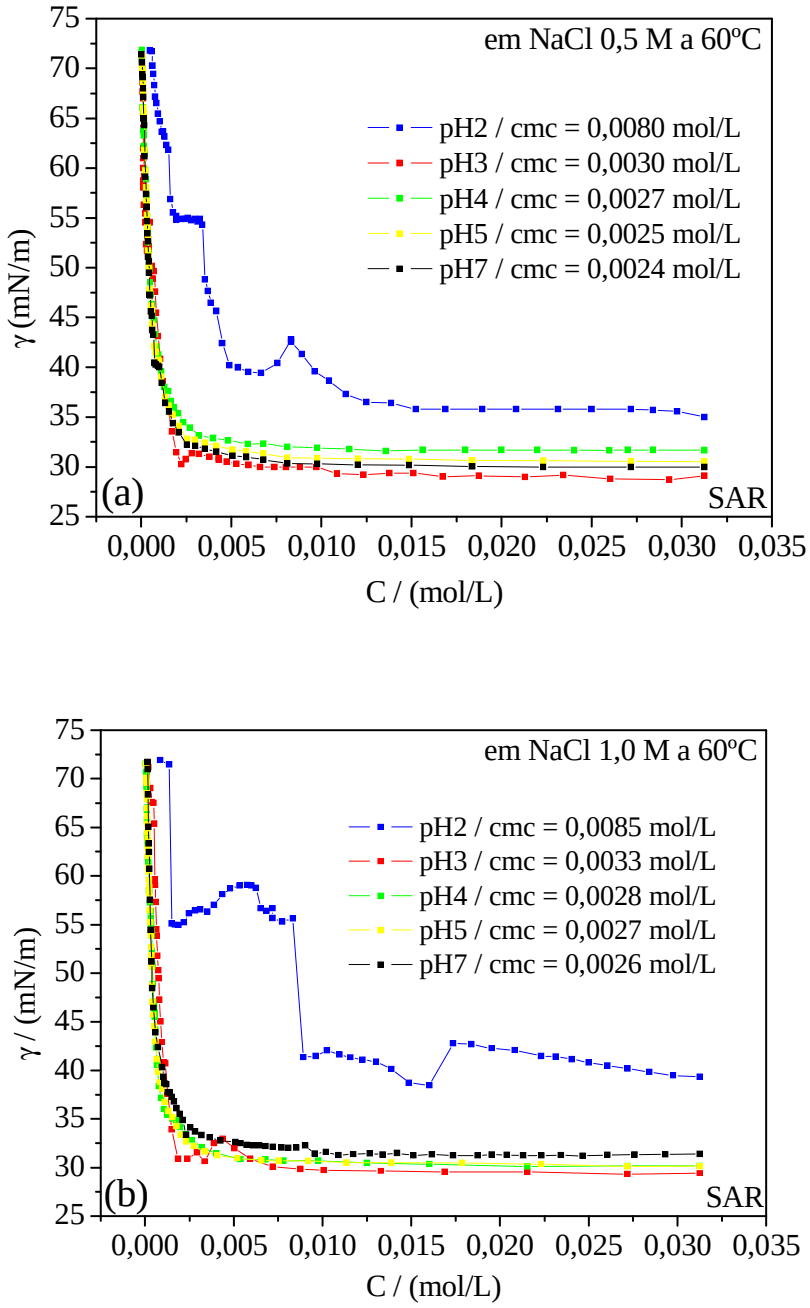


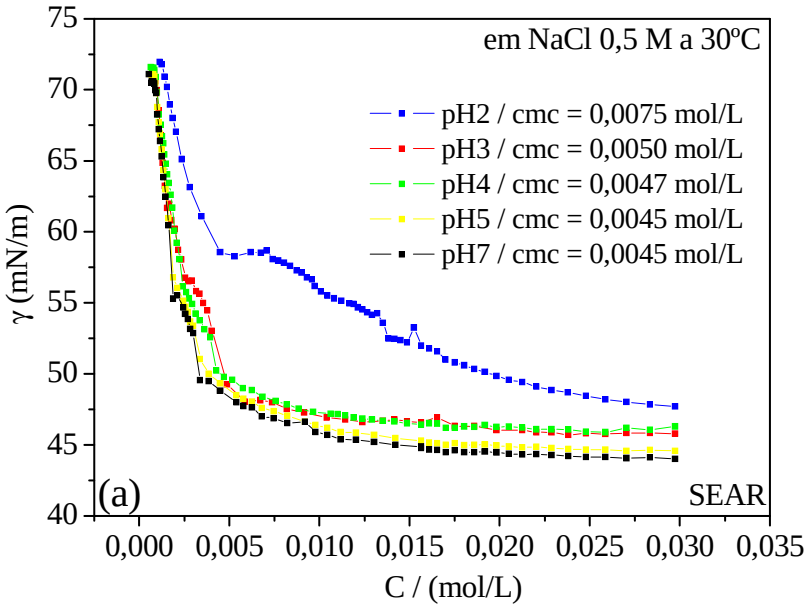
Figura 5.6 - Tensão superficial em função da concentração do tensoativo *SAR* variando a salinidade e acidez numa temperatura constante de 60ºC.

Observando a Figura 5.6 é possível visualizar que a elevação da temperatura do sistema provoca diminuição nos valores da concentração micelar crítica cmc, sendo um comportamento esperado, pois há um aumento da energia cinética do meio e esse fenômeno enfraquece as ligações intermoleculares de hidrogênio, diminuindo assim a tensão interfacial. Com isso, a concentração micelar crítica e a tensão superficial correspondente a cmc são encontradas com valores a baixos daqueles encontrados para temperatura ambiente.

Analisando as curvas da Figura 5.6 percebe-se que a elevação da temperatura de 30 ºC para 60 ºC não causa nenhum efeito no fenômeno da protonação, podendo afirmar que a temperatura não influencia no equilíbrio da reação apresentada na Figura 5.5.

5.2.2 Análise do comportamento micelar para o *SEAR*

A Figura 5.7 mostra o comportamento da concentração micelar crítica para o tensoativo 9,10-epóxi-12-hidroxioctadecanoato de sódio (*SEAR*) numa temperatura constante de 30ºC variando a concentração salina e o pH.



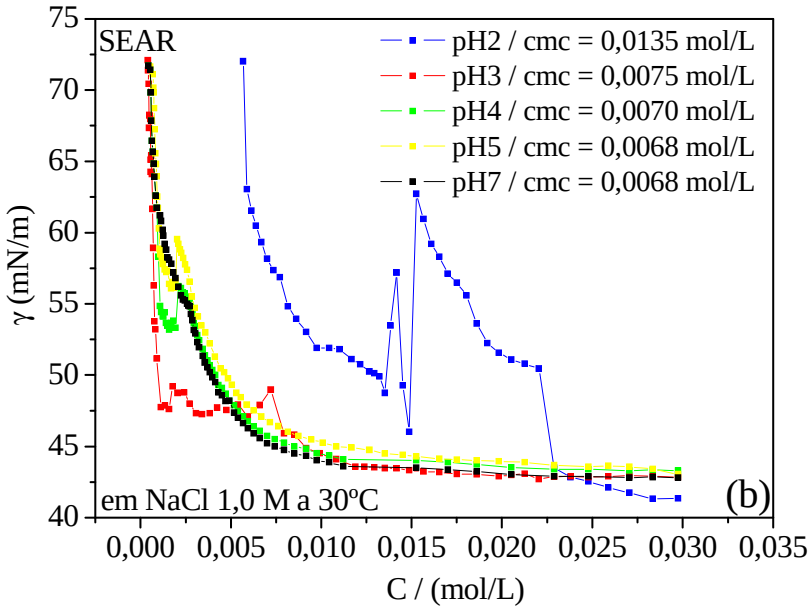


Figura 5.7 - Tensão superficial em função da concentração do tensoativo *SEAR* variando a salinidade e acidez numa temperatura constante de 30ºC.

Avaliando a Figura 5.7a fica claro que nestas condições não há formação de micelas associadas ao ácido graxo (óleo), pois não é apresentado nenhum pico, como obtido e mostrado na Figura 5.3a. Isso se deve a entrada de um grupo epóxi na molécula do tensoativo, que por ser uma base de Lewis se torna mais um sítio reativo para o íon H^+. Dessa forma, estes íons irão se dividir entre reagir com o grupo carboxilato e o epóxi, tornando a reação de protonação menos intensa, mesmo sabendo que esta reação é mais favorável energeticamente.

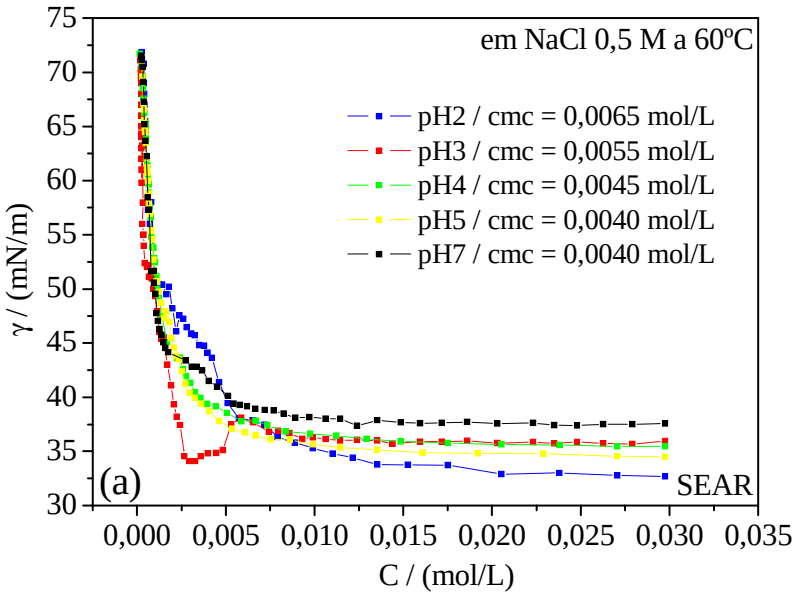
A Figura 5.7b apresenta um comportamento semelhante ao da Figura 5.3b, pois aparecem os picos que caracterizam a formação de estruturas micelares com a presença do óleo. Assim, pode-se dizer que a presença de maiores quantidade de sais favorece a formação do óleo e, consequentemente, a geração de micelas com óleo associado. Assim, o aumento da concentração salina orienta, possivelmente, o "ataque" dos íons H^+ livres ao grupo carboxilato.

A fundamentação apresentada neste trabalho mostrou que o aumento da salinidade proporciona maiores dificuldades em formar micelas, pois gera estruturas semi-micelares e ad-micelares, sendo esta hipótese confirmada pelos maiores valores da cmc, mas pode-se concluir que favorece a formação das estruturas micelares com óleo agregado, no qual o ácido graxo pode se comportar como fase orgânica (ficando na parte interna da estrutura) ou como cotensoativo, como já comentado.

Uma observação interessante para o tensoativo *SEAR* é que ele tem valores de cmc mais altos que os valores apresentados pelo tensoativo *SAR*, sendo um comportamento encontrado para todas as salinidades, como é possível identificar comparando as Figuras 5.3 e 5.7. Esse comportamento se deve a entrada do grupo epóxi na estrutura do ácido graxo ricinoléico, pois a molécula epoxidada oferece uma estereoquímica diferente, o que acarreta numa organização na interface com a necessidade de uma maior quantidade de tensoativo para saturar a interface e formar os agregados micelares. Esse aumento também é encontrado para os tensoativos em solução aquosa, como mostra os valores apresentados na Tabela 5.4, mas com a presença de sais inorgânicos no meio o aumento da cmc é mais notado, sugerindo que a presença de cátions e ânions proveniente da dissociação do cloreto de sódio dificulta a formação da micela para o tensoativo *SEAR*.

Admitindo que a reação de protonação no grupo carboxilato diminui com a entrada de um grupo epóxi, poderia se esperar uma diminuição no valor da cmc, já que teria mais tensoativo no meio e assim a formação micelar seria numa concentração mais baixa, mas os resultados da cmc, para o *SEAR*, mostram um efeito contrário, evidenciando que a estrutura do tensoativo é quem determina tal comportamento.

A Figura 5.8 mostra o comportamento da concentração micelar crítica para o tensoativo 9,10-epóxi-12-hidroxioctadecanoato de sódio (*SEAR*) numa temperatura constante de 60ºC variando a concentração salina e o pH.



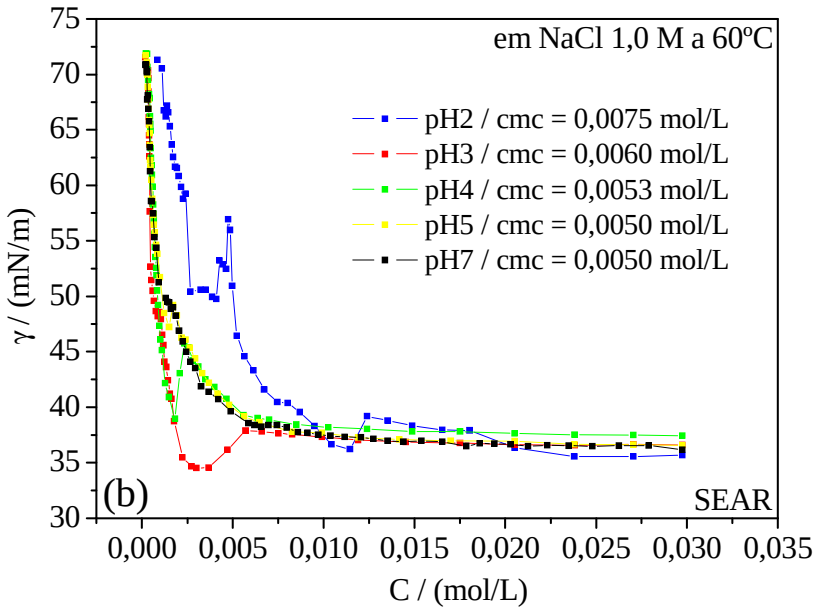


Figura 5.8: Tensão superficial em função da concentração do tensoativo *SEAR* variando a salinidade e acidez numa temperatura constante de 60ºC.

Analisando a Figura 5.8a é perceptível que a elevação da temperatura influencia no fenômeno da protonação, assim como aconteceu para o tensoativo *SAR*, e com isso há a formação das estruturas micelares com óleo agregado, identificado pelo "fundo de uma bacia" na curva que representa o pH3.

A curva referente ao pH2 para a concentração salina de 0,5 M a 60ºC, Figura 5.8a, não mostra claramente a formação de micelas associadas ao óleo como no pH3, representado pelo "fundo da bacia", mas mostram valores de tensões superficiais mais baixos ao atingir a *c.m.c.*, o que indica que a fase óleo livre se aglomerou as micelas simples. Assim, esta curva, mesmo estando com alta concentração de ácido, apresenta valores baixos de tensão superficial.

O aumento da salinidade para uma temperatura de 60ºC favorece a protonação, como aconteceu para o *SAR*, mostrando que os íons livres, cátions e ânions, direcionam o íon H^+ para reagir com o grupo carboxilato. Assim, os pH's 2, 3 e 4 apresentam o decaimento que indicam a formação das micelas com óleo, mas para o pH4 é muito pouco pronunciado, devido a faixa de concentração que favorece a formação destes agregados ser bem pequena.

5.2.3 Análise do comportamento micelar para o *SEAL*

A Figura 5.9 mostra o comportamento da concentração micelar crítica para o tensoativo 9,10:12,13-diepóxi-octadecanoato de sódio (*SEAL*) numa temperatura constante de 30ºC variando a concentração salina e o pH.

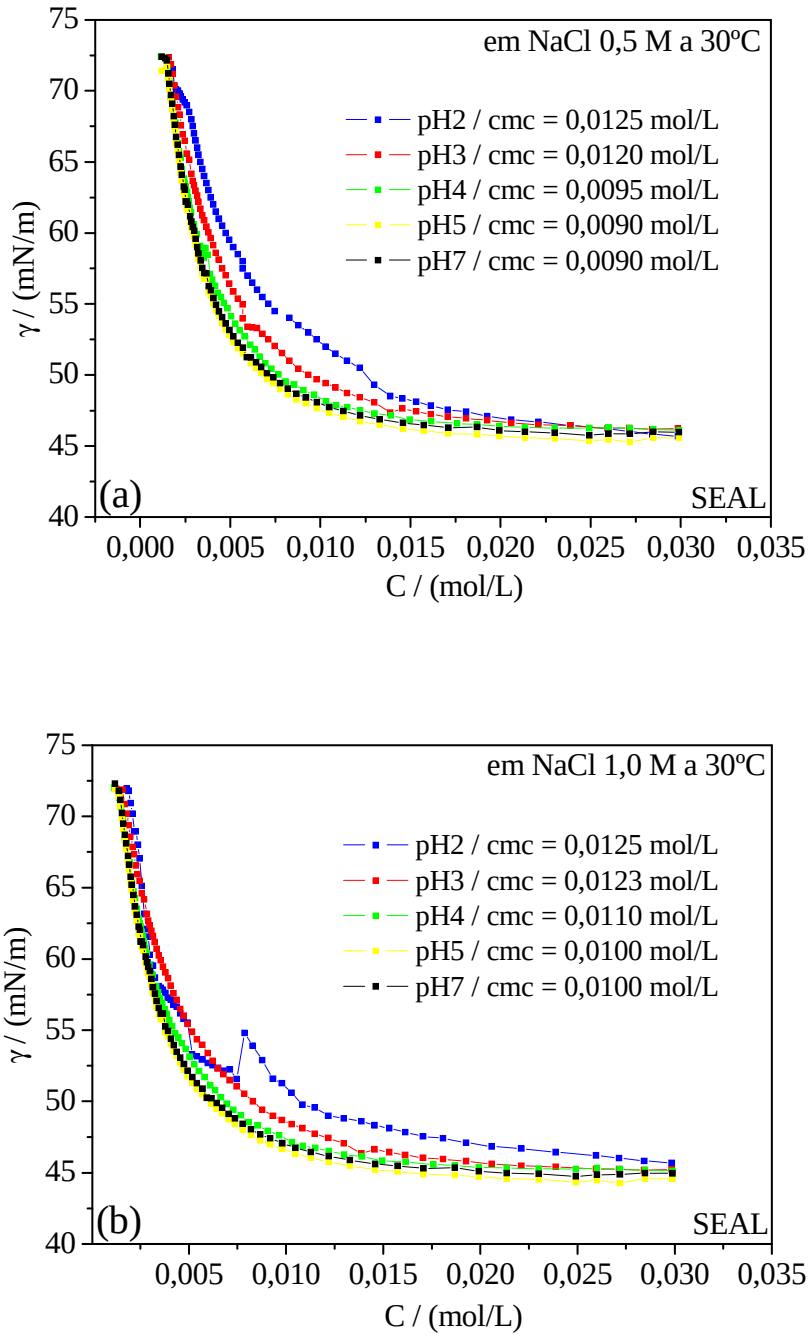


Figura 5.9 - Tensão superficial em função da concentração do tensoativo *SEAL* variando a salinidade e acidez numa temperatura constante de 30ºC.

A análise da Figura 5.9 mostra que as curvas referentes ao estudo da variação da salinidade e do pH apresentam um comportamento semelhante para os valores da cmc, já que estes diminuem com o aumento do pH e aumento da concentração salina, mas para o fenômeno da protonação é visto um comportamento bem diferente para os demais tensoativos. O tensoativo apresentado na Figura 5.9 é o *SEAL* e ele apresenta em sua cadeia hidrocarbônica dois grupos epóxi, os quais influenciam na orientação do "ataque" do íon H^+ livre, pois estes grupos também são sítios ativos básicos e isso faz o hidrogênio ionizado positivamente ser atraído por tais grupos. Assim, o fenômeno da protonação tem sua intensidade diminuída, já que uma grande quantidade de H^+ livre vai reagir com os dois oxigênios presentes na calda do tensoativo, gerando pouco ácido graxo livre e impedindo de formar os agregados com o óleo associado. A falta de picos nas curvas corrobora com esta explicação.

Um pequeno pico é notado quando se eleva a concentração de sal no meio, efeito que se repete para os outros tensoativos. Esse comportamento se dá em função de um maior número de íons livres, como comentado anteriormente.

Uma análise dos valores de concentração micelar crítica para os três tensoativos mostra que a entrada de um grupo epóxi e o aumento deste desfavorecem a formação das micelas, já que os valores da cmc crescem nessa ordem, respectivamente. Como já comentado anteriormente, esse comportamento se deve à mudança na conformação da cadeia deste tensoativos.

A Figura 5.10 mostra o comportamento da concentração micelar crítica para o tensoativo 9,10:12,13-diepóxi-octadecanoato de sódio (*SEAL*) numa temperatura constante de 60ºC variando a concentração salina e o pH.

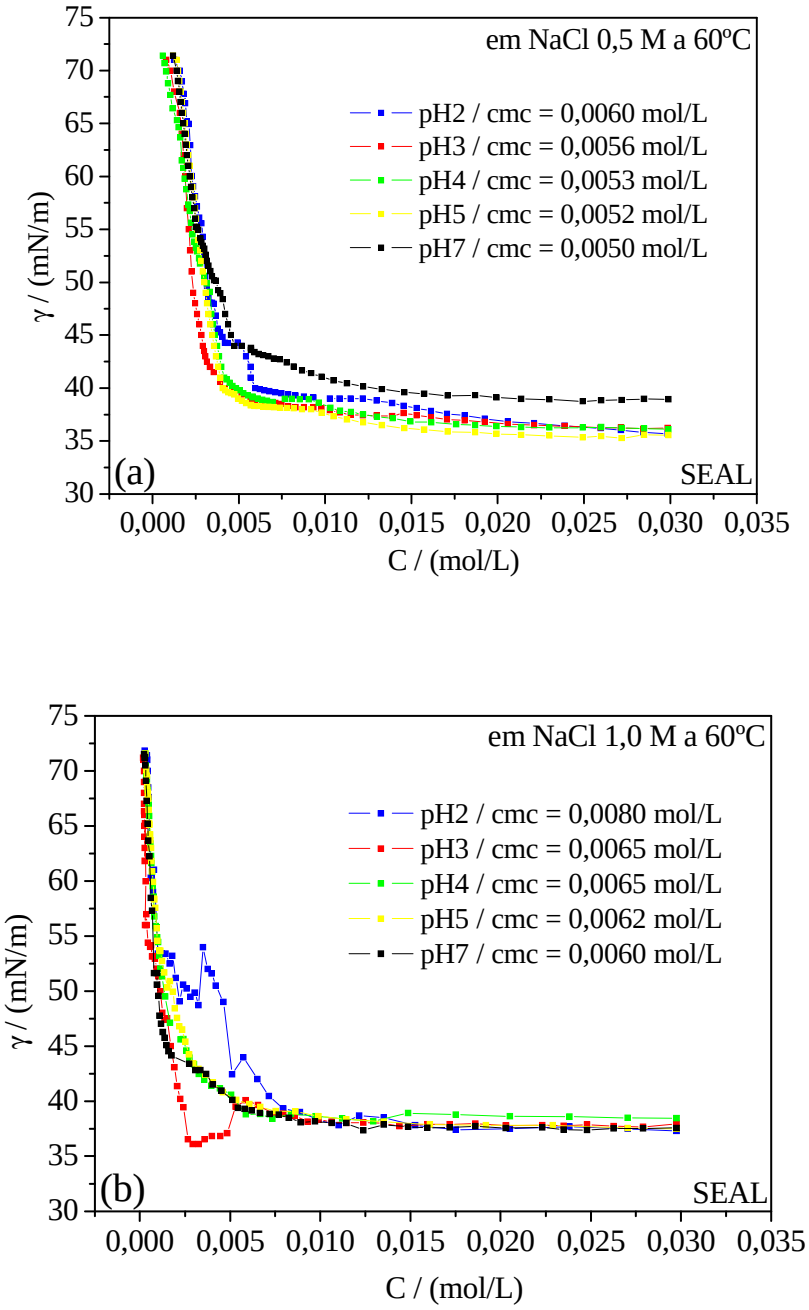


Figura 5.10 - Tensão superficial em função da concentração do tensoativo *SEAL* variando a salinidade e acidez numa temperatura constante de 60ºC.

A análise da Figura 5.10 comprova que a alta concentração de sal e o aumento da temperatura favorecem a protonação e a formação de gotículas com o ácido graxo regenerado associado, por isso a cmc para o pH3 apresenta um valor menor do que deveria se esperar, sendo assim, essa micelização com menor concentração de tensoativo é o que foi chamado de c.m.c aparente. A partir destes resultados é importante ressaltar que o aumento da temperatura favorece tal comportamento devido aumentar, possivelmente, a cinética da reação.

O valor da cmc para o pH2 da Figura 5.10b é maior que o pH3, como devia de se esperar, mesmo apresentando indicação de formação de gotículas com a presença do óleo. Neste caso, a quantidade de tensoativo que migram para a interface é muito pequena e por isso são formados pouquíssimos agregados, sendo confirmado pelo alto valor de tensão superficial. Fazendo uma análise mais específica e detalhada pode-se observar que o intervalo de concentração de tensoativo que garantem a formação das gotículas é o mesmo para os pH's dois e três, mas a curva de pH2 não define bem o valor da cmc aparente e, assim, o valor mais evidente é quando há a formação de micelas sem a presença do óleo cmc, por isso o valor da cmc para o pH2 está bem maior que o pH3,como pode ser confirmado na Figura 5.10b. Este comportamento também é observado para o tensoativo *SEAR* nas mesmas condições, como já comentado.

5.2.4 Influência da estrutura do tensoativo

A partir dos gráficos das figuras que representam o estudo da cmc, é notado que quando se adiciona e se eleva a quantidade de grupos epóxi na cadeia hidrocarbônica do tensoativo há maior dificuldade em atingir a cmc, indicando alterações nos fenômenos de interface. Esses fenômenos se devem à mudança da conformação das moléculas dos tensoativos, proporcionando efeitos estéricos distintos para cada molécula no momento da atividade interfacial.

A Figura 5.11 dá uma idéia de como se comportam os tensoativos na interface, onde o *SAR*, por ocupar mais espaço na interface, alcança a cmc com menor concentração de tensoativo que os tensoativos epoxidados *SEAR* e *SEAL*. Os tensoativos epoxidados, além de ocupar menos espaço na interface, pode ter sua cmc aumentada, também, devido haver maior interação lateral atrativa das moléculas com a adição e aumento do grupo epóxi. Assim, é necessário mais moléculas de tensoativo para preencher a interface líquido-gás. Os valores para o *SEAL* confirmam tal explicação.

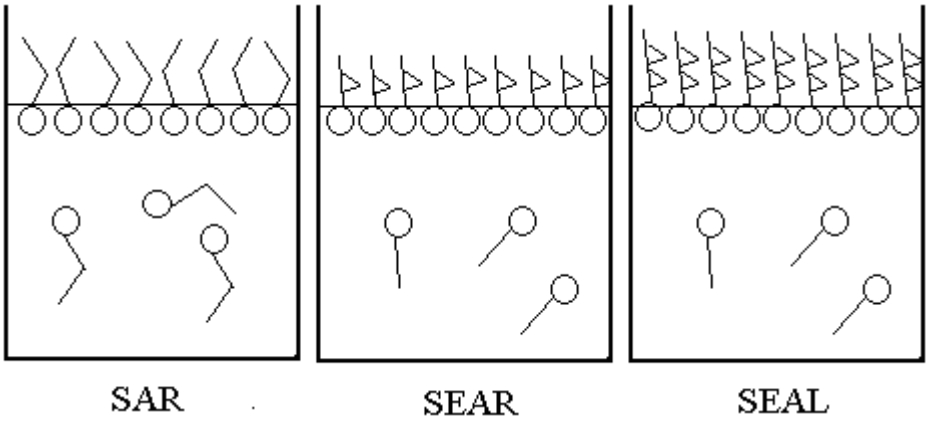


Figura 5.11 - Esquema de como se comportam os diferentes tensoativos na interface líquido-gás.

5.2.5 Influência da salinidade

Observando-se os valores encontrados nos gráficos, percebe-se que o aumento da concentração do sal no meio aumenta os valores de concentração micelar crítica, ou seja, diminui a possibilidade de formar micelas de tensoativo em água e isso se deve à formação de estruturas de caráter semi-micelares e ad-micelares na superfície, o que faz com que as moléculas de tensoativo não preencham toda a extensão da interface, dificultando a formação da micela. A ocorrência desse fenômeno faz o meio necessitar de uma maior concentração de tensoativo para alcançar a cmc.

A Figura 5.12 ilustra, teoricamente, como se comportam os tensoativos na interface com o aumento da concentração salina.

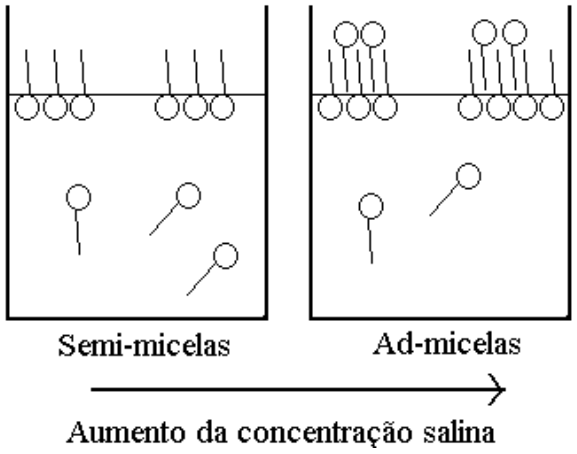


Figura 5.12 - Esquema de como se comportam os tensoativos na interface líquido-gás com o aumento da concentração salina.

5.2.6 Influência da temperatura

O aumento da temperatura do sistema também interfere na formação micelar havendo variações dos valores de cmc. Observa-se que os valores da cmc diminuem com o aumento da temperatura, fenômeno compreendido pela redução das interações das ligações de hidrogênio e do aumento da organização dos tensoativos na interface.

5.2.7 Influência da acidez

O aumento da acidez para os sistemas aqui estudados é um fator determinante na formação das micelas, pois como os tensoativos são derivados de ácidos graxos o fenômeno da protonação do grupo carboxilato do tensoativo regenera ao ácido ricinoléico ou linoleico, fazendo o tensoativo perder o poder de adsorção na interface, devido à ausência de afinidade química com o meio. Assim, o que se percebe é um aumento dos valores da cmc com a diminuição do pH.

A Figura 5.13 ilustra, teoricamente, como se comportam os tensoativos na interface com o aumento da concentração do ácido.

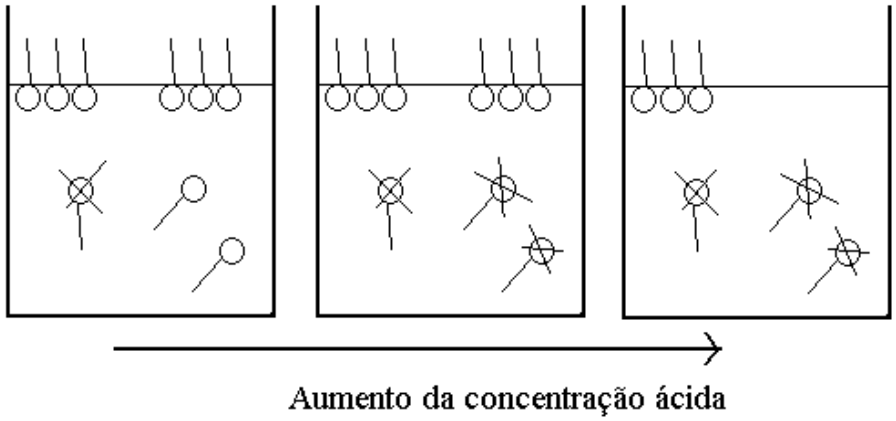


Figura 5.13 - Esquema de como se comportam os tensoativos na interface líquido-gás com o aumento da concentração do ácido.

5.2.8 Tratamento matemático do fenômeno de interface

Para melhor entender o processo de adsorção na interface líquido-gás, é necessário fazer um tratamento matemático. Neste trabalho, escolheu-se a equação de Gibbs. A Tabela 5.5 apresenta os parâmetros físico-químicos dos três tensoativos nas condições determinadas.

Tabela 5.5 - Parâmetros físico-químicos de adsorção em interface líquido-gás, 0,5 M e 30 ºC.

Tensoativo	Condição	Condição	$\Gamma \times 10^{-6}$	A ($Å^2$)	ΔG_{mic} (kJ/mol)
	0,5 M a 30ºC	pH2	2,07	80,21	-10,83
	0,5 M a 30ºC	pH3	2,95	56,27	-13,05
SAR	0,5 M a 30ºC	pH4	3,21	51,64	-13,35
	0,5 M a 30ºC	pH5	3,50	47,42	-13,35
	0,5 M a 30ºC	pH7	3,50	47,42	-13,35
	0,5 M a 30ºC	pH2	2,31	71,81	-11,11
	0,5 M a 30ºC	pH3	2,51	66,14	-12,03
SEAR	0,5 M a 30ºC	pH4	2,77	59,84	-12,17
	0,5 M a 30ºC	pH5	3,19	52,00	-12,27
	0,5 M a 30ºC	pH7	2,95	56,27	-12,27
	0,5 M a 30ºC	pH2	2,82	58,90	-9,95
	0,5 M a 30ºC	pH3	3,17	52,36	-10,04
SEAL	0,5 M a 30ºC	pH4	2,95	56,27	-10,57
	0,5 M a 30ºC	pH5	3,15	52,72	-10,70
	0,5 M a 30ºC	pH7	3,37	49,28	-10,70

A Tabela 5.5 mostra os valores dos parâmetros físico-químicos para o fenômeno de adsorção na interface líquido-gás, a partir das curvas de tensão superficial em função da concentração. Os parâmetros obtidos são: excesso superficial (Γ), área por molécula adsorvida (A) e energia livre de micelização (ΔG_{mic}). Esta tabela compara os parâmetros físico-químicos para cada tensoativo variando o pH e utiliza valores constantes de salinidade (0,5 M de NaCl) e de temperatura (30ºC), sendo estas comparações necessárias para avaliar a influência de cada molécula que age na interface.

A análise da Tabela 5.5 possibilita observar que os valores de excesso superficial, assim como, os da energia livre de micelização crescem com o aumento do pH, enquanto os

valores da área por molécula adsorvida diminuem. A explicação para tais comportamentos está no fato de que o aumento da concentração de tensoativo no meio proporciona a migração de uma maior quantidade de moléculas para a interface, provocando aumento dos valores de excesso superficial, enquanto a área ocupada por cada molécula, nesta interface, será menor. A energia livre de Gibbs fica mais espontânea porque é mais fácil atingir a cmc se uma maior quantidade de tensoativo está presente no sistema.

Uma comparação entre os três tensoativos mostra que o excesso superficial decresce quando se adiciona um grupo epóxi e dois grupos epóxi, respectivamente. Isso é explicado pelo fato de que as moléculas do *SAR* atingem a cmc em menores concentrações que os tensoativos *SEAR* e *SEAL*. Assim, a área por molécula adsorvida, que é matematicamente o inverso do excesso superficial, gera valores crescentes, enquanto a energia livre de Gibbs de micelização, que depende apenas dos valores da cmc, apresenta valores decrescente com a adição e com o aumento do número de grupos epóxi na cadeia, valores já esperados devido aos maiores valores de cmc.

A Tabela 5.6 apresenta os valores dos parâmetros físico-químicos observando a variação da salinidade, temperatura e do pH para o tensoativo *SAR*, enquanto que os valores desses parâmetros para o *SEAR* e o *SEAL* se encontram no Anexo B.

Tabela 5.6 - Parâmetros físico-químicos de adsorção em interface líquido-gás.

Condição	Condição	Γ x 10^{-6} (mol/m^2)	A (Å^2)	ΔG_{mic} (kJ/mol)
0,5 M a 30ºC	pH2	2,07	80,21	-10,83
0,5 M a 30ºC	pH3	2,95	56,27	-13,05
0,5 M a 30ºC	pH4	3,21	51,64	-13,35
0,5 M a 30ºC	pH5	3,50	47,42	-13,35
0,5 M a 30ºC	pH7	3,50	47,42	-13,35
1,0 M a 30ºC	pH2	0,5	279,25	-10,70
1,0 M a 30ºC	pH3	4,95	33,51	-12,84
1,0 M a 30ºC	pH4	3,32	49,93	-12,98
1,0 M a 30ºC	pH5	3,54	46,83	-13,12
1,0 M a 30ºC	pH7	3,37	49,28	-13,19
0,5 M a 60ºC	pH2	2,60	63,90	-10,96
0,5 M a 60ºC	pH3	2,25	73,92	-13,19

0,5 M a 60ºC	pH4	2,42	68,54	-13,43
0,5 M a 60ºC	pH5	2,73	60,80	-13,61
0,5 M a 60ºC	pH7	2,58	64,44	-13,70
1,0 M a 60ºC	pH2	0,859	193,32	-10,83
1,0 M a 60ºC	pH3	0,661	251,32	-12,98
1,0 M a 60ºC	pH4	0,925	179,51	-13,19
1,0 M a 60ºC	pH5	0,881	188,49	-13,43
1,0 M a 60ºC	pH7	0,837	198,41	-13,52

O estudo dos parâmetros físico-químicos com a variação da salinidade mostrou que o excesso superficial (Γ) diminui com o aumento da salinidade, e isso é explicado pelo fato da cmc aumentar com o aumento da salinidade, comportamento também repetido, de uma forma geral, para os tensoativos epoxidados (*SEAR* e *SEAL*). Os valores de área por molécula adsorvida (A) também seguem uma tendência, nos quais crescem com o aumento da salinidade, como esperado. Estes comportamentos são mais evidentes na temperatura de 60ºC.

Para o *SAR*, na temperatura de 30ºC, observa-se que há um efeito contrário ao (aumento do excesso superficial com o aumento da salinidade) esperado e isso acontece para as curvas referentes aos valores de pH's 2, 3 e 4. Esse fenômeno pode ser explicado pelo possível aumento na quantidade de semi e ad-micelas ao se elevar a concentração de sal, caracterizando a presença de moléculas de tensoativos na interface e não no seio da solução.

Os valores da cmc e o comportamento das curvas da tensão superficial em função da concentração de tensoativo foram afetados pela variação de fatores como salinidade, temperatura e pH. Ficou provado que quando há elevação da concentração de sal de 0,5 M para 1,0 M, a cmc tem seus valores aumentados devido a formação da estrutura de ad-micelas. Com relação a temperatura, observou-se que, conforme esta é aumentada, os valores de cmc são diminuídos devido ao enfraquecimento das ligações de hidrogênio. Por fim, avaliando-se o pH, observou-se que o seu aumento proporciona a diminuição da cmc devido a atenuação do fenômeno da protonação.

O cálculo da cmc e a obtenção do comportamento das curvas de tensão superficial em função da concentração facilitaram a compreensão do fenômeno de adsorção dos tensoativos na interface líquido-sólido, objetivo principal deste trabalho a partir de medidas de resistência à corrosão. A determinação da cmc facilita a análise dos resultados de eficiência na inibição da corrosão, visto que estes atingem valores máximos a partir da formação dos agregados

micelares, que é representada pela formação de uma monocamada na interface solução-metal, formando um filme na superfície.

5.3 ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS MICELARES EM SOLUÇÃO

As soluções micelares têm sido aplicadas em diferentes segmentos da ciência, o que torna imprescindível sua caracterização. Dessa forma, é preciso caracterizar os novos tensoativos sintetizados em solução na forma de agregados micelares, e esse estudo é mais significativo se os tensoativos apresentarem grupos que possam gerar novas atividades interfaciais específicas. Assim, a presença de grupos epóxi na cadeia hidrocarbônica é uma motivação para estudar a agregação destes tensoativos e entender melhor o fenômeno nas interfaces.

Baseado nesse contexto, este estudo tem como objetivo caracterizar os sistemas micelares dos tensoativos 12-hidroxioctadecenoato de sódio (*SAR*), 9,10-epóxi-12 hidroxioctadecanoato de sódio (*SEAR*) e 9,10:12,13-diepóxi-octadecanoato de sódio (*SEAL*) em meio aquoso variando a concentração salina, concentração do tensoativo e temperatura.

Para estudar as propriedades de estrutura micelar é preciso haver a certeza de sua existência e isso foi comprovado com os experimentos de tensão superficial, que auxiliam na determinação da concentração micelar crítica dos tensoativos em cada sistema. Os diferentes sistemas investigados para os três tensoativos apresentam valores da cmc na ordem de 10^{-3} M, o que faz acreditar que valores de concentração destes tensoativos na ordem de 10^{-2} M apresentam micelas. Nesse trabalho, a maior concentração de cada tensoativo nos seus sistemas estudados é na ordem de 1% grama/volume, que transformado em mol/L gera valores na ordem de 10^{-2} M. Essa condição foi imposta para corroborar com os demais experimentos.

5.3.1 Influência da estrutura dos tensoativos

A influência das estruturas dos tensoativos é evidenciada nas diferentes indicações de espalhamento mostradas na Figura 5.14. Para esse experimento verifica-se apenas a influência

do grupo epóxi na cadeia hidrocarbônica, em água, onde o tensoativo se encontra numa concentração constante de 1% m/v, numa temperatura de 30ºC.

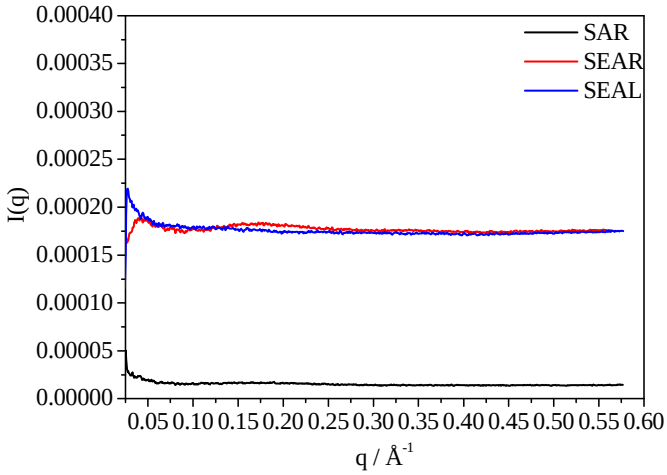


Figura 5.14 - Medidas de SAXS para os tensoativos *SAR*, *SEAR* e *SEAL* numa concentração constante de 1% m/v em água numa temperatura de 30ºC.

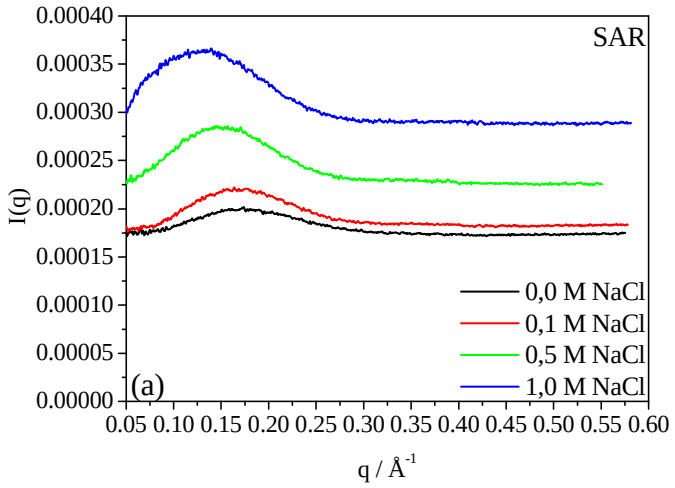
Apesar de a Figura 5.14 não mostrar claramente que exista a formação micelar, em função do perfil bastante plano das curvas I(*q*) versus *q* obtidas, análises de tensiometria, realizadas previamente, confirmam que há a existência dos agregados micelares, uma vez que as soluções foram preparadas a 1% m/v, acima, portanto, da cmc de cada um dos três tensoativos em água a 30ºC. Esse comportamento está provavelmente relacionado à formação de micelas com tamanho bastante reduzido, não proporcionando um espalhamento com intensidade apreciável. Mesmo assim, a Figura 5.14 já mostra uma tendência que será observada em ensaios posteriores com esses três tensoativos, que é a semelhança entre as curvas do *SEAR* e *SEAL* e seu contraste com a curva do *SAR*.

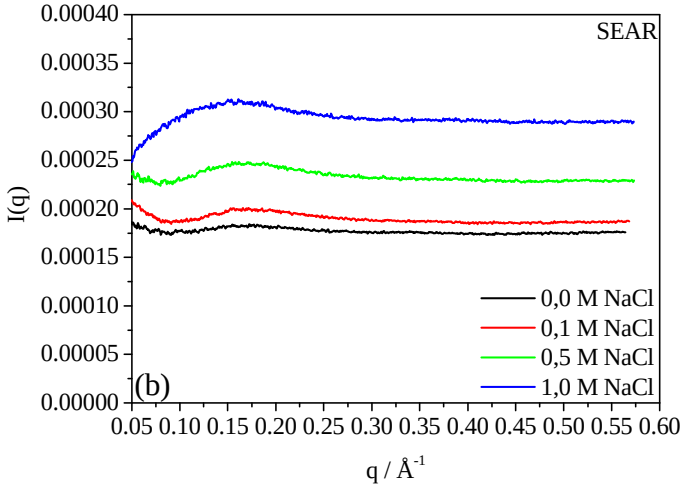
5.3.2 Influência da salinidade

A Figura 5.15 mostra o efeito da salinidade sobre a formação dos agregados micelares. Os três tensoativos foram investigados quanto à formação micelar em ambientes salinos de concentração de 0,1 M, 0,5 M e 1,0 M de NaCl. Apesar de este trabalho fixar as concentrações de 0,5 M e 1,0 M, é importante analisar o aumento gradativo da concentração de salinidade no meio e visualizar a sua influência no tamanho e na forma da micela. A Figura

5.15 mostra que há aumento na intensidade das curvas de espalhamento, com particular destaque para as curvas do *SAR*, mais intensas que as do *SEAR* e *SEAL*.

Dois efeitos são descritos pelas curvas da Figura 5.15. A salinidade induz à formação de agregados micelares com tamanho superior ao das micelas em meio aquoso puro e o aumento de salinidade proporciona a formação de micelas com tamanhos crescentes. As curvas do *SAR*, em especial, indicam a formação de agregados aproximadamente esféricos com interações de natureza predominantemente repulsiva, porém não tão intensas.





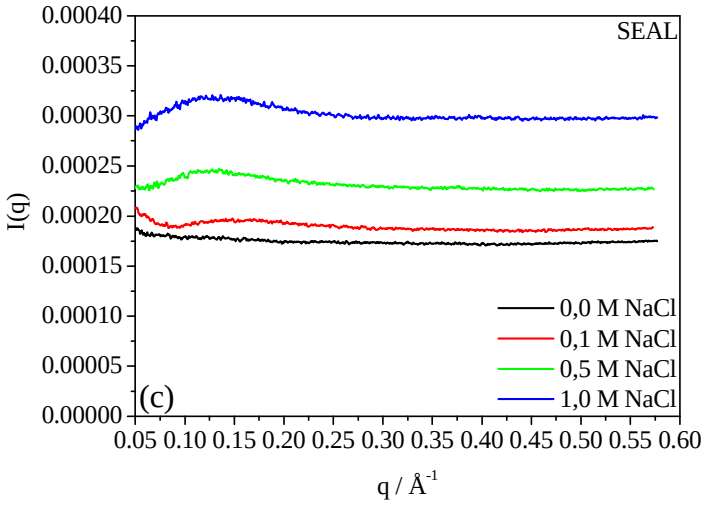


Figura 5.15 - Medidas de SAXS para os tensoativos *SAR*, *SEAR* e *SEAL* variando a concentração salina do meio em 0,1 M, 0,5 M e 1,0 M de NaCl numa temperatura de 30ºC.

Por outro lado, o comportamento com relação ao *SEAR* e *SEAL* se repete, uma vez que as curvas para esses dois tensoativos não são fortemente alteradas com a adição de sal, mas se distinguem das curvas do *SAR* em cada situação. Ademais, o efeito da salinidade sobre soluções de *SEAR* e *SEAL* corrobora o comportamento dos sistemas assim formados, se comparações são feitas entre as curvas respectivas da Figura 5.15 com aquelas mostradas na Figura 5.14 (na ausência de salinidade). Novamente, agregados esféricos são formados, com interações de natureza repulsiva, porém com intensidades inferiores àquelas desenvolvidas pelas soluções de *SAR*. Esse comportamento se deve aos grupamentos epóxi presentes nas cadeias hidrocarbônicas dos tensoativos *SEAR* e *SEAL*, uma vez que aumentam o caráter atrativo entre tais moléculas, razão pela qual são geradas micelas com interações resultantes de natureza ainda repulsivas, porém mais fracas.

A Tabela 5.7 mostra os valores de diâmetro de micela para os agregados micelares do tensoativo *SAR* nas salinidades estudadas.

Tabela 5.7 - Diâmetro das micelas do tensoativo *SAR* em diferentes salinidades.

Solução Micelar a 30°C	Diâmetro médio de partícula / Å
SAR em água	36,94
SAR em NaCl 0,1 M	39,25
SAR em NaCl 0,5 M	43,31
SAR em NaCl 1,0 M	48,31

No ANEXO C, encontram-se os demais resultados para os sistemas estudados e eles seguem o mesmo comportamento destes aqui mostrados.

A Figura 5.16 ilustra, teoricamente, as micelas em meio salino nas diferentes salinidades estudadas.

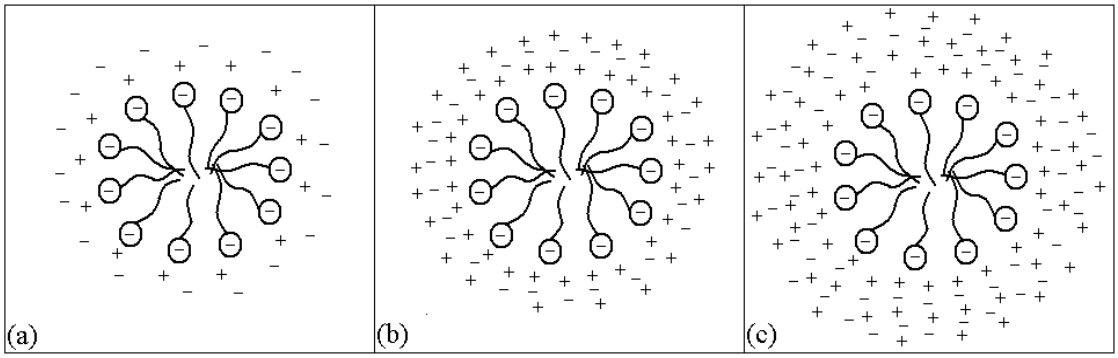


Figura 5.16 - Esquema de micelas formadas em meio aquoso com aumento da concentração salina: (a) NaCl-0,1 M, (b) NaCl-0,5 M e (c) NaCl-1,0 M.

A Figura 5.16 ilustra teoricamente como se encontram as micelas no seio da solução quando se eleva a concentração salina. Os tamanhos distintos das micelas em diferentes salinidades é resultado de diferentes concentrações de contra-ion ao redor das cabeças polares dos tensoativos. A elevação da concentração salina forma uma "nuvem" de cargas e esse fenômeno proporciona um afastamento lateral dos tensoativos e, consequentemente, há o aumento do raio micelar, como mostra os valores da Tabela 5.7.

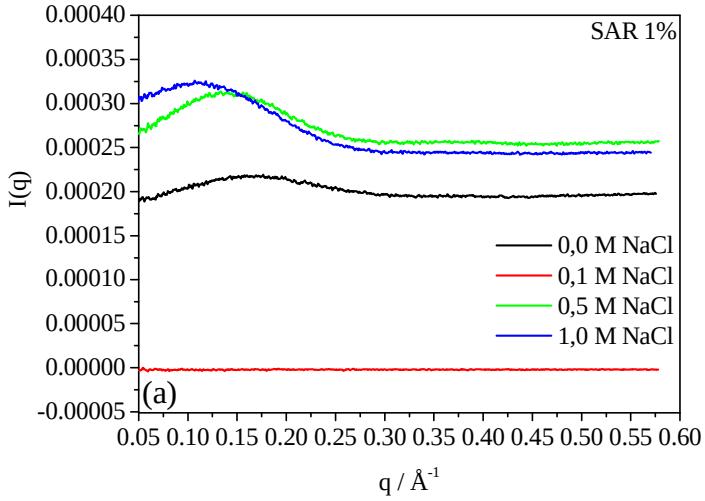
Os valores de concentração micelar crítica apresentados neste capítulo mostram que com a elevação da concentração salina dificulta a formação micelar, ou seja, há a necessidade de haver mais tensoativos para formar o agregado micelar e, assim, não se pode explicar o aumento do raio micelar pelo fato de haver um aumento do número de agregação, já que este aumenta com o abaixamento da cmc.

Uma outra explicação para comprovar que não é o aumento do número de agregação que faz aumentar o raio micelar, para este trabalho, está nos valores de energia livre de micelização ($\Delta_{mic}G$), que se torna mais negativo quando os valores de cmc diminuem, como pode ser notado na Tabela 5.7. O que se nota é um aumento da cmc quando se eleva a concentração salina do meio e tal comportamento se deve a formação de estruturas semi-micelares e ad-micelares, como discutido no capítulo dois. Assim, o fenômeno termodinâmico de formação micelar, que é dado pelas contribuições da transferência das cadeias hidrocarbônicas hidrofóbicas do solvente para o interior das micelas e das interações repulsivas entre as cabeças polares das moléculas tensoativas, mostra que o aumento do raio

micelar como a elevação da salinidade se deve ao efeito do excesso de cargas que se comportam como contra-ion dos tensoativos.

5.3.3 Influência da temperatura

A Figura 5.17 mostra o comportamento dos sistemas micelares à temperatura de 60ºC. Assim como na Figura 5.15, o *SAR* apresenta um comportamento mais claro confirmando a interação de repulsão entre as micelas esféricas, enquanto os tensoativos *SEAR* e *SEAL* formam estruturas com interação menos repulsiva e geometria não tão esférica. Além da temperatura, observa-se o efeito da salinidade e mais uma vez é notado que o tensoativo *SAR* comporta-se de maneira distinta em relação ao *SEAR* e *SEAL*, que evidenciam novamente comportamento semelhante.



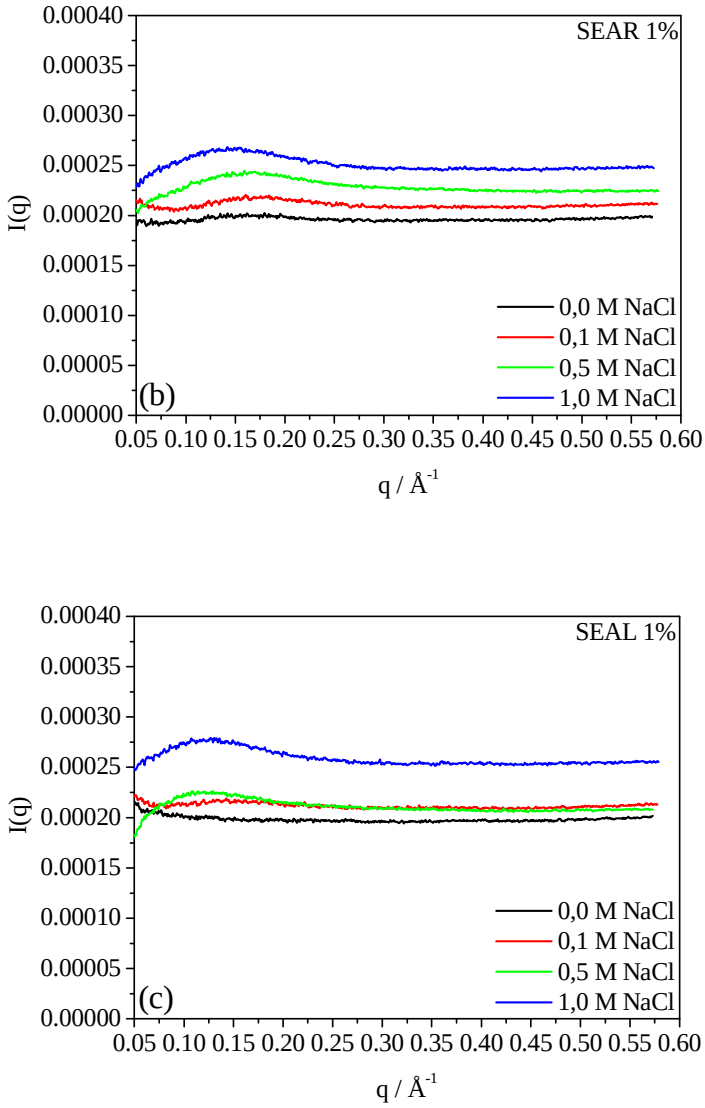


Figura 5.17 - Medidas de SAXS a 60ºC para soluções aquosas e salinas dos tensoativos com concentração de 1% (m/v;). (a) *SAR*; (b) *SEAR*; (c) *SEAL*.

O único comportamento estranho é apresentado na Figura 5.17, representada pelo tensoativo *SAR*, no qual o sinal referente à concentração de NaCl a 0,1 M indica um valor de intensidade igual a zero, fenômeno acontecido devido a problemas operacionais.

A Tabela 5.8 apresenta valores de diâmetro médio de partícula para o tensoativo *SAR*, podendo ser comparados com valores da Tabela 5.7.

Tabela 5.8 - Diâmetro das micelas do tensoativo *SAR* em diferentes salinidades a 60ºC numa concentração de tensoativo a 1% m/v.

Solução Micelar a 60°C	Diâmetro médio de partícula / Å
SAR em H_2O	36,94
SAR em NaCl 0,1 M	indefinido
SAR em NaCl 0,5 M	48,31
SAR em NaCl 1,0 M	57,09

A Tabela 5.8 mostra o comportamento do raio micelar, para o *SAR*, em função da salinidade e mais uma vez se percebe que a elevação da salinidade faz o raio micelar aumentar, como já percebido e comentado para os valores da Tabela 5.7.

A Tabela 5.8 tem como objetivo principal mostrar a influência da temperatura na variação do raio micelar percebendo-se o crescimento do diâmetro micelar com a elevação da temperatura (30ºC pra 60ºC), exceto para os sistemas sem salinidade. A comparação entre as Tabelas 5.7 e 5.8 mostra tais comportamentos.

O aumento da temperatura aumenta o tamanho do diâmetro micelar devido proporcionar maior movimentação na dupla camada elétrica, que fica mais difusa e com maior repulsão entre as cabeças polares, quando se eleva a temperatura, mas este comportamento só é visto quando existe a presença de sais inorgânicos no meio, indicando que o tamanho do diâmetro micelar é influenciado pela temperatura devido à presença de cargas ao redor da dupla camada elétrica. Assim, pode-se afirmar que o efeito da temperatura isoladamente não proporciona variação no tamanho do agregado micelar.

O que se espera, para tensoativos iônicos, é que não haja mudança no tamanho da micela com a variação da temperatura, comportamento observado quando as micelas se encontram em ambientes ausentes de sais inorgânicos. O tamanho dos agregados não deve ser alterado porque a temperatura não provoca nenhum efeito significativo na camada difusa e dessa forma o agregado não poderia mudar de tamanho já que o mesmo corresponde à soma da cauda, cabeça e contra-íon do tensoativo mais a camada elétrica.

5.3.4 Influência da concentração do tensoativo

Para uma melhor visualização dos efeitos de cada estrutura molecular na formação das micelas, preferiu-se ilustrar os sistemas que têm 2% de concentração de tensoativo, pois nesta condição é mais claro observar o perfil das curvas I(*q*) versus *q* obtidas.

O efeito da concentração de tensoativo é observado através dos resultados mostrados na Figura 5.18 para o *SAR* em água. Observou-se a diferença entre as curvas para soluções contendo 1% e 2% m/v deste tensoativo, a 30°C.

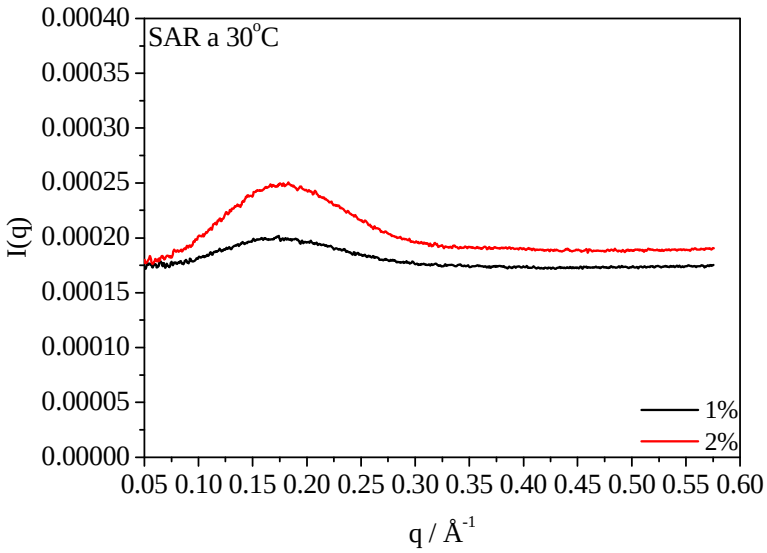


Figura 5.18 - Medidas de SAXS para o tensoativo *SAR* em concentrações de 1 e 2% m/v numa temperatura de 30ºC em água.

Analogamente ao efeito da salinidade discutido anteriormente, o aumento da concentração de tensoativo no meio favorece à formação de agregados micelares esféricos que interagem mais fortemente, evidenciando uma natureza repulsiva. O diâmetro médio das partículas formadas em soluções a 2% m/v do tensoativo *SAR* é de 38,88Å em água, enquanto para a concentração de 1% m/v o diâmetro médio é 36,94 (ver Tabela 5.7).

A Figura 5.19 mostra os perfis de espalhamento de luz para os três tensoativos aqui estudados variando a salinidade numa concentração de tensoativo a 2% a uma temperatura de 60ºC, nos quais o *SAR* apresenta, mais uma vez, maior indicação de estruturas esféricas.

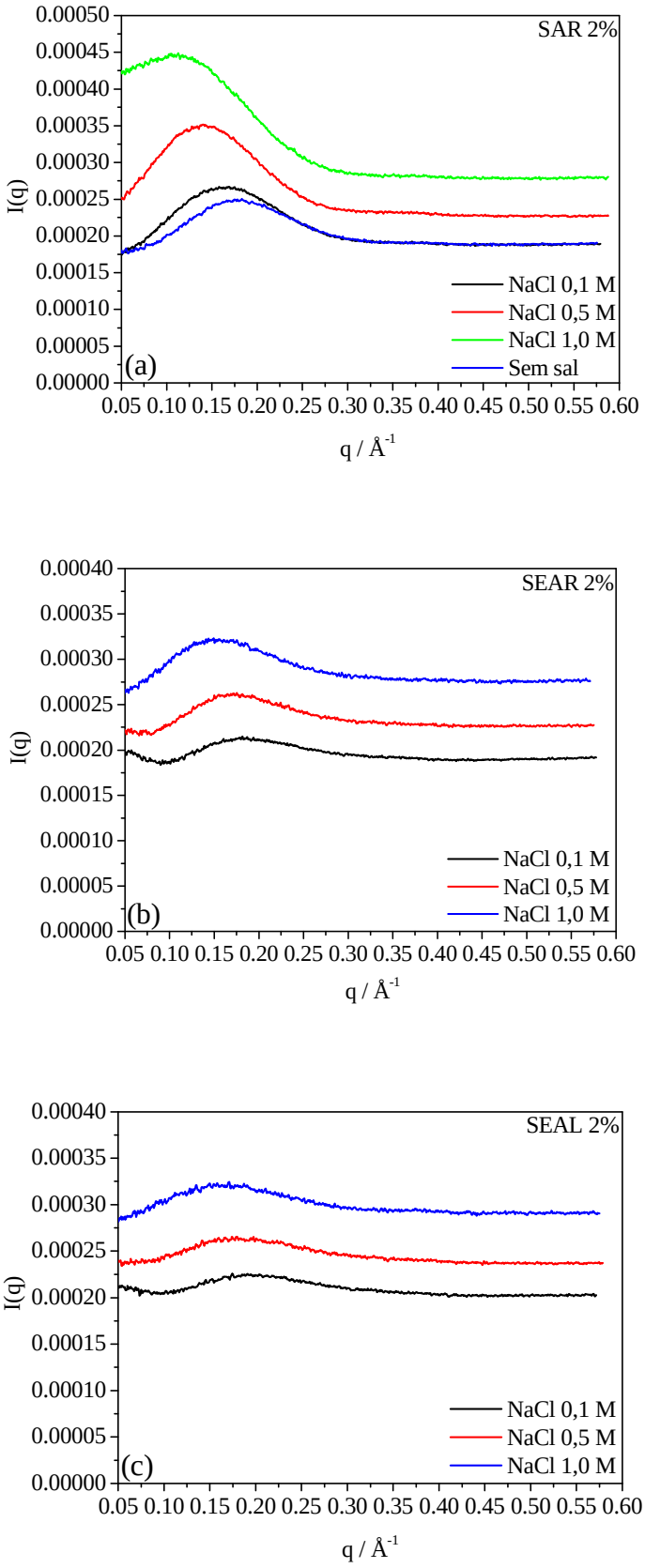


Figura 5.19 - Medidas de SAXS a para os tensoativos com concentração de 2% em soluções salinas de NaCl a 0,1 M, 0,5 M e 1,0 M a 60ºC.

Esses resultados mostram que há uma tendência geral em formar agregados aproximadamente esféricos, do tipo micela direta, para todos os sistemas, com interações interpartículas de natureza predominantemente repulsiva, porém variável.

Após a análise matemática dos perfis de espalhamento se obtém os valores de diâmetro micelar, que estão apresentados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9 - Diâmetro das micelas do tensoativo *SAR* em diferentes salinidades a 60ºC com uma concentração de tensoativo a 2% m/v.

Solução Micelar a 60°C	Diâmetro médio de partícula / Å
SAR em H_2O	33,94
SAR em NaCl 0,1 M	38,06
SAR em NaCl 0,5 M	43,31
SAR em NaCl 1,0 M	52,33

O aumento da concentração de tensoativo produz mais micelas, ao invés deste tensoativos se adicionarem as micelas já formadas, o que sugere uma maior quantidade de micelas no meio, proporcionando maior efeito do fenômeno de repulsão entre as micelas, caracterizado pelo aumento da intensidade das curvas gaussianas, como mostram os gráficos da Figura 5.19.

Fazendo uma análise das Tabelas 5.8 e 5.9 é notado que há diminuição do tamanho do diâmetro micelar quando se elevou a concentração de tensoativo de 1% para 2% m/v. Esse fenômeno pode ser explicado pelo fato de haver variação nas estruturas geométricas dos agregados quando se adiciona mais tensoativo no meio. Assim, as micelas esféricas dão origem, possivelmente, a outros tipos de estruturas, como micelas com curvatura mais plana, cilíndricas ou cristais líquidos, nas quais dependem do fator de empacotamento micelar para serem formadas.

A Figura 5.20 ilustra como se comportam, possivelmente, as estruturas micelares em solução. Esta figura leva em consideração a formação de estruturas mais alongadas ou achatadas.

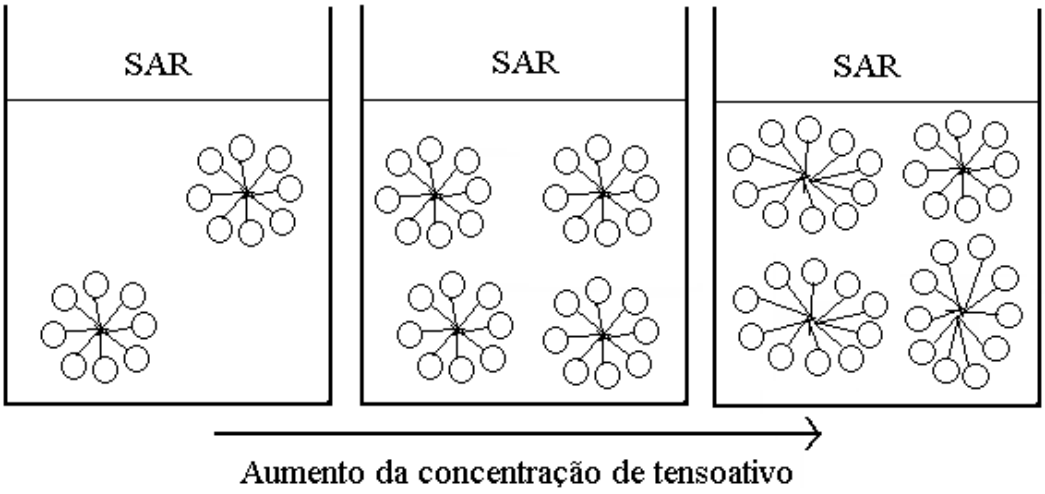


Figura 5.20 - Esquema de como se comportam as micelas em solução com o aumento da concentração de tensoativo no meio.

A Tabela 5.10 apresenta valores dos diâmetros micelares para os tensoativos *SEAR* e *SEAL* nas mesmas condições estudadas para o *SAR* e apresentado na Tabela 5.9, que se refere aos gráficos b e c da Figura 5.18. A construção da Tabela 5.10 tem como objetivo fazer em estudo comparativo como os dados da Tabela 5.9, para que seja possível comparar o comportamento dos tensoativos *SAR*, *SEAR* e *SEAL*.

Tabela 5.10 - Diâmetro das micelas do tensoativo *SEAR* e *SEAL* em diferentes salinidades a 60ºC com uma concentração de tensoativo a 2% m/v.

Solução Micelar a 60°C	Diâmetro médio de partícula / Å
SEAR em NaCl 0,1 M	34,89
SEAR em NaCl 0,5 M	39,25
SEAR em NaCl 1,0 M	43,31
SEAL em NaCl 0,1 M	33,05
SEAL em NaCl 0,5 M	34,88
SEAL em NaCl 1,0 M	39,25

A avaliação da Tabela 5.10 faz concluir que a existência dos grupos epoxidados na cadeia hidrocarbônica modifica levemente a estrutura da micela, pois há diferença nos valores de diâmetros da micela, comprovando diferentes orientações dos tensoativos ao formarem as micelas.

Os resultados apresentados na Tabela 5.10 mostram que a entrada de um e dois grupos epóxi, respectivamente, faz diminuir o tamanho do diâmetro micelar, indicando uma mudança na estrutura geométrica das micelas. Esse comportamento se deve, possivelmente, ao

surgimento de micelas mais alongadas e achatadas. A Figura 5.21 ilustra, teoricamente, como se comportam as micelas em solução ao se adicionar um e dois grupos epóxi.

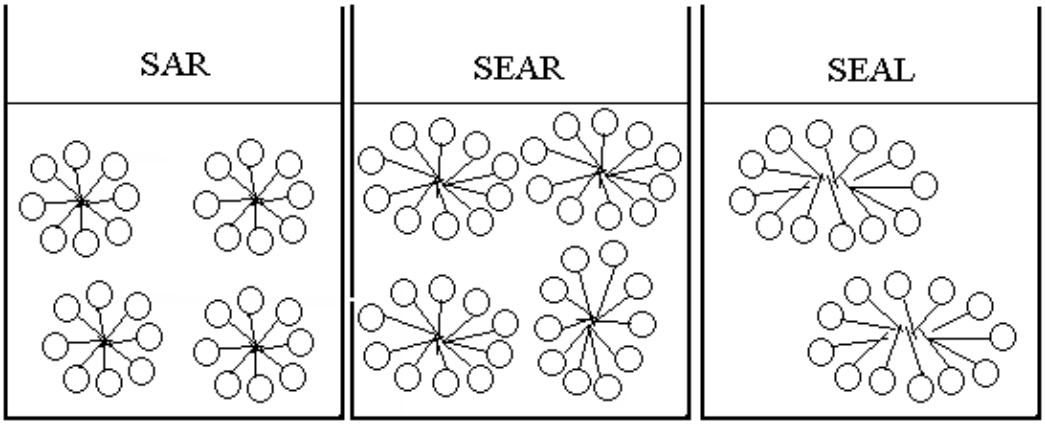


Figura 5.21 - Comportamento das estruturas micelares quando se adiciona um e dois grupos epóxi no tensoativo.

5.3.5 Conclusão do estudo de SAXS

Os efeitos da estrutura, concentração de tensoativo e da salinidade sobre a agregação dos sistemas são mais pronunciados que o efeito da temperatura, pelo menos dentro dos níveis testados para estas variáveis. Um dado importante se refere à diferença entre os dados obtidos par o tensoativo *SAR* e para os tensoativos *SEAR* e *SEAL*, evidenciando o efeito dos grupos epóxi sobre a agregação dos tensoativos. A salinidade, por sua vez, parece induzir maior agregação, tanto pelo fato de partículas com maior diâmetro serem formadas quanto pelo aumento da intensidade ou amplitude das curvas de espalhamento geradas quando se aumenta o teor de sal no meio.

Comportamento semelhante foi observado com soluções mais concentradas em tensoativo, todas acima das respectivas cmc's na temperatura de trabalho. Finalmente, os ensaios referentes ao efeito da temperatura também foram interessantes, na medida em que permitiram caracterizar a estabilidade térmica dos sistemas, uma vez que alterações significativas não foram observadas nas curvas geradas, sob várias condições de salinidade e composição química. Uma vez que a proposta é utilizar tais sistemas em aplicações reais de inibição de corrosão, a confirmação de que variações muito altas de temperaturas parecem não modificar as propriedades dos sistemas é uma vantagem que deve ser ressaltada.

Os demais experimentos que indicam as relações entre cada tensoativo e seus sistemas são encontrados no ANEXO C.

5.4 FATOR DE COBERTURA E EFICIÊNCIA DOS TENSOATIVOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO

O fator de cobertura na interface líquido-sólido, através das medidas de resistência a corrosão, é um dos objetivos principais deste trabalho, pois estas análises verificam a eficiência que os novos tensoativos epoxidados oferecem ao se adsorverem na superfície do aço-carbono. Assim, tal estudo pode ser estendido com a sua aplicação em campos de petróleo, especificamente, no controle da corrosão em oleodutos.

Nas últimas décadas, têm sido desenvolvidos novos materiais mais resistentes à corrosão, embora o aço-carbono ainda esteja sendo amplamente utilizado na indústria de petróleo, em processos de transporte de gás e óleo a partir de linhas de transmissão de fluxos com a utilização de gasodutos e oleodutos, respectivamente (Migahed *et al*, 2002). Por isso, ainda existe a necessidade de investigar novos inibidores químicos.

O fator de cobertura do filme na superfície do aço-carbono é dado por θ, como mostra a equação 5.1.

$$\theta = \frac{r_{res,i} - r_{res,0}}{r_{res,i}} \tag{5.1}$$

na qual $r_{res,I}$ e $r_{res,0}$ são, respectivamente, as resistências a corrosão com e sem inibidor.

As isotermas de adsorção de Langmuir e Frumkin foram obtidas minimizando a função objetivo:

$$\delta\theta = \sum_{r=1}^{N} \left(\frac{\theta_{obs,i} - \theta_{calc,i}}{\theta_{obs,i}} \right)^2 \tag{5.2}$$

Na função objetivo, o índice i corresponde à i-ésima concentração do inibidor. Note que não se usou a concentração zero para a qual $\theta_{obs,0} = 0$. N é o número total de concentrações. Os valores de $\theta_{calc,i}$ são encontrados desde que se conheça a concentração e as constantes K e A da isoterma de Frumkin.

Para minimizar a função objeto, $\delta\theta$, foi desenvolvido um programa usando o método simplex não linear.

Os gráficos da Figura 5.22 a seguir também irão apresentar os valores do fator de cobertura de superfície em função da eficiência de proteção da mesma. A equação 5.3 mostra como se faz para calcular esta eficiência (E%).

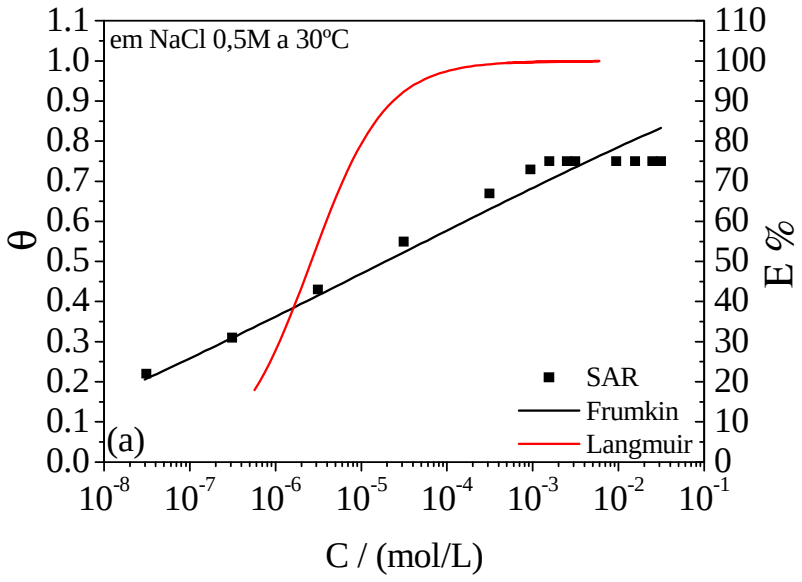
$$E\% = 100x\theta \qquad (5.3)$$

5.4.1 Influência da concentração

Estudou-se a influência da concentração dos tensoativos *SAR*, *SEAR* e *SEAL* no fator de cobertura e na eficiência da inibição da corrosão.

Os modelos aplicados para estudar a adsorção dos tensoativos na superfície do metal foram os modelos de Langmuir e Frumkin. Os resultados apresentados na Figura 5.22 mostram que o modelo de Frumkin se ajusta melhor ao fenômeno de adsorção.

Os gráficos de potenciometria referentes aos estudos eletroquímicos se encontram no anexo D2. A partir das respostas de resistência elétrica obtidas, para cada experimento, é que se conclui o valor do fator de cobertura e, consequentemente, da eficiência de cobertura.



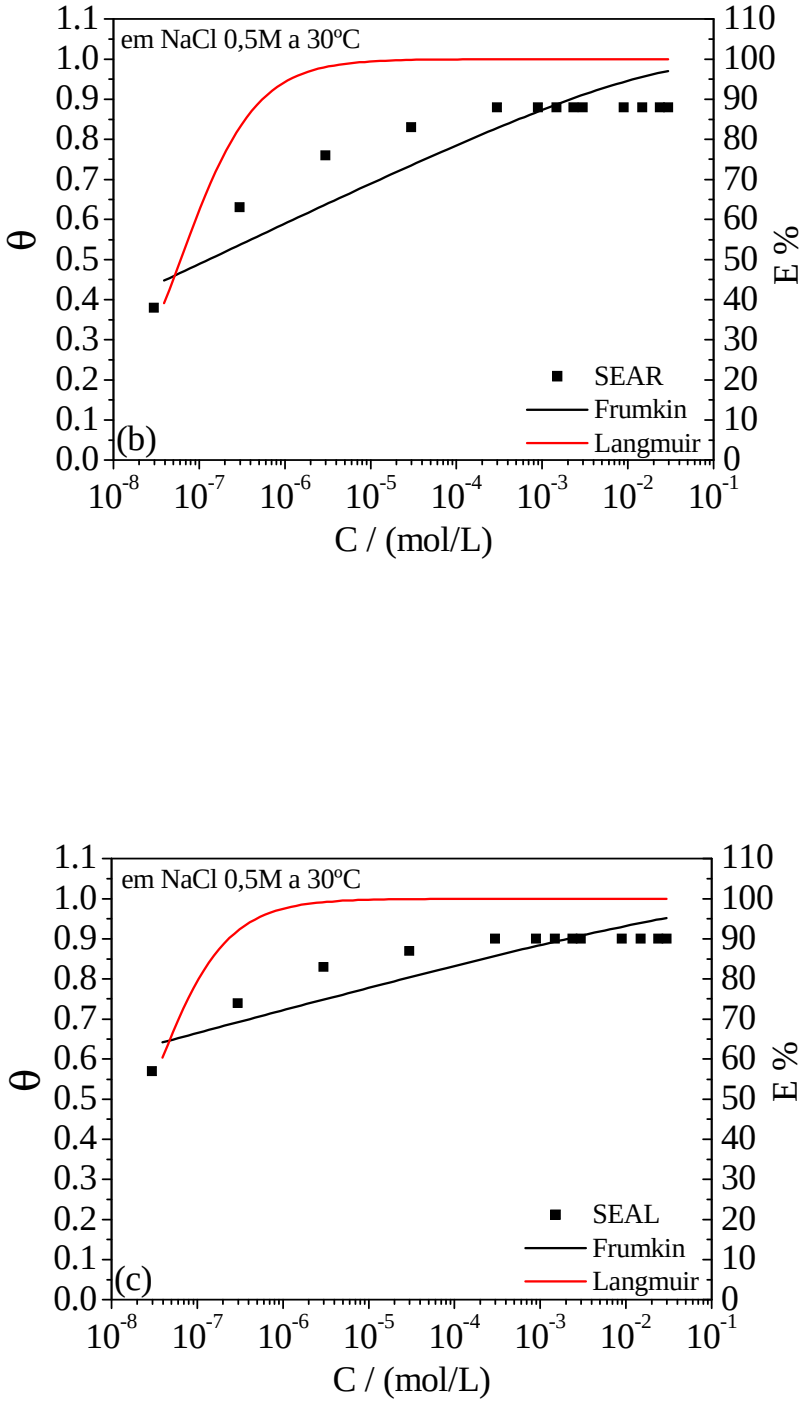


Figura 5.22 - Influência da concentração do tensoativo na inibição da corrosão e no fator de cobertura.

Os resultados dos parâmetros físico-químicos dos dois modelos são apresentados na Tabela 5.11.

Tabela 5.11 - Parâmetros encontrados pelos modelos estudados.

	Frumkin			Langmuir		
	K	*A*	$\delta\Theta_F$	*K*	*A*	$\delta\Theta_L$
SAR	$2{,}31 \times 10^{10}$	$1{,}76 \times 10^{1}$	$2{,}67 \times 10^{-1}$	$2{,}95 \times 10^{8}$	-	$5{,}64 \times 10^{2}$
SEAR	$9{,}54 \times 10^{10}$	$1{,}88 \times 10^{1}$	$9{,}66 \times 10^{-1}$	$1{,}64 \times 10^{7}$	-	$1{,}78 \times 10^{-1}$
SEAL	$4{,}63 \times 10^{17}$	$3{,}59 \times 10^{1}$	$5{,}87 \times 10^{-2}$	$3{,}86 \times 10^{10}$	-	$1{,}34 \times 10^{2}$

Os resultados apresentados na Tabela 5.11 mostram que os valores do desvio ($\delta\theta$) são menores para a isoterma de Frumkin, sugerindo que esta isoterma válida, de forma mais adequada, o fenômeno de adsorção. Além disso, ela se adapta melhor ao fenômeno da adsorção das micelas e tensoativos em interface líquido-sólido por haver em sua estruturação matemática o parâmetro de interação lateral entre as espécies químicas. A partir destes resultados todas as outras condições estudadas neste trabalho serão avaliadas através da isoterma de Frumkin.

Uma análise detalhada da Figura 5.22 mostra que os valores de fator de cobertura, θ, experimentais se afastam dos teóricos para os tensoativos epoxidados, sugerindo que o modelo não é tão satisfatório para explicar, matematicamente, o fenômeno de adsorção das micelas formadas por tensoativos com sítio polar na cadeia hidrocarbônica, pois estes tensoativos "procuram" interagir lateralmente com a superfície do metal.

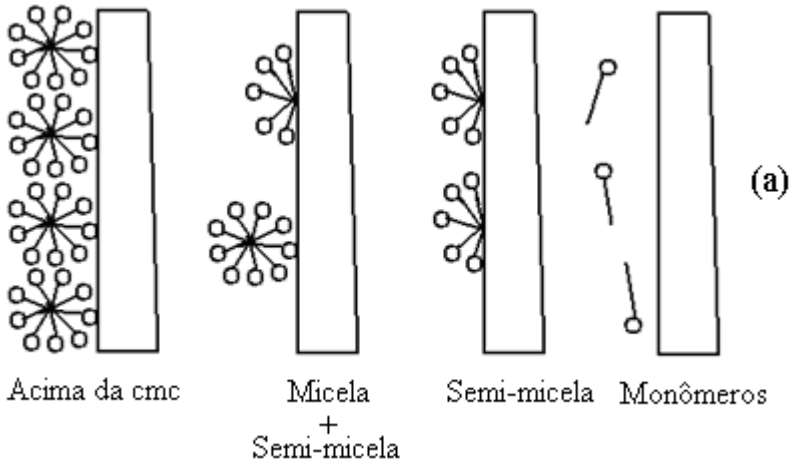
Observando-se a Tabela 5.11, pode-se notar que o parâmetro lateral, *A*, apresenta valores crescentes de interação de repulsão ao se adicionar na molécula do ácido graxo o grupo epóxi (*SAR* e *SEAR*) e também quando se eleva a quantidade dos grupos na cadeia hidrocarbônica (*SEAR* e *SEAL*). Assim, o comportamento da micela na superfície do metal é o oposto do comportamento apresentado em solução, onde as micelas diminuem a intensidade da repulsão com a entrada dos grupos epóxi na cadeia. Esse comportamento contraditório se deve ao fato da superfície metálica ser um ambiente bastante polar, o que faz as micelas serem atraídas para esta superfície.

As micelas dos tensoativos epoxidados têm um formato levemente achatado, enquanto a micela para o tensoativo *SAR*, sem grupo epóxi, apresenta um formato esférico bem definido. Estas diferenças de estruturas micelares representam resultados, também, distintos

para a eficiência de cobertura da superfície do metal, isso porque a organização destas micelas no ato da adsorção é um fator importante para obtenção de um bom filme protetor.

O aumento da repulsão lateral entre as micelas e moléculas de tensoativo na interface, como indicam os valores de *A* na Tabela 5.11, é causado pela atração que os grupos epóxi, que se encontram na cadeia hidrocarbônica, no interior da micela, têm pelas cargas presentes na superfície do aço-carbono, fazendo as micelas, possivelmente, alargarem e com isso as micelas ou tensoativos vizinhos são empurrados, gerando valores de interação lateral repulsiva.

O mecanismo de adsorção para as micelas dos tensoativos *SAR*, *SEAR* e *SEAL* são distintos. A adsorção do tensoativo *SAR* acontece apenas quando a concentração dele está acima da cmc, na qual há micelas esféricas se adsorvendo sobre a superfície do metal, enquanto que para valores de concentração um pouco abaixo da cmc, numa faixa de 10^{-3} a 10^{-4}M, há a formação de semi-micelas, como mostram as curvas de tensão superficial (seção 5.2 deste capítulo). Dessa forma, a eficiência de cobertura para estes tensoativos acontece, apenas, para valores de concentração acima ou próximo a cmc, não havendo cobertura quando há somente monômeros na solução. Já os tensoativos que apresentam o grupo epóxi (*SEAR* e *SEAL*) têm comportamento semelhante entre si, mas diferente do *SAR*, pois os tensoativos epoxidados, quando se encontram abaixo da cmc, se adsorvem na interface de forma monoméricas. Isso se deve à mudança de conformação da molécula, que assume uma estrutura fechada devido a cauda ter pouca afinidade com a água. Por isso, a eficiência na cobertura para os tensoativos epoxidados é bem maior que o *SAR*, tensoativo sem grupo epóxi. A Figura 5.23 ilustra teoricamente com se dá adsorção das estruturas micelares para os tensoativos epoxidados e não epoxidado na superfície do metal.



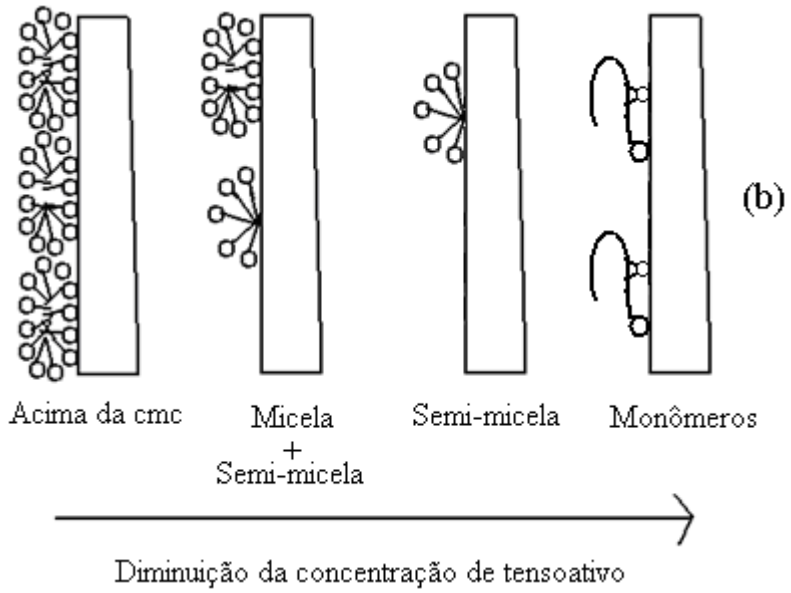


Figura 5.23 - Adsorção para as micelas e estruturas químicas: (a) tensoativo não epoxidado e (b) tensoativos epoxidados.

Analisando a Figura 5.23 é possível notar que a adsorção das micelas para o tensoativo *SAR* acontece de forma a deixar espaços entre elas possibilitando a entrada dos eletrólitos e aumentando o desgaste do metal. Esse resultado é comprovado pelos diferentes valores de eficiência mostrados na Figura 5.22, onde é notado um menor fator de cobertura para as micelas esféricas. Assim, a eficiência, acima da cmc, também é maior para as micelas dos tensoativos epoxidados, já que suas micelas cobrem mais a extensão da superfície devida sua estrutura alongada. A partir destes resultados se conclui que os tensoativos epoxidados aumentam o fator de cobertura em toda faixa de concentração estudada, sendo o *SEAL*, tensoativo com dois grupos epóxi, o que apresentou mais alta eficiência, devido estes grupos aumentarem a atração pelo metal. Os outros valores de θ referentes a concentração de NaCl a 1,0 M a 30ºC se encontram no Anexo D.

5.4.2 Influência da salinidade

Estudou-se a influência da concentração do sal no meio salino sobre o fator de cobertura e a eficiência dos tensoativos como inibidores de corrosão. Os valores de eficiência e fator de cobertura, em função da variação da salinidade, se encontram na Figura 5.24.

Os gráficos de potenciometria referentes aos estudos eletroquímicos para estas condições se encontram no ANEXO D2.

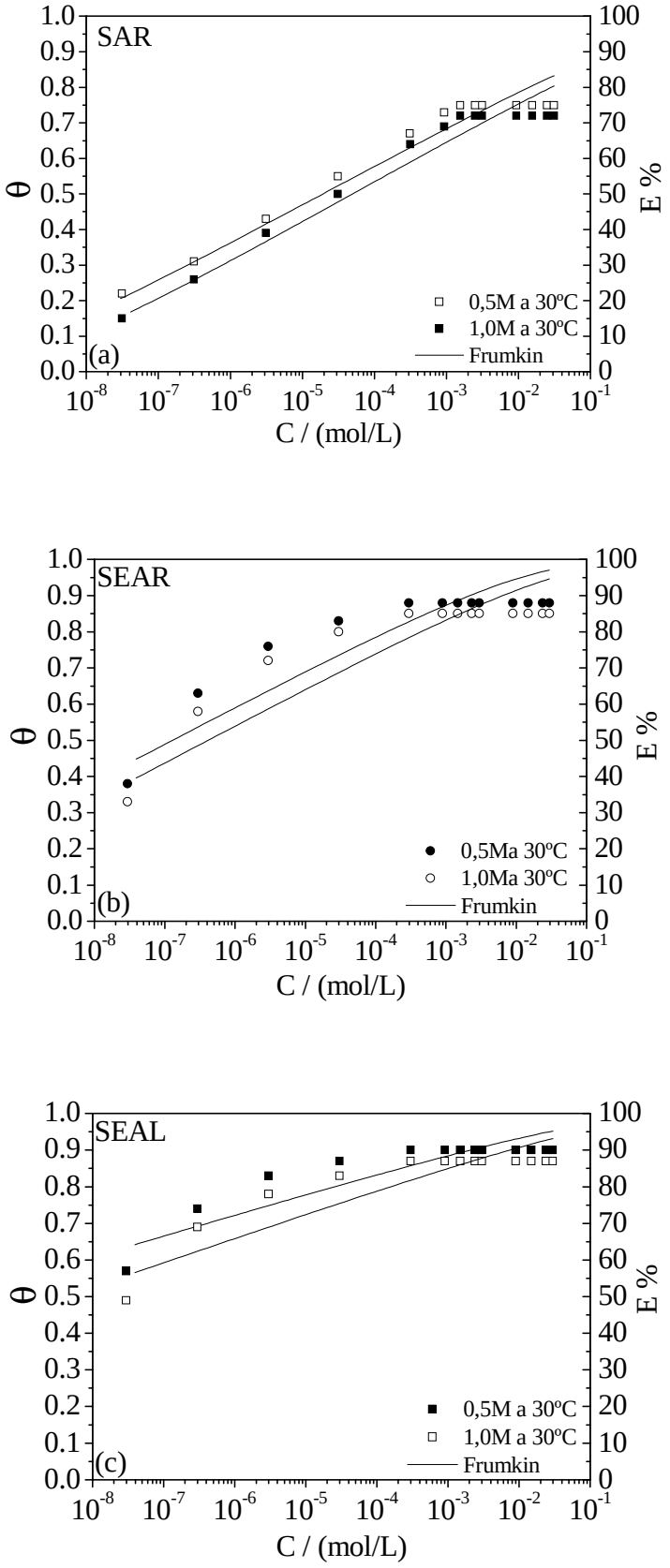


Figura 5.24 - Influência da concentração do sal no fator de cobertura e na eficiência de inibição de corrosão dos tensoativos.

Os valores apresentados na Figura 5.24 mostram o efeito da variação da concentração salina. O aumento da concentração de cloreto de sódio 0,5 M para 1,0 M pouco interfere no fator de cobertura. Comparando-se os tensoativos na mesma condição, fica claro que o os tensoativos *SEAL* e *SEAR*, ambos com grupo epóxi, apresentam melhor fator de cobertura em concentrações acima e abaixo da cmc. Para os valores de concentração acima da cmc o fenômeno da adsorção se deve a migração da micela até a superfície, e seus diferentes formatos é que indicam o resultado da eficiência. Assim, os grupos epoxidados nas moléculas favorecem a formação de estruturas mais alongadas, o que favorece uma melhor acomodação na interface solução-metal oferecendo melhores eficiências, como já comentado. Para concentrações abaixo da cmc o fenômeno da adsorção é bem diferente, pois os tensoativos epoxidados se adsorvem de forma monoméricas na superfície, enquanto o *SAR* não apresenta tal comportamento.

A elevação da concentração salina no meio provoca pequena elevação do desgaste do metal, sendo um resultado já esperado devido haver maior densidade de íons no meio, o que gera maior penetração destes íons entre as micelas e outros aglomerados e assim desencadeia e acelerar a corrosão do metal. Além do mais, a elevação da concentração salina favorece a formação de estruturas semi-micelares e ad-micelares, o que faz aumentar espaço livre sobre a superfície. A Figura 5.25 ilustra tais estruturas.

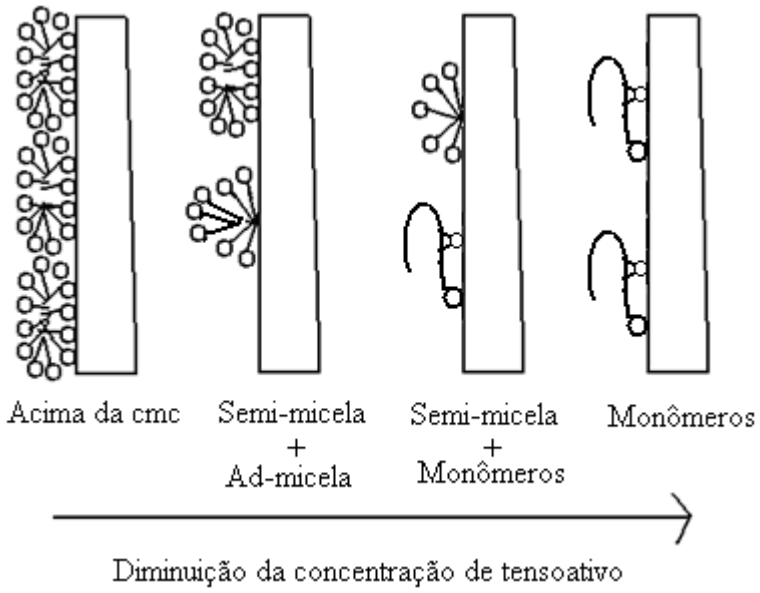


Figura 5.25 - Adsorção das micelas, semi-micelas e ad-micelas em ambiente com maior concentração salina.

Os valores dos parâmetros apresentados na Tabela 5.12 mostram a influência da salinidade na constante de adsorção e interação lateral, na temperatura de 30ºC.

Tabela 5.12 - Parâmetros físico-químicos dos tensoativos variando a salinidade a 30°C.

	Condição	*K*	*A*	$\delta\Theta_F$	ΔG_{ads} (Kj.mol^{-1})
SAR	0,5 M	$2{,}31 \times 10^{10}$	$1{,}76 \times 10^{1}$	$2{,}67 \times 10^{-1}$	$-6{,}01 \times 10^{1}$
SAR	1,0 M	$8{,}01 \times 10^{7}$	$1{,}66 \times 10^{1}$	$6{,}71 \times 10^{-2}$	$-4{,}59 \times 10^{1}$
SEAR	0,5 M	$9{,}54 \times 10^{10}$	$1{,}88 \times 10^{1}$	$9{,}66 \times 10^{-1}$	$-6{,}37 \times 10^{1}$
SEAR	1,0 M	$2{,}67 \times 10^{10}$	$1{,}86 \times 10^{1}$	$1{,}08 \times 10^{-1}$	$-6{,}05 \times 10^{1}$
SEAL	0,5 M	$4{,}63 \times 10^{17}$	$3{,}59 \times 10^{1}$	$5{,}87 \times 10^{-2}$	$-1{,}03 \times 10^{2}$
SEAL	1,0 M	$1{,}03 \times 10^{15}$	$3{,}05 \times 10^{1}$	$7{,}24 \times 10^{-2}$	$-8{,}71 \times 10^{1}$

Os valores apresentados na Tabela 5.12 revelam que a variação da salinidade modifica, ligeiramente, os valores dos parâmetros estudados. O aumento da salinidade proporciona uma leve diminuição nos valores do parâmetro de interação lateral, *A*, e na constante de adsorção K, e isso explica a diminuição nos valores do fator de cobertura, já que o filme está menos compacto e a adsorção mais fragilizada. Os valores de energia livre de adsorção confirmam essa discussão, pois eles ficam menos espontâneos com a elevação da concentração salina. Esses resultados corroboram com a formação de semi e ad-micelas (mostrado na Figura 5.25), já que estas estruturas geram sítios vazios entre os aglomerados, indicando uma menor repulsão entre eles.

Os valores de θ nas demais condições de salinidade estão no Anexo D.

5.4.3 Influência da temperatura

Realizou-se um estudo da influência da temperatura (30ºC a 60ºC) no fator de cobertura e na eficiência dos tensoativos como inibidores de corrosão. Os resultados de θ e da eficiência em função da temperatura são mostrados na Figura 5.26.

Os gráficos de potenciometria referentes aos estudos eletroquímicos se encontram no ANEXO D2.

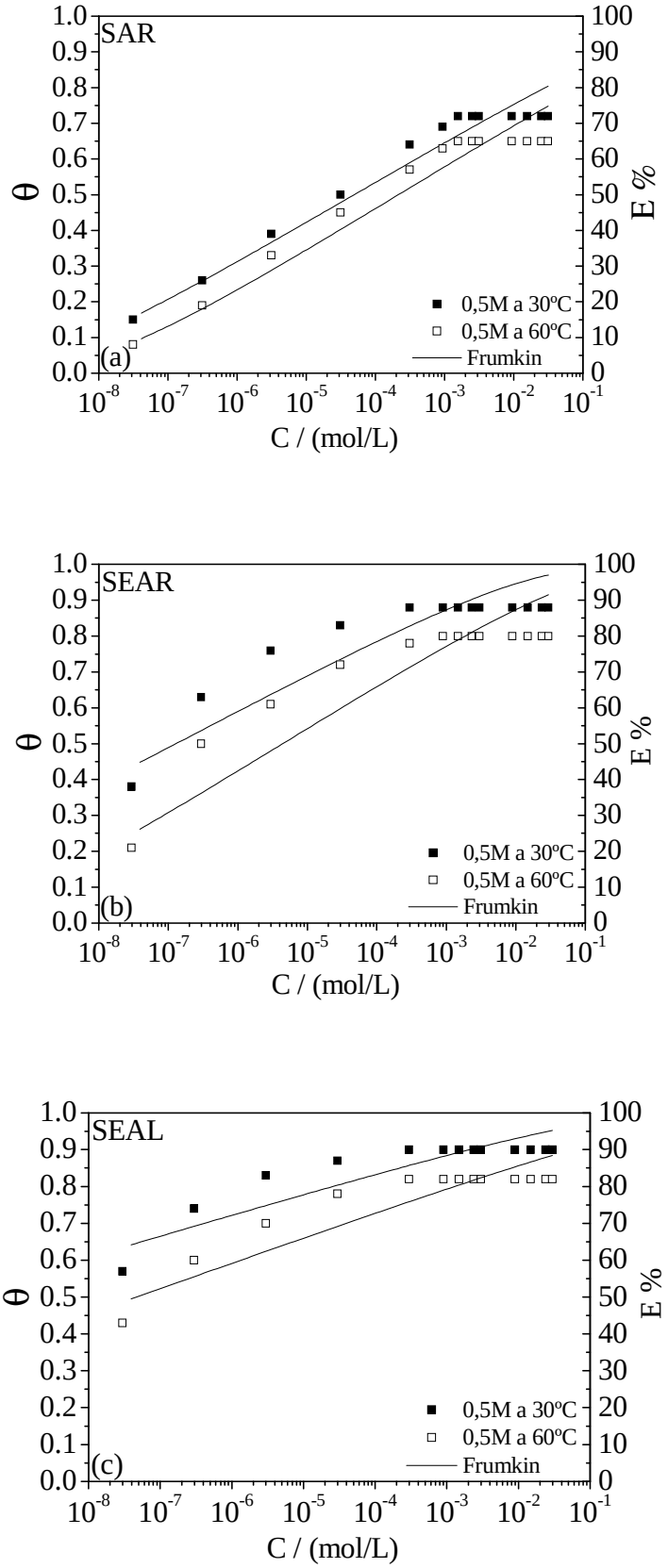


Figura 5.26 - Influência da temperatura no fator de cobertura e na eficiência de inibição de corrosão dos tensoativos.

A corrosão é bastante influenciada pela elevação da temperatura, pois se sabe que o aumento da temperatura proporciona o aumento da energia cinética e, consequentemente, o aumento de dessorção da molécula adsorvida na superfície metálica.

Para os resultados apresentados, o aumento da temperatura proporcionou maior efeito na redução da resistência do metal a corrosão e os tensoativos estudados, *SAR*, *SEAR* e *SEAL*, se comportam como nas demais situações, de forma que as micelas formadas pelo tensoativo sem o grupo epóxi, *SAR*, apresenta menor eficiência, quando comparada com as micelas do *SEAR* e *SEAL*, tensoativos que apresentam o grupo epóxi. Esse comportamento foi observado em toda faixa de concentração estudada, nas temperaturas de 30ºC e 60ºC.

Os valores apresentados na Tabela 5.13 mostram que a temperatura é a variável que mais influencia no processo de adsorção dos tensoativos estudados. O aumento da temperatura provoca a diminuição nos valores da constante de adsorção e no parâmetro de interação lateral de forma mais intensa que a variação da salinidade e isso é mostrado na Figura 5.26, onde se observa o abaixamento do fator de cobertura quando se eleva a temperatura de 30ºC para 60ºC em todas as concentrações.

A Tabela 5.13 apresenta os valores de parâmetros físico-químicos correspondentes para o estudo da variação da temperatura.

Tabela 5.13 - Parâmetros físico-químicos dos tensoativos variando a temperatura à NaCl 0,5 M.

	Condição	K	A	$\delta\Theta_F$	ΔG_{ads} (Kj.mol^{-1})
SAR	30ºC	$2{,}31 \times 10^{10}$	$1{,}76 \times 10^{1}$	$2{,}67 \times 10^{-1}$	$-6{,}01 \times 10^{1}$
SAR	60ºC	$1{,}17 \times 10^{7}$	$1{,}57 \times 10^{1}$	$5{,}42 \times 10^{-2}$	$-4{,}51 \times 10^{1}$
SEAR	30ºC	$9{,}54 \times 10^{10}$	$1{,}88 \times 10^{1}$	$9{,}66 \times 10^{-1}$	$-6{,}37 \times 10^{1}$
SEAR	60ºC	$5{,}25 \times 10^{8}$	$1{,}55 \times 10^{1}$	$1{,}40 \times 10^{-1}$	$-5{,}56 \times 10^{1}$
SEAL	30ºC	$4{,}63 \times 10^{17}$	$3{,}59 \times 10^{1}$	$5{,}87 \times 10^{-2}$	$-1{,}03 \times 10^{2}$
SEAL	60ºC	$5{,}31 \times 10^{13}$	$2{,}95 \times 10^{1}$	$7{,}35 \times 10^{-2}$	$-8{,}75 \times 10^{1}$

A diminuição da repulsão lateral das moléculas com a elevação da temperatura é provocada pelo aumento da energia cinética, que faz as micelas, semi-micelas, ad-micelas e monômeros adsorvidos vibrarem. Dessa forma, o aumento da temperatura favorece a dessorção dessas estruturas da superfície metálica. Esse comportamento comprova que a temperatura proporciona queda na eficiência do filme, diminuindo a proteção da superfície do metal e, consequentemente, aumentando o desgaste do material. Os valores do ΔG_{ads} comprovam a diminuição da proteção da superfície do metal com o aumento da temperatura.

A passagem da temperatura de 30ºC para 60ºC enfraquece a ligação, devido aos fenômenos citados acima.

A Figura 5.27 ilustra esquematicamente o enfraquecimento das ligações com a elevação da temperatura, o que intensifica o fenômeno da dessorção e, consequentemente, destruição do filme na interface. O tensoativo *SAR* se dessorve mais facilmente por não ter grupos polares ativos na cadeia hidrocarbônica.

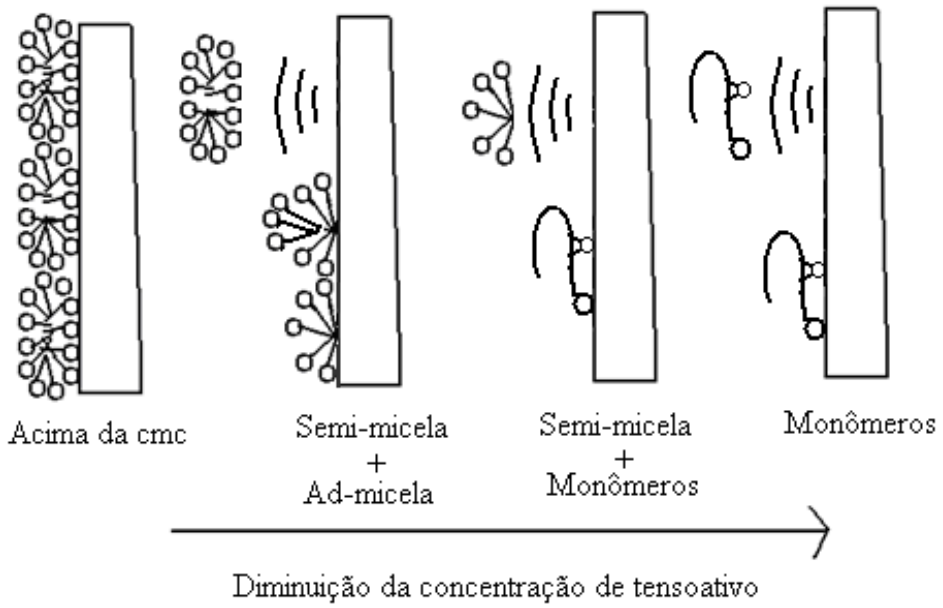


Figura 5.27 - Representação teórica do fenômeno da dessorção com a elevação da temperatura.

5.4.4 Influência da acidez (pH)

Os resultados de eficiência dos inibidores de corrosão em função do pH são mostrados na Figura 5.28.

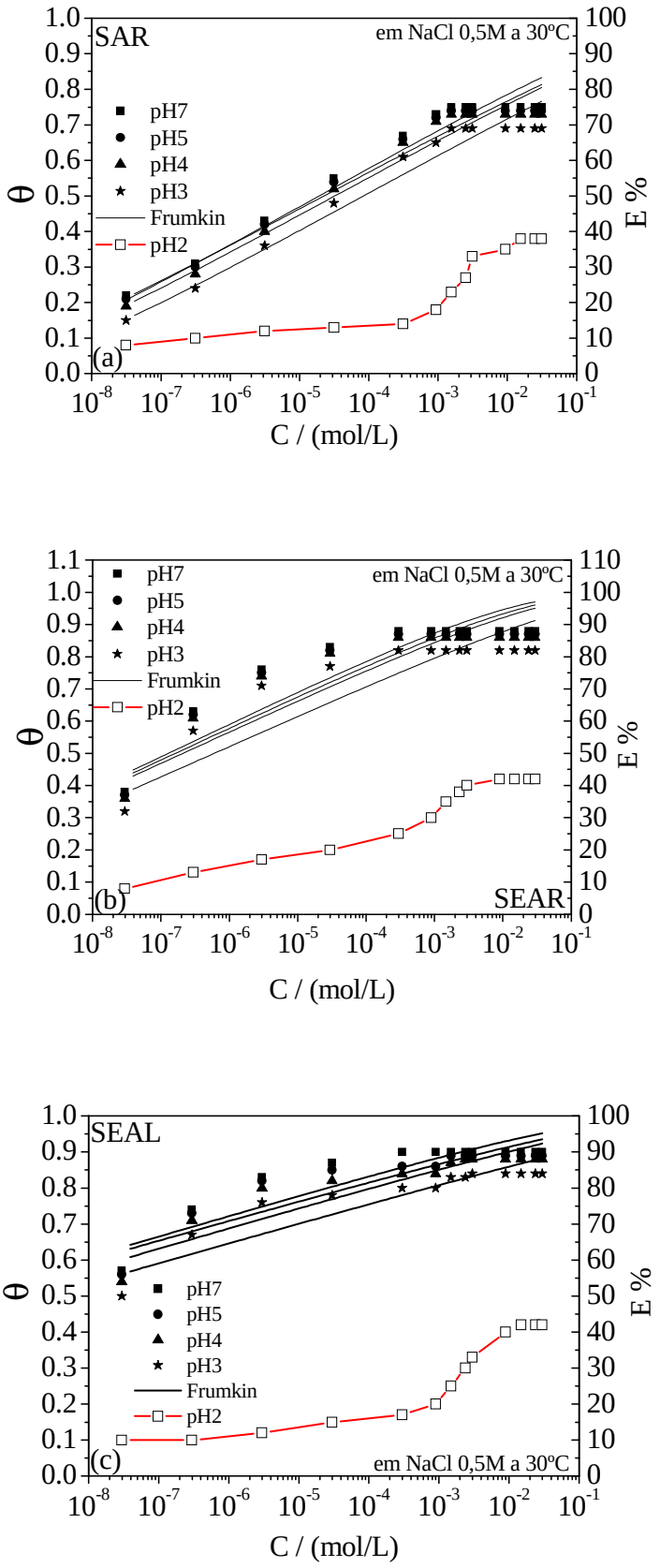


Figura 5.28 - Influência do pH no fator de cobertura e na eficiência de inibição de corrosão dos tensoativos.

A linha vermelha, para os valores de pH2, é de tendência e não o modelo de Frumkin, como nas demais curvas do fator de cobertura.

O aumento da acidez é um fator que provoca altas taxas de corrosão. O intuito de estudar e quantificar o poder de corrosão que uma solução de pH ácido proporciona ao aço-carbono motivou estudar a faixa de variação de pH 7 à pH 2. Essa observação se deve ao fato de se encontrar nas formações geológicas, diferentes composições de água de formação. Assim, é importante verificar como se comporta os tensoativos aqui estudados em meio ácido.

Os gráficos apresentam valores de eficiência que diminuem com o abaixamento do pH, principalmente quando esse assume o menor valor, pH=2. Esse comportamento pode ser explicado, já que nessa condição, as micelas começam a se desfazer, como mostram os valores da cmc para estes sistemas no item 5.2 deste capítulo. Esse comportamento se deve ao aumento da concentração de íons H^+ livres, que regeneram o ácido graxo pelo processo de protonação. Esse fenômeno provoca a quebra das micelas, visto que a molécula perde a característica de tensoativo, não tendo a capacidade de se adsorver na interface líquido/sólido. Além disso, o grupo epóxi, dos tensoativos *SEAR* e *SEAL*, não consegue se adsorver lateralmente devido à perda de solubilidade dos tensoativos no meio aquoso.

A Tabela 5.14 apresenta os valores de parâmetros físico-químicos correspondentes para o estudo da variação do pH.

Tabela 5.14 - Parâmetros físico-químicos dos tensoativos variando o pH a NaCl 0,5 M e 30ºC.

	Condições	*K*	*A*	$\delta\Theta_F$	ΔG_{ads} (Kj.mol^{-1})
SAR	pH7	$2{,}31 \times 10^{10}$	$1{,}76 \times 10^{1}$	$2{,}67 \times 10^{-1}$	$-6{,}01 \times 10^{1}$
SAR	pH5	$4{,}33 \times 10^{8}$	$1{,}84 \times 10^{1}$	$5{,}82 \times 10^{-2}$	$-5{,}01 \times 10^{1}$
SAR	pH4	$2{,}36 \times 10^{8}$	$1{,}79 \times 10^{1}$	$6{,}05 \times 10^{-2}$	$-4{,}86 \times 10^{1}$
SAR	pH3	$8{,}7 \times 10^{7}$	$1{,}76 \times 10^{1}$	$6{,}39 \times 10^{-2}$	$-4{,}61 \times 10^{1}$
SEAR	pH7	$9{,}54 \times 10^{10}$	$1{,}88 \times 10^{1}$	$9{,}66 \times 10^{-1}$	$-6{,}37 \times 10^{1}$
SEAR	pH5	$9{,}87 \times 10^{10}$	$1{,}94 \times 10^{1}$	$9{,}95 \times 10^{-2}$	$-6{,}38 \times 10^{1}$
SEAR	pH4	$9{,}21 \times 10^{10}$	$1{,}97 \times 10^{1}$	$1{,}02 \times 10^{-1}$	$-6{,}36 \times 10^{1}$
SEAR	pH3	$4{,}7 \times 10^{10}$	$1{,}97 \times 10^{1}$	$1{,}14 \times 10^{-1}$	$-6{,}19 \times 10^{1}$
SEAL	pH7	$4{,}63 \times 10^{17}$	$3{,}59 \times 10^{1}$	$5{,}87 \times 10^{-2}$	$-1{,}03 \times 10^{2}$
SEAL	pH5	$8{,}22 \times 10^{17}$	$3{,}75 \times 10^{1}$	$5{,}65 \times 10^{-2}$	$-1{,}04 \times 10^{2}$
SEAL	pH4	$1{,}78 \times 10^{17}$	$3{,}65 \times 10^{1}$	$5{,}58 \times 10^{-2}$	$-1{,}0 \times 10^{2}$
SEAL	pH3	$6{,}05 \times 10^{16}$	$3{,}75 \times 10^{1}$	$6{,}0 \times 10^{-2}$	$-9{,}74 \times 10^{1}$

Os valores apresentados na Tabela 5.14 mostram a influência da acidez no processo de adsorção e, como era esperada, a constante de adsorção diminui com o abaixamento do pH. Isso ocorre porque os grupos carboxilato das moléculas de tensoativos, presas à micela e adsorvidas na superfície do metal, são atacados pelos íons H^+ livre, se regenerando aos ácidos graxos originais, o que promove, consequentemente, o fenômeno de dessorção.

Observando-se a Tabela 5.14, percebe-se que, para o *SAR*, os valores do parâmetro de interação lateral não variam significativamente com a redução dos valores de pH. Tal comportamento é justificado pelo fato das micelas serem esféricas e não haver grupo polar na estrutura da molécula do tensoativo que permita um achatamento destas micelas sobre a superfície, assim, não há forte interação lateral entre as micelas com a superfície, o que por sua vez, ocasiona o processo de dessorção sem que haja interação entre as micelas. Já para as micelas constituídas de moléculas que apresentam o grupo epóxi, os valores do parâmetro de interação lateral das moléculas mostram valores crescentes de repulsão com a diminuição do pH. O que ocorre, para esse caso, é que, com o processo da protonação, o sítio ativo das moléculas passa a ser o grupo epóxi que permite a interação lateral dessas moléculas com a superfície, gerando uma repulsão lateral maior entre as moléculas. Os valores de energia livre de adsorção não variaram de forma significativa com a mudança de pH.

Por motivos de limitações do programa computacional que executa os experimentos, não foi possível obter os valores do fator de cobertura superficial para a condição de pH igual a 2. Outros valores referentes ao pH=2 se encontram no ANEXO D.

A Figura 5.29 mostra, teoricamente, o comportamento das micelas e dos tensoativos quando há o aumento da acidez no meio, ilustrando a “quebra” do filme na interface solução-metal, proveniente da protonação dos grupos carboxilatos das moléculas tensoativas.

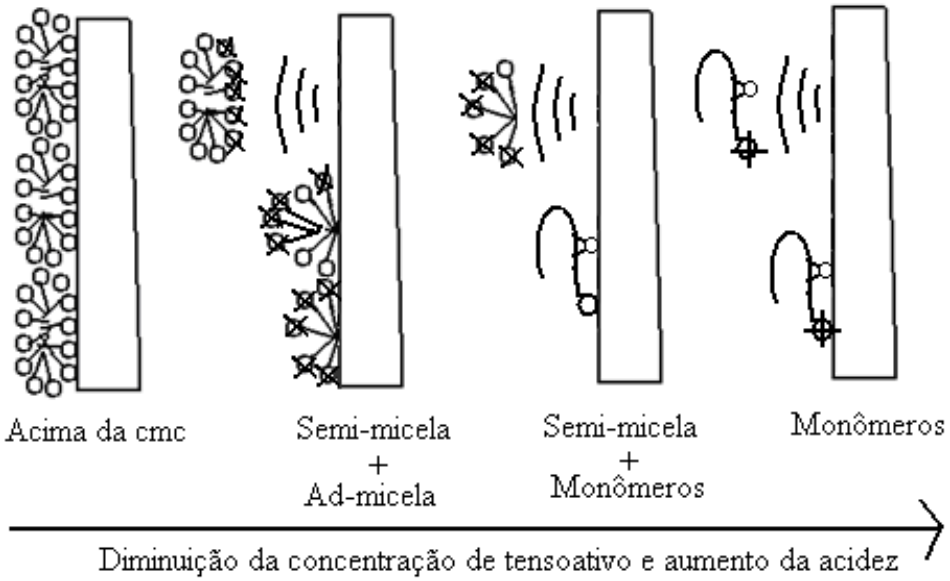


Figura 5.29 - Representação teórica da formação e quebra das micelas na interface líquido-sólido como o aumento da acidez.

Os resultados apresentados no estudo de micelização, através de tensão superficial, indicam que há, possivelmente, a abertura do grupo epóxi e formação de grupos OH ao aumentar a acidez do meio, o que deveria indicar uma queda brusca nos valores de eficiência, mas esse resultado não acontece, já que o OH é um sítio ativo e também pode interagir com a superfície do metal mantendo uma boa eficiência de cobertura. Assim, estas novas estruturas permanecerão na interface metal-solução, gerando um bom filme na superfície do aço-carbono.

Para o uso desses tensoativos em ambientes ácidos, é muito importante avaliar a influência da variação do pH na formação da micela, pois o efeito de inibir a corrosão depende da formação micelar na interface líquido-sólido e de sua solubilidade em ambientes aquosos. Quando a micela está formada, o aumento da acidez proporciona a sua quebra e a superfície do metal fica desprotegida, enquanto que em concentrações abaixo da cmc, a adsorção é monomérica e a protonação do tensoativo torna-o insolúvel no meio.

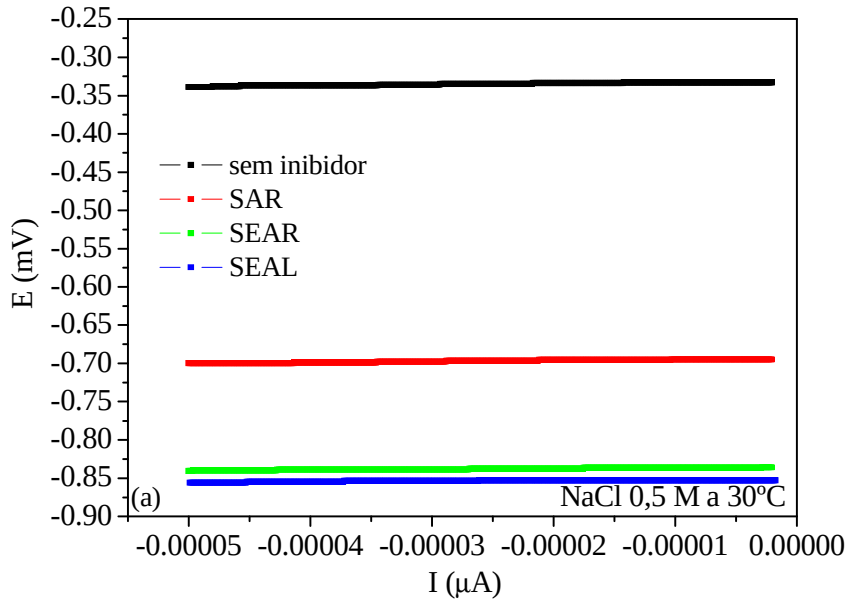
5.4.5 Curvas de polarização

A comprovação de que os tensoativos estudados funcionam como inibidores de corrosão pode ser vista nas Figuras 5.30, 5.31 e 5.32, através das curvas de polarização referentes às condições estudadas, nas quais foram variados a concentração salina (NaCl 0,5 e

1,0 M), temperatura (30 e 60°C) e pH (pH 2, 3, 4, 5 e 7). As curvas representam a concentração de 1,0 x 10^{-3} M de tensoativo no meio, concentração que se encontra acima da concentração micelar crítica.

5.4.5.1 Influência da salinidade

A Figura 5.30 mostra as curvas de polarização para o tensoativo *SAR*, *SEAR* e *SEAL* na temperatura de 30ºC, variando a concentração salina de cloreto de sódio em 0,5 M e 1,0 M no meio.



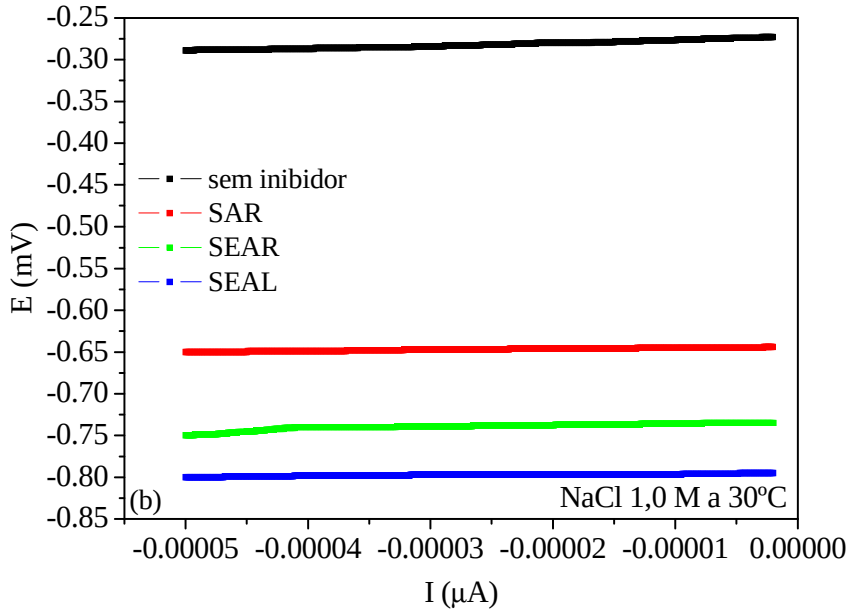


Figura 5.30 - Curvas de polarização para os tensoativos *SAR*, *SEAR* e *SEAL* com e sem inibidor variando a concentração salina em 0,5 M e 1,0 M na temperatura de 30ºC.

Analisando as curvas de polarização na Figura 5.30, pode-se perceber que há uma redução no potencial de corrosão na presença do inibidor de corrosão, nas duas concentrações, o que significa menor geração de gás, contribuindo para o aumento da proteção do metal.

Analisando a Figura 5.30a é possível observar que o potencial de corrosão cai gradativamente do *SAR* para *SEAL*, mostrando que a presença do grupo epóxi no *SEAR* e a adição de mais um grupo no *SEAL* proporciona um aumento na resistência do metal aos ataques dos eletrólitos. As curvas de polarização da Figura 5.30b apresentam o mesmo comportamento da Figura 5.30a, tendo o seu potencial diminuído quando se utiliza o *SAR*, o *SEAR* e o *SEAL*, respectivamente.

Uma comparação entre as Figuras 5.30a e 5.30b mostra que a elevação da concentração salina do meio aumenta o potencial de corrosão, o que gera maiores quantidades de gás, aumentando, assim, o desgaste do metal de modo a haver perda da resistência do material ao meio corrosivo.

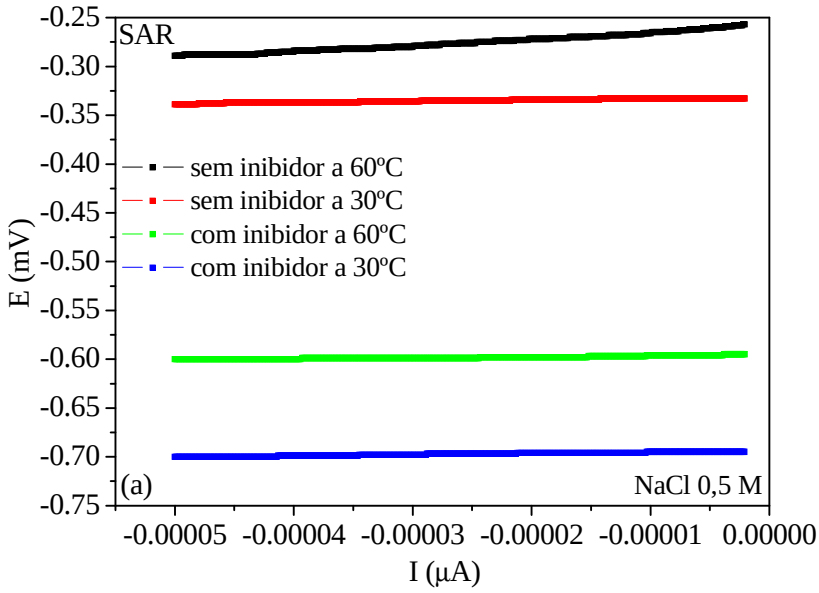
A análise quantitativa para este estudo é feita observando que o potencial do meio salino a 0,5 M de NaCl atinge o potencial de -0,34 mV, enquanto a concentração de NaCl a 1,0 M apresenta o potencial -0,29 mV, o que indica aumento da corrosão quando se eleva a concentração salina do meio. Os potencias de polarização do *SA*R, *SEAR* e *SEAL*, para as duas concentrações, também seguem o mesmo comportamento, tem leve aumento quando se eleva

a concentração salina, o que comprova os resultados de eficiência à corrosão (ver seção 5.4), que mostram um pequeno decréscimo no valor de eficiência com a elevação da concentração salina. A redução quantitativa do potencial de polarização para o *SAR* é de -0,70 para -0,65 mV, para o *SEAR* é -0,84 para -0,75 mV e para o *SEAL* é -0,86 para -0,80 mV.

A diferença de potencial entre os tensoativos *SEAR* e *SEAL* é menor que se se comparar qualquer um deles com o *SAR*. Esse comportamento mostra que os tensoativos epoxidados protegem a superfície com mais eficácia que o tensoativo não epoxidado. Esses resultados corroboram com os resultados de eficiência da inibição da corrosão, como apresentados e discutidos na seção 5.4.

5.4.5.2 Influência da temperatura

A Figura 5.31 apresenta as curvas de polarização para os tensoativos *SAR*, *SEAR* e *SEAL* variando a temperatura em 30 e 60ºC na concentração salina de cloreto de sódio de 0,5 M.



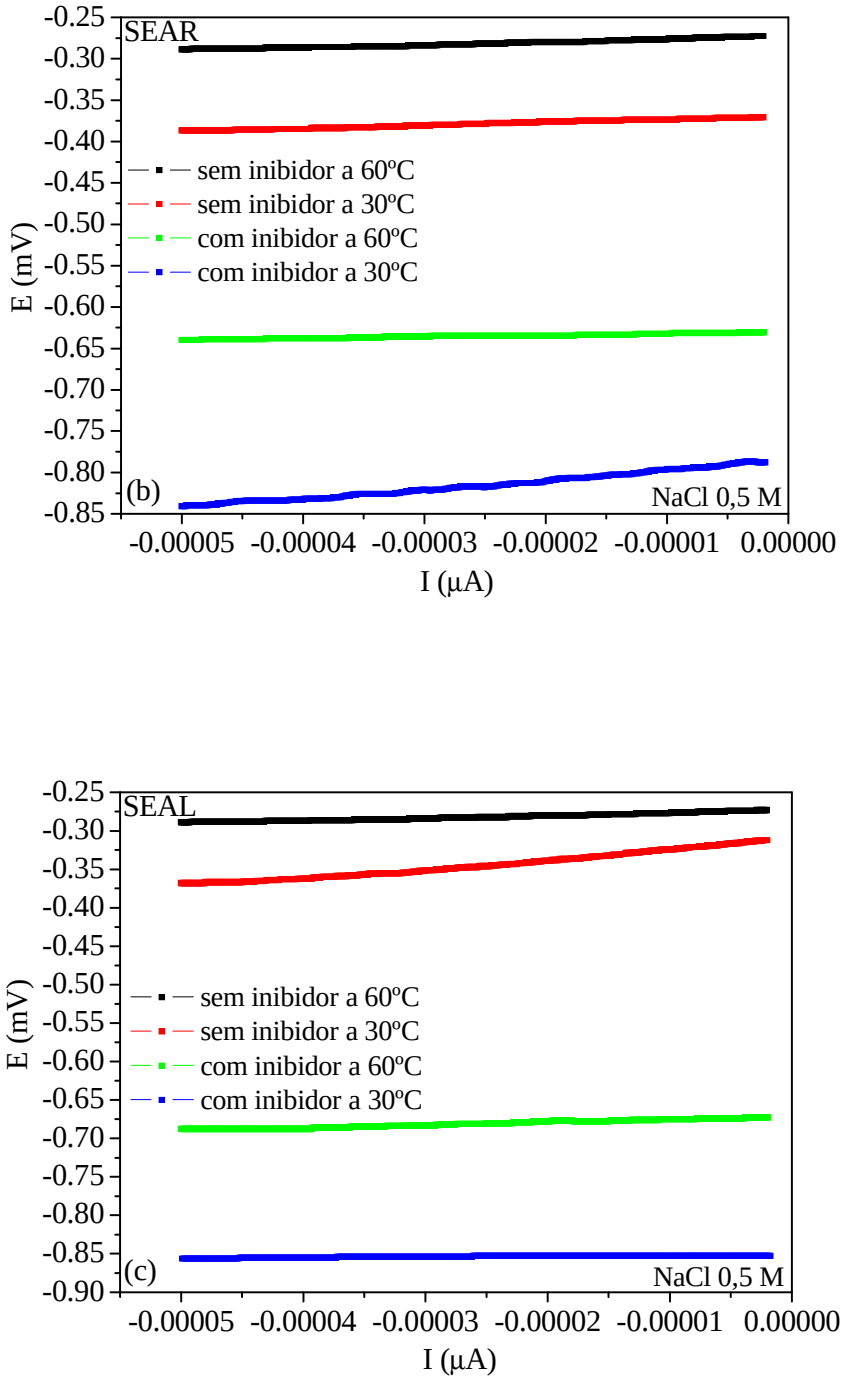


Figura 5.31 - Curvas de polarização para os tensoativo *SAR*, *SEAR* e *SEAL* com e sem inibidor variando a temperatura em 30ºC e 60ºC na concentração salina de 0,5 M.

A análise da Figura 5.31 mostra que a elevação da temperatura de 30 para 60ºC faz o potencial de corrosão crescer para todas as situações estudadas, com e sem inibidor, o que significa maior geração de gás e, por conseqüência, maior desgaste do metal.

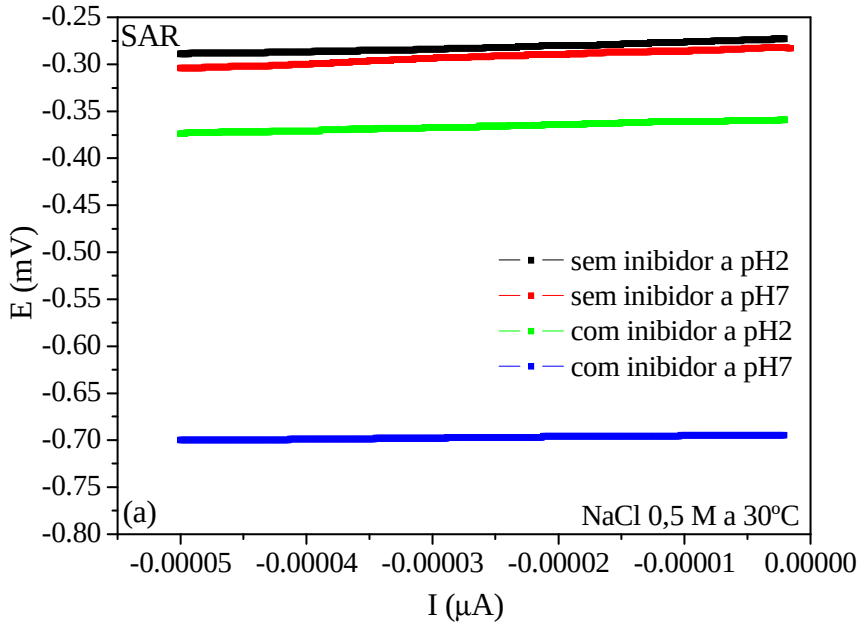
A análise da Figura 5.31a mostra que a diferença de potencial entre as curvas de polarização com e sem inibidor para 30ºC é de 0,35 mV, enquanto que para 60ºC é de 0,30 mV, indicando que a corrosão a 60ºC é mais intensa que a 30ºC, ocasionando uma diminuição mais efetiva da resistência do metal nesta condição.

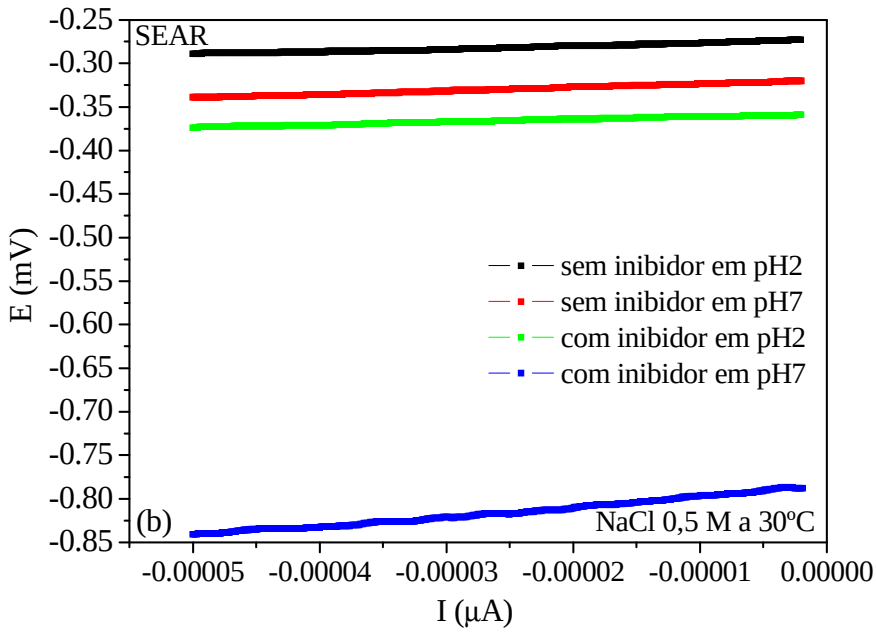
As Figuras 5.31b e 5.31c também apresentam o mesmo comportamento da Figura 5.31a. As diferenças de potencial de polarização para o *SEAR* com e sem inibidor para 60ºC é de 0,35 mV, enquanto é 0,45 mV a 30ºC; já o *SEAL* apresenta uma diferença de 0,40 mV para 60ºC e 0,48 mV para 30ºC. Estes valores reforçam que a resistência é maior quando se encontra a temperatura menor.

Uma comparação entre os três tensoativos revela que os valores de diferença de potencial aumentam quando se tem o *SAR*, *SEAR* e *SEAL*, respectivamente, o que mostra que a presença do grupo epóxi e adição de mais um grupo proporcionam melhores resultados de proteção da superfície do aço. Os valores de 0, 35 mV para o *SAR*, 0,45 mV para o *SEAR* e 0,48 mV para o *SEAL* deixam bem claro que os resultados de eficiência para os tensoativos epoxidados são bem próximos, enquanto que o tensoativo não epoxidado (*SAR*) tem uma eficiência menor e mais distante, como foi mostrado na seção 5.4.

5.4.5.3 Influência do pH

A Figura 5.32 representa as curvas de polarização para os tensoativos *SAR*, *SEAR* e *SEAL* variando o pH do meio em 2 e 7, mantendo constantes a concentração salina – 0,5 M – e a temperatura – 30ºC.


SAR
(a)
NaCl 0,5 M a 30ºC
sem inibidor a pH2
sem inibidor a pH7
com inibidor a pH2
com inibidor a pH7
E (mV)
I (µA)
-0.25
-0.30
-0.35
-0.40
-0.45
-0.50
-0.55
-0.60
-0.65
-0.70
-0.75
-0.80
-0.00005
-0.00004
-0.00003
-0.00002
-0.00001
0.00000


SEAR
(b)
NaCl 0,5 M a 30ºC
sem inibidor em pH2
sem inibidor em pH7
com inibidor em pH2
com inibidor em pH7
E (mV)
I (µA)
-0.25
-0.30
-0.35
-0.40
-0.45
-0.50
-0.55
-0.60
-0.65
-0.70
-0.75
-0.80
-0.85
-0.00005
-0.00004
-0.00003
-0.00002
-0.00001
0.00000

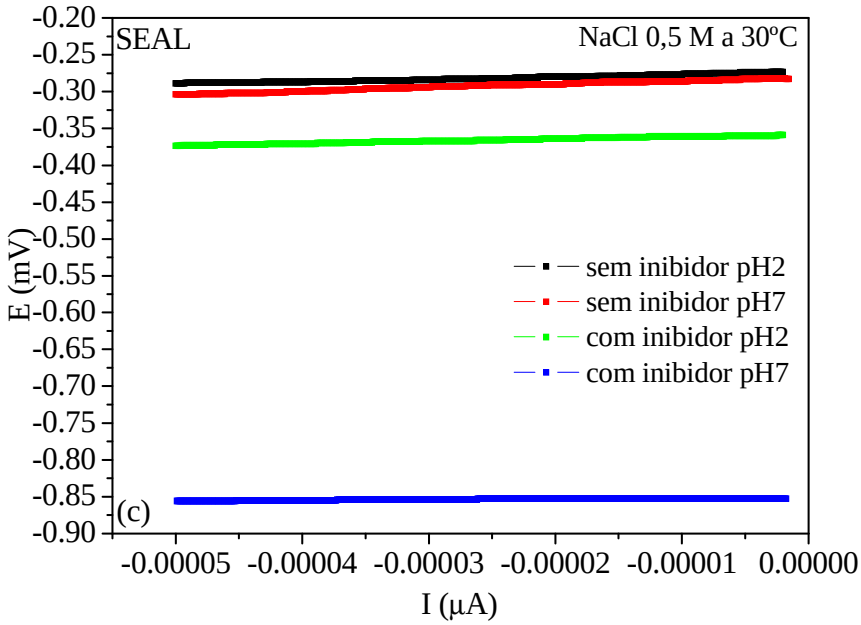


Figura 5.32 - Curvas de polarização para os tensoativos *SAR*, *SEAR* e *SEAL* com e sem inibidor variando o pH do meio em 2 e 7 com a concentração salina de 0,5 M e temperatura de 30ºC.

A Figura 5.32 mostra como as curvas de polarização se comportam quando se eleva a acidez no meio, visando identificar que há uma mudança no comportamento do inibidor quando há variação do valor de pH de 7 para 2, valores estes escolhidos para ilustrar tal estudo. Nesta figura é possível observar que o potencial cresce quando o meio está mais ácido (pH2), seja com ou sem inibidor de corrosão, o que sugere um aumento na corrosão da superfície do metal.

Analisando a Figura 5.32a é possível observar que a diferença de potencial para o pH7 é de -0,40 mV, enquanto para o pH2 essa diferença é de 0,08 mV, sugerindo que nesta condição, a corrosão é bastante intensa. As Figuras 5.32b e 5.32c também apresentam o mesmo comportamento, gerando valores de diferença para o pH2 e pH7, respectivamente, de 0,08 mV e 0,50 mV para o *SEAR* e de 0,08 mV e 0,55 mV para o *SEAL*.

Os valores de diferença de potencial de polarização para os três tensoativos no pH2 são iguais, evidenciando que o *SAR*, *SEAR* e *SEAL* são afetados pelo pH2 na mesma intensidade. Este comportamento confirma os resultados de eficiência apresentados na seção 5.4, os quais apresentam o mesmo fator de cobertura para os três tensoativos nesta condição. Este comportamento se deve à perda de solubilidade da molécula no meio devido a protonação do grupo carboxilato, o que impede a adsorção do grupo epóxi na superfície do metal.

Os valores de diferença de potencial de polarização com e sem inibidor para os tensoativos SAR, SEAR e SEAL no pH7 não são iguais, comportamento já esperado e comentado com os resultados das Figuras 5.30 e 5.31. Esse comportamento se deve à presença do grupo epóxi na molécula fazendo a proteção à corrosão do metal crescer do *SAR* para o *SEAR* e deste para o *SEAL*.

As curvas de polarização para os valores de pH 3, 4 e 5 apresentam comportamento intermediário ao das curvas para os valores de pH 2 e 7.

5.4.6 Conclusão do estudo da resistência à corrosão

Os tensoativos estudados, com a presença e ausência do grupo epóxi, se mostraram como uma nova alternativa para controlar a corrosão em linhas de fluxo, especificamente em oleodutos. Os altos valores de eficiência abaixo da concentração micelar crítica cmc, para os tensoativos epoxidados, mostram o poder de aplicação dessas novas moléculas com o objetivo de controlar a corrosão, sendo essa característica a mais importante encontrada nesse estudo.

A presença da função epóxi na cadeia hidrocarbônica dos tensoativos *SEAR* e *SEAL* possibilita a ocorrência de um processo de inibição efetivo e contínuo e essa característica é de fundamental importância, pois diminui o custo operacional da aplicação desses tensoativos, visto que reduz a freqüência com a qual estes inibidores são reinjetados nas linhas de fluxo nos oleodutos.

Os modelos de isotermas aplicados não são tão adequados para validar os dados de θ, já que estes modelos não conseguem sobrepor os dados experimentais obtidos. Assim, os estudos da aplicação de isotermas para validar tais comportamentos serão continuados, com a utilização de outras isotermas de forma individuais ou conjugadas entre si.

5.5 MOLHABILIDADE

A Figura 5.33 mostra a influência da salinidade e da estrutura dos tensoativos no fenômeno da molhabilidade.

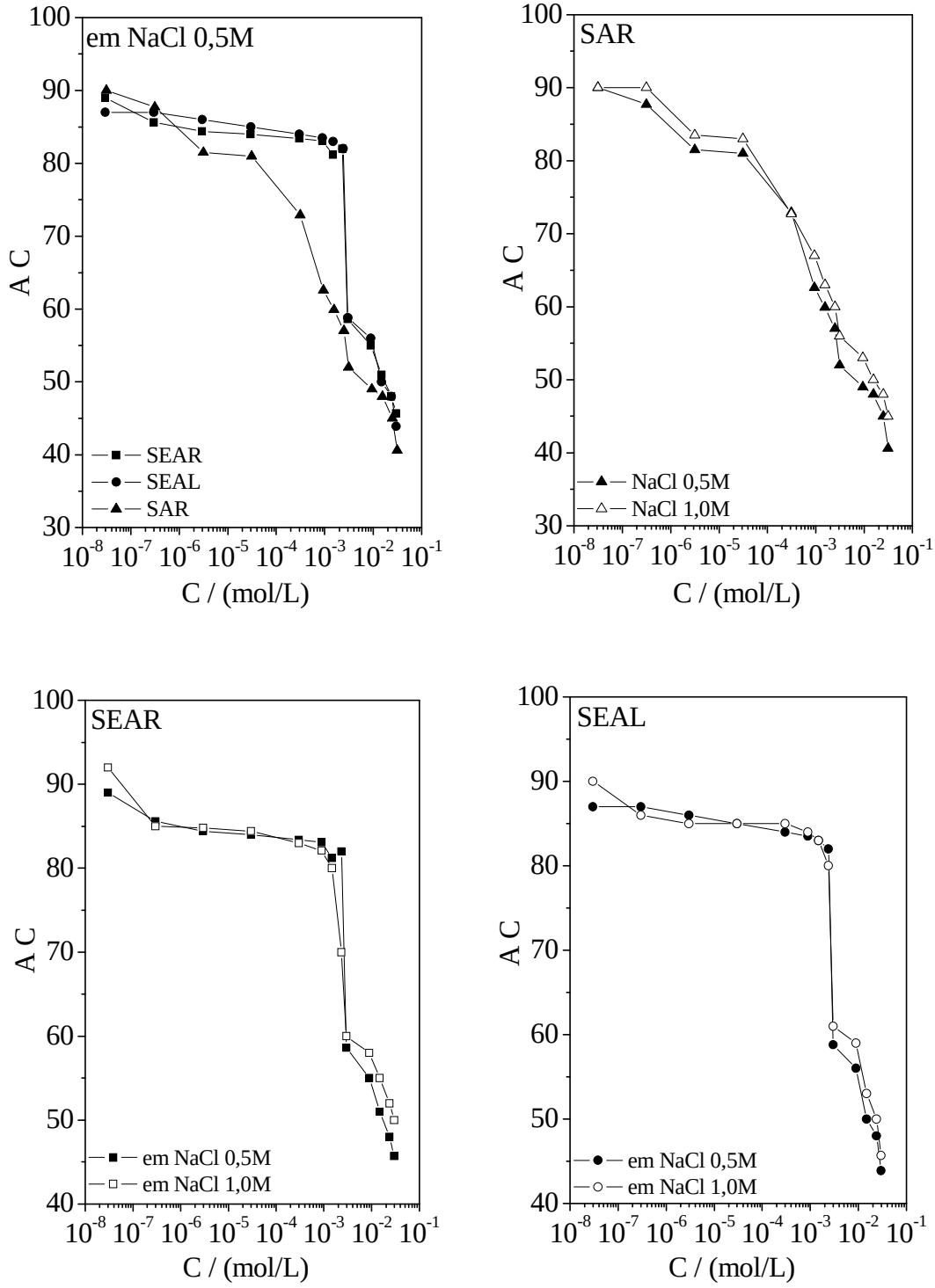


Figura 5.33 - Gráfico dos valores do ângulo de contato em função da concentração dos tensoativos *SAR*, *SEAR* e *SEAL*, variando-se a concentração salina do meio.

Os resultados da Figura 5.33 mostram que o tensoativo *SAR* apresenta menores valores de ângulo de contato, indicando que esta molécula atinge a micelização mais facilmente quando comparada com as moléculas de *SEAR* e *SEAL*, que apresentam o grupo epóxi. Esta

conclusão é feita a partir da inclinação das curvas, nas quais representam o efeito da molhabilidade sobre a superfície do aço-carbono.

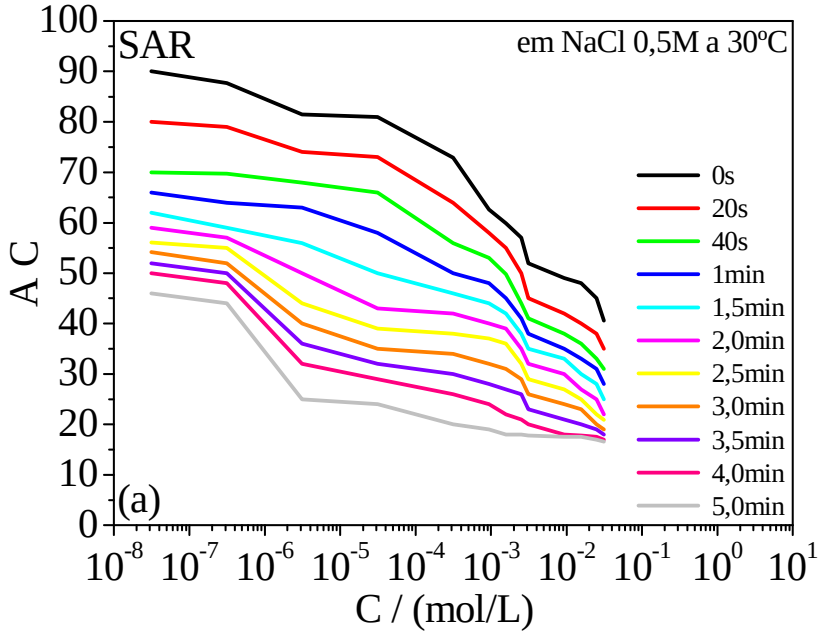
O comportamento acima citado corrobora com o estudo da micelização em interface líquido-gás, nos quais os valores da concentração micelar crítica para o *SAR* são menores, indicando que o grupo epóxi aumenta a instabilidade no momento de formação da micela, sendo contribuído pelas conformações e possível impedimento estérico. Os resultados mostram que há um decréscimo nos valores de ângulo de contato, ou seja, maior molhabilidade, quando se atinge concentrações na ordem de 10^{-3} M, explicado pelo fato de nesse momento haver a formação das micelas.

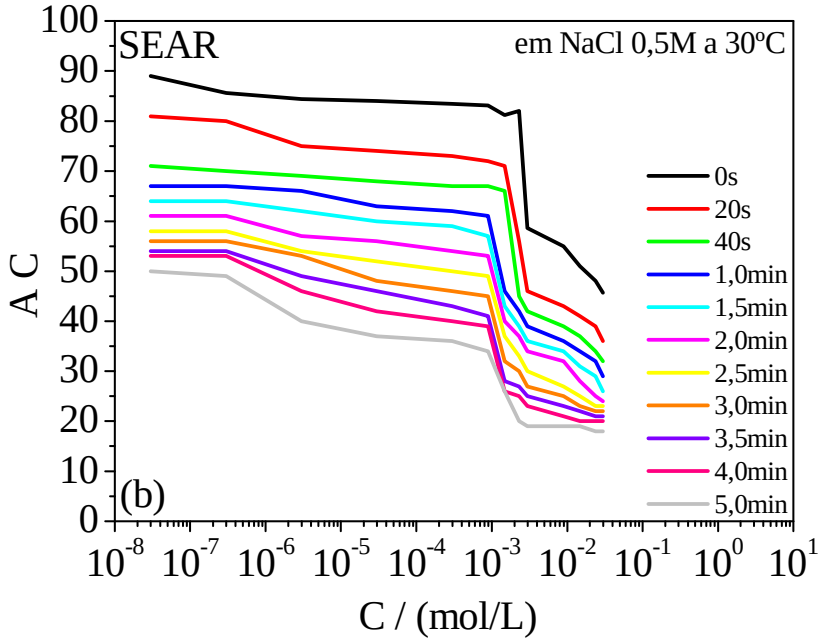
De acordo com os resultados, o aumento da concentração salina do meio acarreta a diminuição da molhabilidade como mostram os resultados e ângulo de contato. Este fenômeno indica que maiores concentrações de sal inorgânico (cloreto de sódio) dificulta a molhabilidade, que caracteriza o poder de micelização na interface solução-metal. Esse comportamento justifica a existência das ad-micelas quando se eleva a concentração do sal no meio, como já foi citado nos estudos de interface líquido-gás e líquido-sólido.

Os resultados da molhabilidade reforçam as discussões feitas para explicar a adsorção das micelas na superfície do metal através dos valores de eficiência de cobertura para as medidas de resistência elétrica. O abaixamento intenso dos valores de ângulo de contato em concentrações próximos a cmc justifica os mais altos valores de eficiência obtidos na proteção do metal, pois é a partir desta concentração que são formadas as micelas, estruturas responsáveis pela cobertura da superfície do metal. Os grupos epóxi presentes nas cadeias modificam a geometria da estrutura micelar, tornando mais alongadas, mas para o estudo da molhabilidade é pouco observada essa influência, ao contrário dos resultados de resistência a corrosão, que são bastante modificados devido estas medidas levarem em consideração a interação destes grupos com a superfície polar do metal.

A análise da molhabilidade para temperatura a 60ºC não foi possível devido o equipamento não apresentar condições para realizar esses experimentos. Os resultados referentes à concentração do cloreto de sódio a 1,0 M encontram-se no Anexo E.

A molhabilidade também foi estudada variando o tempo. Este estudo foi realizado para mostrar o comportamento do tensoativo na interface metal-solução em função do tempo. Dessa forma, é possível avaliar o fenômeno da adsorção do tensoativo no metal, que reflete nas medidas de resistência. A Figura 5.34 mostra como se comporta cada tensoativo em função do tempo.


SAR
em NaCl 0,5M a 30ºC
A C
C / (mol/L)
(a)
0s
20s
40s
1min
1,5min
2,0min
2,5min
3,0min
3,5min
4,0min
5,0min


SEAR
em NaCl 0,5M a 30ºC
A C
C / (mol/L)
(b)
0s
20s
40s
1,0min
1,5min
2,0min
2,5min
3,0min
3,5min
4,0min
5,0min

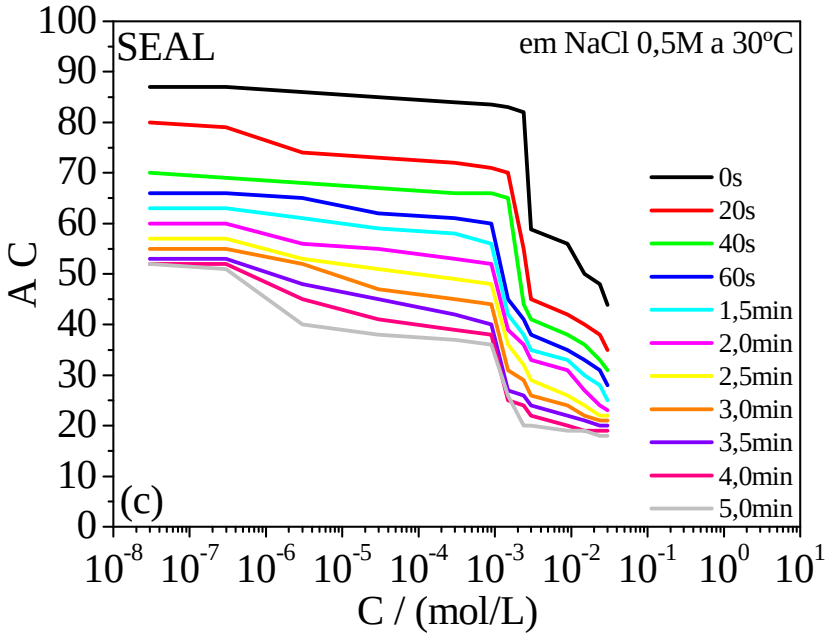


Figura 5.34 - Gráfico dos valores do ângulo de contato em função da concentração de tensoativo e do tempo para os tensoativos *SAR*, *SEAR* e *SEAL*.

Os gráficos referentes à Figura 5.34 mostram o comportamento das curvas em função do tempo e da concentração de tensoativo. Observa-se que à medida que o tempo aumenta, o ângulo de contato diminui para cada concentração, indicando que os tensoativos se arranjam na interface e esse fenômeno favorece a formação de estruturas que facilitam a formação micelar.

Observando-se os resultados, nota-se que o tensoativo sem o grupo epóxi, *SAR*, tem maior facilidade de formar as micelas, ou seja, as estruturas são formadas em concentrações mais baixas de tensoativo. Já para as moléculas que apresentam o grupo epóxi, há a necessidade de uma maior quantidade de tensoativo para a formação das micelas ao longo da superfície.

Os gráficos da Figura 5.34 apresentam valores de ângulo de contato apenas para a concentração de NaCl 0,5 M, mas comparando-os com os gráficos para a concentração de NaCl 1,0 M (vide Anexo E), observa-se que à medida que a salinidade é elevada, há um aumento na concentração de tensoativo para a formação das micelas na superfície do metal. Esse comportamento, por sua vez, se deve ao fato de que o aumento da salinidade favorece a formação de estruturas semi e ad-micelares, como acontece em interface líquido-gás.

Os valores de molhabilidade mostram que o tensoativo age de forma efetiva e eficiente na interface do metal quando a sua concentração atinge o valor de formação das micelas, pois

é quando há ação do tensoativo em toda a extensão da interface. Os tensoativos epoxidados, *SEAR* e *SEAL*, não evidenciam muitas diferenças entre si, mas exibem comportamento diferente se comparados com o *SAR*, tensoativo que não apresenta grupo epóxi. O que se observa nestes gráficos é que para os tensoativos epoxidados há uma maior dificuldade em aumentar a molhabilidade ao longo da variação da concentração abaixo da cmc, de modo que ela aumenta bruscamente após esta concentração.

A molhabilidade aumenta com o tempo e esse comportamento é ainda mais notado quando a concentração de tensoativo na solução está acima da cmc. A Figura 5.35 mostra um esquema teórico de como acontece o fenômeno da molhabilidade na superfície do metal em função do tempo. Nesta figura é possível visualizar a adsorção de cada estrutura formada pelos tensoativos, como monômeros, micelas esféricas e alongadas e micelas com bicamadas.

A Figura 5.35 mostra que a elevação do tempo favorece a formação de micelas mais alongadas e estas favorecem ao fenômeno da molhabilidade, contribuindo a cobertura de toda extensão da superfície, o que torna a adsorção mais efetiva e, consequentemente, obtendo um filme superficial mais compacto, favorecendo a cobertura do metal.

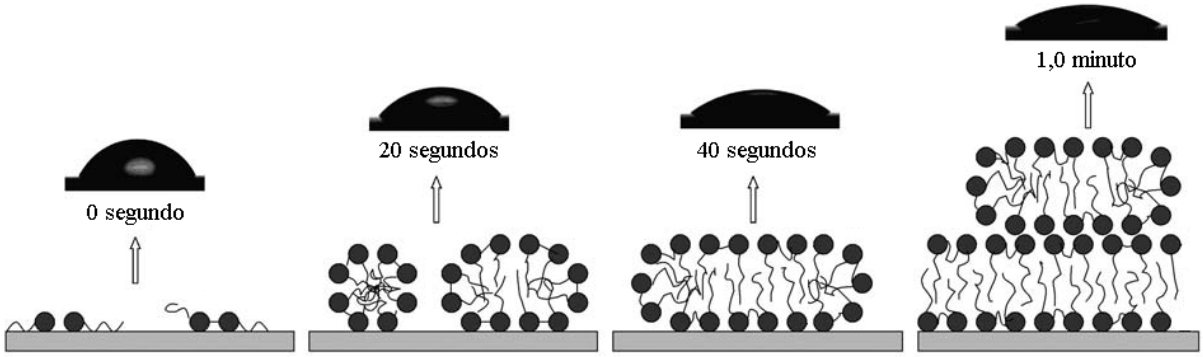


Figura 5.35 - Aumento da molhabilidade em função do tempo para sistemas com concentração de tensoativo acima da concentração micelar crítica (adaptado de Cao *et al*, 2006).

A Figura 5.35 ilustra a formação das estruturas em função do tempo e como se percebe os tempos escolhidos são 0 segundo, 20 segundos, 40 segundos e 60 segundos. Estes tempos foram escolhidos devido o ângulo de contato diminuir consideravelmente nessa faixa de tempo e mesmo sendo um perfil que atende a estudos já realizados, não se pode afirmar que estas estruturas se formam exatamente nesses tempos. O que se pode afirmar é o aumento da molhabilidade em função do tempo e que tal fenômeno acontece devido a formação das estruturas ilustradas na figura.

A relação da molhabilidade com o fator de cobertura é notada para concentrações acima da cmc, quando a eficiência de inibição à corrosão atinge valores máximos devido à

formação das micelas. Já para valores abaixo da cmc, o fator de cobertura se deve aos grupos existentes na cadeia hidrocarbônica que promovem os efeitos de interação lateral da molécula com a superfície metálica. É exatamente por isso que os tensoativos epoxidados conseguem manter uma boa cobertura sobre a superfície.

5.5.1 Conclusão do estudo da molhabilidade

A molhabilidade foi mais uma das técnicas usadas para caracterizar o fenômeno de adsorção dos tensoativos iônicos *SAR*, *SEAR* e *SEAL* na superfície do aço-carbono. Através dela, foi possível perceber que o processo de micelização na interface líquido-sólido obedece ao mesmo comportamento da interface líquido-gás, como mostrado neste capítulo.

Observou-se que os valores de micelização na interface líquido-sólido corroboram com os valores de eficiência máxima do fator de cobertura, pois ocorrem em concentrações na ordem de 10^{-3}M. A partir desta concentração, originando o filme que cobre toda e extensão da superfície.

Os valores de ângulo de contato em função do tempo mostraram que o aumento do tempo proporciona um abaixamento nos valores de ângulo de contato, sugerindo um aumento da ação da molécula tensoativa na superfície. Assim, é possível afirmar que o tensoativo melhora a sua eficiência na inibição da corrosão com o passar do tempo.

Os grupos epóxi não interferem na ação da molhabilidade, tendo em vista que eles não auxiliam no fenômeno da micelização. O aumento da eficiência de inibição da corrosão, para o *SEAR* e *SEAL*, se deve, simplesmente, ao fato destes grupos interagirem de forma direta com a superfície do metal, como discutido neste capítulo.

Conclusão geral

6 CONCLUSÃO GERAL

Este trabalho investigou o uso dos ácidos graxos ricinoléico e a mistura linoléico-linolênico como novas fontes de inibidores da corrosão a partir da modificação de suas estruturas com a adição do grupo epóxi. Os novos inibidores: 9,10-epóxi-12 hidroxioctadecanoato de sódio (*SEAR*) e 9,10:12,13-diepóxi-octadecanoato de sódio (*SEAL*), comparados ao 12 hidroxioctadecenoato de sódio (*SAR*), se mostraram como bons inibidores de corrosão para aplicação em oleodutos em ambientes de diferentes concentrações salinas, pH e temperatura. Os tensoativos epoxidados apresentaram valores de aproximadamente 90 % de eficiência na cobertura do metal, nos quais foram maiores para o *SEAL*, tensoativo que apresenta dois grupos epóxi na cadeia hidrocarbônica.

As medidas de tensão superficial serviram para encontrar a cmc de cada tensoativo em seus diferentes sistemas. Observou-se que a elevação da concentração salina proporciona aumento nos valores da cmc, fenômeno explicado pela formação de ad-micelas, o que gera maiores quantidades de tensoativo para preencher toda extensão da superfície. Já o aumento da temperatura faz diminuir os valores da cmc, que é provocado pela diminuição da intensidade da ligação de hidrogênio, enquanto o abaixamento do pH provoca aumento nos valores da cmc, pois o aumento da acidez provoca maior efeito da protonação, já que é preciso uma maior quantidade tensoativo para formar as micelas. Os valores da cmc aumentam quando se adiciona um e dois grupos epóxi, respectivamente. Assim, o *SEAL* apresenta maior valor da cmc que o *SEAR* e esse do que o *SAR*, sendo um comportamento explicado pela diferença de conformação da micela ao se adsorver na interface líquido-gás. A partir da cmc foi encontrado os valores para a energia livre de Gibbs de adsorção, área por molécula adsorvida e excesso superficial. O aumento dos valores de excesso superficial é provocado pela diminuição da concentração salinidade e temperatura, e pelo aumento do pH. Já a área por molécula adsorvida e a energia livre de adsorção diminuem com aumento da salinidade e temperatura, e diminui com o aumento do pH.

O estudo e a análise das medidas de SAXS possibilitaram entender melhor como se comportam as micelas em solução e na adsorção na interface líquido-sólido, já que acima da cmc o filme superficial é formado pela adsorção destas estruturas. Os resultados mostraram que a adição do grupo epóxi e o seu aumento na estrutura do tensoativo proporcionam diminuição na interação de repulsão entre as micelas, assim como favorecem a formação de estruturas micelares mais alongadas, diferente do *SAR* que apresenta formato esférico. O formato alongado das micelas dos tensoativos *SEAR* e *SEAL* gera maior área de contato ao se

adsorver na superfície do metal, garantindo maior eficiência na corrosão. O aumento da concentração salina e da concentração do tensoativo proporciona aumento do diâmetro da micela. A análise com a temperatura caracterizou a estabilidade térmica dos sistemas e não foram modificados quando se elevou a temperatura para 60°C em ambiente aquoso com a ausência da salinidade, mas aumentou o diâmetro da micela quando se elevou a temperatura na presença do sal, o que mostra a dependência do sal para variar o tamanho. A estabilidade térmica das micelas é um fator bastante importante e vantajoso, já que a aplicação destes sistemas, na maioria das vezes, serão a uma temperatura de 60ºC em média.

O estudo principal deste trabalho é a análise da eficiência de cobertura do metal a partir das medidas de resistência. Observou-se que a presença do grupo epóxi nos tensoativos *SEAR* e *SEAL* melhora a eficiência de cobertura em todas as concentrações, acima da cmc e abaixo dela. A cima da cmc a adsorção se deve a migração da micela do seio da solução para a superfície do metal e assim os grupos epóxi estão no interior da micela. Dessa forma, a presença do grupo epóxi favorece a uma organização das micelas na interface, onde estes grupos, que são atraídos pela superfície do metal, se orientam favorecendo uma interação direta do grupo epóxi com o metal. As micelas alongadas, definidas pelas medidas de *SAXS*, favorecem à formação de um filme mais compacto, oferecendo maiores valores de resistência ao metal. Em concentrações abaixo da cmc a formação do filme se deve a adsorção de estruturas semi-micelares e monoméricas, nas quais são características dos tensoativos que apresenta o grupo epóxi, já que este grupo possibilita uma interação lateral da molécula com a superfície metálica. Assim, a eficiência atinge valores máximos de eficiência mesmo estando em concentrações abaixo da cmc. O aumento da salinidade e temperatura diminui a eficiência de cobertura, sendo a temperatura o fator mais preponderante. O aumento da acidez provoca, também, diminuição nos valores de eficiência, já que a protonação dos tensoativos faz diminuir a quantidade deles no meio e na superfície do metal, sendo bastante denunciado para valores de pH2. Para melhor entender o fenômeno na interface metal-solução foram usadas às isotermas de Langmuir e Frumkin, sendo esta última a que melhor se adequou, devido haver em sua expressão matemática o parâmetro de interação lateral.

O estudo da molhabilidade comprovou que a formação da micela na superfície do sólido se dá em concentrações na ordem de 10^{-3} Molar, sendo possível perceber que o processo de micelização na interface líquido-sólido obedece ao mesmo comportamento da interface líquido-gás. Este valor justifica, também, os valores máximos de eficiência obtidos para as medidas de resistência a corrosão, pois é a partir desta concentração que se formam as micelas, estruturas responsáveis pela formação do filme em toda extensão da superfície. Os

valores de ângulo de contato em função do tempo mostraram que o aumento do tempo proporciona um abaixamento nos valores de ângulo de contato, sugerindo um aumento da ação da molécula tensoativa na superfície, formando estruturas do tipo semi-micelares e ad-micelares. Assim, é possível afirmar que o fenômeno de adsorção na superfície do metal melhora a medida que aumenta o tempo, sugerindo a formação de diferentes agregados ou a migração destes do seio da solução para a interface metal-solução aquosa. Esse comportamento sugere valores constantes de eficiência, ou até mesmo seu aumento com a elevação do tempo.

Após a realização deste trabalho foi possível descobrir mais uma potencialidade para os óleos de mamona e soja. O uso destes óleos tem sido intensificado como constituinte da composição do biodiesel, sendo um contexto que favorece a produção e o cultivo destes vegetais, o que sugere um aproveitamento destes óleos na obtenção de tensoativos modificados quimicamente. Por fim, pode-se concluir que o objetivo deste trabalho foi alcançado, pois os novos tensoativos, com a presença dos grupos epóxi, apresentaram boa eficiência de inibição da corrosão em aço-carbono, metal usado para construção dos oleodutos usados na indústria do petróleo.

Referências bibliográficas

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADAMSON, A. W.; GAST, A. P. Physical Chemistry of Surfaces. 6.ed. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1997.

AGGARWAL, L. K.; THAPLIYAL, P. C.; KARADE, S. R. Anticorrosive properties of the epoxy–cardanol resin based paints. **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n.1, p.76–80, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=PublicationURL&_tockey=%23TOC%235280%232007%23999409998%23648801%23FLA%23&_cdi=5280&_pubType=J&_auth=y&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=7067a39a85be51039c3b78a3089780b8. Acesso em: 12 maio 2008.

ALKAN, MAHIR. et al. Adsorption of CTAB onto perlite samples from aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 291, n.2, p.309-318, 2005. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4GMGWCP-1&_user=687335&_coverDate=11/15/2005&_rdoc=3&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236857%232005%23997089997%23607730%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&_ct=40&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=f0e9d3bbda164221c45443affd0bf461. Acesso em: 14 fev. 2008.

ALVES, F. R. et al. Vesicle–micelle transition in aqueous mixtures of the cationic dioctadecyldimethylammonium and octadecyltrimethylammonium bromide surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, n. 1, p.132–139, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4PFW6BB-4&_user=687335&_coverDate=12%2F01%2F2007&_rdoc=21&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236857%232007%23996839998%23670488%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&_ct=31&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=9c33dfcffd908c2e621cabacdfbe27b5. Acesso em: 18 abr. 2008.

ARAMAKI, K.; OZAWA, K.; KUNIEDA, H. Effect of Temperature on the Phase Behavior of Ionic–Nonionic Microemulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 196, n.1, p.74-78, 1997. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-45KTYN1-8&_user=687335&_coverDate=12%2F01%2F1997&_rdoc=8&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236857%231997%23998039998%23304690%23FLP%23display%23Volume)&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&_ct=17&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=14ebf24d8b73eee996970ecb2dc9a697. Acesso em: 13 fev. 2008.

_____; OLSSON, U.; YAMAGUCHI, Y.; KUNIEDA, H. Effect of Water-Soluble Alcohols on Surfactant Aggregation in the C12EO8 System. **Langmuir**: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, v.15, p.6226-6232, 1999. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la9900573?prevSearch=%28ARAMAKI%2C+K.%3B+OLSSON%2C+U.%3B+YAMAGUCHI%2C+Y.%3B+KUNIEDA%2C+H%29+AND+%5Bauthor%3A+Aramaki%2C+Kenji%5D&searchHistoryKey=. Acesso em: 14 abr. 2008.

_____; KUNIEDA, H. Solubilization of oil in a mixed cationic liquid crystal. **Colloid Polymer Science**, v. 277, n. 1, p.34-40, 1999. Disponível em: http://www.springerlink.com/content/f05t4mh3pqwqg6qq/?p=cb8f91bbe22a4dbfb7a856023ea0cb1f&pi=1. Acesso em: 9 mar. 2007.

ARAÚJO, Rinaldo dos Santos. **Desenvolvimento de processos a partir de óleos vegetais:** aplicação às reações de sulfatação e epoxidação. 1994. 216 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Tecnologia. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, 1994.

ARGILLIER, J. F. et al. Solution and adsorption properties of hydrophobically associating water-soluble polyacrylamides. **Colloids and Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 113, p.247-257, 1996. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFR-3V9CWW8-V&_user=687335&_coverDate=08%2F10%2F1996&_rdoc=4&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-cinfo(%23toc%235233%231996%23998869996%2339860%23FLP%23display%23Volume)&_cdi=5233&_sort=d&_docanchor=&_ct=11&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=ae6cce23d3dceb2bf52b291a09c8f2a7. Acesso em: 12 set. 2008.

ATKIN, R.; CRAIG, V. S. J.; WANLESS, E. J.; BIGGS, S. Mechanism of cationic surfactant adsorption at the solid–aqueous interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 103, n.3, p.219-304, 2003. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V5F-48NHTS6-2&_user=687335&_coverDate=05%2F30%2F2003&_rdoc=3&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235785%232003%23998969996%23432823%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5785&_sort=d&_docanchor=&_ct=3&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=982d0c4074d64155281fd4671499f323.Acesso em: 12 abr. 2008.

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

AVCI, G. Corrosion inhibition of indole-3-acetic acid on mild steel in 0.5 M HCl. **Colloids and Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 317, n.1-3, p.730-736, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFR-4RC2NKD-7&_user=687335&_coverDate=03%2F20%2F2008&_rdoc=98&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235233%232008%23996829998%23680660%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5233&_sort=d&_docanchor=&_ct=109&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=3f5717116a557235823152850a099101. Acesso em: 22 maio 2008.

AVEYARD, R.; HAPMAN, N. H. Analysis of adsorption data for polar organic molecules at the liquid—liquid interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 44, n.2, p.282-288, 1973. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4CTMY9W-8F&_user=687335&_coverDate=08%2F31%2F1973&_rdoc=8&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-

info(%23toc%236857%231973%23999559997%23510268%23FLP%23display%23Volume)&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&_ct=23&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=7e4fc36f2387d05df42cba5f056d9ee3. Acesso em: 18 ago. 2008.

BANGHAM, D. H. RAZOUK, R. I. Adsorption and the wettability of solid surfaces .**Transactions of the Faraday Society**, v. 33, p.1459-1463, 1937. Disponível em: http://www.rsc.org/Publishing/Journals/TF/article.asp?doi=TF9373301459. Acesso em: 15 jun. 2008.

BARTELL, F. E.; BARTELL, L. S. Quantitative Correlation of Interfacial Free Surface Energies.**Journal of the American Chemical Society**, v. 56, n.11, p.2205-2210, 1934. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01326a001?prevSearch=%28BARTELL%2C+S.+F.+E.%3B+BARTELL%2C+L.+S.%29+AND+%5Bauthor%3A+Bartell%2C+F.+E.%5D&searchHistoryKey=. Acesso em: 4 jun. 2008.

BECERRA, H. Q.; RETAMOSO, C.; DIGBY, D. M. The corrosion of carbon steel in oil-in-water emulsion under controlled hydrodynamic conditions. **Corrosion Science**, v. 42, n. 3, p. 561-575, 2000. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWS-3YCV09D-V&_user=687335&_coverDate=03%2F01%2F2000&_rdoc=11&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235570%232000%23999579996%23156328%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5570&_sort=d&_docanchor=&_ct=13&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=2e5efce0a86c76df310f7d50d3a1e9 . Acesso em: 13 maio 2008.

BERGMANN, A.; GLATTER, O. Nonionic Surfactant Brij 35 in Water and in Various Simple Alcohols: Structural Investigations by Small-Angle X-ray Scattering and Dynamic Light Scattering. **The Journal Physical Chemistry B**, v.108, n. 22, p.7021-7032, 2004. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp049941e?prevSearch=%28BERGMANN%2C+A.%3B+GLATTER%2C+O.%29+AND+%5Bauthor%3A+Glatter%2C+Otto%5D&searchHistoryKey=. Acesso em: 15 jul. 2008.

BHATTACHARYA, S.; HALDAR, J. Microcalorimetric and Conductivity Studies with Micelles Prepared from Multi-Headed Pyridinium Surfactants .**Langmuir**: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, v. 21, n.13, p.5747-5751, 2005. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la047072e?prevSearch=%28BHATTACHARYA%2C+S.%3B+HALDAR%2C+J%29+AND+%5Bauthor%3A+Bhattacharya%2C+Santanu%5D&searchHistoryKey=. Acesso em: 10 fev. 2008.

BOUYANZER, A.; HAMMOUTI, B.; MAJIDI, L. Pennyroyal oil from Mentha pulegium as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl. **Materials Letters**, v. 60, n. 23, p.2840-2843, 2006. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TX9-4J9MRF7-9&_user=687335&_coverDate=10%2F31%2F2006&_rdoc=13&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235585%232006%23999399976%23629063%23FLA%23display%23Volume)

& _cdi=5585& _sort=d& _docanchor=& _ct=30& _acct=C000037878& _version=1& _urlVersion=0& _userid=687335&md5=6d0c7e4dcff8487b8a5fd2d04a718e36 . Acesso em: 8 fev. 2008.

CAO, M.; SONG, X.; WANG, J.; WANG, Y. Adsorption of hexyl-α,ω-bis(dodecyldimethylammonium bromide) gemini surfactant on silica and its effect on wettability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 300, n. 2, p.519–525, 2006. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4JN72C8-3&_user=687335&_coverDate=08%2F15%2F2006&_rdoc=10&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236857%232006%23996999997%23627622%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&_ct=51&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=6b04bf597a62873bfd359c96ea13eea8. Acesso em: 16 jul. 2008.

CASTRO DANTAS, T.N. et al. Micellization and adsorption thermodynamics of novel ionic surfactants at fluid interfaces. **Colloids and Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 207, n. 1-3, p.243–252, 2002. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFR-45KNB82-2&_user=687335&_coverDate=07%2F30%2F2002&_rdoc=26&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235233%232002%23997929998%23329900%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5233&_sort=d&_docanchor=&_ct=34&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=f7944c21272f2e87de9d5bad502a2a89. Acesso em: 15 abr. 2008.

CHANG, K. C. et al. Comparative studies on the corrosion protection effect of DBSA-doped polyaniline prepared from in situ emulsion polymerization in the presence of hydrophilic Na^+-MMT and organophilic organo-MMT clay platelets. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 26, p.5645-5653, 2006. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG0-4JMVHWP-3&_user=687335&_coverDate=08%2F15%2F2006&_rdoc=12&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235240%232006%23999489973%23629394%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5240&_sort=d&_docanchor=&_ct=61&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=8bf841169fcbc4994332fc2905334996. Acesso em: 13 mar. 2008.

CHARLE K. NMAI. Multi-functional organic corrosion inhibitor. **Cement and Concrete Composites**, v.26, n. 3, p.199-207, 2004. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWF-4B5BCFX-2&_user=687335&_coverDate=04%2F30%2F2004&_rdoc=4&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235561%232004%23999739996%23475332%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5561&_sort=d&_docanchor=&_ct=11&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=0f503651fbd083bffa90aa259734c69a. Acesso em: 5 mar. 2008.

CHATTERJEE, A. et al. Studies on surfactant–biopolymer interaction. I. Microcalorimetric investigation on the interaction of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and sodium dodecylsulfate (SDS) with gelatin (Gn), lysozyme (Lz) and deoxyribonucleic acid (DNA). **Biophysical Chemistry**, v. 98, n. 3, p.313-327, 2002. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFB-45TTWKH-1&_user=687335&_coverDate=08%2F02%2F2002&_rdoc=7&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235222%232002%23999019996%23326189%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5222&_sort=d&_docanchor=&_ct=9&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=991922ab912e0a5a186700666a711cd2. Acesso em:17 fev. 2008.

CHENG, Y.F.; NIU, L. Mechanism for hydrogen evolution reaction on pipeline steel in near-neutral pH solution, **Electrochemistry Communications**, v. 9, n. 4, p.558–562, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6VP5-4MC0TRP-5&_user=687335&_coverDate=04%2F30%2F2007&_rdoc=8&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236197%232007%23999909995%23649893%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=6197&_sort=d&_docanchor=&_ct=59&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=a6f99c78c14e2cfb65e12de340e65611. Acesso em: 8 fev. 2008.

CHEVALIER, Y. New surfactants: new chemical functions and molecular architectures. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 7, n. 1-2, p.3-11, 2002. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6VRY-458P73D-6&_user=687335&_coverDate=03%2F31%2F2002&_rdoc=3&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236247%232002%23999929998%23316231%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=6247&_sort=d&_docanchor=&_ct=18&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=b7e5ca0866865cddf88cc240eb8db7eb. Acesso em: 25 abr. 2008.

CIPRIANO, B.H.; RAGHAVAN, S.R.; MCGUIGGAN, P.M. Surface tension and contact angle measurements of a hexadecyl imidazolium surfactant adsorbed on a clay surface. **Colloids and Surfaces A**: Physicochem. Eng. Aspects, v. 262, n. 1-2, p.8–13, 2005. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFR-4G94HRB-6&_user=687335&_coverDate=07%2F15%2F2005&_rdoc=3&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235233%232005%23997379998%23601626%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5233&_sort=d&_docanchor=&_ct=41&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=23f69d14cbd45c97a9e284bb891eb518. Acesso em: 14 fev. 2008.

CLARK, J. H.; WILSON, K. Synthesis of a novel supported solid acid BF3 catalyst. **Chemical Communcations**, n.19, p.2135-2136, 1998. Disponível em: http://www.rsc.org/Publishing/Journals/CC/article.asp?doi=a806060f. Acesso em: 16 mar. 2008.

COLLOMB, M. et al. Conjugated linoleic acids in milk fat: Variation and physiological effects. **International Dairy Journal**, v. 16, n. 11, p.1347-1361, 2006. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6T7C-4KSD5B0-1&_user=687335&_coverDate=11%2F30%2F2006&_rdoc=15&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235055%232006%23999839988%23632156%23FLA%23display%23Volume)

& cdi=5055& sort=d& docanchor=& ct=24& acct=C000037878& version=1& urlVersion=0& userid=687335&md5=53370a0c918eb868e90674e41fad0540. Acesso em: 13 maio 2008.

COSGROVE, T.; KING, S. M.; GRIFFITHS, P. C. Small-angle neutron methods in polymer adsorption studies. In: FARINATO, Raymond S.; DUBIN, Paul L. (Ed.). **Colloid-Polymer Interactions:** From Fundamentals to Practice**.** New York: John Wiley & Sons, 1999. P.193-204. ISBN: 978-0-471-24316-8.

COTTON, J. P. Initial data treatment. In: LINDNER, P.; ZEMB, Thomas. **Neutron, X-ray and light scattering:** Introduction to an investigative tool for colloidal and polymeric systems: proceedings of the European workshop on neutron, X-ray and light scattering as an investigative tool for colloidal and polymeric systems**.** Amsterdam: North-Holland, 1991. P.19-31.

DANTAS, T. N. de C. ; DANTAS NETO, A. A.; MOURA, E. F. Microemulsion systems applied to breakdown petroleum emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 32, n. 2-4, p.145-149, 2001. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6VDW-44HWS11-2&_user=687335&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=cb3f413d8c91bbec5d9bc95d6e3d22f7. Acesso em: 27 abr. 2008.

DEYAB, M. A. et al. Electrochemical investigations of naphthenic acid corrosion for carbon steel and the inhibitive effect by some ethoxylated fatty acids. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 28, p. 8105–8110, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG0-4P5R629-7&_user=687335&_coverDate=11%2F01%2F2007&_rdoc=41&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235240%232007%23999479971%23666717%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5240&_sort=d&_docanchor=&_ct=51&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=b85b8f275380a7d8ba7b8849c9687537. Acesso em: 12 abr. 2008.

_____; ABD EL-REHIM, S. S. Inhibitory effect of tungstate, molybdate and nitrite ions on the carbon steel pitting corrosion in alkaline formation water containing Cl^- ion. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 4, p.1754-1760, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG0-4PFDDSR-1&_user=687335&_coverDate=12%2F31%2F2007&_rdoc=52&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235240%232007%23999469995%23672330%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5240&_sort=d&_docanchor=&_ct=94&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=10fbefa559df7fdf07dee21618715e0d. Acesso em: 7 maio 2008.

DHONT, J. K. G. **An Introduction to Dynamics of Colloids**. Amsterdam: Elsevier, 1996. 600 p. ISBN: 0-444-82009-4. ISBN: 978-0-444-82009-9.

DIAKOVA, B. et al. Thin wetting films from aqueous electrolyte solutions on SiC/Si wafer. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 96, n. 1-3, p.193-211, 2002. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V5F-454FCC8-

C&_user=687335&_coverDate=02%2F25%2F2002&_rdoc=11&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235785%232002%23999039998%23284852%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5785&_sort=d&_docanchor=&_ct=18&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=3ec002484e1ada7ea8495e41472d4063. Acesso em: 8 mar 2008.

DICKINSON, E. Small- angle neutron scattering and neutron reflection. In: EASTOE, J. **New physico-chemical techniques for the characterisation of complex food systems.** [S. l.: s.n.], 1995. cap. 12, p.268-295.

DUKHIN, S. S. Electrochemical characterization of the surface of a small particle and nonequilibrium electric surface phenomena. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 61, p.17-49, 1995. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V5F-3YYV206-2&_user=687335&_coverDate=12%2F31%2F1995&_rdoc=3&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235785%231995%23999389999%23183753%23FLP%23display%23Volume)&_cdi=5785&_sort=d&_docanchor=&_ct=11&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=ce582d0094821c6b179a04467aa5ceea. Acesso em: 4 fev. 2008.

EASTOE, J. Small-angle neutron scattering and neutron reflection. In: DICKINSON, E. **New physic-chemical techniques for the characterization of complex food systems.** [S. l]: Blackie, 1995. p.268-295.

_____; DALTON, J. S. Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air–water interface. **Advances in Colloid Interface Science**, v. 85, n. 2-3, p.103-144, 2000. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V5F-3YXB1K1-1&_user=687335&_coverDate=03%2F31%2F2000&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235785%232000%23999149997%23178853%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5785&_sort=d&_docanchor=&_ct=6&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=588c0d2ee94b835ae5c1cac5cac12e0d. Acesso em: 9 mar. 2008.

EL-ETRE A.Y. Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. i. copper in neutral aqueous solution. **Corrosion Science**, v. 40, n. 11, p.1845-1850, 1998. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWS-3VF33J0-5&_user=687335&_coverDate=11%2F01%2F1998&_rdoc=5&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235570%231998%23999599988%2344131%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5570&_sort=d&_docanchor=&_ct=14&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=09c01ee8b22b7e9b91c9ad92830def16. Acesso em: 14 mar. 2008.

_____; ABDALLAH, M. Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C-steel in high saline water. **Corrosion Science**, v. 42, n. 4, p.731-738, 2000. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWS-3YHG87H-9&_user=687335&_coverDate=04%2F01%2F2000&_rdoc=9&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235570%232000%23999579995%23159581%23FLA%23display%23Volume)

& cdi=5570& sort=d& docanchor=& ct=11& acct=C000037878& version=1& urlVersion=0& userid=687335&md5=533b958299bd6c96eed3a476acd0ca85. Acesso em: 16 maio 2008.

_____. Inhibition of acid corrosion of aluminum using vanillin. **Corrosion Science**, v. 43, n. 6, p. 1031-1039, 2001. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWS-42JYV49-3&_user=687335&_coverDate=06%2F30%2F2001&_rdoc=5&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235570%232001%23999569993%23237005%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5570&_sort=d&_docanchor=&_ct=16&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=baf534f31d2148f773fb639ca239a898. Acesso em: 22 abr. 2008.

_____. Inhibition of aluminum corrosion using Opuntia extract. **Corrosion Science**, v. 45, n. 11, p. 2485-2495, 2003. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWS-48D35XM-1&_user=687335&_coverDate=11%2F30%2F2003&_rdoc=6&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235570%232003%23999549988%23449301%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5570&_sort=d&_docanchor=&_ct=19&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=7bb600f781b10c9848fa42eec50635ec. Acesso em: 25 mar. 2008.

_____; ABDALLAH, M.; EL-TANTAWY, Z. E. Corrosion inhibition of some metals using lawsonia extract. **Corrosion Science**, v. 47, n. 2, p.385-395. 2005. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWS-4D98V00-2&_user=687335&_coverDate=02%2F01%2F2005&_rdoc=9&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235570%232005%23999529997%23530772%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5570&_sort=d&_docanchor=&_ct=18&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=e7949b0da6ecfdd59780b9b063cde79e. Acesso em: 16 fev. 2008.

_____. Khillah extract as inhibitor for acid corrosion of SX 316 steel. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 24, p.8521-8525, 2006. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6THY-4HWXNW0-5&_user=687335&_coverDate=10%2F15%2F2006&_rdoc=25&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235295%232006%23997479975%23634571%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5295&_sort=d&_docanchor=&_ct=67&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=a959209f988f43eebc45ad420d953d66. Acesso em: 21 maio 2008.

_____. Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 2, p.578-583, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4P5RM03-2&_user=687335&_coverDate=10%2F15%2F2007&_rdoc=30&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236857%232007%23996859997%23666559%23FLA%23display%23Volume)

& _cdi=6857& _sort=d& _docanchor=& _ct=52& _acct=C000037878& _version=1& _urlVersion=0& _userid=687335&md5=63afd055b2a37e3f7ce1f1f331fb8ae3. Acesso em: 23 mar. 2008.

_____. Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root. **Materials Chemistry and Physics**, v. 108, n. 2-3, p.278-282, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TX4-4R2XCDK-1&_user=687335&_coverDate=04%2F15%2F2008&_rdoc=24&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235580%232008%23998919997%23680274%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5580&_sort=d&_docanchor=&_ct=53&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=a2145bd43f98c408d86204e99f95302e. Acesso em: 14 abr. 2008.

EL REHIM, S. S.; H.HASSAN, A. H.; AMIM, M. A. The corrosion inhibition study of sodium dodecyl benzene sulphonate to aluminium and its alloys in 1.0 M HCl solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 2, p.337-348, 2002. Disponível em: http://www.science-direct.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TX4-44TCYV4-6&_user=687335&_coverDate=02%2F17%2F2003&_rdoc=9&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235580%232003%23999219997%23351377%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5580&_sort=d&_docanchor=&_ct=44&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=46487fa5ddbc0dea7e5a31d027c3e583. Acesso em: 9 jul. 2008.

EL SEOUD, O. A. et al. Synthesis and micellar properties of surface-active ionic liquids: 1-Alkyl-3-methylimidazolium chlorides. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 313, n. 1, p. 296-304, 2007. ISSN 0021-9797. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4NJ20FP-2&_user=687335&_coverDate=09/01/2007&_rdoc=39&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236857%232007%23996869998%23663419%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&_ct=50&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=7e7d0f77a4891a798a22552a31e05e92. Acesso em: 13 maio 2008.

FAN, H. et al. Active control of surface properties and aggregation behavior in amino acid-based Gemini surfactant systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 321, n. 1, p.227-234, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4RYXSPY-2&_user=687335&_coverDate=05%2F01%2F2008&_rdoc=26&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236857%232008%23996789998%23683925%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&_ct=28&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=ee7a3c497a65fba782142bf32a4d2f76. Acesso em: 25 fev. 2008.

FENDLER, J. H. Aspects of artificial photosynthesis in surfactant vesicles. **Journal of Photochemistry**, v. 17, n. 1, p.66, 1981. Disponível em: http://www.science-direct.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6W96-44W5D7H-72&_user=687335&_coverDate=12%2F31%2F1981&_rdoc=117&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236674%231981%23999829998%23280489%23FLP%23display%23Volume)

& _cdi=6674& _sort=d& _docanchor=&view=c& _ct=336& _acct=C000037878& _version=1& _urlVersion=0& _userid=687335&md5=82f84bae75502f1a608030d39296aa3c. Acesso em: 6 jul. 2008.

FOAD EL-SHERBINI, E. E.; ABDEL WAHAAB, S. M.; DEYAB, M. Ethoxylated fatty acids as inhibitors for the corrosion of zinc in acid media. **Materials Chemistry and Physics**, v. 89, n. 2-3, p.183-191, 2005. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TX4-4DTKGPY-1&_user=687335&_coverDate=02/15/2005&_rdoc=3&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235580%232005%23999109997%23530783%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5580&_sort=d&_docanchor=&_ct=48&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=8b56339ce84174ae53e18cb5e581c99c . Acesso em: 17 jan. 2008.

_____; ABD-EL-WAHAB, S. M.; DEYAB, M. A. Studies on corrosion inhibition of aluminum in 1.0 M HCl and 1.0 M H_2SO_4 solutions by ethoxylated fatty acids. **Materials Chemistry and Physics**, v. 82, n. 3, p.631-637, 2003. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TX4-49N0FK9-1&_user=687335&_coverDate=12/20/2003&_rdoc=26&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235580%232003%23999179996%23471311%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5580&_sort=d&_docanchor=&_ct=79&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=4e1412b2b04c1aae6f5cd8999916f1f8. Acesso em: 30 mar. 2008.

FUCHS-GODEC, R. Effects of surfactants and their mixtures on inhibition of the corrosion process of ferritic stainless steel. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 8, p.2171-2179, 2009. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG0-4TPPF4N-D&_user=687335&_coverDate=03/01/2009&_rdoc=6&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235240%232009%23999459991%23919053%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5240&_sort=d&_docanchor=&_ct=43&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=9a52992ea109e78ce7cef875e8e47bea. Acesso em: 01 fev. 2009.

GAO, H. C. et al. Mixed Micelles of Polyethylene Glycol (23) Lauryl Ether with Ionic Surfactants Studied by Proton 1D and 2D NMR. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 249, n. 1, p.200-208, 2002. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-45MGMN1-W&_user=687335&_coverDate=05%2F01%2F2002&_rdoc=25&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236857%232002%23997509998%23306341%23FLP%23display%23Volume)&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&_ct=33&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=60756ea1dea2cbac6392ea20094f8c09. Acesso em: 4 jul. 2008.

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

GERBASE, A. E. et al. Reactividad del sistema bifásico tricloroacetonitrilo-CH2Cl2/H2O2 en la epoxidación del aceite de soja. **Grasas y Aceites**,v. 53, n.2, p.175-178, 2002.

Disponível em: http://grasasyaceites.revistas.csic.es/index.php/grasasyaceites/article/view/301/304. Acesso em: 30 maio 2008.

GILÁNYI, T. et al. Adsorption of alkyl trimethylammonium bromides at the air/water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 317, n.2, p.395–401, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4PW05BP-5&_user=687335&_coverDate=01/15/2008&_rdoc=5&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236857%232008%23996829997%23674462%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&_ct=35&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=73dcd0d85d8628f24fd4a899fa3c00c0. Acesso em: 15 mar. 2008.

GLATTER, Otto. et al. Interpretation of elastic light-scattering data in real space. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 105, n. 2, p.577-586, 1985. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4CX70J5-XH&_user=687335&_coverDate=06%2F30%2F1985&_rdoc=33&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236857%231985%23998949997%23511649%23FLP%23display%23Volume)&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&_ct=38&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=0ed88f3e13e36fe384805a822a865161. Acesso em: 7 jul. 2008.

_____. et al. Sugar-Ester Nonionic Microemulsion: Structural Characterization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 241, n. 1, p.215-225, 2001. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-45B644Y-7T&_user=687335&_coverDate=09%2F01%2F2001&_alid=924088481&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=1&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=d3ee1ec5beec3b5960264d81d7bfd18f. Acesso em: 13 jan. 2008.

GRADZIELSKI, M.; LANGEVIN, D. Small-angle neutron scattering experiments on microemulsion droplets: relation to the bending elasticity of the amphiphilic film. **Journal of Molecular Structure**, v. 383, n.1-3, p.145-156, 1996. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TGS-3VVMKYR-13&_user=687335&_coverDate=09/30/1996&_rdoc=22&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235262%231996%23996169998%2364154%23FLP%23display%23Volume)&_cdi=5262&_sort=d&. Acesso em: 9 mar. 2008.

_____. Kinetics of morphological changes in surfactant systems. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v 8,n.4-5, p.337-345, 2003. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6VRY-49W21HR-3&_user=687335&_coverDate=11/30/2003&_rdoc=5&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236247%232003%23999919995%23472829%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=6247&_sort=d&_docanchor=&_ct=15&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=a3164a19174e1922589ca45af38aa69b. Acesso em: 12 jun. 2008.

GUO, R.; LIU, T.; WEI, X. Effects of SDS and some alcohols on the inhibition efficiency of corrosion for nickel. **Colloids and surfaces A**: Physico chemical and Engineering Aspects, v. 209, n. 1, p.37-45, 2002. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFR-459J4GY-2&_user=687335&_coverDate=09%2F04%2F2002&_rdoc=4&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235233%232002%23997909998%23329042%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5233&_sort=d&_docanchor=&_ct=9&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=d3a23c853ef1c352d2d654142099c23c. Acesso em: 6 fev. 2008.

HALDAR, J. et al. Information molecular modulation of surfactant aggregation in water: effect of the incorporation of multiple headgroups on micellar properties. **Angewandte Chemie International Edition**. v 40, n. 7, p. 1228, 2001. Disponível em: http://www3.interscience.wiley.com/journal/78503345/abstract. Acesso em: 12 jul. 2008.

_____. et al. Role of Incorporation of Multiple Headgroups in Cationic Surfactants in Determining Micellar Properties. Small-Angle-Neutron-Scattering and Fluorescence Studies. **The Journal of Physical Chemistry B,** v. 105, n.51, p.12803-12808, 2001. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp011523b?journalCode=jpcbfk&quickLinkVolume=105&quickLinkPage=12803&volume=105. Acesso em: 30 jun. 2008.

_____. et al. Aggregation Properties of Novel Cationic Surfactants with Multiple Pyridinium Headgroups. Small-Angle Neutron Scattering and Conductivity Studies. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, n.31, p.11406-11411, 2004. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0492016?journalCode=jpcbfk&quickLinkVolume=108&quickLinkPage=11406&volume=108. Acesso em: 13 maio 2008.

_____. et al. Unusual micellar properties of multiheaded cationic surfactants in the presence of strong charge neutralizing salts. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 282, n. 1, p.156-161, 2005. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4DTKXYC-2&_user=687335&_coverDate=02%2F01%2F2005&_rdoc=23&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236857%232005%23997179998%23531812%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&_ct=35&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=f9b188105b07d6251ec0e9dde39980e0. Acesso em: 15 abr. 2008.

HARKINS, W. D.; LIVINGSTON, H. K. Energy Relations of the Surfaces of Solids II. Spreading Pressure as Related to the Work of Adhesion Between a Solid and a Liquid. **The Journal Chemistry Physics**, v. 10, n.6, p.342, 1942. Disponível em: http://scitation.aip.org/getabs/servlet/GetabsServlet?prog=normal&id=JCPSA6000010000006000342000001&idtype=cvips&gifs=yes. Acesso em: 15 jul. 2008.

HAYAMI, Y. et al. Adsorption and micelle formation of alkylammonium chloride–alkyltrimethylammonium chloride mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 310, n. 1, p.240–245, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4N25VTG-1&_user=687335&_coverDate=06%2F01%2F2007&_rdoc=30&_fmt=high&_orig=browse&

_srch=doc-info(%23toc%236857%232007%23996899998%23649758%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&_ct=42&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=bf98331e97db9fd19155e190d6e1ffeb. Acesso em:13 jan. 2008.

HIGGINS, J. S.; BENOIT, H. C. **Polymers and Neutron Scattering.** New York: Oxford, 1994.

HOFFMANN, H.; HAO, J. Self-assembled structures in excess and salt-free catanionic surfactant solutions. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 9, n.3-4, p.279-293, 2004. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6VRY-4D2FSTK-1&_user=687335&_coverDate=11/30/2004&_rdoc=10&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236247%232004%23999909996%23533257%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=6247&_sort=d&_docanchor=&_ct=10&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=607ce51a9b67dbd2c23d73ff212f35b0. Acesso em:14 jul. 2008.

_____; ULBRICHT, W. Transition of rodlike to globular micelles by the solubilization of additives. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 129, n. 2, p.388-405, 1989. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4CX72GY-MD&_user=687335&_coverDate=05%2F31%2F1989&_rdoc=11&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236857%231989%23998709997%23511679%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&_ct=37&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=d632eae7774f1d302e597cb9e16edd0d. Acesso em: 26 abr. 2008.

HOLMBERG, K.; JONSSON, B. KRONBERG, B.; LINDMAN, B. **Surfactants and Polymers in Aqueous Solution**. [S. l.]: John Wiley & Sons, c2002. 576 p. ISBN: 0-471-49883-1.

HOSSAIN, M. K. et al. Phase behavior of poly(oxyethylene) cholesteryl ether/novel alkanolamide/water systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 277, n. 1, p.235-242, 2004. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4CSG3SH-1&_user=687335&_coverDate=09%2F01%2F2004&_alid=924088160&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=1&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=74bfd347eeb28480637fe0b63f3b8df3. Acesso em: 30 maio 2008.

IVANOVA, R.; ALEXANDRIDIS, P.; LINDMAN, B. Interaction of poloxamer block copolymers with cosolvents and surfactants. **Colloids and Surfaces A:** Physicochemical and Engineering Aspects, v. 183-185, p.41-53, 2001. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFR-42XB6YN-5&_user=687335&_coverDate=07/15/2001&_rdoc=5&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235233%232001%23998149999%23247769%23FLA%23display%23Volumes

)&_cdi=5233&_sort=d&_docanchor=&_ct=75&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=a45e6e4a79de8c0a0dd2e224eb9f8e47. Acesso em: 6 jun. 2008.

IYOTA, H. et al. Nonideal mixing of alkylammonium chloride and decyldimethylphosphine oxide surfactants in adsorbed films and micelles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 322, n. 1, p.287-293, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4S0206N-5&_user=687335&_coverDate=06%2F01%2F2008&_alid=924087628&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=1&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=38a072e02cf6ae770038ccddb78a9a74. Acesso em: 16 maio 2008.

JAŃCZUK, B.; WÓJCIK, W.; ZDZIENNICKA, A. The surface free energy of low rank coals precovered with diacetone alcohol. **Fuel**, v. 71, n.6, p.708-711, 1992. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V3B-498V4VJ-VK&_user=687335&_coverDate=06/30/1992&_rdoc=16&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235726%231992%23999289993%23447688%23FLP%23display%23Volume)&_cdi=5726&_sort=d&_docanchor=&_ct=22&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=ff10c8106ae667ee18e32e89d3579d42. Acesso em: 13 jul. 2008.

JEONG, Y. H.; CHANG, W. J.; CHANG. S. H. Wettability of heated surfaces under pool boiling using surfactant solutions and nano-fluids. **International Journal of Heat and Mass Transfer,** v. 51, n. 11-12, p. 3025-3031, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V3H-4R5H202-1&_user=687335&_coverDate=06/30/2008&_rdoc=36&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235731%232008%23999489988%23686685%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5731&_sort=d&_docanchor=&_ct=58&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=b0474a0a151583b551888ff79ab54ae2. Acesso em: 16 mar. 2008.

JI-MING HU, LIANG LIU, JIAN-QING ZHANG, CHU-NAN CAO. Electrodeposition of silane films on aluminum alloys for corrosion protection. **Progress in Organic Coatings**, v 58, n.4, p.265-271, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6THD-4MRFC7B-1&_user=687335&_coverDate=03/01/2007&_rdoc=4&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235280%232007%23999419995%23645929%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5280&_sort=d&_docanchor=&_ct=14&_acct=C000037878&_version=. Acesso em: 14 maio 2008.

JOHNSSON, M.; EDWARDS, K. Liposomes, Disks, and Spherical Micelles: Aggregate Structure in Mixtures of Gel Phase Phosphatidylcholines and Poly(Ethylene Glycol)-Phospholipids. **Biophysical Journal**, v. 85, n.6, p.3839-3847, 2003. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B94RW-4V352BV-19&_user=687335&_coverDate=12/31/2003&_rdoc=37&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%2356421%232003%23999149993%23750063%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=56421&_sort=d&_docanchor=&_ct=65&_acct=C000037878&_version=1&_urlVer

sion=0&_userid=687335&md5=7d174d2481748dde662b9042ed271b9f. Acesso em: 9 abr. 2008.

KEERA, S. T.; DEYAB, M. A. Effect of some organic surfactants on the electrochemical behaviour of carbon steel in formation water. **Colloids and Surfaces A**: Physico chemical and Engineering Aspects, v. 266, n.1-3, p.129–140, 2005. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFR-4GX0C6K-G&_user=687335&_coverDate=09/15/2005&_rdoc=16&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235233%232005%23997339998%23605205%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5233&_sort=d&_docanchor=&_ct=31&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=3ed2ba955b63ba1cd916de55ca0fcb52. Acesso em: 25 abr. 2008.

KOGAN, A., ASERIN, A.; GARTI, N. Improved solubilization of carbamazepine and structural transitions in nonionic microemulsions upon aqueous phase dilution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 315, n. 2, p. 637–647, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4P9SNFJ-1&_user=687335&_coverDate=11%2F15%2F2007&_alid=924089024&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=1&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=4713cd1d305a2cd76d7ee18e9ecd05ef. Acesso em: 6 fev. 2008.

_____; ABRAHAM, A.; GARTI, N. Improved solubilization of carbamazepine and structural transitions in nonionic microemulsions upon aqueous phase dilution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 315, n.2, p.637–647, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4P9SNFJ-1&_user=687335&_coverDate=11/15/2007&_rdoc=29&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236857%232007%23996849997%23669485%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&_ct=54&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=e12d116719fe4cda88691d70a3a4d59a. Acesso em: 7 ago. 2008.

KUMAR, P. R.; KALPANA, D.; RENGANATHAN, N. G.; PITCHUMANI, S. Potentiodynamic deposition of poly (o-anisidine-co-metanilic acid) on mild steel and its application as corrosion inhibitor, **Electrochimica Acta**, v. 54, n.2, p.442-447, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG0-4T3VR9S-9&_user=687335&_coverDate=12/30/2008&_rdoc=46&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235240%232008%23999459997%23699730%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5240&_sort=d&_docanchor=&_ct=112&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=ea6e1c3011e7c7107225938839028630. Acesso em: 20 abr. 2008.

KUNIEDA, H.; NAKAMURA, K.; EVANS, D. F. The structure of gel-emulsions in a water/ nonionic surfactant/oil system. **Colloids and Surfaces**, v. 47, p.35-43, 1990. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6W92-445S56B-W&_user=687335&_coverDate=12%2F31%2F1990&_rdoc=4&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-

info(%23toc%236670%231990%23999529999%23267728%23FLP%23display%23Volume)&_cdi=6670&_sort=d&_docanchor=&_ct=30&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=ce41f300039d1c6d619d814ce7de5d86. Acesso em: 15 ago. 2008.

_____. et al. Self-Organizing Structures in Poly(oxyethylene) Oleyl Ether−Water System. **The Journal Physical Chemistry B,** v.101, n.40, p.7952-7957, 1997. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp9713322?journalCode=jpcbfk&quickLinkVolume=101&quickLinkPage=7952&volume=101. Acesso em: 5 maio 2008.

_____; OZAWA, K.; HUANG, K. L. Effect of Oil on the Surfactant Molecular Curvatures in Liquid Crystals. **The Journal Physical Chemistry B,** v.102, n.5, p.831, 1998. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp9726908?journalCode=jpcbfk&quickLinkVolume=102&quickLinkPage=831&volume=102. Acesso em: 6 abr. 2008.

_____; SHIGETA, K.; SUZUKI, M. Phase Behavior and Formation of Reverse Vesicles in Long-Polyoxyethylene-Chain Nonionic Surfactant Systems. **Langmuir**, v.15, n.9, p.3118-3122, 1999. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la9814844?journalCode=langd5&quickLinkVolume=15&quickLinkPage=3118&volume=15. Acesso em: 4 maio 2008.

_____; UMIZU, G.; ARAMAKI, K. Effect of Mixing Oils on the Hexagonal Liquid Crystalline Structures. **The Journal Physical Chemistry B**, v.104, n.9, p.2005, 2000. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp992957y?journalCode=jpcbfk&quickLinkVolume=104&quickLinkPage=2005&volume=104. Acesso em: 15 jul. 2008.

_____. et al. Formation of reverse hexagonal phase in water-polyoxyethylene oleyl ether system. **Colloids and Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 160, n. 1, p.15-21, 2001. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFR-3XVPGPF-4&_user=687335&_coverDate=12%2F31%2F1999&_rdoc=4&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235233%231999%23998399998%23140758%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5233&_sort=d&_docanchor=&_ct=7&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=6d50143cb309954c10a131ad354a8370. Acesso em: 5 mar. 2008.

_____. et al. Phase behavior of mixed polyoxyethylene-type nonionic surfactants in water. **Journal of Molecular Liquids**, v. 90, n. 1-3, p.157-166, 2001. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TGR-4326CP1-N&_user=687335&_coverDate=02/28/2001&_rdoc=19&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235261%232001%23999099998%23250980%23FLP%23display%23Volume)&_cdi=5261&_sort=d&_docanchor=&_ct=39&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=6bc96a3bc7eddfee7e8fd428c848aa4b. Acesso em: 5 abr. 2008.

_____. et al. Phase Behavior of a Mixture of Poly(isoprene)−Poly(oxyethylene) Diblock Copolymer and Poly(oxyethylene) Surfactant in Water. **Langmuir**, v 20, n.6, p.2164, 2004. Disponível em:

http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la035562l?journalCode=langd5&quickLinkVolume=20&quickLinkPage=2164&volume=20. Acesso em: 24 mar. 2008.

SERREAU, Laurence. et al. Adsorption and onset of lubrication by a double-chained cationic surfactant on silica surfaces. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 332, n.2, p.382-388, 2009. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4VJ4FNG-1&_user=687335&_coverDate=04/15/2009&_rdoc=15&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236857%232009%23996679997%23932055%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&_ct=36&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=f4a681824dacfd0d3a7620817f4a6405. Acesso em: 10 maio 2008.

LENARDÃO, E. J. et al.“Green chemistry” – os 12 princípios da química verde e sua inserção nas atividades de ensino e pesquisa. **Química Nova**, v. 26, n.1, p.123-129, 2003. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2003/vol26n1/19.pdf. Acesso em: 12 abr. 2008.

LI, X.; MU, G. Tween-40 as corrosion inhibitor for cold rolled steel in sulphuric acid: Weight loss study, electrochemical characterization, and AFM. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 5, p. 1254–1265, 2005. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6THY-4G0DDSR-1&_user=687335&_coverDate=12/15/2005&_rdoc=10&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235295%232005%23997479994%23611632%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5295&_sort=d&_docanchor=&_ct=112&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=f1b1602bdfb9f4781dd8609a4e5f0204. Acesso em: 13maio 2008.

_____; KUNIEDA, H. Formation of Cubic-Phase Microemulsions with Anionic and Cationic Surfactants at Equal Amounts of Oil and Water. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 231, n. 1, p.143-151, 2000. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-45FC6CC-3G&_user=687335&_coverDate=11%2F01%2F2000&_alid=924089096&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=1&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=1e6724eae0f5df36b0b7ff26994584bc. Acesso em: 15 jan. 2008.

MAFI, R. et al. Effect of curing characterization on the corrosion performance of polyester and polyester/epoxy powder coatings, **Corrosion Science**, v. 50, n. 12, p.3280-3286, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWS-4TB188G-1&_user=687335&_coverDate=12/31/2008&_rdoc=3&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235570%232008%23999499987%23730301%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5570&_sort=d&_docanchor=&_ct=47&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=bbd7d0f7512e268678dac74215650fb2. Acesso em: 15 mar. 2008.

MALIK, A. U. et al. Corrosion and mechanical behavior of fusion bonded epoxy (FBE) in aqueous media. **Desalination**, v. 150, n.3, p.247-254. 2002. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFX-47C3KDM-4&_user=687335&_coverDate=11/10/2002&_rdoc=4&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235238%232002%23998499996%23368307%23FLP%23display%23Volume)&_cdi=5238&_sort=d&_docanchor=&_ct=11&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=ae055ee58e4f133c0687c15e4caba215. Acesso em: 13 jan. 2008.

METZER, J. O. et al. Synthesis and characterization of polyurethanes from epoxidized methyl oleate based polyether polyols as renewable resources. **Jounal Polymer Science Parte A**: Polymer Chemistry, v 44, n.1, p.634-645, 2006. Disponível em: http://www3.interscience.wiley.com/cgi-bin/fulltext/112160311/PDFSTART. Acesso em: 11 jan. 2008.

MIGAHED, M. A. Corrosion inhibition of steel pipelines in oil fields by N,N-di(poly oxy ethylene) amino propyl lauryl amide. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, n. 24, p.91-98, 2005. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG0-4FT3KMF-1&_user=687335&_coverDate=08/30/2005&_rdoc=10&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235240%232005%23999499975%23604384%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5240&_sort=d&_docanchor=&_ct=33&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=bbd79c3f09861d9609390df18981ed28. Acesso em: 1 fev. 2008.

_____; NASSAR, I. F. Corrosion inhibition of Tubing steel during acidization of oil and gas wells. **Electrochimica Acta**, v. 53, n.6, p.2877-2882, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG0-4R335BP-5&_user=687335&_coverDate=02/15/2008&_rdoc=30&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235240%232008%23999469993%23678031%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5240&_sort=d&_docanchor=&_ct=48&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=7d8ef1615ea49a9aebd9377303fa41f9. Acesso em: 10 maio 2008.

_____. et al. Effectiveness of some non ionic surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel pipelines in oil fields. **Electrochimica Acta**, v. 50, n.24, p.4683–4689, 2005. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG0-4FT3KMF-1&_user=687335&_coverDate=08%2F30%2F2005&_rdoc=10&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235240%232005%23999499975%23604384%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5240&_sort=d&_docanchor=&_ct=33&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=bbd79c3f09861d9609390df18981ed28. Acesso em: 11 maio 2008.

MORALES-GIL, P. et al. Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in a 1 M H_2SO_4 aqueous solution using heterocyclic organic molecules. **Eletrochimica Acta**, v.49, n.26, p.4733-4741, 2004. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG0-4CPVHSB-2&_user=687335&_coverDate=10/15/2004&_rdoc=23&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-

info(%23toc%235240%232004%23999509973%23512147%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5240&_sort=d&_docanchor=&_ct=38&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=87ff04e930b2134e333dd0c344bdaae2. Acesso em: 2 jan. 2008.

MOURA, Everlane Ferreira. **Síntese de novos tensoativos aminados derivados do óleo de mamona e estudo de soluções micelares e microemulsionadas na inibição de corrosão em aço-carbono**. 2002. 233f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias Regionais-Tecnologia de Tensoativos, Natal, 2002.

MU, G.; LI, X. Inhibition of cold rolled steel corrosion by Tween-20 in sulfuric acid: Weight loss, electrochemical and AFM approaches. **Journal of Colloid and Interface Science,** v. 289, n. 1, p.184–192, 2005. Diponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4G2G20M-4&_user=687335&_coverDate=09%2F01%2F2005&_alid=924089156&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=1&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=de35cc67429ea43668339e494c525593. Acesso em: 15 fev. 2008.

NEGM, N. A.; ZAKI, M. F. Corrosion inhibition efficiency of nonionic Schiff base amphiphiles of p-aminobenzoic acid for aluminum in 4N HCL. **Colloids and Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 322, n. 1-3, p.97-102, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFR-4RY8SKG-6&_user=687335&_coverDate=06%2F05%2F2008&_rdoc=16&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235233%232008%23996779998%23690712%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5233&_sort=d&_docanchor=&_ct=44&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=f6245aab9951f1c411176f5404e26909. Acesso em: 7 abr. 2008.

NEUMANN, A.W. et al . "An Equation-of-State Approach to Determine Surface Tensions of Low-Energy Solids from Contact Angles". **Journal Colloid and Interface Science**, 49, p. 291-304, 1974. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4CX6X0D-17&_user=687335&_coverDate=11%2F30%2F1974&_rdoc=18&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236857%231974%23999509997%23511617%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&_ct=30&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=d7b7da81dfcc3b7e8459ae8df11c95ec. Acesso em: 15 mar. 2008.

_____. W.; GOOD, R. J. Thermodynamics of contact angles. I. Heterogeneous solid surfaces. **Journal Colloid Interface Science**, v. 38, n.2, p.341-358, 1974. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4CT7D7D-6X&_user=687335&_coverDate=02/29/1972&_rdoc=7&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236857%231972%23999619997%23510047%23FLP%23display%23Volume)&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&_ct=29&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersio

n=0&_userid=687335&md5=c0d43a8fa36cf674bcbf5ab00328dc1c. Acesso em: 27 maio 2008.

NUNES, M. R. S.; MARTINELLI, M.; PEDROSO, M. M. Epoxidação do óleo de mamona e derivados empregando o sistema catalítico $Vo(acac)_2$/TBHP. **Química Nova**, v. 31, No. 4, p. 818-821, 2008. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2008/vol31n4/index.htm. Acesso em: 3 jan. 2008.

OSMAN, M. M.; OMAR, A. M. A.; AL-SABAGH, A. M. Corrosion inhibition of benzyl triethanol ammonium chloride and its ethoxylate on steel in sulphuric acid solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 50, n. 3, p.271-274. 1997. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TX4-3W0FRFT-14&_user=687335&_coverDate=10%2F15%2F1997&_rdoc=17&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235580%231997%23999499996%2375519%23FLT%23display%23Volume)&_cdi=5580&_sort=d&_docanchor=&_ct=20&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=a6495e593498f8d3bd065895078ded98.
Acesso em: 18 jul. 2008.

_____; SHALABY, M. N. Some ethoxylated fatty acids as corrosion inhibitors for low carbon steel in formation water. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, n. 1, p.261-269, 2002. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TX4-44SK9JT-W&_user=687335&_coverDate=01%2F02%2F2003&_rdoc=38&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235580%232003%23999229998%23324719%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5580&_sort=d&_docanchor=&_ct=45&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=8f4a009e874de3490ffefb2db5f967e2.
Acesso em: 15 jul. 2008.

_____; EL-GHAZAWY, R. A.; AL-SABAGH A. M. Corrosion inhibitor of some surfactants derived from maleic-oleic acid adduct on mild steel in 1 M H_2SO_4. **Materials Chemistry and Physics**, v. 80, n. 1, p.55-62, 2003. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TX4-44SK9JT-9&_user=687335&_coverDate=04%2F29%2F2003&_rdoc=14&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235580%232003%23999199998%23395173%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5580&_sort=d&_docanchor=&_ct=63&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=766fd64a0452b40f37d9a5b3d4e14437. Acesso em: 4 jul. 2008.

PARIA, S.; KHILAR, K. C. A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid–water interface. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 110, n.3, p. 75– 95, 2004. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6V5F-4D5FCJY-1&_user=687335&_coverDate=08%2F31%2F2004&_rdoc=3&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235785%232004%23998899996%23514767%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5785&_sort=d&_docanchor=&_ct=5&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=64400189cd07c56715ee8b295b72f766.

Acesso em: 15 set. 2008.

PATEL, C. J.; DIGHE, A. Novel isocyanate-free self-curable cathodically depositable epoxy coatings: Influence of epoxy groups on coating properties. **Progress in Organic Coatings**, v. 60, n.3, p. 219–223, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6THD-4PRHKT3-2&_user=687335&_coverDate=10%2F31%2F2007&_rdoc=9&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235280%232007%23999399996%23671343%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5280&_sort=d&_docanchor=&_ct=14&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=25d80298fb08d700122aed51e5867160.
Acesso em: 3 maio 2008.

PENFOLD, J. et al. The Structure of Nonionic Micelles in Less Polar Solvents.**Colloid Interface Sci**. v. 185, n. 2, p. 424, 1997. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-45N4WKC-1P&_user=687335&_coverDate=01%2F15%2F1997&_rdoc=18&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236857%231997%23998149997%23307723%23FLT%23display%23Volume)&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&_ct=34&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=86522141b51eeb21cf42c9a1bb699f42.
Acesso em: 2 abr. 2008.

PERGER, T. M.; BEŠTER-ROGAC, M. Thermodynamics of micelle formation of alkyltrimethylammonium chlorides from high performance electric conductivity measurements. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 313, n. 1, p. 288–295, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4NJWNTF-4&_user=687335&_coverDate=09%2F01%2F2007&_alid=924090012&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=1&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=466b27fa5ea4246af5891120f50011bd.
Acesso em: 5 maio 2008.

PÉRON, N. et al. Competitive adsorption of sodium dodecyl sulfate and polyethylene oxide at the air/water interface. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 313, n. 2, p. 389-397, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4NJ20FP-4&_user=687335&_coverDate=09%2F15%2F2007&_alid=924089481&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=1&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=c132270f0ef6915da5aad99385c26470.
Acesso em: 2 maio 2008.

PLÉNET, J. S; GAILLON, L.; LETELLIER, P. Behaviour of a binary solvent mixture constituted by an amphiphilic ionic liquid, 1-decyl-3-methylimidazolium bromide and water: Potentiometric and conductimetric studies. **Talanta**, v. 63, n. 4, p. 979-986, 2004. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6THP-4BSVJ4G-1&_user=687335&_coverDate=07%2F08%2F2004&_rdoc=23&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235288%232004%23999369995%23503403%23FLA%23display%23Volume)

& _cdi=5288& _sort=d& _docanchor=& _ct=37& _acct=C000037878& _version=1& _urlVersion=0& _userid=687335&md5=e3e27d4caef5a66ac549218f17fc20c0.
Acesso em: 24 jun. 2008.

POLIZELLI, M. A.; SANTOS, A. L.; FEITOSA, E. The effect of sodium chloride on the formation of W/O microemulsions in soy bean oil/surfactant/water systems and the solubilization of small hydrophilic molecules. **Colloids and Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 315, n. 1-3, p. 130-135, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFR-4RTW3P0-2&_user=687335&_coverDate=05%2F01%2F2008&_rdoc=22&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235233%232008%23996799998%23690671%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5233&_sort=d&_docanchor=&_ct=44&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=117e5f2441bfd8987be4df010bf19309. Acesso em: 6 jun. 2008.

RAMJI, K.; CAIRNS, D. R.; RAJESWARI, S. Synergistic inhibition effect of 2-mercaptobenzothiazole and Tween-80 on the corrosion of brass in NaCl solution. **Applied Surface Science**, v. 254, n. 15, p. 4483-4493, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6THY-4RKTN68-9&_user=687335&_coverDate=05%2F30%2F2008&_rdoc=12&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235295%232008%23997459984%23688466%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5295&_sort=d&_docanchor=&_ct=78&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=e931406d737039cebf46ff6acaef47a1. Acesso em: 8 jul. 2008.

RODRÍGUEZ, C.; NAITO, N.; KUNIEDA, H. Structure of vesicles in homogeneous short-chain polyoxyethylene cholesterol ether systems. **Colloids and Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 181, n.1-3, p. 237-246, 2001. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFR-42G0RJ7-S&_user=687335&_coverDate=06%2F15%2F2001&_rdoc=22&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235233%232001%23998189998%23230729%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5233&_sort=d&_docanchor=&_ct=35&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=b60b84beec16eb2e5cda115b419a56f5. Acesso em: 25 maio 2008.

RODRÍGUEZ, J. R. et al. Thermodynamics of Micellization of Alkyldimethylbenzylammonium Chlorides in Aqueous Solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 250, n. 2, p. 438-443, 2002. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-461K5X5-P&_user=687335&_coverDate=06%2F15%2F2002&_alid=924089587&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=1&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=b2bd15318f061a3b16d96ef39234f2fc.
Acesso em: 13 jul. 2008.

RODRIGUEZ, J. L. et al. Surface and bulk properties of aqueous decyltrimethylammonium bromide–hexadecyltrimethylammonium bromide mixed system. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 2, p. 699–706, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4P7FCY2-2&_user=687335&_coverDate=10%2F15%2F2007&_alid=924090800&_rdoc=1&_fmt=high

& orig=search& cdi=6857& sort=d& docanchor=&view=c& ct=1& acct=C000037878& version=1& urlVersion=0& userid=687335&md5=6ecabd4c23501c496d1b538fd33cf518. Acesso em: 25 jun. 2008.

ROSEN, M. J.; ZHU, Z. H. Synergism in binary mixtures of surfactants: 10. Negative synergism in surface tension reduction effectiveness. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 133, n.2, p.473-478, 1989. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4JSMVRD-R&_user=687335&_coverDate=12%2F31%2F1989&_rdoc=21&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236857%231989%23998669997%23621369%23FLP%23display%23Volume)&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&_ct=37&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=27e564bbe254fc2a9374a8ae95b97a6d. Acesso em: 2 maio 2008.

ROSSLEE, C.; ABBOTT, N. L. Active control of interfacial properties. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 5, n.1-2, p. 81-87, 2000. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6VRY-414WV0R-F&_user=687335&_coverDate=03%2F31%2F2000&_rdoc=13&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%236247%232000%23999949998%23209205%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=6247&_sort=d&_docanchor=&_ct=24&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=2260e173c707f2b7e50a9286b4addcac.
Acesso em: 13 jul. 2008.

RUSANOV, A. I. Effect of contact line roughness on contact angle. **Mendeleev Communications**, v. 6, n. 1, p.30-31, 1996. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B8G3W-4S39HYD-J&_user=687335&_coverDate=12%2F31%2F1996&_rdoc=16&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%2341805%231996%23999939998%23683518%23FLP%23display%23Volume)&_cdi=41805&_sort=d&_docanchor=&_ct=20&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=35697837a9c30b48a743ec4f5e13d732.
Acesso em: 2 maio 2008.

SANTOS, F. K. G. et al. Molecular behavior of ionic and nonionic surfactants in saline medium. **Colloids and Surfaces A**: Physicochem. Eng. Aspects, v. 333, n.1-3, p. 156–162, 2009. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFR-4TJ6FC8-2&_user=687335&_coverDate=02%2F05%2F2009&_rdoc=23&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235233%232009%23996669998%23751061%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5233&_sort=d&_docanchor=&_ct=32&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=50908ec783e52acebb38637ab4d7428d. Acesso em: 13 abr 2008

SARAVANAN, K. et al. Performance evaluation of polyaniline pigmented epoxy coating for corrosion protection of steel in concrete environment, **Progress in Organic Coatings**, v. 59, n. 2, p. 160–167, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6THD-4NJ26J5-1&_user=687335&_coverDate=05%2F01%2F2007&_rdoc=11&_fmt=high&_orig=browse&

_srch=doc-info(%23toc%235280%232007%23999409997%23651540%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5280&_sort=d&_docanchor=&_ct=16&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=1a7436ba3a1c1821fed86d550cf64312.
Acesso em: 18 jul. 2008.

SAYED, S. et al. The corrosion inhibition study of sodium dodecyl benzene sulphonate to aluminium and its alloys in 1.0 M HCl solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 2, p. 337-348, 2002. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TX4-44TCYV4-6&_user=687335&_coverDate=02%2F17%2F2003&_rdoc=9&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235580%232003%23999219997%23351377%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5580&_sort=d&_docanchor=&_ct=44&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=46487fa5ddbc0dea7e5a31d027c3e583.
Acesso em: 4 jul. 2008.

SHIGETA, K.; OLSSON, U.; KUNIEDA, H. Correlation between Micellar Structure and Cloud Point in Long Poly(oxyethylene)n Oleyl Ether Systems. **Langmuir**, v. 17, n.16, p.4717-4723, 2001. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la001260x?prevSearch=%28SHIGETA%2C+K.%3B%29+AND+%5Bauthor%3A+Shigeta%2C+Kazuki%5D&searchHistoryKey. Acesso em: 5 jul. 2008.

SHRESTHA, L. K. et al. Aqueous foam stabilized by dispersed surfactant solid and lamellar liquid crystalline phase. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 301, n. 1, p. 274-281, 2006. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4JTPM81-1&_user=687335&_coverDate=09%2F01%2F2006&_alid=924089703&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=1&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=80d159a08be2100e74cafa34a5dba461.
Acesso em:15 jan. 2008.

_____. et al. Phase Behavior of Diglycerol Fatty Acid Esters−Nonpolar Oil Systems. **Langmuir**, v. 22, n. 4, p. 1449-1454, 2006. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la052622%2B?journalCode=langd5&quickLinkVolume=22&quickLinkPage=1449&volume=22. Acesso em: 13 jun. 2008.

_____. et al. Phase Behavior of Monoglycerol Fatty Acid Esters in Nonpolar Oils: Reverse Rodlike Micelles at Elevated Temperatures.**The Journal Physical Chemistry B**, v 110, n. 25, p. 12266-12273, 2006. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp060587p?journalCode=jpcbfk&quickLinkVolume=110&quickLinkPage=12266&volume=110. Acesso em: 6 set. 2008.

_____; _____; _____. Shape, Size, and Structural Control of Reverse Micelles in Diglycerol Monomyristate Nonionic Surfactant System.**The Jounal Physical Chemistry B**, v. 111, n. 7, p. 1664, 2007. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp067546d?journalCode=jpcbfk&quickLinkVolume=111&quickLinkPage=1664&volume=111. Acesso em: 9 fev. 2008

SILVERMAN, D. C.; KALOTA, D. J.; STOVER, F. S. Effect of pH on corrosion inhibition of steel by polyaspartic. Corrosion, v. 51, n. 11, p.818-825, 1995. Disponível em: http://www.argentumsolutions.com/publications/CorrVol51p8181995.pdf. Acesso em: 3 maio 2008.

SIMON, J. P. et al. A New Small-Angle X-ray Scattering Instrument on the French CRG Beamline at the ESRFMultiwavelength Anomalous Scattering/Diffraction Beamline (D2AM). **J. Appl. Cryst**. V. 30, n. 6, p.900-904, 1997. Disponível em: http://www3.interscience.wiley.com/journal/119167290/abstract. Acesso em: 10 set. 2008.

SINAPI, F. et al. Monolayers and mixed-layers on copper towards corrosion protection. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 12, p. 4228–4238, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG0-4RHP9CM-5&_user=687335&_coverDate=05%2F01%2F2008&_rdoc=23&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235240%232008%23999469987%23682617%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5240&_sort=d&_docanchor=&_ct=39&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=6a067e158cdd5388a00e82d6abf421e8.
Acesso em: 12 set. 2008.

SOER, W. et al. Towards anti-corrosion coatings from surfactant-free latexes based on maleic anhydride containing polymers. **Progress in Organic Coatings**, v. 61, n. 2-4, p. 224–232, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6THD-4R70VS3-2&_user=687335&_coverDate=02%2F29%2F2008&_rdoc=16&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235280%232008%23999389997%23679728%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5280&_sort=d&_docanchor=&_ct=28&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=dd72c821ae2c32f53feac7d578192315.
Acesso em: 8 set. 2008.

SOLMAZ, R. et al. Adsorption and corrosion inhibitive properties of 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole on mild steel in hydrochloric acid media. **Colloids and Surfaces A**: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 312, n. 1, p.7-17, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFR-4P1G9HX-3&_user=687335&_coverDate=01%2F04%2F2008&_rdoc=3&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235233%232008%23996879998%23676709%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5233&_sort=d&_docanchor=&_ct=12&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=0158cc46cc501b5607a037f046bba2ae.
Acesso em: 8 ago. 2008.

SUN, D. Z. et al. Thermodynamics of interaction between sodium dodecyl sulphate with 3-alkoxyl-2-hydroxypropyl trimethyl ammonium chlorides in aqueous systems. **Thermochimica Acta**, v. 407, n. 1-2, p.11-16, 2003. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6THV-491HYSC-1&_user=687335&_coverDate=12%2F05%2F2003&_rdoc=3&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235292%232003%23995929998%23470278%23FLA%23display%23Volume)

& cdi=5292& sort=d& docanchor=& ct=18& acct=C000037878& version=1& urlVersion=0& userid=687335&md5=f97c3c685301e424444e4b69e214398d. Acesso em: 9 jul. 2008.

SZYMCZYK, K.; JAŃCZUK, B. The wettability of polytetrafluoroethylene by aqueous solution of cetyltrimethylammonium bromide and Triton X-100 mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science**, V. 303, n. 1, p. 319-325, 1 Nov., 2006. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4KH3YG7-2&_user=687335&_coverDate=11%2F01%2F2006&_alid=924091009&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=6857&_docanchor=&view=c&_ct=1&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=046ccd91dedba16944c4ae5ac2e5b62d. Acesso em:

_____. et al. The wettability of polytetrafluoroethylene and polymethyl methacrylate by aqueous solution of two cationic surfactants mixture. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 293, n. 1, p. 172-180, 2006. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4GNTFS2-6&_user=687335&_coverDate=01%2F01%2F2006&_alid=924091054&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=1&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=1e93931f4cac12a90e1d4de202c914db. Acesso em: 17 abr. 2008.

TOMSIC, M. et al. The influence of N-hexadecyl benzyl dimethyl ammonium chloride on the corrosion of mild steel in acids. **Corrosion Science**, v. 37, n. 8. p. 1235-1244, 1995. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWS-3YRS4HH-2C&_user=687335&_coverDate=08%2F31%2F1995&_rdoc=6&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235570%231995%23999629991%23167180%23FLP%23display%23Volume)&_cdi=5570&_sort=d&_docanchor=&_ct=15&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=ffdd2a36de2ca8405c8aa0e4764176d7. Acesso em: 23 ago. 2008.

VON HOLLEBEN, M. L. A.; SCHUCH, C. M. Ativação do Peróxido de Hidrogênio para a Epoxidação de Olefinas Não- Funcionalizadas. **Química Nova**, v. 20, n. 1, p. 58-71, 1997. Disponível em: http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1997/vol20n1/index.htm. Acesso em: 29 abr. 2008.

WANDERLEY NETO, Alcides de Oliveira. **Estudo de novos inibidores de corrosão para aplicação em oleodutos**. 2004. 121 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Natal, 2004

WEI, Z.; DUBY, P.; SOMASUNDARAM, Pitting inhibition of stainless steel by surfactants: an electrochemical and surface chemical approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 259, n. 1, p. 97-102, 2003. Dísponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-480CK3K-4&_user=687335&_coverDate=03%2F01%2F2003&_alid=924091879&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=1&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=f96e3b36afbf55dc291e7b4be8be69c0. Acesso em: 5 jul. 2008.

WEST, J. M. **Electrodeposition and Corrosion Processes**. 2. ed. Londres: Van Nostrand Reinhold, 1970. p. 1-47

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Ed. USP, 2003.

WU, P. C.; LIN, S. Y.; TSAY, R. Y. Phase transition phenomena of the adsorbed 1-dodecanol monolayer at the air–water interface. **Journal of the Chinese Institute of Chemical Engineers**, v. 38, n. 5-6, p. 443–450, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B8G45-4PP23K2-1&_user=687335&_coverDate=11%2F30%2F2007&_rdoc=10&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%2341813%232007%23999619994%23676130%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=41813&_sort=d&_docanchor=&_ct=20&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=f686922deefaad4c917809448d5711a7. Acesso em: 14 jun. 2008.

YAMASHITA, Y.; KUNIEDA, H.; OSHIMURA, K.; SAKAMOTO, K. Phase Behavior of N-Acylamino Acid Surfactant and N-Acylamino Acid Oil in Water. **Langmuir**, v. 19, n. 10, p. 4070-4078, 2003. Disponível em: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/la020602r?prevSearch=%28%5Ball%3A+YAMASHITA%2C+Y.%3B+KUNIEDA%2C+H.%3B+OSHIMURA%2C+K.%3B+SAKAMOTO%2C+K.+Langmuir%5D%29+AND+%5Bauthor%3A+Yamashita%2C+Yuji%5D&searchHistoryKey. Acesso em: 30 ago. 2008.

ZAWALA, J.; DRZYMALA, J.; MALYSA, K. An investigation into the mechanism of the three-phase contact formation at fluorite surface by colliding bubble. **International Journal of Mineral Processing**, v. 88, n. 3-4, p. 72-79, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6VBN-4SSY909-2&_user=687335&_coverDate=09%2F30%2F2008&_rdoc=4&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235931%232008%23999119996%23697480%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5931&_sort=d&_docanchor=&_ct=8&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=e6f38d44dd7c16bc9832e29865300dea. Acesso em: 22 jul. 2008.

ZDZIENNICKA, A.; JAŃCZUK, B.; WÓJCI, W. Wettability of polytetrafluoroethylene by aqueous solutions of two anionic surfactant mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 268, n. 1, p. 200-207, 2003. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-49DFCSH-N&_user=687335&_coverDate=12%2F01%2F2003&_alid=924091168&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=1&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=2a02a256aa8f2a7d96031769a284b4e2. Acesso em: 12 jun. 2008.

_____; _____; _____. The wettability of polytetrafluoroethylene by aqueous solutions of sodium dodecyl sulfate and propanol mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 281, n. 2, p. 465–472, 2005. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4DHXFDN-3&_user=687335&_coverDate=01%2F15%2F2005&_alid=924091985&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=1&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=bf324869f49b248368c0db37db833331.

Acesso em: 17 jul. 2008.

_____; _____. The adsorption of cetyltrimethylammonium bromide and propanol mixtures with regard to wettability of polytetrafluoroethylene: II. Adsorption at polytetrafluoroethylene–aqueous solution interface and wettability. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 318, n. 1, p. 15-22. 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4PXM6C9-2&_user=687335&_coverDate=02%2F01%2F2008&_alid=924092040&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_cdi=6857&_sort=d&_docanchor=&view=c&_ct=1&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=8a45bc71b3e465badc303db269bcfb70. Acesso em: 19 maio 2008.

_____. The wettability of polytetrafluoroethylene and polymethylmethacrylate by aqueous solutions of Triton X-100 and propanol mixtures. **Applied Surface Science**, v. 255, n.6, p. 3801-3810, 2009. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6THY-4TPX0H8-9&_user=687335&_coverDate=01%2F01%2F2009&_rdoc=59&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235295%232009%23997449993%23791062%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5295&_sort=d&_docanchor=&_ct=79&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=6fb0a6c8df00e324f4fe861206136738. Acesso em: 1 set. 2008.

ZHANG, Z. et al. A study of the inhibition of iron corrosion by imidazole and its derivatives self-assembled films. **Corrosion Science**, v. 51, n.2 p.291-300, 2009. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWS-4TYR07R-1&_user=687335&_coverDate=02%2F28%2F2009&_rdoc=12&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235570%232009%23999489997%23857393%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5570&_sort=d&_docanchor=&_ct=31&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=f7ff22e8908f85a01e8046c1dca3e12e. Acesso em: 12 jul. 2008.

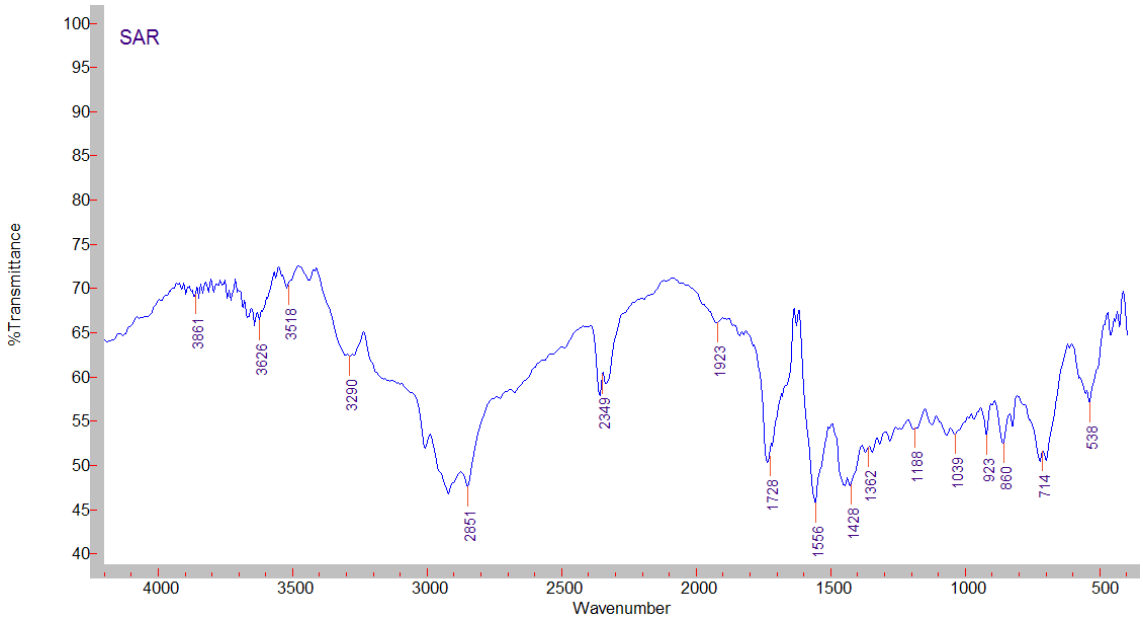
ZHUANG, W. et al. Characterization of lamellar phases fabricated from Brij-30/water/1-butyl-3-methylimidazolium salts ternary systems by small-angle X-ray scattering. **Colloids and Surfaces A**: Physicochem. Eng. Aspects, v. 318, n. 1-3, p. 175–183, 2008. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TFR-4RFSCT5-5&_user=687335&_coverDate=04%2F01%2F2008&_rdoc=21&_fmt=high&_orig=browse&_srch=doc-info(%23toc%235233%232008%23996819998%23683068%23FLA%23display%23Volume)&_cdi=5233&_sort=d&_docanchor=&_ct=41&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=09a9fdfc757adf0e3f6971fb5267a81b. Acesso em: 13 ago. 2008.

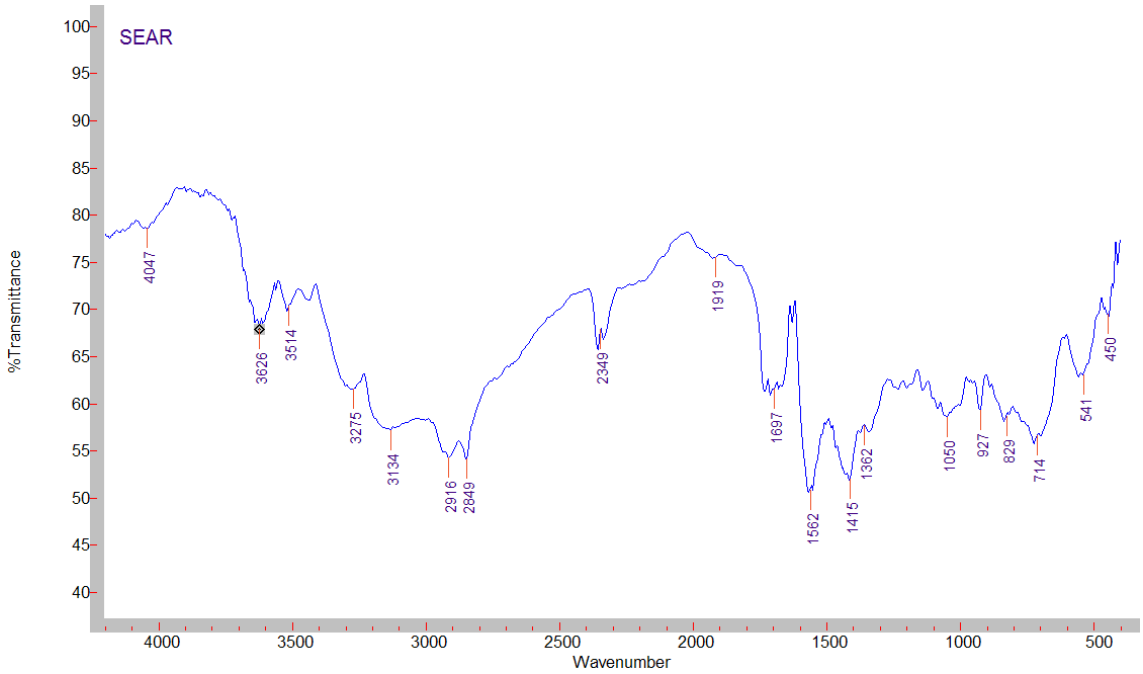
ANEXOS

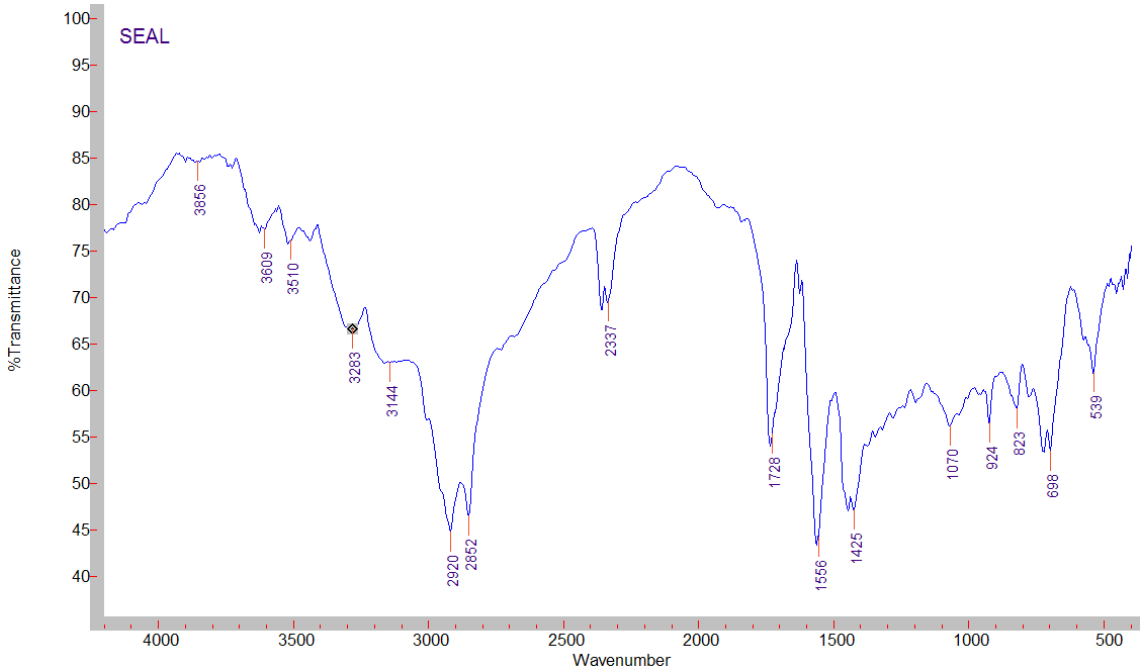
Anexo A

ANEXO A

Espectros de infravermelhos






SEAL
%Transmittance
Wavenumber
100
95
90
85
80
75
70
65
60
55
50
45
40
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
3856
3609
3510
3283
3144
2920
2852
2337
1728
1556
1425
1070
924
823
698
539

Anexo B

ANEXO B

Tabela 2.3: Parâmetros físico-químicos de adsorção em interface líquido-gás para o *SEAR* variando salinidade, temperatura e pH.

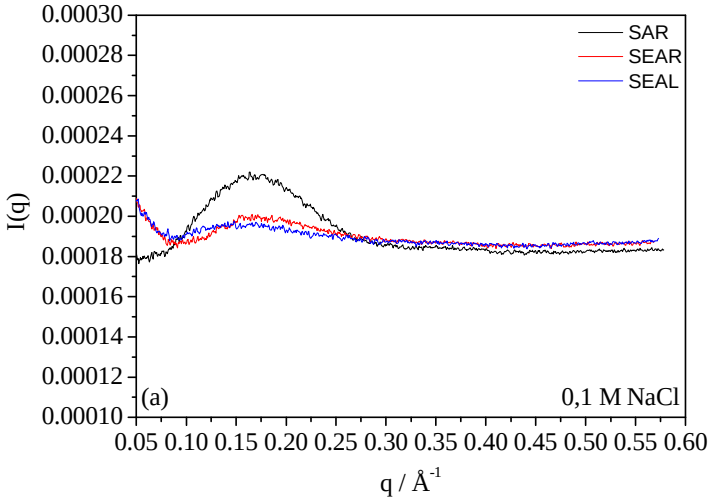
Condição	Condição	$\Gamma.10^{-6}$ (mol/m^2)	A (Å^2)	ΔG_{mic} (kJ/mol)
0,5 M a 30ºC	ph2	2,31	71,81	-11,11
0,5 M a 30ºC	ph3	2,51	66,14	-12,03
0,5 M a 30ºC	ph4	2,77	59,84	-12,17
0,5 M a 30ºC	ph5	3,19	52,00	-12,27
0,5 M a 30ºC	ph7	2,95	56,27	-12,27
1,0 M a 30ºC	ph2	0,394	421,21	-9,78
1,0 M a 30ºC	ph3	5,00	33,21	-11,11
1,0 M a 30ºC	ph4	1,94	85,68	-11,27
1,0 M a 30ºC	ph5	3,15	52,72	-11,33
1,0 M a 30ºC	ph7	2,00	82,85	-11,33
0,5 M a 60ºC	ph2	2,29	72,50	-11,44
0,5 M a 60ºC	ph3	2,60	63,90	-11,82
0,5 M a 60ºC	ph4	2,99	55,44	-12,27
0,5 M a 60ºC	ph5	2,88	57,55	-12,54
0,5 M a 60ºC	ph7	3,52	47,12	-12,54
1,0 M a 60°C	ph2	3,43	48,33	-11,11
1,0 M a 60ºC	ph3	3,65	45,42	-11,62
1,0 M a 60°C	ph4	4,38	37,89	-11,90
1,0 M a 60ºC	ph5	2,47	67,32	-12,03
1,0 M a 60°C	ph7	2,42	68,54	-12,03

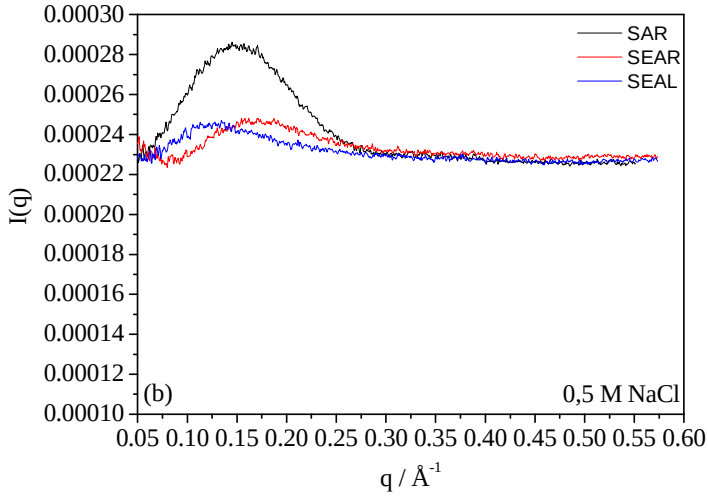
Tabela 2.4: Parâmetros físico-químicos de adsorção em interface líquido-gás para o *SEAL* variando salinidade, temperatura e pH.

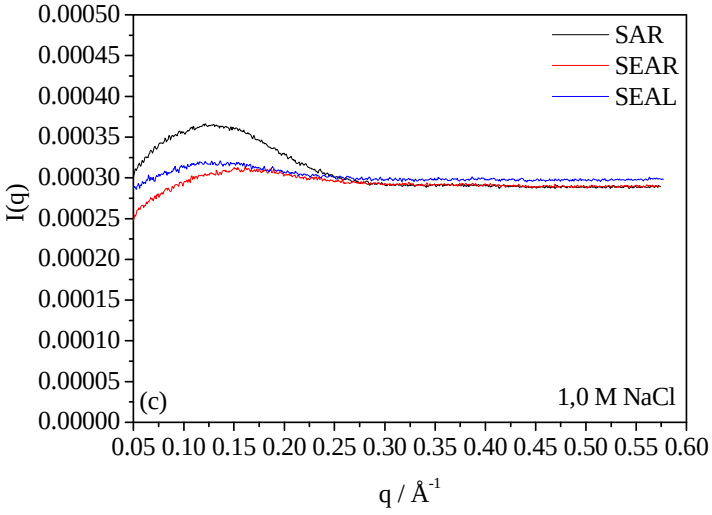
Condição	Condição	Γ x 10^{-6}	A ($Å^2$)	ΔG_{mic} (kJ/mol)
0,5 M a 30ºC	ph2	2,82	58,90	-9,95
0,5 M a 30ºC	ph3	3,17	52,36	-10,04
0,5 M a 30ºC	ph4	2,95	56,27	-10,57
0,5 M a 30ºC	ph5	3,15	52,72	-10,70
0,5 M a 30ºC	ph7	3,37	49,28	-10,70
1,0 M a 30ºC	ph2	4,10	40,54	-9,95
1,0 M a 30ºC	ph3	3,02	55,03	-9,99
1,0 M a 30ºC	ph4	2,99	55,44	-10,24
1,0 M a 30ºC	ph5	3,30	50,26	-10,46
1,0 M a 30ºC	ph7	3,39	48,96	-10,46
0,5 M a 60ºC	ph2	6,03	27,52	-11,62
0,5 M a 60ºC	ph3	5,75	28,89	-11,77
0,5 M a 60ºC	ph4	3,43	48,33	-11,90
0,5 M a 60ºC	ph5	6,38	26,00	-11,94
0,5 M a 60ºC	ph7	5,70	29,11	-12,03
1,0 M a 60°C	ph2	2,36	70,46	-10,96
1,0 M a 60ºC	ph3	2,44	67,92	-11,44
1,0 M a 60°C	ph4	3,32	49,93	-11,44
1,0 M a 60ºC	ph5	2,88	57,55	-11,54
1,0 M a 60°C	ph7	3,52	47,12	-11,62

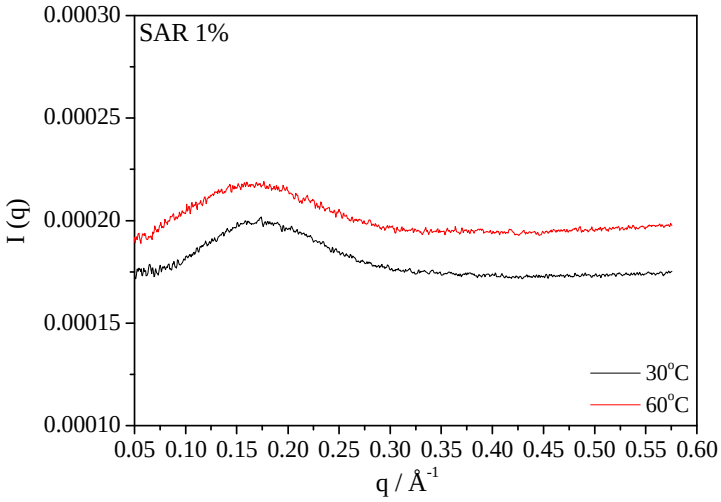
Anexo C

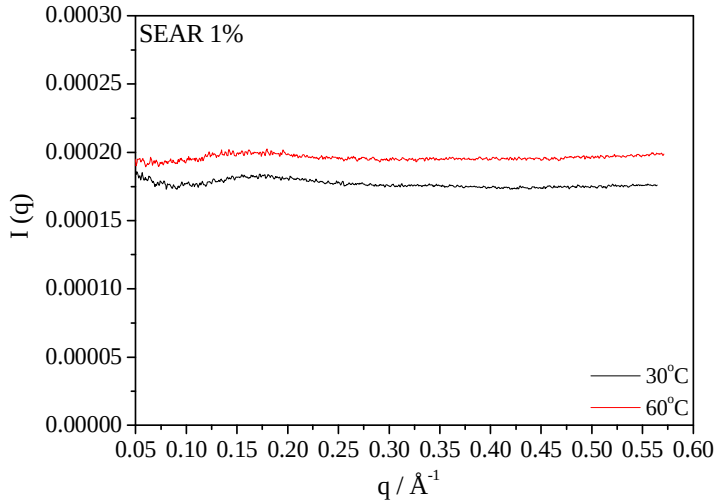
ANEXO C

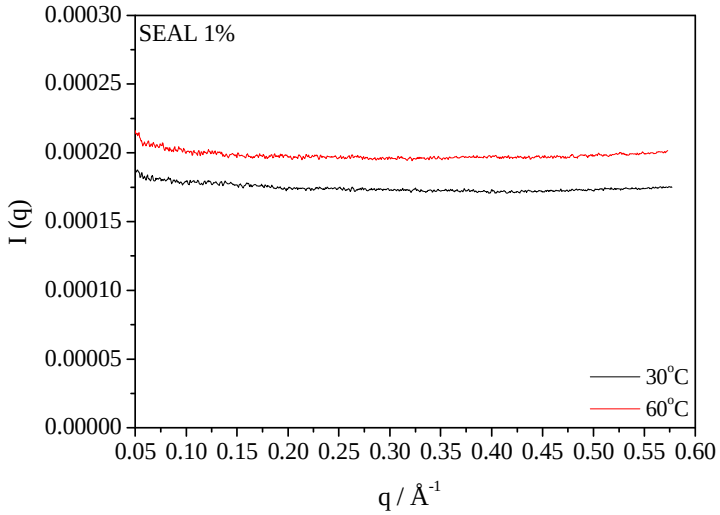

SAR
SEAR
SEAL
I(q)
(a)
0,1 M NaCl
q / Å-1

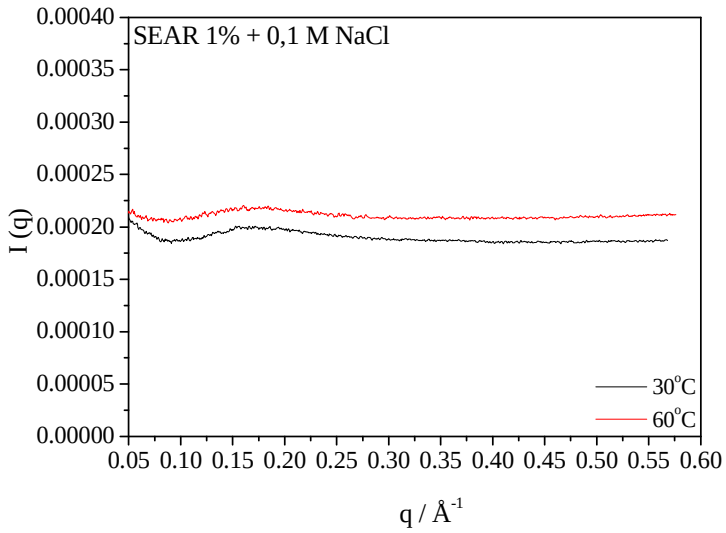

SAR
SEAR
SEAL
I(q)
(b)
0,5 M NaCl
q / Å-1

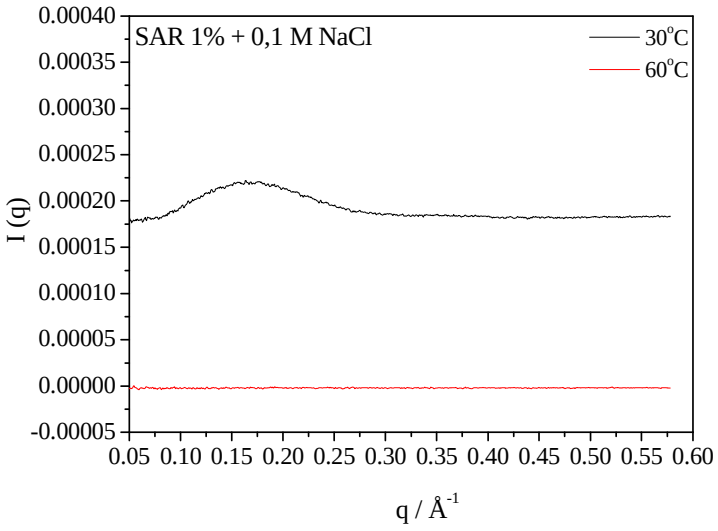

SAR
SEAR
SEAL
I(q)
(c)
1,0 M NaCl
q / Å-1

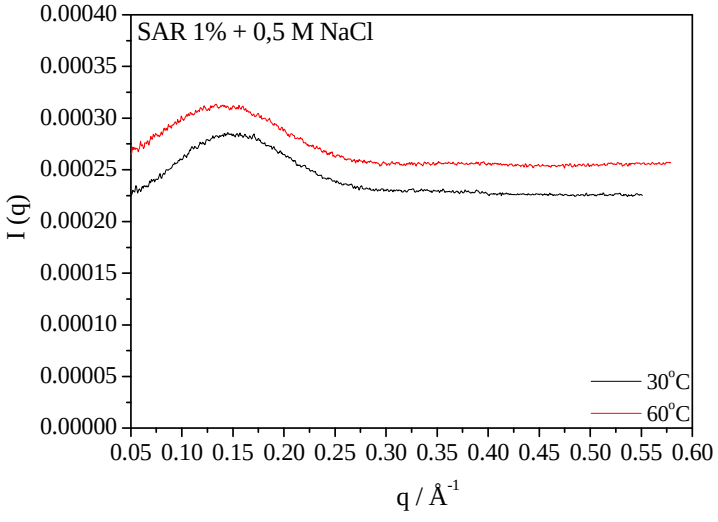

SAR 1%
I (q)
q / Å-1
30°C
60°C

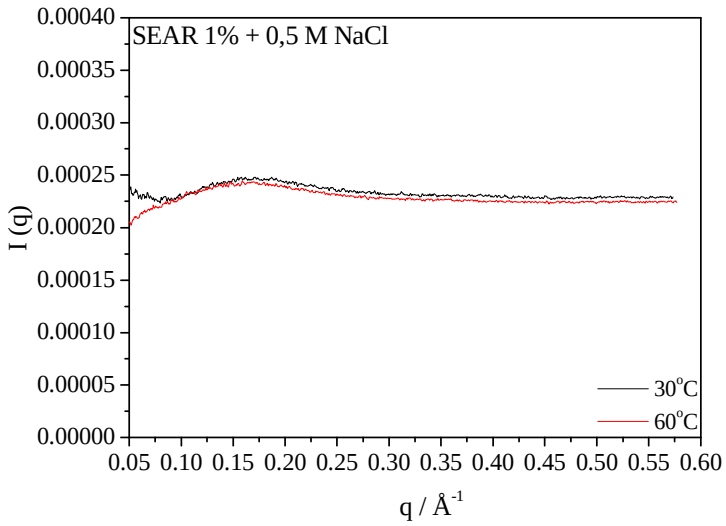

SEAR 1%
I (q)
q / Å-1
30°C
60°C

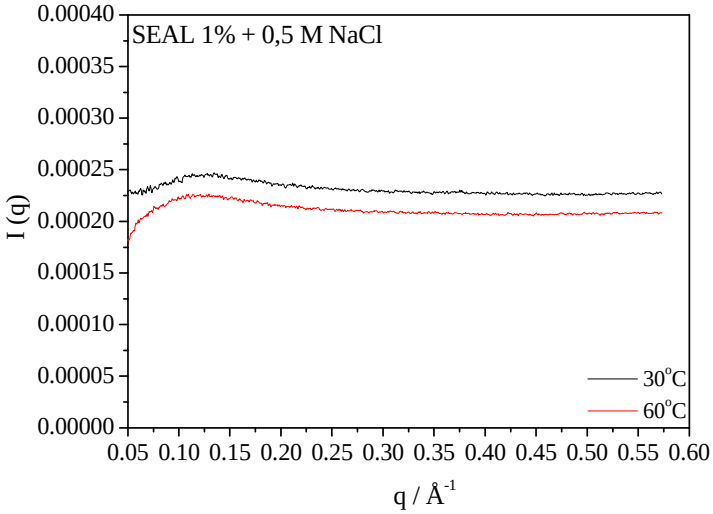

SEAL 1%
I (q)
q / Å-1
30°C
60°C

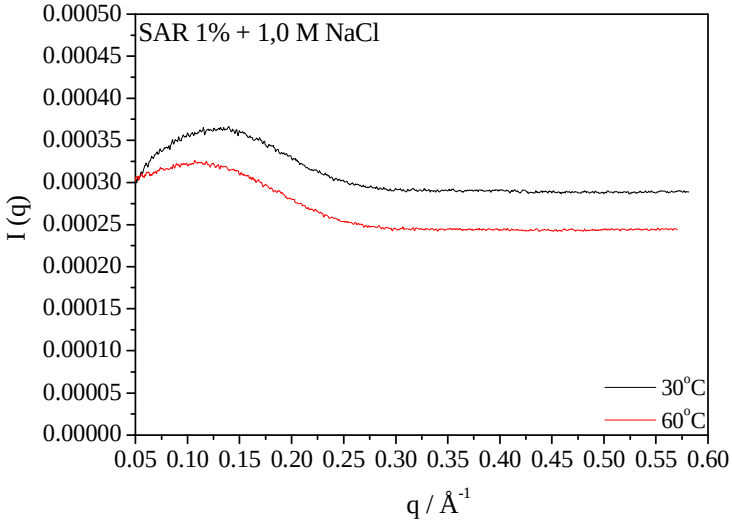

SEAR 1% + 0,1 M NaCl
I (q)
q / Å-1
30°C
60°C

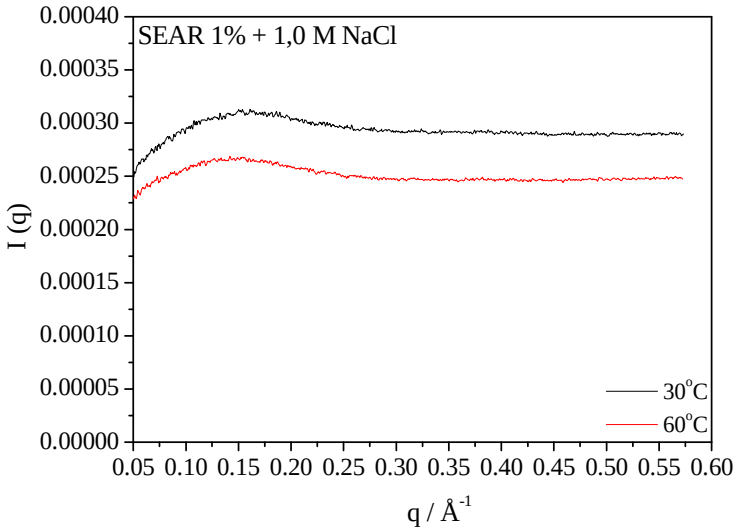

SAR 1% + 0,1 M NaCl
I (q)
q / Å-1
30°C
60°C

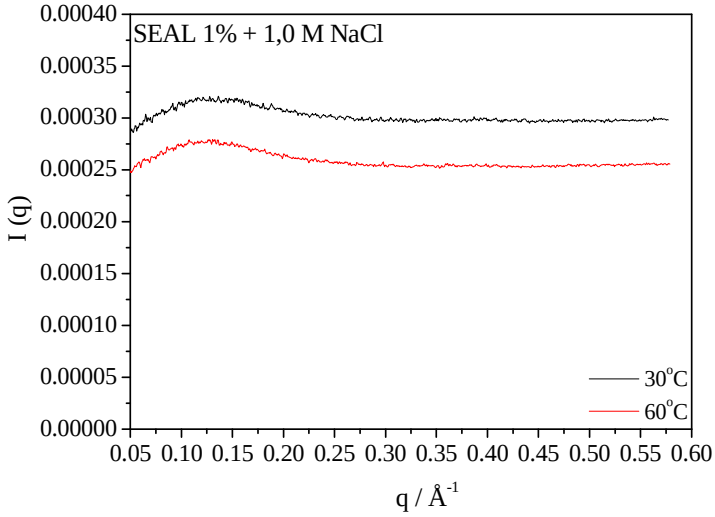

SAR 1% + 0,5 M NaCl
I (q)
q / Å-1
30°C
60°C

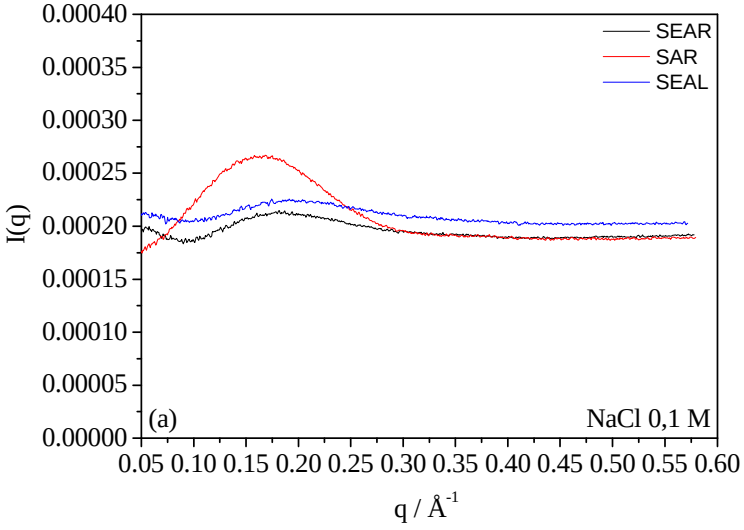

SEAR 1% + 0,5 M NaCl
I (q)
q / Å-1
30°C
60°C

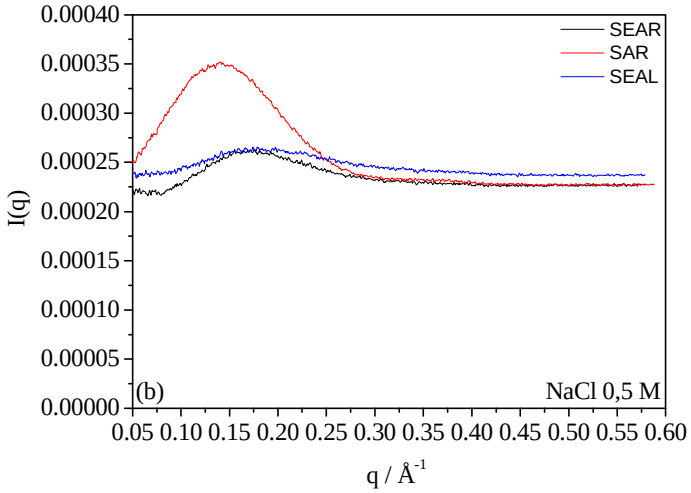

SEAL 1% + 0,5 M NaCl
I (q)
q / Å-1
30°C
60°C

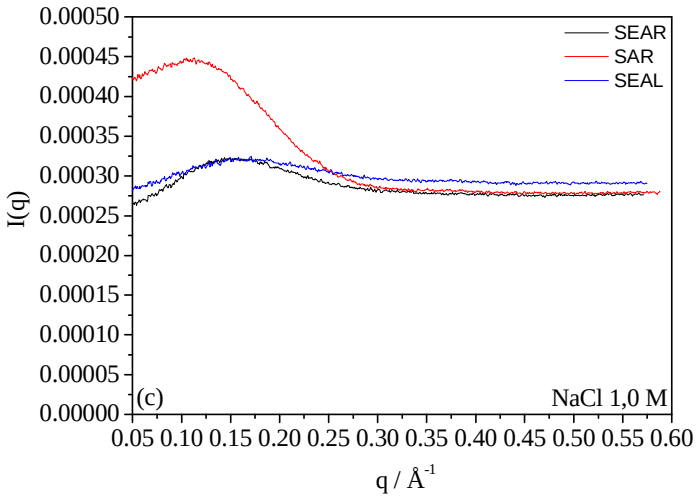

SAR 1% + 1,0 M NaCl
I (q)
q / Å-1
30°C
60°C


SEAR 1% + 1,0 M NaCl
I (q)
q / Å-1
30°C
60°C


SEAL 1% + 1,0 M NaCl
I (q)
q / Å-1
30°C
60°C

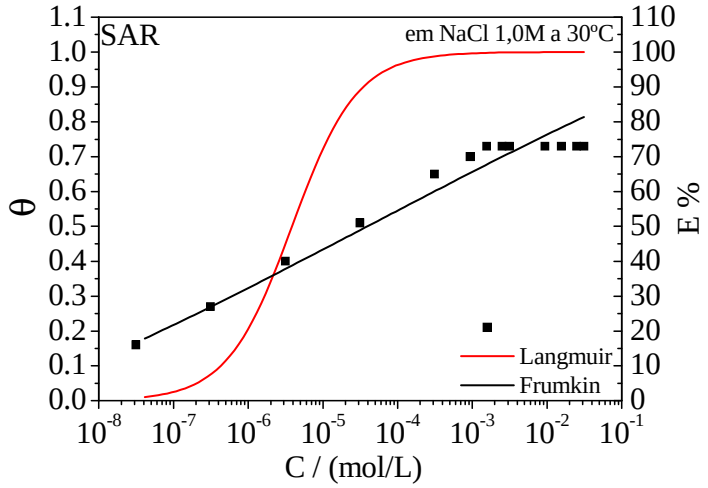

SEAR
SAR
SEAL
I(q)
(a)
NaCl 0,1 M
q / Å-1

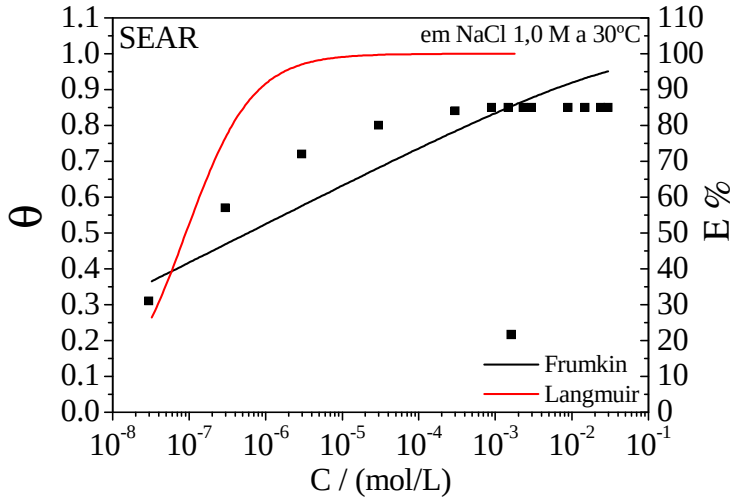

SEAR
SAR
SEAL
I(q)
(b)
NaCl 0,5 M
q / Å-1

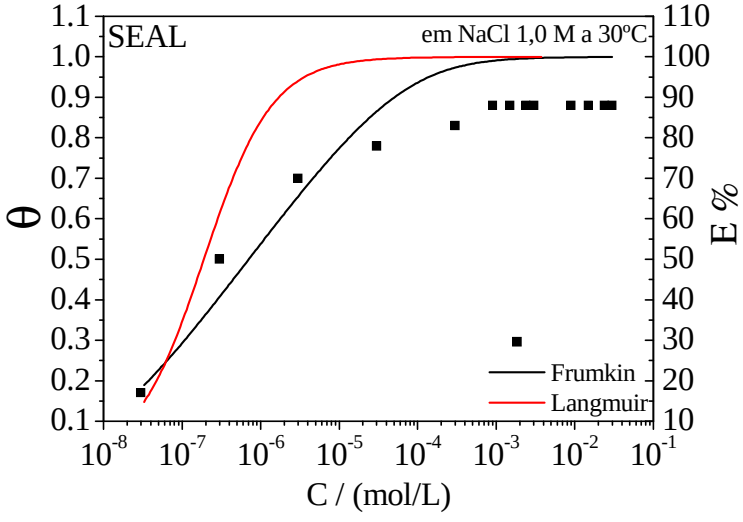

SEAR
SAR
SEAL
I(q)
(c)
NaCl 1,0 M
q / Å-1

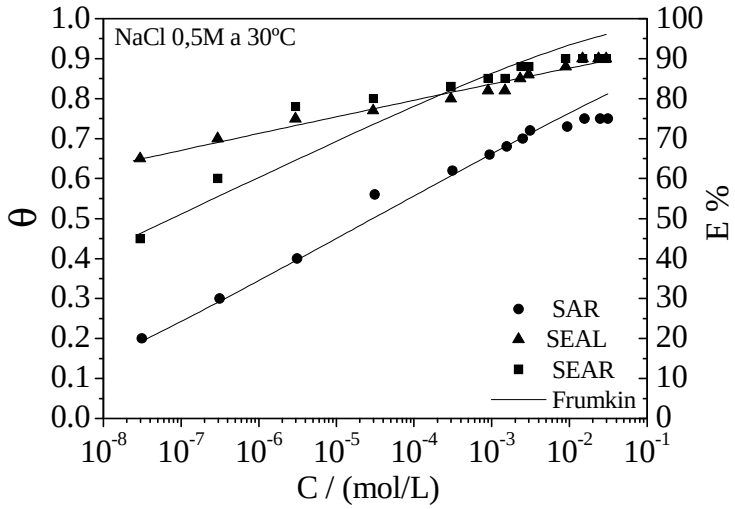
Anexo D

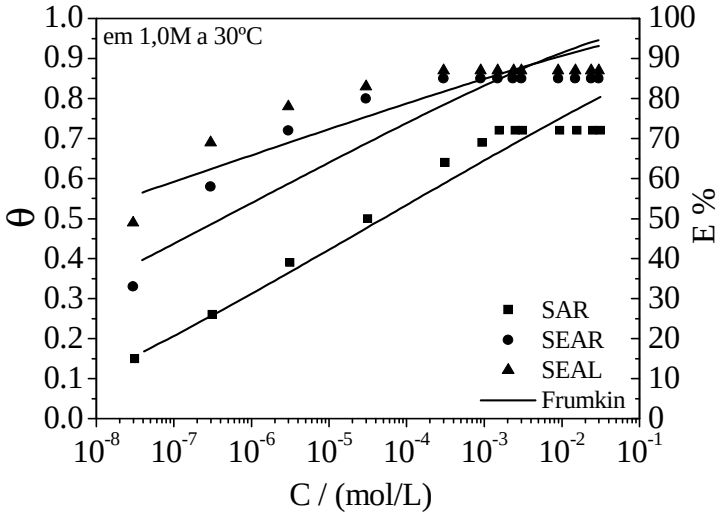
ANEXO D-1

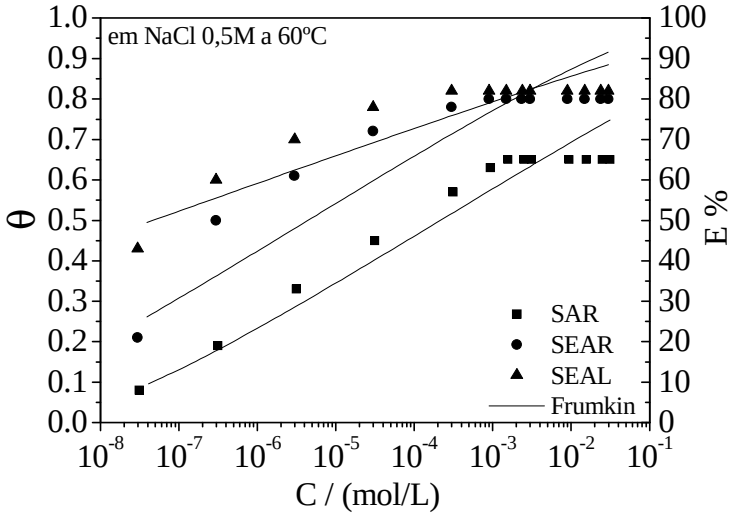

SAR
em NaCl 1,0M a 30ºC
θ
E %
C / (mol/L)
Langmuir
Frumkin

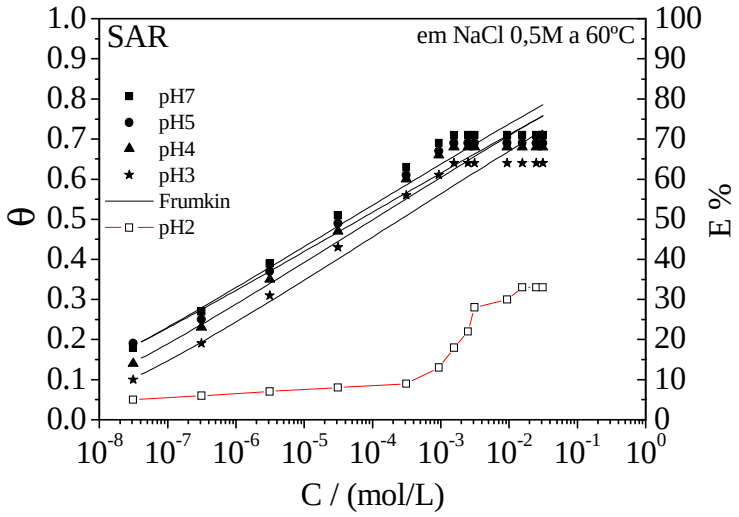

SEAR
em NaCl 1,0 M a 30ºC
θ
E %
C / (mol/L)
Frumkin
Langmuir

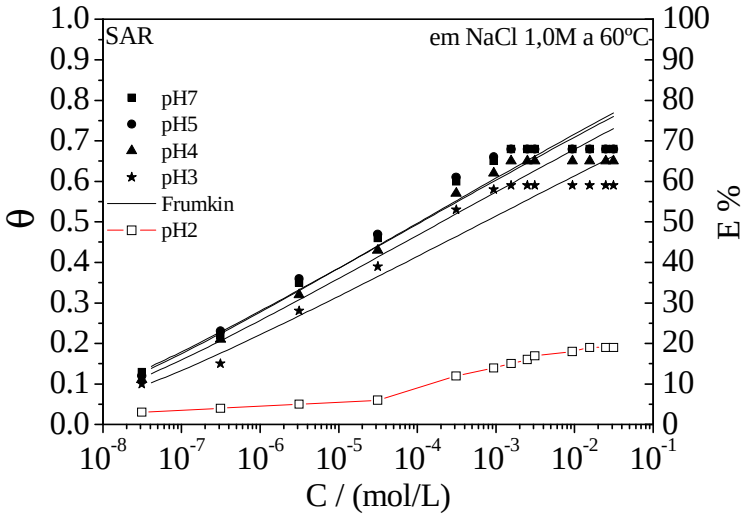

SEAL
em NaCl 1,0 M a 30ºC
θ
E %
C / (mol/L)
Frumkin
Langmuir

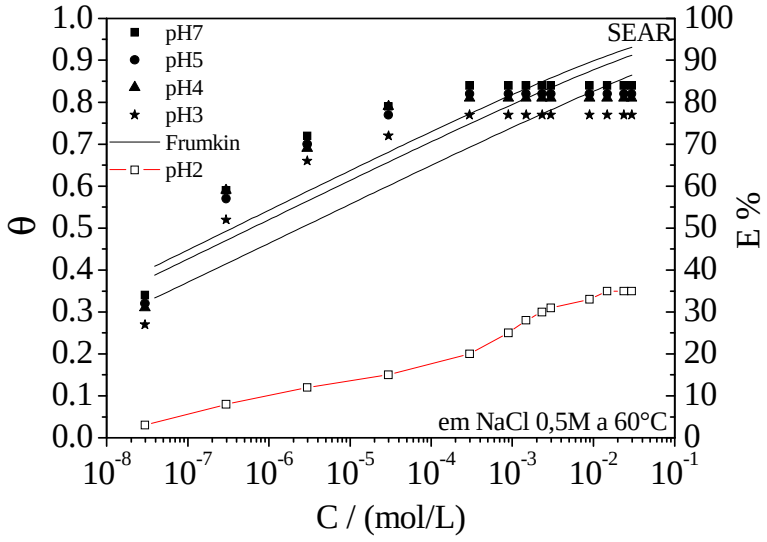

NaCl 0,5M a 30ºC
θ
E %
C / (mol/L)
SAR
SEAL
SEAR
Frumkin

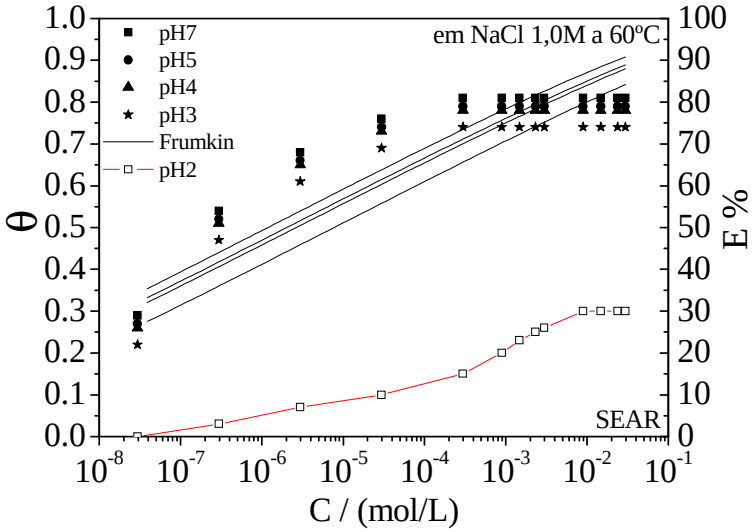

em 1,0M a 30ºC
θ
E %
C / (mol/L)
SAR
SEAR
SEAL
Frumkin


em NaCl 0,5M a 60ºC
θ
E %
C / (mol/L)
SAR
SEAR
SEAL
Frumkin


SAR
em NaCl 0,5M a 60ºC
pH7
pH5
pH4
pH3
Frumkin
pH2
θ
E %
C / (mol/L)

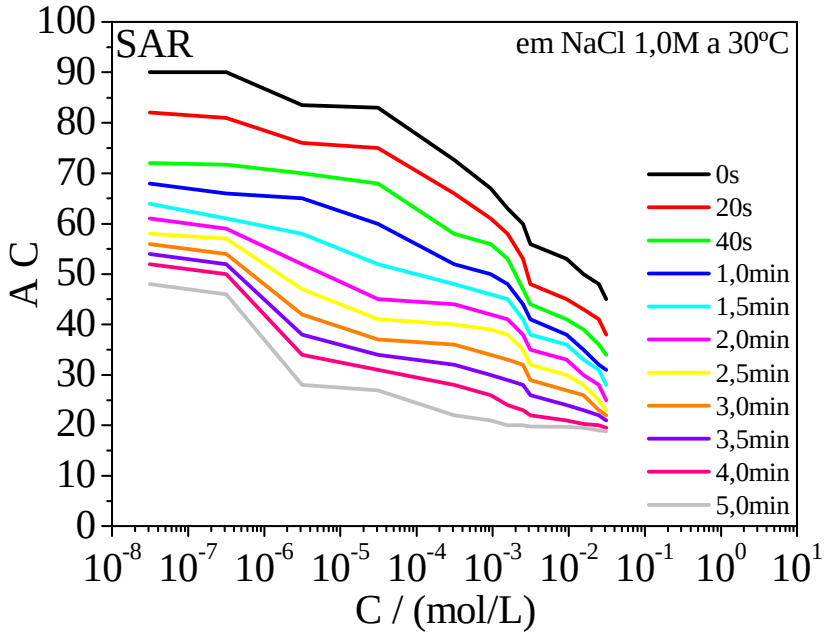

SAR
em NaCl 1,0M a 60ºC
pH7
pH5
pH4
pH3
Frumkin
pH2
θ
E %
C / (mol/L)

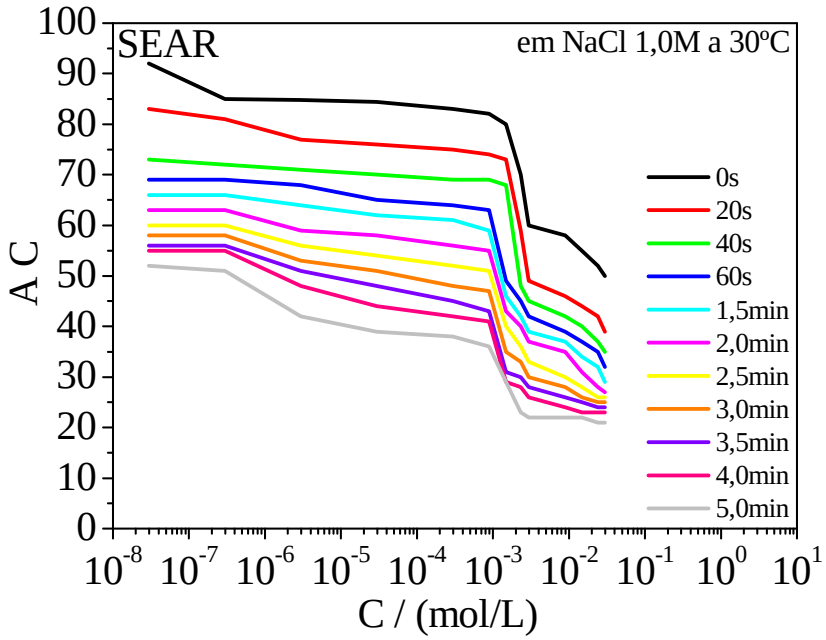

SEAR
pH7
pH5
pH4
pH3
Frumkin
pH2
em NaCl 0,5M a 60°C
θ
E %
C / (mol/L)

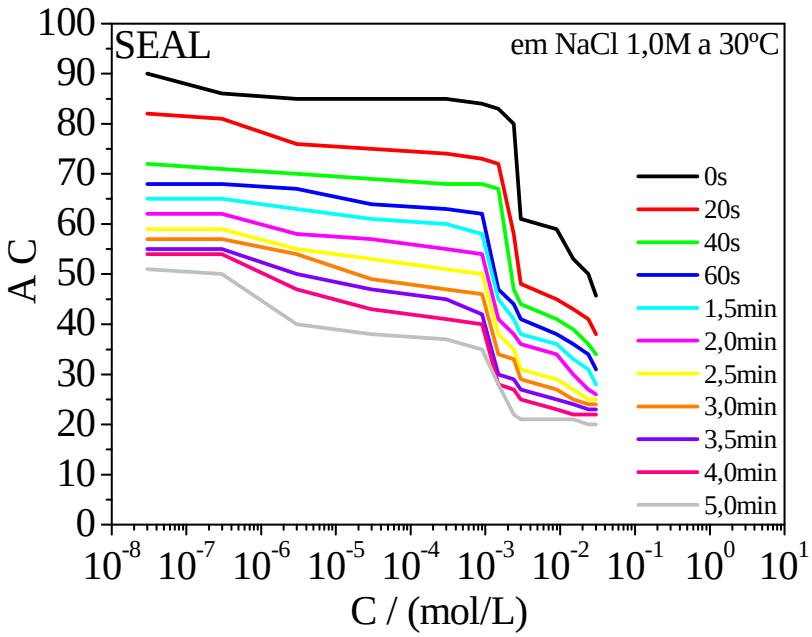

pH7
pH5
pH4
pH3
Frumkin
pH2
em NaCl 1,0M a 60ºC
SEAR
θ
E %
C / (mol/L)

Anexo E

ANEXO E


SAR
em NaCl 1,0M a 30ºC
A C
C / (mol/L)
0s
20s
40s
1,0min
1,5min
2,0min
2,5min
3,0min
3,5min
4,0min
5,0min


SEAR
em NaCl 1,0M a 30ºC
A C
C / (mol/L)
0s
20s
40s
60s
1,5min
2,0min
2,5min
3,0min
3,5min
4,0min
5,0min


SEAL
em NaCl 1,0M a 30ºC
A C
C / (mol/L)
0s
20s
40s
60s
1,5min
2,0min
2,5min
3,0min
3,5min
4,0min
5,0min