

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



Estudo da corrosão no aço carbono 1020 protegido com óleo de coco saponificado: análise físico-química do comportamento químico do tensoativo

**Danyelle Medeiros de Araújo**

---

Dissertação de Mestrado  
Natal/RN, julho de 2010

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**Danyelle Medeiros de Araújo**

**Estudo da corrosão no aço carbono 1020 protegido com óleo de coco saponificado: análise físico-química do comportamento químico do tensoativo**

Dissertação submetida à Universidade Federal do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química

Orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

Co-orientadora: Profa. Dra. Maria Gorette Cavalcante

NATAL - RN  
2010

Divisão de Serviços Técnicos

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

Araujo, Danyelle Medeiros de.

Estudo da corrosão no aço carbono 1020 protegido com óleo de coco saponificado: análise físico-química do comportamento químico do tensoativo /Danyelle Medeiros de Araujo. Natal, RN, 2010.  
69 f.

Orientador: Djalma Ribeiro da Silva  
Co-Orientador: Maria Gorette Cavalcante

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. Corrosão – Dissertação. 2. Aço carbono – Dissertação. 3. Inibidor de corrosão - Dissertação. 4. Técnica de polarização - Dissertação. 5. Isotermas de adsorção – Dissertação. I. Silva, Djalma Ribeiro da. II. Cavalcante, Maria Gorette. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UFRN/BSE- Química

CDU 620.19

**DANYELLE MEDEIROS DE ARAÚJO**

**ESTUDO DA CORROSÃO NO AÇO CARBONO 1020 PROTEGIDO COM ÓLEO DE  
COCO SAPONIFICADO: ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO COMPORTAMENTO  
QUÍMICO DO TENSOATIVO**

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: 29 de julho de 2010.

Comissão Examinadora:



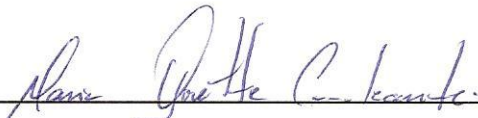
---

Dra. Everlane Ferreira Moura – FARN



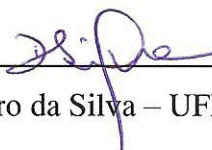
---

Dr. Carlos Alberto Martínez-Huitle – UFRN



---

Dra. Maria Gorette Cavalcante – UFRN (co-orientadora)



---

Dr. Djalma Ribeiro da Silva – UFRN (orientador)

Aos meus pais, Ailton e Josefa, e ao meu filho Gabriel por terem dado o apoio necessário para vencer mais uma etapa da minha vida.

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus.

Aos meus pais, Ailton e Josefa, pelo amor, apoio e por terem me proporcionado uma ótima base familiar.

Ao meu filho e minha vida, Gabriel, que foi a grande inspiração para entrar e persistir na vida acadêmica, acreditando em um futuro melhor.

À esposa do meu pai e minha amiga (tia Vera) pelo apoio, incentivo, ensinamentos e disposição, sempre quando necessário, e pela correção desta dissertação.

À minha amiga Francisca, bem como à sua mãe, D. Angélica, pelo apoio desde o início da graduação até o presente momento.

A toda a minha família em especial ao meu irmão, Altanny, e ao esposo da minha mãe, Carlos, por vários momentos que saíram da sua rotina para me conduzir à Universidade.

Ao meu namorado Moisés Rômolos, pela ajuda, carinho e persistência.

À Verushka pelo incentivo e amizade.

Aos meus orientadores Doutores Djalma Ribeiro e Maria Gorette pela paciência, orientação, ensinamentos e confiança.

Aos Professores Doutores Jailson Vieira, Carlos Huitle, Nedja Fernandes, Glícia Damasceno, Thereza Neuma, Neyde Floreto, Fátima Vitória pelos materiais e conhecimentos cedidos para o desenvolvimento desta pesquisa.

À Gisele e ao coordenador da pós-graduação em química, professor Antônio.

Aos amigos da faculdade: Emily, Rinna, Aécia, Andréa, Jardel, Allison, Severino, Tarcila, Fernando, Kaio, Nireide, Flávia, Danielle, Carol, Márcia, Roberta, Roseane, Cássia, Ângela, Maryelzy, Dayanne, Cátia, Erileide, Verônica, Adna e Alcides pelo apoio e ajuda.

Aos técnicos: Caio, Érico, Gerson e Williams pelas análises e materiais.

Aos Laboratórios: NEPGN, Eletroquímica e Corrosão, Qualitativa, Tensoativo e Caracterização de Materiais da UFRN.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a FINEP pelo apoio financeiro e equipamento concedido.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Cella eletroquímica.....	18
Figura 2 - Corrosão (A) uniforme; (B) uniforme e pitiforme; (C) Alveolar.....	20
Figura 3 - Esquema da corrosão localizada na liga Al-Li na presença de cloreto.....	21
Figura 4 - Modelo de um tensoativo.....	24
Figura 5 - Diagrama esquemático de moléculas de tensoativos adsorvidas na interface ar/água.....	24
Figura 6 - Difração de raios X da liga Fe-50% - Ni-50% sintetizada em moagem de alta energia.....	31
Figura 7 - Difração de raios X do ferro puro antes e depois da oxidação em altas temperaturas.....	32
Figura 8 - Modelo da curva de polarização por extrapolação de Tafel.....	33
Figura 9 - Curvas de polarização anódica e catódica do aço carbono em solução de HCl 15% p/v (branco) e na presença de fluoresceína 1% p/v + formaldeído 0,6% p/v.....	34
Figura 10 - Isotherma de Langmuir para o aço carbono na presença de HCl 15% p/v + fluoresceína + formaldeído 0,6% p/v obtida através dos dados das curvas de polarização.....	35
Figura 11 - Contra-eletrodo de platina.....	38
Figura 12 - Eletrodo de referência de Ag/AgCl.....	39
Figura 13 - Gráfico do Log da concentração versus potencial obtido.....	40
Figura 14 - Eletrodo de trabalho de aço carbono.....	41
Figura 15 - Da esquerda para a direita, cela eletroquímica, tampa da célula com os três eletrodos e um termômetro, e o banho termostático com os eletrodos e as garras.....	42
Figura 16 - Potenciostato/Galvanostato Modelo PGSTAT30 AUTOLAB.....	43
Figura 17 - Difratoograma de raios X do aço carbono 1020.....	46
Figura 18 - Curvas de polarização da solução aquosa do NaCl puro e do OCS em diferentes concentrações diluído em solução de NaCl à temperatura ambiente.....	47
Figura 19 - Curvas de polarização da solução aquosa de NaCl puro e do OCS	



à 75 ppm em diferentes temperaturas diluído em solução de NaCl.	49
Figura 20 - Eficiência do OCS em diferentes concentrações diluído em solução de NaCl (301 K).....	51
Figura 21 - Eficiência do OCS a 75 ppm diluído em solução de NaCl em diferentes temperaturas sem (A) e com (B) a temperatura ambiente (301 K).....	52
Figura 22 - Curvas de Arrhenius para a solução de NaCl puro e com OCS à 75 ppm.....	53
Figura 23 - (A) Isoterma de Langmuir linearizada e (B) na forma exponencial para o aço carbono 1020 em $T = 301$ K.....	55
Figura 24 - (A) Isoterma de Frumkin linearizada e (B) na forma exponencial para o aço carbono 1020 em $T = 301$ K.....	56
Figura 25 - (A) Isoterma de Temkin linearizada e (B) na forma exponencial para o aço carbono 1020 em $T = 301$ K.....	58

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição química dos aços carbonos (em %)	16
Tabela 2 - Composição típica do óleo de coco	25
Tabela 3 - Taxa de corrosão e eficiência do OCS	26
Tabela 4 - Características da adsorção física e química	27
Tabela 5 - Potencial padrão calculado usando a Equação de Nernst a partir dos dados experimentais	39
Tabela 6 - Composição química do aço carbono 1020	46
Tabela 7 - Parâmetros eletroquímicos da solução de NaCl puro e com OCS em diferentes concentrações à temperatura ambiente (301 K)	48
Tabela 8 - Parâmetros eletroquímicos da solução de NaCl puro e com OCS na concentração de 75 ppm em diferentes temperaturas	49
Tabela 9 - Eficiência do OCS, em diferentes concentrações, em solução de NaCl 10.000ppm sobre o aço carbono 1020 à temperatura ambiente (301 K)	50
Tabela 10 - Eficiência do OCS à 75 ppm em solução de NaCl 10.000 ppm sobre o aço carbono 1020, em diferentes temperaturas	54
Tabela 11 - Parâmetros eletroquímicos, em diferentes temperaturas, da solução de NaCl puro e com OCS à 75 ppm	53
Tabela 12 - Energias de ativação para a solução de NaCl 10.000 ppm e com OCS à 75 ppm variando a temperatura	54
Tabela 13 - Dados usados na construção da isoterma de Langmuir	55
Tabela 14 - Dados usados na construção da isoterma de Frumkin	56
Tabela 15 - Dados usados na construção da isoterma de Temkin	57
Tabela 16 - Constante de equilíbrio de adsorção das isotermas analisadas	58

## RESUMO

Inibidores de corrosão em solução são utilizados para minimizar processos de corrosão em aço. Na presente dissertação foi avaliada a eficiência de inibição do tensoativo óleo de coco saponificado (OCS) no aço carbono 1020, através da técnica eletroquímica polarização linear, bem como, estudado o processo de adsorção através das isothermas de Langmuir, Frumkin e Temkin. A corrente de corrosão foi determinada através da extrapolação de Tafel nas curvas de polarização e, então, foi calculada a eficiência do inibidor para cada concentração e temperatura. Foram estudadas quatro concentrações (12,5, 25,0, 50,0 e 75,0 ppm) do inibidor OCS e uma do sal NaCl (10.000 ppm) em seis temperaturas (301, 308, 313, 318, 323 e 328 K) em triplicata. Pelos resultados obtidos, observou-se que a técnica utilizada pode avaliar com rapidez e eficiência inibidores de corrosão. Em relação às isothermas, a que melhor se adequou foi a de Langmuir e dentre as concentrações estudadas a que obteve a melhor eficiência foi à concentração de 75 ppm.

**Palavras-chave:** Aço carbono. Inibidor de corrosão. Técnica de polarização. Isothermas de adsorção.

## ABSTRACT

Corrosion inhibitors in solution are utilized to minimize processes from corrosion in steel. Of the present dissertation was evaluated the efficiency by inhibition from the surfactant saponified coconut oil (OCS) in the carbon steel 1020 through in linear polarization electrochemistry technique, well as, studied the process from adsorption through from the isotherms from Langmuir, Frumkin and Temkin. The corrosion current was determined through in Tafel extrapolation from the curves in the polarization, and then, was calculated the efficiency in the inhibitor to each concentration and temperature. Were studied four concentrations (12,5 ppm, 25 ppm, 50 ppm, and 75 ppm) in the inhibitor OCS and one in the NaCl salt (10.000 ppm) in six temperatures (301 K, 308 K, 313 K, 318 K, 323 K, and 328 K) in triplicate. By the results obtained observed that the technique applied can evaluated with rapidity and efficiency corrosion inhibitors. In relation to the isotherms, the than best appropriated was the in Langmuir and in the concentrations studied, the that obtained the best efficiency was the concentration of 75 ppm.

**Keywords:** Carbon steel. Corrosion inhibitor. Polarization technique. Adsorption isotherm.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>13</b>
1.1 JUSTIFICATIVA.....	14
1.2 OBJETIVOS.....	14
<b>1.2.1 Objetivo geral</b> .....	<b>14</b>
<b>1.2.2 Objetivos específicos</b> .....	<b>14</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>16</b>
2.1 AÇO CARBONO .....	16
2.2 CORROSÃO .....	17
<b>2.2.1 Mecanismos da corrosão</b> .....	<b>18</b>
<b>2.2.2 Classificação da corrosão</b> .....	<b>19</b>
<b>2.2.3 Fatores que influenciam no processo corrosivo em dutos</b> .....	<b>20</b>
2.2.3.1 Corrosão por cloreto.....	20
2.2.3.2 Influência da temperatura.....	22
2.3 INIBIDORES DE CORROSÃO .....	22
<b>2.3.1 Classificação dos inibidores</b> .....	<b>23</b>
2.4 TENSOATIVOS .....	23
<b>2.4.1 Classificação dos tensoativos</b> .....	<b>24</b>
<b>2.4.2 Óleo de coco como tensoativo</b> .....	<b>25</b>
<b>2.4.3 Óleo de coco saponificado como inibidor de corrosão</b> .....	<b>26</b>
2.5 ADSORÇÃO .....	27
<b>2.5.1 Adsorção física e química</b> .....	<b>27</b>
<b>2.5.2 Isotermas de adsorção</b> .....	<b>28</b>
2.5.2.1 Isoterma de Langmuir.....	28
2.5.2.2 Isoterma de Frumkin.....	29
2.5.2.3 Isoterma de Temkin.....	29
2.6 VARIAÇÃO DA FUNÇÃO DE GIBBS .....	30
2.7 TÉCNICAS.....	31
<b>2.7.1 Caracterização</b> .....	<b>31</b>
2.7.1.1 Difração de raios X (DRX).....	30
<b>2.7.2 Eletroquímica</b> .....	<b>33</b>
2.7.2.1 Polarização linear com extrapolação da reta de Tafel.....	33

<b>3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>37</b>
3.1 REAGENTES E MATERIAIS .....	37
<b>3.1.1 Reagentes</b> .....	<b>37</b>
<b>3.1.2 Materiais</b> .....	<b>37</b>
3.2 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS .....	38
<b>3.2.1 Contra-eletrodo</b> .....	<b>38</b>
<b>3.2.2 Eletrodo de referência</b> .....	<b>39</b>
<b>3.2.3 Eletrodo de trabalho</b> .....	<b>40</b>
3.2.3.1 Caracterização do aço carbono 1020 por difração de raios X.....	40
3.3 CELA ELETROQUÍMICA.....	41
3.4 SOLUÇÕES .....	42
<b>3.4.1 Preparação das soluções analisadas</b> .....	<b>42</b>
3.5 EQUIPAMENTO .....	43
<b>3.5.1 Potenciostato</b> .....	<b>43</b>
3.5.1.1 Parâmetros experimentais.....	44
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>46</b>
4.1 CARACTERIZAÇÃO DO AÇO CARBONO.....	46
4.2 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS.....	47
<b>4.2.1 Polarização linear com extrapolação da reta de Tafel</b> .....	<b>47</b>
4.2.1.1 Temperatura ambiente (301 K).....	47
4.2.1.2 Outras temperaturas.....	48
4.2.1.3 Eficiência do OCS.....	50
<b><u>4.2.1.3.1 Temperatura ambiente (301 K)</u></b> .....	<b>50</b>
<b><u>4.2.1.3.2 Outras temperaturas</u></b> .....	<b>51</b>
<u>4.2.1.3.2.1 Energia de ativação da solução de NaCl puro e com OCS à 75 ppm</u> ....	52
4.3 ISOTERMA DE ADSORÇÃO.....	54
<b>4.3.1 Isoterma de Langmuir</b> .....	<b>54</b>
<b>4.3.2 Isoterma de Frumkin</b> .....	<b>56</b>
<b>4.3.3 Isoterma de Temkin</b> .....	<b>57</b>
4.4 FUNÇÃO DE GIBBS .....	58
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	<b>61</b>
<b>6 PROPOSTAS DE NOVOS TRABALHOS</b> .....	<b>63</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>65</b>

## **1. INTRODUÇÃO**

“Os sonhos trazem saúde para a emoção, equipam o frágil para ser autor da sua história, renovam as forças do ansioso, animam os deprimidos, transformam os inseguros em seres humanos de raro valor”. (Augusto Cury)

## 1 INTRODUÇÃO

O aço carbono 1020 é um aço de baixo carbono, utilizado particularmente, em peças de grandes dimensões, que não podem ser facilmente submetidas a tratamento térmico, tais como: tubulações, pontes, edifícios, navios, veículos e caldeiras.

A corrosão é um processo de deterioração por ação química ou eletroquímica. Os principais meios causadores de corrosão em instalações industriais são as salmouras, o  $H_2S$  (ácido sulfídrico), o  $CO_2$  (gás carbônico) e o  $O_2$  (oxigênio).

Pesquisas têm sido desenvolvidas utilizando inibidores de corrosão para retardar ou minimizar este processo corrosivo.

Estudos recentes têm utilizado tensoativos naturais como inibidores de corrosão, como por exemplo, o óleo de coco saponificado (OCS), através de técnicas eletroquímicas, polarização linear e resistência de polarização, em meio salino, com o intuito de observar o comportamento destes inibidores.

Neste trabalho, além das curvas de polarização do inibidor em diferentes concentrações se realizou estudos físico-químicos como: a variação da função de Gibbs, a energia de ativação a partir de Arrhenius e, também, a adsorção do inibidor na superfície metálica usando os modelos de Langmuir, Frumkin e Temkin. Observou-se que o modelo mais adequado para o inibidor OCS em solução de NaCl é o de Langmuir.



## 1.1 JUSTIFICATIVA

O custo com a corrosão tem causado uma constante preocupação na indústria de óleo e gás. Dados estatísticos revelam que falhas por corrosão oscilam entre 25 e 30% do total [1].

Uma das maneiras de minimizar e tornar mais econômico o processo de corrosão interna de dutos é a utilização de tensoativos como inibidores de corrosão, tal como, o óleo de coco saponificado, que além de minimizar este processo não oferece grandes riscos ao meio ambiente.

## 1.2 OBJETIVOS

### 1.2.1 Objetivo geral

Investigar a proteção do aço carbono 1020 com o inibidor óleo de coco saponificado (OCS) em diferentes concentrações.

### 1.2.2 Objetivos específicos

Determinar a eficiência do inibidor de corrosão em meio salino, através da corrente de corrosão.

Estudar a influência da temperatura na melhor concentração.

Analisar o comportamento de adsorção do inibidor sobre a superfície do 1020 através das isotermas de Langmuir, Frumkin e Temkin.

## ***2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA***

“Os sonhos são como uma bússola, indicando os caminhos que seguiremos e as metas que queremos alcançar”.  
(Augusto Cury)

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 AÇO CARBONO

O carbono (C) é o elemento de liga mais barato e eficaz para o endurecimento do ferro [2]. Enquanto, o aço carbono é uma liga de ferro e carbono, adicionado a certos elementos residuais resultantes dos processos de fabricação, como: manganês (Mn) e silício (Si) com teores, respectivamente, de no máximo (1,65; 0,30%). Entretanto, quanto maior os teores de manganês ou silício o aço não será mais considerado aço carbono, mas elementos de liga [3, 4].

A classificação do aço carbono pode ser: conforme percentagem de carbono e dureza, de acordo com a prática de desoxidação empregada na lingotagem do aço ou pelo teor de carbono [4].

O aço que possui teores de carbono entre 0,1 e 0,3% é considerado de baixo carbono [3, 4]. Com teores entre 0,30 e 0,85% é médio carbono. Enquanto, o que tem teores entre 0,85 e 1,5% é de alto carbono [4].

Neste trabalho será estudado o aço de baixo carbono 1020 que combina uma razoável resistência a uma alta ductilidade e excelentes propriedades de confecção (laminagem, estiragem, soldadura). Conforme a Tabela 1, este aço é utilizado em quantidades muito grandes (90% de todo o aço), particularmente em peças de grandes dimensões, que não podem ser facilmente submetidas a tratamento térmico, tais como: tubulações, pontes, edifícios, navios, veículos e caldeiras [2].

**Tabela 1** – Composição química dos aços carbonos (em %) [4].

SAE - AISI	C	Mn	SAE - AISI	C	Mn
1008	0,10 máximo	0,30 – 0,50	1017	0,15 – 0,20	0,30 – 0,60
1009	0,15 máximo	0,60 máximo	1020	0,18 – 0,23	0,30 – 0,60
1010	0,08 – 0,13	0,30 – 0,60	1023	0,20 – 0,25	0,30 – 0,60
1012	0,10 – 0,15	0,30 – 0,60	1025	0,22 – 0,28	0,30 – 0,60

Os aços carbono possuem algumas vantagens como: custo relativamente baixo e pouca exigência de tratamentos elaborados para sua produção [4].

## 2.2 CORROSÃO

A corrosão pode ser definida como a deterioração que ocorre quando um metal reage com o meio ambiente [5].

Segundo Atkins e Jones [6], é a oxidação não-desejada de um metal, ou seja, é um processo eletroquímico. Gentil [7] denomina corrosão como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada, ou não, a esforços mecânicos. Enquanto, Peres [8] define corrosão como um processo de oxidação química ou eletroquímica em que o metal transfere elétrons para o ambiente e sofre uma mudança na valência de zero a um valor positivo Z.

Todos os metais e ligas estão sujeitos à corrosão, entretanto, de acordo com a aplicação de interesse, um determinado tipo de aço é preferido em relação a outro. De forma que não há um mesmo material (metais ou ligas) que possa ser empregado em todas as aplicações. Uma vez que a maioria dos componentes metálicos têm um tempo de vida útil, isto é, se deteriora com o uso, se expostos a ambientes oxidantes ou corrosivos [5].

A corrosão é entendida a partir de processos corrosivos. Estes processos devem ser sempre considerados através de algumas variáveis, que permitam a indicação do material adequado a ser utilizado em determinados equipamentos, instalações, entre outros. Segundo Gentil [7], as variáveis são:

- ✓ Material metálico - composição química, presença de impurezas, processo de obtenção, tratamentos térmicos e mecânicos, estado da superfície, forma, união de materiais (solda, entre outros), contato com outros metais;
- ✓ Meio corrosivo - composição química, concentração, impurezas, pH, temperatura, teor de oxigênio, pressão, sólidos suspensos;
- ✓ Condições operacionais - solicitações mecânicas, movimento relativo entre material metálico e meio, condições de imersão no meio (total ou parcial), meios de proteção contra a corrosão, operação contínua ou intermitente.

## 2.2.1 Mecanismos da corrosão

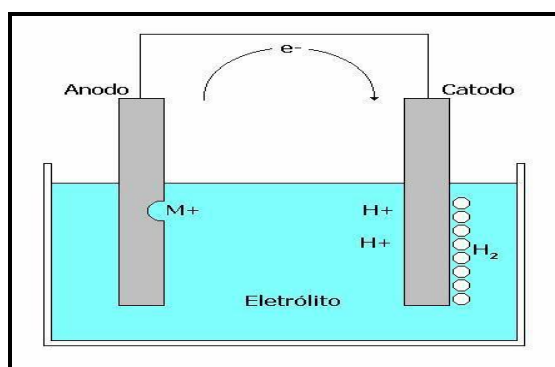
A corrosão pode ocorrer por ação química ou eletroquímica, entretanto, na maioria das vezes é por ação eletroquímica.

Na ação química o processo se realiza na ausência de água, em geral, em temperaturas elevadas, devido à interação direta entre o metal e o meio corrosivo. Uma vez que em temperatura ambiente o sistema não possui energia suficiente para efetuar a reação [9]. Essa corrosão ocorre, geralmente, em equipamentos que trabalham a altas temperaturas, como: forno, caldeiras, unidades de processo, entre outros.

Na ação eletroquímica, o processo é semelhante ao que se dá nas pilhas. Dois metais em contato elétrico, em um meio eletrolítico, que é um condutor iônico, desenvolvem entre si uma diferença de potencial elétrico, gerando um fluxo de corrente elétrica com transferência de elétrons de um metal para outro [7, 10].

Conforme a Figura 1, podemos observar, em três etapas principais a ação eletroquímica [7]:

- ✓ Processo anódico - passagem dos íons para solução;
- ✓ Deslocamento dos elétrons e íons – observa-se à transferência dos elétrons das regiões anódicas para as catódicas pelo circuito metálico e em difusão de ânions e cátions na solução;
- ✓ Processo catódico – recepção de elétrons, na região catódica, pelos íons ou moléculas existentes na solução.



**Figura 1** - Cella eletroquímica.

A intensidade do processo de corrosão, de acordo com a lei de Faraday, pode ser avaliada tanto pelo número de cargas dos íons que passam à solução no anodo,

como pelo número de cargas dos íons que se descarregam no catodo ou, ainda, pelo número de elétrons que migram do anodo para o catodo [7].

O processo da corrosão eletroquímica do ferro, segundo Barbosa [11] ocorre de acordo com as Equações abaixo:



(2)



### 2.2.2 Classificação da corrosão

A caracterização do tipo de corrosão auxilia bastante no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção [7].

A corrosão, inicialmente, pode ser classificada como química ou eletroquímica. Após essa classificação, pode ser dividida: quanto à sua morfologia (uniforme ou localizada – alveolar ou pitiforme, seletiva, inter e transgranular); e quanto à sua fenomenologia (galvânica, por frestas ou sob depósito - célula oclusa, erosão, fadiga, sob tensão, atmosférica, microbiológica e ataque de hidrogênio) [12].

Os tipos de corrosões internas mais encontradas em dutos de óleo e gás estão ilustrados na Figura 2 e são elas:

- ✓ Uniforme – toda a superfície exposta do metal é corroída uniformemente, resultando na diminuição gradual da espessura da seção. Entretanto, pode ocorrer formação de camadas de produtos de corrosão protetores que inibem a corrosão ao longo do tempo [10; 12];
- ✓ Pitiforme ou por pite – é um tipo de corrosão extremamente localizada (ou pontual) na superfície do metal [8]. Estes pontos são chamados de pites que são cavidades que apresentam profundidade em forma angulosa, e geralmente, maior do que seu diâmetro [7];
- ✓ Alveolar – a corrosão se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade, geralmente, menor que o diâmetro [7].



**Figura 2** – Corrosão (A) uniforme; (B) uniforme e pitiforme; (C) Alveolar [7].

### 2.2.3 Fatores que influenciam no processo corrosivo em dutos

A corrosão interna em dutos de óleo e gás pode ser provocada na presença de vários fatores, dentre eles:

- ✓ A composição química do meio como: o sulfeto de hidrogênio ( $H_2S$ ), o oxigênio ( $O_2$ ) da atmosfera e o oxigênio dissolvido na água, o gás carbônico ( $CO_2$ ) e os sais dissolvidos;
- ✓ Os eletrólitos;
- ✓ A temperatura, dentre outros.

Serão abordadas as corrosões provocadas por sais dissolvidos em água, como o cloreto e a influência da temperatura no meio salino.

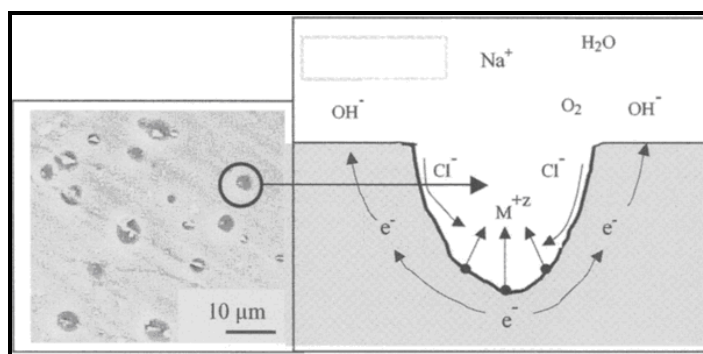
#### 2.2.3.1 Corrosão por cloreto

Um dos principais meios causadores de corrosão em instalações industriais (originárias de ferro ou aço) são as salmouras. Um exemplo significativo pode ser dado na indústria de petróleo, em que a corrosão em alguns oleodutos é desencadeada por elevados teores de salinidade [12].

A corrosão, normalmente, associada à presença de salmouras (cloreto) é a pitiforme [8, 13], em decorrência de um ataque localizado, iniciado nos defeitos da superfície metálica, devido às falhas na camada metálica por descontinuidade mecânica ou fases microestruturais heterogêneas existentes. Entretanto, é

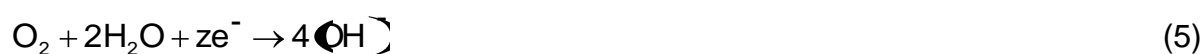
necessário um longo período de tempo para formação de pites ou aumento dos mesmos [8]. A formação inicial dos pites é de difícil detecção visual devido ao seu pequeno diâmetro, chegando até mesmo a perfurar, por exemplo, uma tubulação.

A corrosão da liga Al-Li é um dos exemplos de corrosão em presença do cloreto [8], ocorrendo conforme a Figura 3 e as Equações (4 - 8) abaixo:

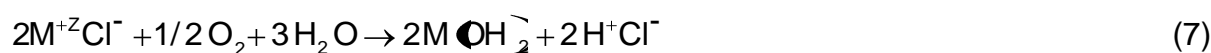


**Figura 3** - Esquema da corrosão localizada na liga Al-Li na presença de cloreto [8].

Neste caso, em uma base aquosa eletrolítica contendo íons cloro ( $\text{Cl}^-$ ) e moléculas de oxigênio ( $\text{O}_2$ ), os íons  $\text{Cl}^-$  migram para a parte interna dos pites e as moléculas de  $\text{O}_2$  reagem com moléculas da água na superfície metálica. Dessa forma, o cloreto metálico ( $\text{M}^{+z}\text{Cl}^-$ ) e os íons hidroxila são produzidos. Este é um processo de oxidação conhecido como dissolução metálica, esquematizado nas Equações a seguir:



Em seqüência, o  $\text{M}^{+z}\text{Cl}^-$  é hidrolisado pelas moléculas de água formando o produto a seguir:



Em que o ácido clorídrico livre ( $\text{H}^+\text{Cl}^-$ ) produz, no interior dos pites, um aumento da acidez, provocando um aumento da concentração de íons hidrogênio em mol/L. O hidróxido metálico [ $2\text{M}(\text{OH})_2$ ] é instável reagindo com o oxigênio e a água para formar o produto final de corrosão, Equação (8):





### 2.2.3.2 Influência da temperatura

A temperatura é um dos fatores que influencia no processo de corrosão. Segundo Távora [14], em baixas temperaturas ( $< 343$  K), a taxa de corrosão aumenta progressivamente até temperaturas intermediárias, ou seja, temperaturas no intervalo entre 343 e 363 K.

Muñoz e colaboradores [15] estudaram, através de medidas eletroquímicas, o comportamento de três tipos de aço inoxidável (14311, 14429 e 14462) em solução de brometo de lítio, em diferentes temperaturas (298, 323, 348 e 358 K) e observaram um aumento na corrente de corrosão com o aumento da temperatura em todos os casos estudados.

## 2.3 INIBIDORES DE CORROSÃO

Diferentes métodos para proteção contra a corrosão são usados em dutos transportadores de petróleo, dentre um dos métodos mais econômico é a aplicação de inibidores de corrosão [1, 16].

Inibidores de corrosão são substâncias ou misturas de substâncias que, em condições adequadas no meio corrosivo, minimizam os processos de corrosão [17].

A seleção bem sucedida do inibidor depende de avaliações particulares do sistema a inibir [13, 17, 18] necessitando observar: o metal a ser protegido, o meio corrosivo, a temperatura e a concentração usada [19].

Um inibidor que tenha uma boa eficiência em óleo ou gás pode não se apresentar eficiente em outro ambiente corrosivo, devido às diferenças do meio [20].

Utilizar uma quantidade adequada do inibidor é essencial, uma vez que muitos agentes inibidores podem acelerar a corrosão provocando, em especial, um ataque localizado como corrosão por pites [19].

### 2.3.1 Classificação dos inibidores

Os inibidores de corrosão podem ser classificados quanto a sua composição: como orgânicos ou inorgânicos; e quanto ao seu comportamento: como oxidantes, não-oxidantes, anódicos, catódicos, mistos ou de adsorção [21].

Os inibidores orgânicos são compostos orgânicos onde o processo de inibição ocorre, usualmente, por adsorção [13, 14]. Já os inorgânicos são baseados na presença de elementos inorgânicos [14].

Os inibidores oxidantes são os que não necessitam de oxigênio dissolvido para manter a passivação do metal. Ao contrário, os não-oxidantes necessitam do oxigênio para manutenção do filme de passivação [13, 14].

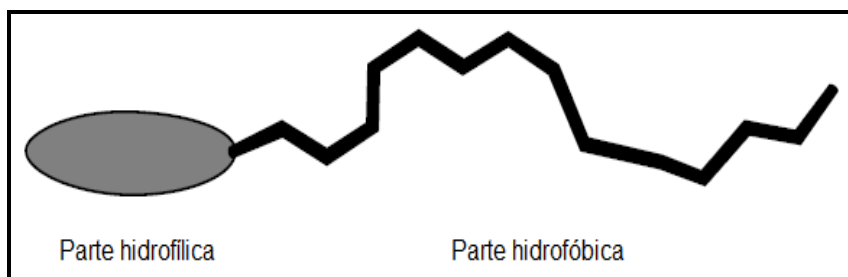
Os inibidores anódicos são os que causam aumento na polarização da reação anódica de dissolução do metal. E os catódicos causam o aumento na polarização da reação catódica. Enquanto, os mistos são os que reduzem a velocidade de ambas as reações (anódicas e catódicas) [13, 14].

Os inibidores de adsorção são moléculas orgânicas com grupamentos fortemente polares (nitrogênio, oxigênio ou enxofre) e ou/ insaturações.

O processo de adsorção pode ser físico ou químico, ocorrendo nos dois casos à formação de um filme protetor [22]. A persistência deste é um importante aspecto de avaliação do inibidor [20].

## 2.4 TENSOATIVOS

Segundo Holmberg e colaboradores [12], tensoativo é uma abreviação para agentes ativos de superfície que, literalmente, significa ativador de superfície. Podem ser substâncias naturais ou sintéticas possuindo em sua estrutura duas partes, uma que é insolúvel (apolar ou hidrofóbica) e outra que é solúvel (polar ou hidrofílica) conforme a Figura 4 [23, 24, 25].



**Figura 4** – Modelo de um tensoativo [23].

### 2.4.1 Classificação dos tensoativos

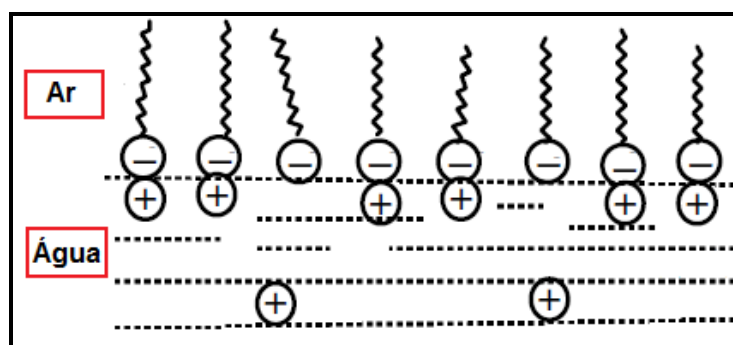
Um tensoativo é caracterizado pela tendência de adsorver nas interfaces e superfícies, conforme a Figura 5 [23].

Segundo Rossi [25] os tensoativos podem ser do tipo iônico (aniônico ou catiônico), não-iônico ou biônico [24].

Os tensoativos iônicos, ao se dissociarem em água, apresentam cargas elétricas, formando tensoativos aniônicos e catiônicos. Os aniônicos que mais se destacam são os alquil alcanoatos (os sabões) e dentre os catiônicos, os sais de amônio quaternário e as aminas de cadeia longa.

Tensoativos não-iônicos são os que não possuem íons em solução. Como exemplos, podem-se citar os álcoois graxos etoxilados e o nonilfenol etoxilado.

Já os tensoativos biônico ou zwitteriônicos, possuem tanto carga aniônica como catiônica. Comportam-se como tensoativos biônicos as betaínas e os aminoácidos.



**Figura 5** - Diagrama esquemático de moléculas de tensoativos adsorvidas na interface ar/água [26].

## 2.4.2 Óleo de coco como tensoativo

Muitos ácidos carboxílicos de origem biológica são encontrados como ésteres de gliceróis, ou seja, como triacilgliceróis [26].

Os triacilgliceróis são óleos vegetais e gorduras de origem animal. Quando líquidos, a temperatura ambiente, são chamados de óleos, quando sólidos, de gorduras. Eles incluem substâncias como: o óleo de soja, o óleo de girassol, o óleo de coco, a manteiga, o sebo, dentre outros [26].

O óleo de coco é composto por uma mistura de triglicerídeos, em que, o ácido láurico é o constituinte que possui o maior percentual de ácido graxo (40,0 – 55,0%) [28]. As diferentes composições do óleo de coco estão representadas na Tabela 2.

**Tabela 2** – Composição típica do óleo de coco [24, 27].

<b>Ácido Graxo</b>			
<b>Nome</b>	<b>Nº de Carbonos</b>	<b>Fórmula Molecular</b>	<b>Teor / %</b>
Caprílico	8	C <sub>7</sub> H <sub>15</sub> COOH	2,6 - 7,3
Cáprico	10	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> COOH	1,2 – 7,6
Láurico	12	C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COOH	40,0 – 55,0
Mirístico	14	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOH	11,0 – 27,0
Palmítico	16	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	5,2 – 11,0
Esteárico	18	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOH	1,8 – 7,4
Oléico	18	C <sub>17</sub> H <sub>33</sub> COOH	9,0 – 20,0
Linoléico	18	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOH	1,4 – 6,6

O grau de insaturação dos ácidos da Tabela 2 influencia o ponto de fusão da mistura de ésteres; quanto mais insaturado o ácido, mais baixo são os pontos de fusão dos ésteres, que constituem a parte principal dos óleos [24].

O óleo de coco em relação aos óleos vegetais, é o que possui maior índice de saponificação (248 – 265 mg KOH /g óleo), mais baixo índice de iodo (6 -11 g I<sub>2</sub>/ 100 g óleo) e de refração para 40 °C entre 1,448 e 1,450 [24].

### 2.4.3 Óleo de coco saponificado como inibidor de corrosão

O OCS vem sendo estudado para diferentes aplicações, dentre elas: em sistema microemulsionado para remoção de metais pesados em sedimento de curtume [27], como removedor de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA's) [28] e como inibidor de corrosão em sistemas puro e com microemulsões [24, 25].

O óleo de coco saponificado foi estudado na interface sólido-líquido em solução salina com borbulhamento de oxigênio, pelo método galvanostático onde se obteve 71% da eficiência de inibição a corrosão na concentração de 0,5% [29].

Rocha [24] através das técnicas de resistência de polarização linear (LPR) e cupons de perda de massa (CPM) estudou o OCS em diferentes concentrações (12,5, 25, 50 e 75 ppm) diluído em solução aquosa de NaCl (10.000 ppm) em uma célula eletroquímica instrumentada capaz de medir simultaneamente a taxa de corrosão e parâmetros como, temperatura, pH e concentração de oxigênio dissolvido, ao qual, obteve uma eficiência de 98,43% na concentração de 75 ppm do OCS, como apresentada na Tabela 3.

**Tabela 3** – Taxa de corrosão e eficiência do OCS [24].

Concentração de OCS /ppm	Taxa de Corrosão /mm.ano <sup>-1</sup>		Eficiência /%	
	LPR	CPM	LPR	CPM
0	2,481	3,075	0	0
12,5	0,080	0,318	96,78	89,67
25	0,064	0,316	97,42	89,72
50	0,057	0,259	97,70	91,59
75	0,039	0,149	98,43	95,14

## 2.5 ADSORÇÃO

Adsorção é o fenômeno pelo qual as moléculas ou átomos de um fluido (gás, vapor ou líquido) podem ser ligados de duas maneiras a uma superfície sólida, de forma física ou química [30].

### 2.5.1 Adsorção física e química

Na adsorção física a interação existente entre o adsorvato e o adsorvente é a de Van Der Waals, por exemplo, a interação dipolo-dipolo [30, 31]. Esta interação é de longo alcance, mas fraca [30]. Nesta adsorção, o aumento da temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida [31].

Quando as moléculas ou átomos unem-se à superfície do adsorvente por ligações químicas, usualmente covalentes, a adsorção é química [30, 31]. Como na adsorção química ligações são rompidas e formadas, o calor de adsorção é da mesma ordem dos calores de reação química, variando de alguns quilojoules até, aproximadamente, 400 kJ [31].

Diferenças entre a adsorção física e química estão apresentadas na Tabela 4.

**Tabela 4** - Características da adsorção física e química [32].

<b>Adsorção Física</b>	<b>Adsorção Química</b>
Baixo calor de adsorção (menor que 2-3 vezes o calor latente de vaporização);	Alto calor de adsorção (maior que 2-3 vezes o calor latente de vaporização);
Não específica;	Altamente específica;
Significante para baixas temperaturas;	Significante para grandes faixas de temperaturas;
Mono ou multicamada;	Monocamada;
Sem transferência de elétrons, embora possa ocorrer polarização;	Com transferência de elétrons e formação de ligação química com a superfície;
Rápida, pouco ativada e reversível.	Ativada, pode ser lenta e irreversível.

## 2.5.2 Isotermas de adsorção

Segundo Atkins e Paula [30], isoterma de adsorção é a variação de  $\theta$  (recobrimento relativo) com a pressão, a uma temperatura constante, em que, o gás livre e o adsorvido estão em equilíbrio dinâmico, e o grau de recobrimento da superfície depende da pressão do gás em equilíbrio.

Na literatura diversos modelos descrevem os dados experimentais das isotermas de adsorção. Com o intuito de avaliar o processo de adsorção do inibidor estudado sobre a superfície metálica serão discutidas as isotermas de Langmuir, Frumkin e Temkin.

### 2.5.2.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é o modelo mais simples utilizado para representar a adsorção em monocamada. Esta isoterma baseia-se em três hipóteses [30]:

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

A equação de Langmuir está representada nas Equações 9 e 10 [11, 33]:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad (9)$$

$$\theta = \frac{KC}{1+KC} \quad (10)$$

Em que:  $K$  = a constante de equilíbrio de adsorção;

$\theta$  = recobrimento relativo;

$C$  = concentração do inibidor.

A medida de recobrimento de uma superfície na adsorção está demonstrada na Equação 11 [11]:

$$\theta = \frac{i_{s,i} - i_{c,i}}{i_{s,i}} \quad (11)$$

Em que:  $i_{s,i}$  = corrente de corrosão sem inibidor;  
 $i_{c,i}$  = corrente de corrosão com inibidor.

### 2.5.2.2 Isoterma de Frumkin

A isoterma de Frumkin é um modelo que otimizou o de Langmuir, reduzindo alguns parâmetros. Esta isoterma correlaciona à densidade superficial adsorvida com a concentração da espécie química investigada na solução. A cobertura de monocamada é considerada não-ideal, permitindo interações atrativas entre cadeias ou interações repulsivas entre grupos polares, que devem ocorrer somente entre moléculas vizinhas [25].

A isoterma de Frumkin é representada pela Equação 12 [22, 25, 33, 34]:

$$\log\left(\frac{\theta}{(1-\theta)/C}\right) = \log K + g\theta \quad (12)$$

Em que:  $\theta$  = recobrimento relativo;  
 $C$  = concentração do inibidor;  
 $K$  = constante de equilíbrio de adsorção;  
 $g$  = grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas.

### 2.5.2.3 Isoterma de Temkin

A isoterma de Temkin considera que os efeitos do calor de adsorção diminuem linearmente com a cobertura das interações entre o adsorbato e



adsorvente e é caracterizada por uma diminuição uniforme das energias de ligação. [35]. Ela está representada na Equação 13 [36].

$$\log\left(\frac{\theta}{C}\right) = \log K + g\theta \quad (13)$$

Em que:  $\theta$  = recobrimento relativo;

$C$  = concentração do inibidor;

$K$  = constante de equilíbrio de adsorção;

$g$  = grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas.

## 2.6 VARIAÇÃO DA FUNÇÃO DE GIBBS

A variação da função de Gibbs (energia livre),  $\Delta G^\circ$ , é a diferença entre as energias livres molares dos produtos de uma reação em seus estados - padrão e as dos reagentes em seus estados - padrão [6]. Ela é representada pela Equação 14 [36, 37]:

$$\Delta G^\circ_{\text{ads}} = -R.T.\ln(55,5 \cdot K_{\text{ads}}) \quad (14)$$

Em que:  $\Delta G^\circ$  = variação da função de Gibbs;  $R$  = constante dos gases ( $8,3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ );  $T$  = temperatura;  $55,5$  é uma constante usada para soluções aquosas ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) e  $K_{\text{ads}}$  = constante de adsorção.

O critério  $\Delta G_{T,p} < 0$  no âmbito da química diz que, a temperatura e a pressões constantes, as reações químicas são espontâneas no sentido da diminuição da função de Gibbs [30].

Segundo Graneiro e colaboradores [33] através do valor determinado da função de Gibbs (em módulo), pode-se classificar o tipo de adsorção existente. Valores maiores que  $25,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  a adsorção é considerada química, sendo menor que este valor a adsorção será física.

## 2.7 TÉCNICAS

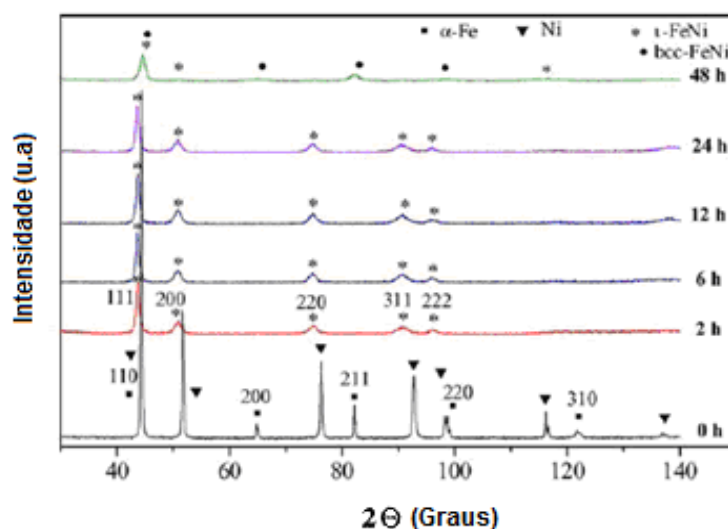
### 2.7.1 Caracterização

#### 2.7.1.1 Difração de raios X (DRX)

A difração de raios X consiste na determinação da estrutura cristalina e na investigação da estrutura fina do material [38].

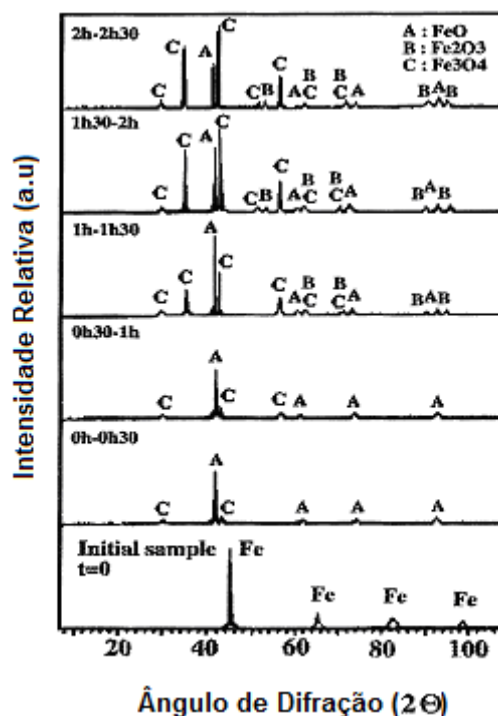
A técnica mais frequentemente usada é o método dos pós. Nele, uma amostra em pó é utilizada para que exista uma orientação aleatória de muitos cristais, assegurando assim que algumas das partículas estão orientadas. Um feixe de raios X monocromático (de frequência única) é direcionado para uma amostra pulverizada, espalhada em um suporte, e a intensidade da difração é medida quando o detector é movido em diferentes ângulos [6, 39]. O padrão obtido é característico do material na amostra e pode ser identificado, por comparação, com padrões de uma base de dados [6, 39].

Djekoun e colaboradores [40], através da difração de raios X e da microscopia eletrônica de varredura (MEV), estudaram o efeito estrutural da liga nanocristalina (Fe-Ni) preparada através de um processo mecânico de mistura de pós (moagem) variando o tempo, conforme a Figura 6.



**Figura 6** – Difração de raios X da liga Fe-50% - Ni-50% sintetizada em moagem de alta energia [40].

Caudron e Buscail [41] caracterizaram por difração de raios X o ferro puro antes e depois da oxidação. Através deste difratograma, pode-se observar que na amostra inicial (antes da oxidação) só estavam presentes picos de ferro. Após o início da oxidação o ferro foi convertido a óxidos de ferro, conforme a Figura 7.



**Figura 7** – Difração de raios X do ferro puro antes e depois da oxidação em altas temperaturas [41].

A equação para analisar os resultados de um experimento de difração é a equação de Bragg, Equação 15 [6, 39]:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (15)$$

onde:  $d$  é o espaçamento das camadas de átomos;

$\theta$  é o ângulo de difração de Bragg;

$\lambda$  é o comprimento de onda.

No gráfico de intensidade versus ângulo de Bragg os picos mostrados correspondem à soma das intensidades relativas de todos os raios difratados na mesma direção [38].

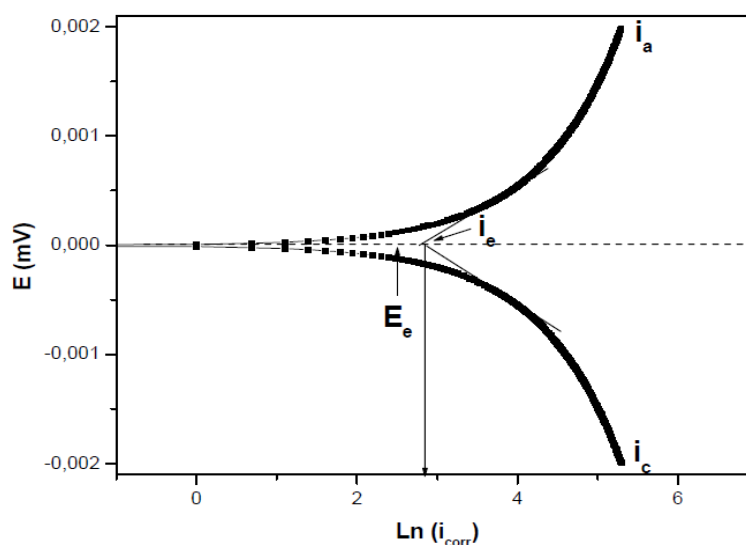
## 2.7.2 Eletroquímica

### 2.7.2.1 Polarização linear com extrapolação da reta de Tafel

Uma melhor visualização da influência da polarização sobre a densidade de corrente é obtida através da representação gráfica em diagramas de potencial de eletrodo ( $E$ ) versus densidade de corrente ( $i$ ). As curvas obtidas são chamadas de curvas de polarização [42].

As curvas de polarização podem ser ilustradas de várias maneiras, dentre elas, as de polarização anódica e catódica em um diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos, ou seja,  $i_a$  (corrente anódica) valores positivos e  $i_c$  (corrente catódica) valores negativos ou as curvas que assumem valores absolutos. Contudo, a maneira mais conveniente de apresentar as curvas de polarização é através da equação de Tafel, que é de natureza logarítmica ( $E$  versus  $\log |i|$ ) [42].

O método de extrapolação da reta de Tafel envolve a determinação da inclinação de Tafel  $\beta_a$  (beta anódico) e do  $\beta_c$  (beta catódico), bem como, o  $E_{\text{corr}}$  (potencial de corrosão) e a  $i_{\text{corr}}$  (corrente de corrosão) através de uma única curva de polarização [8], conforme a Figura 8.



**Figura 8** – Modelo da curva de polarização por extrapolação de Tafel [11].

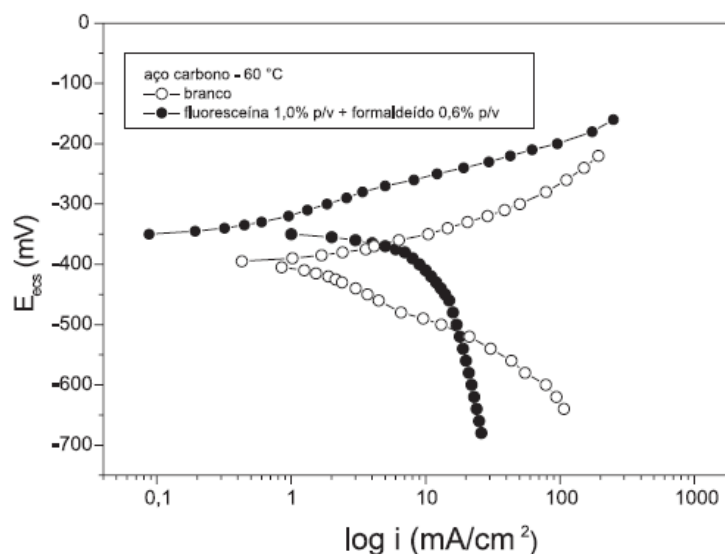
Uma das vantagens desse método é que, além da taxa de corrosão, ele permite também, a partir das retas de Tafel, os parâmetros  $\beta_a$  e  $\beta_c$  [42].

Uma condição essencial para que esse método possa ser utilizado é a de que o conjunto de valores experimentais de  $(E, \Delta i)$ , quando plotado em um gráfico de  $E$  vs.  $\log |\Delta i|$ , determine pelo menos uma reta bem definida, o que nem sempre ocorre [42].

O método de extrapolação da reta de Tafel tem sido utilizado com sucesso na determinação da taxa de corrosão do ferro, comercialmente puro, em diferentes meios ácidos. Contudo, o seu emprego para medir taxa de corrosão de aços carbono, que apresentam nesses meios uma taxa de corrosão maior, tem sido limitado, pois não consegue obter trechos lineares bem definidos nas curvas de polarização [42]. A ausência de um trecho linear bem definido na curva de polarização pode ser atribuída à adsorção específica, a polarização de concentração e a queda ôhmica [42]:

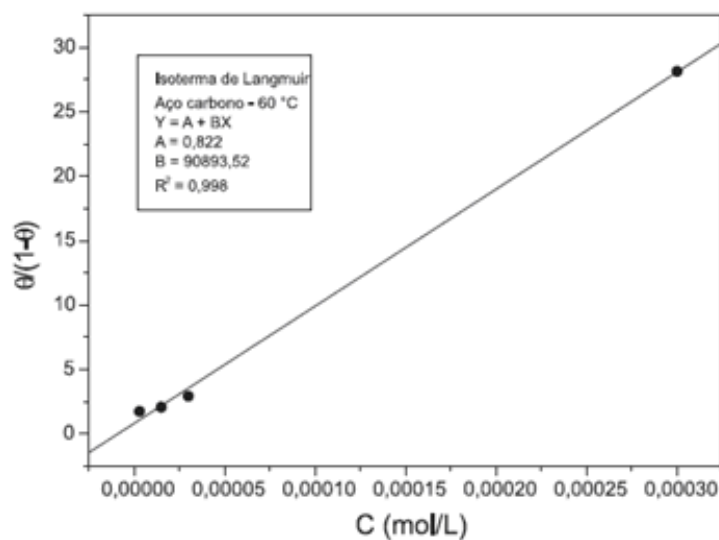
Técnicas eletroquímicas são utilizadas no estudo de inibidores de corrosão, dentre elas, a polarização, que pode estimar a eficiência do inibidor no meio adequado.

Cardoso e colaboradores [34] avaliaram a eficiência de indicadores de uso diversos atuando como inibidores de corrosão, através das curvas de polarização mostradas na Figura 9.



**Figura 9** – Curvas de polarização anódica e catódica do aço carbono em solução de HCl 15% p/v (branco) e na presença de fluoresceína 1% p/v + formaldeído 0,6% p/v [34].

Cardoso e colaboradores [34], também, determinaram a isoterma do processo de adsorção metal/inibidor através dos dados obtidos pelas curvas de polarização ( $i_{corr}$ ) e das concentrações estudadas e observaram uma melhor adequação do modelo de Langmuir para o inibidor fluoresceína + formaldeído no aço carbono na presença de HCl apresentado Figura 10.



**Figura 10** – Isoterma de Langmuir para o aço carbono na presença de HCl 15% p/v + fluoresceína + formaldeído 0,6% p/v obtida através dos dados das curvas de polarização [34].

### ***3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL***

“A paciência é o diamante da personalidade”. (Augusto Cury)

### 3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

#### 3.1 REAGENTES E MATERIAIS

##### 3.1.1 Reagentes

Os reagentes utilizados para o desenvolvimento desta pesquisa foram:

- ✓ Água ultra pura - Modelo Elba;
- ✓ NaCl 99% - Fabricante Vetec ;
- ✓ OCS (cedido pelo Laboratório de Tensoativos da UFRN);
- ✓ Acetona 99,5% - Fabricante CRQ (Cromato produtos químicos Ltda);
- ✓ HNO<sub>3</sub> 0,1M e concentrado (65%) - Fabricante Vetec;
- ✓ HCl 0,2M - Fabricante Vetec;
- ✓ KCl 99% - Fabricante Vetec.

##### 3.1.2 Materiais

Os materiais utilizados para preparação das soluções e para efetuar as medidas, estão descritos abaixo:

- ✓ Béquer;
- ✓ Balão de 25, 50, 100, 250, 500 e 1000 mL;
- ✓ Bastão de vidro;
- ✓ Espátula;
- ✓ Pipeta;
- ✓ Pera;
- ✓ Balança Digital Modelo Scientech;
- ✓ Aquecedor e Agitador Magnético Modelo Fisaton;
- ✓ Banho Termostático Modelo Lauda A100;



- ✓ Potenciostato/Galvanostato Modelo PGSTAT30 AUTOLAB Acoplado a Interface ECO CHEMIE;
- ✓ Multímetro Digital CM 3900.

## 3.2 PREPARAÇÃO DOS ELETRODOS

Para efetuar as medidas eletroquímicas foram confeccionados três tipos de eletrodos: o contra-eletrodo, o de referência e o de trabalho, que serão discutidos a seguir.

### 3.2.1 Contra-eletrodo

Como contra-eletrodo foi utilizado um fio de platina com comprimento de 7,7 cm fixado a uma “base” de teflon conforme a Figura 11 e, então, acoplado à cela eletroquímica.



**Figura 11** – Contra-eletrodo de platina.

### 3.2.2 Eletrodo de referência

O eletrodo de referência usado para os ensaios eletroquímicos foi o de Ag/AgCl saturado, Figura 12:



**Figura 12** – Eletrodo de referência de Ag/AgCl.

Na confecção desse eletrodo utilizou-se um fio de prata de 9 cm de comprimento, dos quais 5 cm passaram por um processo de deposição de uma camada de cloreto aplicando-se uma voltagem contínua entre 4 e 5 V.

Após a deposição, foram preparadas três soluções de cloreto de potássio (KCl) com concentrações de 0,01, 0,1 e 1 M. Com o auxílio de um multímetro foi medido o potencial do eletrodo com a camada depositada de cloreto em relação ao potencial de um fio de prata sem deposição em cada concentração.

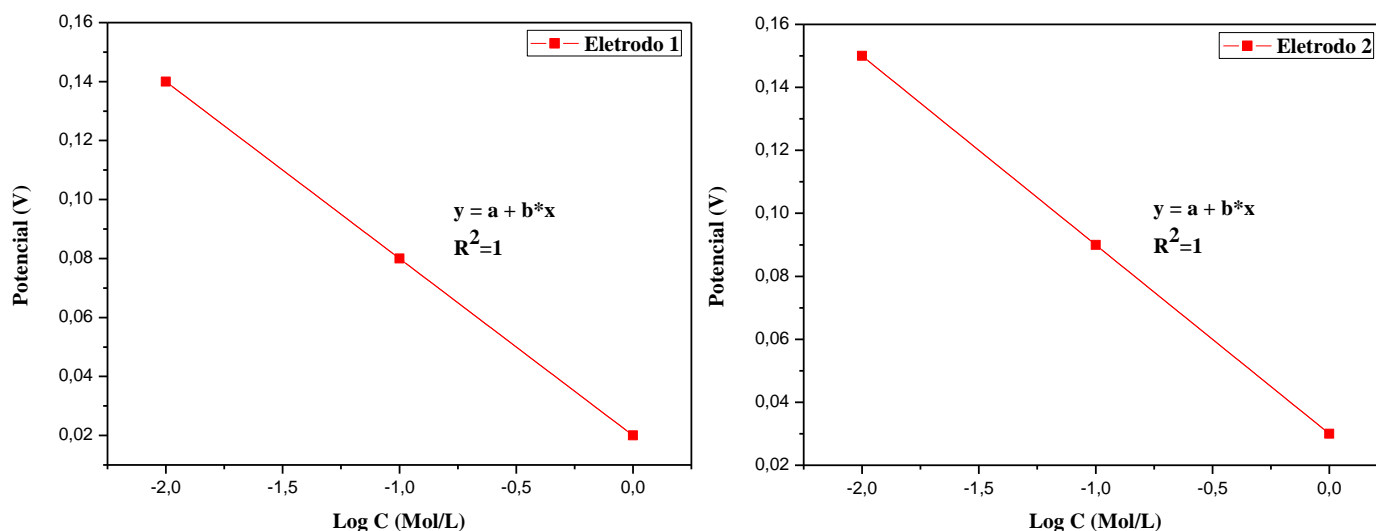
A partir da solução aquosa de KCl dos dados obtidos, foi aplicado a Equação de Nernst (16) e, assim, pode-se observar na Tabela 5 que o potencial padrão dos eletrodos manteve-se constante.

$$E = E^{\circ} - 0,059 \cdot \log [Cl^{-}] \quad (16)$$

**Tabela 5** - Potencial padrão calculado usando a Equação de Nernst a partir dos dados experimentais.

Eletrodos	[Cl <sup>-</sup> ] /M	E (medido) /V	E° (calculado) /V
1	0,01	0,14	0,021± 0,001
	0,1	0,08	0,021± 0,001
	1	0,02	0,021± 0,001
2	0,01	0,15	0,031± 0,001
	0,1	0,09	0,031± 0,001
	1	0,03	0,031± 0,001

A Figura 13 mostra a variação do potencial em função do logaritmo da concentração mostra a constância do potencial padrão, uma vez que a inclinação da reta é igual para os dois eletrodos construídos concordando com os dados da Tabela 5.



**Figura 13** – Gráfico do Log da concentração versus potencial obtido.

Após a deposição da camada de cloreto no fio de prata, esse fio foi parcialmente submerso em uma solução saturada de KCl, dentro de um tubo de vidro com 7,5 cm de altura. Este tubo foi suportado em uma “base” de teflon, Figura 12, que possuía no centro um furo para fixação do fio.

### 3.2.3 Eletrodo de trabalho

Como eletrodo de trabalho foi utilizado o aço carbono do tipo 1020, Figura 14. A sua área exposta foi de 0,7 cm<sup>2</sup>.

Os materiais utilizados para a preparação deste eletrodo foram:

- ✓ Haste de cobre;
- ✓ Tubo de vidro (para cobrir a haste de cobre),
- ✓ Aço carbono 1020;
- ✓ Epóxi (para revestir o aço e evitar contato indesejável entre a solução e a haste de cobre e ou/ aço 1020 estudado).



**Figura 14** – Eletrodo de trabalho de aço carbono.

Após a preparação do eletrodo, o mesmo permaneceu um dia em repouso para que o epóxi secasse completamente e, no dia seguinte, usou-se uma lixa de 80 meche de ferro na superfície para remoção da camada de epóxi da área desejada. Este procedimento só foi necessário na primeira utilização do eletrodo de trabalho.

A cada medida de polarização o aço carbono 1020 (eletrodo) foi submetido a um tratamento superficial com lixas d'água seguindo a seguinte ordem granulométrica: 220, 400, 600 e 1200 mesh. Este procedimento foi realizado para retirar a camada oxidada e efetuar o polimento do aço.

#### 3.2.3.1 Caracterização do aço 1020 por difração de raios X

As medidas foram realizadas em um difratômetro Shimadzu, Modelo XRD-6000, com radiação monocromática de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,5406\text{\AA}$ ) em um intervalo de variação angular  $2\theta$  de  $10^\circ$  a  $80^\circ$ , velocidade de varredura  $2^\circ \text{ min}^{-1}$  e passo  $0,02^\circ$ . As fases cristalinas foram identificadas usando o banco de dados do Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD).

### 3.3 CELA ELETROQUÍMICA

A cela eletroquímica estudada foi composta por três eletrodos (eletrodo de trabalho, de referência e contra eletrodo, fabricados no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão), uma solução salina e/ou solução salina + inibidor e um termômetro para o controle interno da temperatura da solução.

Foi utilizado um banho termostático, Modelo Lauda A100, para conservar as temperaturas desejadas ao experimento. Este banho foi revestido com isopor para minimizar a troca de calor com o meio.

A cela comporta um volume de 250 mL, sendo utilizada apenas 100 mL. Na Figura 15 está demonstrada a célula eletrolítica.



**Figura 15** – Da esquerda para a direita: cela eletroquímica, tampa da cela com os três eletrodos e um termômetro, e o banho termostático com os eletrodos e as garras.

## 3.4 SOLUÇÕES

### 3.4.1 Preparação das soluções analisadas

Foram preparadas seis soluções: NaCl 10.000 ppm e cinco de OCS (12,5, 25, 50, 75 e 100 ppm) diluídos em solução aquosa de cloreto de sódio, com exceção da solução de OCS à 100 ppm, as outras concentrações foram utilizadas para efetuar as medidas de polarização.

Inicialmente, preparou-se 2L de uma solução de NaCl a uma concentração de 10.000 ppm, que neste trabalho será chamado de solução de NaCl puro.

Após a sua preparação, foi feita uma solução de OCS a 100 ppm, dissolvendo 0,1 g do OCS em 1 L da solução de NaCl puro. Esta dissolução foi realizada com aquecimento (313 K), pois não era possível a temperatura ambiente.

As concentrações de 12,5, 25, 50 e 75 ppm foram preparadas adicionando diferentes alíquotas do OCS a 100 ppm de acordo com cada concentração, e depois foram diluídas com a solução aquosa de NaCl.

### 3.5 EQUIPAMENTO

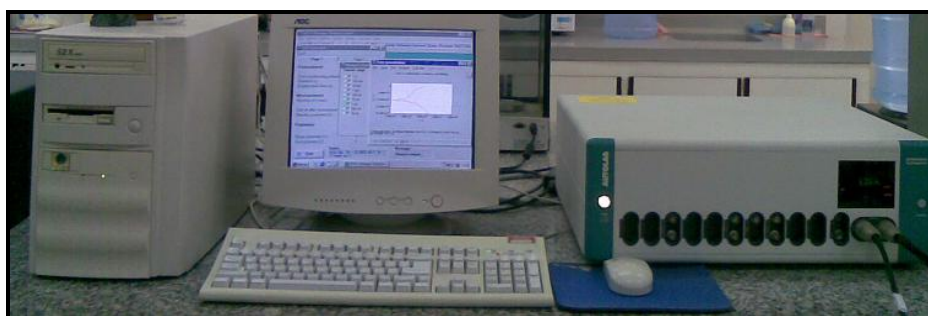
Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão é preciso lançar mão de fontes externas de potencial.

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 medir a corrente de polarização, inclusive, registrá-la em função do potencial por meio de um software.

Pode-se, assim, obter as curvas de polarização experimental, que representam a relação entre o potencial do eletrodo aplicado e a correspondente corrente medida no potenciostato [42].

#### 3.5.1 Potenciostato

Na Figura 16 encontra-se a imagem do potenciostato onde foram realizadas as análises.



**Figura 16** - Potenciostato/Galvanostato Modelo PGSTAT30 AUTOLAB.

### 3.5.1.1 Parâmetros experimentais

As medidas foram realizadas nas temperaturas de 301, 308, 313, 318, 323 e 328 K.

As soluções utilizadas foram a de NaCl 10.000 ppm e 12,5, 25,0, 50,0 e 75 ppm do inibidor OCS.

Três varreduras foram realizadas para cada concentração nas seis temperaturas e depois feita à média de todos os dados e curvas experimentais.

O software utilizado para obtenção das curvas de polarização foi o GPES versão 4.9.007. A taxa de varredura utilizada foi de  $0,05 \text{ V}\cdot\text{s}^{-1}$  em um intervalo de -2 V à 0 V.

#### ***4. RESULTADOS E DISCUSSÃO***

“A vida sem sonhos é como o céu sem estrelas”. (Augusto Cury)

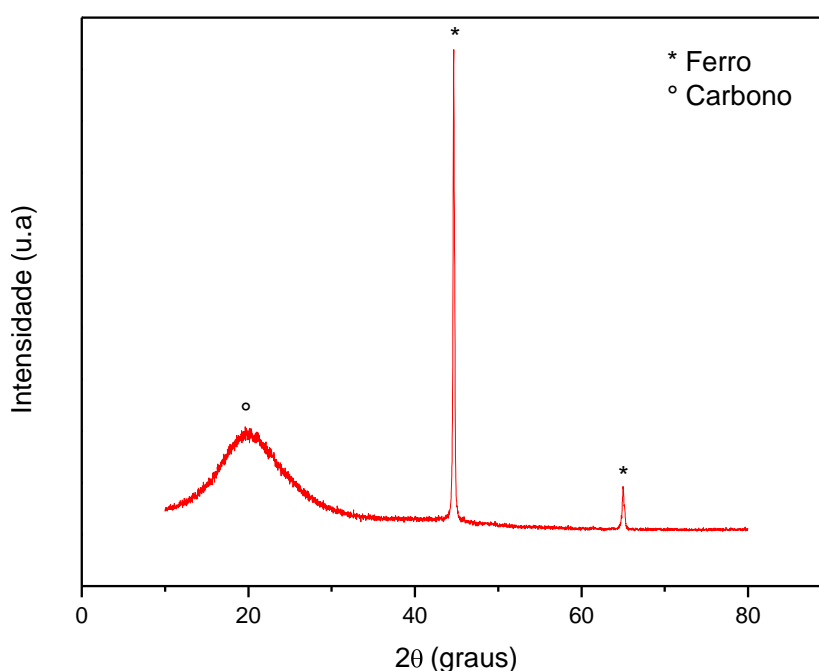


## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DO AÇO CARBONO

O difratograma de raios X do aço carbono 1020 é apresentado na Figura 17. As fases dos sistemas Fe ( $2\theta = 45$  e  $65^\circ$ ) e C ( $2\theta = 20^\circ$ ) presentes no aço foram identificadas por comparação com as fichas JCPDS n° 89-7194 e 74-2329, respectivamente. As estruturas cristalinas formadas para o Fe e C correspondem, respectivamente, a cúbica pertencente ao grupo espacial  $Im3m$  e romboédrica pertencente ao grupo espacial  $R3m$ . Para o ferro estes resultados estão em concordância com os difratogramas obtidos por Djekoun [40] para a liga nanocristalina (Fe-Ni) e Caudron e Buscail para o ferro puro [41].

A composição química do aço carbono 1020, encontra-se na Tabela 6.



**Figura 17** – Difratograma de raios X do aço carbono 1020.

**Tabela 6** – Composição química do aço carbono 1020 [13].

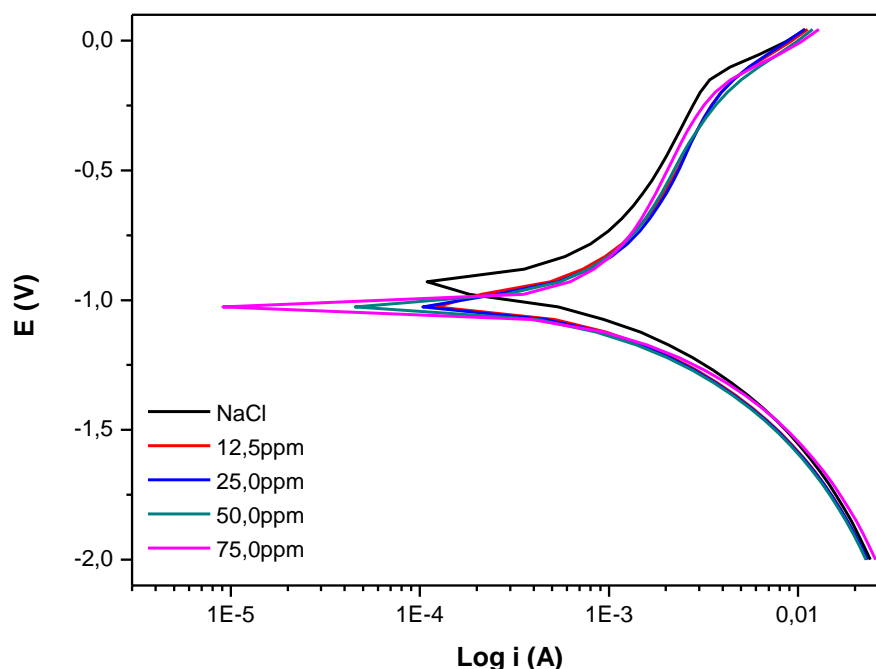
Elementos	C	Cu	Cr	S	P	Mn	Mo	Ni	Si	Fe
%	0,210	0,077	0,032	0,021	0,019	0,730	0,006	0,028	0,230	98,647

## 4.2 MEDIDAS ELETROQUÍMICAS

### 4.2.1 Polarização linear com extrapolação da reta de Tafel

#### 4.2.1.1 Temperatura ambiente (301K)

A Figura 18 mostra a média das curvas de polarização linear anódicas e catódicas do NaCl puro (10.000 ppm) e contendo quatro diferentes concentrações do óleo de coco saponificado em temperatura ambiente. Pode-se observar que a solução com OCS apresentou uma tendência do comportamento de um inibidor catódico em meio salino, uma vez que, ocorreu um deslocamento do  $E_{corr}$  nas regiões catódicas para as curvas das soluções inibidas quando comparadas com a curva da solução de NaCl puro.



**Figura 18** – Curvas de polarização da solução aquosa do NaCl puro e do OCS em diferentes concentrações diluído em solução de NaCl à temperatura ambiente.

A Tabela 7 apresenta os parâmetros eletroquímicos determinados a partir das curvas da Figura 18, através da extrapolação da reta de Tafel. De acordo com a

mesma, pode-se observar uma diminuição do  $i_{\text{corr}}$  com o aumento da concentração estudada do OCS, ou seja, o aumento da concentração aumentou a camada protetora do inibidor no aço 1020.

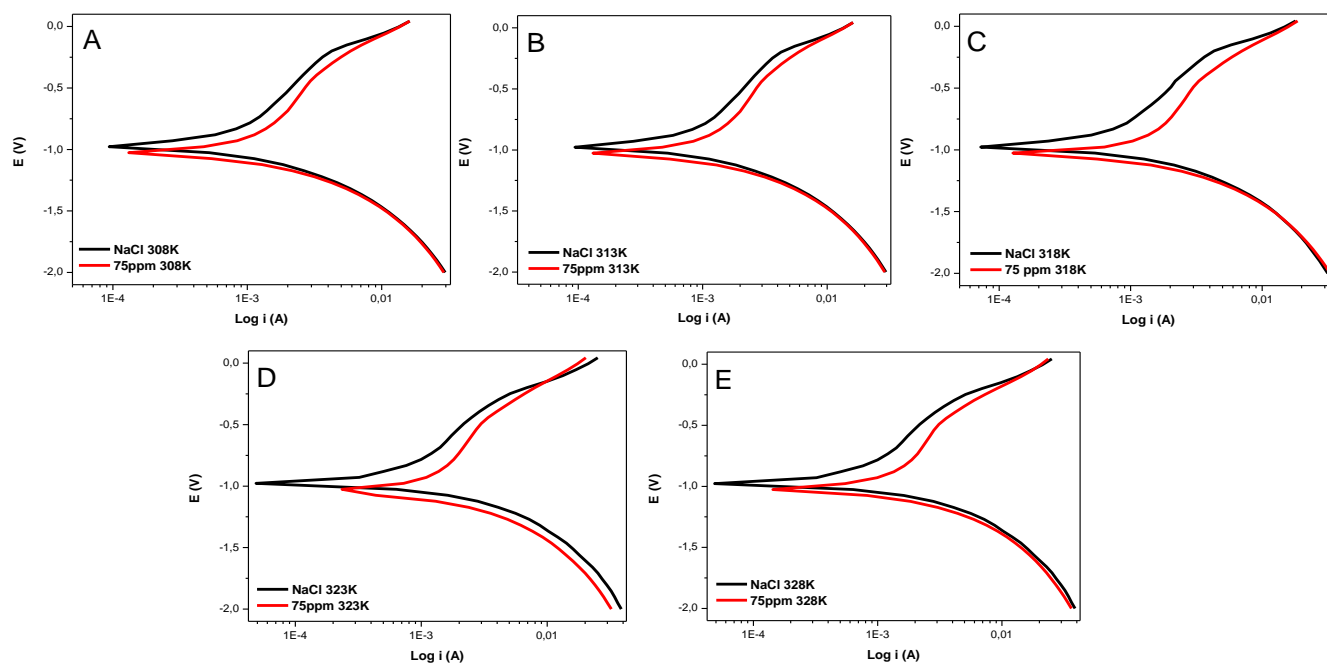
**Tabela 7** - Parâmetros eletroquímicos da solução de NaCl puro e com OCS em diferentes concentrações à temperatura ambiente (301K).

Concentração/ ppm	$\beta_a/ \text{V.dec}^{-1}$	$\beta_c/ \text{V.dec}^{-1}$	$i_{\text{corr}}/ \mu\text{A}$	$E_{\text{corr}}$ Observado/ V
<b>00,0</b>	0,4550	0,6253	502,27	- 0,9537
<b>12,5</b>	0,1887	0,3003	254,10	- 1,0150
<b>25,0</b>	0,1913	0,2520	230,77	- 1,0200
<b>50,0</b>	0,1677	0,2543	214,20	- 1,0260
<b>75,0</b>	0,1490	0,1977	196,37	- 1,0277

#### 4.2.1.2 Outras temperaturas

Como a concentração de 75 ppm do OCS foi a que gerou a menor corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ) entre as concentrações estudadas em temperatura ambiente, então analisou-se seu efeito em outras temperaturas.

A Figura 19 apresenta as curvas de polarização variando as temperaturas (308, 313, 318, 323 e 328 K) da solução aquosa de NaCl puro e com o OCS na concentração de 75 ppm, que estão representadas por A, B, C, D e E, respectivamente.



**Figura 19** - Curvas de polarização da solução aquosa de NaCl puro e do OCS à 75 ppm em diferentes temperaturas diluído em solução de NaCl.

A Tabela 8 apresenta os parâmetros eletroquímicos do NaCl puro e com o OCS na concentração de 75 ppm obtidos a partir da Figura 19.

**Tabela 8** - Parâmetros eletroquímicos da solução de NaCl puro e com o OCS na concentração de 75 ppm em diferentes temperaturas.

T/ K	$10^3/T$ ( $K^{-1}$ )	$i_{corr}/ \mu A$	
		NaCl	75 ppm
308	3,25	510,40	430,47
313	3,19	553,13	474,57
318	3,14	605,17	525,87
323	3,10	632,17	561,33
328	3,05	690,47	624,33

A análise das curvas de polarização linear da Figura 19, mostra que o aumento da temperatura provocou um aumento do  $i_{corr}$  do inibidor estudado na superfície metálica do aço carbono 1020.

#### 4.2.1.3 Eficiência do OCS [11]

O recobrimento relativo,  $\theta$ , e a eficiência de inibição, E (%) do OCS foram determinados, respectivamente, através das Equações 11 e 17 [11].

$$\theta = \frac{i_{s,i} - i_{c,i}}{i_{s,i}} \quad (11)$$

$$E(\%) = \theta \times 100 \quad (17)$$

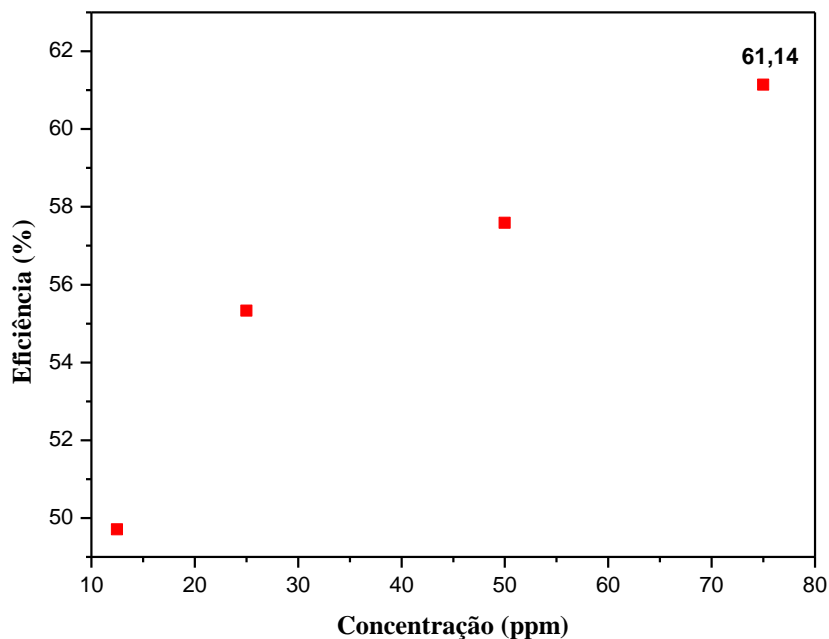
##### **4.2.1.3.1 Temperatura ambiente (301K)**

A Tabela 9 mostra os dados de recobrimento relativo e eficiência do OCS em diferentes concentrações, em solução de NaCl 10.000 ppm, sobre o aço carbono 1020.

**Tabela 9** - Eficiência do OCS em diferentes concentrações, em solução de NaCl 10.000 ppm, sobre o aço carbono 1020 à temperatura ambiente (301K).

<b>Concentração/ ppm</b>	<b><math>\theta</math></b>	<b>Eficiência/ %</b>
<b>12,5</b>	0,4971	49,71
<b>25,0</b>	0,5433	54,33
<b>50,0</b>	0,5759	57,59
<b>75,0</b>	0,6114	61,14

A Figura 20 apresenta a curva da eficiência (%) do OCS em função de suas concentrações (12,5, 25,0, 50,0 e 75,0 ppm) em solução de NaCl. De acordo com a curva apresentada, observa-se que a concentração com maior percentual de eficiência foi a de 75 ppm (61,14%) do OCS em relação à solução de NaCl puro, em concordância com o trabalho de Rocha [24].



**Figura 20** – Eficiência do OCS em diferentes concentrações diluído em solução de NaCl, na temperatura ambiente (301 K).

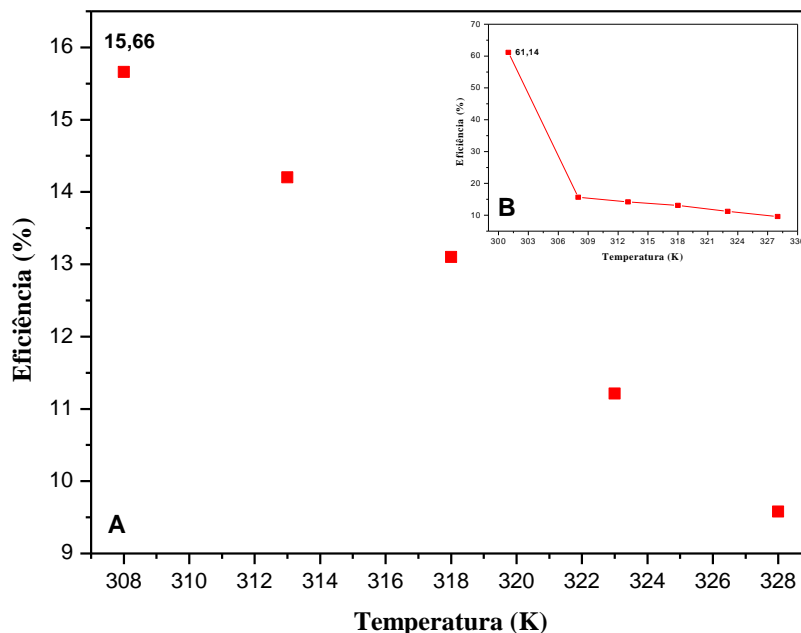
#### 4.2.1.3.2 Outras temperaturas

A concentração de 75 ppm do OCS em solução de NaCl foi estudada em diferentes temperaturas como mostra a Tabela 10. A partir destes dados, construiu-se o gráfico de eficiência (%) em função da temperatura, Figura 21.

**Tabela 10** - Eficiência do OCS a 75 ppm em solução de NaCl 10.000ppm sobre o aço carbono 1020, em diferentes temperaturas.

Temperatura/ K	$\theta$	Eficiência/ %
301	0,6114	61,14
308	0,1566	15,66
313	0,1420	14,20
318	0,1310	13,10
323	0,1121	11,21
328	0,0958	9,58

Observa-se na Figura 21 uma eficiência máxima de 15,66% na menor temperatura (308 K), ou seja, o aumento da temperatura produziu uma diminuição da eficiência do inibidor estudado.



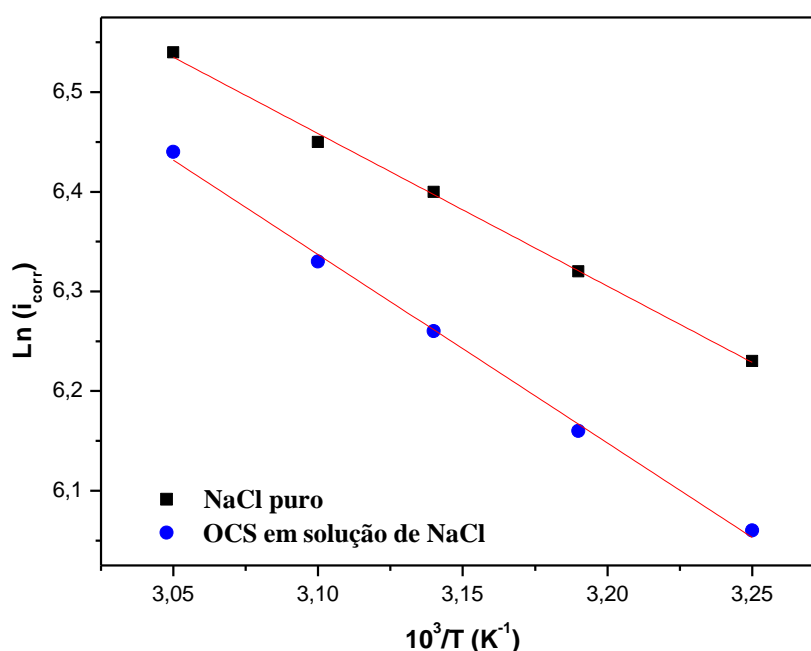
**Figura 21** - Eficiência do OCS a 75 ppm diluído em solução de NaCl, em diferentes temperaturas sem (A) e com (B) a temperatura ambiente (301 K).

#### 4.2.1.3.2.1 Energia de ativação da solução de NaCl puro e com OCS à 75 ppm

Na Tabela 11, são apresentados os parâmetros eletroquímicos, em diferentes temperaturas, da solução de NaCl puro e com OCS à 75 ppm. De acordo com os dados desta Tabela, foram elaboradas as curvas de Arrhenius mostradas na Figura 22. Entretanto, para estas curvas desconsiderou-se os pontos correspondentes a temperatura ambiente.

**Tabela 11** - Parâmetros eletroquímicos, em diferentes temperaturas, da solução de NaCl puro e com OCS à 75 ppm.

T/ K	$10^3/T$ (K <sup>-1</sup> )	$i_{\text{corr}}/\mu\text{A}$		$\ln i_{\text{corr}} (\mu\text{A})$	
		NaCl	75 ppm	NaCl	75 ppm
301	3,32	502,27	196,37	6,22	5,28
308	3,25	510,40	430,47	6,23	6,06
313	3,19	553,13	474,57	6,32	6,16
318	3,14	605,17	525,87	6,40	6,26
323	3,10	632,17	561,33	6,45	6,33
328	3,05	690,47	624,33	6,54	6,44



**Figura 22** - Curvas de Arrhenius para a solução de NaCl puro e com OCS à 75 ppm.

Ao se comparar as densidades de corrente de corrosão para a solução de NaCl puro e com OCS à 75 ppm mostradas na Tabela 11, concluiu-se que o  $i_{\text{corr}}$  aumentou em todos os casos com o aumento da temperatura, ou seja, a temperatura diminuiu a camada protetora do inibidor no aço 1020.

As curvas da Figura 22 mostram um comportamento do tipo Arrhenius permitindo, assim, a obtenção da energia de ativação das amostras estudadas, apresentadas na Tabela 12. Estas energias foram determinadas, a partir da equação do tipo Arrhenius, Equação 18, para a solução de NaCl puro e com OCS à 75 ppm em função da temperatura [11].



$$i_{\text{corr}} = i_{0,\text{corr}} \times e^{\left( \frac{E_a}{RT} \right)} \quad (18)$$

A Equação 18 linearizada fica:

$$\ln i_{\text{corr}} = \ln i_{0,\text{corr}} - \frac{E_a}{RT} \quad (19)$$

**Tabela 12** – Energias de ativação para a solução de NaCl 10.000 ppm e com OCS à 75 ppm variando a temperatura.

Soluções	Energia de Ativação/ kJ. mol <sup>-1</sup>
<b>NaCl 10.000 ppm</b>	12,73
<b>OCS 75 ppm</b>	15,75

Ao comparar as energias de ativação apresentadas na Tabela 12, observou-se um aumento desta energia na solução inibida quando comparada com aquela sem o inibidor. Isto sugere que, mesmo que o aumento de temperatura tenha diminuído a camada protetora do inibidor sobre a superfície metálica (aço carbono 1020), ainda há uma boa interação do mesmo com essa superfície.

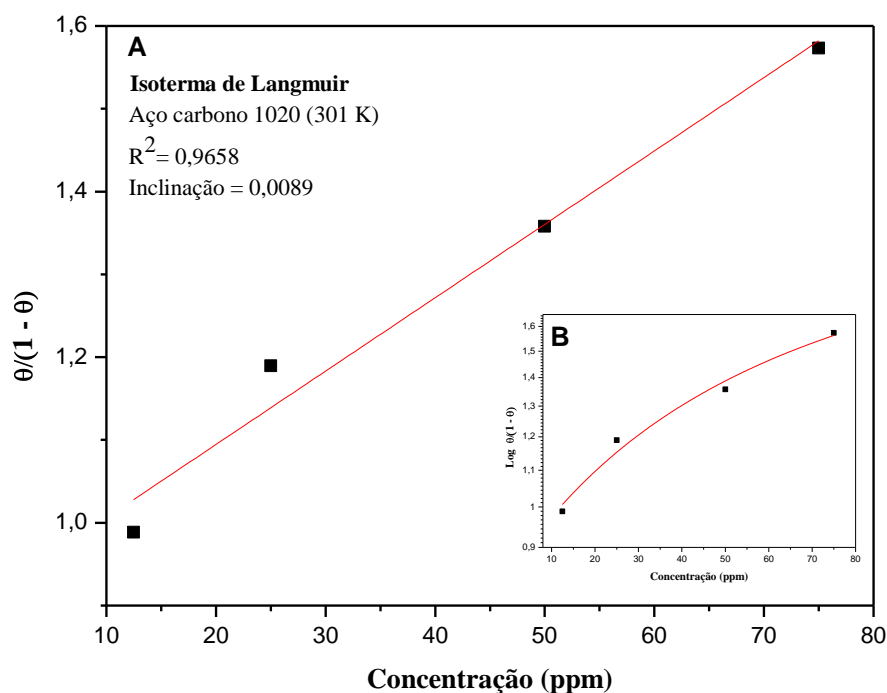
### 4.3 ISOTERMA DE ADSORÇÃO

#### 4.3.1 Isoterma de Langmuir

Com os dados de concentração e recobrimento relativo apresentados na Tabela 13, construiu-se o diagrama da isoterma de Langmuir linearizada mostrado na Figura 23.

**Tabela 13** – Dados usados na construção da isoterma de Langmuir. A medida do recobrimento relativo ( $\theta$ ) foi calculada usando a Equação 11.

Concentração/ ppm	$\theta$	$\theta/(1-\theta)$
12,5	0,4971	0,9885
25,0	0,5433	1,1896
50,0	0,5759	1,3579
75,0	0,6114	1,5733



**Figura 23** - (A) Isoterma de Langmuir linearizada e (B) na forma exponencial para o aço carbono 1020 em  $T = 301$  K.

O gráfico da concentração versus  $\theta/(1-\theta)$ , Figura 23, mostra que, a partir da isoterma de Langmuir ajustada pela Equação (9),

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad (9)$$

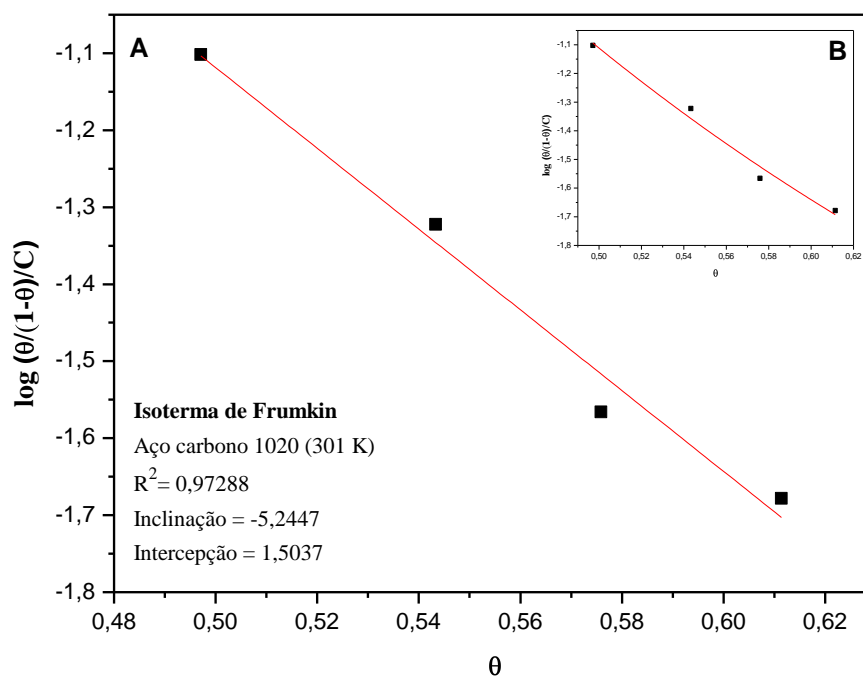
obtém-se a constante de equilíbrio de adsorção ( $K = 112,36$ ) do OCS adsorvido na superfície metálica.

### 4.3.2 Isoterma de Frumkin

A Tabela 14 apresenta os dados de concentração e recobrimento relativo usados para construção da isoterma de Frumkin mostrada na Figura 24. Essa isoterma de Frumkin é para o aço carbono 1020, em diferentes concentrações do OCS diluído em solução aquosa de NaCl, na temperatura de 301 K.

**Tabela 14** - Dados usados na construção da isoterma de Frumkin. A medida do recobrimento relativo ( $\theta$ ) foi calculada usando a Equação 11.

Concentração/ ppm	$\theta$	$\log (\theta/(1-\theta)/C)$
12,5	0,4971	-1,1019
25,0	0,5433	-1,3225
50,0	0,5759	-1,5661
75,0	0,6114	-1,6782



**Figura 24** – (A) Isoterma de Frumkin linearizada e (B) na forma exponencial para o aço carbono 1020 em T = 301 K.

De acordo com a Equação (12),

$$\log\left(\frac{\theta}{(1-\theta)/C}\right) = \log K + g\theta \quad (12)$$

A inclinação da reta [43] fornece o grau de interação lateral,  $g = -5,25$ , o sinal negativo indica que a interação entre as moléculas do adsorvente sobre a superfície metálica é repulsiva [36]. Enquanto, extrapolando-se a reta para o eixo das ordenadas, obtém-se a constante de equilíbrio de adsorção,  $K = 31,89$ .

### 4.3.3 Isoterma de Temkin

Os dados de concentração e recobrimento relativo usados na construção da isoterma de Temkin são apresentados na Tabela 15.

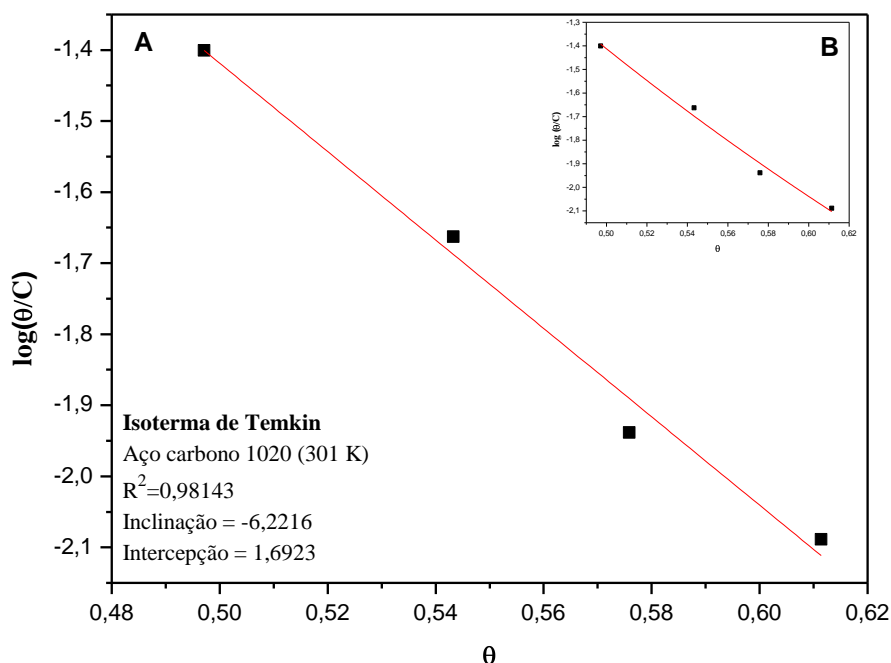
**Tabela 15** - Dados usados na construção da isoterma de Temkin. A medida do recobrimento relativo ( $\theta$ ) foi calculada usando a Equação 11.

Concentração/ ppm	$\theta$	$\log (\theta/C)$
12,5	0,4971	-1,4005
25,0	0,5433	-1,6629
50,0	0,5759	-1,9386
75,0	0,6114	-2,0887

A partir da isoterma de Temkin, Figura 25, e fazendo o uso da Equação (13):

$$\log\left(\frac{\theta}{C}\right) = \log K + g\theta \quad (13)$$

obteve-se a constante de equilíbrio de adsorção,  $K = 49,24$  e o grau de interação lateral,  $g = -6,22$ . Esta interação lateral entre as moléculas do adsorvente sobre a superfície metálica é também repulsiva, por apresentar um valor negativo de acordo com Aoki e colaboradores [36].



**Figura 25** – (A) Isoterma de Temkin linearizada e (B) na forma exponencial para o aço carbono 1020 em  $T = 301$  K.

#### 4.4 FUNÇÃO DE GIBBS

A Tabela 16 apresenta as constantes de equilíbrio de adsorção obtidas da análise das isotermas de Langmuir, Frumkin e Temkin [33].

**Tabela 16** – Constante de equilíbrio de adsorção das isotermas analisadas.

Isotermas	Constante de Equilíbrio de Adsorção ( $K_{ads}$ )
Langmuir	112,36
Frumkin	31,89
Temkin	49,24

A variação na função de Gibbs foi calculada, através da Equação 14, utilizando as constantes de equilíbrio de adsorção da Tabela 16 [33].

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -R.T.\ln(55,5 \cdot k_{ads}) \quad (14)$$

De acordo com a isoterma de Langmuir, a variação da função de Gibbs, ( $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ ) foi de - 21,87 kJ.mol<sup>-1</sup>. Enquanto nas isotermas de Frumkin e de Temkin, os valores de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  foram, respectivamente, - 18,72 e -19,80 kJ.mol<sup>-1</sup>. Em todos os casos, o processo foi espontâneo ( $\Delta G < 0$ ).

Uma vez que, para todas as isotermas analisadas, o valor em módulo de  $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$  foi menor que 25,2 kJ.mol<sup>-1</sup>, apresentando-se insuficientes para romper as ligações químicas, a adsorção do OCS na superfície do aço 1020 foi do tipo física, [30, 33].

## **5. CONCLUSÕES**

“Quando você quer alguma coisa, todo o universo conspira para que você realize o seu desejo”. (Paulo Freire)

## 5 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos nesse trabalho mostram que a técnica de polarização linear por extrapolação de Tafel pode avaliar, através da corrente de corrosão ( $i_{corr}$ ), de forma rápida e eficaz, a eficiência da ação inibidora do OCS.

Através das curvas de polarização do inibidor em diferentes concentrações foi observado um comportamento catódico em relação à solução aquosa de NaCl puro (NaCl 10.000 ppm).

Das concentrações estudadas para proteção do aço carbono 1020 em meio salino nas condições propostas, a que apresentou melhor eficiência de inibição foi a de 75 ppm (61,14%).

Ocorreu um aumento da corrente de corrosão com o aumento da temperatura, diminuindo conseqüentemente, a proteção da superfície metálica.

De acordo com as curvas do tipo de Arrhenius a partir das quais se obteve as energias de ativação para a solução de NaCl puro ( $12,73 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ) e com OCS à 75ppm ( $15,75 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ), sugere-se que ocorreu interação do inibidor com a superfície metálica.

Dentre os modelos de adsorção estudados, o mais adequado para o inibidor OCS em solução de NaCl é o de Langmuir, obtendo-se a maior constante de equilíbrio de adsorção ( $K_{ads} = 112,36$ ).

Através da energia livre, conclui-se que a adsorção ocorrida foi do tipo física uma vez que, em módulo, o  $\Delta G^\circ$  foi menor que  $25,2 \text{ kJ mol}^{-1}$ , não permitindo rompimento das ligações químicas.



## **6. PROPOSTAS DE NOVOS TRABALHOS**

“ A educação tem raízes amargas, mas os seus frutos são doces”. (Paulo Freire)

## 6 PROPOSTAS DE NOVOS TRABALHOS

Realizar o estudo da perda de massa nas condições propostas neste trabalho.

Utilizar outras técnicas eletroquímicas, tal como: impedância, para efetuar um estudo comparativo com a técnica de polarização linear, no inibidor OCS diluído em solução de NaCl puro.

Caracterizar o aço carbono 1020, antes e depois de ser exposto ao meio agressor e protetor, através da microscopia eletrônica de varredura (MEV), em diferentes concentrações e temperaturas.

## ***REFERÊNCIAS***

“A grandiosa Revolução Humana de uma única pessoa irá um dia impulsionar a mudança total do destino de um país e, além disso, será capaz de transformar o destino de toda a humanidade”. (Daisaku Ikeda)

## REFERÊNCIAS

1. MUTHUKUMAR, N.; ILANGOVAN, A.; MARUTHAMUTHU, S.; PALANISWAMY, N.; KIMURA, A. 1-Aminoanthraquinone derivatives as a novel corrosion inhibitor for carbon steel API 5L-X60 in white petrol–water mixtures. **Materials chemistry and physics**, v. 115, p. 444-452, 2009. Disponível em: [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=MIimg&\\_imagekey=B6TX4-4VH8XY6-311&\\_cdi=5580&\\_user=687335&\\_orig=search&\\_coverDate=05%2F15%2F2009&\\_sk=998849998&\\_view=c&\\_wchp=dGLbVzWzSkWz&\\_md5=e26640ed3f5ea92b39fd1b50d4defdd7&\\_ie=/sdarticle.pdf](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6TX4-4VH8XY6-311&_cdi=5580&_user=687335&_orig=search&_coverDate=05%2F15%2F2009&_sk=998849998&_view=c&_wchp=dGLbVzWzSkWz&_md5=e26640ed3f5ea92b39fd1b50d4defdd7&_ie=/sdarticle.pdf) Acesso em: 06 abr. 2009.
2. COTTRELL, A. H.; BOTAS, J. P. FORTES, M. A. **Introdução à metalurgia**. 3 ed.. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1975.
3. CUSTÓDIO, J. V. **Viabilidade do emprego do benzotriazol (BTAH) e do cloreto de dodecilamônio (DAC) como inibidores de corrosão para o aço-carbono em processos de hidrojateamento e na composição de tintas à base d' água**. 2006, 151f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46132/tde-24012007-142747/> Acesso em: 03 set. 2008.
4. SOUZA, S. A. **Composição química dos aços**. São Paulo: Edgard Blücher Ltda, 1989.
5. COUTINHO, C. B. **Materiais metálicos para engenharia**. Belo Horizonte-MG: Fundação Christiano Ottoni, 1992.
6. ATKINS, P.; JONES. L. **Princípios de química - questionando a vida moderna e o meio ambiente**. Porto Alegre: Bookmam, 2001.
7. GENTIL, V. **Corrosão**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2003.
8. PERES, N. **Electrochemistry and corrosion science**. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.
9. PIMENTA, G. S. **Corrosão**. Belo horizonte /MG: ABRACO, 2005. Apostila da, associação brasileira de corrosão.
10. SALTA, M. M.; FONTINHA, I. R. Desempenho de componentes metálicos em edifícios. **Corrosion prot. mater**, v. 26, p. 1-8, 2007. Disponível em: <http://www.scielo.oces.mctes.pt/pdf/cpm/v26n3/v26n3a03.pdf> Acesso em: 03 set. 2008.
11. BARBOSA, A. F. F. **Estudo da eficiência de tiouréia, molibdato de sódio e álcool propargílico como inibidores de corrosão em solução de HCl**. 2004, 114f. Dissertação (Mestrado de Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

12. ROSSI, C. G. F. T.; SCATENA Jr, H.; MACIEL, M. A. M.; DANTAS, T, N, C. Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionados na inibição da corrosão de aço carbono. **Química nova**, v 30, N. 5, p. 1128-1132, 2007. Disponível em: <http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2007/vol30n5/13-AR06252.pdf> Acesso em: 21 jul. 2009.
13. MENNUCCI, M, M. **Avaliação da potencialidade de aditivos como inibidores de corrosão do aço carbono CA-50 usado como armadura de estruturas de concreto**. 2006, 118 f. Dissertação ( Mestrado), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/85/85134/tde-29052007-161636/> Acesso em: 03 set. 2008.
14. TÁVORA, M. P. **Avaliação do efeito de particulados sólidos na eficiência de inibidores de corrosão para meios salinos com O<sub>2</sub>**. 2007, 131 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química , Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal. Disponível em: [http://bdtd.bczm.ufrn.br/tesesimplificado//tde\\_busca/arquivo.php?codArquivo=1047](http://bdtd.bczm.ufrn.br/tesesimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1047) Acesso em: 16 jan. 2008.
15. MUÑOZ, A. I.; ANTÓN, J. G.; NUÉVALOS, S. L.; GUIÑÓN J. L.; HERRANZ, V. P. Corrosion studies of austenitic and duplex stainless steels in aqueous lithium bromide solution at different temperatures. **Corrosion science**, v. 46, p. 2955–2974, 2004. Disponível em: [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TWS-4D48WYK-1&\\_user=10&\\_coverDate=12%2F01%2F2004&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_docanchor=&\\_view=c&\\_searchStrId=1184959779&\\_rerunOrigin=google&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=615f8840f579aa1232850819df93ed0e](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWS-4D48WYK-1&_user=10&_coverDate=12%2F01%2F2004&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1184959779&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=615f8840f579aa1232850819df93ed0e) Acesso em: 29 set. 2009.
16. PRADHAN, B.; BHATTACHARJEE, B. Performance evaluation of rebar in chloride contaminated concrete by rate. **Construction and building materials**. v. 23, p. 2346–2356, 2009. Disponível em: [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=MIimg&\\_imagekey=B6V2G4V57XYY225&\\_cdi=5702&\\_user=687335&\\_orig=search&\\_coverDate=06%2F30%2F2009&\\_sk=999769993&\\_view=c&\\_wchp=dGLbVzbzSkWz&md5=f065ea44e3a17bd1b9c514d3530328f6&ie=/sdarticle.pdf](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6V2G4V57XYY225&_cdi=5702&_user=687335&_orig=search&_coverDate=06%2F30%2F2009&_sk=999769993&_view=c&_wchp=dGLbVzbzSkWz&md5=f065ea44e3a17bd1b9c514d3530328f6&ie=/sdarticle.pdf) Acesso em: 06 abr. 2009.
17. VILORIA, A.; VERA J. R. **Inibidores de corrosão**: guia prático da corrosão Rio de Janeiro: CYTED – Programa Ibero-Americano de Ciência e Tecnologia para o Desenvolvimento, 1994.
18. CHEN, Y.; JEPSON, W. P. EIS measurement for corrosion monitoring under multiphase flow conditions. **Electrochimica acta**, v. 44, p. 4453-4464, 1999. Disponível em: [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TG0-3X1WCNS-18&\\_user=687335&\\_rdoc=1&\\_fmt=&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_view=c&\\_acct=C000](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TG0-3X1WCNS-18&_user=687335&_rdoc=1&_fmt=&_orig=search&_sort=d&_view=c&_acct=C000)

[037878&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=687335&md5=46ebd1fa5caf26a5fae3a632b39295be](http://www.aneel.gov.br/biblioteca/trabalhos/trabalhos/Disserta%C3%A7%C3%A3o_Karla%20Freire.pdf) Acesso em: 30 jan. 2009.

19. FREIRE, K, R, R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto**. 2005, 211 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, Curitiba. Disponível em:  
[http://www.aneel.gov.br/biblioteca/trabalhos/trabalhos/Disserta%C3%A7%C3%A3o\\_Karla%20Freire.pdf](http://www.aneel.gov.br/biblioteca/trabalhos/trabalhos/Disserta%C3%A7%C3%A3o_Karla%20Freire.pdf) Acesso em: 26 ago. 2008.
20. TAN, Y, J.; BAILEY, S.; KINSELLA, B. An Investigation of the Formation and Destruction of Corrosion Inhibitor Films Using Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). **Corrosion science**, v. 38, n. 9, p 1545 – 1561, 1996. Disponível em:  
[http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=MIimg&\\_imagekey=B6TWS-3VSRB08B1&\\_cdi=5570&\\_user=687335&\\_orig=search&\\_coverDate=09%2F30%2F1996&\\_sk=999619990&\\_view=c&\\_wchp=dGLzVlzzSkzS&md5=264af68c69e031c6a7df1933047c64c8&\\_ie=/sdarticle.pdf](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6TWS-3VSRB08B1&_cdi=5570&_user=687335&_orig=search&_coverDate=09%2F30%2F1996&_sk=999619990&_view=c&_wchp=dGLzVlzzSkzS&md5=264af68c69e031c6a7df1933047c64c8&_ie=/sdarticle.pdf) Acesso em: 16 jul. 2009.
21. OLIVEIRA FILHO, J. A.; MARTINS, C. A.; PANOSSIAN, Z. Inibidores de corrosão e do artigo contido na mesma é: Inibidores de corrosão: confiabilidade e redução de custos. **Corrosão e Proteção: Inibidores de Corrosão**, Ano 4, n. 14, Mar/Abr 2007.
22. RAMOS, A, L, Q, B. **Busca de descritores para modelagem quimiométrica de inibidores de corrosão**. 2005, 135 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005. Disponível em:  
[http://www.bdttd.ndc.uff.br/tde\\_busca/arquivo.php?codArquivo=303](http://www.bdttd.ndc.uff.br/tde_busca/arquivo.php?codArquivo=303) Acesso em: 03 set. 2008.
23. HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. **Surfactants and polymers in aqueous solution**. John Wiley & Sons: LTD, 2002.
24. ROCHA, T. R. **Reavaliação da eficiência do óleo de coco saponificado e de sua microemulsão como inibidores de corrosão em uma célula eletroquímica instrumentada**. 2008, 130f. Dissertação (Mestrado de Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008. Disponível em:  
[http://bdttd.bczm.ufrn.br/tesdesimplificado//tde\\_busca/arquivo.php?codArquivo=2000](http://bdttd.bczm.ufrn.br/tesdesimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=2000) Acesso em: 16 jan. 2008.
25. ROSSI, C. G. F. T. **Inibição à corrosão do aço AISI 1020, em meios ácidos e salinos, por tensoativos e substâncias nitrogenadas microemulsionados**. 2007, 163f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal., Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007. Disponível em:  
[http://bdttd.bczm.ufrn.br/tesdesimplificado//tde\\_busca/arquivo.php?codArquivo=1367](http://bdttd.bczm.ufrn.br/tesdesimplificado//tde_busca/arquivo.php?codArquivo=1367) Acesso em: 15 jul. 2009.

26. SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, G. B. **Química orgânica**. 9. ed. Rio de Janeiro: LTD, 2009.
27. MELO, K. R. O. **Estudo da digestão de sedimento de curtume visando a extração do cromo por microemulsão**. 2008, 194f. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.
28. BRAGATO, M.; SIBKLEW, G.; SCHWUGER, M. J.; SEOUD, O. A. E. Vegetable oils-based microemulsions: formation, properties, and application for "ex-situ" soil decontamination. **Colloid and polymer science**, v. 280, p. 973 – 983, 2002.
29. ROSSI, C. G. F. T.; TEIXEIRA, E. R. F.; BEZERRA, A. M. A.; MOURA, E. C.; GOMES, M. P. S.; MACIEL, M. A. M. Estudo do tensoativo óleo de coco saponificado como inibidor de corrosão em aço e nitrogênio. CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 47., 2007, Natal, RN. **Anais...** Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2007/trabalhos/3/3-487-391.htm> Acesso em: 21 jul. 2009.
30. ATKINS, P.; PAULA, J. **Atkins físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008.
31. CASTELLAN, G. **Fundamentos de físico-química**. Rio de Janeiro: Jc, 1995.
32. RUTHVEN, D. M. **Adsorption, in:** encyclopedia of chemical technology, Kirk-Othmer. 4.ed. New York: Wiley, 1991.
33. GRANERO, M. F. L.; MATAI, P. H. L. S.; AOKI, I. V.; GUEDES, I. C. Dodigen 213-N as corrosion inhibitor for ASTM 1010 mild steel in 10% HCl. **Journal of applied electrochemistry**, v.39, p 1199–1205, 2009. Disponível em: <http://www.springerlink.com/content/6vt7708148707127/fulltext.pdf> Acesso em: 10 fev. 2010.
34. CARDOSO, S. P.; REIS, F. A.; MASSAPUST, F. C.; COSTA, J. F.; TEBALDI, L. S.; ARAÚJO, L. F. L.; SILVA, M. V. A.; OLIVEIRA, T. S. Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. **Química nova**, v. 28, p 756-760, 2005. Disponível em: [http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422005000500004&lng=en&nrm=iso](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422005000500004&lng=en&nrm=iso) Acesso em: 03 set. 2009.
35. KALAVATHY, M. H.; KARTHIKEYAN, T.; RAJGOPAL, S.; MIRANDA, L. R. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activated rubber wood sawdust. **Journal of colloid and interface science**, v 292, p 354–362, 2005. Disponível em: [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6WHR-4GP7P8S-5&\\_user=687335&\\_coverDate=12%2F15%2F2005&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_docanchor=&\\_view=c&\\_searchStrId=1336122704&\\_rerunOrigin=scholar.google&\\_acct=C000037878&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=687335&\\_md5=bc01766bacef4140862513a46b1767c7](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6WHR-4GP7P8S-5&_user=687335&_coverDate=12%2F15%2F2005&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1336122704&_rerunOrigin=scholar.google&_acct=C000037878&_version=1&_urlVersion=0&_userid=687335&_md5=bc01766bacef4140862513a46b1767c7) Acesso em: 25 fev. 2010.

36. AOKI, I. V.; GUEDES, I. C.; MARANHÃO, S. L. A. Copper phthalocyanine as corrosion inhibitor for ASTM A606-4 steel in 16% hydrochloric acid. **Journal of applied electrochemistry**, v. 32, p 915–919, 2002. Disponível em: <http://www.springerlink.com/content/h31343249urw4602/fulltext.pdf>  
Acesso em: 10 fev. 2010.
37. OKAFOR, P. C.; LIU, X.; ZHENG, Y. G. Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO<sub>2</sub>-saturated solution. **Corrosion science**, v. 51, p 761–768, 2009. Disponível em: [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=ArticleURL&\\_udi=B6TWS-4VJ0BJX-4&\\_user=10&\\_coverDate=04%2F30%2F2009&\\_rdoc=1&\\_fmt=high&\\_orig=search&\\_sort=d&\\_docanchor=&\\_view=c&\\_searchStrId=1184964482&\\_rerunOrigin=google&\\_acct=C000050221&\\_version=1&\\_urlVersion=0&\\_userid=10&md5=e42244ad57c5c89eeaab80db9cf699.pfd](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=ArticleURL&_udi=B6TWS-4VJ0BJX-4&_user=10&_coverDate=04%2F30%2F2009&_rdoc=1&_fmt=high&_orig=search&_sort=d&_docanchor=&_view=c&_searchStrId=1184964482&_rerunOrigin=google&_acct=C000050221&_version=1&_urlVersion=0&_userid=10&md5=e42244ad57c5c89eeaab80db9cf699.pfd) Acesso em: 22 jul. 2009.
38. CESÁRIO, M. R. **Desenvolvimento de componentes nanométricos para aplicação em células a combustível à base de sólidos estruturados e filmes finos**. 2009, 101f. Dissertação (Mestrado de Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009. Disponível em: [http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select\\_action=&co\\_obra=134854](http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=134854) Acesso em: 25 jan. 2010.
39. SMITH, W. F. **Princípios de ciência e engenharia dos materiais**. 3. ed. Portugal: MacGraw-Hill, 1998.
40. DJEKOUN, A.; BOUZABATA, B.; OTMANI, A.; GRENECHE, J. M. X-ray diffraction and Mössbauer studies of nanocrystalline Fe–Ni alloys prepared by mechanical alloying. **Catalysis Today**, v. 89, p 319–323, 2004. Disponível em: [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=MIimg&\\_imagekey=B6TFG-4BSVSF6-1N&\\_cdi=5226&\\_user=687335&\\_pii=S0920586103006473&\\_orig=search&\\_coverDate=03%2F30%2F2004&\\_sk=999109996&\\_view=c&\\_wchp=dGLbVtb-zSkWb&\\_md5=f0fb3807fab7d8b879c3aa97b2a23981&\\_ie=/sdarticle.pdf](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6TFG-4BSVSF6-1N&_cdi=5226&_user=687335&_pii=S0920586103006473&_orig=search&_coverDate=03%2F30%2F2004&_sk=999109996&_view=c&_wchp=dGLbVtb-zSkWb&_md5=f0fb3807fab7d8b879c3aa97b2a23981&_ie=/sdarticle.pdf)  
Acesso em: 25 jan. 2010.
41. CAUDRON, E.; BUSCAIL, H. In-situ high temperature X-ray diffraction characterization of yttrium implanted extra low carbon steel and pure iron. **Materials chemistry and physics**, v. 64, p 29-36, 2000. Disponível em: [http://www.sciencedirect.com/science?\\_ob=MIimg&\\_imagekey=B6TX4-3YMFNTV-712&\\_cdi=5580&\\_user=687335&\\_pii=S0254058499002473&\\_orig=search&\\_coverDate=03%2F31%2F2000&\\_sk=999359998&\\_view=c&\\_wchp=dGLzVlb-zSkWA&\\_md5=03bc17595dee8de235b9fb88e29e6da3&\\_ie=/sdarticle.pdf](http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6TX4-3YMFNTV-712&_cdi=5580&_user=687335&_pii=S0254058499002473&_orig=search&_coverDate=03%2F31%2F2000&_sk=999359998&_view=c&_wchp=dGLzVlb-zSkWA&_md5=03bc17595dee8de235b9fb88e29e6da3&_ie=/sdarticle.pdf)  
Acesso em: 25 jan. 2010.
42. WOLYNEC, S. **Técnicas eletroquímicas em corrosão**. São Paulo: Edusp, 2003.
43. JÚNIOR, H. C.; SANTOS, A. N.; MANSO, F. C. G. **Cinética química: aspectos formais**. Brasil, 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](#)