

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



Caracterização e aplicação de sistemas micelares e microemulsionados
como inibidores de corrosão

Erileide Cavalcanti Roberto

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, julho de 2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Erileide Cavalcanti Roberto

CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE SISTEMAS MICELARES E MICROEMULSIONADOS
COMO INIBIDORES DE CORROSÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro
Dantas

Co-orientador: Prof. Dr. Alcides de Oliveira
Wanderley Neto

NATAL, RN

2010

Divisão de Serviços Técnicos

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

Roberto, Erleide Cavalcanti.

Caracterização e aplicação de sistemas micelares e microemulsionados como inibidores de corrosão / Erleide Cavalcanti Roberto. Natal, RN, 2010. 150 f.

Orientadora: Tereza Neuma de Castro Dantas
Co-Orientador: Alcides de Oliveira Wanderley Neto

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

1. Tensoativos – Dissertação. 2 Microemulsão – Dissertação. 3. Oleoduto - Dissertação. 4. Inibidor de Corrosão - Dissertação. I. Dantas, Tereza Neuma de Castro. II. Wanderley Neto, Alcides de Oliveira. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UFRN/BSE- Química

CDU 661.18

ERILEIDE CAVALCANTI ROBERTO

**CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO DE SISTEMAS MICELARES E
MICROEMULSIONADOS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO**

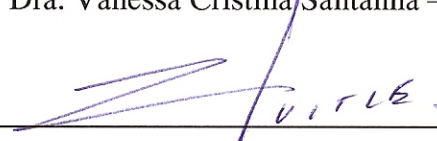
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 12 de julho de 2010.

Comissão Examinadora:



Dra. Vanessa Cristina Santanna – UFPB



Dr. Carlos Alberto Martínez-Huitle – UFRN



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

AGRADECIMENTOS

A Professora Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas pela oportunidade e orientação.

Ao Professor Dr. Alcides de Oliveira Wanderley Neto pela co-orientação para realização deste trabalho, pelo apoio, paciência, sabedoria e por toda a ajuda e atenção despendida.

A minha mãe, minhas irmãs e meus avôs pelo carinho e apoio.

As minhas sobrinhas, Camila, Maria Eduarda, Sabrina e Allana por ter me proporcionado amor e alegria.

As minhas amigas Jéssica, Adna, Ellen, Ana Paula, Ítalla, Rayanna, Josi, Daniela, Juliana, Cássia e Gineide pela amizade e incentivo.

A Professora Nedja pela disponibilização do potenciostato do Laboratório de Química Analítica e Meio Ambiente, para realização de parte deste trabalho.

Ao Professor Carlos Martinez pelo acompanhamento nas realizações das medidas de corrosão e pelo tempo disponível.

A todos do Laboratório de Tecnologia de Tensoativos que colaboraram de forma direta ou indireta na realização deste trabalho.

A Capes pelo financiamento concedido.

Por fim, a todos que de uma maneira ou de outra fizeram parte deste processo de aprendizagem, de crescimento pessoal e profissional.

RESUMO

A corrosão é um fenômeno presente em diversos seguimentos da indústria do petróleo, causando desgastes em superfícies de equipamentos metálicas, como exemplo a corrosão interna nos oleodutos. Este trabalho visa obter novos sistemas químicos para diminuir tal problema. Os tensoativos utilizados como inibidores de corrosão foram o SDS, CTAB e UNITOL L90 em sistemas micelares e microemulsionados. Para obtenção dos sistemas microemulsionados utilizou-se uma razão C/T=2, butanol como cotensoativo, querosene como fase óleo e como fase aquosa utilizou-se soluções de NaCl 0,5M nos pH's 2, 4 e 7. As regiões de microemulsão encontradas para os três tensoativos são formadas por micelas diretas e inversas. A área se mantém constante com a variação do pH, o SDS tem maior região de microemulsão. O estudo da micelização destes tensoativos na interface líquido-gás foi realizado a partir de medidas de tensão superficial obtendo os valores de c.m.c, os quais foram praticamente constantes para os sistemas microemulsionados com os tensoativos SDS e UNITOL L90, e aumentaram para o CTAB quando elevou-se o pH. Os valores de c.m.c para os sistemas micelares com os tensoativos SDS e CTAB diminuíram e aumentaram, respectivamente, quando aumentou-se o pH. Já o UNITOL L90 apresentou valores praticamente constantes, porém foi maior em pH 4. Os sistemas microemulsionados apresentaram valores de c.m.c maiores, exceto para o tensoativo UNITOL L90. Os valores negativos de energia livre de micelização indicaram que o processo de adsorção é espontâneo. Os resultados mostraram que os sistemas microemulsionados para os tensoativos SDS e CTAB foram menos espontâneos comparados ao sistema micelar, enquanto o UNITOL L90 apresentou valores praticamente constantes. Experimentos com SAXS mostraram que as geometrias das micelas foram esféricas, existindo ainda na forma de halteres ou de micelas achatadas, o que facilitou a compreensão do estudo de adsorção na interface líquido-sólido. As eficiências de inibição à corrosão foram determinadas mediante medidas eletroquímicas, a partir das correntes de corrosão encontradas através da extrapolação de Tafel. Os tensoativos estudados se mostraram eficientes mesmo em baixas concentrações. Os dados experimentais de ajustaram ao modelo da isoterma de Freundlich, indicando que a adsorção dos tensoativos ocorre em multicamadas.

PALAVRAS-CHAVE: Tensoativos. Microemulsão. Oleoduto. Inibidor de Corrosão.

ABSTRACT

Corrosion is an important phenomenon that frequently occurs in the oil industry, causing surface ablation, such as it happens on the internal surfaces of oil pipes. This work aims to obtain new systems to reduce this specific problem. The surfactants SDS, CTAB, and UNITOL L90 (in micellar and microemulsified systems) were used as corrosion inhibitors. The systems were obtained using a C/S ratio of 2, butanol as cosurfactant, kerosene as oil phase and, as water phase, NaCl solutions of 0.5M with pH = 2, 4, and 7. Microemulsion regions were found both for direct and inverse micelles. SDS had the higher microemulsion region and the area was not dependent of pH. The study of micellization of these surfactants in the liquid-gas interface was carried out via the determination of CMC from surface tension measurements. Regarding microemulsified systems, in the case of CTAB, CMC increased when pH was increased, being constant for SDS and UNITOL L90. Concerning micellar systems, increase in pH caused decrease and increase in CMC for SDS and CTAB, respectively. In the case of UNITOL L90, CMC was practically constant, but increased for pH = 4. The microemulsified systems presented higher CMC values, except for UNITOL L90. The negative values of free energy of micellization indicated that the process of adsorption was spontaneous. The results also indicated that, comparing microemulsified to systems, adsorption was less spontaneous in the case of SDS and CTAB, while it did not change for UNITOL L90. SAXS experiments indicated that micelle geometry was spherical, existing also as helix and flat micelles, resulting in a better insight on the adsorption at the liquid-solid interface. Efficiency of corrosion inhibition as determined by electrochemical measurements, from corrosion currents calculated from Tafel extrapolation indicating heat showed surfactants to be efficient even at low concentrations. Equilibrium isotherm data were fitted to the Freundlich model, indicating that surfactant adsorption occurs in the form of multilayers.

KEY WORDS: Surfactants. Microemulsion. Pipeline. Corrosion inhibitor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Representação de uma molécula de tensoativo.....	27
Figura 3.2	Representação esquemática de micelas (a) direta e (b) inversa.....	29
Figura 3.3	Adsorção de tensoativos (a) em superfície não polar e (b) em superfície polar.....	37
Figura 3.4	Relações geométricas em um experimento de SAXS.....	40
Figura 3.5	Intensidades de espalhamento e função de distribuição de distâncias para diferentes objetos geométricos (SVERGUN, KOCH, 2003).....	43
Figura 3.6	Estrutura de uma microgotícula (a) direta e (b) inversa.....	47
Figura 3.7	Representação de um diagrama ternário.....	48
Figura 3.8	Representação de um diagrama quaternário.....	49
Figura 3.9	Representação de um diagrama pseudoternário.....	49
Figura 3.10	Representação das estruturas de microemulsão num diagrama pseudoternário.....	50
Figura 3.11	Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados.....	51
Figura 3.12	Influência do cotensoativo na formação de microemulsões (a) n-butanol, (b) n-hexanol e (c) n-octanol.....	52
Figura 3.13	Variação da energia livre de um sistema isolado durante o progresso de uma reação química (WOLYNEC, 2003).....	59
Figura 3.14	Estrutura da dupla camada elétrica (WEST, 1970).....	60
Figura 3.15	Curva de Tafel com extrapolações (WOLYNEC, 2003).....	63
Figura 4.1	Representação de um Tensiômetro.....	72
Figura 5.1	Estruturas dos tensoativos (a) Brometo de Hexadeciltrimetilamônio - CTAB; (b) Dodecil Sulfato de Sódio – SDS e (c) Álcool Laurílico com 9 EO – UNITOL L90.....	74
Figura 5.2	Diagramas pseudoternários do CTAB com fases aquosas NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.....	75
Figura 5.3	Diagramas pseudoternários do SDS com fases aquosas NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.....	77
Figura 5.4	Diagramas pseudoternários do UNITOL L90 com fases aquosas NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.....	78

Figura 5.5	Curvas de determinação da c.m.c para (a) CTAB e (b) SME CTAB.....	80
Figura 5.6	Curvas de determinação da c.m.c para o (a) SDS, (b) SME SDS...	81
Figura 5.7	Comportamento das micelas para o sistema microemulsionado.....	82
Figura 5.8	Curvas de determinação da c.m.c para (a) UNITOL L90, (b) SME UNITOL L90.....	83
Figura 5.9	Curvas de intensidade de radiação espalhada $I(q)$, para o CTAB....	88
Figura 5.10	Curvas de intensidade de radiação espalhada $I(q)$, para o SDS.....	88
Figura 5.11	Curvas de intensidade de radiação espalhada $I(q)$, para o UNITOL L90.....	88
Figura 5.12	Curvas de intensidade de radiação espalhada $I(q)$, para o SME CTAB.....	89
Figura 5.13	Curvas de intensidade de radiação espalhada $I(q)$, para o SME SDS.....	90
Figura 5.14	Curvas de intensidade de radiação espalhada $I(q)$, para o SME UNITOL L90.....	90
Figura 5.15	Curvas de espalhamento da função $p(r)$ para o CTAB.....	91
Figura 5.16	Curvas de espalhamento da função $p(r)$ para o SDS.....	92
Figura 5.17	Curvas de espalhamento da função $p(r)$ para o UNITOL L90.....	92
Figura 5.18	Curvas de espalhamento da função $p(r)$ para o SME CTAB.....	94
Figura 5.19	Curvas de espalhamento da função $p(r)$ para o SME SDS.....	95
Figura 5.20	Curvas de espalhamento da função $p(r)$ para o SME UNITOL L90.....	96
Figura 5.21	Gráficos de eficiência do CTAB em solução de NaCl 0,5M pH 2, pH 4 e pH 7.....	99
Figura 5.22	Representação da adsorção em interface líquido-sólido das micelas de CTAB.....	100
Figura 5.23	Gráficos de eficiência do SDS em solução de NaCl 0,5M pH 4 e pH 7.....	101
Figura 5.24	Representação da adsorção em interface líquido-sólido das micelas de SDS.....	102
Figura 5.25	Gráficos de eficiência do UNITOL L90 em solução de NaCl 0,5M pH 2.....	103

Figura 5.26	Gráficos de eficiência SME CTAB em solução de NaCl 0,5M pH 2.....	104
Figura 5.27	Representação da adsorção em interface líquido-sólido das micelas microemulsionadas de CTAB.....	105
Figura 5.28	Gráficos de eficiência SME SDS em solução de NaCl 0,5M pH 4 e pH 7.....	105
Figura 5.29	Representação da adsorção em interface líquido-sólido das micelas microemulsionadas SDS.....	106
Figura 5.30	Gráficos de eficiência do SME UNITOL L90 em solução de NaCl 0,5M pH 2, pH 4 e pH 7.....	107
Figura 5.31	Representação da adsorção em interface líquido-sólido das micelas microemulsionadas de UNITOL L90.....	108
Figura 5.32	Curvas dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o CTAB em função da concentração (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.....	110
Figura 5.33	Curvas dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o SDS em função da concentração (a) pH 4, (b) pH 7.....	113
Figura 5.34	Curvas dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o UNITOL L90 em pH 2 em função da concentração.....	115
Figura 5.35	Curvas dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o SME CTAB em função da concentração.....	116
Figura 5.36	Curvas dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o SME SDS em função da concentração (a) pH 4, (b) pH 7.....	118
Figura 5.37	Curvas dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o SME UNITOL L90 em função da concentração (a) pH 2, (b) pH 4 e(c) pH 7.....	121
Figura 5.38	Curvas de polarização potenciodinâmicas do aço na presença de CTAB em solução de NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.....	124
Figura 5.39	Curvas de polarização potenciodinâmicas do aço na presença de SDS em solução de NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.....	126

Figura 5.40	Curvas de polarização potenciodinâmicas do aço na presença de UNITOL L90 em solução de NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.....	128
Figura 5.41	Curvas de polarização potenciodinâmicas do aço na presença do SME CTAB em solução de NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.....	130
Figura 5.42	Curvas de polarização potenciodinâmicas do aço na presença do SME CTAB em solução de NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.....	132
Figura 5.43	Curvas de polarização potenciodinâmicas do aço na presença do SME UNITOL L90 em solução de NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.....	134

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1	Pâmetros físico-químicos de adsorção em interface líquido-gás.....	84
Tabela 5.2	Resultados obtidos a partir da extrapolação de Guinier para os sistemas micelares.....	93
Tabela 5.3	Resultados obtidos a partir da extrapolação de Guinier para os sistemas microemulsionados.....	97
Tabela 5.4	Parâmetros das isotermas estudadas para o CTAB.....	111
Tabela 5.5	Parâmetros das isotermas estudadas para o SDS.....	114
Tabela 5.6	Parâmetros das isotermas estudadas para o UNITOL L90.....	115
Tabela 5.7	Parâmetros das isotermas estudadas para o SME CTAB.....	116
Tabela 5.8	Parâmetros das isotermas estudadas para o SME SDS.....	119
Tabela 5.9	Parâmetros das isotermas estudadas para o SME UNITOL L90.....	122
Tabela 5.10	Eficiência dos sistemas micelares e microemulsionados.....	136

LISTA DE SIGLAS

CTAB - Brometo de Cetiltrimetilamônio

SDS - Dodecil Sulfato de Sódio

UNITOL L90 - Álcool Laurílico com 9 grupos etoxilados

SME - Sistema Microemulsionado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO GERAL.....	16
2	ESTADO DA ARTE.....	18
2.1	ADSORÇÃO DE TENSOATIVOS EM INTERFACE LÍQUIDO-SÓLIDO...	18
2.2	TENSOATIVO APLICADO COMO INIBIDOR DE CORROSÃO.....	19
2.3	MICROEMULSÃO APLICADA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO.....	23
3	ASPECTOS TEÓRICOS.....	27
3.1	TENSOATIVOS.....	27
3.1.1	Classificação dos Tensoativos.....	27
3.1.2	Atividades dos tensoativos em solução.....	29
3.1.2.1	Micelização.....	29
3.1.3	Termodinâmica de Formação Micelar.....	30
3.1.4	Adsorção de Tensoativos nas Interfaces.....	32
3.1.4.1	Adsorção de Tensoativos em Interfaces Fluidas.....	33
3.1.4.2	Fatores que afetam a Adsorção de Tensoativos em Interfaces Fluidas.....	34
3.1.5	Métodos Experimentais de caracterização de agregados de tensoativos em solução aquosa.....	35
3.1.5.1	Tensão Superficial.....	35
3.1.6	Adsorção de tensoativos em interfaces sólidas.....	36
3.1.6.1	Fatores que afetam a Adsorção de Tensoativos em Interface Sólida.....	37
3.1.7	Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo (SAXS).....	39
3.1.7.1	Elementos da Teoria de SAXS.....	40
3.1.7.2	Determinação da Geometria da Partícula.....	42
3.1.7.3	Análises da curvas de SAXS.....	44
3.1.7.3.1	<u>Região dos menores q_s nas curvas de SAXS, determinação do raio de giro.....</u>	44
3.1.7.3.2	<u>Região central das curvas de SAXS, determinação do volume.....</u>	45
3.1.7.3.3	<u>Região de mais alto ângulo da curva de SAXS, determinação da razão superfície/volume.....</u>	45
3.2	MICROEMULSÃO.....	46
3.2.1	Estrutura das microemulsões.....	46

3.2.2	Propriedades das microemulsões.....	47
3.2.3	Representação de Diagramas de Fases das microemulsões.....	47
3.2.4	Classificação de Winsor.....	50
3.2.5	Fatores que influenciam nas regiões de microemulsão.....	51
3.3	CORROSÃO.....	53
3.3.1	Corrosão no aço carbono.....	54
3.3.2	Processos de Corrosão.....	55
3.3.3	Meios Corrosivos.....	56
3.3.4	Mecanismos de Corrosão.....	57
3.3.5	Energia livre eletroquímica.....	58
3.3.6	Energia de ativação.....	59
3.3.7	Dupla Camada Elétrica.....	60
3.3.8	Potencial do Eletrodo.....	61
3.3.9	Polarização e sobretensão.....	61
3.3.10	Curvas de polarização potenciodinâmicas.....	62
3.3.11	Inibidores de corrosão.....	63
3.3.12	Eficiência do inibidor.....	65
3.3.13	Processos de Adsorção.....	66
3.3.14	Isotermas de Adsorção.....	67
3.3.14.1	Isoterma de adsorção de Langmuir.....	67
3.3.14.2	Isoterma de adsorção de Freundlich.....	68
3.3.14.3	Isoterma de adsorção de Langmuir-Freundlich.....	68
4	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	69
4.1	REAGENTES, SOLVENTES E EQUIPAMENTOS.....	69
4.2	PREPARO DAS SOLUÇÕES.....	70
4.3	DETERMINAÇÃO DOS SISTEMAS MICROEMULSIONADOS.....	70
4.4	MEDIDAS DE TENSÃO SUPERFICIAL.....	71
4.5	DESCRIÇÃO DA LINHA DE SAXS.....	72
4.6	CURVAS EXPERIMENTAIS DE POLARIZAÇÃO.....	73
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	74
5.1	TENSOATIVOS ESTUDADOS.....	74
5.2	DETERMINAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES PSEUDOTERNÁRIOS.....	75

5.2.1	Considerações finais sobre os sistemas microemulsionados.....	78
5.3	ESTUDO DE ADSORÇÃO EM INTERFACE LÍQUIDO-GÁS.....	79
5.3.1	Estudo da interface líquido-gás para o CTAB.....	79
5.3.2	Estudo da interface líquido-gás para o SDS.....	81
5.3.3	Estudo da interface líquido-gás para o UNITOL L90.....	82
5.3.4	Conclusão para o estudo da interface líquido-gás.....	86
5.4	MEDIDAS DE SAXS.....	87
5.4.1	Curvas de intensidade de radiação espalhada, $I(q)$.....	87
5.4.1.1	Curvas de intensidade de radiação espalhada para os sistemas micelares.....	87
5.4.1.2	Curvas de intensidade de radiação espalhada para os sistemas microemulsionados.....	89
5.4.2	Curvas de espalhamento em função da distribuição de distância, $p(r)$.....	91
5.4.2.1	Curvas de espalhamento em função da distribuição de distância para os sistemas micelares.....	91
5.4.2.2	Curvas de espalhamento em função da distribuição de distância para os sistemas microemulsionados.....	94
5.4.3	Conclusão de SAXS.....	98
5.5	EFICIÊNCIA DO INIBIDOR.....	98
5.5.1	Eficiência do inibidor para sistemas micelares.....	99
5.5.1.1	Eficiência do Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) em sistema micelar....	99
5.5.1.2	Eficiência do Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) em sistema micelar.....	101
5.5.1.3	Eficiência do UNITOL L90 em sistema micelar.....	102
5.5.2	Eficiência de inibição para os sistemas microemulsionados.....	103
5.5.2.1	Eficiência do Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) em sistema microemulsionado.....	104
5.5.2.2	Eficiência do Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) em sistema microemulsionado	105
5.5.2.3	Eficiência do UNITOL L90 em sistema microemulsionado.....	106
5.5.3	Conclusão das eficiências de inibição a corrosão.....	109
5.6	ESTUDO DAS ISOTERMAS.....	109
5.6.1	Estudo das isotermas para os sistemas micelares.....	109
5.6.1.1	Estudo das isotermas para o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) em sistema micelar.....	109

5.6.1.2	Estudo das isotermas para o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) em sistema micelar.....	112
5.6.1.3	Estudo das isotermas para o UNITOL L90 em sistema micelar.....	114
5.6.2	Estudo das isotermas para os sistemas microemulsionados.....	116
5.6.2.1	Estudo das isotermas para o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) em sistema microemulsionado.....	116
5.6.2.2	Estudo das isotermas para o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) em sistema microemulsionado.....	117
5.6.2.3	Estudo das isotermas para o UNITOL L90 em sistema microemulsionado.....	120
5.7	CURVAS DE POLARIZAÇÃO.....	123
5.7.1	Curvas de polarização para os sistemas micelares.....	123
5.7.1.1	Curvas de polarização para o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) em sistema micelar.....	123
5.7.1.2	Curvas de polarização para o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) em sistema micelar.....	125
5.7.1.3	Curvas de polarização para o UNITOL L90 em sistema micelar.....	127
5.7.2	Curvas de polarização para os sistemas microemulsionados.....	129
5.7.2.1	Curvas de polarização para o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) em sistema microemulsionado.....	129
5.7.2.2	Curvas de polarização para o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) em sistema microemulsionado.....	131
5.7.2.3	Curvas de polarização para o UNITOL L90 em sistema microemulsionado....	133
5.8	CONSIDERAÇÕES FINAIS DO ESTUDO DE EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO.....	135
6	CONCLUSÕES.....	138
	REFERÊNCIAS.....	140

1 INTRODUÇÃO

A indústria do petróleo é um dos setores onde há grande incidência de problemas associados a processos de corrosão, que podem ocorrer nas etapas de extração de óleo e gás, durante o transporte, em operações de refino, entre outras. Ocorre frequentemente nos oleodutos, pois a formação do petróleo é acompanhada de água de formação que contém alta salinidade e acidez, o que proporciona aceleração da taxa de corrosão na superfície interna dos oleodutos.

Várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas no sentido de reduzir os efeitos de corrosão, e um dos métodos utilizados é o uso de tensoativos como inibidores de corrosão. As moléculas de tensoativos têm sido amplamente empregadas para minimizar e controlar o fenômeno de corrosão, pois formam um filme interfacial, protegendo a superfície metálica devido à formação de uma barreira à agressão dos eletrólitos (ZHANG, 2006). Essas moléculas são de fácil adsorção em superfícies, devido possuir em sua estrutura um grupo polar, “cabeça da molécula”, e um grupo apolar, “cauda da molécula”, promovendo a formação de um filme protetor para sistemas do tipo sólido-líquido (ATKIN et al., 2003). Os tensoativos têm se destacado como excelentes inibidores de corrosão, pois atuam nas interfaces em baixas concentrações, tornando seu uso economicamente vantajoso.

No entanto, o uso de tensoativos em sistemas microemulsionados é um assunto recente na literatura, tendo se tornado, também, alvo de nosso interesse. A microemulsão torna-se uma ferramenta eficaz no controle da corrosão, pois os sistemas microemulsionados apresentam-se como melhor sistema interfacial, por permitir a alta solubilidade de tensoativos, além de possuírem maior área de contato interfacial conferindo uma cobertura mais homogênea na superfície do metal. A cobertura da interface metálica confere a esse material a propriedade de resistência à corrosão, assim, é importante estudar a relação entre a adsorção da molécula e a superfície metálica, a partir dos grupos funcionais presentes na molécula.

Este trabalho objetiva aplicar três tensoativos de características diferentes, um tensoativo catiônico (Brometo de Cetiltrimetilamônio - CTAB), um aniônico (Dodecil Sulfato de Sódio - SDS) e um não-iônico (UNITOL L90), como inibidor de corrosão na superfície do aço carbono API5LX Gr X42. A aplicação desses tensoativos será a partir de soluções micelares e de seus sistemas microemulsionados.

Para uma maior aproximação da realidade do campo de petróleo, esses sistemas serão estudados como inibidores de corrosão em solução salina-ácida, utilizando concentração salina constante de 0,5 M variando-se o pH. Além da realização de estudos quanto às suas propriedades físico-químicas referente ao fenômeno da adsorção em interfaces líquido-gás e líquido-sólido.

Esta Dissertação está organizada em sete Capítulos. No presente Capítulo encontra-se a introdução, no Capítulo 2 é apresentado um levantamento bibliográfico, no Capítulo 3 encontram-se os aspectos teóricos relacionados aos tensoativos, microemulsão e corrosão, no Capítulo 4 apresenta-se a metodologia experimental, no Capítulo 5 são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste estudo, e no Capítulo 6 encontra-se a conclusão geral dos resultados obtidos.

2 ESTADO DA ARTE

Este Capítulo está dividido em três partes e relata resultados de um estudo bibliográfico realizado, destacando-se os principais. O item 2.1 descreve algumas referências do estudo de adsorção de tensoativos em interface líquido-sólido, o item 2.2 mostra trabalhos onde utilizou-se tensoativos como inibidor de corrosão e o item 2.3 descreve trabalhos onde utilizou-se microemulsão como inibidor de corrosão.

2.1 ADSORÇÃO DE TENSOATIVOS EM INTERFACE LÍQUIDO-SÓLIDO

O processo que ocorre na superfície de um metal durante ação dos inibidores para a proteção contra a corrosão é complexo e depende de alguns fatores como estrutura da molécula, condições experimentais e natureza do metal (COSTA; LLUCH, 1984).

A adsorção de tensoativos em superfície metálica se dá em três formas distintas, dependendo da concentração do inibidor no meio (EL-ACHOURI et al., 1995). Em baixas concentrações, quando predominam tensoativos monoméricos sobre a superfície ativa do metal, a adsorção ocorre por interações entre o grupo polar do tensoativo monomérico e os sítios catódicos na superfície do metal, e a eficiência é muito baixa, formando semi-micelas (WAKMASTSU et al., 1968). Quando a concentração de tensoativos atinge a vizinhança da c.m.c (concentração micelar crítica) a adsorção dos tensoativos é completada e aumenta rapidamente devido à formação de micelas e interações interhidrofóbicas, sendo a superfície coberta com as moléculas de tensoativos. A cadeia hidrofóbica pode ser orientada em direção ao meio aquoso e pode também estar organizada horizontalmente para a superfície do aço (SHALABY et al., 1999). Na c.m.c, região de maior eficiência, há formação de uma camada protetora na superfície do metal (HAJJAJI et al., 1993). Nessa concentração, inicialmente, uma cobertura horizontal de tensoativos é formada sobre a superfície, deslocando moléculas de água e outros íons fracamente adsorvidos (EL-ACHOURI et al., 1995; HAJJAJI et al., 1993; SRHIRI et al., 1996). Observa-se que o aumento da eficiência é pouco observado acima da c.m.c, permanecendo praticamente constante, sendo atribuído a uma mudança na orientação da molécula adsorvida na interface resultada por interações hidrofóbicas entre as cadeias (OSMAN et al., 1997). Nessa situação, é provável que a molécula tensoativa se

adsorva perpendicularmente à superfície como resultado de interações entre cadeias hidrofóbicas (HAJJAJI et al., 1993). Após a formação micelar, camadas bimoleculares são formadas na interface eletrodo/solução, onde grupos polares, como o carboxílico, estabilizam a adsorção devido à troca eletrônica entre o oxigênio e a superfície metálica. Em um sistema corrosivo aço/água, a superfície do aço é coberta com uma camada de FeOOH e através das interações das moléculas do tensoativo se aderem a essa superfície (FORLAND et al., 1996). Os grupos OH na superfície sólida são os sítios mais importantes para as interações na superfície, alguns grupos podem agir como ácido ou base.

Os processos de adsorção têm grande dependência quando há variação de parâmetros no sistema como pH e tipo de eletrólito (FORLAND et al., 1996). A reação de deposição dos cátions (M^{z+}) na superfície do aço pode ser uma razão para o processo de inibição nesta superfície. Um dos mecanismos propostos para um processo de corrosão em superfícies de aço é o que se inicia com o movimento dos cátions do seio da solução (M^{z+}) para a superfície metálica, onde os cátions se depositam na superfície reduzindo-se à forma (M) e oxidam os átomos de Fe^0 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 da tubulação (MU et al., 1996). Os componentes que são caracterizados pela existência de funções multipolares possuindo grupos amino, carboxílico e carbonila, são funções polares ou centros de reação e podem bloquear sítios ativos acessíveis à corrosão. Assim como outras moléculas orgânicas podem formar barreiras entre o aço e o meio (EL-ACHOURI et al., 2001).

2.2 TENSOATIVO APLICADO COMO INIBIDOR DE CORROSÃO

Os tensoativos têm sido estudados quanto a sua aplicação como inibidores de corrosão em superfície metálica em diferentes meios corrosivos, 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, 2006).

Wanderley Neto (2009, p.7) sintetizou e aplicou 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. Foram realizadas medidas de tensão superficial para o estudo da micelização destes tensoativos na interface líquido-gás. Observou-se que a elevação da concentração salina, o abaixamento da temperatura e a diminuição do pH proporcionam aumento nos valores da c.m.c, como também os valores da c.m.c aumentam quando se adiciona um e dois grupos epóxi na molécula, respectivamente. Os resultados de SAXS mostraram que a adição do grupo epóxi na estrutura do tensoativo proporciona diminuição na repulsão entre as micelas favorecendo a formação de estruturas micelares mais alongadas, garantindo maior eficiência na cobertura do metal. Observou-se também que o aumento da temperatura não influenciou na estrutura micelar, o que indica estabilidade térmica dos tensoativos, sendo vantajoso para sua atuação como inibidor de corrosão. Os resultados de eficiência para os tensoativos *SEAR* e *SEAL* foram os melhores, apresentando valores de resistência do metal à corrosão de 90%. Os valores de ângulo de contato em função do tempo sugerem que a adsorção aumenta com o tempo, devido à formação de estruturas micelares na superfície do metal. O fenômeno de adsorção foi validado pela isoterma de Frumkin.

Moura (2006, p. 8) estudou a eficiência de inibição à corrosão do composto Nalco Enercept 99VDO049 para o aço carbono API5LX 42 em solução de cloreto de sódio nas concentrações de 0,5 e 1,0M e nas temperaturas de 27° e 60°C. Foi feito o estudo de determinação da c.m.c e de curva de polarização. Observou-se que a presença de eletrólito reduziu o valor da c.m.c devido à diminuição das repulsões eletrostáticas entre os grupos polares dos tensoativos. Os resultados de eficiência de inibição foram avaliados por dados experimentais de curvas de polarização linear. Observou-se que em alguns casos o inibidor foi eficiente mesmo em concentrações abaixo da c.m.c e que acima da c.m.c a eficiência foi praticamente constante. Observou-se, também, que o aumento da concentração de eletrólito e da temperatura ocasionou um decréscimo da eficiência de inibição. Os valores de eficiência de inibição foram 92% para o NaCl 0,5 M a 27°C, 89% para o NaCl 1,0 M a 27°C, 86% para o NaCl 0,5 M a 60°C e 83% para o NaCl 1,0 M a 60°C. Os dados experimentais se ajustaram ao modelo de Langmuir, sugerindo a formação de um filme monocamada.

Tizpar e Ghasemi (2006, p. 8630) investigaram a ação de inibição do ácido cítrico e de três tensoativos: o dodecil sulfato de sódio (SDS), o Triton X-100 e o dodecil sulfonato benzeno de sódio (SDBS), sobre o comportamento de corrosão e evolução de gás hidrogênio e oxigênio em solução de H₂SO₄ 12,5 M através de métodos de perda de massa, polarização de varredura linear e voltametria cíclica. Verificou-se que esses tensoativos e o ácido cítrico

funcionam como bons inibidores, seguindo a ordem decrescente de eficiência SDS > SDBS > Triton X-100 > ácido cítrico. O SDS foi o mais eficaz, onde a eficiência obtida com os resultados de curva de polarização foi de 71.65%. Além disso, verificou-se que os inibidores usados seguem a isoterma de adsorção de Langmuir.

Deyab (2007, p. 2327) estudou o comportamento de um tensoativo catiônico na corrosão de aço carbono em água de formação e confirmou que ele se comportou como um bom inibidor catódico, devido à adsorção dos sítios catiônicos na superfície do aço.

Migahed et al. (2005, p. 4683) sintetizaram dois novos tensoativos não iônicos, os quais foram chamados de inibidor I e inibidor II, para aplicação como inibidor do aço carbono em solução de ácido clorídrico. Foram realizadas medidas de polarização potencioestática, potencial de circuito aberto, perda de massa e tensão superficial. Os resultados experimentais revelam que estes inibidores apresentaram uma inibição de corrosão muito boa mesmo a baixas concentrações e que a capacidade de adsorção na superfície do aço aumentou com o tamanho molecular do tensoativo. As eficiências máximas obtidas pelas curvas de polarização potencioestática foram 79.7% para o inibidor I e 86.7% para o inibidor II. Os resultados das curvas de polarização potencioestática indicaram que estes tensoativos agem como inibidores do tipo misto.

Lalitha et al. (2005, p. 47) estudaram a influência de alguns derivados de 1,2,4 triazóis, 3-amino 1,2,4-triazol (ATA), 3-amino 5-mercapto 1,2,4 triazol (AMT), 3-amino 5-metilto 1,2,4 triazol (AMTT), e de dois tensoativos iônicos, o CTAB e o SDS, sobre o controle de corrosão de cobre em solução ácida os quais foram investigados por métodos gravimétricos e eletroquímicos. Também foi avaliado o efeito combinado dos triazóis e tensoativos. Foram determinados parâmetros eletroquímicos como potencial de corrosão, densidade da corrente de corrosão, taxas de corrosão e eficiências de inibição. Os resultados revelam que de todos os triazóis testados, o AMTT mostrou melhor inibição e que o tensoativo aniônico SDS protege a superfície melhor do que o tensoativo catiônico CTAB. Os dados de polarização revelam que todos esses inibidores se comportam como inibidores do tipo misto. A adsorção destes inibidores na superfície de cobre obedeceu a isoterma de adsorção de Langmuir. Houve um efeito sinérgico de inibição com as misturas de triazóis e tensoativo.

Keera e Deyab (2005, p. 129) estudaram o efeito de alguns tensoativos no comportamento eletroquímico do aço carbono na água de formação, utilizando medidas potenciodinâmica e de impedância. Os tensoativos utilizados foram o cocamide dietanolamina (NS - tensoativo não iônico), o cloreto de cetrimônio (CS - tensoativo catiônico) e o cocamidopropilbetaína (AmS -tensoativo anfótero). Os resultados mostraram que a adição

desses tensoativos inibe a corrosão do aço carbono e o grau de inibição depende do tipo e da concentração do tensoativo. A eficiência de inibição para os três tensoativos orgânicos aumenta com o aumento da concentração de tensoativo e diminui com o aumento da temperatura, atingindo eficiência máxima em valores próximos da c.m.c. A percentagem de inibição de corrosão desses tensoativos diminuiu na ordem AmS > NS > CS. Observou-se ainda que o CS age como inibidor catódico, o NS como inibidor anódico e o AmS como inibidor do tipo misto.

Fuchs-Godec e Dolecek (2004, p. 73) estudaram o efeito do dodecilsulfato de sódio (SDS) sobre a corrosão do cobre em solução de H_2SO_4 0.5 M, usando medidas de polarização eletroquímica. Os experimentos com o SDS foram realizados em concentrações abaixo e acima da c.m.c e verificou-se que SDS é um bom inibidor anódico. Onde a melhor eficiência de inibição do SDS foi atingida quando sua concentração excedeu a c.m.c por cerca de duas ordens de grandeza. Além disso, a adsorção do inibidor obedece à isoterma de Langmuir. Os valores de ΔG_{ads} calculados a partir da isoterma de Langmuir foram negativos, sugerindo que a ação inibitória do SDS em solução de H_2SO_4 0.5 M resulta na adsorção de íons $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4^-$ na superfície do cobre positivamente carregada.

El-Maksoud (2004, p. 327) estudou o efeito do brometo de hexadecilpiridínio (HPB) e o brometo de hexadeciltrimetil amônio (HTAB) sobre o comportamento de corrosão do ferro e do cobre em soluções de ácido sulfúrico e ácido clorídrico, o qual foi investigado por métodos de extrapolação de Tafel e polarização potenciodinâmica. As curvas de polarização indicaram que os dois compostos se comportam como inibidores mistos, mas a curva catódica é mais inibida. Observou-se que as densidades de corrosão diminuem com o aumento da concentração dos inibidores. Verificou-se que HPB é um inibidor mais eficiente que o HTAB para o cobre e o ferro, tanto em HCl 1 M quanto para H_2SO_4 0,5 M. O percentual de inibição aumentou com o aumento da concentração de inibidor. A eficiência de inibição dos compostos investigados foi melhor em HCl do que em H_2SO_4 , o que é explicado com base no potencial de carga zero e na capacidade de adsorção dos íons Cl^- e SO_4^{2-} na superfície do metal. Os valores de eficiência de inibição no caso de ferro em solução de HCl 1 M foram 97,5% para o HPB e 65% para o HTAB. Em solução de H_2SO_4 0,5 M as eficiências foram 70,7% e 58,6% para o HPB e o HTAB, respectivamente. A adsorção dos compostos investigados na superfície do ferro obedeceu à isoterma de adsorção de Temkin.

Ma et al. (2003, p. 867) avaliaram a ação inibitória de quatro tensoativos, o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB), o dodecilsulfato de sódio (SDS), o oleato de sódio e o TWEEN-80, na superfície do cobre em soluções de H_2SO_4 , por meio de medidas de impedância

eletroquímica. Esses tensoativos agiram como inibidores do tipo misto e reduziam as reações de corrosão, bloqueando a superfície do cobre através de adsorção eletrostática. A eficiência do inibidor aumentou com o tempo de exposição nas soluções agressivas, atingindo um máximo e, em seguida, diminuindo, o que implica numa mudança de orientação das moléculas adsorvidas na superfície. O CTAB foi o inibidor mais eficaz na corrosão do cobre, o que foi atribuído ao efeito sinérgico entre ânions brometo e íons quaternários de amônio.

Soror e El-Ziad (2003, p. 697) verificaram a influência do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) sobre a corrosão do aço carbono em soluções de HCl e H₂SO₄ examinando os efeitos da temperatura, utilizando diversas técnicas tais como perda de massa, polarização de Tafel, polarização linear, resistência à polarização e potencial de circuito aberto. Os estudos de polarização revelam que o inibidor se comportou como um inibidor eficaz tanto em solução de H₂SO₄ quanto de HCl.

Guo et al. (2002, p. 44) estudaram o SDS como inibidor de corrosão do níquel com alguns álcoois em solução de HCl. Observou-se que à medida que se aumentava a concentração do tensoativo a eficiência de inibição aumentava, mas quando atingiu-se a c.m.c a eficiência tornou-se praticamente constante.

Zaho e Mu (1999, p. 1937) avaliaram a adsorção e a inibição de corrosão de três tensoativos aniônicos, na superfície do alumínio em solução de ácido clorídrico usando o método de perda de massa. Foram calculados os parâmetros termodinâmicos como calor de adsorção, entropia de adsorção e energia livre de adsorção e foram determinadas as alterações dos ângulos contatos de folhas de alumínio com e sem tensoativos. Verificou-se que a adsorção de tensoativos impediu a perda de massa do alumínio e o fenômeno de adsorção foi validado pela isoterma de Langmuir. Quando a concentração atingiu a c.m.c, o alumínio obteve sua maior quantidade de adsorção, menos perda de massa e mais forte propriedade de resistência à corrosão.

2.3 MICROEMULSÃO APLICADA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO

Ultimamente há muitas pesquisas utilizando microemulsão como inibidores de corrosão, pois os sistemas microemulsionados apresentam-se como melhores sistemas interfaciais, por permitirem a alta solubilidade de tensoativos, além de possuírem maior área de contato interfacial devido ao tamanho das microestruturas formadas, bem como sua

estabilidade. As microemulsões são formadas por tensoativos, água, óleo e, se necessário, um cotensoativo; se destacam como bons sistemas que favorecem a adsorção dos tensoativos em superfície metálica, pois o efeito da penetração da fase óleo na interface, tanto quanto a do cotensoativo favorece o empacotamento micelar devido à redução da repulsão entre as moléculas de tensoativos, produzindo agregados com uma larga área de contato interfacial (DANTAS et al. 2002). Esta é uma propriedade muito importante para aplicação de tensoativos em meio microemulsionado como inibidor de corrosão, em superfície de aço carbono, já que promove o contato entre a interface do sólido e o fluido.

Moura et al. (2009, p. 199) sintetizaram três novos tensoativos: o 12-N, N-dietilamino-9-octadecenoato de sódio (AR1S), o 12-N,N-dietilamino-9,10-dihidroxi-octadecanoato de sódio (AE2S) e o 12-N, N-dietilamino-9-octadecanoato de sódio (AE1S). Estes tensoativos foram avaliados quanto à capacidade anticorrosiva no aço carbono AISI 1010 em soluções micelares e em sistemas microemulsionados utilizando medidas potenciodinâmicas. Os resultados foram validados pela isoterma de adsorção de Frumkin, e indicaram que as soluções de tensoativo testadas obtiveram níveis de inibição de corrosão de até 95 %. A capacidade de adsorção das moléculas tensoativas foi atribuída principalmente pelo agrupamento dietilamino em suas estruturas. Observou-se que os tensoativos em solução se comportam como melhores inibidores quando comparados aos sistemas microemulsionados, com provas claras de que a adsorção promovida pelas soluções micelares é mais forte, com um caráter de forte adsorção química. Os sistemas microemulsionados também interagem com a superfície metálica, embora, por meio de interação física menos intensa. Por outro lado, os sistemas microemulsionados, embora apresentando desempenho relativamente baixo, são vantajosos na medida em que eles são capazes de dissolver o princípio ativo.

Moura (2009, p. 6) solubilizou tiossemicarbazonas [4-N-cinamoil-tiossemicarbazona (CTSC), 4-N-(2'-metoxicinamoil)-tiossemicarbazona (MCTSC) e 4-N-(4'-hidroxi-3'-metoxibenzoil)-tiossemicarbazona (HMBTSC)] em um sistema microemulsionado obtido com óleo de coco saponificado (ME_OCS) e avaliou esses sistemas como inibidores de corrosão em aço carbono AISI 1020, em meio salino (NaCl 0,5%), utilizando-se o método galvanostático. Estes sistemas apresentaram inibições elevadas (85,7% para CTSC_ME_OCS, 84,0% para MCTSC_ME_OCS, e 83,3% para HMBTSC_ME_OCS) em baixas concentrações (0,19% de CTSC, 0,07% de MCTSC, e 0,26% de HMBTSC). Comparativamente, o tensoativo OCS (solubilizado em H₂O) e o sistema ME_OCS apresentaram menores taxas de inibição (71% para OCS, com concentração variando entre 0,20 e 0,25% e 74% para ME_OCS, com 0,5% de concentração). A maior eficiência de inibição dos sistemas ME_OCS

contendo as tiossemicarbazonas (TSC) foi relacionado às estruturas químicas das TSC avaliadas, bem como com o sistema microemulsionado ME_OCS que apresenta adsorção interfacial eficaz.

Rocha (2008, p. 8) avaliou a eficiência de inibição à corrosão do tensoativo óleo de coco saponificado (OCS) e do sistema microemulsionado (OCS + butanol + querosene + água destilada), em meio salino, utilizando-se uma célula instrumentada adaptada. A eficácia foi avaliada utilizando-se os métodos de resistência de polarização linear (LPR) e cupons de perda de massa (CPM). De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que o OCS apresentou eficiência de inibição à corrosão de 98% pelo método LPR, e de 95% pelo método CPM, na concentração de 75 ppm. E o sistema microemulsionado teve eficiência máxima de 97% pelo método LPR e 93% pelo método CPM, numa concentração de 15 ppm de OCS.

Souza (2008, p. 2) avaliou a ação anticorrosiva da substância 4-N-(4'-hidroxi-2'-metoxibenzoil)-tiossemicarbazona (HMBTSC) solubilizada no sistema microemulsionado com óleo de coco saponificado (SME-OCS) na corrosão do aço carbono AISI 1020 em meio salino pelo método galvanostático. A eficiência de inibição obtida foi de 83%.

Rossi (2007, p. 4) avaliou a eficiência de inibição de corrosão dos tensoativos dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS) e do óleo de coco saponificado (OCS) para a superfície do aço AISI 1020 em meio salino e ácido. Estes tensoativos também foram avaliados em sistemas microemulsionados, cuja composição foi de 30% C/T, 60% FA e 10% FO, esses sistemas ainda foram utilizados para solubilização das substâncias nitrogenadas difenilcarbazida (DC), 2,4-dinitro-fenil-tiossemicarbazida (TSC) e do heterociclo do tipo mesoiônico 1,3,4-triazólio-2-tiolato (MI), que foram avaliados quanto a seu efeito anticorrosivo utilizando métodos eletroquímicos. Foram feitas comparações das eficiências de inibição da corrosão do aço carbono, em meio salino e ácido (0,5%), dos tensoativos em soluções e em sistemas microemulsionados. Observou-se que o DBS obteve melhor eficiência em meio ácido, tendo 89% de eficiência para o DBS em solução e 93% para o sistema microemulsionado. Já para o DBS em meio salino os valores foram de 72% para o DBD em solução e 77% para o DBS microemulsionado, cujos resultados foram semelhantes para o OCS em meio salino (63% para o OCS em solução e 74% para o sistema microemulsionado). Verificou-se que houve um aumento da eficiência de inibição quando solubilizou-se as substâncias nitrogenadas nas microemulsões, obtendo eficiência de 92% para o DC, 93% para TSC e 94% para o MI.

Dantas et al. (2002, p. 723) estudaram o poder anticorrosivo do brometo de dodecilamônio (DDAB) na corrosão do aço carbono (AISI 1010) em meio ácido. O DDAB

foi avaliado como solução micelar em ácido clorídrico 0,1 M e em sistema microemulsionado contendo butanol, hexano e solução de HCL 0,1 M, através de medidas de polarização. A adsorção de DDAB se ajustou à isoterma de Langmuir para os dois sistemas. Os resultados eletroquímicos indicaram que a microemulsão teve uma melhor eficiência que o tensoativo em solução, cuja eficiência de inibição obtida foi de 99,9%.

3 ASPECTOS TEÓRICOS

3.1 TENSOATIVOS

Os tensoativos são moléculas anfifílicas, ou seja, moléculas que possuem em sua estrutura duas partes de polaridades diferentes associadas. Uma parte hidrofóbica (não polar) geralmente um hidrocarboneto com a cadeia contendo entre 8 e 18 átomos de carbono, e uma parte hidrofílica (polar). Devido sua estrutura se adsorvem em interfaces líquido-líquido, líquido-gás e sólido-líquido, reduzindo a tensão interfacial. A Figura 3.1 mostra a representação esquemática de uma molécula de tensoativo.

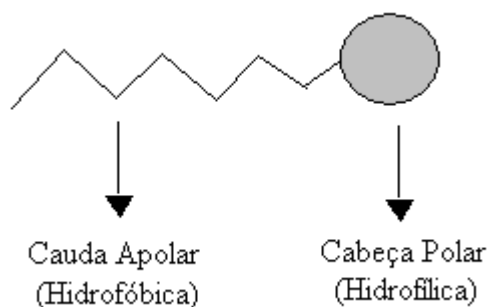


Figura 3.1: Representação de uma molécula de tensoativo.

3.1.1 Classificação dos Tensoativos

A classificação mais comumente usada para tensoativos é feita por base na natureza do grupo hidrofílico. Classificam-se em iônicos (catiônicos e aniônicos), não iônicos e anfóteros, como especificado abaixo (HOLMBERG, 2003; HUNTER, 1992).

(a) Tensoativos iônicos

Esta classe de tensoativos ao se dissociar em água originam íons carregados negativamente (tensoativos aniônicos) ou positivamente (tensoativos catiônicos). Constituem uma série de tensoativos de uso industrial bastante diversificado. São representantes da classe aniônica, os alquil alcanatoatos (sabões), sulfonados, sulfatos e fosfatos. Na classe dos tensoativos catiônicos, destacam-se os sais de amônio quaternário.

(b) Tensoativos não-iônicos

Apresentam-se como moléculas não dissociadas em solução aquosa e sua solubilidade média se deve à presença de grupos hidroxil ou polioxietilênicos contidos na estrutura (ATTWOOD; FLORENCE, 1985). Apresentam vantagens sobre os tensoativos iônicos porque são compatíveis com outros tipos de tensoativos, e geralmente, suas propriedades são pouco afetadas pelo pH. Como exemplos destacam-se: o nonifenol etoxilado, alcoóis graxos etoxilados e o propilenoglicol etoxilado.

(c) Tensoativos anfóteros

São tensoativos que em solução aquosa apresentam cargas positivas e negativas, dependendo do pH. Em pH ácido atuam como tensoativo catiônico, e em pH básico agem como tensoativo aniônico. No ponto isoelétrico apresentam-se como espécies zwitteriônicas, mostrando um mínimo de solubilidade, detergência e poder molhante (ROSEN, 1989). Os principais representantes desta classe são os aminoácidos e as betaínas.

3.1.2 Atividades dos tensoativos em solução

3.1.2.1 Micelização

Uma das propriedades fundamentais dos tensoativos é a de se adsorverem em interfaces. Essas moléculas em solução se aglomeram para formar uma variedade de microestruturas. A concentração a partir da qual se inicia o processo de micelização é conhecida como concentração micelar crítica (c.m.c), a qual é característica de cada tensoativo e dependente da temperatura, da natureza do meio e de impurezas presentes. Abaixo da c.m.c as moléculas de tensoativos estão presentes em formas de monômeros e acima da c.m.c eles se encontram como agregados, chamados de micelas.

As micelas são ditas diretas (Figura 3.2a) quando em solução aquosa as moléculas se agregam de forma que a parte hidrofóbica mantém um mínimo de contato superficial com a água, enquanto a parte polar se direciona para o meio aquoso. Quando o meio for apolar acontece o inverso, formando micelas esféricas inversas (Figura 3.2b).

Experimentalmente, o fenômeno de micelização pode ser acompanhado pela variação de diversas propriedades físico-químicas como detergência, tensão superficial, tensão interfacial, condutividade iônica, pressão osmótica, entre outras (YSAMBERTT et al., 1998, AKHERT, 1997).

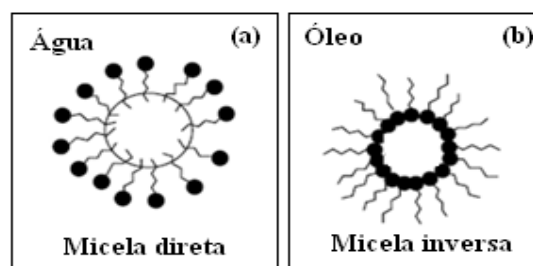


Figura 3.2: Representação esquemática de micelas (a) direta e (b) inversa

A formação das micelas é proveniente de interações intramoleculares existentes entre soluto-solução e soluto-soluto, que minimizam os efeitos atrativos e repulsivos presentes na mistura. Em meio aquoso destacam-se dois efeitos: hidrofóbico, que tende a diminuir a repulsão água/cadeia apolar, removendo o grupo hidrofóbico do contato com a água e

eletrostático, que minimiza a repulsão entre os grupos polares reduzindo a energia livre do sistema (AMARANTE, 2005; HOLMBERG et al., 2002).

Acima da c.m.c, os tensoativos iônicos formam micelas esféricas. Micelas de estruturas diferentes são formadas a concentrações elevadas de tensoativos em solução. Quando a concentração de tensoativo aumenta as micelas tornam-se maiores e a cauda apolar é organizada paralelamente uma a outra, ocasionando a formação de micelas cilíndricas, lamelares, dentre outras (STOKES; EVANS, 1997).

3.1.3 Termodinâmica de Formação Micelar

O processo de micelização é uma das mais importantes características dos tensoativos em solução e é essencial para compreender seus mecanismos (a força motriz para a formação micelar). Isso exige análise dinâmica do processo, ou seja, uma análise dos aspectos cinéticos, bem como os aspectos de equilíbrio segundo os quais as leis da termodinâmica podem ser aplicadas para obter a energia livre, entalpia e entropia de micelização. A seguir é feita uma breve descrição de ambos os aspectos.

A termodinâmica de formação micelar em solução aquosa tem sido explicada principalmente através de duas diferentes abordagens (EVANS; WENNERSTROM, 1999; MYERS, 1999). A primeira está relacionada 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 c.m.c.

No modelo de separação de fases, considera-se que as micelas constituem uma nova fase formada no sistema, acima da c.m.c. Pode-se representar o processo de agregação pela equação 3.1:



onde N_{ag} é o número de moléculas de tensoativos constituinte de cada micela (número de agregação), m é o número de moléculas de tensoativos livres em solução, S representa o monômero do tensoativo, $S_{N_{ag}}$ é a micela e a seta (\downarrow) indica uma nova fase.

Para o modelo de ação das massas, considera-se que as micelas e os monômeros estão em uma espécie de equilíbrio químico, que pode ser representado por uma sequência de equilíbrios:



ou em uma única etapa:



No modelo de separação de fases, pode-se escrever (EVANS; WENNERSTROM, 1999):

$$\mu_{micela} = \mu_{monomérico} + \mathfrak{R}T \ln \text{CMC} \tag{3.4}$$

Como a energia livre de micelização é a diferença entre os potenciais químicos do monômero na micela (μ_{micela}) e do monômero em solução aquosa diluída ($\mu_{monomérico}$), tem-se:

$$\Delta G_{mic} = \mu_{micela} - \mu_{monomérico} = \mathfrak{R}T \ln \text{CMC} \tag{3.5}$$

Para tensoativos iônicos, na ausência de eletrólito externo, a equação fica:

$$\Delta G_{mic} = \mathfrak{C} - \alpha \mathfrak{R}T \ln \text{CMC} \tag{3.6}$$

No modelo de ação das massas, pode-se escrever (EVANS; WENNERSTROM, 1999):

$$K_n = \frac{[S]^{N_{ag}}}{[S_{N_{ag}}]} \tag{3.7}$$

Para tensoativos não iônicos, a energia livre de micelização é dada por (EVANS;

WENNERSTROM, 1999; ATTWOOD; FLORENCE, 1983):

$$\Delta G_{mic} = \mathcal{R}T \left[\left(1 - \frac{1}{N_{ag}} \right) \ln CMC + f(N_{ag}) \right] \quad (3.8)$$

Sendo $f(N_{ag})$ dado por:

$$f(N_{ag}) = \frac{1}{N_{ag}} \left[\ln N_{ag}^2 \left(\frac{2N_{ag} - 1}{N_{ag} - 2} \right) + (N_{ag} - 1) \ln \frac{N_{ag} (N_{ag} - 1)}{2(N_{ag}^2 - 1)} \right] \quad (3.9)$$

Quando N_{ag} é grande, a equação se reduz a:

$$\Delta G_{mic} = \mathcal{R}T \ln CMC \quad (3.10)$$

Para tensoativos iônicos a equação é dada por:

$$\Delta G_{mic} = (1 - \alpha) \mathcal{R}T \ln CMC \quad (3.11)$$

A diferença entre as equações de energia livre de micelização no modelo de ação das massas e de mudança de fase é a maneira de se calcular a c.m.c. No modelo de mudança de fases o número total de moles presentes na c.m.c é a soma do número de moles de água e tensoativo, já no modelo ação das massas é a soma de moles de água, íons tensoativos, contra-íons livres e micelas.

3.1.4 Adsorção de Tensoativos nas Interfaces

Nas interfaces, as moléculas tensoativas encontram-se com o grupo hidrofílico voltado para a fase aquosa, e o grupo hidrofóbico voltado para a fase orgânica. Esta é uma situação energeticamente favorável, e a forte adsorção em interfaces é condição para a atividade superficial e é responsável pela maioria das propriedades dos tensoativos e características

estruturais das micelas.

3.1.4.1 Adsorção de tensoativos em interfaces fluidas

O estudo de adsorção de tensoativos em interfaces fluidas está baseado na equação de adsorção de Gibbs (ATTWOOD; FLORENCE, 1985; SHAW, 1992). Ela mostra a extensão de adsorção em uma superfície líquida, a partir de dados de tensão superficial.

O plano matemático que permite estimar a adsorção por unidade de área em termos de excesso de concentração superficial, Γ . É representado pela equação de Gibbs:

$$d\gamma = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (3.12)$$

onde $d\gamma$ é a variação da tensão superficial ou interfacial da solução, Γ_i é a concentração de excesso na superfície de algum componente do sistema e $d\mu_i$ é a variação do potencial químico do componente i do sistema.

Integrando-se a equação (3.12), para soluções tensoativas binárias diluídas, pode-se mostrar que o excesso superficial do soluto é dado pela equação (3.13):

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{2,0303RT} \left(\frac{d\gamma}{d \log C_2} \right) \quad (3.13)$$

onde R é a constante universal dos gases, T é a temperatura de análise e C_2 é a concentração do soluto. A partir do valor de Γ_2 , pode-se estimar a área superficial limitante por molécula de tensoativo, denominado por A e dada pela equação (3.14):

$$A = \frac{1}{N_A \Gamma_2} \quad (3.14)$$

onde N_A é o número de Avogrado.

3.1.4.2 Fatores que afetam a adsorção de tensoativos em interfaces fluidas

Há alguns fatores que influenciam a quantidade de tensoativos que podem se adsorver nas interfaces, tais como os especificados a seguir.

(a) Estrutura do Tensoativo

O fator estrutural mais significativo está relacionado à natureza do grupo hidrofílico e seu grau de hidratação. Para tensoativos iônicos, o aumento da cadeia hidrocarbônica reduz o poder de hidratação, provocando decréscimo do excesso superficial. Para os tensoativos não-iônicos a área por molécula de tensoativo cresce com o aumento de grupos oxietilênicos (DONBROW, 1975).

(b) Adição de Eletrólitos

O eletrólito atua diminuindo repulsões entre as cabeças polares, favorecendo a estabilidade de adsorção. Em tensoativos não-iônicos este efeito é pouco pronunciado (MORINI et al., 2005).

(c) Efeito da Temperatura

Para tensoativos iônicos, quando se aumenta a temperatura numa faixa de 20-85°C, ocorre um pequeno decréscimo em $\Gamma_{\text{máx}}$ (ATTWOOD; FLORENCE, 1985). Este efeito ocorre para tensoativos não-iônicos, exceto para compostos oxietilênicos de longas cadeias hidrocarbônicas (SCHOTT, 1969) nos quais ocorre o inverso, ou seja, um crescimento gradual de $\Gamma_{\text{máx}}$ com o aumento da temperatura. Este efeito foi atribuído à baixa hidratação dos grupos oxietilênicos em altas temperaturas.

3.1.5 Método experimental de caracterização de agregados de tensoativos em solução aquosa

Como dito anteriormente, o fenômeno de micelização pode ser acompanhado pela variação de diversas propriedades físico-químicas, mas aqui iremos tratar somente de tensão superficial.

3.1.5.1 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. As moléculas situadas no interior de um líquido estão sujeitas a forças de atração iguais em todas as direções, enquanto que as moléculas numa superfície ou interface estão sujeitas a forças de atração não equilibradas, o que resulta uma força em direção ao interior do líquido (SHAW, 1975; MYERS, 1988).

A tensão superficial é um reflexo das forças coesivas de um líquido. A energia de coesão de um líquido depende das forças de dispersão e interações moleculares. A força entre moléculas distintas em uma interface são desiguais e conhecidas como forças de adesão (SHAW, 1975; MARTIN, 1993; MYERS, 1988; HOLMBERG et al., 2003).

Tensão superficial é definida como força (por unidade de comprimento) que deve ser aplicada paralelamente a uma superfície com intuito de contrabalancear a força imposta em direção ao interior do líquido (MARTIN, 1993; MYERS, 1988).

A medida de tensão superficial em função da concentração de tensoativo pode ser usada para calcular a c.m.c do tensoativo, a concentração máxima de excesso de tensoativo na superfície (Γ), a área mínima por molécula de tensoativo na interface solução aquosa/ ar (σ_{tens}) (ROSEN, 1989).

A c.m.c pode ser obtida através de um gráfico de tensão superficial (γ) em função da concentração do tensoativo (em mol/L). Onde a c.m.c corresponde ao ponto da intersecção de duas retas.

Os outros parâmetros, ou seja, Γ e σ , podem ser obtidos utilizando a equação de adsorção de Gibbs, mostrada na equação 3.12.

A equação (3.12) quando para tensoativos catiônicos, assume a forma:

$$-d\gamma = \mathfrak{R}T \left(\Gamma_{N^+} d \ln a_{N^+} + \Gamma_{X^-} d \ln a_{X^-} \right) \quad (3.15)$$

sendo, Γ_{N^+} e Γ_{X^-} a concentração de excesso na superfície do cátion e do ânion; a_{N^+} e a_{X^-} as atividades do cátion e do ânion no seio da solução, respectivamente; γ o valor de tensão superficial da solução; \mathfrak{R} a constante dos gases e T a temperatura.

3.1.6 Adsorção de tensoativos em interfaces sólidas

A adsorção de tensoativos em interface sólido/líquido é determinada por meio de dois fatores. O primeiro é da interação do tensoativo com a superfície e o segundo é a hidrofobicidade do tensoativo.

Em superfícies hidrofóbicas os tensoativos se adsorvem com a parte hidrofóbica em contato com a superfície, e parte hidrofílica em contato com a solução, como mostra a Figura 3.3(a). No entanto, em superfícies polares, os tensoativos (em concentrações baixas) se adsorvem com a parte polar em contato com a superfície, devido à interação da cabeça (parte hidrofílica) do tensoativo e a superfície, como mostra a Figura 3.3(b).

Em altas concentrações, são possíveis duas formas diferentes de adsorção. Se houver uma forte atração da parte hidrofílica e a superfície, é formada uma monocamada, onde as cabeças dos tensoativos ficam em contato com a superfície e a parte hidrocarbônica em contato com a solução. Assim a estrutura de adsorção pode criar uma superfície hidrofóbica, que por sua vez irá ainda adsorver outros tensoativos, ou seja, serão formadas bicamadas quando houver altas concentrações de tensoativos. Isto ocorre, por exemplo, em tensoativos carregados quando se adsorve em superfície carregada com carga oposta.

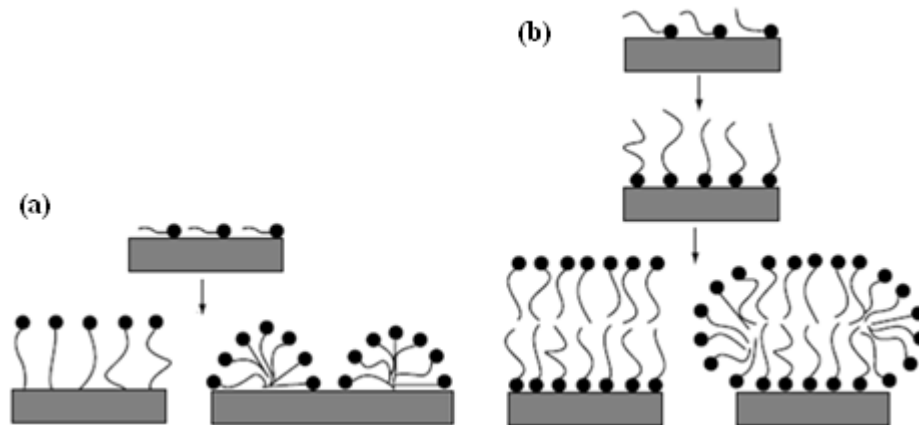


Figura 3.3: Adsorção de tensoativos (a) em superfície não polar e (b) em superfície polar.

No entanto, se a atração entre o grupo hidrofílico e a superfície for intermediária, então as micelas constituirão a superfície em altas concentrações de tensoativo. Isso ocorre porque a atração entre a parte hidrofóbica é mais forte que a interação da cabeça do tensoativo com a superfície. A agregação de tensoativos na superfície trata-se de um balanço da interação entre a parte hidrofílica do tensoativo e a superfície e da interação entre a parte hidrofóbica com a superfície.

3.1.6.1 Fatores que afetam a adsorção de tensoativos em interfaces sólidas

Os principais fatores que influenciam a quantidade de tensoativos que podem se adsorver em interfaces sólidas são: estrutura do tensoativo, temperatura, natureza do adsorvente, pH e eletrólito.

(a) Estrutura do Tensoativo

Para tensoativos iônicos, o aumento da cadeia hidrocarbônica aumenta o percentual de adsorção de tensoativo. Para tensoativos não-iônicos, o percentual de adsorção diminui com aumento da cadeia polioxietilênicas e cresce com o aumento das cadeias alquílicas (PARIA; KHILAR, 2004).

(b) Adição do Eletrólito

Para tensoativos iônicos, há um aumento na adsorção quando as cargas elétricas da superfície são similares as do tensoativo (devido à blindagem da interação eletrostática repulsiva) e há um decréscimo na adsorção em superfície opostamente carregada. Para tensoativos não iônicos, a adsorção decresce devido à competição pelos sítios ativos, entre as moléculas de água e de tensoativos, favorecida pela presença de íons do meio (PARIA; KHILAR, 2004; RUPPRECHT, 1978).

(c) Efeito do pH

A elevação do pH no meio modifica as características de adsorção da superfície do adsorvente e eleva o grau de ionização do tensoativo. Para tensoativos em que a carga é independente do pH do meio, a extensão da adsorção pode ser determinada pelo efeito do pH sobre a carga dos grupos na superfície do adsorvente. Para tensoativos não iônicos, a adsorção aumenta a baixos valores de pH, quando a superfície está negativamente carregada (PARIA; KHILAR, 2004; SOMASUNDARAN; FUERSTENAU, 1968).

(d) Efeito da Temperatura

Para tensoativos iônicos, o aumento da temperatura causa decréscimo no percentual de adsorção. O efeito é mais pronunciado em tensoativos não iônicos. Para tensoativos não iônicos polioxietilênicos, a adsorção cresce com o aumento da temperatura, devido ao decréscimo da hidratação das cadeias polioxietilênicas (PARIA; KHILAR, 2004).

(e) Natureza do Adsorvente

Há algumas propriedades do adsorvente que influenciam na adsorção, tais como porosidade e a natureza dos grupos na superfície. A adsorção diminui com a presença de impurezas na composição do adsorvente (PARIA; KHILAR, 2004; ATTWOOD; FLORENCE, 1985).

3.1.7 Espalhamento de Raios-X a baixo ângulo (SAXS)

A técnica de espalhamento de raio X a baixo ângulos (SAXS) é uma ferramenta muito útil no estudo de partículas, já que permite a medida do tamanho, da forma e de possíveis interações entre as partículas espalhadoras. Esta técnica fornece informações estruturais sobre heterogeneidades de densidade eletrônica, ou seja, flutuações na densidade eletrônica da amostra, 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. No caso de partículas em suspensão em um solvente, o espalhamento surge do contraste de densidade eletrônica entre a partícula e o solvente.

A técnica de SAXS trata-se de 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 3.4.

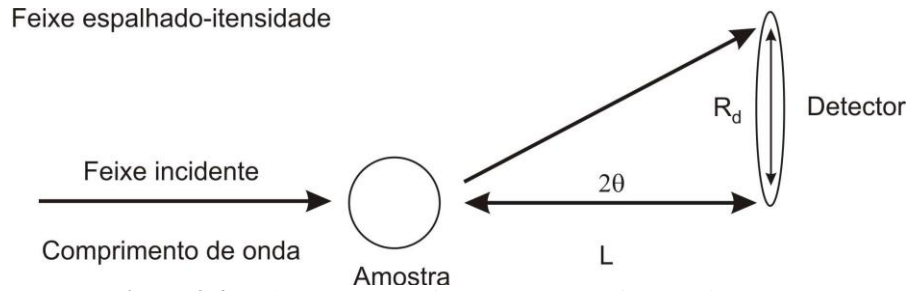


Figura 3.4: Relações geométricas em um experimento de SAXS.

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 3.16.

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta \quad (3.16)$$

Assim, os resultados experimentais podem ser 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.

3.1.7.1 Elementos da Teoria de SAXS

A amplitude $A(q)$ de uma onda espalhada elasticamente na direção do vetor de espalhamento \mathbf{q} por um átomo localizado na posição \mathbf{r} pode ser expressa pela seguinte equação:

$$A(q) = \rho(r)e^{-iqr} \quad (3.17)$$

onde $\rho(r)$ a densidade eletrônica média do sistema.

A amplitude total espalhada $F(q)$ na direção do vetor \mathbf{q} é a integração das ondas espalhadas por todos os átomos da amostra. Então,

$$F(q) = \int \rho(r) e^{-iqr} dr \quad (3.18)$$

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:

$$I(q) = |F(q)|^2 = FF^* \quad (3.19)$$

$$I(q) = \int \rho(r_1) \rho(r_2) e^{-iq(r_1 - r_2)} dr_1 dr_2 \quad (3.20)$$

Introduzindo a integral de convolução $\Delta\rho^2(r) = \int \rho(r_1) \rho(r_1 - r) dr_1$, transforma-se a equação 3.21:

$$I(q) = \int \Delta\rho^2(r) e^{-iqr} dr \quad (3.21)$$

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

$$I(q) = \int 4\pi r^2 \Delta\rho^2(r) \frac{\text{sen}qr}{qr} dr \quad (3.22)$$

Que pode ser escrito como:

$$I(q) = \int 4\pi p(r) \frac{\text{sen}qr}{qr} dr \quad (3.23)$$

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 introduz 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) são normalmente utilizados para este propósito.

3.1.7.2 Determinação da Geometria da Partícula

Uma análise mais completa para determinação da geometria da partícula pode ser feita através do cálculo da função de distribuição de distâncias $p(r)$, onde $p(r) = 4\pi r^2 \gamma_0(r)$. Assim podemos escrever a equação como:

$$I(q) = V(\Delta\rho)^2 \int_0^D p(r) dr \frac{\text{sen}qr}{qr} \quad (3.24)$$

A $p(r)$ pode ser obtida a partir da transformada de Fourier de $I(q)$, a qual possui valor igual a 0 na máxima dimensão da partícula $D_{\text{máx}}$. É importante a consideração de que este material assume condições restritivas de um sistema monodisperso de partículas suficientemente diluídas em solução. Além disso, é também importante ter contraste entre partícula e solvente.

A $p(r)$ contém a mesma informação da intensidade de espalhamento $I(q)$, mas a representação da $p(r)$ no espaço real é mais intuitiva. Além disso, informação sobre a forma da partícula em solução pode ser deduzida visualmente da $p(r)$. A Figura 3.5 apresenta padrões de espalhamento e $p(r)$ característicos de objetos geométricos com mesmo $D_{\text{máx}}$. Partículas globulares possuem uma $p(r)$ na forma de uma função gaussiana centro simétrico com um máximo em $D_{\text{máx}}/2$. Partículas alongadas possuem uma $p(r)$ com máximo em menores distâncias correspondendo ao raio da secção de corte R_c . Partículas achatadas mostram um máximo mais alargado, também deslocado o máximo para distâncias menores que $D_{\text{máx}}/2$, $p(r)$ com um máximo deslocado para distâncias maiores que $D_{\text{máx}}/2$ é indicativa de cascas esféricas.

As diferenças nos padrões de espalhamento permitem determinar objetos esfericamente simétricos, os quais produzem mínimos no padrão de espalhamento. Partículas muito anisotrópicas possuem padrão de espalhamento com um decaimento bem menor comparado com partículas globulares.

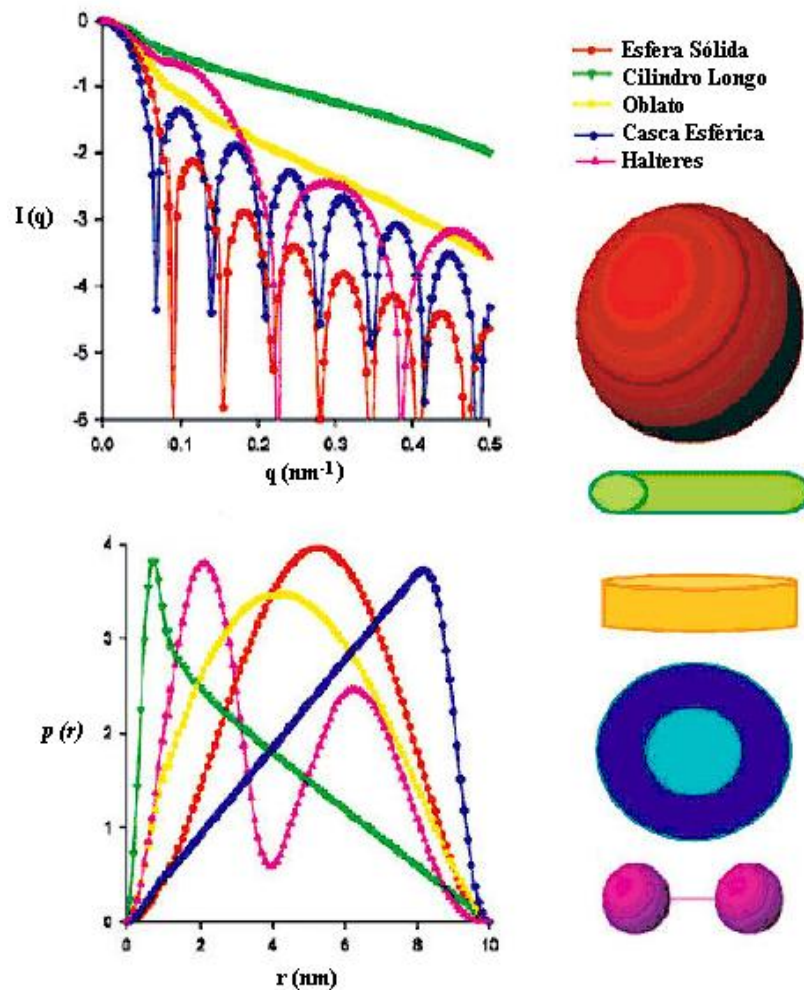


Figura 3.5: Intensidades de espalhamento e função de distribuição de distâncias para diferentes objetos geométricos (SVERGUN; KOCH, 2003).

3.1.7.3 Análises da curvas de SAXS

Para análise de uma curva de SAXS, é conveniente distinguir três regiões na curva de espalhamento. Na região dos ângulos próximos de zero, pode-se determinar o raio de giro, R_g , da macromolécula. Na região central, a razão $I(0)/Q$ pode fornecer informação relativa ao volume e na região de mais alto ângulo obtemos a relação superfície/volume das macromoléculas (FEIGIN; SVERGUN, 1987).

3.1.7.3.1 Região dos menores q , nas curvas de SAXS, determinação do raio de giro

Assumindo o caso ideal, de partículas esféricas não interagentes em solução, Guinier mostrou que para $q \rightarrow 0$, a curva de Intensidade pode ser descrita como sua função exponencial (GUINIER; FOURNET, 1955):

$$I(q) = I(0)e^{-\frac{q^2 R_g^2}{3}} \quad (3.25)$$

onde R_g é o raio de giro correspondente a distância média quadrática dos elétrons da partícula até o seu centro de gravidade, analogamente, o R_g pode ser visto como o raio de inércia na mecânica clássica. Aproximações similares são consideradas para partículas alongadas e achatadas. Para um sistema monodisperso, o gráfico de Guinier $\ln I(q) \cdot q^2$ demonstra uma linha reta a qual intercepta $I(0)$, a inclinação desta é proporcional ao R_g . Contudo devemos ter em mente que a aproximação de Guinier é válida somente para os ângulos próximos de 0, respeitando a equação $q < 1.3/R_g$ (GLATTER; KRATKY, 1982). Também é possível obter o R_g como o segundo momento normalizado da função de distribuição de distâncias $p(r)$ da partícula (SVERGUN; KOCH, 2003).

3.1.7.3.2 Região central das curvas de SAXS, determinação o volume

Ao se dividir a equação 3.24 pela equação 3.25, tem-se um termo relativo a uma intensidade arbitrária presente tanto no numerador como no denominador da equação. As características associadas a estas intensidades serão canceladas, permitindo que o cálculo do volume seja realizado em unidades absolutas (\AA^3):

$$\frac{I(0)}{Q} = \frac{V}{2\pi^2} \quad (3.26)$$

É importante frisar que para o cálculo de V, os dados devem ser corretamente extrapolados a $I(0)$ utilizando a aproximação de Guinier.

3.1.7.3.3 Região de mais alto ângulo da curva de SAXS, determinação da razão superfície/volume

A análise da região de mais alto ângulo de SAXS contém informação acerca dos aspectos finos da partícula, ou seja, expressa o comportamento de $\gamma_0(r)$ a pequeno r^2 , assumi-se que a partícula tenha densidade eletrônica uniforme (corpo homogêneo) com interface bem definida com a densidade eletrônica do solvente. Porod mostrou que neste caso o comportamento assintótico no final da curva é dado pela relação existente entre a parte da curva de intensidade e a quarta potência de q (GLATTER; KRATKY, 1982):

$$I(q) \rightarrow (\Delta\rho)^2 V \frac{8\pi}{q^4} = (\Delta\rho)^2 \frac{2\pi}{q^4} S \quad (3.28)$$

O valor assintótico para $I(q) \times q^4$ é esperado ser proporcional a superfície total da partícula:

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi}{Q} \lim_{q \rightarrow \infty} q^4 I(q) \quad (3.29)$$

Os dados a altos ângulos seguem um comportamento linear em $q^4 I(q)$ contra q^4 . Se houver heterogeneidades na densidade eletrônica da partícula espalhadora, verifica-se uma inclinação na região linear de $q^4 I(q) \approx Bq^4 I(q) + A$. Subtraindo B (constante de Porod) de $I(q)$, o espalhamento correspondente será característico de um corpo homogêneo.

3.2 MICROEMULSÃO

O termo microemulsão foi introduzido na literatura por Hoar e Schulman (1943) para definir um sistema transparente formado espontaneamente quando óleo e água foram misturados com quantidades relativamente grandes de tensoativos iônicos misturados a um álcool de cadeia média. Entretanto, o termo microemulsão só foi utilizado no final da década de 50 (SCHULMAN et al., 1959).

Pode-se definir microemulsão como sendo sistemas dispersos, macroscopicamente homogêneos, termodinamicamente estáveis, transparentes ou translúcidos, monofásicos e opticamente isotrópicos, formados a partir de uma aparente solubilização de dois líquidos imiscíveis (água e óleo) na presença de um tensoativo e se necessário um cotensoativo (ROBB, 1982).

3.2.1 Estrutura das microemulsões

As microemulsões apresentam uma grande diversidade estrutural e são constituídas de microgotículas dispersas e dinâmicas com diâmetro variando de 5 a 100 nm. Podem ser do tipo óleo em água (O/A) ou do tipo água em óleo (A/O), em cada caso as moléculas de tensoativo se orientam de forma que a parte hidrofílica fique voltada para a fase aquosa e parte hidrofóbica para a fase oleosa (OLIVEIRA et al., 2004; CRUZ; UCKUN, 2001; MO et al., 2000; BERTHOD, 1983; DANIELSON; LINDMAN, 1981). Quando o sistema é rico em água, ou seja, do tipo (O/A) as microgotículas são ditas diretas (Figura 3.6a), quando o sistema é rico em óleo (tipo A/O) as microgotículas são ditas inversas (Figura 3.6b). As estruturas formadas em um sistema microemulsionado dependem da natureza dos

componentes (tensoativo, cotensoativo, fase aquosa e fase oleosa) e das condições termodinâmicas. (TEXTER, 2000; MOULIK; PAUL, 1998; SCHELLY, 1997; FELDMAN et al., 1995; JADA et al., 1989).

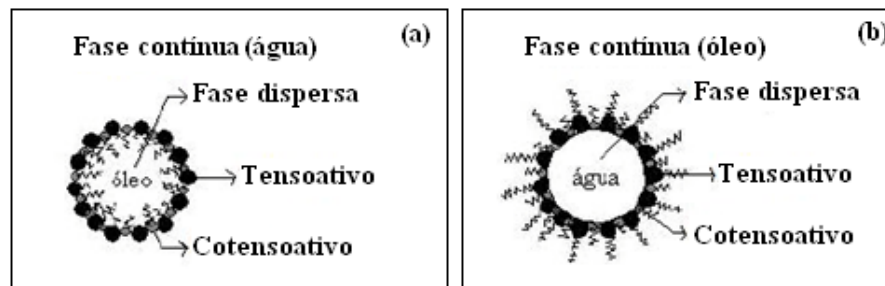


Figura 3.6: Estrutura de uma microgotícula (a) direta e (b) inversa

3.2.2 Propriedades da microemulsões

A partir de estudos de propriedades físicas dos sistemas microemulsionados é possível identificar sua formação e entender que medidas podem ser tomadas para modificar o seu comportamento. Dentre as propriedades utilizadas para identificar e caracterizar as microemulsões destacam-se a difusão da luz, a birrefringência, a viscosidade, a condutividade elétrica e a sedimentação (ROSSI, 2007).

3.2.3 Representação de Diagramas de Fases das microemulsões

O diagrama de fases descreve em que condição experimental é possível obter microemulsões, delimitando as regiões de transição. Classificam-se em ternários, quaternários e pseudoternários.

a) Ternários

Para sistemas de três constituintes (tensoativo, fase aquosa e fase oleosa) a representação é feita em um diagrama ternário, onde cada um dos constituintes ocupa um dos vértices de um triângulo equilátero (Figura 3.7).

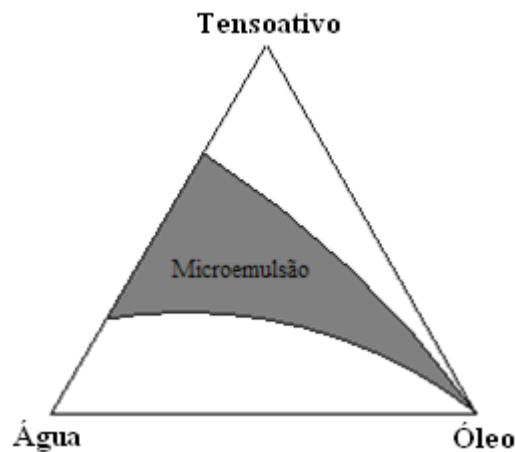


Figura 3.7: Representação de um diagrama ternário.

b) Quaternários

O diagrama quaternário (Figura 3.8) consiste de um sistema de quatro constituintes (tensoativo, cotensoativo, fase aquosa e fase oleosa). Para esse tipo de sistema é necessário uma representação tridimensional, com um tetraedro, onde cada vértice do tetraedro representa um dos componentes puros. A complexidade dos diagramas tridimensionais é de difícil construção, visualização e interpretação, e como alternativa são utilizados os diagramas pseudoternários.

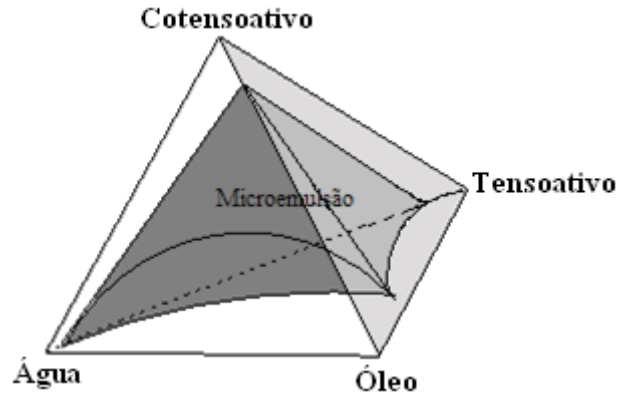


Figura 3.8: Representação de um diagrama quaternário

c) Pseudoternários

O diagrama pseudoternário (Figura 3.9) apesar de ser formado por um sistema de quatro constituintes tem características de um diagrama ternário, pois um dos vértices do triângulo representa uma relação constante de dois constituintes, geralmente uma razão cotensoativo/tensoativo (C/T).

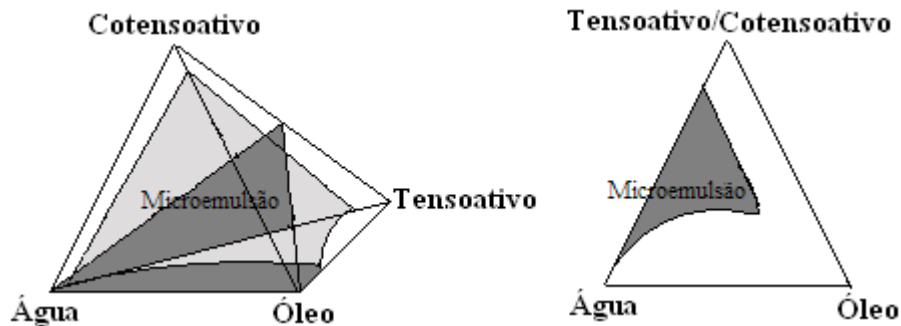


Figura 3.9: Representação de um diagrama pseudoternário.

Os diagramas pseudoternários possuem várias zonas no interior da região de microemulsão. A Figura 3.10 apresenta as diferentes zonas encontradas num sistema microemulsionado monofásico.

A região “A” representa microemulsão do tipo óleo em água, pois há predominância da fase aquosa, na região “B” ocorre o inverso, há predominância da fase oleosa representando microemulsão do tipo água em óleo, a região “C” indica quantidades iguais de óleo e água

formando um modelo estrutural de camadas bicontínuas, e finalmente a região “D” que é rica em tensoativo indica estrutura lamelar.

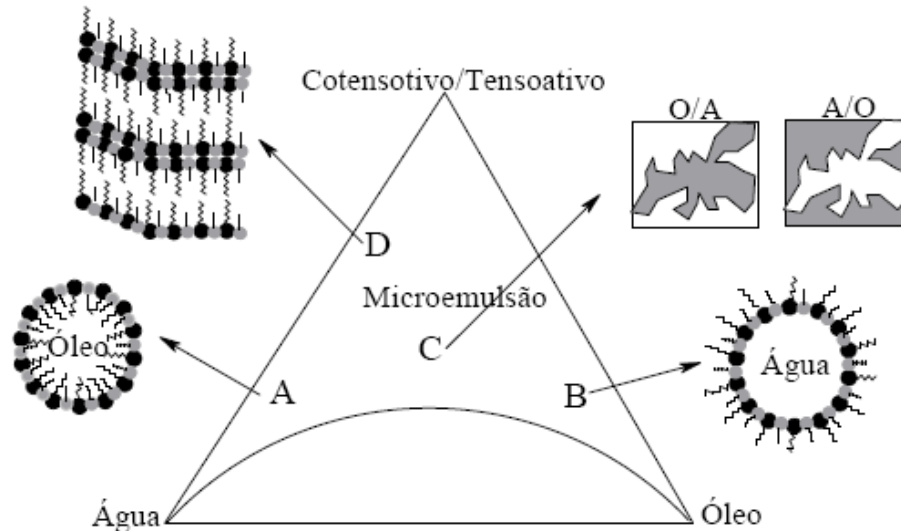


Figura 3.10: Representação das estruturas de microemulsão num diagrama pseudoternário

3.2.4 Classificação de Winsor

As microemulsões podem existir em equilíbrio com outras fases aquosas ou orgânicas, formando sistemas multifásicos. Esta característica foi primeiramente observada por Winsor (1948), que propôs quatro classificações para esses sistemas.

- Winsor I: quando uma microemulsão do tipo A/O encontra-se em equilíbrio com a fase orgânica em excesso;
- Winsor II: quando uma microemulsão do tipo O/A encontra-se em equilíbrio com a fase aquosa em excesso;
- Winsor III: caracterizado por um sistema trifásico em que a microemulsão encontra-se em equilíbrio com a fase aquosa e a fase oleosa simultaneamente;
- Winsor VI: corresponde a um sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído apenas por microemulsão.

A Figura 3.11 ilustra os quatros tipos de sistemas, segundo a classificação de Winsor.

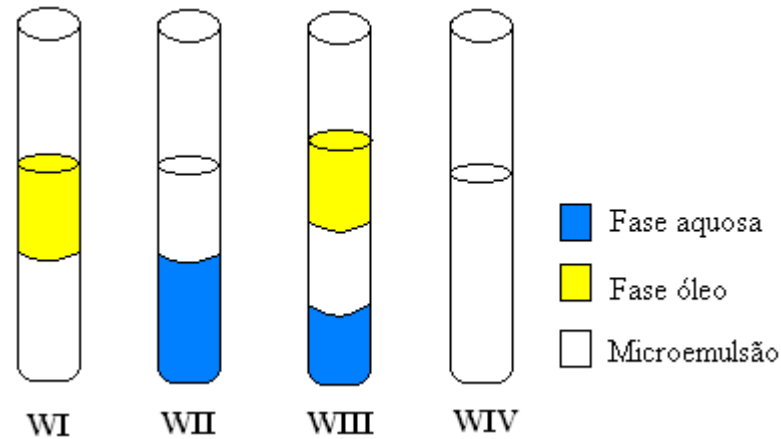


Figura 3.11: Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados

3.2.5 Fatores que influenciam nas regiões de microemulsão

Há vários fatores que influenciam nas regiões de microemulsão, tais como: natureza do tensoativo, natureza do cotensoativo, natureza do óleo, salinidade, temperatura e a razão C/T.

a) Natureza do tensoativo

A escolha do tensoativo adequado a um sistema microemulsionado pode ser feita através das características de hidrofiliicidade do tensoativo. Para obtenção de sistemas microemulsionados do tipo água em óleo (A/O) deve-se utilizar um tensoativo com caráter mais hidrofóbico, e um mais hidrofílico para microemulsão do tipo óleo em água (O/A) (CAPEK, 2004).

b) Natureza do cotensoativo

O cotensoativo é utilizado para reduzir as tensões coulombianas existentes entre as cabeças polares dos tensoativos, ajudando a estabilizar o sistema. Geralmente é um álcool e deve ser parcialmente solúvel em água e em óleo. O efeito do comprimento da cadeia

carbônica de alcoóis alifáticos nas regiões de microemulsão é bastante significativo. Quanto maior a cadeia do álcool, menor a região de microemulsão, como mostrado na Figura 3.12 (BARROS NETO, 1996; LEITE, 1995).

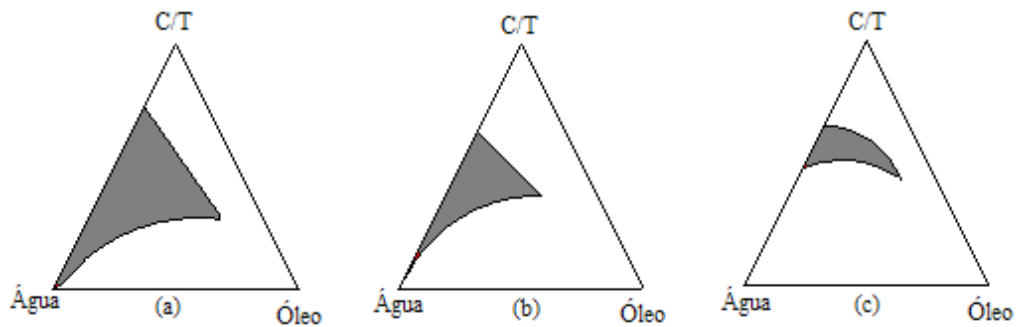


Figura 3.12: Influência do cotensoativo na formação de microemulsões (a) n-butanol, (b) n-hexanol e (c) n-octanol

c) Salinidade

A influência da salinidade é mais evidenciada para sistemas microemulsionados contendo tensoativos iônicos. O aumento da salinidade reduz as interações eletrostáticas entre as cabeças polares dos tensoativos, provocando uma redução da afinidade dessas cabeças polares pela fase aquosa e aumentando a solubilização da fase orgânica, ou seja, aumentam a região de microemulsão. Tensoativos não-iônicos são poucos sensíveis a variação da salinidade.

d) Temperatura

O aumento da temperatura modifica as propriedades do filme de tensoativo, resultando em mudanças estruturais. Para tensoativos iônicos o aumento da temperatura ocasiona uma maior solubilidade do tensoativo, elevando a solubilidade da água na microemulsão, conduzindo a uma transição $WII \rightarrow WIII \rightarrow WI$. Para tensoativos não-iônicos, a baixas temperaturas, gotículas de óleo na microemulsão são formadas (Winsor I), enquanto que um aumento na temperatura conduz a uma gradual formação de uma fase bicontínua (Winsor III)

que, a temperatura mais elevadas, transforma-se em uma microemulsão com gotículas de água (Winsor II) (WENNERSTRÖM et al., 1997; BARROS NETO, 1996).

e) Natureza do óleo

Alcanos de cadeia curta associam-se mais fortemente aos tensoativos do que os alcanos de cadeia longa. Portanto, o aumento da cadeia do hidrocarboneto provoca uma diminuição da região de microemulsão.

f) Razão C/T

O aumento da razão C/T é um fator fundamental para o aumento da solubilização do sistema. Quando se aumenta a razão C/T há uma diminuição na região de WIV, enquanto que a diminuição da razão C/T aumenta região de WIV (em alguns casos com precipitação do tensoativo - WIV+S) e a viscosidade do sistema (RAMOS, 1996).

3.3 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 (GENTIL, 2007). Uma representação genérica do processo de corrosão, baseada em considerações energéticas, pode ser apresentada pela equação (3.30).



Admite-se que a corrosão seja o inverso do processo metalúrgico, cujo objetivo é a extração do metal a partir de seus minérios. No entanto, a reação inversa corresponde a oxidação do metal, ou seja, a corrosão. Dessa forma, o metal refinado encontra-se em nível energético superior ao do composto que lhe deu origem. Sendo esta uma justificativa da espontaneidade dos processos de corrosão (processos termodinâmicos que cedem energia ao meio ambiente) que transformam os metais novamente em seus compostos de partida.

Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos, que podem ser reunidos em quatro grupos (WOLYNEC, 2003).

- a) Corrosão em meios aquosos (90%);
- b) Oxidação e corrosão quente (8%);
- c) Corrosão em meios orgânicos (1,8%);
- d) Corrosão por metais líquidos (0,2%);

Dos diferentes meios em que ocorre a corrosão, o meio em que ela ocorre com maior frequência é o aquoso. Sendo a maioria dos processos de corrosão de natureza eletroquímica. Assim, técnicas eletroquímicas podem ser utilizadas na avaliação, no controle e na investigação da corrosão de metais sofrendo diferentes tipos de ataque corrosivo. Como exemplo, pode ser citado, a medida da taxa de corrosão por meio da técnica de polarização linear de um metal que sofre corrosão generalizada (WOLYNEC, 2003).

Sendo a corrosão um processo espontâneo indesejável, o estudo e controle da corrosão dos materiais são fundamentais para minimizar efeitos prejudiciais tais como, desgaste ou falha do material metálico, os quais podem ocasionar uma deterioração no funcionamento do componente afetado ou no sistema total (SASTRI, 1998; GUEDES, 1996).

3.3.1 Corrosão no aço Carbono

Como o ferro é o principal componente do aço carbono, as alterações que acontecem na superfície devido à corrosão podem ser mostradas por meio das seguintes reações químicas:



Na reação (3.31), o ferro perde elétrons para passar a ser um íon carregado positivamente, e assim ter condições de fazer ligações com outro grupo de átomos carregados negativamente, o qual é conhecido como reação anódica.

Em meio aquoso e neutro, a reação (3.32) é a reação catódica.



O processo corrosivo pode ser descrito pela combinação das reações (3.31) (3.32):



Ou seja, o ferro em presença de água com oxigênio dissolvido forma hidróxido de ferro. Na etapa seguinte, o oxigênio dissolvido em excesso reage rapidamente com o hidróxido de ferro para reduzir óxidos hidratados de ferro (ferrugem), de acordo com a seguinte reação:



Portanto, para que aconteça o processo corrosivo os íons metálicos necessitam da presença de um meio oxidante, usualmente a água, além da presença de oxigênio. Logo, o metal tem que estar pronto para liberar os elétrons e começar o processo corrosivo e o produto de corrosão formado pode novamente reagir ou formar uma camada protetora na superfície do metal original, que é conhecida como camada de passivação (GENTIL, 2007).

3.3.2 Processos de corrosão

Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo (GENTIL, 2007).

A partir da aparência da superfície ou da forma de ataque dos oxidantes em geral, e seus mecanismos de ação, classificou-se diferentes tipos (ou formas) de corrosão, como mostrado a seguir (PANONI, 2004; GENTIL, 2007):

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

3.3.3 Meios Corrosivos

Diversos fatores contribuem para o desenvolvimento da corrosão, onde os meios que mais se destacam são a atmosfera, águas naturais, solo e natureza do material utilizado (GENTIL, 2007).

a) Atmosfera

É o meio mais comum de corrosão que ocorre à temperatura ambiente, causada pela umidade da atmosfera. No caso do material metálico, esta umidade se condensa em forma de película líquida, ou seja, o filme d'água condensado sobre a superfície metálica pode conter substâncias que afetam a corrosão, tais como; oxigênio, óxidos, cloretos e íons metálicos (alguns oriundos da atmosfera, outros do próprio metal). Não se observa corrosão atmosférica em ambientes secos, ou de umidade relativamente baixa.

b) Águas naturais

Os materiais metálicos em contato com a água tendem a sofrer corrosão em decorrência de agregados metálicos, que se formam pela ação de íons metálicos sob influência de moléculas de água (WOLYNEC, 2003), bem como pela presença de contaminantes, tais como: gases dissolvidos (oxigênio, nitrogênio, dióxido de carbono, dióxido de enxofre e gás sulfídrico), sais dissolvidos (cloreto de sódio, de ferro e de magnésio, carbonato de sódio, bicarbonato de cálcio, de magnésio e de ferro), matéria orgânica de origem animal ou vegetal, bactérias, limos, algas e sólidos suspensos (GENTIL, 2007). Em virtude do caráter corrosivo da água, também devem ser considerados o pH, a temperatura, velocidade e ação mecânica.

c) Solo

O comportamento do solo como meio corrosivo deve ser considerado de grande importância, já que existe uma grande extensão de tubulações enterradas, como oleodutos, gasodutos, adutoras e outros. Os fatores que mais influenciam na velocidade de corrosão no solo estão diretamente ligados à natureza do solo, onde destacam-se alguns fatores, tais como: porosidade, condutividade elétrica, corrente elétricas de fuga, sais dissolvidos, umidade, pH, bactérias, sendo a corrente de fuga o fator mais importante pois promove corrosão eletrolítica, frequentemente em tubulações enterradas nas proximidades de instalações de correntes contínuas (LI et al., 2004, OGUZIE et al., 2004).

3.3.4 Mecanismos de Corrosão

De acordo com o meio corrosivo e o material, pode-se considerar dois mecanismos básicos para os processos corrosivos: mecanismo químico e o mecanismo eletroquímico.

No mecanismo químico, as reações de corrosão que ocorrem não necessitam de água para acontecer, sendo também conhecidas como corrosão em meio não-aquoso ou corrosão seca (RAMANATHAN, 1986). Este mecanismo é diretamente desencadeado entre o material

metálico (ou não-metálico) com o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica. Os meios envolvidos são solventes orgânicos isentos de água, gases ou vapores em temperaturas elevadas, na ausência de umidade (GENTIL, 2007).

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).

3.3.5 Energia livre eletroquímica

Sabe-se que, do ponto de vista termodinâmico, a ocorrência de uma reação química está associada à variação da energia livre química, ΔG (WOLYNEC, 2003). Mas se uma dada entidade química, possuindo uma energia livre química G , é carregada eletricamente, a sua espontaneidade ou equilíbrio não são determinados simplesmente pelo ΔG , 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 é dada por:

$$\Delta G_{el} = \Delta G + q\Phi \quad (3.35)$$

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.

Uma reação eletroquímica, na qual ocorre uma separação de cargas através da produção ou eliminação de íons ou elétrons, será dependente da variação de energia livre eletroquímica (WOLYNEC, 2003), de modo que:

- $\Delta G_{el} < 0$, a reação será espontânea;
- $\Delta G_{el} = 0$, a reação estará em equilíbrio;
- $\Delta G_{el} > 0$, a reação ocorrerá espontaneamente no sentido oposto ao indicado.

3.3.6 Energia de ativação

A energia de ativação (ΔG^*) é a energia em que as espécies reagentes necessitam para que a reação se processe. Do ponto de vista termodinâmico, para a ocorrência espontânea de uma reação química é suficiente que a variação de energia livre seja negativa, do ponto de vista cinético para que uma reação ocorra, é necessário que as espécies reagentes tenham suficiente energia para superar uma ou mais barreiras energéticas, conforme a Figura 3.13.

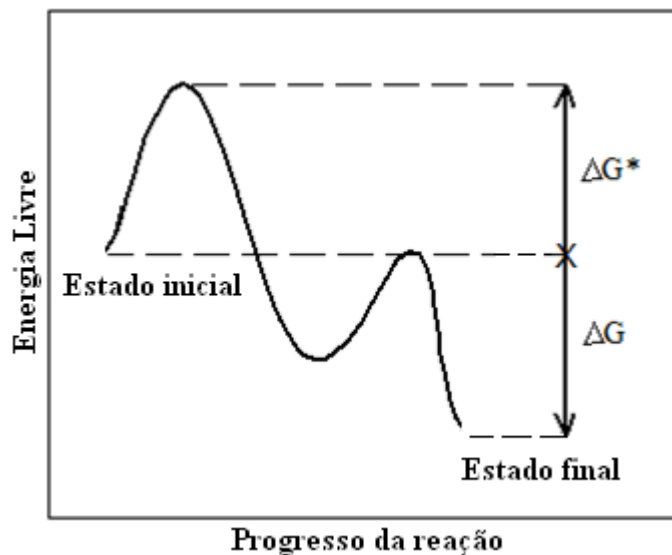


Figura 3.13: Variação da energia livre de um sistema isolado durante o progresso de uma reação química (WOLYNEC, 2003).

3.3.7 Dupla Camada Elétrica

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 mostrada 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 micron ($1 \mu\text{m}$). 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 chamado de eletrodo.

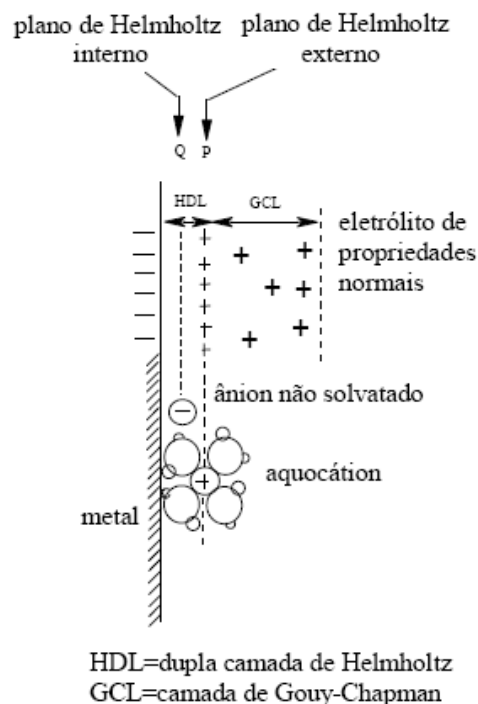


Figura 3.14: Estrutura da dupla camada elétrica (WEST, 1970).

3.3.8 Potencial do 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 Φ_M^o o potencial do metal e Φ_{M^+} o potencial num ponto remoto dentro da solução. Essa diferença de potencial através da dupla camada elétrica será:

$${}^o\Delta^+\Phi_M = \Phi_{M^o} - \Phi_{M^+} \quad (3.36)$$

Ou

$${}^+\Delta^o\Phi_M = \Phi_{M^o} - \Phi_{M^+} \quad (3.37)$$

donde

$${}^o\Delta^+\Phi_M = -{}^+\Delta^o\Phi_M \quad (3.38)$$

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 outro eletrodo. Assim, o que se faz é medir uma diferença de potencial relativa com relação a um eletrodo de referência.

3.3.9 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:

$$\eta = E - E_e \quad (3.39)$$

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.

3.3.10 Curvas de polarização potenciodinâmicas

Nos estudos teóricos, mas principalmente na prática, é importante conhecer o comportamento eletroquímico de um metal num potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio).

Um controle adequado do potencial de eletrodo é conseguido com um potenciostato, através do qual é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também se pode medir a corrente de polarização e registrá-la em função do potencial.

Lembrando que a equação de Tafel é de natureza logarítmica, uma das maneiras mais convenientes de apresentar as curvas de polarização é num gráfico E versus $\log |i|$ (WOLYNEC, 2003). Os valores de corrente de corrosão (i_{corr}) são determinados a partir da extrapolação da reta catódica de Tafel até o potencial de corrosão (E_{corr}). A extrapolação da reta de Tafel é obtida considerando-se o trecho linear em torno de 50 a 80 mV abaixo do potencial de corrosão.

Matematicamente as equações de Tafel podem ser expressas como:

$$\eta_a = b_a \log \frac{i_{\text{corr}}}{i_o} \quad (3.40)$$

onde η_a é a sobretensão anódica, b_a é a inclinação anódica de Tafel, i_{corr} é a corrente de corrosão e i_o é a corrente de troca.

Similarmente e de forma análoga na região catódica, a equação de Tafel é dada por:

$$\eta_c = b_c \log \frac{i_{\text{corr}}}{i_o} \quad (3.41)$$

onde η_c é a sobretensão catódica aplicada e b_c é a inclinação da reta catódica de Tafel.

Uma das vantagens do método da extrapolação da reta de Tafel (Figura 3.15) é que, além da corrente de corrosão (i_{corr}) também é possível obter informações importantes do

mecanismo do eletrodo, tais como os parâmetros de inclinações anódicas (b_a) e catódicas (b_c) além de possíveis alterações no mecanismo de dissolução do metal e do mecanismo de redução da espécie oxidante (WOLYNEC, 2003).

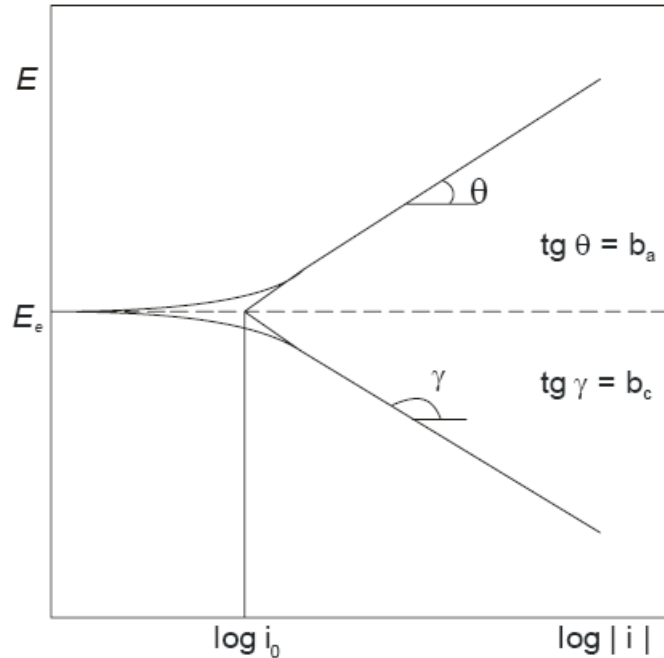


Figura 3.15: Curva de Tafel com extrapolações (WOLYNEC, 2003).

A sobreposição de várias curvas de polarização permite fazer uma avaliação qualitativa do processo, principalmente, conhecer o mecanismo de inibição e o tipo de inibidor, ou seja, se é anódico, catódico ou misto. Assim, tendo uma curva de polarização sem inibidor e outras curvas com inibidor em diferentes concentrações, é possível tirar importantes informações tais como: eficiência do inibidor, mecanismo de ação dos inibidores, tipo de inibidor, etc.

3.3.11 Inibidores de Corrosão

Inibidores de corrosão são geralmente, substâncias químicas ou misturas de substâncias químicas que quando adicionadas ao meio corrosivo, onde o metal se encontra, em quantidades adequadas são capazes de reduzir ou até mesmo inibir o processo corrosivo (ALEJENTANO, 2003; SOUZA, 2005).

Os Inibidores de corrosão podem ser classificados quanto a sua composição em orgânicos e inorgânicos e quanto ao seu comportamento químico em anódico, catódico e de adsorção (GENTIL, 2007, SASTRI, 1998).

a) Inibidores Anódicos

Os inibidores anódicos atuam diminuindo a intensidade das reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação do anodo por meio de formação de um filme adsorvido nas áreas anódicas. Este tipo de inibidor é caracterizado por ter a propriedade de deslocar a curva de polarização anódica para valores menores de densidade de corrente de corrosão em relação ao eletrodo polarizado na ausência do inibidor.

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

b) Inibidores Catódicos

Os inibidores catódicos atuam reduzindo a velocidade das reações catódicas, sendo as mais típicas a redução de oxigênio em pH básico e perto da neutralidade e a reação de redução de hidrogênio em meio ácido. Esses tipos de inibidores precipitam nas regiões catódicas da superfície do metal, ou seja, deixam a superfície mais negativa aumentando a resistência à corrosão e diminuindo a velocidade de difusão de oxigênio, portanto, como o teor de oxigênio disponível no meio é menor a velocidade das reações de redução é diminuída (GUEDES, 1996).

A ação dos inibidores catódicos pode ser explicada por dois mecanismos, um deles é a formação de precipitados nas áreas catódicas, como no caso dos inibidores que formam compostos com cálcio ou magnésio que permitem a formação de óxidos na superfície do metal, que agem como uma barreira. O outro mecanismo é o emprego pelas substâncias que agem com sequestrantes de oxigênio. Estes compostos têm a capacidade de reagir com o oxigênio presente no meio. Este mecanismo funciona através da remoção do oxigênio do sistema para minimizar a corrosão (SASTRI, 1998).

Os inibidores catódicos em qualquer que seja sua concentração são considerados mais seguros, o que não ocorre com os inibidores anódicos (GENTIL, 2007).

c) Inibidores de Adsorção

Os inibidores de adsorção têm como função minimizar e até impedir as reações de dissolução do metal ou reações anódicas bem como as reações catódicas.

Estes inibidores atuam como películas protetoras tanto nas regiões catódicas como nas regiões anódicas e, portanto capaz de revestir toda a superfície do metal. Este comportamento pode ser identificado nas curvas de polarização, pois tanto nas curvas anódicas quanto nas catódicas são polarizadas quando comparadas à curva de polarização obtida na ausência do inibidor (GUEDES, 1996).

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

3.3.12 Eficiência do Inibidor

Utilizando-se um potenciostato e uma cela eletroquímica, onde o meio corrosivo atua sobre os eletrodos metálicos, obtém-se o registro da corrente elétrica de corrosão que percorre o meio pela ação de uma diferença de potencial. Então, para que um inibidor seja classificado como eficiente, a corrente de corrosão que percorre um determinado sistema deve ser

reduzida. Portanto a eficiência do inibidor pode ser definida matematicamente pela seguinte equação:

$$EI\% = \left(\frac{I_{corr,0} - I_{corr,I}}{I_{corr,0}} \right) \cdot 100\% \quad (3.42)$$

onde $i_{corr,0}$ e $i_{corr,I}$ representam as correntes de corrosão na ausência e na presença do inibidor, respectivamente (MIGAHED et al., 2005).

3.3.13 Processos de Adsorção

Adsorção consiste no acúmulo de partículas (adsorvato) sobre uma superfície (adsorvente) e pode ser definida como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial. O processo de adsorção pode ser classificado como fisissorção (adsorção física) ou quimissorção (adsorção química) (COULSON; RICHARDSON, 1982). Se entre o adsorvato e a superfície do adsorvente agem apenas forças de van der Waals, a adsorção é denominada de fisissorção. Neste tipo de adsorção as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e a energia de interação apresenta o valor entálpico médio de 20 kJ.mol^{-1} (KANDEMIRLI; SAGDINC, 2007; EBENSO et al., 1999; SCHWEINSBERG et al., 1988). Quando as moléculas adsorvidas reagem quimicamente com a superfície, a adsorção é denominada de quimissorção. Na quimissorção as interações entre o adsorvato e o adsorvente são mais fortes e o valor entálpico médio varia de 250 a 500 kJ.mol^{-1} , que podem ser justificados pelas interações iônicas ou covalentes (COULSON; RICHARDSON, 1982).

Uma vez que todos os processos de adsorção são exotérmicos, a quantidade de substância adsorvida na superfície decresce com o aumento da temperatura. Por outro lado, quando se mantém a temperatura constante o poder de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorvato. A relação entre a quantidade adsorvida e a concentração é conhecida como isoterma de adsorção e será detalhada a seguir.

3.3.14 Isotermas de Adsorção

3.3.14.1 Isoterma de adsorção de Langmuir

Uma das facilidades de se usar a isoterma de adsorção de Langmuir está na utilização de apenas dois parâmetros, que relacionam a densidade superficial adsorvida à concentração total do soluto (tensoativo). A monocamada de tensoativo adsorvido pode ser considerada como uma simples malha bidimensional, na qual o número total de sítios representa o máximo de moléculas que podem ocupar a superfície. Todos os sítios possuem áreas iguais, as quais fornecem informações diretas sobre o formato do arranjo, sob o qual as moléculas foram empacotadas e adsorvidas sobre a superfície (ROSEN, 1989). Assim, pode-se obter a área mínima superficial por molécula adsorvida, A_{\min} (Å^2), como mostrado na equação 3.14.

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

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k_{des}}{k_{ads}} C \quad (3.43)$$

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

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max,L}} = \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (3.44)$$

Quando $K_L C \ll 1$ a fração superficial recoberta (θ) é proporcional à concentração da solução e quando $K_L C \gg 1$, o θ aproxima-se de 1, o que implica completa cobertura superficial.

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

$$\Delta G_{ads} = -\mathcal{R}T \ln K_L \quad (3.45)$$

3.3.14.2 Isoterma de adsorção 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 3.46

$$\Gamma = kc^{\frac{1}{n}} \quad (3.46)$$

onde k e n são constantes. O expoente $1/n$ é adimensional, tem valor menor do que um, e está relacionado com a intensidade da adsorção. Em geral, os sistemas que seguem a isoterma de Freundlich a adsorção ocorre com a formação de multicamadas.

3.3.14.3 Isoterma de adsorção de Langmuir - Freundlich

A isoterma de Langmuir–Freundlich é uma equação empírica modificada, no qual está apresentada na equação 3.47.

$$qe = \frac{K_{LF} a_{LF} C_{LF}^{\frac{1}{n_{LF}}}}{1 + a_{LF} C_{LF}^{\frac{1}{n_{LF}}}} \quad (3.47)$$

Em baixas concentrações ele seguirá a isoterma de Freundlich, onde o parâmetro n_{LF} é análogo ao fator n_F da isoterma Freundlich, e o parâmetro K_F sendo $K_{LF} a_{LF}$. Em concentrações mais elevadas, o comportamento seria o mesmo que o observado para a isoterma de Langmuir, então K_{LF} seria equivalente a K_L .

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste Capítulo são apresentados os materiais utilizados, as técnicas e os procedimentos experimentais adotados neste trabalho.

4.1 REAGENTES, SOLVENTES E EQUIPAMENTOS

Os reagentes, equipamentos e materiais utilizados para realização deste trabalho estão listados a seguir.

a) Equipamentos

Agitador magnético (modelo TE-085-Tecnal); Balança analítica digital (modelo 240A-Precisa); Centrífuga (modelo T32c da Janetzki); pHmetro; Destilador (modelo TE-078 - Tecnal); Potenciostato-Galvanostato (modelo 302N da Autolab); Tensiômetro (modelo QC6000 da SensaDyne) e Espalhamento de raios X a baixo e elevado ângulo – SAXsses (Anton Paar GmbH, Áustria).

b) Reagentes

Água destilada; Cloreto de sódio, 99% (Vetec); Ácido clorídrico, P.A. 37% (Vetec); Dodecilsulfato de sódio (SDS), Flucka 99%; Brometo de hexacetiltrimetil amônio (CTAB), Sigma 99%; Álcool Láurico com 9 grupos etoxilados (UNITOL L90), Oxitenó.

c) Materiais

Bureta de 25mL; Bécker: 50, 100 mL; Tubo de ensaio; Micropipeta; Barra magnética; Bastão de vidro; Pipeta volumétrica: 5, 10, 20, 25 mL; Balão volumétrico: 50, 100, 1000 mL.

4.2 PREPARO DAS SOLUÇÕES

O preparo das soluções salinas-ácidas foi feito misturando quantidades pré calculadas de solução de NaCl e solução de HCl, com o objetivo de obter uma solução de concentração e pH desejados. Para a solução de NaCl 0,5 M em pH 2, preparou-se uma solução de cloreto de sódio de concentração 1,0 M e uma solução de HCl 0,02 M e fez-se uma mistura na proporção 1:1. O preparo da solução de NaCl 0,5 M em pH 4, foi feita misturando-se solução de cloreto de sódio de concentração 1,0 M com solução de HCl 0,0002 M numa proporção de 1:1. Para a solução de pH 7 preparou-se uma solução de NaCl 0,5 M. Após o preparo das soluções mediu-se o pH, os quais foram controlados usando soluções de hidróxido de sódio e de ácido clorídrico, quando necessário.

4.3 DETERMINAÇÃO DOS SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

Os tensoativos SDS, CTAB e UNITOL L90 foram estudados quanto à formação de regiões de microemulsão em diagramas pseudoternários, na razão C/T=2, utilizando querosene como fase óleo, soluções salina-ácidas como fase aquosa e butanol como cotensoativo. A fase aquosa é composta de soluções de NaCl 0,5 M em pH's 2, 4 e 7.

O procedimento para obtenção da microemulsão e de todas as regiões de Winsor no diagrama pseudoternário, baseia-se no método de determinação dos pontos de solubilidade máxima da matéria ativa (tensoativo + cotensoativo) nas fases aquosa (FA) e oleosa (FO), por meio de titulações mássicas (DANTAS et al., 2002).

Inicialmente, titulou-se a matéria ativa (também conhecida por fase C/T ou a razão entre cotensoativo/tensoativo em que é fixada a matéria ativa) com a solução de fase aquosa, até atingir o ponto de viragem, caracterizado por uma mudança no aspecto físico do sistema,

passando de turvo para límpido, ou vice-versa. Em seguida, preparou-se um ponto (mistura dos componentes) de composição conhecida dos constituintes dentro da região monofásica do sistema pseudoternário, ponto T, o qual foi considerado o titular de todos os outros “pontos” dos binários FA + FO e C/T + FO. A partir de um balanço de massas foram determinados os pontos limites das curvas de solubilidades das regiões de Winsor, nos sistemas microemulsionados (ROSSI, 2007).

4.4 MEDIDAS DE TENSÃO SUPERFICIAL

As medidas de tensão superficial foram realizadas utilizando um tensiômetro cujo método usado é o da pressão máxima da bolha, na qual utilizam-se dois capilares com orifícios e diâmetros diferentes eliminando-se a interferência de componentes hidrostáticos, onde o capilar maior mede o efeito da profundidade de imersão e o capilar menor mede o valor de pressão máxima da bolha, o qual é convertido em tensão superficial (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 fornece a máxima pressão da bolha relacionada à tensão superficial pela expressão:

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \left(\rho gh + \frac{2\gamma}{r_1} \right) - \left(\rho gh + \frac{2\gamma}{r_2} \right) = \frac{2\gamma}{r_1} - \frac{2\gamma}{r_2} \quad (4.1)$$

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.

Neste trabalho, avaliou-se o comportamento dos tensoativos quanto ao seu poder de redução da tensão superficial do meio em função da concentração. Para isso, preparou-se soluções dos sistemas com concentração de 1% dos tensoativos em soluções de NaCl 0,5 M, em pH's 2, 4 e 7. A concentração inicial dos tensoativos é de $2,744 \times 10^{-2}$ M para o CTAB, $3,468 \times 10^{-2}$ M para o SDS e $1,859 \times 10^{-2}$ M para o UNITOL L90. Dessas soluções, foram retiradas alíquotas com o objetivo de proceder as diluições.

As medidas de tensões superficiais foram realizadas 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 representação esquemática do tensiômetro é mostrada na Figura 4.1.

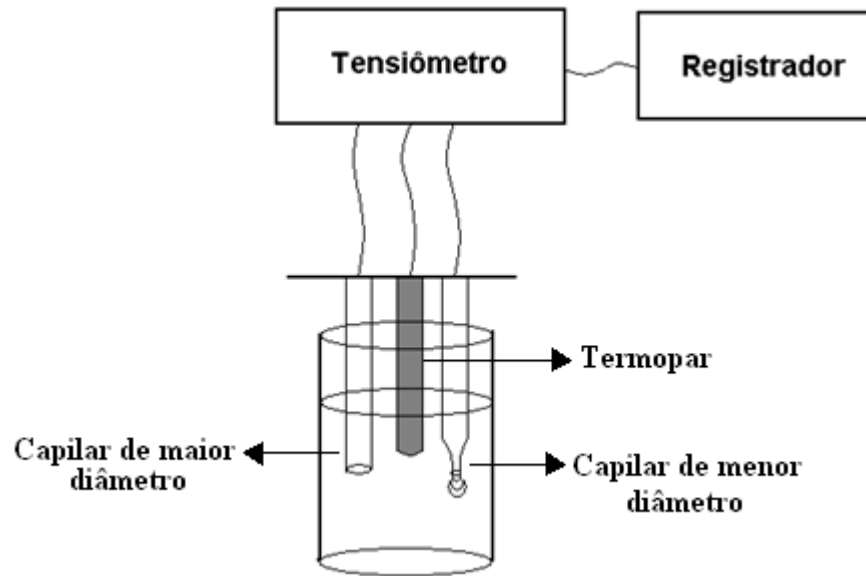


Figura 4.1: Representação esquemática do tensiômetro utilizado

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.

4.5 DESCRIÇÃO DA LINHA DE SAXS

As medidas de SAXS foram realizadas em um sistema de espalhamento de raios X a baixo e elevado ângulos SAXSess (Anton Paar GmbH, Áustria). Este sistema é equipado com um gerador de raios X laboratorial ISO-DEBYEFLEX 3003 (GE Inspection Technologies GmbH, Alemanha), o qual opera a uma voltagem de 40 kV e uma corrente de 50 mA. O comprimento de onda do feixe de raios X utilizado foi de 0,1542 nm. As amostras foram analisadas, sob pressão reduzida (< 1 mbar), em um capilar de quartzo com um diâmetro externo de 1 mm e espessura da parede igual a 10 μ m. O tempo de exposição da amostra aos raios X foi 10 minutos e a temperatura utilizada foi 25° C, controlada através de um porta-

amostra termostaticado TCS 120 (Anton Paar GmbH, Áustria). As intensidades de espalhamentos foram gravadas em uma placa de imagem e reveladas por meio de um sistema de detecção Cyclone Plus (Perkin Elmer, EUA). Os dados obtidos foram analisados através dos programas SAXSquant 3.50 (Anton Paar GmbH, Áustria) e PCG (University of Graz, Institute of Chemistry, Áustria).

4.6 CURVAS EXPERIMENTAIS DE POLARIZAÇÃO

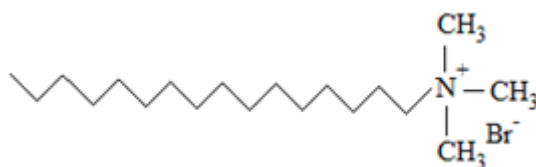
As análises de eficiência de inibição à corrosão foram realizadas em um potenciostato/galvonostato da Autolab modelo 302N. O potenciostato é um equipamento eletrônico que controla a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência presentes em uma célula eletroquímica. Assim, pode-se obter as curvas de polarização, que representam o potencial de eletrodo aplicado e a correspondente corrente de corrosão medida no potenciostato.

Os ensaios foram realizados em célula clássica de três eletrodos, onde se utilizou o eletrodo de referência de Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o contraeletrodo de grafite e o eletrodo de trabalho utilizado foi um eletrodo constituído do aço API5LX Gr X42 que é o metal empregado pelas indústrias petrolíferas em linhas de oleodutos. O intervalo de varredura do potencial aplicado foi de -0,9 a 0,3 V. A velocidade de varredura foi de 0,05 V/s, onde foram realizadas três varreduras para cada concentração de tensoativo estudada. Os dados obtidos foram analisados através do Autolab Software.

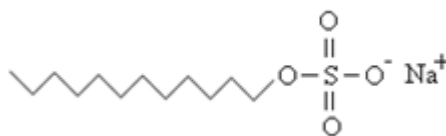
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TENSOATIVOS ESTUDADOS

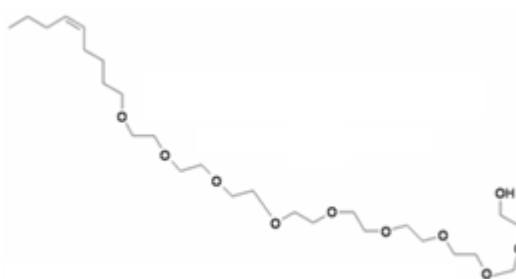
Os tensoativos estudados para realização deste trabalho foram: o Brometo de hexadeciltrimetilamônio, também conhecido como Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB), o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) e o Álcool Láurico com 9 EO (UNITOL L90), que tem suas estruturas moleculares apresentadas na Figura 5.1.



CTAB – Brometo de Cetiltrimetilamônio
(a)



SDS – Dodecil Sulfato de Sódio
(b)



UNITOL L90 - Álcool Láurico com 9 EO
(c)

Figura 5.1: Estruturas dos tensoativos (a) Brometo de Hexadeciltrimetiamônio - CTAB; (b) Dodecil Sulfato de Sódio – SDS e (c) Álcool Láurico com 9 EO – UNITOL L90

5.2 DETERMINAÇÃO DOS DIAGRAMAS DE FASES PSEUDOTERNÁRIOS

As Figuras 5.2, 5.3 e 5.4 apresentam os diagramas pseudoternários com a representação das fases de Winsor, para o CTAB, SDS e o UNITOL L90, respectivamente. Esses diagramas foram determinados utilizando butanol como cotensoativo, querosene como fase óleo e como fase aquosa soluções salinas de NaCl a 0,5 M em pH's 2, 4 e 7. A razão entre o tensoativo e o cotensoativo (C/T) foi fixada em dois, sendo esse valor escolhido por apresentar áreas de regiões de Winsor IV satisfatórias e por questões econômicas. Os sistemas microemulsionados com UNITOL L90 (tensoativo não-iônico) também tiveram em sua constituição o cotensoativo, para efeito de comparação com os outros dois tensoativos estudados.

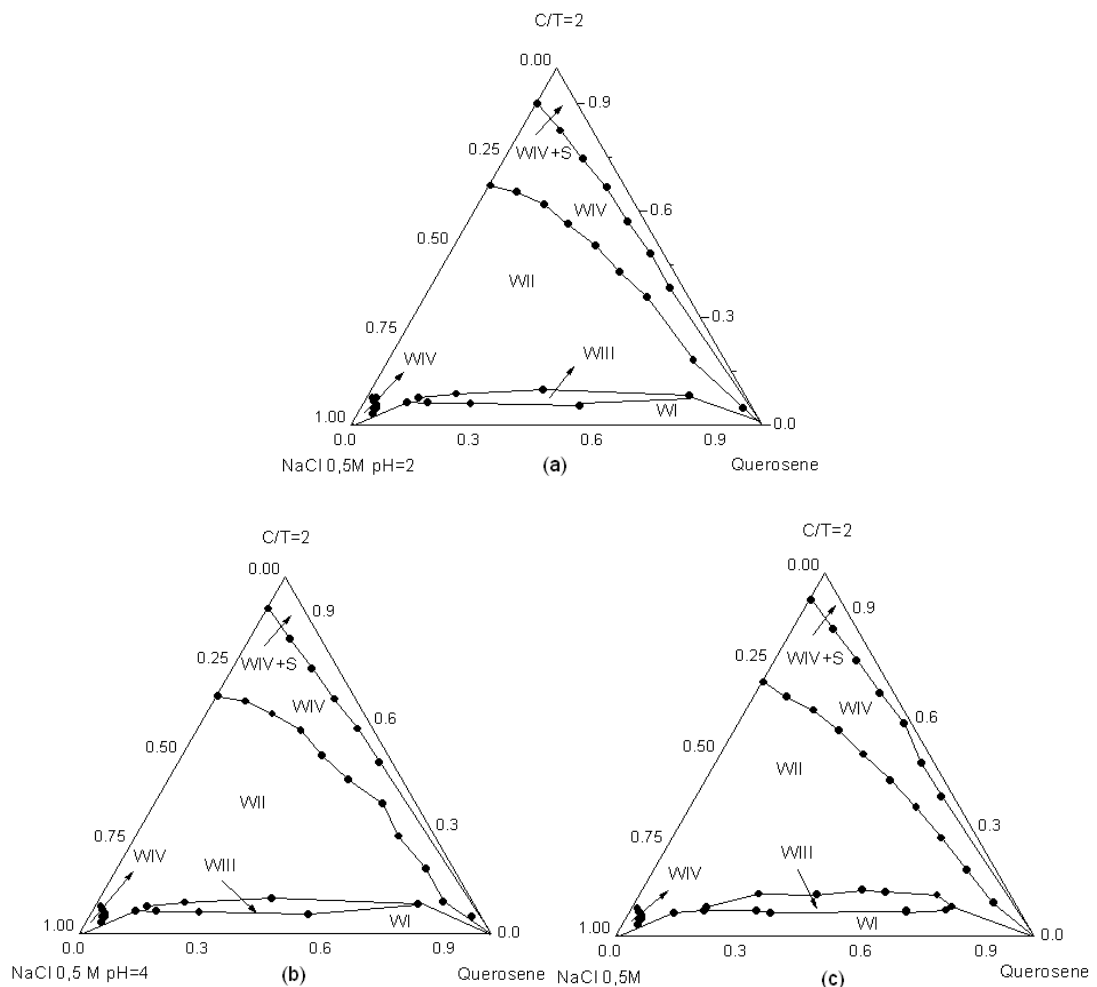


Figura 5.2: Diagramas pseudoternários do CTAB com fases aquosas NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.

Os diagramas apresentados na Figura 5.2 têm todas as regiões de Winsor. A presença da região de Winsor III, que a fase de transição de WI para WII se deve a presença de uma alta concentração de sal inorgânico no meio. Essas regiões de Winsor não apresentaram variação nos seus tamanhos quando houve variação do pH. Uma explicação para tal fenômeno se deve à estrutura do tensoativo (ver Figura 5.1), que não apresenta sensibilidade ao ataque ácido. Os íons H^+ livres presentes no seio da solução não interagem com a estrutura molecular do CTAB fazendo com que não haja aumento ou diminuição das regiões de Winsor IV.

Analisando a Figura 5.2 observa-se que o CTAB forma micelas inversas e diretas, que possibilitam a aplicação desses sistemas em meios com diferentes polaridades. Como o propósito deste trabalho é aplicar esses sistemas em meio aquoso, a região de Winsor que nos interessa é a região que apresenta micelas diretas, ou seja, a região microemulsionada próxima a fase aquosa.

Os diagramas obtidos com o SDS são apresentados na Figura 5.3. Observa-se que os sistemas contendo SDS apresentaram todas as regiões de Winsor. Assim como para o CTAB, o SDS também não apresentou variação nas áreas das regiões de Winsor encontradas. Isso se deve à estrutura do tensoativo (ver Figura 5.1) que não sofre alteração com a presença de hidrogênios ácidos livres. Os sistemas micelares obtidos nestes diagramas possivelmente apresentam estruturas de micelas diretas, inversas e camadas bicontínuas, pois apresentam região de Winsor IV próximo ao vértice da fase aquosa como também na fase oleosa e na região central do diagrama.

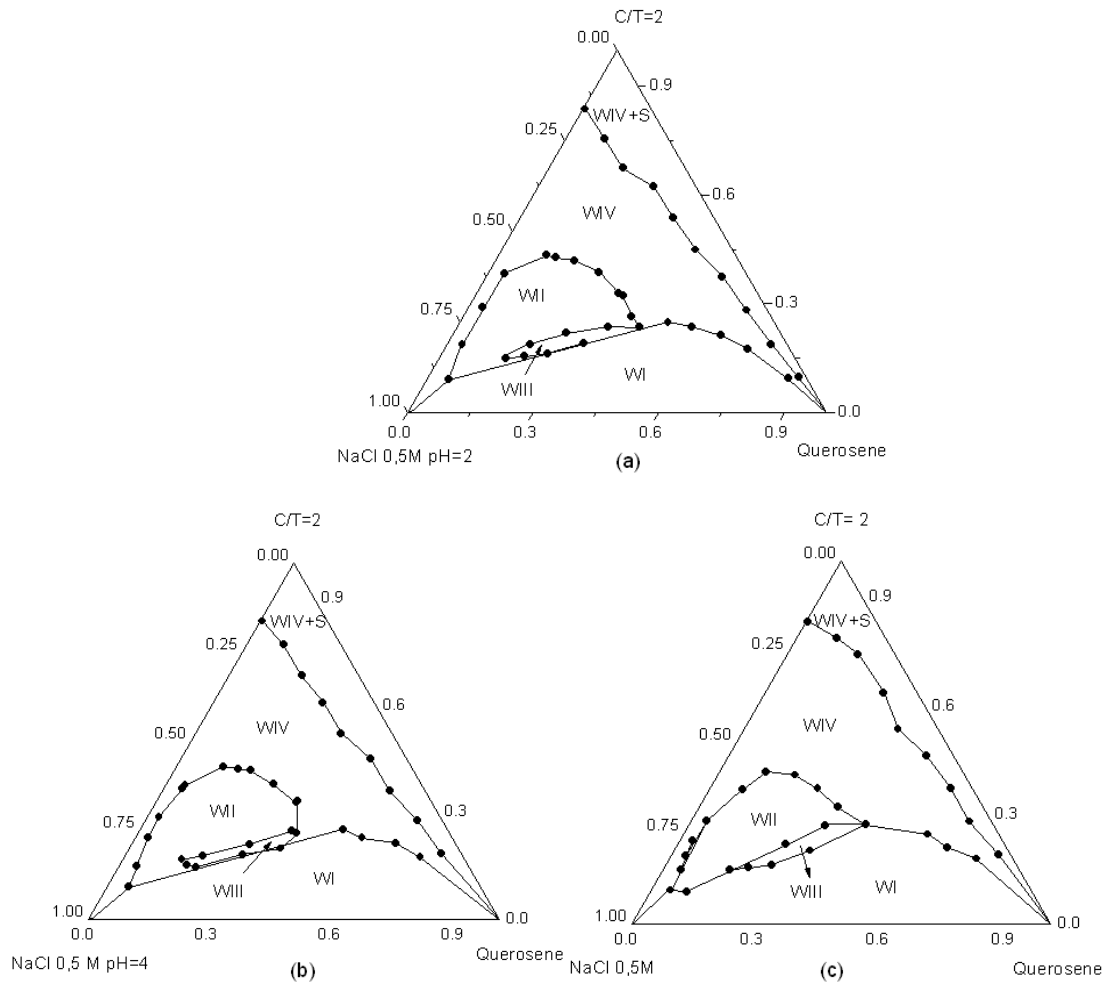


Figura 5.3: Diagramas pseudoternários do SDS com fases aquosas NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.

Os diagramas pseudoternários obtidos com o UNITOL L90 são apresentados na Figura 5.4. Analisando os diagramas dessa Figura é possível observar que existe a presença de todas as regiões de Winsor, assim como apresentaram os diagramas das Figuras 5.2 e 5.3. Essas Figuras não apresentam diferença dos tamanhos de suas regiões de Winsor. A região de interesse, microemulsão, é encontrada próxima do binário C/T-FO e próxima da fase aquosa, o que possibilita concluirmos que essas micelas são do tipo direta, sendo esta a mais interessante.

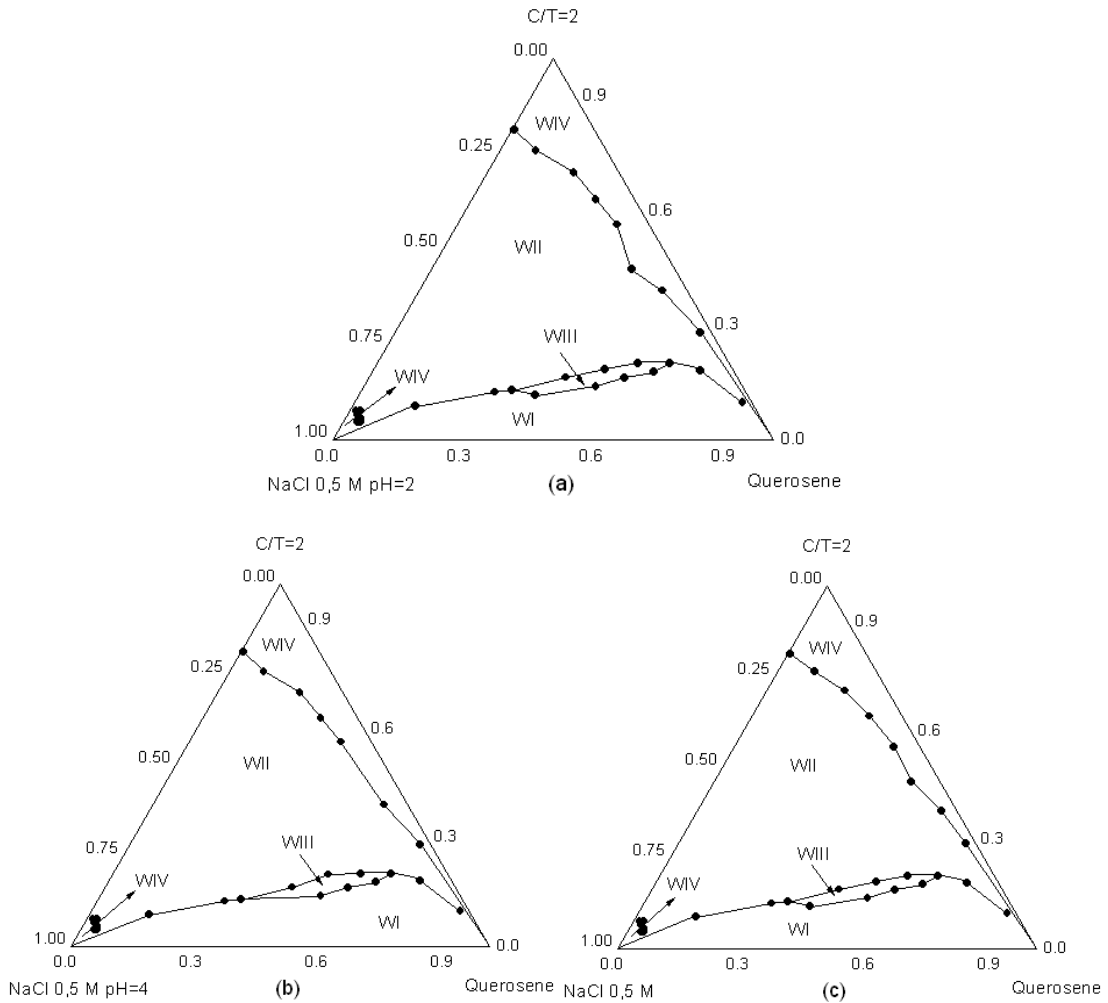


Figura 5.4: Diagramas pseudoternários do UNITOL L90 com fases aquosas NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.

5.2.1 Considerações finais sobre os sistemas microemulsionados

O estudo das regiões de Winsor para os tensoativos CTAB, SDS e UNITOL 90 com a variação da fase aquosa possibilitou encontrarmos regiões de Winsor WIV em áreas ricas em fase aquosa e fase oleosa, o que facilita a aplicação desses sistemas em diversos processos industriais e em estudo científico. A análise dos sistemas estudados mostrou comportamentos distintos quando comparamos os mesmos sistemas com tensoativos diferentes.

O tensoativo SDS, que tem 12 carbonos e um grupo sulfonado, apresentou maior área de microemulsão, e isso se deve ao tamanho da cadeia, pois facilita a formação dos agregados micelares, assim como, possivelmente, favorece a transição de micelas do tipo inversa pra direta sendo intermediada pela estrutura de camadas bicontínuas.

A região de Winsor WIV encontrada próximo ao binário C/T-FO tem tamanhos diferentes, isso acontece provavelmente devido às estruturas dos tensoativos. Como o UNITOL L90 tem uma cadeia com muitos grupos etoxilados, esta molécula apresenta maiores dificuldades em formar micelas inversas já que a cadeia hidrocarbônica é menor que a cadeia que apresenta os grupos etoxilados.

O UNITOL L90 não gera regiões de Winsor WIV+S já que ele é líquido, enquanto que os tensoativos CTAB e SDS, são sólidos, apresentam estas regiões devido à saturação desses tensoativos no meio. A região de WIV+S acontece porque a quantidade de tensoativo sólido está dividida em duas situações: 1- certa quantidade de tensoativo está presente na micela e 2- outra parte desses tensoativos deveria estar no meio contínuo, mas como não há interação entre o tensoativo e a fase oleosa, as moléculas desses tensoativos decantam.

Como todos os sistemas estudados apresentaram regiões de microemulsão próxima da região da fase aquosa, onde as micelas formadas são do tipo direta, escolheu-se essa região para a realização dos estudos posteriores deste trabalho, no qual o ponto escolhido contém 2% de tensoativo, 4% de cotensoativo, 1,5% de fase óleo e 92,5% de fase aquosa.

5.3 ESTUDO DE ADSORÇÃO EM INTERFACE LÍQUIDO-GÁS

Após a determinação das regiões de Winsor, selecionou-se a região de microemulsão do tipo O/A, onde a concentração de tensoativo é baixa e há estabilidade da microemulsão quando houver diluição do sistema pela adição da fase aquosa.

Para poder entender melhor o fenômeno de adsorção dos sistemas micelares e microemulsionados para os três tensoativos estudados, é necessário o estudo de interface líquido-gás.

5.3.1 Estudo da interface líquido-gás para o CTAB

A Figura 5.5 mostra as curvas de tensão superficial em função da concentração para o tensoativo CTAB em sistema micelar e microemulsionado.

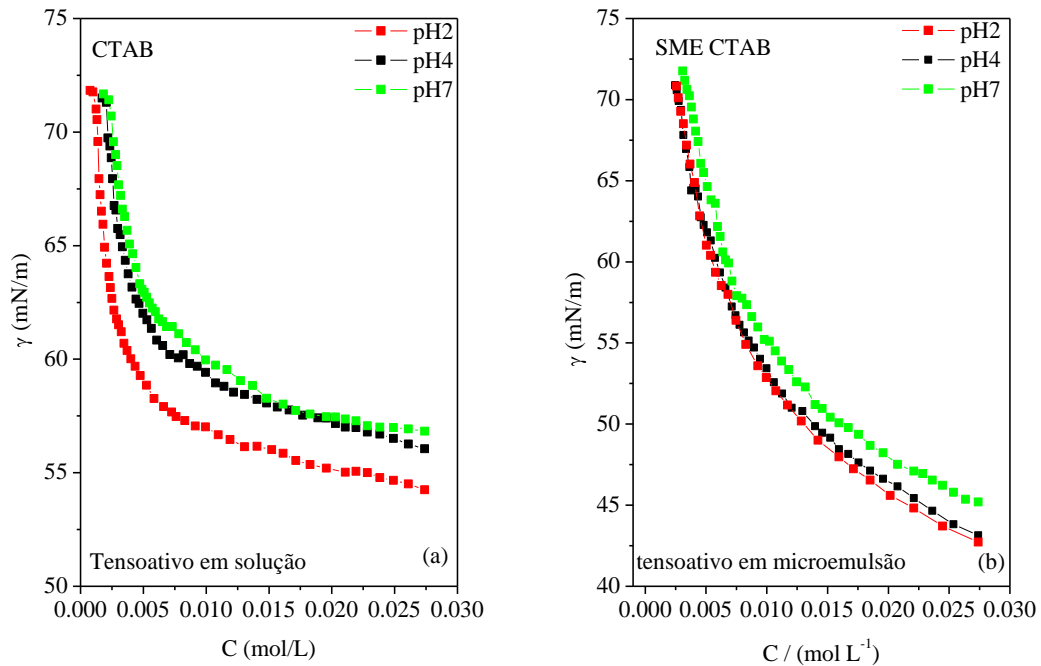


Figura 5.5: Curvas de determinação da c.m.c para (a) CTAB e (b) SME CTAB.

Analisando a Figura 5.5a, para o CTAB em solução, observa-se que há uma alteração significativa em pH 2 comparado com os outros pH's estudados. Este comportamento está relacionado à estrutura do tensoativo, por se tratar de um tensoativo catiônico, quando em solução se dissocia e sua cabeça fica carregada positivamente, e como há a presença de íons H^+ livre na solução, existe repulsão entre os tensoativos e o meio, e assim, as moléculas de tensoativos ficam na interface o que provoca uma diminuição nos valores de tensão superficial.

Para o sistema microemulsionado (Figura 5.5b) o efeito foi pouco pronunciado quando variou-se o pH, havendo uma pequena elevação dos valores de tensão superficial para o sistema em pH 7. Uma explicação para este fenômeno está no fato de que em pH 7 não há excesso de íons H^+ livres na solução, o que torna a interação dos tensoativos e cotensoativos mais intensa provocando um aumento dos valores de tensão superficial.

5.3.2 Estudo da interface líquido-gás para o SDS

A Figura 5.6 mostra as curvas de determinação da c.m.c a partir dos valores de tensão superficial em função da concentração do tensoativo SDS.

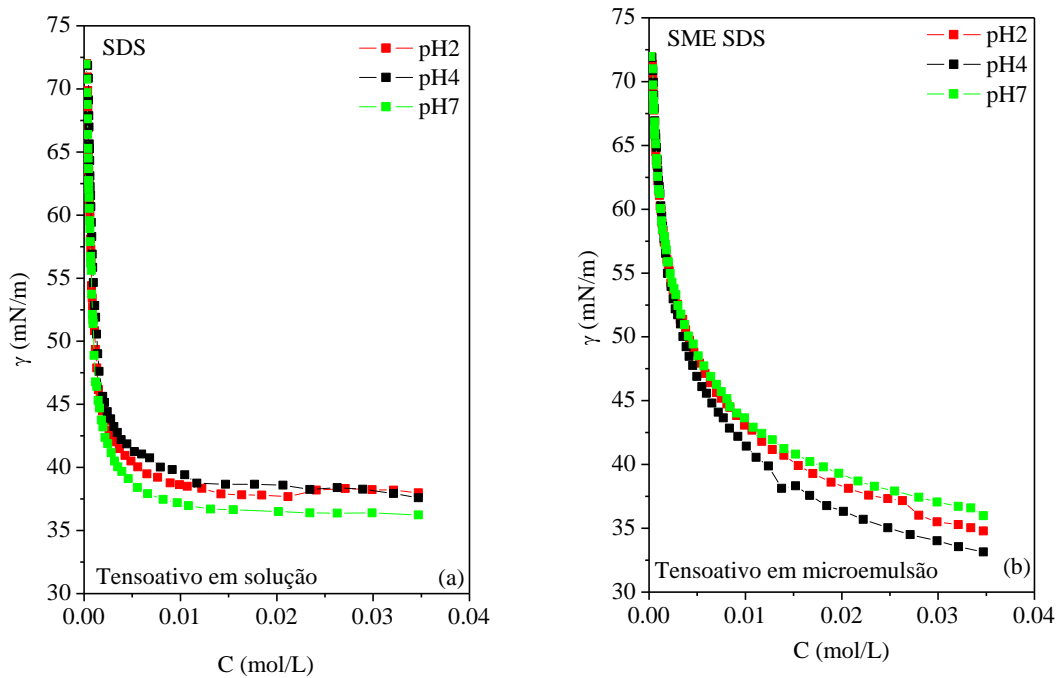


Figura 5.6: Curvas de determinação da c.m.c para o (a) SDS, (b) SME SDS

A Figura 5.6 mostra que o tensoativo SDS não sofre alterações significativas quando há variação de acidez nos pH's estudados. Este comportamento se deve a estrutura do tensoativo (ver Figura 5.1), que mesmo havendo um sítio ativo para ação do H^+ , não sofre alteração com a elevação da acidez, fenômeno que garante a estabilidade das micelas. Assim, a pequena diferença nos valores da c.m.c se deve possivelmente a algum erro experimental, ou uma acomodação ou repulsão das moléculas em função da variação do pH não significativa, podendo concluir que os valores são iguais. A leve diminuição do valor de tensão superficial para o curva referente ao pH 7 se deve, possivelmente, ao aumento da estabilidade na formação das micelas devido não haver a presença do hidrogênio ácido.

Os sistemas microemulsionados apresentam comportamento das curvas um pouco diferentes entre si, e este fenômeno se deve à variação de H^+ livre no meio. Quando o pH é 7 não há excesso de íons H^+ livre no meio, assim na interface da micela se encontram as

moléculas de tensoativos e cotensoativos e estas têm naturalmente uma repulsão, o que indica valores um pouco maiores de tensão superficial. Quando o pH é 4 há uma estabilidade maior que o pH 7 devido o H^+ presente neutralizar (balanço de cargas) as cargas das moléculas de tensoativos, estabilizando a micela. Quando o pH é 2 a quantidade de H^+ livre é muito elevada, o que gera uma nuvem densa de cargas, levando à uma leve repulsão natural, acarretando uma também leve desestabilização do sistema.

As micelas microemulsionadas (Figura 5.6b) apresentam um perfil diferente da Figura 5.6a, o que sugere uma interpretação diferente. A curva de c.m.c não apresenta uma inclinação definida como nos sistemas micelares. Tal comportamento se deve ao equilíbrio das micelas junto aos tensoativos, cotensoativos e moléculas de fase orgânica dispersas no meio, as quais migram para a interface voltando a serem micelas e, assim, os valores de tensão superficial não sofrem grande variação na faixa de concentração estudada. A Figura 5.7 mostra o esquema de como acontece o processo de equilíbrio para os sistemas microemulsionados.

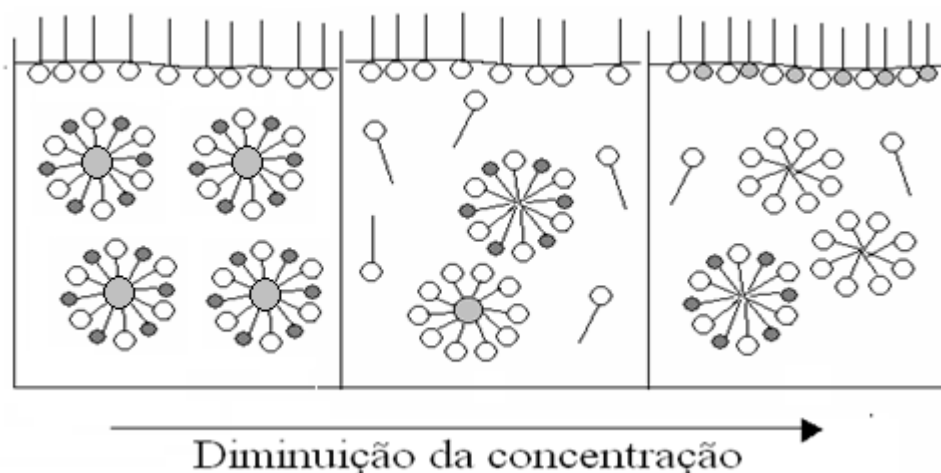


Figura 5.7: Comportamento das micelas para o sistema microemulsionado.

5.3.3 Estudo da interface líquido-gás para o UNITOL L90

A Figura 5.8 apresenta as curvas de determinação da c.m.c a partir dos valores de tensão superficial em função da concentração do tensoativo UNITOL L90, em sistemas micelares e microemulsionados.

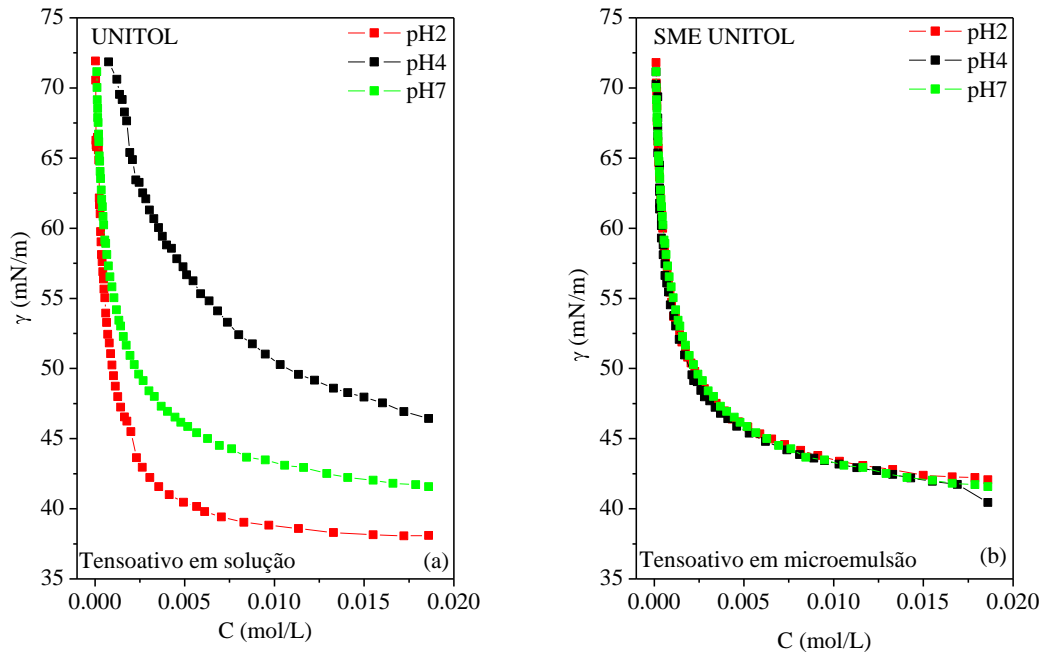


Figura 5.8: Curvas de determinação da c.m.c para (a) UNITOL L90, (b) SME UNITOL L90.

Analisando a Figura 5.8, observou-se que todos os sistemas micelares com UNITOL L90 apresentaram uma variação no valor da c.m.c com aumento da acidez. Este efeito está relacionado com a estrutura do UNITOL L90 que apresenta sítios polares do tipo base de lewis, o que gera uma interação do tipo ácido-base quando adiciona-se íons H^+ no sistema. A elevação da acidez propociona mudança no comportamento da curva da c.m.c. Quando o pH varia de 7 para 4 percebe-se que há aumento nos valores da tensão superficial, isso é provocado pela protonação da molécula do tensoativo, o que acarreta uma maior repulsão entre as moléculas, desestabilizando as micelas, ou seja, ocorre uma diminuição dessas micelas no meio. Quando o pH passa de quatro para dois há aumento da protonação, fazendo a molécula adquirir uma linearidade, favorecendo a formação das micelas, o que faz os valores de tensão superficial diminuírem.

Para os sistemas microemulsionados os valores de tensão superficial no início das medidas foram mais baixos, pois a adição de óleo ou cotensoativo na estrutura micelar baixam a tensão superficial. As curvas de c.m.c tiveram praticamente o mesmo comportamento quando aumentava-se o pH, o que ocorre devido a microemulsão ter sistemas micelares estabilizados, fazendo com que os íons H^+ presentes na solução não interajam com as moléculas.

A Tabela 5.1 mostra os valores dos parâmetros físico-químicos dos tensoativos estudados em meio salino de NaCl 0,5 M em pH's 2, 4 e 7. Os parâmetros obtidos foram: excesso superficial (Γ), área por molécula adsorvida (A) e energia livre de micelização (ΔG_{mic}).

Tabela 5.1: Parâmetros físico-químicos de adsorção em interface líquido-gás

Sistema	pH	c.m.c (mol/L)	Γ (mol/m ²)	A (Å ²)	ΔG_{mic} (kJ/mol)
SDS	2	0.00197	4,04E-06	41.09	-28.30
	4	0.00193	4,01E-06	41.35	-28.39
	7	0.00168	3,54E-06	46.90	-29.02
SME SDS	2	0,0062	1.75E-06	95.02	-23.09
	4	0,0063	1.91E-06	86.91	-23.01
	7	0,0063	1.69 E-06	98.06	-22.01
CTAB	2	0.00435	1.94E-06	85.68	-24.70
	4	0.00496	1.89E-06	87.79	-24.10
	7	0.00489	1.97E-06	84.09	-24.17
SME CTAB	2	0.00827	2.56E-06	64.73	-21.78
	4	0.00878	2.73E-06	56.53	-21.51
	7	0.00896	2.56E-06	64.73	-21,42
UNITOL L90	2	0.0026	3.28E-06	50.56	-13.52
	4	0.0052	3.93E-06	42.24	-11.94
	7	0.0023	2.82E-06	58.91	-13.80
SME UNITOL L90	2	0.00188	3.28E-06	50.56	-14.25
	4	0.00187	3.48E-06	47.28	-14.27
	7	0.00186	3.43E-06	48.33	-14.28

Analisando a Tabel 5.1 observa-se que os valores de c.m.c têm comportamento distinto quando se compara os tensoativos, resultados esperados devido as diferentes estruturas químicas dos tensoativos. Os valores de c.m.c, para os sistemas micelares com o tensoativo SDS, diminuem quando há elevação no pH. Esse comportamento se deve a alta concentração de íons H⁺ livres quando se tem maior acidez no meio (pH baixo), o que proporciona maior interação entre cargas positivas (H⁺) e negativas do tensoativo, causando

maior instabilidade e assim, necessitando de maior concentração de tensoativo para formar a micela. Já o tensoativo CTAB, em geral, se comporta de forma contrária ao SDS, ou seja, a c.m.c aumenta com aumento de pH. Esse comportamento se deve a presença de alta concentração de H^+ , que exerce maiores repulsões entre os tensoativos na interface, necessitando de menor quantidade destas moléculas para atingir a formação micelar. O pH 4 apresenta um leve comportamento distinto aos demais pH's, e uma explicação para tal comportamento é que nesta condição, comparando pH 4 com o pH 7, a repulsão entre os tensoativos na interface é menor entre eles, do que dos tensoativos com o meio, fazendo as moléculas se aproximarem umas das outras, aumentando a quantidade de moléculas necessárias para formar a micela. O UNITOL L90 apresenta valores de c.m.c praticamente constantes, mas no pH 4 há considerável aumento na c.m.c. Para os pH's 2 e 7 existem duas distintas interações entre a molécula e o meio, mas que resulta num mesmo comportamento em se tratando de c.m.c, pois os valores são praticamente iguais. Para o pH 2 a molécula de tensoativo, que apresenta grupos etoxilados, sofre uma interação atrativa que torna a molécula não linearizada, obtendo estrutura parecida com a do pH 7. Já no pH 4, esta quantidade de íons favorece a linearidade, causando elevação na concentração de tensoativo na c.m.c, devido estas ocuparem menos espaços.

Os sistemas microemulsionados apresentam valores de c.m.c (ponto crítico) distintos daqueles apresentados para os tensoativos em solução. A microemulsão com o tensoativo SDS e UNITOL L90 apresentam valores constantes do seus pontos críticos, mostrando que estes agregados são mais estáveis ao "ataque" das cargas do meio, já que a presença do cotensoativo estabiliza a micela. Já a microemulsão com o tensoativo CTAB tem os valores de c.m.c influenciados com a variação do pH, nos quais aumentam com o aumento de pH, pois a maior concentração de H^+ favorece a repulsão dos tensoativos entre si, acarretando numa menor quantidade de tensoativo para saturar a interface e assim, diminuindo a c.m.c.

A c.m.c para os sistemas microemulsionados são maiores quando comparados com a c.m.c dos tensoativos em solução. A presença do cotensoativo somado a um tamanho maior do agregado micelar indica aumento de maior valor de c.m.c. A exceção é para o tensoativo não-iônico UNITOL L90, no qual sofre influência maior por parte da fase óleo, que exerce força de repulsão aos tensoativos e estes ficam mais distantes uns dos outros, o que determina menor concentração para formar o agregado micelar.

Os parâmetros de excesso superficial (Γ), área por molécula adsorvida (A) e energia livre de micelização (ΔG_{mic}) dependem do grau de adsorção dos tensoativos na interface e da

micelização, respectivamente. Então, os valores de excesso e de área por molécula adsorvida dependem da curvatura antes de atingir a c.m.c, que é a zona do início do processo de adsorção até a sua saturação, e da própria concentração do tensoativo na interface. Estes acontecimentos refletem também nos valores da c.m.c. Como estes parâmetros (excesso superficial e área por molécula adsorvida) não dependem simplesmente da c.m.c, não dá para formular uma idéia sólida para explicar tais resultados.

Os valores de excesso superficial, para os sistemas micelares e microemulsionados, diminuem quando se eleva o pH, com exceção para o SDS, que aumenta. Mais uma vez os valores referentes ao pH 4 se apresentam de forma distintas, assim como para os valores de c.m.c discutidos anteriormente, nos quais foram maior para o UNITOL L90 e menor para o CTAB (sistema micelar), e maiores para os sistemas microemulsionados. Os valores de área por moléculas adsorvidas se comportam de forma inversa, como pode ser confirmado a partir da fórmula matemática.

Os valores de energia livre de micelização apresentados na Tabela 5.1 indicam que o processo de micelização é espontâneo, já que os valores são negativos. Realizando uma comparação entre cada valor de pH, para cada sistema, é possível entender que eles têm praticamente as mesmas energias envolvidas na formação da micela, ou seja, a variação do pH não influencia na energia de formação dos agregados micelares. Quando se compara a variação de energia livre entre os sistemas micelares e microemulsionados se percebe que a microemulsão é menos espontânea para os tensoativos SDS e CTAB, devido haver maior dificuldade energética na formação do agregado micelar, enquanto o UNITOL L90 tem valores praticamente constantes.

5.3.4 Conclusão para o estudo da interface líquido-gás

Os valores de c.m.c para o sistema micelar com SDS diminuem quando há aumento no pH. Já para o CTAB ocorre o contrário, no qual os valores das c.m.c aumentam com o aumento de pH, sendo que em pH 4 o valor foi um pouco maior que para pH 7. No UNITOL L90, os valores de c.m.c nos pH's 2 e 7, foram praticamente constantes tendo uma maior elevação em pH 4. Para os sistemas microemulsionados, com os tensoativos SDS e UNITOL L90, os valores dos seus *pontos críticos* foram constantes. Já para o CTAB os valores aumentaram a medida que aumentou-se o pH.

Os valores de concentração micelar crítica para os sistemas estudados apresentam valores distintos. Para os tensoativos SDS e CTAB a c.m.c em microemulsão foram maiores, enquanto o UNITOL L90 apresentou valores de c.m.c maiores para os sistemas micelares.

A energia livre de micelização depende da c.m.c e, assim, a medida que se aumentou a c.m.c houve uma diminuição nos valores de energia de micelização. Comparando a variação de energia livre entre os dois sistemas se percebe que a microemulsão é menos espontânea para os tensoativos SDS e CTAB, enquanto o UNITOL L90 tem valores praticamente constantes.

Através do estudo de adsorção em interface líquido-gás pode-se concluir que os tensoativos estudados têm espontaneidade de migrar para a interface, fato observado pelos valores negativos de energia livre de micelização.

5.4 MEDIDAS DE SAXS

5.4.1 Curvas de intensidade de radiação espalhada, $I(q)$

As Figuras 5.9 a 5.14 mostram as curvas de espalhamento de intensidade de radiação espalhada versus vetor de espalhamento, para os sistemas micelares e microemulsionados com CTAB, SDS e UNITOL L90. Essas curvas fornecem informações acerca da forma e da dimensão máxima da partícula espalhadora.

5.4.1.1 Curvas de intensidade de radiação espalhada para os sistemas micelares

As Figuras 5.9, 5.10 e 5.11 mostram as curvas de intensidade de radiação espalhada $I(q)$ versus vetor de espalhamento (q), para os sistemas micelares dos tensoativos estudados.

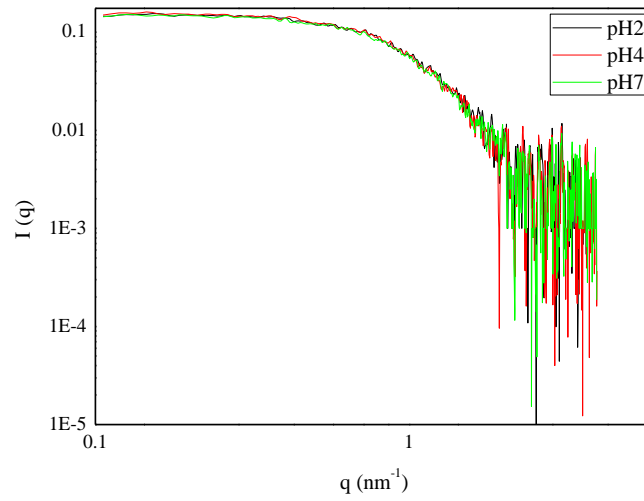


Figura 5.9: Curvas de intensidade de radiação espalhada $I(q)$ para o CTAB

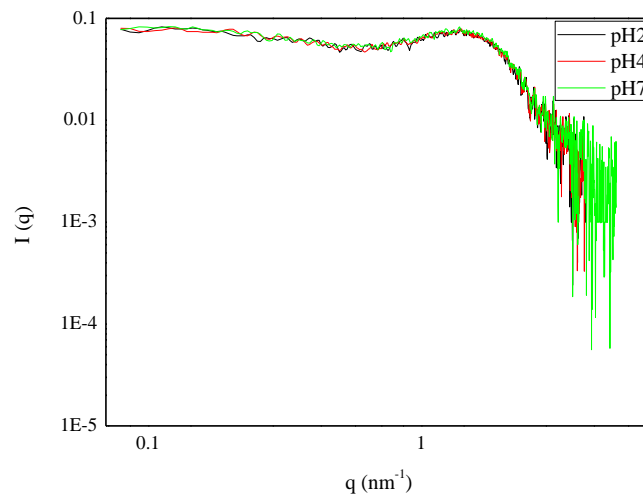


Figura 5.10: Curvas de intensidade de radiação espalhada $I(q)$ para o SDS

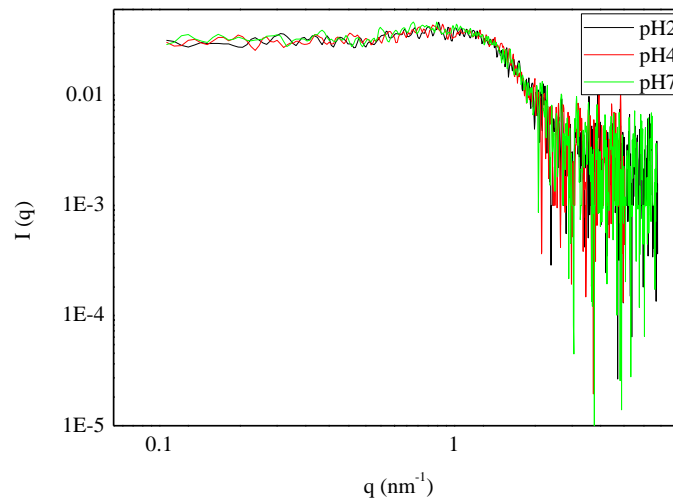


Figura 5.11: Curvas de intensidade de radiação espalhada $I(q)$ para o UNITOL L90

A análise da Figura 5.9 mostra que os perfis das curvas de espalhamento são típicos de estruturas micelares esféricas, devido o decaimento bem acentuado nos valores de $I(q)$. As Figuras 5.10 e 5.11, também são típicas de estruturas micelares esféricas, porém apresentam uma pequena elevação nos valores de $I(q)$. Como através dessas curvas não é possível a comparação entre as diferenças com a variação do pH, foram plotadas curvas de espalhamento através da função de distribuição de distância $p(r)$ (ver item 5.4.2.1) para uma melhor visualização.

5.4.1.2 Curvas de intensidade de radiação espalhada para os sistemas microemulsionados

As Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 mostram as curvas de intensidade de radiação espalhada $I(q)$ versus vetor de espalhamento (q), para os sistemas microemulsionados com CTAB, SDS e UNITOL L90, respectivamente. Essas curvas foram analisadas comparativamente.

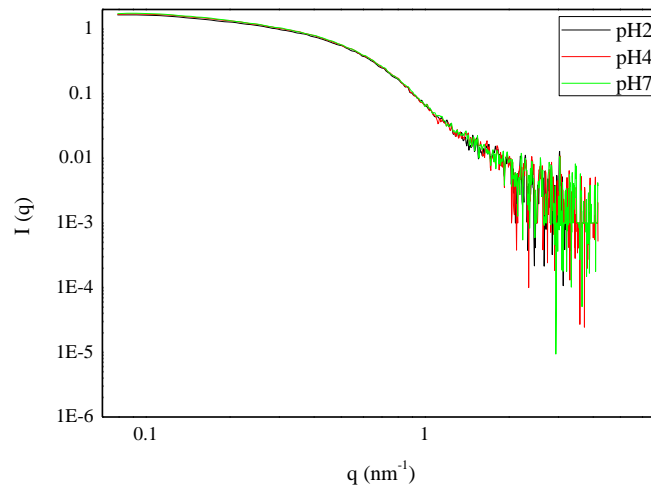


Figura 5.12: Curvas de intensidade de radiação espalhada $I(q)$, para o SME CTAB.

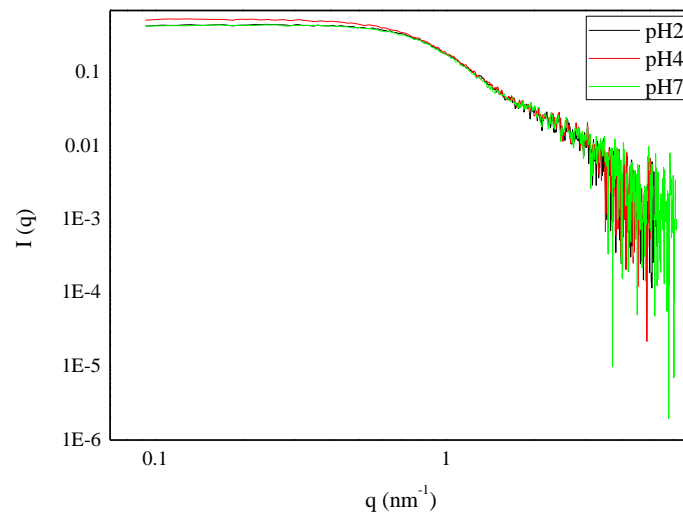


Figura 5.13: Curvas de intensidade de radiação espalhada $I(q)$, para o SME SDS.

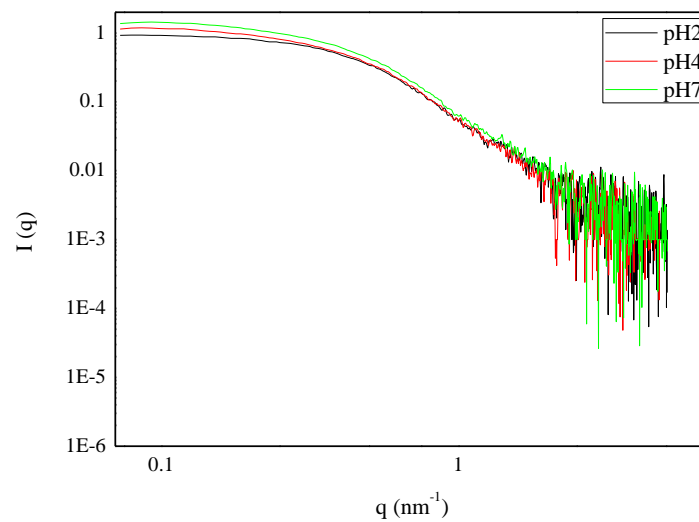


Figura 5.14: Curvas de intensidade de radiação espalhada $I(q)$, para o SME UNITOL L90.

Os perfis das curvas apresentados nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14 são típicos de estruturas micelares esféricas, as quais não mostram as possíveis diferenças com a variação do pH. Portanto, para uma melhor visualização, foram plotadas curvas de espalhamento através da função de distribuição de distância $p(r)$, encontradas no item 5.4.2.2.

5.4.2 Curvas de espalhamento em função da distribuição de distância, $p(r)$

Os tópicos 5.4.2.1 e 5.4.2.2 mostram os perfis das curvas de espalhamento em função da distribuição de distância para os sistemas micelares e microemulsionados.

5.4.2.1 Curvas de espalhamento em função da distribuição de distância para os sistemas micelares

A Figura 5.15 mostra as curvas de espalhamento da função de distribuição de distância, $p(r)$, para os sistemas micelares com CTAB.

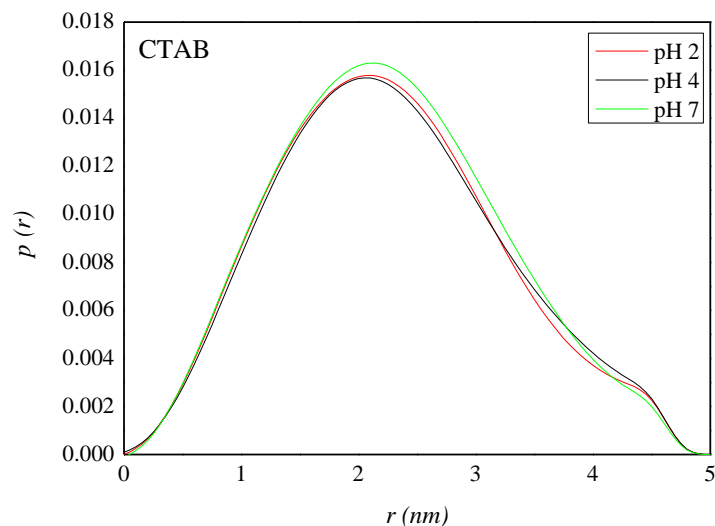


Figura 5.15: Curvas de espalhamento da função $p(r)$ para o CTAB

A análise da Figura 5.15 mostra que todas as curvas obtiveram praticamente o mesmo comportamento com a variação do pH. Esse fenômeno acontece, possivelmente, devido o CTAB ter excesso de carga positiva (tensoativo catiônico) e assim, os íons H^+ presentes na solução não influenciam de forma energética (balanço de cargas) na formação do agregado micelar. Pode-se observar também a presença de um “ombro” de pouca intensidade, indicando que há interação entre os aglomerados, podendo ser do tipo repulsiva ou atrativa. Analisando as curvas, pode-se dizer que o comportamento apresentado indica que a geometria das micelas é esférica e que devido à presença do “ombro” pode também existir micelas na

forma de halteres, mas em pouca quantidade, pois o “ombro” é gerado pela interposição das curvas.

As Figuras 5.16 e 5.17 mostram as curvas de espalhamento da função de distribuição $p(r)$, para os sistemas micelares com SDS e UNITOL L90, respectivamente.

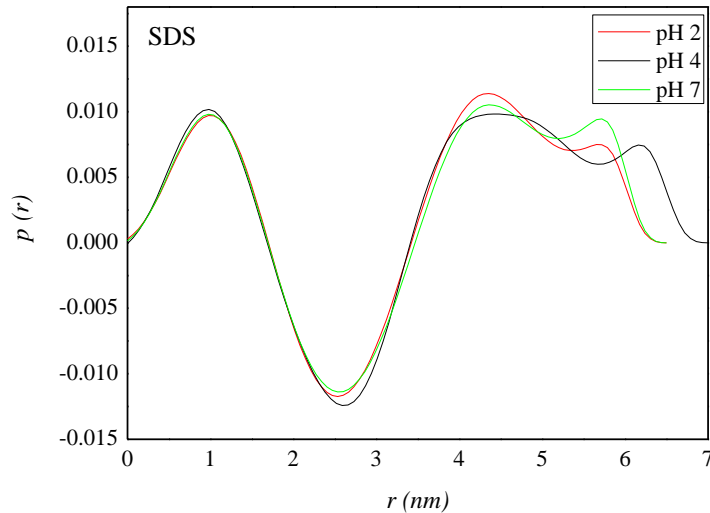


Figura 5.16: Curvas de espalhamento da função $p(r)$ para o SDS

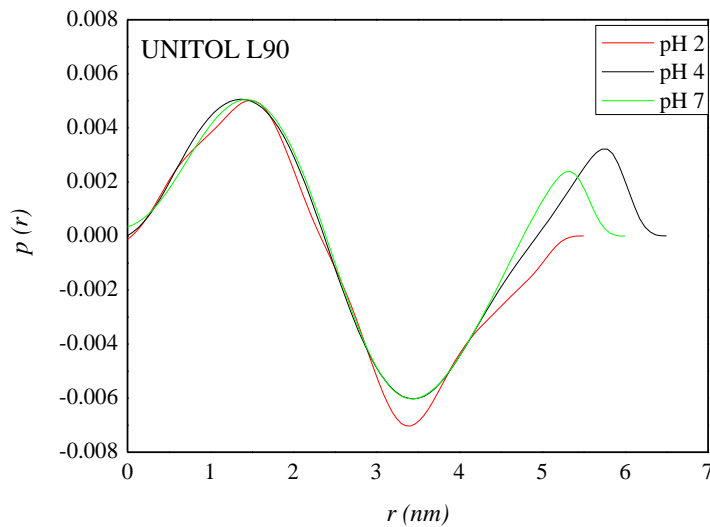


Figura 5.17: Curvas de espalhamento da função $p(r)$ para o UNITOL L90

As análises das Figuras 5.16 e 5.17 mostram que as curvas obtidas para os sistemas micelares com SDS e UNITOL L90 tiveram comportamentos parecidos, onde se observou valores de $p(r)$ negativos, o que pode ter ocorrido devido à existência da propriedade em que a posição e o momento de todas as partículas no sistema dependem do tempo, e quando esse número de partículas é normalmente muito grande o comportamento das curvas aparece como

um ruído aparentemente aleatório. Isso explica bem o porquê desse comportamento, pois a concentração de tensoativo nos sistemas analisados estava bem acima da c.m.c, assim a quantidade de micelas no meio é muito alta dificultando que os feixes de raios X atravessem a amostra.

A Tabela 5.2 apresenta os resultados da extrapolação de Guinier para os sistemas micelares dos tensoativos estudados.

Tabela 5.2: Resultados obtidos a partir da extrapolação de Guinier para os sistemas micelares.

Amostra	pH	Rg (nm)	I0
CTAB	2	1,696 ± 0,023	0,498±0,0052
	4	1,767 ± 0,024	0,536± 0,0075
	7	1,737 ± 0,021	0,492±0,0054
SDS	2	2,33 ± 0,62	0,027 ± 0,0067
	4	2,69 ± 0,28	0,0663 ± 0,0031
	7	2,71 ± 0,28	0,0679 ± 0,0050
UNITOL L90	2	1,29 ± 0,20	0,126 ± 0,067
	4	1,26 ± 0,19	0,128 ± 0,057
	7	1,322 ± 0,072	0,114 ± 0,012

Analisando os valores de raio de giro (Rg) para o CTAB, observa-se que os valores dos tamanhos das partículas foram praticamente constantes, indicando que a presença dos íons H⁺ livres não influenciam na formação dos agregados micelares, fato já explicado anteriormente. Já para o SDS os valores de Rg aumentam quando aumenta-se o pH, devido em meio muito ácido existir muitos íons H⁺ livres, o que proporciona maior interação com as cargas negativas do tensoativo, causando diminuição dos aglomerados. Os valores do tamanho dos agregados micelares para o sistema com UNITOL L90 variaram quando se aumentou o pH, tendo menor valor do tamanho em pH 4, nas medidas de tensão também foi observado um comportamento diferente, no qual os valores de c.m.c foram maiores que para os outros pH's, indicando que nesse meio é necessário mais tensoativo para a formação das micelas. Isso confirma os dados do tamanho dos agregados micelares, pois a quantidade de íons H⁺ livre nesse meio favorece

a linearidade da molécula, e assim estas ocupam menos espaço favorecendo o empacotamento micelar e, portanto obtêm-se micelas menores.

5.4.2.2 Curvas de espalhamento em função da distribuição de distância para os sistemas microemulsionados

A Figura 5.18 mostra as curvas de SAXS para o sistema microemulsionado com CTAB nos pH's 2, 4 e 7.

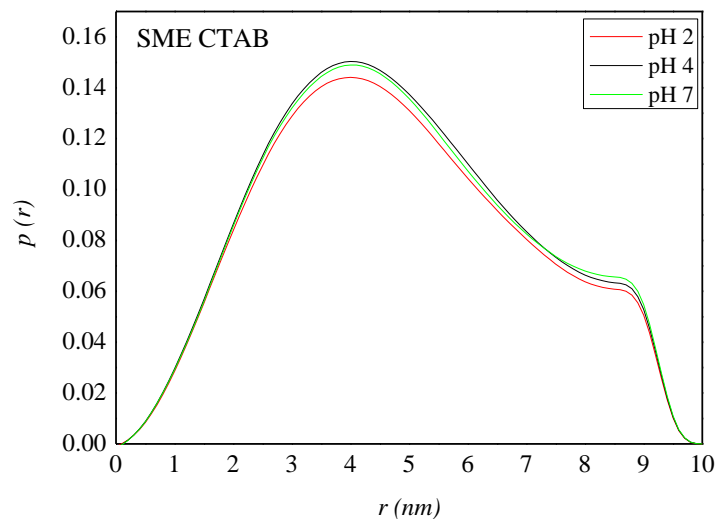


Figura 5.18: Curvas de espalhamento da função $p(r)$ para o SME CTAB

Através das curvas de SAXS da Figura 5.18 pode-se observar que todos os sistemas obtiveram praticamente o mesmo comportamento quando variou-se o pH, sendo explicado pela estabilidade das microemulsões, não sofrendo influências dos íons H^+ presentes na solução. O “ombro” presente na curva indica que há interação dos aglomerados, podendo ser do tipo repulsiva ou atrativa, como já discutido anteriormente.

Analisando as curvas, pode-se dizer que o comportamento apresentado indica que a geometria das micelas pode ser esférica e, podendo, ainda, existir micelas na forma de halteres ou de micelas achatadas, fato que pode ser observado pela presença do “ombro”, que é gerado pela interposição das curvas.

A Figura 5.19 apresenta as curvas de espalhamento através da função de distribuição de distância $p(r)$, para os sistemas microemulsionados com SDS, nos pH's estudados.

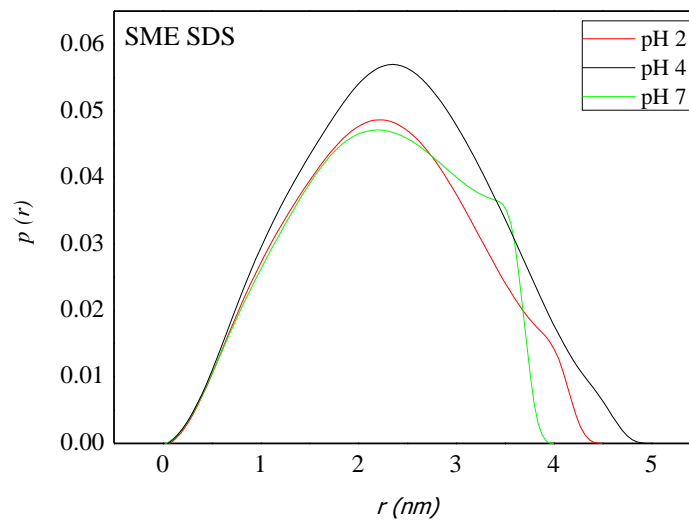


Figura 5.19: Curvas de espalhamento da função $p(r)$ para o SME SDS.

A análise da Figura 5.19 apresenta comportamento distinto entre os pH's estudados. Para o sistema em pH 2, pode-se observar que tem comportamento típico de micelas esféricas e que elas podem também existir em formas de halteres mas em pequena quantidade, indicado pela presença de um “ombro” de pequena intensidade. Já para o pH 4, o comportamento foi diferente, no qual pode-se observar que este apresenta um pico com maior intensidade indicando a presença de mais aglomerados quando comparado com os sistemas em pH 2 e pH 7, fato que pode ser confirmado pelo tamanho das micelas mostrado na Tabela 5.3. Devido o seu comportamento, pode-se dizer que há somente presença de micelas do tipo esféricas. Analisando o sistema em pH 7, observa-se um comportamento parecido com o sistema em pH 2, mas apresenta um “ombro” com maior intensidade, indicando que nesse meio existem uma maior quantidade de micelas em formas de halteres que o pH 2. Esse fenômeno ocorre pela variação de H^+ livre no meio que interfere na estrutura da molécula.

As curvas de SAXS do sistema microemulsionado com UNITOL L90 são mostradas na Figura 5.20.

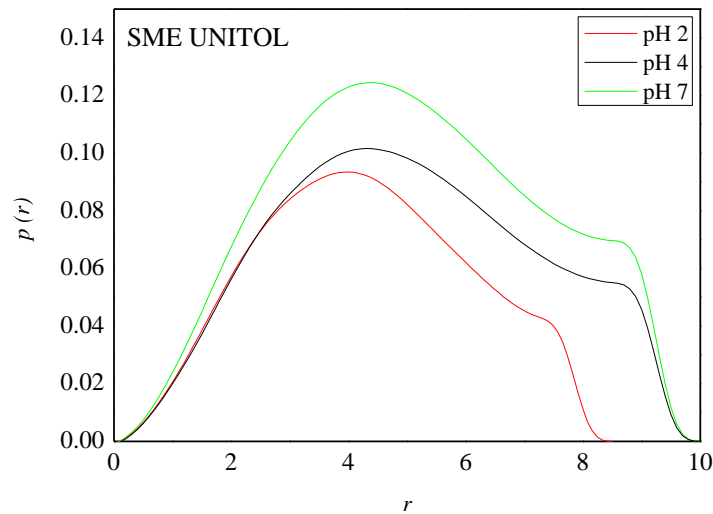


Figura 5.20: Curvas de espalhamento da função $p(r)$ para o SME UNITOL L90.

A análise da Figura 5.20 mostra que os sistemas apresentam picos mais intensos quando eleva-se o pH. Tal comportamento ocorre devido a estrutura do UNITOL L90 apresentar sítios polares do tipo base de lewis (grupos etoxilados), o que gera uma interação do tipo ácido-base com a presença de íons H^+ presente na solução, provocando protonação da molécula do tensoativo, o que acarreta maior repulsão entre as moléculas. Portanto, a medida que se aumenta o pH, há diminuição das interações intermicelares. Assim, como nas demais situações, as micelas são esféricas ou levemente achatadas. A quantidade de micelas achatadas ou em forma de halteres diminui quando se diminui o pH.

Geralmente, tensoativos com grupos polares volumosos tendem a formar micelas do tipo esféricas, e neste caso há outro fator importante, que é a composição da microemulsão. A microemulsão contém grande quantidade de fase aquosa e uma pequena quantidade de fase óleo, que pode ser dissolvida no núcleo micelar e, assim, influenciar na curvatura espontânea da estrutura das micelas, modulando o tamanho, a forma e o número de agregação das micelas.

A Tabela 5.3 mostra os resultados obtidos a partir da extrapolação de Guinier, mostrando os valores dos parâmetros para os sistemas microemulsionados estudados, em função do pH .

Tabela 5.3: Resultados obtidos a partir da extrapolação de Guinier para os sistemas microemulsionados.

Amostra	pH	Rg (nm)	I0
CTAB	2	3,280 ± 0,021	7,962 ± 0,097
	4	3,349 ± 0,019	8,599 ± 0,093
	7	3,281 ± 0,016	8,227 ± 0,081
SDS	2	1,992 ± 0,021	2,232 ± 0,047
	4	1,859 ± 0,018	2,087 ± 0,023
	7	1,928 ± 0,018	2,067 ± 0,035
UNITOL L90	2	3,203 ± 0,064	5,840 ± 0,058
	4	3,519 ± 0,061	5,98 ± 0,21
	7	4,003 ± 0,045	9,20 ± 0,14

A análise da Tabela 5.3 mostra que nos valores de raio de giro (Rg) para o CTAB, pode-se observar que praticamente não houve variação dos tamanhos das partículas quando variou-se o pH, fato já observado pelas curvas de SAXS e pelas curvas de tensão superficial, na quais observou-se que os valores de c.m.c são praticamente constantes, indicando que a acidez do meio não interferiu na formação das micelas. Isso confirma a estabilidade das micelas quando há aumento da acidez, já que não sofreram mudança de comportamento.

Para o SDS os valores de Rg tiveram uma pequena variação, tendo valor um pouco menor para o meio em pH 4, observado nas curvas de SAXS, onde o pico foi mais intenso, indicando a presença de mais aglomerados. Portanto, se há a mesma quantidade de tensoativos no meio e uma maior quantidade de aglomerados, o resultado são estruturas micelares um pouco menores.

As micelas constituídas com o UNITOL L90 sofrem variação no seu tamanho quando há variação no pH. Analisando a Tabela 5.3 observa-se que as micelas aumentam de tamanho quando se eleva o pH, sendo explicado pelo aumento das interações atrativas das micelas, gerando micelas mais inchadas e, assim, resultando em valores maiores de raio de giro. Esta explicação se deve ao surgimento de “ombros” mais intensos para maiores valores de pH.

5.4.3 Conclusão de SAXS

O estudo de SAXS possibilitou encontrarmos a geometria e o tamanho das micelas dos sistemas estudados. Os sistemas micelares se comportaram de forma distinta; para o sistema com CTAB observou-se a presença de micelas esféricas e ainda uma pequena quantidade de micelas em forma de halteres. Já para os sistemas com SDS e UNITOL L90, observaram-se valores de $p(r)$ negativos. Os valores de raio de giro para o CTAB foram praticamente constantes, já para o SDS e o UNITOL L90 os valores aumentaram com o aumento da c.m.c, os valores variaram entre 1.26 e 2.71 nm. Os sistemas microemulsionados estudados apresentaram comportamento de geometria micelar esférica, e ainda micelas na forma de halteres ou de micelas achatadas. Os valores de raio de giro (R_g) para os sistemas microemulsionados com CTAB e UNITOL L90 variam entre 3 e 4 nm, já para o SDS os valores são próximos de 2 nm.

5.5 EFICIÊNCIA DO INIBIDOR

Nas Figuras 5.21 a 5.26 são apresentados os gráficos de eficiência dos inibidores em função da concentração. As eficiências foram calculadas, a partir das correntes de corrosão obtidas através da extrapolação da curva de Tafel, segundo a equação 5.1:

$$E\% = \left(\frac{I_{corr,0} - I_{corr,I}}{I_{corr,0}} \right) \cdot 100\% \quad (5.1)$$

onde $i_{corr,0}$ e $i_{corr,I}$ representam as correntes de corrosão na ausência e presença do inibidor, respectivamente.

5.5.1 Eficiência do inibidor para sistemas micelares

As curvas de eficiência observadas versus a concentração do tensoativo nos pH's 2, 4 e 7, de cada sistema micelar avaliado, foram analisadas comparativamente nas Figuras 5.21, 5.23 e 5.25.

5.5.1.1 Eficiência do Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) em sistema micelar

As curvas de eficiência observadas versus a concentração do tensoativo CTAB, em diferentes pH's, estão apresentadas na Figura 5.21.

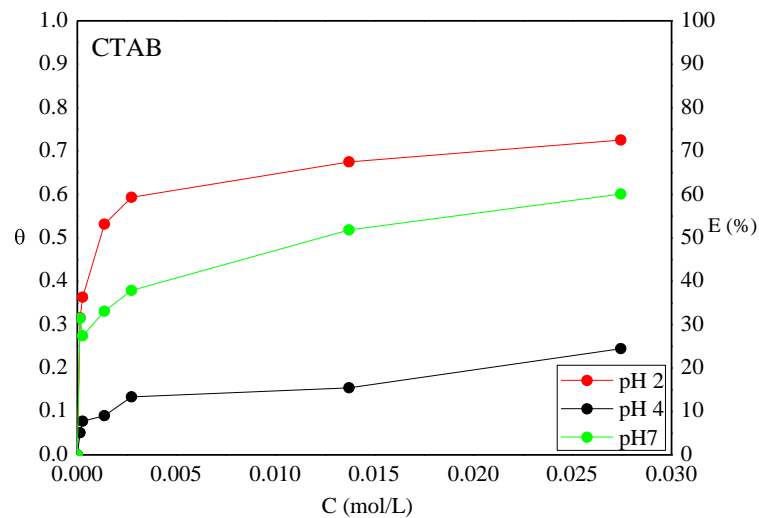


Figura 5.21: Gráficos de eficiência do CTAB em solução de NaCl 0,5M em pH 2, pH 4 e pH 7.

Analisando a Figura 5.21, observou-se que as eficiências de inibição crescem com o aumento da concentração de tensoativo. As eficiências de inibição à corrosão máximas obtidas em cada pH foram de: 73%, 24% e 60%, para o CTAB em solução de NaCl 0,5M em pH's 2, 4 e 7, respectivamente. Esses resultados mostram que o CTAB nesse meio atuou como melhor inibidor nos pH's 2 e 7.

A mudança no pH da fase aquosa pode afetar o processo de adsorção em função do seu efeito na carga da superfície do adsorbato ou no grau de ionização do tensoativo. À medida que o

pH da fase aquosa diminui, a superfície sólida se torna mais positiva em função da adsorção de sítios carregados de prótons da solução, conseqüentemente, a adsorção de tensoativos catiônicos deveria diminuir, devido a carga da cabeça do tensoativo em solução também ser positiva, diminuindo as interações do tensoativo catiônico com a superfície. Mas os resultados mostraram o contrário, onde a diminuição do pH aumenta a eficiência destas moléculas. Nesse caso a adsorção desses tensoativos na superfície sólida é maior em um meio mais ácido porque o íons H^+ livres provocam maiores repulsões entre as moléculas e o meio, e, portanto, as moléculas de tensoativos tendem a ficar na interface sólido-líquido, o que provoca uma maior cobertura da superfície, e assim, há um aumento da eficiência. O resultado esperado seria um valor de eficiência na cobertura da superfície intermediário para o pH 4, mas este pH gera menores valores. A explicação para tal comportamento é que a carga do meio não provoca repulsão das micelas com o meio, assim, as micelas não migram para a interface, o que resulta num filme superficial mais frágil, não protegendo a superfície dos ataques dos próprios íons H^+ do meio. No pH 7 não há excesso de íons H^+ livres no meio, assim pode-se afirmar que não há uma repulsão mínima do meio com a micela, pensando desta forma, a eficiência seria menor, mas a diminuição dos íons H^+ também contribui para diminuir a ação corrosiva, desta maneira, as micelas que estão na interface, protegem a superfície do metal.

A Figura 5.22 representa o comportamento da adsorção das micelas de CTAB na superfície do aço carbono, variando a concentração de íons H^+ no meio.

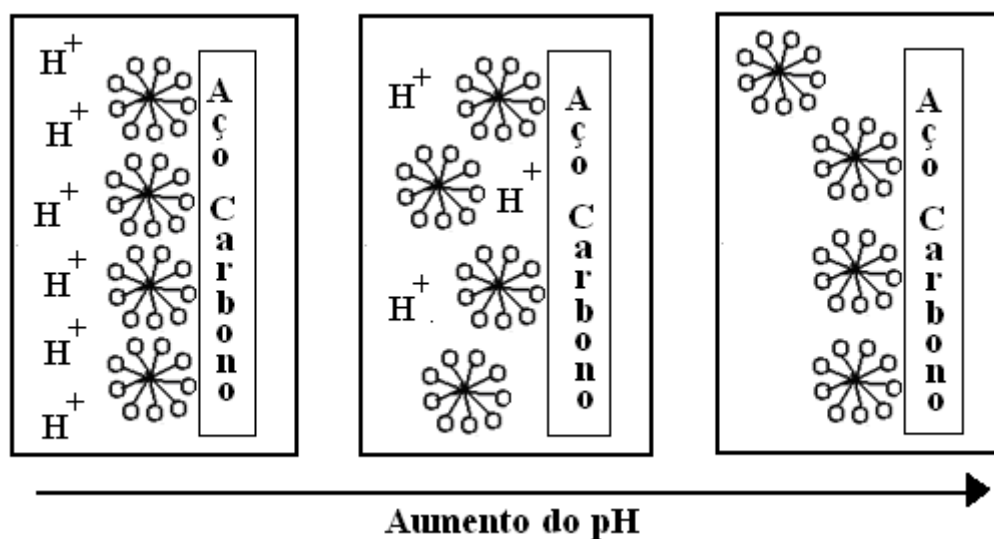


Figura 5.22: Representação da adsorção em interface líquido-sólido das micelas de CTAB.

5.5.1.2 Eficiência do Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) em sistema micelar

A Figura 5.23 mostra as curvas de eficiência do SDS em função da concentração, para os valores de pH 4 e 7.

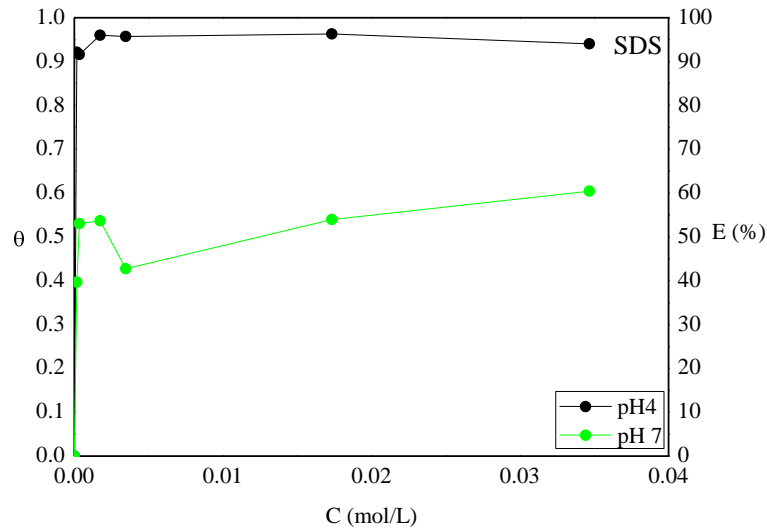


Figura 5.23: Gráficos de eficiência do SDS em solução de NaCl 0,5M, pH 4 e pH 7.

A análise da Figura 5.23 mostra que as eficiências de inibição crescem com o aumento da concentração de tensoativo. Para o sistema em pH 4 os valores de eficiência foram praticamente constantes com valores acima de 90%, portanto, este tensoativo, nesse meio, atuou como um inibidor muito eficiente. Já para o SDS em pH 7 os valores das eficiências não tiveram um aumento linear em função da concentração, pois houve um decaimento em uma das concentrações estudadas. A eficiência de inibição à corrosão máxima foi de 60%, valores bem menores que para o sistema em pH 4.

A mudança no pH da fase aquosa pode afetar o processo de adsorção em função do seu efeito na carga da superfície do aço. A diminuição do pH da fase aquosa deixa a superfície sólida mais positiva em função da adsorção de íons H^+ livres na solução, e com isso ocorre um aumento na adsorção das moléculas de tensoativos aniônicos. Como mostram os resultados, a adsorção do tensoativo aniônico, o SDS, aumenta quando se diminui o pH pois há aumento das interações atrativas do tensoativo com a superfície do aço, devido a carga negativa da cabeça do tensoativo, e conseqüentemente aumenta sua eficiência de inibição.

Porém o aumento do pH tem seu limite e, observou-se que em soluções muito ácidas (pH 2) o inibidor não apresentou eficiência, assim, a curva referente ao pH 2 não se encontra neste gráfico. Mas, levando em consideração o que foi dito anteriormente, deveria-se esperar que a eficiência para o pH 2 fosse ser maior, mas o excesso de carga positiva gerado pelos íons H^+ está muito elevado ao ponto do efeito mais significativo ser o aumento da corrosão e não o aumento da adsorção das interações da micela com a superfície e sua conseqüente adsorção. Esse comportamento de adsorção pode ser visualizado na Figura 5.24.

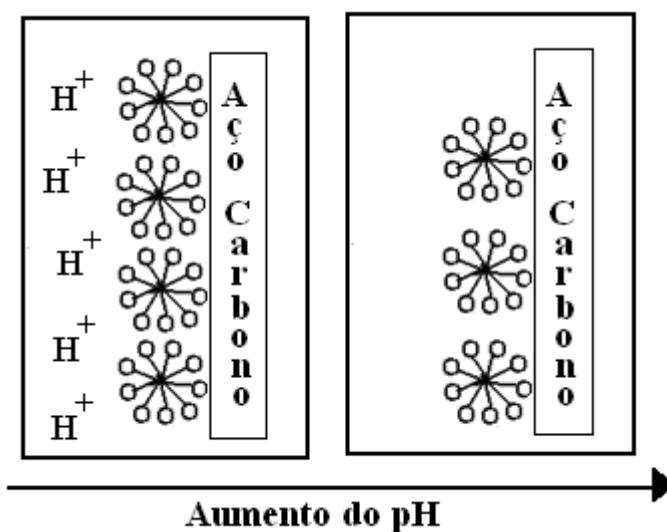


Figura 5.24: Representação da adsorção em interface líquido-sólido das micelas de SDS.

5.5.1.3 Eficiência do UNITOL L90 em sistema micelar

A curva de eficiência em função da concentração para o sistema micelar com UNITOL L90 (Álcool Laurílico com 9 EO) em pH 2, é mostrada na Figura 5.25. As eficiências para o UNITOL L90 em solução de NaCl em pH 4 e pH 7 não foram calculadas, pois as correntes de corrosão obtidas foram maiores na presença do inibidor do que na ausência do inibidor, como será discutido posteriormente.

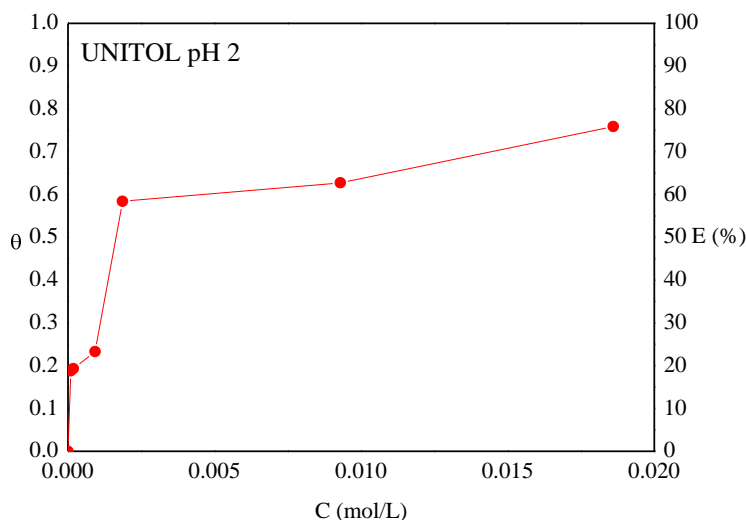


Figura 5.25: Gráficos de eficiência do UNITOL L90 em solução de NaCl 0,5M pH 2.

A análise da Figura 5.25 mostra que as eficiências de inibição crescem com o aumento da concentração de tensoativo. A eficiência máxima obtida foi de 76%, na maior concentração estudada. Isso pode ser explicado pelo fato de que a mudança no pH pode afetar as moléculas de tensoativos não-iônicos, especialmente aqueles contendo cadeias de polioxietileno, que podem ser protonados a baixos pHs, onde a adsorção desses tensoativos pode ser feita através de ligação de hidrogênio, resultando em uma maior adsorção entre as moléculas de tensoativo e a superfície do aço e conseqüentemente obtendo uma maior eficiência de inibição.

5.5.2 Eficiência de inibição para os sistemas microemulsionados

As curvas de eficiência observadas versus a concentração do tensoativo, de cada sistema microemulsionado avaliado em função do pH, são apresentadas nas Figuras 5.2, 5.28 e 5.30.

5.5.2.1 Eficiência do Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) em sistema microemulsionado

A Figura 5.26 mostra o gráfico de eficiência em função da concentração do sistema microemulsionado com CTAB em pH 2.

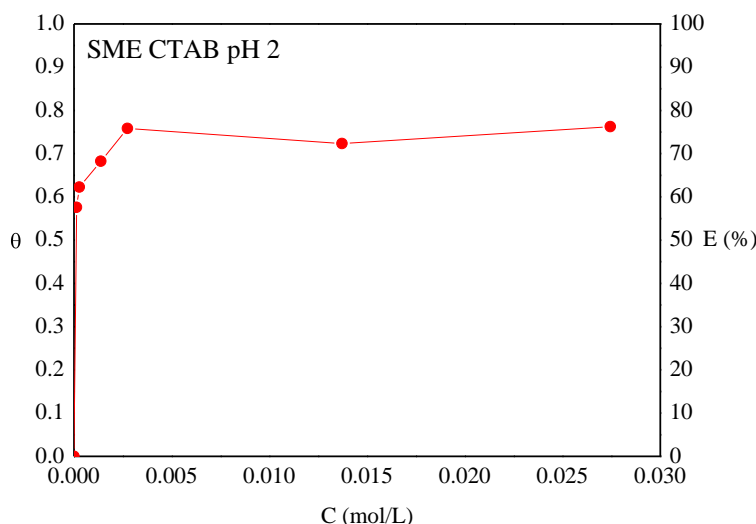


Figura 5.26: Gráficos de eficiência do SME CTAB em solução de NaCl 0,5M pH 2.

Os valores de eficiências foram bons, variando de 58% a 76%. O sistema microemulsionado com CTAB em pH 2 atuou como inibidor eficiente, mas as eficiências em solução de NaCl em pH 4 e pH 7 não foram calculadas, pois esses sistemas tiveram corrente de corrosão maiores com o inibidor que sem o inibidor.

Assim, como nos sistemas micelares, para o pH 2 há o fenômeno da repulsão entre íons H^+ e as micelas, o que leva à migração deste agregado até a interface sólido-líquido, formando um filme superficial, gerando valores de eficiência significativos. Para os pH's 4 e 7 as micelas microemulsionadas não sofrem interferências de caráter repulsivo, e assim, os valores de eficiência deveriam ser menores que o pH 2, mas, energeticamente, a permanência da micela no seio da solução foi mais favorecida que a sua migração para a interface.

Na Figura 5.27 pode ser visto como seria o comportamento da adsorção das micelas microemulsionadas de CTAB na superfície do aço carbono, em função da variação do pH.

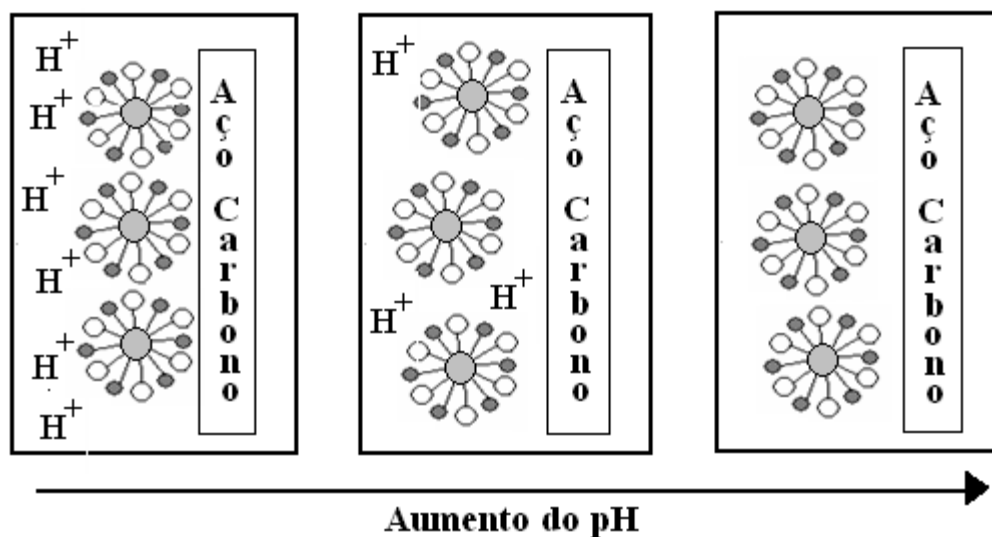


Figura 5.27: Representação da adsorção em interface líquido-sólido das micelas microemulsionadas de CTAB.

5.5.2.2 Eficiência do Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) em sistema microemulsionado

A curva de eficiência em função da concentração do sistema microemulsionado com SDS em pH 4 e pH 7 são apresentadas na Figura 5.28.

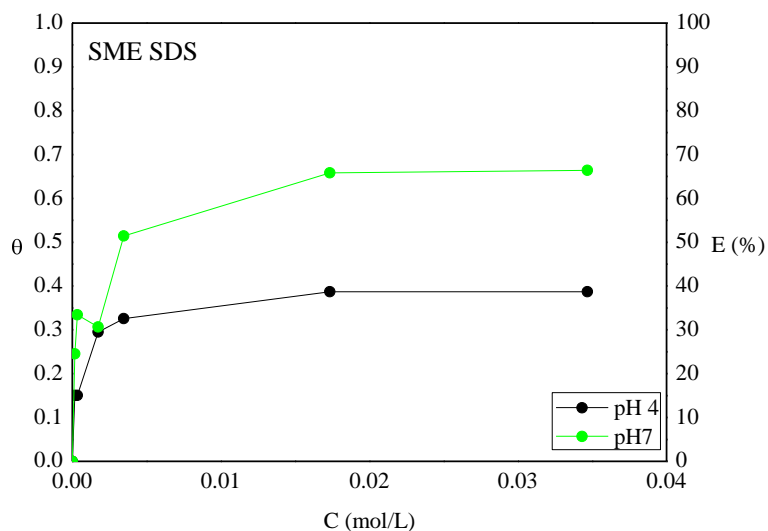


Figura 5.28: Gráficos de eficiência do SME SDS em solução de NaCl 0,5M pH 4 e pH 7.

A análise da Figura 5.28 mostra que os valores da eficiência de inibição a corrosão em pH 4 foram baixos, cuja eficiência máxima obtida foi de 39%. Já para o sistema em pH 7 os

valores de eficiências foram melhores, obtendo eficiência máxima de 66%. Nesse caso, o aumento do pH aumentou as eficiências de inibição, diferentemente para o SDS em solução, onde a diminuição do pH aumenta os valores das eficiências. Esse efeito ocorre devido, no sistema em pH 7, existir uma menor interação intermicelar, confirmado pelas curvas de SAXS, e, portanto, essas micelas ficam mais livres para migrar para a interface aumentando a adsorção das mesmas na superfície do aço, e assim, aumentando a eficiência de inibição a corrosão. Esse comportamento da adsorção das micelas microemulsionadas de SDS na superfície do aço carbono pode ser visto na Figura 5.29.

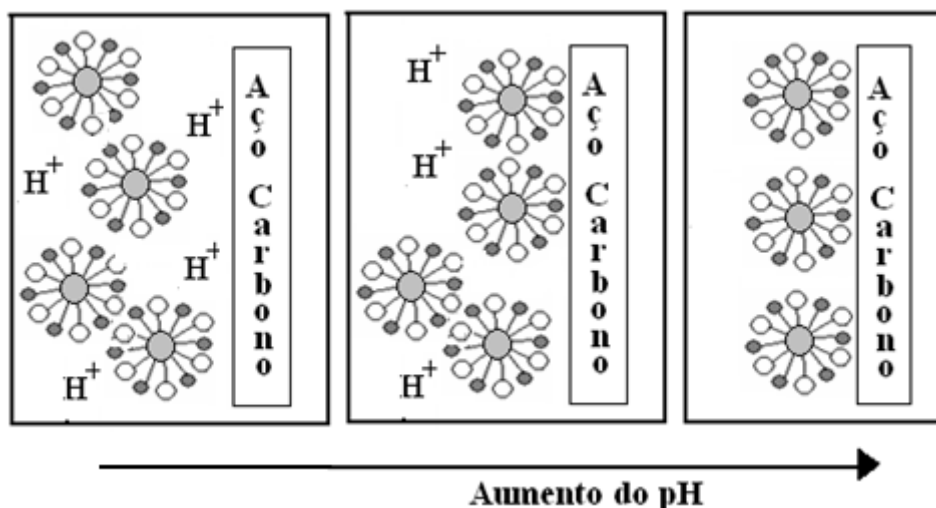


Figura 5.29: Representação da adsorção em interface líquido-sólido das micelas microemulsionadas de SDS.

5.5.2.3 Eficiência do UNITOL L90 em sistema microemulsionado

Na Figura 5.30 são apresentados os gráficos de eficiência em função da concentração do sistema microemulsionado com UNITOL L90 (Álcool Laurílico com 9 EO).

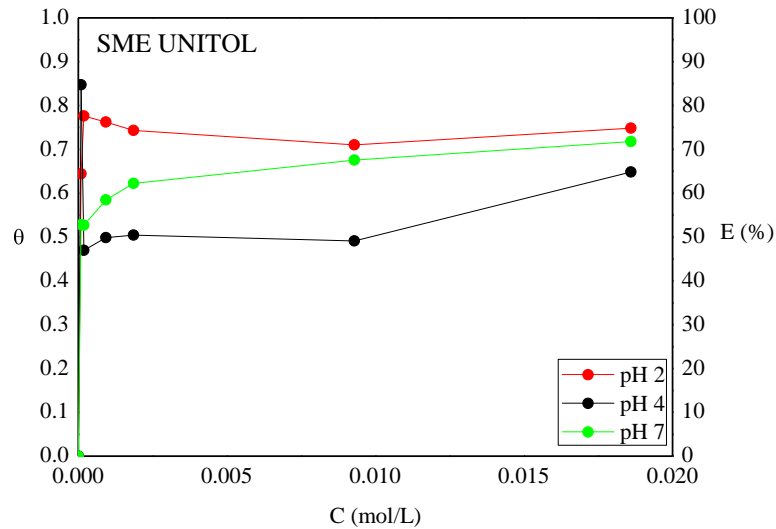


Figura 5.30: Gráficos de eficiência do SME UNITOL L90 em solução de NaCl 0,5M pH 2, pH 4 e pH 7.

Observou-se que para o sistema microemulsionado com UNITOL L90 em pH 2, as eficiências de inibição foram praticamente constantes, obtendo eficiências acima de 64% (eficiência na menor concentração) e uma a eficiência máxima de 78%. Em pH 4 os valores das eficiências foram menores que para o pH 2, mas a eficiência máxima obtida foi de 85% na concentração mais baixa ($9.29E-5$ mol/L) explicado pelo fenômeno de transporte de massa (diferença de concentrações entre dois locais no sistema). Já para o sistema com pH 7 a eficiência máxima obtida foi 72%. Portanto, o sistema microemulsionado com UNITOL L90 mostrou ser um inibidor eficaz em todas as faixas de pH.

A explicação para o comportamento das curvas apresentadas neste gráfico está baseada no comportamento das micelas microemulsionadas. As micelas têm maiores interações de atração entre si quando se eleva o pH, ou seja, a diminuição da concentração de H^+ livre no meio favorece as interações atrativas destes agregados, como pode ser visto no gráfico referente a Figura 5.20, no estudo de SAXS. Assim, pode-se afirmar que os maiores valores de eficiência para o pH 2 se deve ao fato de que as micelas migram para a interface solução-metal, concluindo que este efeito é mais preponderante que o ataque do H^+ livre na superfície do aço, o que indicaria maior taxa de corrosão. Levando em consideração o efeito da atração intermicelar, o pH 4 deveria gerar valores de eficiência de inibição a corrosão superiores ao pH 7, mas para esses dois valores de pH's há uma outra contribuição no comportamento das micelas quanto a eficiência, que é a concentração de H^+ livre no meio. Como para o pH 7 não

há excesso de íons H^+ livre, a eficiência passa a ser maior que para o pH 4, no qual a concentração destes íons acelera o fenômeno da corrosão. Portanto, as interações intermicelares não são as únicas responsáveis pelo fator de cobertura da superfície metálica.

A Figura 5.31 mostra o comportamento da adsorção das micelas microemulsionada de UNITOL L90 na superfície do aço carbono, variando a concentração de íons H^+ no meio.

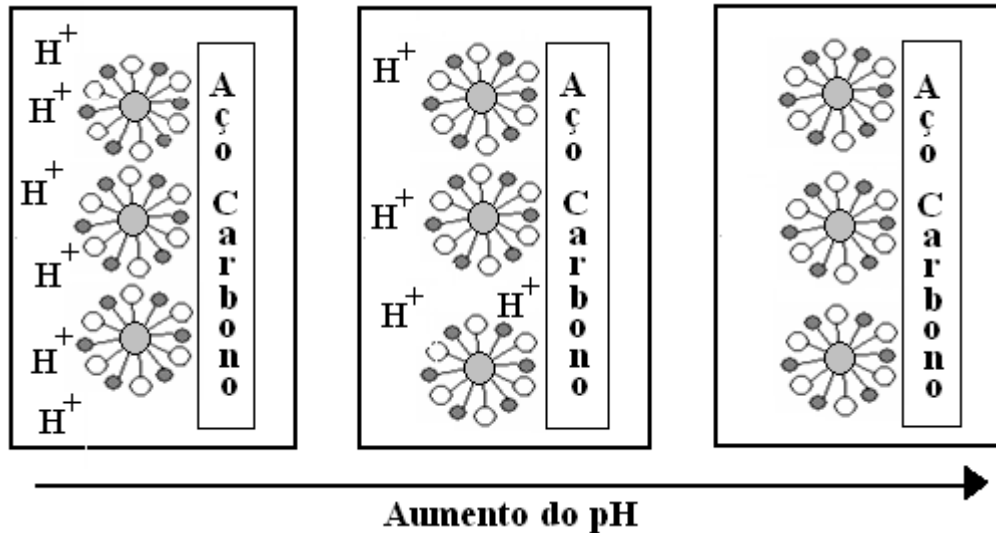


Figura 5.31: Representação da adsorção em interface líquido-sólido das micelas microemulsionadas de UNITOL L90.

5.5.3 Conclusão das eficiências de inibição a corrosão

Inicialmente, comparando as eficiências obtidas, neste trabalho, para os sistemas micelares, pode-se observar que o inibidor mais eficiente foi o SDS em pH 4, com eficiências obtidas acima de 90% em todas as concentrações estudadas. Em pH 7 a eficiência de inibição à corrosão máxima foi de 60%, valores bem menores que para o sistema em pH 4. E em pH 2 este tensoativo não atua como inibidor. O CTAB foi eficiente na inibição à corrosão em todos os sistemas estudados, os valores de eficiência foram de: 73%, 24% e 60%, para o CTAB em solução de NaCl 0,5M em pH's 2, 4 e 7, respectivamente. Já o UNITOL L90 só obteve eficiência em pH 2, cuja eficiência máxima obtida foi de 76%. Pode-se concluir que para os sistemas micelares os tensoativos SDS e CTAB foram os mais eficientes.

Comparando-se os sistemas microemulsionados, pode-se concluir que o CTAB só obteve eficiência em pH 2, onde os valores de eficiências obtidos foram bons, variando de 58% a 76%. Já os valores de eficiência para o SDS em pH 4 foram baixos, com eficiência

máxima obtida de 39%. Para o sistema em pH 7 os valores de eficiência foram melhores obtendo eficiência máxima de 66%. O UNITOL L90 em sistema microemulsionado teve boa eficiência de inibição para todos os sistemas estudados. Em pH 2 as eficiências de inibição foram praticamente constantes, obtendo eficiências acima de 64% e a máxima de 78%. De uma forma geral, em pH 4, os valores das eficiência foram menores que para o pH 2, mas a eficiência máxima obtida foi de 85%. Em pH 7 os valores de eficiência máxima obtida foi de 72%. Então pode-se concluir que para os sistemas microemulsionados o UNITOL L90 foi o mais eficiente, tendo eficiência de inibição em todos os pH's estudados. Comparando-se os sistemas micelares e os microemulsionados, conclui-se que os sistemas microemulsionados foram mais eficientes.

5.6 ESTUDO DAS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

Estudou-se a aplicação de modelos de isotermas de adsorção com o objetivo de validar os dados experimentais. As isotermas aplicadas e estudadas foram as de Langmuir, Freundlich e Lagmuir-Freundlich.

5.6.1 Estudo das isotermas de adsorção para os sistemas micelares

5.6.1.1 Estudo das isotermas de adsorção para o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) em sistemas micelares

A Figura 5.32 apresenta os modelos das isotermas de adsorção aplicadas para o estudo de adsorção do CTAB na superfície do aço carbono API5LX Gr X42.

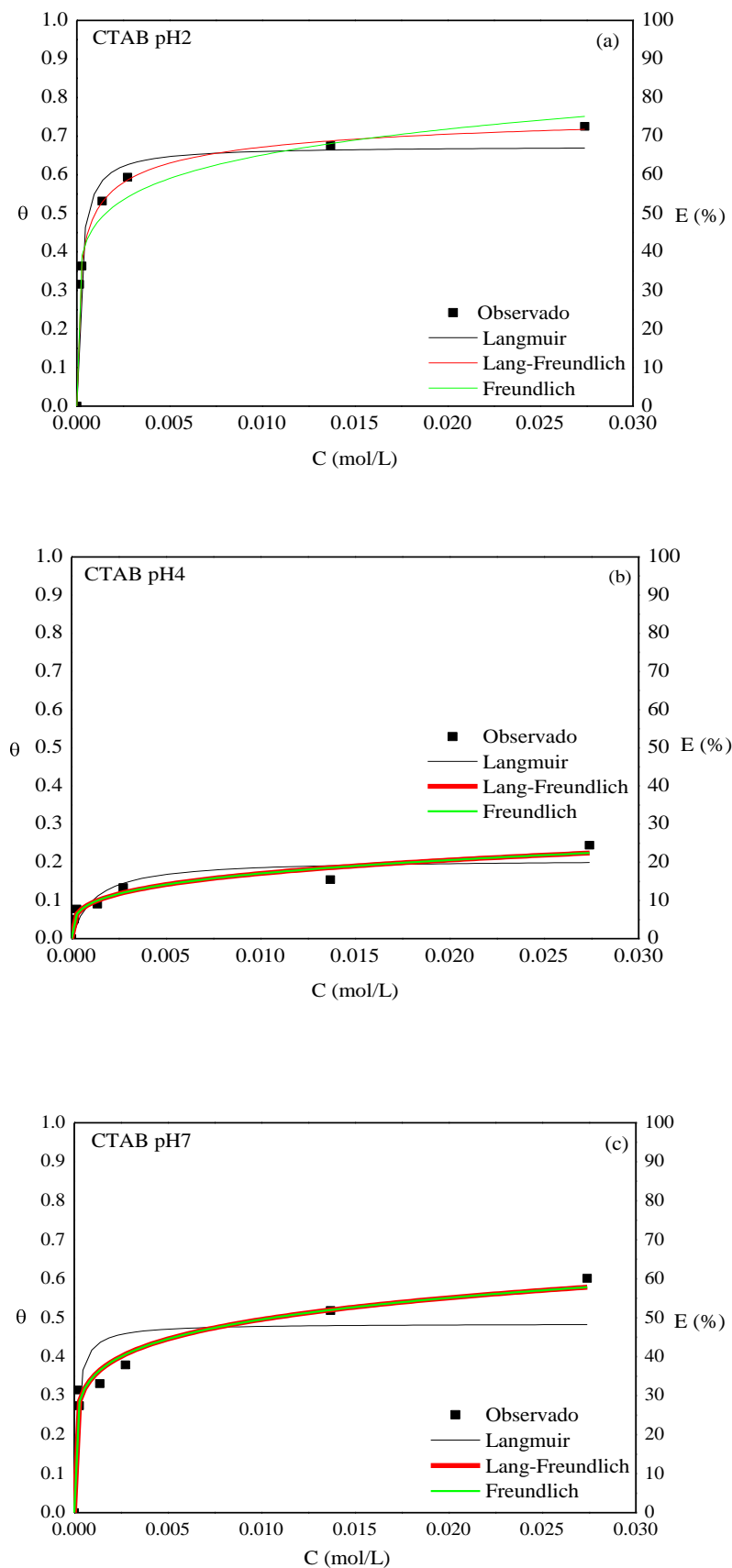


Figura 5.32: Curvas dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o CTAB em função da concentração (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.

Os resultados apresentados na Figura 5.32 mostram que aparentemente todas as isotermas se ajustam ao fenômeno de adsorção para o CTAB. A isoterma de Langmuir se afastou dos dados experimentais mais acentuadamente para valores de pH 7, como observado na Figura 5.32c e justificado pelo valor do coeficiente de correlação apresentado na Tabela 5.4.

Os resultados dos parâmetros físico-químicos dos modelos das isotermas estudadas são apresentados na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Parâmetros das isotermas estudadas para o CTAB em sistema micelar

pH	Langmuir	Freundlich	Langmuir- Freundlich
2	$K_L = 0.6473 \pm 0.02687$ $a_L = 4.743E3 \pm 1.035E3$ $R^2 = 0.974$ $\Delta G_{ads} = -8.87327$	$K_F = 1.251 \pm 0.112$ $n_F = 7.047 \pm 0.804$ $R^2 = 0.977$ $\Delta G_{ads} = -10.5057$	$K_{LF} = 0.8036 \pm 0.03094$ $a_{LF} = 48.49 \pm 21.28$ $n_{LF} = 2.0425 \pm 0.193$ $R^2 = 0.998$ $\Delta G_{ads} = -9.40915$
4	$K_L = 0.20972 \pm 0.03072$ $a_L = 843.48 \pm 527.48$ $R^2 = 0.83$ $\Delta G_{ads} = -6.08096$	$K_F = 0.593 \pm 0.116$ $n_F = 3.696 \pm 0.554$ $R^2 = 0.94$ $\Delta G_{ads} = -8.6562$	$K_{LF} = 77.29 \pm 3.968E4$ $a_{LF} = 0.0077 \pm 3.977$ $n_{LF} = 3.696 \pm 3.417$ $R^2 = 0.926$ $\Delta G_{ads} = -20.7223$
7	$K_L = 0.48506 \pm 0.05305$ $a_L = 6.574E3 \pm 4.225E3$ $R^2 = 0.811$ $\Delta G_{ads} = -8.1584$	$K_F = 1.004 \pm 0.108$ $n_F = 6.519 \pm 0.839$ $R^2 = 0.967$ $\Delta G_{ads} = -9.96077$	$K_{LF} = 112.75 \pm 3.947E4$ $a_{LF} = 0.0087 \pm 3.162$ $n_{LF} = 6.496 \pm 8.448$ $R^2 = 0.959$ $\Delta G_{ads} = -21.6578$

A Tabela 5.4 apresenta os valores dos parâmetros e seus erros, que são os valores gerados pelos modelos, assim como também os valores dos coeficientes de correlação e das energias livre de adsorção. As isotermas de adsorção de Freundlich e Langmuir-Freundlich foram as que melhor se ajustaram, conforme os valores dos coeficientes de correlação. Para este conjunto de valores se observa que a isoterma de Freundlich apresenta menor erro, assim há três evidências (o ajuste da curva, os valores do coeficiente de correlação e o erro dos parâmetros) que sugerem que a isoterma de adsorção de Freundlich valida matematicamente o comportamento dos valores de θ obtidos a partir da eficiência da inibição a corrosão.

Os parâmetros de constante de adsorção da isoterma de Freundlich (K_f) e fator de heterogeneidade (n_f) são adequados para estas curvas devido às micelas, possivelmente achatadas (como visto em SAXS), se adsorverem na superfície e repelir as outras micelas que estão do lado. Assim, os altos valores de heterogeneidade indicam maiores acomodações das micelas na superfície metálica, o que gera maior grau de cobertura, resultando em boa eficiência de inibição a corrosão.

Os valores da constante de adsorção para a isoterma de Freundlich mostram a intensidade da atração entre as micelas e a superfície metálica. Observando os gráficos da Figura 5.32 e os dados apresentados na Tabela 5.4 é perceptível que os maiores valores de K_f são para os pH's que têm maior eficiência de cobertura da superfície do metal, corroborando com o que representa a constante no processo de adsorção.

A isoterma de Langmuir não se ajusta tão bem ao fenômeno de adsorção porque este modelo valida adsorção em monocamadas, assim essa isoterma tem limitações.

De acordo com os valores de ΔG_{ads} o processo de adsorção sobre a superfície do aço carbono apresentados pelos sistemas micelares contendo o tensoativo CTAB é tipicamente física, pois neste tipo de adsorção as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície e a energia de interação apresenta valor entálpico médio de $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5.6.1.2 Estudo das isotermas de adsorção para o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) em sistema micelar

A Figura 5.33 mostra os resultados dos modelos das isotermas de adsorção aplicadas para o estudo de adsorção para o tensoativo SDS em pH 4 e pH 7.

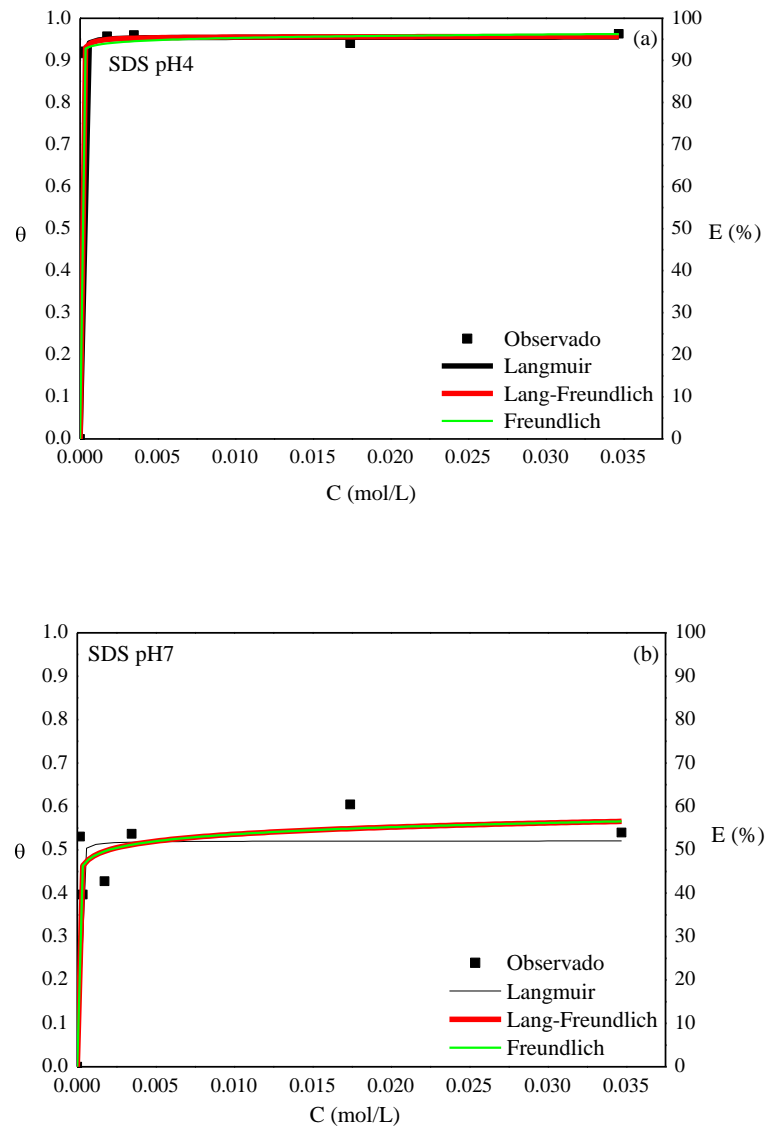


Figura 5.33: Curvas dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o SDS em função da concentração (a) pH 4, (b) pH 7.

A análise da Figura 5.33 mostra que todas as isothermas aplicadas, ou seja, as isothermas de Langmuir, Freundlich e de Lagmuir- Freundlich se ajustaram ao fenômeno de adsorção para o SDS em pH 4. Já para o sistema em pH 7, as isothermas não se ajustaram bem aos pontos experimentais, devido os valores de θ não terem aumento gradativo em função do aumento da concentração, o que dificultou o ajuste, porém as isothermas de Freundlich e Langmuir-Freundlich se ajustaram da mesma forma. Os valores dos parâmetros das isothermas aplicadas são apresentados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Parâmetros das isotermas estudadas para o SDS em sistema micelar.

pH	Langmuir	Freundlich	Langmuir- Freundlich
4	$K_L = 0.9544 \pm 0.00522$ $a_L = 1.177E5 \pm 3.096E4$ $R^2 = 0.99$ $\Delta G_{ads} = -9.83542$	$K_F = 0.998 \pm 0.0186$ $n_F = 127.48 \pm 49.223$ $R^2 = 0.99$ $\Delta G_{ads} = -9.94592$	$K_{LF} = 0.957 \pm 0.00979$ $a_{LF} = 1.06E4 \pm 9.38E4$ $n_{LF} = 1.2963 \pm 1.1417$ $R^2 = 0.99$ $\Delta G_{ads} = -9.84198$
7	$K_L = 0.5206 \pm 0.0394$ $a_L = 51.77E4 \pm 9.049E4$ $R^2 = 0.88$ $\Delta G_{ads} = -8.33359$	$K_F = 0.645 \pm 0.106$ $n_F = 22.969 \pm 14.271$ $R^2 = 0.88$ $\Delta G_{ads} = -8.86445$	$K_{LF} = 12.038 \pm 5.631E3$ $a_{LF} = 0.0574 \pm 28.361$ $n_{LF} = 22.023 \pm 457.10$ $R^2 = 0.90$ $\Delta G_{ads} = -16.1152$

A análise da Tabela 5.5 mostra que os valores dos coeficientes de correlação para o sistema em pH 4 foi 0.99 para todas as isotermas, o que indica que as três isotermas de adsorção testadas, se ajustaram bem. Já para o sistema em pH 7 o melhor coeficiente de correlação foi o da isoterma de Langmuir-Freundlich. Entretanto os valores dos erros dos parâmetros referentes a essa isoterma foram altos, sugerindo que esse modelo não é tão satisfatório para explicar, matematicamente, o fenômeno de adsorção. Assim podemos dizer que a isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou ao fenômeno de adsorção para os sistemas micelares com SDS em pH 4 e pH7, pois obteve bons coeficientes de correlação e os valores dos erros para a sua constante de adsorção (K_f) e o fator de heterogeneidade (n_f) foram menores. Comparando os parâmetros, observou-se que os valores de K_f e n_f para o sistema em pH 4 foram maiores, indicando que a formação multicamada é mais favorecida, obtendo assim uma maior cobertura da superfície do metal, o que justifica a melhor eficiência de inibição à corrosão desse sistema.

Os valores de ΔG_{ads} indicam que o processo de adsorção para o SDS em sistemas micelares é do tipo física, devido apresentar valores entálpicos abaixo de 20 kJ.mol^{-1} .

5.6.1.3 Estudo das isotermas de adsorção para o UNITOL L90 em sistemas micelares

A Figura 5.34 apresenta os resultados dos modelos das isotermas de adsorção aplicadas o tensoativo UNITOL L90 (Álcool Laurílico com 9 EO) em pH 2.

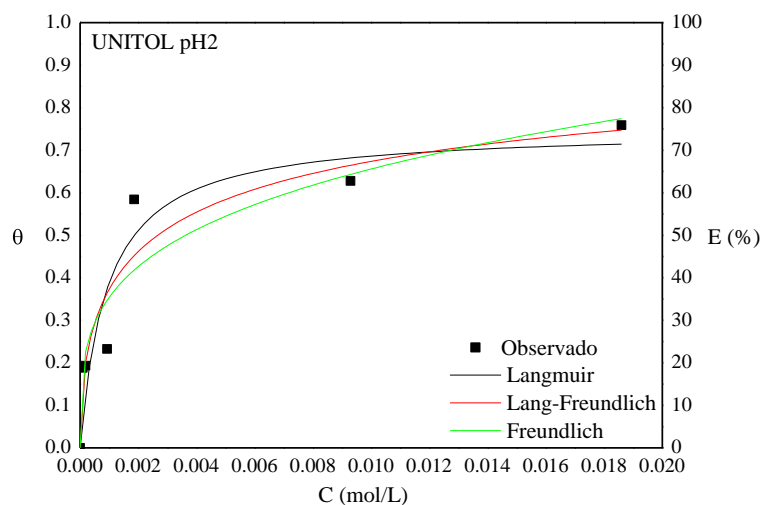


Figura 5.34: Curvas dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o UNITOL L90 em pH 2 em função da concentração.

A análise da Figura 5.34 mostra que a isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou ao fenômeno de adsorção para o UNITOL L90, em pH 2. Na Tabela 5.6 são apresentados os valores dos parâmetros das isotermas aplicadas.

Tabela 5.6: Parâmetros das isotermas estudadas para o UNITOL L90 em sistema micelar

pH	Langmuir	Freundlich	Langmuir- Freundlich
2	$K_L = 0.7499 \pm 0.0904$	$K_F = 2.249 \pm 0.652$	$K_{LF} = 1.062 \pm 0.7573$
	$a_L = 1.076E3 \pm 532.99$	$n_F = 3.736 \pm 0.775$	$a_{LF} = 17.7986 \pm 62.305$
	$R^2 = 0.894$	$R^2 = 0.895$	$n_{LF} = 1.977 \pm 1.3178$
	$\Delta G_{ads} = -9.23779$	$\Delta G_{ads} = -11.9589$	$R^2 = 0.883$
			$\Delta G_{ads} = -10.0999$

Os resultados apresentados na Tabela 5.6 confirmam que a isoterma de Freundlich foi a que melhor se ajustou ao fenômeno de adsorção, pois obteve melhor coeficiente de correlação, portanto a adsorção do tensoativo UNITOL L90 na superfície do aço ocorre em multicamadas. Assim como para os outros sistemas micelares, o processo de adsorção para o UNITOL L90 foi tipicamente física, devido apresentar valor de $\Delta G_{ads} = -11.9589$, indicando que a adsorção das moléculas na superfície é fraca.

5.6.2 Estudo das isotermas para os sistemas microemulsionados

5.6.2.1 Estudo das isotermas para o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) em sistema microemulsionado

Os resultados apresentados na Figura 5.35 mostram os modelos de isotermas aplicados ao fenômeno de adsorção para o sistema microemulsionado com CTAB.

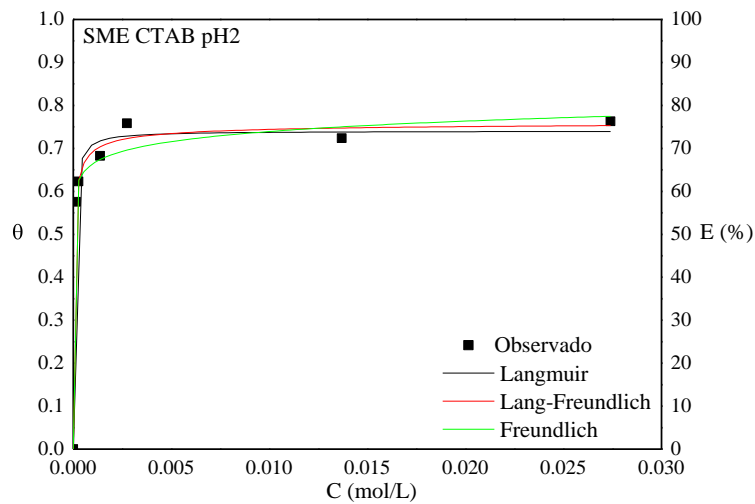


Figura 5.35: Curvas dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o SME CTAB em função da concentração.

A análise dos resultados, apresentados na Figura 5.35, mostra que aparentemente todas isotermas se ajustam ao fenômeno de adsorção para o sistema microemulsionado com CTAB em pH 2. Os valores dos parâmetros de adsorção das isotermas estudadas estão na Tabela 5.7.

Tabela 5.7: Parâmetros das isotermas estudadas para o SME CTAB.

pH	Langmuir	Freundlich	Langmuir- Freundlich
2	$K_L = 0.74 \pm 0.01381$	$K_F = 0.916 \pm 0.06$	$K_{LF} = 0.763 \pm 0.03332$
	$a_L = 2.297E5 \pm 4.455E4$	$n_F = 21.489 \pm 4.896$	$a_{LF} = 563.9 \pm 1.466E4$
	$R^2 = 0.99$	$R^2 = 0.982$	$n_{LF} = 1.698 \pm 0.8242$
	$\Delta G_{ads} = -9.20487$	$\Delta G_{ads} = -9.7335$	$R^2 = 0.99$
			$\Delta G_{ads} = -9.2807$

Os resultados apresentados na Tabela 5.7 mostram que todas as isotermas obtiveram bons coeficientes de correlação. Entretanto, os valores dos erros dos parâmetros referentes às isotermas de Langmuir e Langmuir-Freundlich foram altos, o que indica que elas não se ajustam tão bem ao fenômeno de adsorção. Assim, a isoterma de Freundlich válida, de forma mais adequada, o fenômeno de adsorção, pois esta obteve menor erro de seus parâmetros, bom coeficiente de correlação e se ajustou bem aos valores de θ . O alto valor de n_f indica maior acomodação das micelas na superfície metálica, com alta formação de multicamada, o que gera maior grau de cobertura, confirmando os bons resultados de eficiência de inibição à corrosão.

O valor de ΔG_{ads} indica que o processo de adsorção para o sistema microemulsionado com CTAB na superfície do aço é do tipo física, pois neste tipo de adsorção esse valor é menor que 20 kJ.mol^{-1} , indicando que as moléculas encontram-se fracamente ligadas à superfície.

5.6.2.2 Estudo das isotermas de adsorção para o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) em sistema microemulsionado

Os resultados apresentados na Figura 5.36 são referentes aos ajustes das isotermas ao fenômeno de adsorção para o sistema microemulsionado com SDS.

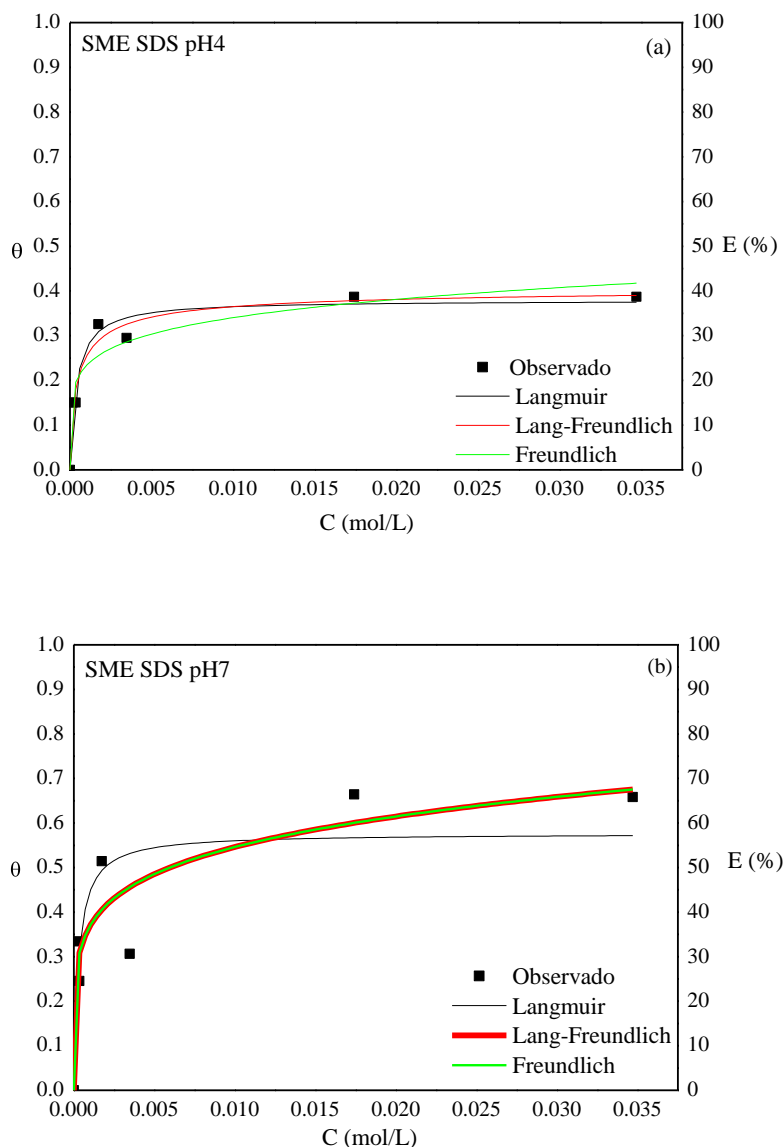


Figura 5.36: Curvas dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o SME SDS em função da concentração (a) pH 4, (b) pH 7.

Pode-se observar, que todos os modelos das isothermas aplicadas se ajustam ao fenômeno de adsorção para o sistema microemulsionado com SDS em pH 4. Já para o sistema em pH 7, as isothermas de Freundlich e de Langmuir-Freundlich tiveram o mesmo comportamento, mas esse sistema tornou difícil o ajuste das isothermas devido a diminuição do valor de θ em uma das concentrações.

Na Tabela 5.7 são apresentados os valores dos parâmetros de adsorção para o sistema microemulsionado com SDS.

Tabela 5.8: Parâmetros das isotermas estudadas para o SME SDS.

pH	Langmuir	Freundlich	Langmuir-Freundlich
4	$K_L = 0.379 \pm 0.0195$ $a_L = 2.509E3 \pm 668.25$ $R^2 = 0.963$ $\Delta G_{ads} = -7.54709$	$K_F = 0.724 \pm 0.129$ $n_F = 6.093 \pm 1.278$ $R^2 = 0.916$ $\Delta G_{ads} = -9.15071$	$K_{LF} = 0.4105 \pm 0.0434$ $a_{LF} = 196.09 \pm 374.79$ $n_{LF} = 1.439 \pm 0.465$ $R^2 = 0.958$ $\Delta G_{ads} = -7.7449$
7	$K_L = 0.576 \pm 0.0802$ $a_L = 3.408E3 \pm 2.560E3$ $R^2 = 0.698$ $\Delta G_{ads} = -8.58413$	$K_F = 1.197 \pm 0.304$ $n_F = 5.864 \pm 1.704$ $R^2 = 0.84$ $\Delta G_{ads} = -10.3964$	$K_{LF} = 9.150E3 \pm 4.71E8$ $a_{LF} = 1.309E-4 \pm 6.746$ $n_{LF} = 5.864 \pm 15.731$ $R^2 = 0.80$ $\Delta G_{ads} = -32.5501$

Analisando a Tabela 5.8, se observa que das três isotermas de adsorção testadas, obteve-se o melhor coeficiente de correlação das isotermas de Langmuir e de Langmuir-Freundlich, para o sistema em pH 4. Já para o sistema em pH 7, a isoterma de Freundlich foi a que obteve melhor coeficiente de correlação. Porém, os resultados apresentados na Tabela 5.8 mostram que os valores dos erros dos parâmetros da isoterma de Langmuir e de Langmuir-Freundlich foram altos, sugerindo que estes modelos não se ajustam muito bem ao fenômeno de adsorção. A isoterma Freundlich se ajustou melhor ao fenômeno de adsorção, devido apresentar menor erro de seus parâmetros.

Analisando os parâmetros de constante de adsorção da isoterma de Freundlich (K_f) e fator de heterogeneidade (n_f), observa-se que K_f aumenta quando se aumenta o pH, sendo maior para o sistema com maior eficiência de inibição, pois quanto maior o K_f maior atração entre as micelas e a superfície metálica. Já os valores de n_f diminuem com o aumento do pH, indicando que a acomodação das micelas em multicamadas é desfavorecida, o que está contrário aos valores de K_f , pois menores valores de n_f geram menor grau de cobertura, mas este fenômeno pode ser explicado porque no sistema em pH 4 existe uma maior quantidade de micelas no meio e portanto a formação de multicamadas é facilitada, mas o valor de K_f é maior em pH 7, porque neste meio existem micelas achatadas (ver SAXS), que se acomodam melhor na superfície do metal obtendo um maior grau de cobertura.

Os valores de ΔG_{ads} são menores que 20 kJ.mol^{-1} , indicando que o processo de adsorção para o SDS em sistemas microemulsionado é do tipo física.

5.6.2.3 Estudo das isothermas de adsorção para o UNITOL L90 em sistema microemulsionado

A Figura 5.37 apresenta os modelos de isothermas aplicadas ao fenômeno de adsorção do sistema microemulsionado com UNITOL L90.

A análise dos resultados apresentados na Figura 5.37 mostra que todas as isothermas aplicadas se ajustaram de forma igual ao fenômeno de adsorção, para o sistema microemulsionado com UNITOL L90 em pH 2 e pH 4. Mas em pH 4, as isothermas fugiram dos pontos de θ observados, porque os valores de eficiência para esse sistema tiveram um crescimento não linear, o que dificultou o ajuste das isothermas. Já para o sistema em pH 7 (Figura 5.37c) a isoterma de Langmuir foi a que menos se ajustou ao fenômeno de adsorção.

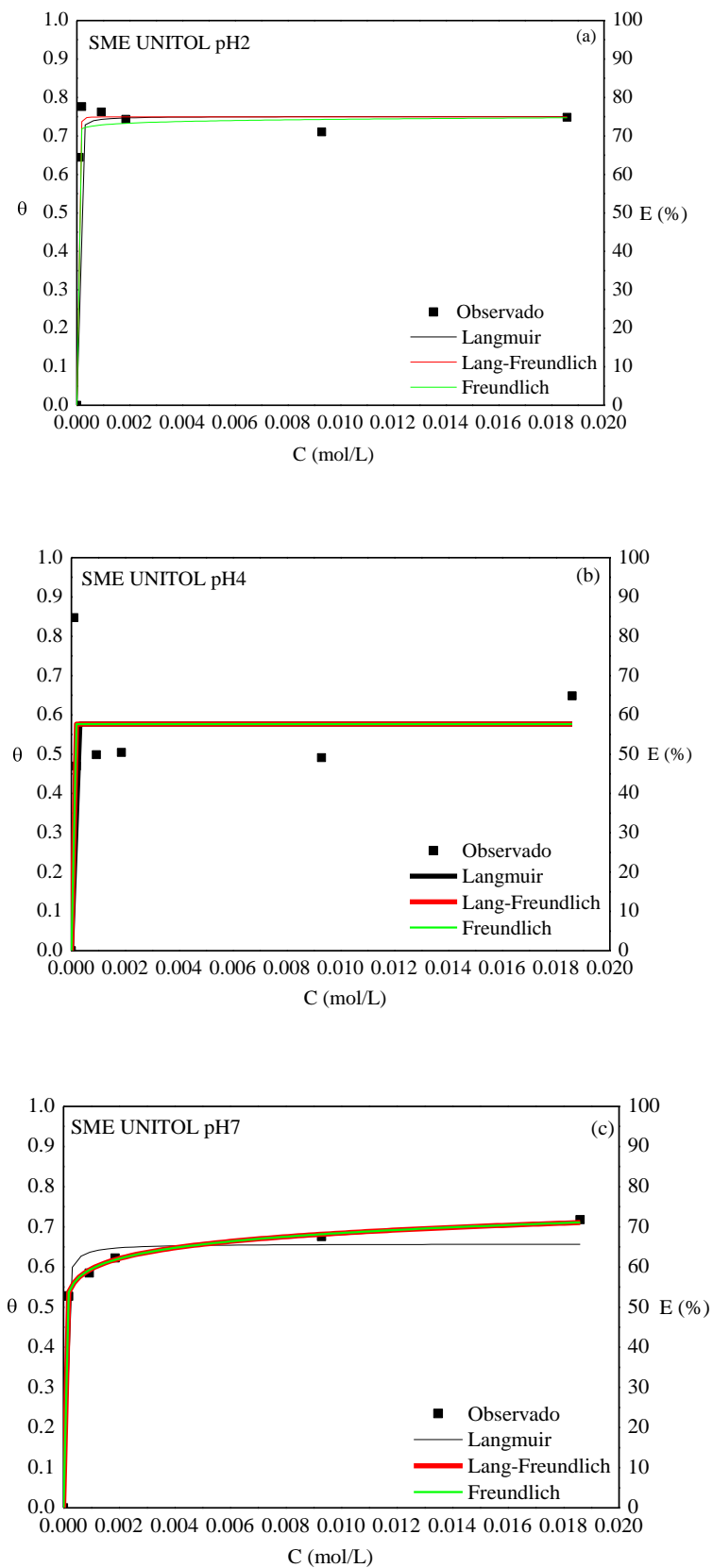


Figura 5.37: Curvas dos modelos de Langmuir, Freundlich e Langmuir-Freundlich para o SME UNITOL L90 em função da concentração (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.

Os valores dos parâmetros das isotermas estudadas são mostrados na Tabela 5.9.

Tabela 5.9: Parâmetros das isotermas estudadas para o SME UNITOL L90.

pH	Langmuir	Freundlich	Langmuir- Freundlich
2	$K_L = 0.7508 \pm 0.0659$ $a_L = -7.873E45 \pm 7.26E45$ $R^2 = 0.98$ $\Delta G_{ads} = -9.24077$	$K_F = 0.773 \pm 0.0709$ $n_F = 118.049 \pm 187.77$ $R^2 = 0.97$ $\Delta G_{ads} = -9.31296$	$K_{LF} = 0.749 \pm 0.0144$ $a_{LF} = 7.49E13 \pm 2.28E15$ $n_{LF} = 0.308 \pm 0.329$ $R^2 = 0.989$ $\Delta G_{ads} = -9.23482$
4	$K_L = 0.57675 \pm 0.0951$ $a_L = 2.74E17 \pm 9.03E29$ $R^2 = 0.724$ $\Delta G_{ads} = -8.58736$	$K_F = 0.576 \pm 0.06$ $n_F = 7.725E24$ $R^2 = 0.67$ $\Delta G_{ads} = -8.58413$	$K_{LF} = 0.7778$ $a_{LF} = 2.8682$ $n_{LF} = 1.628E26$ $R^2 = 0.586$ $\Delta G_{ads} = -9.3283$
7	$K_L = 0.6577 \pm 0.024$ $a_L = 3.243E5 \pm 1.196E5$ $R^2 = 0.97$ $\Delta G_{ads} = -8.91276$	$K_F = 0.906 \pm 0.0196$ $n_F = 16.422 \pm 0.906$ $R^2 = 0.998$ $\Delta G_{ads} = -9.7063$	$K_{LF} = 9.639 \pm 183.73$ $a_{LF} = 0.103 \pm 2.156$ $n_{LF} = 15.384 \pm 20.063$ $R^2 = 0.998$ $\Delta G_{ads} = -15.5646$

A análise da Tabela 5.9, mostra que para o sistema em pH 2, as três isotermas de adsorção testadas, se ajustaram bem ao fenômeno de adsorção, conforme os valores dos coeficientes de correlação. Em pH 4, os valores do coeficiente de correlação não foram bons, pois como já visto pelos gráficos foi difícil o ajuste das isotermas. Já em pH 7 os melhores coeficientes de correlação foram os da isoterma de Freundlich e Langmuir- Freundlich. Assim podemos dizer que a isoterma que melhor se ajustou foi a Freundlich, pois através da análise dos erros dos parâmetros das isotermas aplicadas, observa-se que a isoterma que apresenta menor erro é a de Freundlich, sugerindo que este modelo valida de forma mais adequada o comportamento do estudo de eficiência de inibição da corrosão. Esta isoterma se adequou melhor, pois existem muitas micelas do UNITOL L90 na forma achatada o que facilita a adsorção em multicamadas, gerando maior grau de cobertura na superfície metálica, resultando em boa eficiência a corrosão. Os altos valores de heterogeneidade indicam maior adsorção na superfície metálica, e o favorecimento de formação de multicamadas, pois é mais fácil acomodar as micelas achatadas umas sobre as outras. O processo de adsorção para o

UNITOL L90 em sistemas microemulsionado foi do tipo física, devido apresentar valores de ΔG_{ads} menores que $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

5.7 CURVAS DE POLARIZAÇÃO

Nos itens 5.7.1 e 5.7.2 são apresentadas as Figuras que mostram as curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas que foram obtidas para o aço API5LX Gr X42 na presença dos tensoativos em soluções e em sistemas microemulsionados.

5.7.1 Curvas de polarização para os sistemas micelares

As curvas de polarização para os sistemas micelares dos tensoativos CTAB, SDS e UNITOL L90 são apresentadas nas Figuras 5.38, 5.39 e 5.40, respectivamente.

5.7.1.1 Curvas de polarização para o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) em sistemas micelares

Na Figura 5.38 são apresentadas as curvas de polarização anódicas e catódicas para o tensoativo CTAB nos pH's 2, 4 e 7, variando as concentrações do tensoativo no meio salino de NaCl 0,5M.

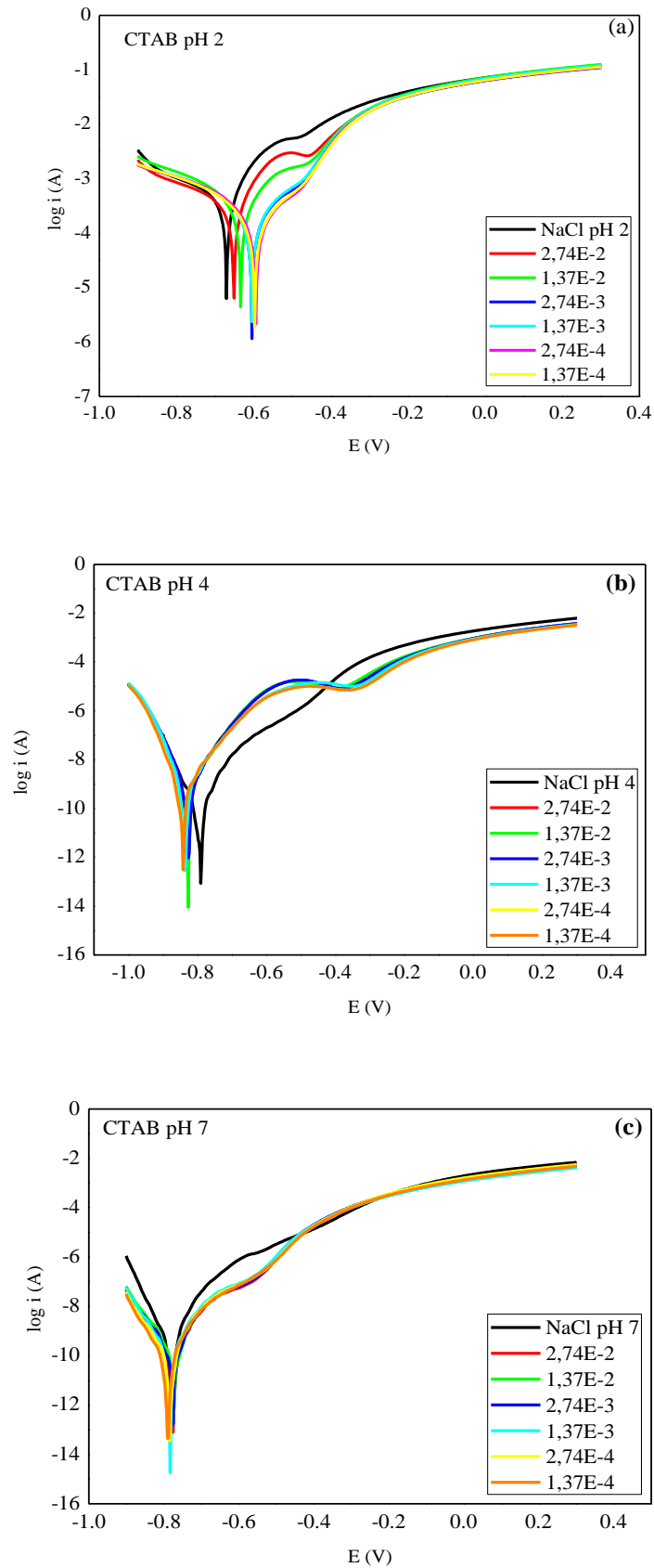


Figura 5.38: Curvas de polarização potenciodinâmicas do aço na presença de CTAB em solução de NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.

A análise dos resultados apresentados na Figura 5.38a, mostra que as curvas de polarização passam para valores de potenciais mais positivos à medida que se aumenta a concentração do tensoativo no meio. As curvas anódicas apresentam-se polarizadas em relação à curva obtida sem a presença do inibidor, isto significa que o CTAB em solução micelar de NaCl 0,5 M à pH 2 inibe as reações de dissolução do aço API5LX Gr X42. Esses resultados indicam que o CTAB deve formar uma película protetora nos sítios anódicos agindo como uma barreira entre o meio e a superfície do metal.

Para o CTAB em pH 4 (Figura 5.38b), as curvas de polarização mostram que há uma pequena faixa de potencial em que os valores de corrente de corrosão diminuí em relação a curva sem inibidor, indicando que ocorre inibição de corrosão nessa faixa de potencial, mostrando que o CTAB nesse meio é um inibidor pouco eficiente.

Na Figura 5.38c são apresentadas as curvas de polarização anódicas e catódicas para o CTAB em solução de NaCl 0,5M, em pH 7. Observou-se que todas as curvas apresentaram praticamente o mesmo potencial de corrosão e que as curvas anódicas e catódicas estão mais polarizadas em relação a curva obtida sem a presença do inibidor, o que significa que o CTAB inibe a dissolução do metal e as reações de hidrogênio (BUENO, 2008, p. 86).

5.7.1.2 Curvas de polarização para o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) em sistema micelar

A Figura 5.39 mostra as curvas de polarização do aço API5LX Gr X42 para o SDS em diferentes concentrações em solução de NaCl 0,5 M nos pH's 2, 4 e 7.

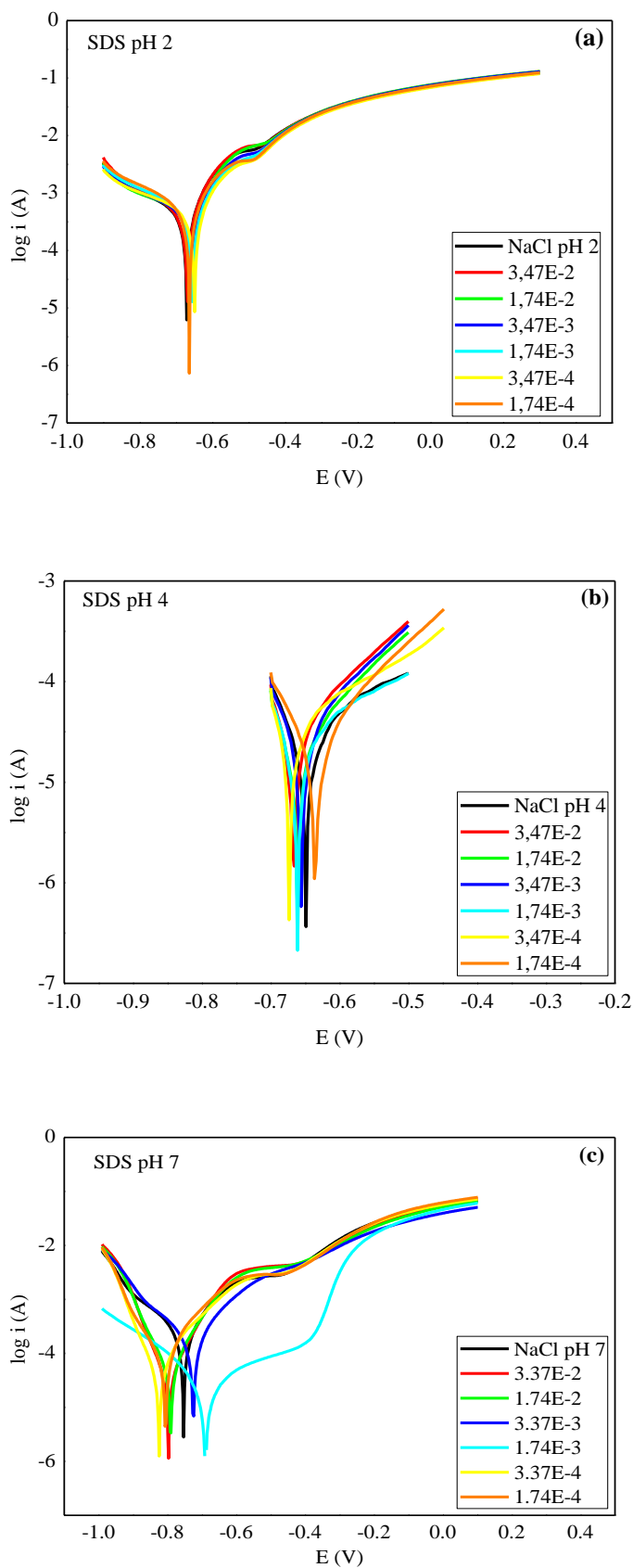


Figura 5.39: Curvas de polarização potenciodinâmicas do aço na presença de SDS em solução de NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.

A análise da Figura 5.39a mostra que as curvas com e sem inibidor tiveram praticamente os mesmos comportamentos, o que significa que nesse meio o SDS não se comporta como um bom inibidor. Para o SDS em pH 4 (Figura 5.39b), as curvas de polarização mostram que há uma variação no potencial de corrosão e que há mudança nos valores de corrente de corrosão, indicando que ocorre inibição. Já para o SDS em pH 7 (Figura 5.39c), a maioria das curvas apresentaram o potencial de corrosão mais negativos comparados a curvas sem inibidor, mas elas encontram-se mais polarizadas, principalmente as curvas catódicas, o que significa que o potencial do metal se torna menos nobre, assim tem-se um suprimento de elétrons e a reação procederá no sentido de deposição catódica, ou seja, ele age inibindo as reações de hidrogênio.

5.7.1.3 Curvas de polarização para o UNITOL L90 em sistema micelar

A Figura 5.40 mostra as curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas que foram obtidas na presença do UNITOL L90 em solução micelar de NaCl 0,5M nos pH 2, 4 e 7, em diferentes concentrações.

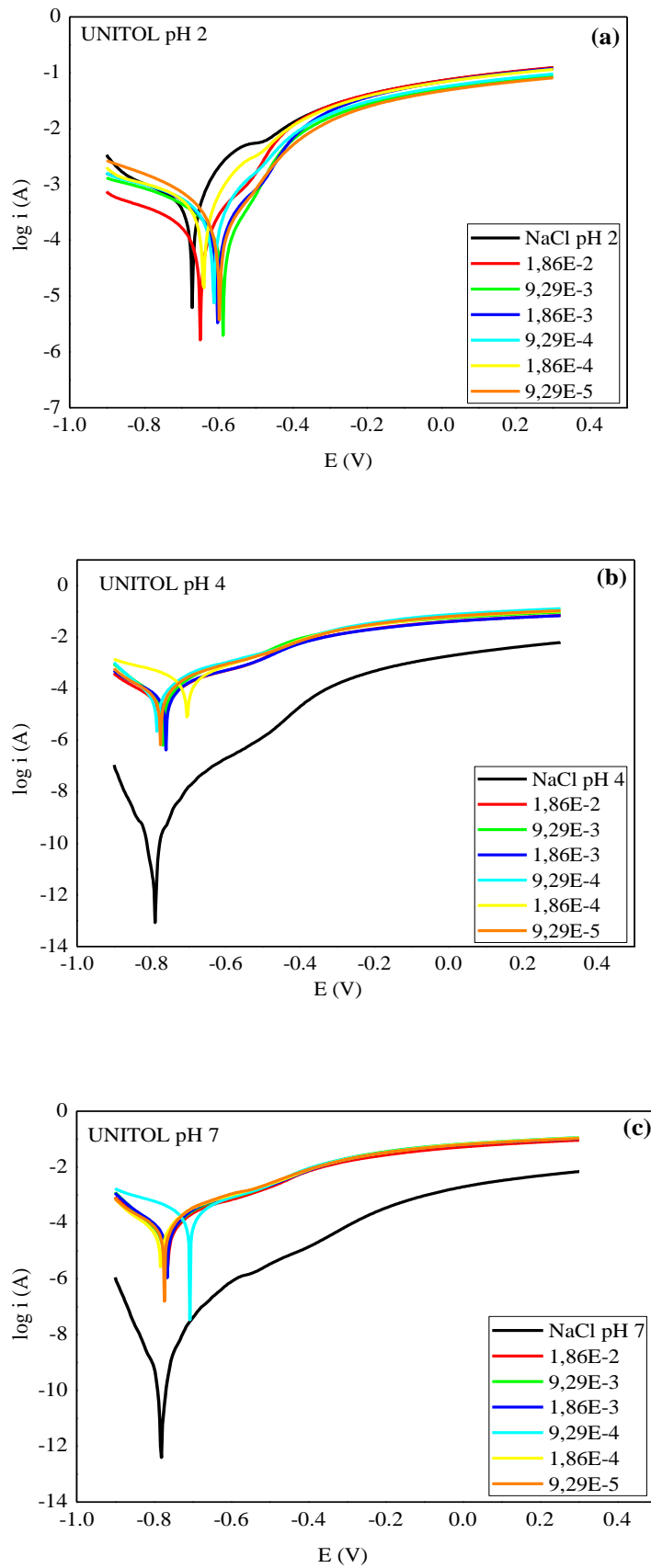


Figura 5.40: Curvas de polarização potenciodinâmicas do aço na presença de UNITOL L90 em solução de NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.

A análise da Figura 5.40a mostra que os potenciais de corrosão foram afastados para valores mais positivos quando comparadas à curva sem inibidor, o que pode indicar inibição de corrosão. Observou-se também que as curvas anódicas e catódicas apresentam-se polarizadas em relação à curva obtida sem a presença do inibidor, indicando que o UNITOL L90 nesse meio inibe a dissolução do metal e as reações de hidrogênio (BUENO, 2008, p. 86).

As Figuras 5.40b e 5.40c apresentam as curvas de polarização para o UNITOL L90 em solução de NaCl 0,5 M em pH 4 e em pH 7, respectivamente. Observou-se que o UNITOL L90 apresentaram os mesmos comportamentos nesses meios, onde as curvas de polarização com a presença do inibidor tiveram valores de corrente de corrosão menores quando comparados com a curva de polarização sem inibidor, o que significa que nesses meios o UNITOL L90 não inibe a dissolução do metal indicando que ele não é um inibidor eficaz nesses valores de pH.

5.7.2 Curvas de polarização para os sistemas microemulsionados

As Figuras 5.41, 5.42 e 5.43, apresentam as curvas de polarização para os sistemas microemulsionados dos tensoativos CTAB, SDS e UNITOL L90, respectivamente.

5.7.2.1 Curvas de polarização para o Brometo de Cetiltrimetilamônio (CTAB) em sistema microemulsionado

A Figura 5.41 mostra as curvas de polarização para o CTAB em solução de NaCl 0,5 M em pH 2, pH 4 e pH 7.

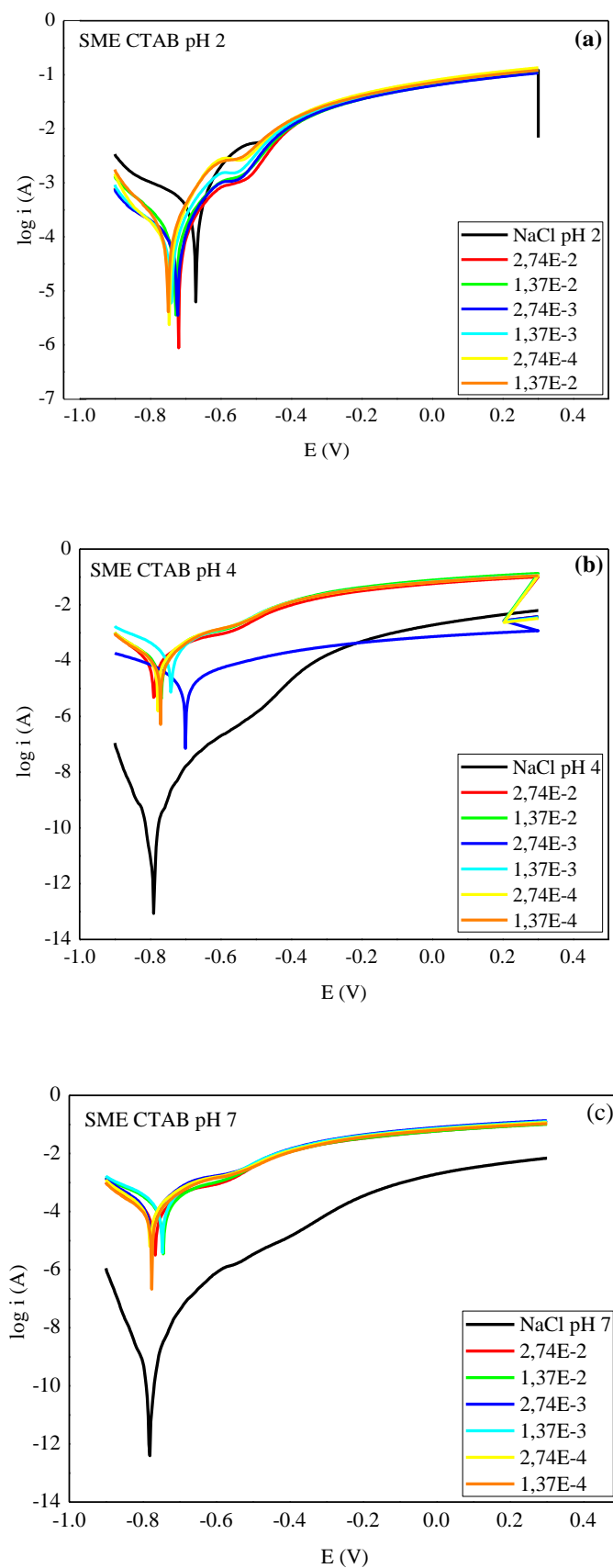


Figura 5.41: curvas de polarização potenciodinâmicas do aço na presença SME CTAB em solução de NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.

Os resultados mostram que para o sistema com pH 2, os valores de potenciais passam para valores mais negativos comparado com a curva sem inibidor, mas os valores de corrente de corrosão diminuem em função da concentração, o que pode indicar inibição das reações anódicas. Os sistemas com NaCl pH 4 e NaCl pH 7 mostram que as curvas de polarização com a presença do inibidor tiveram valores de corrente de corrosão menores quando comparados com a curva de polarização na ausência inibidor, o que significa que nesses meios não há inibição.

5.7.2.2 Curvas de polarização para o Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) em sistemas microemulsionados

A Figura 5.42 mostra as curvas de polarização anódicas e catódicas para o sistema microemulsionado com SDS em solução de NaCl 0,5 M nos pH's 2, 4 e 7.

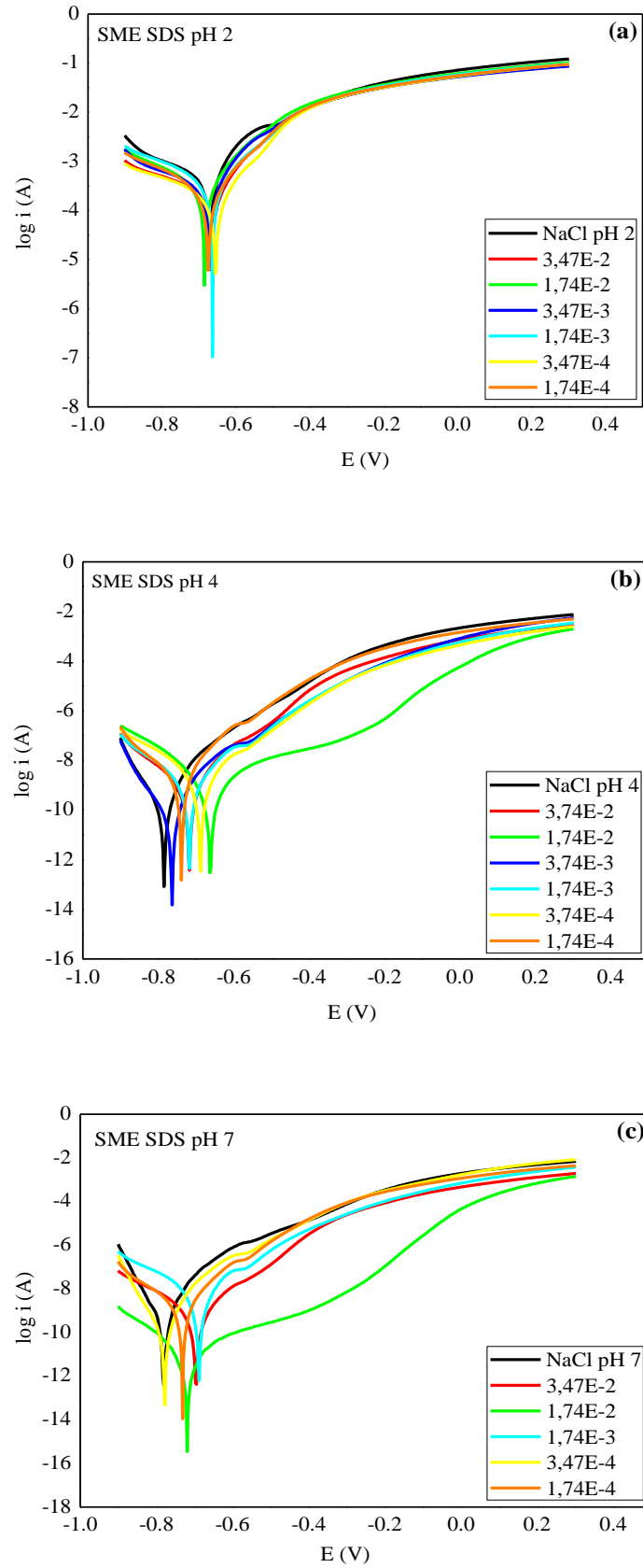


Figura 5.42: Curvas de polarização potenciodinâmicas do aço na presença do SME SDS em solução de NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.

A Figura 5.42a mostra que as curvas com e sem inibidor tiveram praticamente os mesmos comportamentos, o que significa que nesse meio o SDS não se comporta como um bom inibidor. Já as Figuras 5.42b e 5.42c mostram que os valores dos potenciais de corrosão foram afastados para valores mais positivos à medida em que se variava a concentração de tensoativo, o que indica inibição de corrosão mesmo em concentrações baixas. Além disso, as curvas estão mais polarizadas em relação à curva sem inibidor, principalmente, as curvas anódicas, indicando inibição da dissolução do metal.

5.7.2.3 Curvas de polarização para o UNITOL L90 em sistema microemulsionado

Na Figura 5.43 são apresentadas as curvas de polarização anódicas e catódicas para o sistema microemulsionado com UNITOL L90 nas concentrações estudadas.

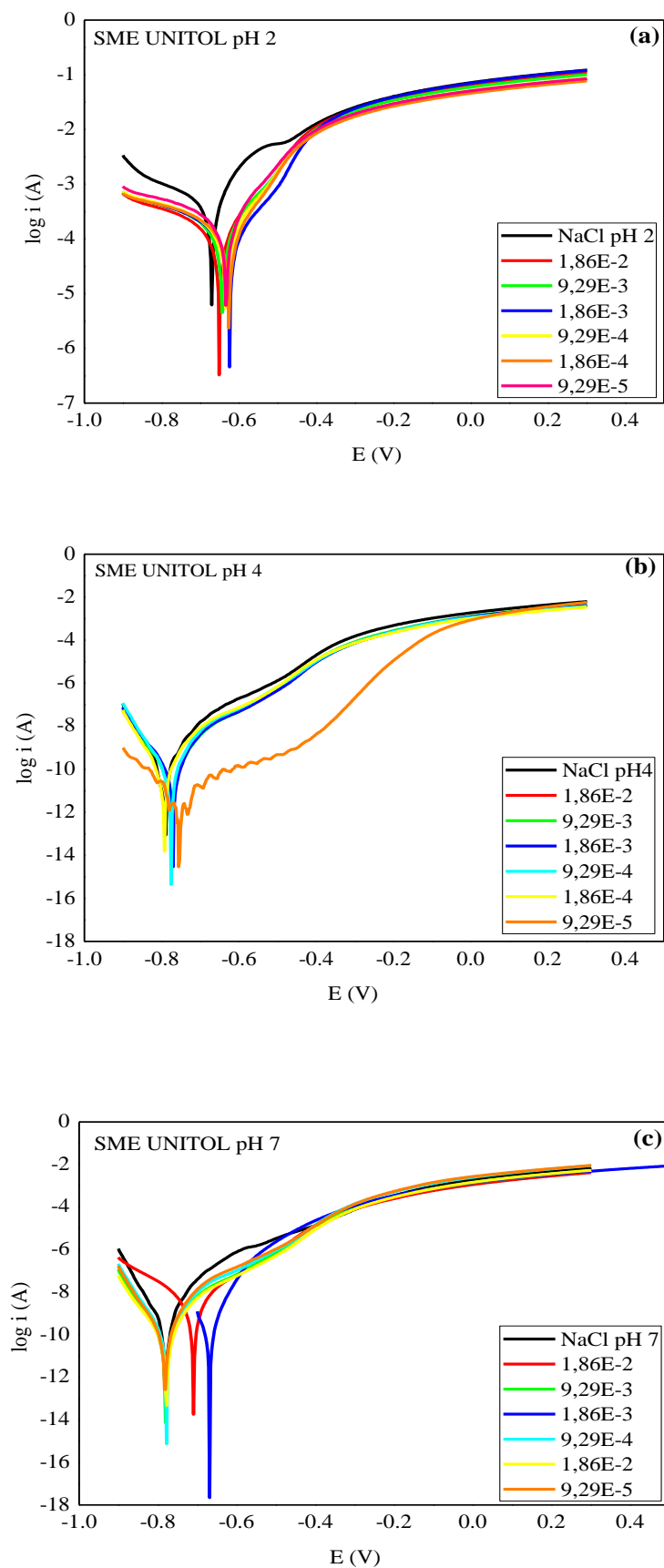


Figura 5.43: curvas de polarização potenciodinâmicas do aço na presença do SME UNITOL L90 em solução de NaCl 0,5M (a) pH 2, (b) pH 4 e (c) pH 7.

A análise da Figura 5.43a mostra que o potencial de corrosão das curvas de Tafel foram afastados para valores mais positivos quando comparadas à curva sem inibidor, o que indica inibição de corrosão. Obsevou-se também que as curvas anódicas e catódicas apresentam-se polarizadas em relação à curva obtida sem a presença do inibidor, isso mostra que o UNITOL L90 age inibindo a dissolução do metal e as reações de hidrogênio (BUENO, 2008, p. 86).

As curvas de polarização mostradas na Figura 5.43b são referentes ao sistema microemulsionado com UNITOL L90 em pH 4. Observou-se que os potenciais de corrosão das curvas com inibidor foram afastados para valores mais positivos e que nesse caso quando o tensoativo estava em sua menor concentração ($9,29E-5 \text{ mol.L}^{-1}$) houve uma grande polarização, principalmente da curva anódica, quando relacionada a curva obtida sem o inibidor, isto ocorre devido ao fenômeno de transporte de massa por difusão, que está relacionado à diferença de concentrações entre dois locais num dado sistema.

A Figura 5.43c mostra que o potencial de corrosão foi praticamente constante, exceto nas concentrações de $0,0186$ e $0,00186 \text{ mol.L}^{-1}$, onde nessas concentrações houve um maior afastamento do potencial de corrosão para valores mais positivos. Mas as curvas anódicas e catódicas estão mais polarizadas em relação a curva sem inibidor, indicando inibição da dissolução do metal e das reações de hidrogênio.

5.8 CONSIDERAÇÕES FINAIS DO ESTUDO DE EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO

A Tabela 5.10 apresenta o estudo comparativo dos valores de eficiência de inibição entre os sistemas micelares e microemulsionados em todas as concentrações estudadas.

Tabela 5.10: Eficiência dos sistemas micelares e microemulsionados

Tensoativo	pH	Sistema micelar		Sistema Microemulsionado		
		Concentração (mol/L)	Eficiência (%)	Concentração (mol/L)	Eficiência (%)	
CTAB	2	1.37E-4	32	1.37E-4	58	
		2.74E-4	36	2.74E-4	62	
		1.37E-3	53	1.37E-3	68	
		2.74E-3	59	2.74E-3	76	
		1.37E-2	67	1.37E-2	72	
		2.74E-2	73	2.74E-2	76	
	4	1.37E-4	5	1.37E-4	-	
		2.74E-4	8	2.74E-4	-	
		1.37E-3	9	1.37E-3	-	
		2.74E-3	13	2.74E-3	-	
		1.37E-2	15	1.37E-2	-	
		2.74E-2	24	2.74E-2	-	
	7	1.37E-4	31	1.37E-4	-	
		2.74E-4	27	2.74E-4	-	
		1.37E-3	33	1.37E-3	-	
		2.74E-3	38	2.74E-3	-	
		1.37E-2	52	1.37E-2	-	
		2.74E-2	60	2.74E-2	-	
	SDS	4	1.74E-4	92	1.74E-4	15
			3.74E-4	92	3.74E-4	15
			1.74E-3	96	1.74E-3	30
			3.74E-3	96	3.74E-3	33
			1.74E-2	96	1.74E-2	39
			3.74E-2	94	3.74E-2	39
7		1.74E-4	40	1.74E-4	25	
		3.74E-4	53	3.74E-4	33	
		1.74E-3	54	1.74E-3	31	
		3.74E-3	43	3.74E-3	51	
		1.74E-2	54	1.74E-2	66	
		3.74E-2	60	3.74E-2	66	
UNITOL L90	2	9.29E-5	19	9.29E-5	64	
		1.86E-4	19	1.86E-4	78	
		9.29E-4	23	9.29E-4	76	
		1.86E-3	58	1.86E-3	74	
		9.29E-3	63	9.29E-3	71	
		1.86E-2	76	1.86E-2	75	
	4	9.29E-5	-	9.29E-5	85	
		1.86E-4	-	1.86E-4	47	
		9.29E-4	-	9.29E-4	50	
		1.86E-3	-	1.86E-3	50	
		9.29E-3	-	9.29E-3	49	
		1.86E-2	-	1.86E-2	56	
	7	9.29E-5	-	9.29E-5	53	
		1.86E-4	-	1.86E-4	53	
		9.29E-4	-	9.29E-4	58	
		1.86E-3	-	1.86E-3	62	
		9.29E-3	-	9.29E-3	68	
		1.86E-2	-	1.86E-2	72	

Analisando comparativamente as eficiências do tensoativo CTAB pode-se observar que todos os sistemas micelares apresentaram boa eficiência de inibição, porém os sistemas microemulsionados só apresentou eficiência em pH 2. Nesse pH, os valores de eficiência para o sistema microemulsionado foram maiores que para o sistema micelar, em todas as concentrações estudadas, devido a formação de uma camada protetora mais homogênea sobre a superfície metálica. Entretanto, o CTAB foi melhor inibidor nos sistemas micelares, pois em todos os pH's estudados foi observado eficiência de inibição.

Para o tensoativo SDS não foi obtido eficiência de inibição para os sistemas em pH 2. Observou-se que em pH 4 as eficiências foram muito maiores para os sistema micelares, apresentando eficiências acima de 90% para todas as concentrações estudadas. Já para o sistema em pH 7, em baixas concentrações, o sistema micelar apresentou maiores eficiências, enquanto em altas concentrações houve um aumento dos valores de eficiência para os sistemas microemulsionados.

Avaliando o tensoativo UNITOL L90, observou-se que o sistema micelar apresentou eficiência de inibição apenas em pH 2. Já para o sistema microemulsionado obteve-se eficiência em todos os pH's estudados. Comparando-se os sistemas micelares e microemulsionados em pH 2, observou-se que os valores de eficiência para os sistemas microemulsionados foram maiores, exceto na maior concentração de tensoativo (1.86×10^{-2} mol/L) em que os valores foram próximos, 76% para o sistema micelar e 75% para o sistema microemulsionado. Nos pH's 4 e 7, os sistemas microemulsionados com UNITOL L90 foram bons inibidores, mesmo em baixas concentrações, apresentando eficiências máximas de 85 e 72%, respectivamente. Assim, para o tensoativo UNITOL L90, o sistema microemulsionado foi mais eficiente, inibindo a corrosão em todos os pH's estudados.

Comparando as eficiências dos sistemas nos mesmos pH's, podemos dizer que no geral, os sistemas microemulsionados tornam-se mais eficientes, pois possuem maior área de contato interfacial, o que resulta na formação de um filme interfacial mais homogêneo, conferindo maior cobertura da superfície metálica.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudadas as propriedades superficiais e em solução dos tensoativos CTAB, SDS e UNITOL L90 e suas aplicações em sistemas micelares e microemulsionados do tipo O/A, como inibidores de corrosão.

Os valores de c.m.c, para os sistemas micelares com o tensoativo SDS, diminuíram quando aumentou-se o pH, devido a alta concentração de íons H^+ livres proporcionar maior interação entre cargas positivas e negativas do tensoativo. Já para o tensoativo CTAB, a c.m.c diminui com a diminuição do pH, devido a alta concentração de íons H^+ livres, exercer maiores repulsões entre os tensoativos na interface, necessitando de menor quantidade destas moléculas para atingir a formação micelar, porém em pH 4 a repulsão entre os tensoativos na interface é menor que em pH 7, fazendo as moléculas se aproximarem mais uma das outras, aumentando a quantidade de moléculas necessárias para formar a micela. O UNITOL L90 apresentou valores de c.m.c praticamente constantes, sendo maior em pH 4, pois a quantidade de íons H^+ favoreceu a linearidade das moléculas, causando elevação na concentração de tensoativo na c.m.c, devido estas ocuparem menos espaços.

Para os sistemas microemulsionados com os tensoativos SDS e UNITOL L90 os valores de c.m.c (*ponto crítico*) foram constantes, mostrando que estes agregados são mais estáveis devido a presença do cotensoativo. Já a microemulsão com o tensoativo CTAB, os valores de c.m.c aumentaram com o aumento do pH, pois a maior concentração de H^+ favorece a repulsão dos tensoativos entre si, acarretando numa menor quantidade de tensoativo para saturar a interface e assim, diminuindo a c.m.c.

A c.m.c (*ponto crítico*) para os sistemas microemulsionados foram maiores que para os tensoativos em solução, pois a presença do cotensoativo somado ao tamanho do agregado micelar indica aumento no valor de c.m.c. Exceto para o UNITOL L90, que sofre maior influência da fase óleo, que exerce força de repulsão aos tensoativos e estes ficam mais distantes uns dos outros, o que determina menor concentração para formar o agregado micelar.

Os valores negativos de energia livre de micelização indicam que os tensoativos estudados têm espontaneidade de migrarem para a interface. Esses valores aumentaram com a diminuição da c.m.c. Os sistemas microemulsionados para os tensoativos SDS e CTAB, foram menos espontâneos que para o sistema micelar, enquanto o UNITOL L90 teve valores de ΔG praticamente constantes.

O estudo de SAXS possibilitou melhor entendimento do comportamento das micelas em solução e em sistema microemulsionado. Pode-se observar que a geometria das micelas para os sistemas estudados foram esféricas, existindo ainda micelas na forma de halteres ou micelas achatadas, onde essas facilitaram a adsorção na superfície metálica e a formação das multicamadas, pois é mais fácil acomodar micelas do tipo achatadas umas sobre as outras.

As eficiências obtidas a partir das medidas eletroquímicas, mostraram que para os sistemas micelares, o inibidor mais eficiente foi o SDS em pH 4 obtendo eficiências acima de 90% em todas as concentrações estudadas, em pH 7 a eficiência máxima foi 60%. Porém, o CTAB foi eficiente na inibição à corrosão em todos os sistemas estudados, os valores de eficiência foram: 73%, 24% e 60%, para os pH's 2, 4 e 7, respectivamente. Já o UNITOL L90 só obteve eficiência em pH 2, onde a eficiência máxima obtida foi de 76%.

Os valores de eficiência máxima para os sistemas microemulsionados foram: 64%, 85% e 72% para o SME UNITOL L90 em pH 2, 4 e 7 respectivamente. Para o SDS os valores de eficiência máxima obtida foi de 39% em pH 4 e 66% para o sistema em pH 7. Já o CTAB só obteve eficiência em pH 2, onde o valor da eficiência máxima foi 76%. Pode-se concluir que para sistema microemulsionado, o UNITOL L90 foi o mais eficiente, devido sua estrutura conter grupos etoxilados que formam micelas microemulsionadas bem estabilizadas, garantindo um bom grau de cobertura da superfície metálica.

Comprovou-se que os sistemas microemulsionados ampliaram o poder anticorrosivo, quando se comparou os mesmos tensoativos nas mesmas condições de pH, exceto para o SDS em pH 4. Este fenômeno acontece devido à formação de uma camada protetora mais homogênea sobre o metal, possibilitando um maior contato interfacial das micelas microemulsionadas com a superfície metálica.

Os tensoativos testados como inibidores, tanto no sistema micelar como no microemulsionado, mostraram-se eficientes, no qual foi verificado que mesmo em baixas concentrações eles agiram inibindo a corrosão.

REFERÊNCIAS

- AKHTER, M. S. Effect of acetamide on the critical micelle concentration of aqueous solutions of some surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 121, n. 2-3, p. 103-109, 1997. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=PublicationURL&_tockey=%23TOC%235233%231997%23998789997%236566%23FLP%23&_cdi=5233&_pubType=J&_auth=y&_acct=C00037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=f719f77022e16d452a85962c03013674. Acesso em: 2 dez. 2008.
- ALENJETANO, C. R. **Estudo dos oxinions tungstato e molibdato como inibidores de corrosão para o aço inoxidável 304 em água típica de circuitos de geração de vapor de reatores nucleares**. 2003. 215 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 2003.
- AMARANTE, G.W. **Síntese de compostos anfífilas derivados da D-galactose, potenciais agentes surfactantes**. 2005. 117f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Juiz de Fora, Juiz de Fora-MG, 2005.
- ATKIN, V. S. J.; CRAIG, E. J.; WANLESS, S. BIGGS. 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=MImg&_imagekey=B6V5F-48NHTS6-2-39&_cdi=5785&_user=687335&_pii=S0001868603000022&_orig=search&_coverDate=05%2F30%2F2003&_sk=998969996&_view=c&_wchp=dGLzVzb-zSkzS&md5=c1ad4514832158dac290bbbe5f08bb2c&ie=/sdarticle.pdf. Acesso em: 12 set. 2008.
- ATTWOOD, D.; FLORENCE, A. T. **Surfactants systems**. London: Chapman and Hall, 1985.
- ATTWOOD, D., FLORENCE, A. T. **Surfactant System: Their Chemistry, Pharmacy and Biology**. London: Chapman & Hall, 1983.
- BARROS NETO, E. L. **Extração de cobre utilizando microemulsões: otimização e modelagem**. 1996. 138f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 1996.
- BERTHOD, A. Mise au point: structures physico-chimiques des milieux disperses, micelles, emulsions et microemulsiones. **Journal de Chimie Physique**, v. 30, p. 407-424, 1983. ISSN 0021-7689
- BUENO, G. V. **Formulação e otimização de uma mistura de inibidores de corrosão para o aço carbono em meio de água de resfriamento industrial usando planejamento estatístico**. 2008. 122 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 2008.

CAPEK, I. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (w/o) microemulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 110, n. 1/2, p. 49-74, 2004. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6V5F-4CC19NB-2-16&_cdi=5785&_user=687335&_pii=S0001868604000260&_orig=search&_coverDate=06%2F30%2F2004&_sk=998899998&view=c&wchp=dGLbVlb-zSkWb&md5=198bf5763bc93e92da648867445795e5&ie=/sdarticle.pdf. Acesso em: 25 jan. 2009.

COSTA, J. M.; LLUCH, J. M. The use of quantum mechanics calculations for the study of corrosion inhibitors. **Corrosion Science**, v. 24, n. 11/12, p. 929-933, 1984. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1414798862&_sort=r&view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=2fc3928b939c09a7392d6010f380aab9. Acesso em: 25 ago. 2008.

COULSON, J. M., RICHARDSON, J. F. **Tecnologia Química**. Trad. de C. Ramalho Carlos, 3 ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1982.

CRUZ, O. J. D.; UCKUN, E. M. Gel-microemulsions as vaginal spermicides and intravaginal drug delivery vehicles. **Contraception**, v. 64, n. 2, p. 113-123, 2001. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1414930739&_sort=r&view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=87d7b6db1f80a703faf866abaca4fef5. Acesso em: 23 ago. 2008.

DANIELSON, I.; LINDMAN, B. The definition of microemulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 3, n. 4, p. 391-392, 1981. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1414931635&_sort=r&view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=289d4db2217926cb33a74047d2a4cb99. Acesso em: 3 out. 2008.

DANTAS, T. N. C.; MOURA, E. F.; SCATENA, H.; DANTAS NETO, A. A. Microemulsion system as a steel corrosion inhibitor. **Corrosion**, v. 58, n. 9, p. 723-727, 2002. ISSN 0010-9312

DAVIES, J.T, RIDEAL, E.K. **Interfacial Phenomena**. 2. ed. New York: Academic Press, 1963. ISBN 0122060563

DEYAB, M.A. Effect of cationic surfactant and inorganic anions on the electrochemical behavior of carbon steel in formation water. **Corrosion Science**, v. 49, n. 5, p. 2315-2328, 2007. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TWS-4MNJ2V0-4-J&_cdi=5570&_user=687335&_pii=S0010938X06003726&_orig=search&_coverDate=05%2F31%2F2007&_sk=999509994&view=c&wchp=dGLzVtb-zSkWA&md5=dd0f347dfd37f4083e1dd0f70e6c0d6f&ie=/sdarticle.pdf. Acesso em: out. 2008.

DONBROW, M. Molecular areas of polyoxyethylene n-hexadecanols and relation of area to chain length and dispersion of nonionic surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 53, p. 145-147, 1975. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=PublicationURL&_tockey=%23TOC%236857%231975%23999469998%23510286%23FLP%23&_cdi=6857&_pubType=J&_auth=y&_acct=

[C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=ef1d28056fbeb5645d15a6ea17d13931](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=PublicationURL&_tockey=%23TOC%235580%231999%23999399998%23117897%23FLA%23&_cdi=5580&_pubType=J&_auth=y&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=ef1d28056fbeb5645d15a6ea17d13931). Acesso em: 15 ago. 2008.

EBENSO, E. E., EKPE, U. J., ITA, B. I., OFFIONG, O. E., IBOK, U. J. Effect of molecular structure on the efficiency of amides and thiosemicarbazones used for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid. **Materials Chemistry and Physics**, v. 60, n.1, p. 79-90, 1999. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=PublicationURL&_tockey=%23TOC%235580%231999%23999399998%23117897%23FLA%23&_cdi=5580&_pubType=J&_auth=y&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=ef2b1fd588192e4b244b8abc7675db94. Acesso em: 14 dez 2008.

EL-ACHOURI, M.; HAJJIM, S.; KERTIT, S.; ESSASSI, E.M.; SALEM, M.; COUDERT, R. Some surfactants in the series of 2-(alkyldimethylammonio) alkanol bromides as inhibitors of the corrosion of iron in acid chloride solution. **Corrosion Science**, v. 37, n. 3, p. 381-389, 1995. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=PublicationURL&_tockey=%23TOC%235570%231995%23999629996%23167184%23FLA%23&_cdi=5570&_pubType=J&_auth=y&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=f024011810db71b3dc65b78ba422c585. Acesso em: 10 jun 2009.

EL-ACHOURI, M.; INFANTE, M. R.; IZQUIERDO, F.; KERTIT, S.; GOUTTAYA, H. M.; NCIRI, B. Synthesis of some cationic gemini surfactants and their inhibitive effect on iron corrosion in hydrochloric acid medium. **Corrosion Science**, v. 43, n. 1, p. 19-35, 2001. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=PublicationURL&_tockey=%23TOC%235570%232001%23999569998%23221150%23FLA%23&_cdi=5570&_pubType=J&_auth=y&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=4f866cd653e9bba4060945d64d901925. Acesso em: 19 out. 2008.

EL-MAKSOU, S. A. A. The effect of hexadecyl pyridinium bromide and hexadecyl trimethyl ammonium bromide on the behavior of iron and copper in acidic solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v.565, n.2, p. 321-328, 2004. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TGB-4B429GK-3&_user=687335&_coverDate=04%2F15%2F2004&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1419262828&_rerunOrigin=google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=b4c1953e2125e8a0db33d974ef67321c. Acesso em: 13 out. 2009.

EVANS, D. F.; WENNERSTROM, H. **The Colloidal Domain**. Where Physics, Chemistry, Biology, and Technology Meet. 2. ed. New York: Willey-VHC, 1999.

FEIGIN, L. A.; SVERGUN, D I. **Structure analysis by small-angle and neutron scattering**. New York: Plenum Press, 1987. ISBN 978-0306426292

FELDMAN, Y.; KOZLOVICH, N.; NIR, I.; GARTI, N. Dielectric relaxation in sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate-water-decane microemulsions near the percolation temperature threshold. **Physical Review E**, v. 51, n. 1, p. 478-491, 1995. Disponível em:

http://pre.aps.org/abstract/PRE/v51/i1/p478_1. Acesso em: 7 fev. 2009.

FORLAND, G. M.; RAHMAN, T.; HOLAND, H.; BORVE, K. J. Adsorption of sodium dodecyl sulfate and butanol onto acidic and basic alumina. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 182, n. 2, p. 348-355, 1996. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=PublicationURL&_tockey=%23TOC%236857%231996%23998179997%23306592%23FLT%23&_cdi=6857&_pubType=J&_auth=y&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=193b659bec08b9717a419dfbcc0c8c66. Acesso em: 17 jun. 2009.

FUCHS-GODEC, R.; DOLECEK, V. A effect of sodium dodecylsulfate on the corrosion of copper in sulphuric acid media. **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 244, n. 1-3, p. 73-76, 2004. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TFR-4D49021-7-S&_cdi=5233&_user=687335&_pii=S0927775704003176&_orig=search&_coverDate=09%2F06%2F2004&_sk=997559998&_view=c&_wchp=dGLzVzz-zSkWb&_md5=7fed25c95bec7f2b60e2598b1673bb3d&_ie=/sdarticle.pdf. Acesso em: 15 mar. 2009.

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

GLATTER, O. 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=PublicationURL&_tockey=%23TOC%236857%231985%23998949997%23511649%23FLP%23&_cdi=6857&_pubType=J&_auth=y&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=b4fc461ca54767fb6649b3d83988c3ca. Acesso em: 20 set. 2008.

GLATTER, O; KRATKY, O. **Small angle x-ray scattering**. London: Academic Press, 1982.

GUEDES, I. C. **Eficiência dos inibidores de corrosão benzotriazol, N-feniltiouréia e cloreto de hexadeciltrimetil amônio quaternário para ferro puro, aço carbono e aço ARBL em meio de ácido sulfúrico**. 1996. 157 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo-SP, 1996.

GUINIER, A.; FOURNET, G. **Small angle scattering of x-ray**. New York: Wiley, 1955.

GUO, R; LIU, T; WEI, X. Effects of SDS and some alcohols on the inhibition efficiency of corrosion for nickel. **Colloids and Surface A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 209, n. 1, p. 37-45, 2002. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1414873763&_sort=r&_view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=d0277f3819263ba597a9b95f90fbf962. Acesso em: 14 set. 2008.

HAJJAJI, N.; RICO, I.; SRHIRI, A. LATTES, A.; SOUFIAOUI, M.; BEM BACHIR, A. Effect of N-alkylbetaines on the corrosion of iron in 1 M HCl. **Corrosion Science**, v. 49, n. 4, p. 326-334, 1993. ISSN 00109312

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

HOLMBERG, K.; Organic reactions in microemulsion. **Current Opinion in Colloid and**

Interface Science, v. 8, n. 2, p. 187-196, 2003. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=PublicationURL&_tockey=%23TOC%236247%232003%23999919997%23440072%23FLA%23&_cdi=6247&_pubType=J&_auth=y&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=e04c0d4e16c82b9fdee61f4340d232a8. Acesso em: 24 mai. 2009.

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

JADA, A.; LANG, J.; ZANA, R. Relation between electrical percolation and rate constant for exchange of material Between droplets in water in oil microemulsions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 1, p. 10-12, 1989. Disponível em:

<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j100338a004>. Acesso em: 29 mar. 2008.

KANDEMIRLI, F., SAGDINC, S. Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones. **Corrosion Science**, v. 49, n. 5, p. 2118-2130, 2007. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1414876498&_sort=r&_view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=598404f9925bac5473a02ff7aae7a5a7. Acesso em: 29 abr. 2009.

KEERA, S. T.; DEYAB, M.A. Effect of some organic surfactants on the electrochemical behavior of carbon steel in formation water. **Colloid and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects**, v. 266, n. 1-3, p. 129-140, 2005. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TFR-4GX0C6K-G-1P&_cdi=5233&_user=687335&_pii=S0927775705004279&_orig=search&_coverDate=09%2F15%2F2005&_sk=997339998&_view=c&_wchp=dGLbVlz-zSkzS&md5=e1c9b9338e92c33b241678cc31bc70a3&ie=/sdarticle.pdf. Acesso em: 5 nov. 2008.

LALITHA, A.; RAMESH, S.; RAJESWARI, S. Surface protection of copper in acid medium by azoles and surfactants. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 1, p. 47-55, 2005. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TG0-4G4N5XM-1-V&_cdi=5240&_user=687335&_pii=S0013468605003403&_orig=search&_coverDate=10%2F05%2F2005&_sk=999489998&_view=c&_wchp=dGLbVzz-zSkzV&md5=c3e1bdf8f77717b7769f8799f9fb02db&ie=/sdarticle.pdf. Acesso em: 20 nov. 2008.

LEITE, R. H. L. **Extração de cromo de efluentes de curtumes utilizando microemulsões**. 1995. 123 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 1995.

LI, W. B., CHU, W. B., ZHUANG, M., HUA, J. Catalytic oxidation of toluene on Mn-containing mixed oxides prepared in reverse microemulsions. **Catalysis Today**, v. 93-95, p. 205-209, 2004. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1414875940&_sort=r&_view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=fc0707a8035feb785025271983509fbd. Acesso em: 20 set. 2009.

MA, H; CHEN, S; YIN, B; ZHAO, S; LIU, X. Impedance spectroscopic study of corrosion inhibition of copper by surfactants in the acidic solutions. **Corrosion Science**, v. 45, n. 5, p.

867–882, 2003. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1414880057&_sort=r&_view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=63fade287869c8d1eb05863a9fa7d73e. Acesso em: 28 nov. 2008.

MARTIN, A. N. **Physical Phamarcy** : physical chemical principles in phamarceutical Science. 4 ed. New York: Lippiout Williams & Wilkins, 1993.

MIGAHED, M. A.; RAOUF, M. A-E.; SABAGH, A. M. A.; BARY, H. M. A-E-

Effectinesses 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=MImg&_imagekey=B6TG0-4FT3KMF-1-1D&_cdi=5240&_user=687335&_pii=S0013468605001969&_orig=search&_coverDate=08%2F30%2F2005&_sk=999499975&_view=c&_wchp=dGLbVzb-zSkzV&_md5=b3a983c15139725727d8673a4d7ac178&_ie=/sdarticle.pdf. Acesso em: 14 jan 2009.

MO, C.; ZHONG, M.; ZHONG, Q. Investigation of structure and structural transition in microemulsion systems of sodium dodecylsulfonate + n-heptane + n-butanol + water by cyclic voltammetric and electrical conductivity measurements. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 493, n. 1/2, p. 100-107, 2000. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1414880408&_sort=r&_view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=94bc40c4bbef9679ad7b4812fe250b37. Acesso em: 3 dez 2008.

MORINI, M.A.; MESSINA, P.V.; SCHULZ P.C. The interaction of electrolytes with nonionic surfactant micelles. **Colloid and Polymer Science**, v. 283, n. 11, p. 1206-1218, 2005. Disponível em: <http://www.springerlink.com/content/tvh50935425812x7>. Acesso em: 12 maio 2009.

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

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6V5F-3TCNWX-1-3J&_cdi=5785&_user=687335&_pii=S0001868698000633&_orig=search&_coverDate=09%2F16%2F1998&_sk=999219997&_view=c&_wchp=dGLbVzb-zSkzS&_md5=e7c3360f07c6d51ad40e913897f07815&_ie=/sdarticle.pdf. Acesso em: 23 jun 2009.

MOURA, E. F.; NETO, A. O. W.; DANTAS, T. N. C.; JÚNIOR, H. S.; GURGEL, A.

Applications of micelle and microemulsion systems containing aminated surfactants synthesized from ricinoleic acid as carbon-steel corrosion inhibitors. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 340, n. 1-3, p.199–207, 2009. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MImg&_imagekey=B6TFR-4VXTSGS-3-F&_cdi=5233&_user=687335&_pii=S0927775709001460&_orig=search&_coverDate=05%2F15%2F2009&_sk=996599998&_view=c&_wchp=dGLbVlz-zSkzS&_md5=5f83bda587c16cef75e155388214d735&_ie=/sdarticle.pdf. Acesso em: 27 jun. 2009.

MOURA, J. I. P. **Efeitos de um inibidor comercial na inibição à corrosão do aço AP15LX GrX42 em meio de cloreto e oxigênio**. 2006. 109 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia

Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2006.

MOURA, E. C. M. **Avaliação do potencial anticorrosivo de tiossemicarbazonas solubilizadas em sistemas microemulsionados.** 2009. 155 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2009.

MU, G. N.; ZHAO, T. P.; LIU, M.; GU, T. Effect of metallic cations on corrosion inhibition of an anionic surfactant for mild steel. **Corrosion**, v. 52, n. 11, p. 853-56, 1996. ISSN 0010-9312

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces and Colloids.** Principle and Applications. 2 ed. New York: Wiley-VHC, 1999.

MYERS, D. **Surfactant, Science and Colloids, Physical Chemistry.**, New York: VHC Publishers / Marcel Dekker Inc, 1988. v. 23.

OGUZIE, E.E.; AGOCHUKWU, I.B.; ONUCHUKWU, A.I. Monitoring the corrosion susceptibility of mild steel in varied soil textures by corrosion product count technique. **Materials Chemistry and Physics**, v. 84, n. 1, p. 1-6, 2004. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6TX4-4BBMTW6-1-V&_cdi=5580&_user=687335&_pii=S0254058403004334&_orig=search&_coverDate=03%2F31%2F2004&_sk=999159998&_view=c&_wchp=dGLzVzz-zSkzS&_md5=47db9cbdef62c58467b0439d2a8e08b1&_ie=/sdarticle.pdf. Acesso em: 19 fev. 2009.

OLIVEIRA, A.G.; SCARPA, M.V.; CORREA, M.A.; CERA, L.F.R.; FORMARIZ, T.P. Microemulsões: Estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 131-138, 2004. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422004000100023&script=sci_arttext. Acesso em: 25 nov. 2008.

OSMAN, M. M.; OMAR, A. M. A.; AL-SABAGH, A. M. Corrosion inhibitor 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=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1414849712&_st=13&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=284a6f6926ad92d5c610a39bf9e1d438. Acesso em: 27 ago. 2008.

PANNONI, F. D. **Coletânea do uso do aço 2:** Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio. 3 ed. Minas Gerais: Açominas, 2004.v. 2. Disponível em: http://www.skylightestruturas.com.br/downloads/manual_corrosao.pdf. Acesso em: 14 nov. 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=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1414883337&_sort=r&_view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=6

[87335&md5=cf4664c568252cb971e4183c1251e930](#). Acesso em: 13 out. 2008.

PRINCE, L. M. **Microemulsion: Theory and Practice**. New York: Academic Press, 1977.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo: Ed Hermus, 1986.

RAMOS, A. C. **Extração de tungstênio usando microemulsões**. 1996. 121 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 1996.

ROBB, I.D. **Microemulsions**. New York: Plenum Press, 1982.

ROCHA, T. R. **Reavaliação da eficiência do óleo de coco saponificado e de sua microemulsão como inibidores de corrosão em uma célula eletroquímica**. 2008. 127 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2008.

ROSEN, M. J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 2 ed. New York: John Wiley & Sons, 1989.

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

RUPPRECHT, H. Sorption of surfactants on solid surfaces and its significance in the field of drug manufacture. **Progress in Colloid and Polymer Science**, v. 65, p. 29-44, 1978. ISSN 0340-255X

SASTRI, V. S. **Corrosion inhibitors: Principles and applications**. New York: John Wiley and Sons, 1998.

SCHELLY, Z.A. Organized assemblies of surfactants in solution, and the dynamics of W/O microemulsions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 72, n. 1/3, p. 3-13, 1997. Disponível em: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1414883014&_sort=r&view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=fc0819bb6ca116230222907a419c5f8e. Acesso em: 16 out. 2009.

SCHERLUND, M.; MALMSTEN, M.; HOLMQVIST, P.; BRODIN, A. Thermosetting microemulsions and mixed micellar solutions as drug delivery systems for periodontal anesthesia. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 194, n. 1, p. 103-116, 2000. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1414887252&_sort=r&view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=2512ecc213f6551c90425260d6bc5d93. Acesso em: 15 jul. 2009.

SCHOTT, H. Surface and micellar properties of a long-chain nonionic surfactant. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 58, n. 12, p. 1521-1524, 1969. ISSN 0022-3549

SCHULMAN, J.H.; STOECKENIUS, W.; PRINCE, L.M. Mechanism of formation and

structure of micro emulsions by electron microscopy. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 63, n. 10, p. 1677-1680, 1959. Disponível em:

<http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/j150580a027>. Acesso em: 29 mar. 2009.

SCHWEINSBERG, D. P.; NANAYAKKARA, G. A.; STEINERT, D. A. The protective action of epoxy resins and curing agents – Inhibitive effects on the aqueous acid corrosion of iron and steel. **Corrosion Science**, v. 28, n. 1, p. 33-42, 1988. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=PublicationURL&_tockey=%23TOC%235570%231988%23999719998%23428231%23FLP%23&_cdi=5570&_pubType=J&_auth=y&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=00b320e84cfec65049f1468f8b37afd3. Acesso em: 28 ago. 2008.

SHALABY, M. N.; OSMAN, M. N.; EL-FEKY, A. A. Effect of some organic surfactants on corrosion inhibition of steel in sea water. **Anti-Corrosion Methodology Materials**, v.46, p. n. 4, p. 254-260, 1999. Disponível em:

<http://www.emeraldinsight.com/journals.htm?articleid=876684&show=html>. Acesso em: 15 set. 2008.

SHAW, J. D. **Colloid and Surface chemistry**. 4 ed. Great Britian: Butterworth-Heinemann Ltd., 1992.

SHAW, J. D. **Introdução à química dos colóides e de superfície**. São Paulo: Ed. Edusp, 1975.

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://corrosion.aip.org/search?searchtype=searchin&faceted=faceted&CP_Style=false&searchzone=2&alias=&key=CORRAK&q=polyaspartic+acid. Acesso em: 30 set. 2008.

SOMASUNDARAN, T., FUERSTERNAU, D. W. **Adsoption from aqueous solution**. Washington: W. J. Weber and E / Matijevic, 1968.

SOUZA, A. D. N. **Avaliação das propriedades de inibição de corrosão em aço carbono de tiossemicarbazona solubilizada no sistema microemulsionado (SME-OCS)**. 2008. 53 f. Monografia (Bacharel em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2008.

SOUZA, P. **Estudo do comportamento de tensoativos a base de organo-silanos como inibidores de corrosão para o aço ABNT 1005 em meio de HCl 2M**. 2005. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo/SP, 2005.

SOROR, T.Y.; EL-ZIADY, M.A. Effect of cetyl trimethyl ammonium bromide on the corrosion of carbon steel in acids. **Materials Chemistry and Physics**, v. 77, n. 3, p. 697-703, 2003. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1414860466&view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=1b449cb9fd945fc4cacadd88211b3967. Acesso em: 13 mai. 2009.

SRHIRI, A.; ETMAN, M.; DABOSI, F. Electro and physicochemical study of corrosion

inhibition of carbon steel in 3% NaCl by alkylimidazoles. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 3, p. 429-437, 1996. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1414861954&_st=13&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=a356b238f643ff1a7a043562aeac5dcf. Acesso em: 22 set 2008.

STOKES, R.J.; EVANS, F.D. **Fundamentals of interfacial engineering**. New York: Wiley-VCH, 1997.

SVERGUN, D. I.; KOCH, M. H. J. Small-angle studies of biological macromolecules in solution. **Reports Progress Physics**, v. 66, n. 10, p. 1735-1782, 2003. Disponível em:

<http://iopscience.iop.org/0034-4885/66/10>. Acesso em: 23 jul. 2009.

TEXTER, J. Supramolecular equilibria in microemulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 167, n.1/2, p. 115-122, 2000. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=PublicationURL&_tockey=%23TOC%235233%232000%23998329998%23161063%23FLA%23&_cdi=5233&_pubType=J&_auth=y&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=ae28bdfa5562bc4c618e48ec1a2d2847. Acesso em: 21 jul. 2009.

TIZPAR, A; GHASEMI, Z. The corrosion inhibition and gas evolution studies of some surfactants and citric acid on lead alloy in 12.5 M H₂SO₄ solution. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 24, p. 8630–8634, 2006. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1414865057&_sort=r&_view=c&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=4f58f5558d9d9f89777e7c084efa0030. Acesso em: 15 abr. 2009.

WAKMASTSU, T.; FUERSTENAU, D. W. M.; WEBER JR, W.; MATZERIC, J. **Adsorption from Aqueous Solution**. Washington: American Chemistry Society, D. C., 1968.

WANDERLEY NETO, A. O. **Aplicação de sabões de ácidos graxos epoxidados como inibidores de corrosão em oleodutos**. 2009. 204 f. Tese (Doutorado em química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2009.

WENNERSTRÖM, H.; SÖEDERMAN, O.; OLSSON, U.; LINDMAN, B. Macroemulsions versus microemulsions. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 123-124, p. 13-26, 1997. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=PublicationURL&_tockey=%23TOC%235233%231997%23998769999%236928%23FLP%23&_cdi=5233&_pubType=J&_auth=y&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=c592b6afb846a32db60dba6bf583f1be. Acesso em: 28 mai. 2009.

WEST, J. M. **Electrodeposition and Corrosion Processes**. 2. ed. Londres: Van Nostrand Reinhold, 1970.

WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Ed. USP, 2003.

YSAMBERTT, F.; VEJAR, F.; PAREDES, j.; SALAGER, J. L. The absorbance deviation

method: a spectrophotometric estimation of the critical micelle concentration (c.m.c) of ethoxylated alkylphenol surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering aspects**, v. 137, n. 1-3, p 189-196, 1998. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=PublicationURL&_tockey=%23TOC%235233%231998%23998629998%23278352%23FLP%23&_cdi=5233&_pubType=J&_auth=y&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=b2b2c3fe1d9369ebf047ad64496c7b09. Acesso em: 22 ago. 2009.

ZHANG, R.; SOMASUNDARAN, P. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid/solution interfaces. **Advances in Colloid Interface Science**, v. 123-126, p. 213-229, 2006. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1414895048&_st=13&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=ff6c4ecad03346e1c31bfc85db6cf51. Acesso em: 26 out. 2008.

ZHAO, T; MU, G. The adsorption and corrosion inhibition of anion surfactants on aluminium surface in hydrochloric acid. **Corrosion Science**, v. 41, n. 10, p. 1937-1944, 1999. Disponível em:

http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleListURL&_method=list&_ArticleListID=1414892283&_st=13&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&md5=04f7ae5ca86996b80c70a3b30e1472d4. Acesso em: 15 nov. 2008.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)