

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



Avaliação do potencial anticorrosivo de tiossemicarbazonas
solubilizadas em sistemas microemulsionados

Elaine Cristina Martins de Moura

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, julho de 2009

Livros Grátis

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

Milhares de livros grátis para download.

Elaine Cristina Martins de Moura

Avaliação do potencial anticorrosivo de tiossemicarbazonas solubilizadas em sistemas
microemulsionados

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.

Orientação: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva
Co-orientação: Profa. Dra. Maria Aparecida Medeiros Maciel

Natal/RN

2009

Divisão de Serviços Técnicos

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

Moura, Elaine Cristina Martins de.

Avaliação do potencial anticorrosivo de tiossemicarbazonas solubilizadas em sistemas microemulsionados / Elaine Cristina Martins de Moura. Natal, RN, 2009. 155 f.

Orientador: Djalma Ribeiro da Silva.

Co-orientadora: Maria Aparecida Medeiros Maciel

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. Compostos carbonílicos – Dissertação. 2. Tiossemicarbazonas – Dissertação. 3. Tensoativo – Dissertação. 4. Microemulsão – Dissertação. 5. Inibidores de corrosão – Dissertação. I. Silva, Djalma Ribeiro da. II. Maciel, Maria Aparecida Medeiros. III. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. IV. Título.

RN/UFRN/BSE – Química

CDU [547.57](#)

ELAINE CRISTINA MARTINS DE MOURA

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL ANTICORROSIVO DE TIOSSEMICARBAZONAS
SOLUBILIZADAS EM SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

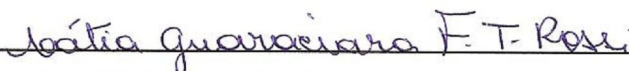
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 27 de julho de 2009.

Comissão Examinadora:



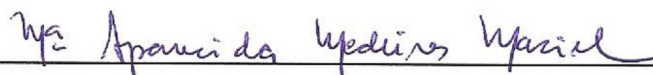
Dra. Vanessa Cristina Santanna – UFPB



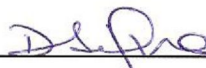
Dra. Cátia Guaraciara Fernandes Teixeira Rossi – UFRN



Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas – UFRN



Dra. Maria Aparecida Medeiros Maciel – UFRN (co-orientadora)



Dr. Djalma Ribeiro da Silva – UFRN (orientador)

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais **Leonardo e Maria**, e aos meus irmãos **Eliane Cristina e Mauricio**, aos meus cunhados **Luiz Alberto e Fabiana Brunelly**, e a minha sobrinha **Maria Eduarda**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por não me deixar desanimar diante dos obstáculos, mas perseverar sempre.

Ao Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva pela oportunidade e orientação.

À Profa. Dra. Maria Aparecida Medeiros Maciel pelas orientações e oportunidades.

À Dra. Cátia Guaraciara Fernandes Teixeira Rossi pela amizade, apoio e por toda a ajuda e atenção despendida.

À Profa. Dra. Tereza Neuma de Castro Dantas pela disponibilização do Laboratório de Tecnologia de Tensoativos para realização deste trabalho.

À Profa. Dra. Áurea Echevarria e a Myrtes S. Silva Bellieny pela síntese e disponibilização das tiossemicarbazonas testadas neste trabalho.

Aos alunos de iniciação científica Anne Michele, Ewerton Richard e Ádna Dornelles que colaboraram na execução deste trabalho.

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

Aos meus amigos Heriberto, Anna Kelly, Andréa Carla e Rosélia pela amizade e incentivo.

À minha família agradeço pelo companheirismo, amor, incentivo e compreensão, durante a elaboração desse trabalho.

RESUMO

Neste trabalho tiossemicarbazonas [4-N-cinamoil-tiossemicarbazona (CTSC), 4-N-(2'-metoxicinamoil)-tiossemicarbazona (MCTSC) e 4-N-(4'-hidroxi-3'-metoxibenzoil)-tiossemicarbazona (HMBTSC)] foram solubilizadas em um sistema microemulsionado do tipo O/A (rico em água). Este sistema (ME_OCS) foi obtido com óleo de coco saponificado (OCS), butanol (cotensoativo), querosene (fase óleo) e água, nas seguintes proporções: 40% de razão C/T (cotensoativo/tensoativo), 5% de fase óleo e 55% de fase aquosa. Os sistemas microemulsionados contendo as tiossemicarbazonas (CTSC_ME_OCS, MCTSC_ME_OCS e HMBTSC_ME_OCS) foram avaliados como inibidores de corrosão em aço carbono AISI 1020, em meio salino (NaCl 0,5%), utilizando-se um 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 eficácia de inibição dos sistemas ME_OCS contendo as tiossemicarbazonas (TSC) poderia estar correlacionada com as estruturas químicas (ricas em heteroátomos e anel aromático) das TSC avaliadas, bem como com o sistema microemulsionado ME_OCS que apresenta adsorção interfacial eficaz.

Palavras-chave: Tiossemicarbazonas. Tensoativo. Microemulsão. Inibidores de corrosão.

ABSTRACT

In this work thiosemicarbazones [4-N-cinnamoyl-thiosemicarbazone (CTSC), 4-N-(2'-methoxycinnamoyl)-thiosemicarbazone (MCTSC), and 4-N-(4'-hydroxy-3'-methoxybenzoyl)-thiosemicarbazone (HMBTSC)] were solubilized in an microemulsion system (ME_OCS) which is rich in aqueous phase (O/W system). The system ME_OCS was obtained with saponified coconut oil (OCS) as (surfactant), butanol (cosurfactant), and kerosene as oil phase (Fo), using 40% of C/T (cosurfactant/surfactant), 5% of Fo and 55% of aqueous phase. The microemulsions systems CTSC_ME_OCS, MCTSC_ME_OCS and HMBTSC_ME_OCS effectiveness on a AISI 1020 carbon steel corrosion inhibition process were evaluated in a saline solution (NaCl 0.5%), using a galavostatic method. The tested thiosemicarbazones (TSC) showed highest inhibitors effects (85.7% for CTSC_ME_OCS, 84.0% for MCTSC_ME_OCS, and 83.3% HMBTSC_ME_OCS) at lower concentrations [0.19% of CTSC, 0.07% (MCTSC), and 0.26% (HMBTSC)]. Comparatively, the surfactant OCS (solubilized in H₂O) as well as the system ME_OCS showed lower efficacy [71% for OCS (at 0.20 - 0.25% of concentration) and 74% for ME_OCS (at 0.5% of concentration)]. Since the microemulsion systems ME_OCS showed satisfactory interfacial adsorption, the greatest inhibitory effect of those TSC_ME_OCS systems could be correlated to both chemical composition of each tested TSC (which is rich in heteroatoms and aromatic ring) and also the presence of the surfactant OCS.

Key-words: Thiosemicarbazones. Surfactant. Microemulsion. Corrosion inhibitors.

LISTA DE FIGURAS

| | | |
|------------------|--|-----------|
| Figura 1 | Estrutura esquemática de um tensoativo..... | 16 |
| Figura 2 | Representação estrutural de alguns tensoativos aniônicos..... | 18 |
| Figura 3 | Representação estrutural de alguns tensoativos catiônicos..... | 18 |
| Figura 4 | Representação estrutural de alguns tensoativos não-iônicos..... | 19 |
| Figura 5 | Representação estrutural de alguns tensoativos anfóteros..... | 20 |
| Figura 6 | Representação dos tensoativos segundo a estrutura química: (a) monocatenário; (b) bicatenário; (c) tricatenário; (d) geminado; (e) bolaformes com cadeias simples e duplas; (f) assimétrico..... | 20 |
| Figura 7 | Representação esquemática da micela direta..... | 24 |
| Figura 8 | Modelo de Stigter para a formação de micela em fase aquosa..... | 24 |
| Figura 9 | Representação esquemática da micela inversa..... | 25 |
| Figura 10 | Processo de micelização..... | 25 |
| Figura 11 | Representação gráfica das propriedades físicas de um tensoativo para determinação da CMC..... | 26 |
| Figura 12 | Diagrama de fase de um tensoativo iônico próximo ao ponto de Krafft..... | 27 |
| Figura 13 | Diagrama de fase de um tensoativo não iônico em água..... | 27 |
| Figura 14 | Exemplos de estruturas auto-organizadas formadas pela associação de moléculas anfifílicas: (a) micelas esféricas; (b) micelas inversas; (c) micelas cilíndricas; (d) bicamadas; (e) estruturas bicontínuas; (f) vesículas esféricas..... | 28 |
| Figura 15 | Representação esquemática de atividade de moléculas anfifílicas: a) interface ar/água; b) interface água/óleo; c) formação de estruturas organizadas; d) adsorção sobre sólidos; e) formação de bicamadas; f) micelas..... | 29 |
| Figura 16 | Estrutura de uma microgotícula direta..... | 40 |
| Figura 17 | Estrutura de uma microgotícula inversa..... | 40 |
| Figura 18 | Esquema de formação de microemulsão..... | 41 |
| Figura 19 | Representação de um diagrama ternário..... | 45 |
| Figura 20 | Representação de um diagrama quaternário..... | 45 |
| Figura 21 | Representação de um diagrama pseudoternário: (a) relação | |

| | | |
|------------------|--|-----|
| | cotensoativo/tensoativo constante; (b) relação água/tensoativo constante... | 46 |
| Figura 22 | Representação aleatória dos tipos de estruturas em uma microemulsão. Zona A: microemulsão contínua em água com micelas O/A; zona B: microemulsão contínua em óleo com micelas A/O; C: microemulsão apresentando estrutura bicontínua; D: microemulsão rica em tensoativo, possivelmente apresentando estruturas lamelares..... | 46 |
| Figura 23 | Representação das energias de interação no sistema água, óleo e tensoativo..... | 48 |
| Figura 24 | Evolução da curvatura interfacial de sistemas microemulsionados em relação a R | 48 |
| Figura 25 | Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados..... | 49 |
| Figura 26 | Processo de inversão de fase de uma microemulsão O/A para outra A/O... | 50 |
| Figura 27 | Influência do cotensoativo na formação de microemulsões (a) n-butanol, (b) n-hexanol e (c) n-octanol..... | 52 |
| Figura 28 | Evolução dos sistemas Winsor em função da variação da salinidade, temperatura e concentração de cotensoativo..... | 52 |
| Figura 29 | Representação genérica do ciclo dos metais..... | 61 |
| Figura 30 | Exemplo de um processo de corrosão química..... | 63 |
| Figura 31 | Mecanismo das reações eletroquímicas..... | 64 |
| Figura 32 | Mecanismo proposto para a corrosão eletrolítica..... | 64 |
| Figura 33 | Variação da energia livre química de um sistema isolado durante o progresso de uma reação química..... | 72 |
| Figura 34 | Representação esquemática de um íon metálico..... | 73 |
| Figura 35 | Estrutura da dupla camada elétrica..... | 74 |
| Figura 36 | Sistema eletrodo-eletrólito (ddp)..... | 75 |
| Figura 37 | Reação de condensação para produção de triacilglicerol..... | 92 |
| Figura 38 | Reação de saponificação..... | 94 |
| Figura 39 | Determinação da região de microemulsão..... | 97 |
| Figura 40 | Representação das fases de formação da bolha por capilares imersos em solução..... | 100 |
| Figura 41 | Gráfico da tensão superficial para determinação da CMC..... | 101 |
| Figura 42 | Célula clássica de três eletrodos..... | 103 |
| Figura 43 | Representação dos diagramas de fase pseudoternário para determinação | |

| | | |
|------------------|---|-----|
| | da região de Winsor IV para os sistemas ME-OCS (a) e ME-DBS (b)..... | 106 |
| Figura 44 | Variação da tensão superficial em função de $-\text{Log}[\text{OCS}]$: (a) OCS livre; (b) ME_OCS..... | 108 |
| Figura 45 | Variação da tensão superficial em função de $-\text{Log}[\text{OCS}]$: (a) CTSC_ME_OCS; (b) MCTSC_ME_OCS; (c) HMBTSC_ME_OCS..... | 109 |
| Figura 46 | Isotermas de Frumkin: (a) OCS Livre; (b) ME_OCS..... | 112 |
| Figura 47 | Isotermas de Frumkin: (a) CTSC_ME_OCS; (b) MCTSC_ME_OCS; (c) HMBTSC_ME_OCS..... | 113 |
| Figura 48 | Formas canônicas para 4-N-cinamoil-tiossemicarbazona (CTSC)..... | 114 |
| Figura 49 | Formas canônicas para 4-N-(2'-metoxicinamoil)-tiossemicarbazona (MCTSC)..... | 114 |
| Figura 50 | Formas canônicas para 4-N-(4'-hidroxi-3'-metoxibenzoil)-tiossemicarbazona (HMBCTSC)..... | 115 |
| Figura 51 | Isotermas de Frumkin e Langmuir: (a) CTSC_ME_OCS; (b) MCTSC_ME_OCS; (c) HMBTSC_ME_OCS..... | 119 |
| Figura 52 | Curvas de Calibração das tiossemicarbazonas solubilizadas em sistemas ME_OCS e ME_DBS..... | 153 |
| Figura 53 | Gráficos de eficiência de inibição versus concentração (%): (a) CTSC_ME_OCS; (b) MCTSC_ME_OCS; (c) HMBTSC_ME_OCS..... | 155 |

LISTA DE TABELAS

| | | |
|------------------|--|------------|
| Tabela 1 | Número de grupos de BHL..... | 21 |
| Tabela 2 | Escala de BHL para tensoativos não-iônicos..... | 22 |
| Tabela 3 | Diferentes características entre macroemulsão e microemulsão..... | 38 |
| Tabela 4 | Representação de alguns agregados..... | 54 |
| Tabela 5 | Alguns derivados de tiossemicarbazonas avaliados como inibidores de corrosão..... | 89 |
| Tabela 6 | Composição química do óleo de coco..... | 96 |
| Tabela 7 | Tiossemicarbazonas que foram avaliadas neste trabalho..... | 99 |
| Tabela 8 | Análises físico-químicas do óleo de coco..... | 105 |
| Tabela 9 | Solubilidade de tiossemicarbazonas em SME..... | 107 |
| Tabela 10 | Valores da CMC em água destilada e solução de NaCl 0,5%..... | 110 |
| Tabela 11 | Valores da constante de Frumkin (K_f) e interação lateral (A)..... | 111 |
| Tabela 12 | Percentual das concentrações dos sistemas (TSC-ME) em função da concentração do volume da solução NaCl (0,5%)..... | 116 |
| Tabela 13 | Massa de tiossemicarbazona necessária para teste de inibição à corrosão.... | 116 |
| Tabela 14 | Constante de Frumkin (K_f) e Langmuir (K_l), e interação lateral (A)..... | 117 |

SUMÁRIO

| | | |
|---------------|---|-----------|
| 1 | INTRODUÇÃO..... | 14 |
| 2 | ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA..... | 16 |
| 2.1 | TENSOATIVOS..... | 16 |
| 2.1.1 | Classificação dos tensoativos..... | 17 |
| 2.1.2 | Balanco hidrofílico-lipófilico..... | 21 |
| 2.1.3 | Processo de micelização..... | 23 |
| 2.1.3.1 | Concentração micelar crítica..... | 25 |
| 2.1.3.2 | Ponto de Krafft e ponto de turbidez..... | 26 |
| 2.1.3.3 | Estrutura das micelas..... | 28 |
| 2.1.4 | Adsorção nas interfaces..... | 29 |
| 2.1.4.1 | Adsorção em interfaces fluidas..... | 30 |
| 2.1.4.2 | Adsorção em interfaces sólidas..... | 31 |
| 2.1.4.3 | Fatores que afetam a extensão da adsorção..... | 31 |
| 2.1.5 | Aplicação de tensoativos como inibidores de corrosão..... | 33 |
| 2.2 | MICROEMULSÃO..... | 38 |
| 2.2.1 | Estrutura da microemulsão..... | 39 |
| 2.2.2 | Definição termodinâmica de microemulsão..... | 41 |
| 2.2.3 | Tipos de sistemas microemulsionados..... | 43 |
| 2.2.4 | Diagramas de fases..... | 44 |
| 2.2.5 | Teoria R de Winsor..... | 47 |
| 2.2.6 | Classificação de Winsor..... | 48 |
| 2.2.7 | Inversão de fases..... | 49 |
| 2.2.8 | Parâmetros que influenciam nas regiões dos sistemas microemulsionados..... | 50 |
| 2.2.9 | Propriedades físicas das microemulsões..... | 52 |
| 2.2.10 | Algumas aplicabilidades de sistemas microemulsionados..... | 54 |
| 2.3 | CORROSÃO..... | 59 |
| 2.3.1 | Processos de corrosão..... | 60 |
| 2.3.1.1 | Corrosão química..... | 62 |
| 2.3.1.2 | Corrosão eletroquímica..... | 63 |

| | | |
|------------------|---|-----------|
| 2.3.1.3 | Corrosão eletrolítica..... | 64 |
| 2.3.2 | Morfologia e fenomenologia dos processos corrosivos..... | 65 |
| 2.3.2.1 | Corrosão morfologia..... | 65 |
| 2.3.2.2 | Corrosão fenomenológica..... | 66 |
| 2.3.3 | Meios corrosivos..... | 67 |
| 2.3.3.1 | Atmosfera..... | 67 |
| 2.3.3.2 | Águas naturais..... | 68 |
| 2.3.3.3 | Solo..... | 70 |
| 2.3.4 | Noções de termodinâmica para metais em equilíbrio..... | 71 |
| 2.3.4.1 | Energia livre eletroquímica..... | 71 |
| 2.3.4.2 | Energia de ativação..... | 72 |
| 2.3.4.3 | Dissolução do metal..... | 73 |
| 2.3.4.4 | Potencial de eletrodo..... | 73 |
| 2.3.5 | Principais métodos utilizados na proteção anticorrosiva..... | 75 |
| 2.3.5.1 | Revestimentos de superfície..... | 76 |
| 2.3.5.1.1 | <u>Revestimentos metálicos</u>..... | 76 |
| 2.3.5.1.2 | <u>Revestimentos inorgânicos</u>..... | 76 |
| 2.3.5.1.3 | <u>Revestimentos orgânicos</u>..... | 77 |
| 2.3.5.2 | Inibidores de corrosão..... | 77 |
| 2.3.5.2.1 | <u>Classificação dos inibidores de corrosão</u>..... | 78 |
| 2.3.5.2.2 | <u>Eficiência dos inibidores de corrosão</u>..... | 79 |
| 2.3.5.2.3 | <u>Processo de adsorção</u>..... | 80 |
| 2.3.5.2.3.1 | <u>Isoterma de Langmuir</u> | 81 |
| 2.3.5.2.3.2 | <u>Isoterma de Frumkin</u> | 82 |
| 2.3.5.2.4 | <u>Aplicabilidade dos inibidores de corrosão</u>..... | 84 |
| 3 | METODOLOGIA EXPERIMENTAL..... | 92 |
| 3.1 | ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO VEGETAL..... | 92 |
| 3.1.1 | Índice de acidez..... | 93 |
| 3.1.2 | Índice de saponificação..... | 93 |
| 3.1.3 | Índice de iodo..... | 95 |
| 3.2 | OBTENÇÃO DO ÓLEO DE COCO SAPONIFICADO (OCS)..... | 96 |
| 3.3 | DETERMINAÇÃO DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS (SME)..... | 96 |
| 3.4 | METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DAS REGIÕES DE | |

| | | |
|--------------|---|------------|
| | WINSOR..... | 97 |
| 3.5 | OBTENÇÃO DAS TIOSSEMICARBAZONAS..... | 98 |
| 3.6 | QUANTIFICAÇÃO E EFICÁCIA DE SOLUBILIDADE DE TIOSSEMICARBAZONAS EM SISTEMAS MICROEMULSIONADOS.... | 98 |
| 3.7 | ESTUDO DA ADSORÇÃO EM INTERFACES FLUIDAS DE TIOSSEMICARBAZONAS SOLUBILIZADAS EM SISTEMAS MICROEMULSIONADOS..... | 99 |
| 3.8 | ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE TIOSSEMICARBAZONAS SOLUBILIZADAS EM SISTEMAS MICROEMULSIONADOS NA INIBIÇÃO DA CORROSÃO DE AÇO CARBONO AISI 1020 EM MEIO SALINO..... | 102 |
| 3.8.1 | Método Galvanostático..... | 102 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 105 |
| 4.1 | ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO VEGETAL(OCS)..... | 105 |
| 4.2 | DETERMINAÇÃO DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS (SME)..... | 105 |
| 4.3 | QUANTIFICAÇÃO E EFICÁCIA DE SOLUBILIDADE DE TIOSSEMICARBAZONAS EM SISTEMAS MICROEMULSIONADOS.... | 106 |
| 4.4 | ESTUDO DA ADSORÇÃO EM INTERFACES FLUÍDAS DE TIOSSEMICARBAZONAS SOLUBILIZADAS NO SISTEMA ME_OCS... | 107 |
| 4.5 | ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE TIOSSEMICARBAZONAS SOLUBILIZADAS NO SISTEMA ME_OCS NA INIBIÇÃO DA CORROSÃO DE AÇO CARBONO AISI 1020, EM MEIO SALINO..... | 115 |
| 5 | CONCLUSÕES..... | 120 |
| | REFERÊNCIAS..... | 122 |
| | APÊNDICES..... | 151 |

1 INTRODUÇÃO

Os problemas causados por processos corrosivos são de ocorrência frequente nas mais variadas atividades desenvolvidas nas indústrias químicas, petrolíferas, petroquímicas, naval, construção civil citando apenas alguns exemplos (GENTIL, 1996). Nos últimos 25 anos os sistemas microemulsionados (SME) têm sido o enfoque de muitas pesquisas acadêmicas devido a sua importância tecnológica, dentre elas, destaca-se que os SME apresentam eficácia como inibidores de corrosão (MOURA *et al.*, 2009; CUNHA, 2008; ROCHA, 2008; ROSSI *et al.*, 2007a, 2007b). Neste contexto, pode-se prever que a utilização de um sistema que iniba à corrosão em oleodutos a baixos custos, poderá evitar perdas materiais e danos ao meio ambiente. A justificativa é dada pelas propriedades diversificadas de sistemas microemulsionados com destaques específicos para a capacidade de formação de filmes protetores na interface água/óleo e pela capacidade de dissolver compostos insolúveis (ou pouco solúveis) em solventes orgânicos (DANTAS *et al.*, 2003a).

Inibidores químicos de caráter inorgânico e/ou orgânico são amplamente usados como agentes anticorrosivos, por agirem formando películas protetoras sobre áreas anódicas e catódicas, controlando desta forma reações eletroquímicas (WANDERLEY NETO, 2004). Especificamente, alguns derivados de tiossemicarbazonas aromáticas (classe de substâncias orgânicas que contém nitrogênio e enxofre) vêm sendo testados como potentes inibidores de corrosão (EBENSO *et al.*, 1999; EKPE *et al.*, 1995).

Motivados pelos resultados divulgados na literatura para algumas tiossemicarbazonas, foram selecionados cinco compostos pertencentes a esta classe de substâncias [4-N-cinamoil-tiossemicarbazona (CTSC); 4-N(2'-metoxicinamoil)-tiossemicarbazona (MCTSC); 4-N-(4'-hidroxi-3'-metoxibenzoil)-tiossemicarbazona (HMBTSC); 4-N-(4'-dimetil-aminocinamoil)-tiossemicarbazona (DATSC); 4-N-(4'-carboxil-quinolina)-tiossemicarbazona (CQTSC)]. A utilização destas substâncias favoreceu o entendimento da importância do aumento do caráter eletrônico [pela presença de nitrogênio, enxofre, grupo aromático, bem como do grupo arila (aromático substituído)] versus poder de inibição. A ampla utilização de tiossemicarbazonas como inibidores torna-se inviável por apresentarem, em meio aquoso, pouca solubilidade. Portanto, a utilização de sistemas microemulsionados representa uma alternativa eficaz, devido ao seu poder solubilizante. Em adição, apresenta elevada estabilidade termodinâmica e é economicamente viável, já que em formulações microemulsionadas uma menor quantidade

de substância é utilizada fornecendo comparativamente, eficácia similar ou superior à substância solubilizada em meio aquoso.

O presente trabalho teve como objetivo a avaliar eficácia de sistemas microemulsionados (ME_OCS e ME_DBS) na solubilização de tiossemicarbazonas (CTSC, MCTSC, HMBTSC, DATSC, CQTSC), a caracterização físico-química (tensão superficial) do óleo de coco saponificado (OCS) para aplicabilidade em um sistema microemulsionado (ME_OCS) contendo tiossemicarbazonas (CTSC, MCTSC, HMBTSC), bem como a avaliação destas substâncias solubilizadas no sistema ME_OCS que tiveram seu potencial anticorrosivo avaliado em aço carbono AISI 1020, pelo método galvanostático.

Esta Dissertação está organizada em cinco partes, que constam de: introdução geral sobre os problemas desencadeados pela corrosão e justifica a necessidade de se buscar novas tecnologias e produtos para o combate a corrosão. Destacando ainda, a possibilidade do uso de tiossemicarbazonas solubilizadas em sistemas microemulsionados como uma classe promissora de agente anticorrosivo; aspectos teóricos e estado da arte relacionados aos tensoativos, microemulsão e corrosão. Na sequência apresenta-se a metodologia empregada no procedimento experimental, descrevendo os materiais, equipamentos e os processos de obtenção do tensoativo (óleo de coco saponificado), dos sistemas microemulsionados, das solubilizações das tiossemicarbazonas nos sistemas microemulsionados e as medidas eletroquímicas na avaliação anticorrosiva. Nos itens finais são apresentados e discutidos os resultados obtidos neste estudo, conclusões que foram observadas e referências.

2 ASPECTOS TEÓRICOS E REVISÃO DA LITERATURA

2.1 TENSOATIVOS

Os tensoativos vêm sendo extensamente estudados por serem moléculas anfifílicas que em baixas concentrações, têm a capacidade de serem adsorvidas na interface de dispersões líquidas, reduzindo a tensão interfacial. A adsorção na interface dos líquidos é consequência da estrutura molecular dos tensoativos, sendo formado por duas regiões que se comportam de maneira distinta: uma parte apolar (cauda) constituída, geralmente, por uma cadeia de hidrocarbonetos (8 a 18 átomos) que interage bem com a fase óleo; e uma parte polar (cabeça) que pode ser iônica (catiônica ou aniônica), não-iônica ou anfótera, que interage fortemente com a fase aquosa através de forças do tipo dipolo-dipolo ou íon-dipolo (**Figura 1**). Essas regiões distintas são denominadas hidrofóbicas [ou lipofílica (subunidade apolar da molécula do tensoativo)] e hidrofílica (subunidade polar). A presença destas duas subunidades distintas em uma mesma molécula favorece a adsorção dos tensoativos nas interfaces líquido-líquido, líquido-gás ou sólido-líquido de um dado sistema (NISTSCHKE e PASTORE, 2002; MANISSO, 2001; SCHREIER *et al.*, 2000; CREVECOUEUR *et al.*, 1999; ADAMSON e GAST, 1997; HUNTER, 1993; CROSS, 1977). Devido estas características os tensoativos são considerados um dos produtos químicos mais versáteis e utilizados nos diversos setores industriais (DANTAS *et al.*, 2003b; 2002a,b; 2001a,b,c; DANTAS NETO *et al.*, 2003; NITSCHKE e PASTORE, 2002; ELACHOURI *et al.*, 2001, 1995; LUO *et al.*, 1998; DESAI e BANAT, 1997).

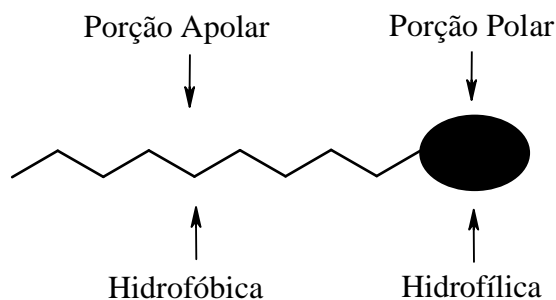


Figura 1 - Estrutura esquemática de um tensoativo

A eficácia dos tensoativos é determinada pela sua capacidade de reduzir a tensão superficial ou interfacial de um determinado sistema líquido. Esta eficácia é dada pela medida de energia livre da tensão da superfície por unidade de área, necessária para trazer uma molécula do interior do líquido para a superfície (ROSEN, 2004).

Dentre as muitas utilizações dos tensoativos destacam-se: indústria de detergentes, tintas, farmacêuticas, dentre outras. Adicionalmente, em reações químicas, os tensoativos permitem solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade de uma determinada reação, bem como a posição de equilíbrio das reações químicas e, em alguns casos, a estereoquímica do produto reacional. Estas modificações dependem da natureza da reação e do tipo do reagente (eletrofílico ou nucleofílico), bem como do tipo do tensoativo envolvido (catiônica, aniônica, etc.) (PELIZZETTI e PREMAURO, 1985).

2.1.1 Classificação dos tensoativos

A classificação dos tensoativos é feita de acordo com a estrutura química da subunidade hidrofílica, podendo ser aniônico, não-iônico, catiônico e anfóteros (ROSSI *et al.*, 2006; ROSEN, 2004; HOLMBERG, 2003; HUNTER, 1993; PORTER, 1991; ATTWOOD e FLORENCE, 1983), conforme especificado na sequência abaixo:

- a) Tensoativos aniônicos: são aqueles que apresentam cargas elétricas na parte hidrofílica. Geralmente, são superiores aos demais tensoativos no que se refere ao poder de formação de espuma, detergência e umectância. Devido ao seu baixo custo e representarem 59% da produção total de tensoativos. Os mais conhecidos são os alquil alcanatois (ou sabões) que são os derivados de gorduras animais e óleos vegetais, por reações de saponificação, sendo até o momento, o tipo mais estudado e compreendido com relação a sua estrutura e função. A **Figura 2** mostra alguns tensoativos pertencentes à classe dos aniônicos.

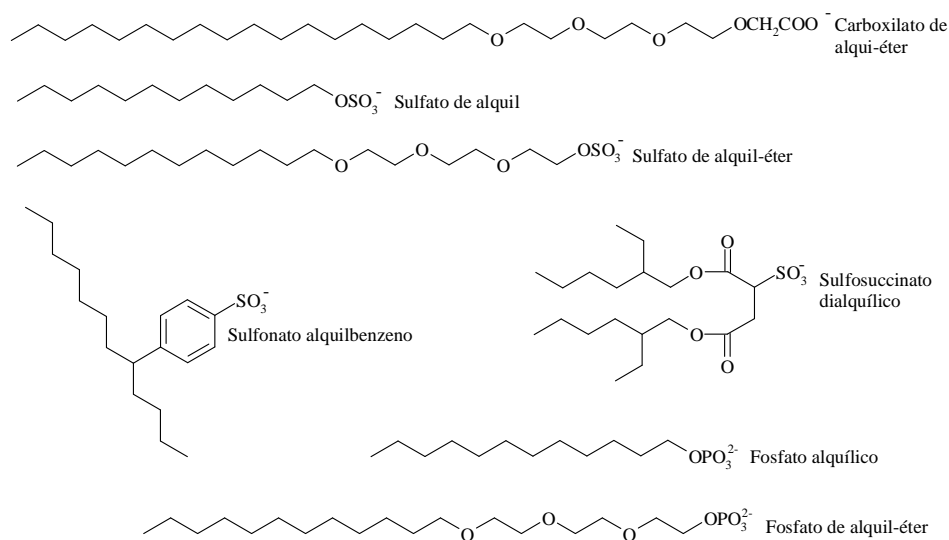


Figura 2 - Representação estrutural de alguns tensoativos aniônicos

b) Tensoativos catiônicos: o grupo hidrofílico ligado a cadeia graxa possui carga positiva. São catiônicos independente disso a carga positiva é formal. Correspondem cerca de 10% da produção mundial, podendo-se destacar: os sais de amônio quaternário (que são bactericidas), e amidas de cadeias longas e seus sais que são utilizados como óleos lubrificantes, como inibidores de corrosão em superfície metálicas e como agentes flotadores na indústria de minérios. A **Figura 3** exemplifica alguns tensoativos pertencentes à classe dos catiônicos.

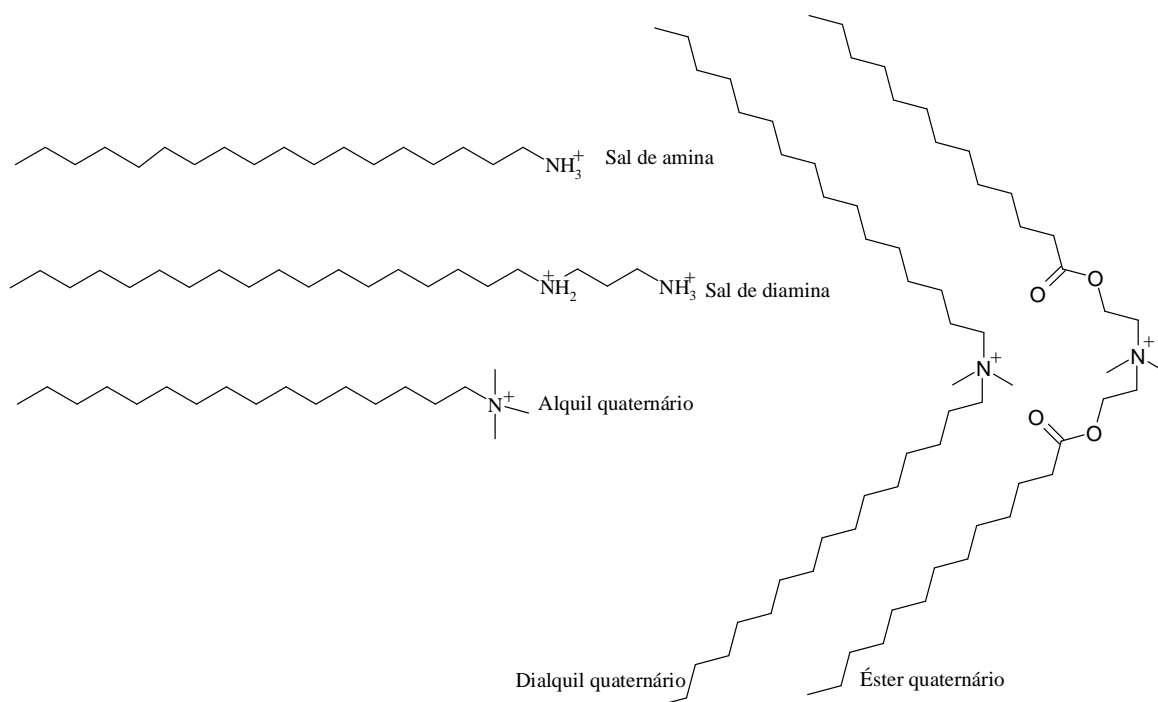


Figura 3 - Representação estrutural de alguns tensoativos catiônicos

c) Tensoativos não-iônicos: diferenciam-se dos demais tensoativos porque não se dissociam em água; sua solubilidade em água se deve a presença, de grupamentos funcionais hidrofílicos. É a segunda classe de tensoativos mais importante, correspondem a 24% da produção mundial. 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 propilenoglicoletoxilado. A **Figura 4** ilustra as estruturas químicas destes compostos, bem como de outros tensoativos não-iônicos.

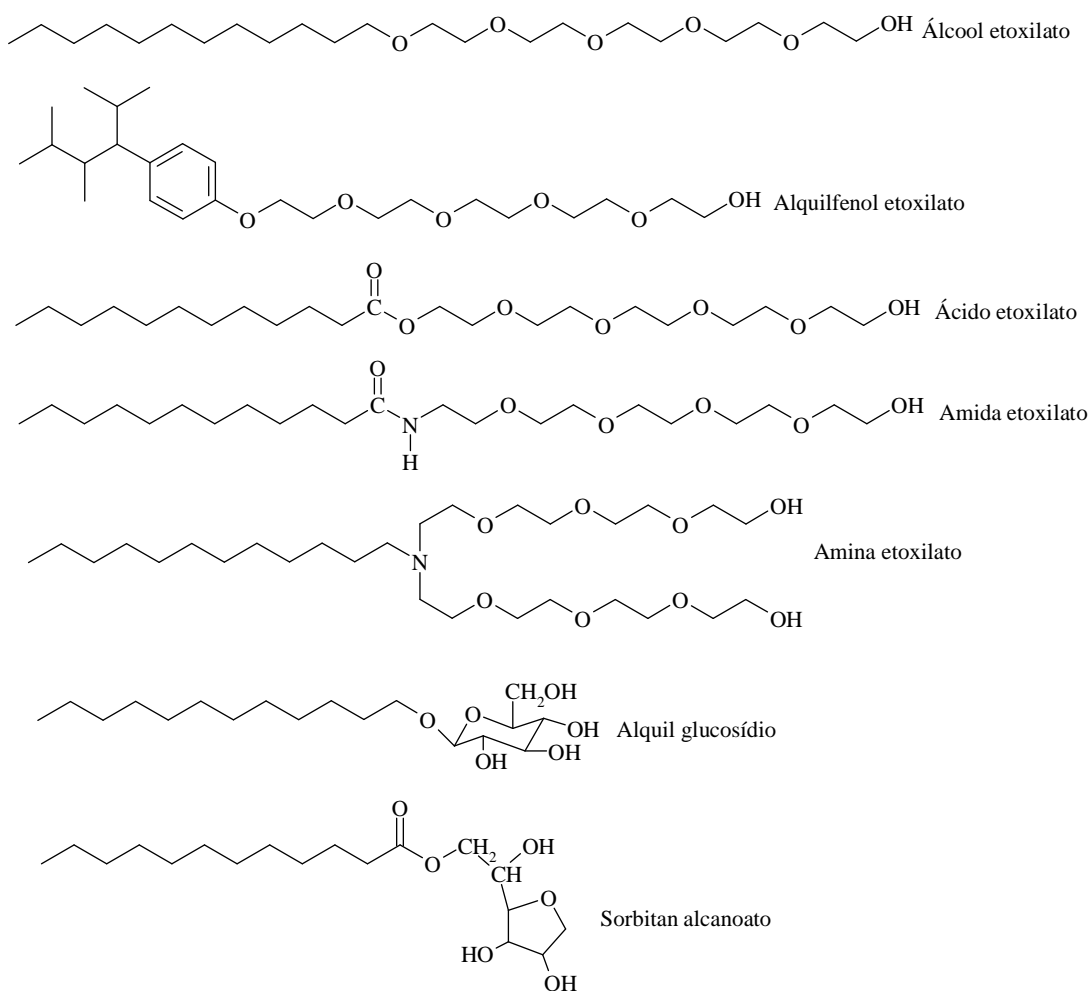


Figura 4 - Representação estrutural de alguns tensoativos não-iônicos

d) Tensoativos anfóteros: apresentam caráter iônico duplo já que possuem os dois tipos de grupos funcionais (ácido e básico). Em pH elevados (9-10) apresentam propriedades tensoativas aniônicas, a baixos valores de $\text{pH} < 4$ são características de tensoativos catiônicos. No ponto isoelétrico, apresentam-se como espécies zwitteriônicas, mostrando um mínimo de solubilidade, detergência e poder molhante. Nesta classe de tensoativos

estão incluídos substâncias naturais como aminoácidos e proteínas. O custo de produção de tensoativos do tipo anfotéricos é alto, por isso representam aproximadamente 7% da produção mundial. A **Figura 5** mostra alguns exemplos.

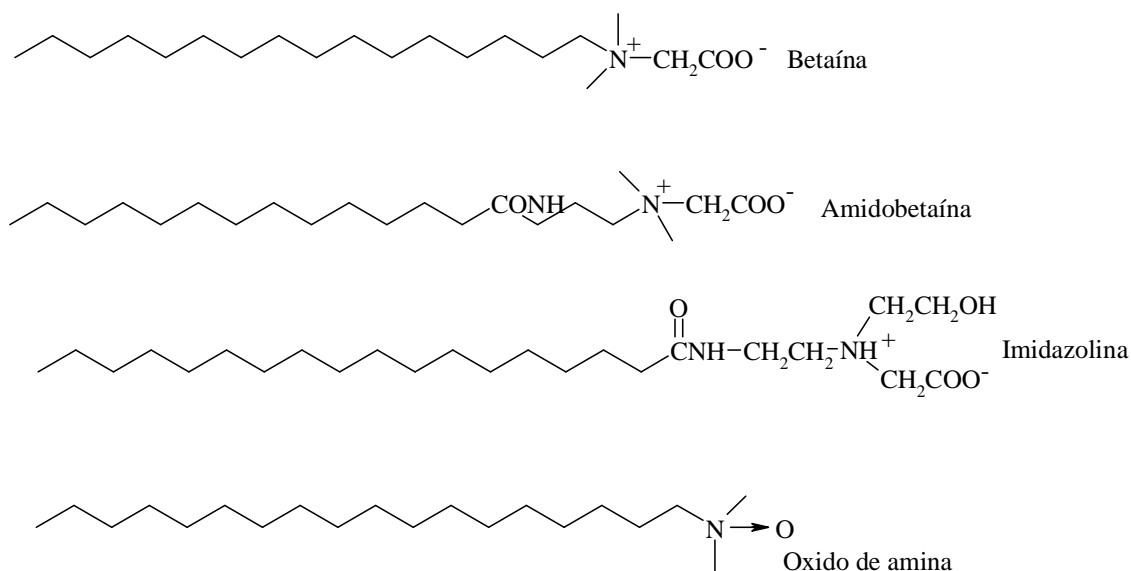


Figura 5 - Representação estrutural de alguns tensoativos anfóteros

Os tensoativos também podem ser classificados quanto ao número de cadeias hidrocarbônicas, podendo ser *mono-*, *bi-* e *tricatenários* clássicos. A cabeça polar pode ser *geminada*, *bolaforma* e *assimétrica*, neste último caso, com um ou mais centros quirais. A **Figura 6** apresenta essas formas clássicas esquematizadas segundo suas variedades estruturais (MOURA, 2002).

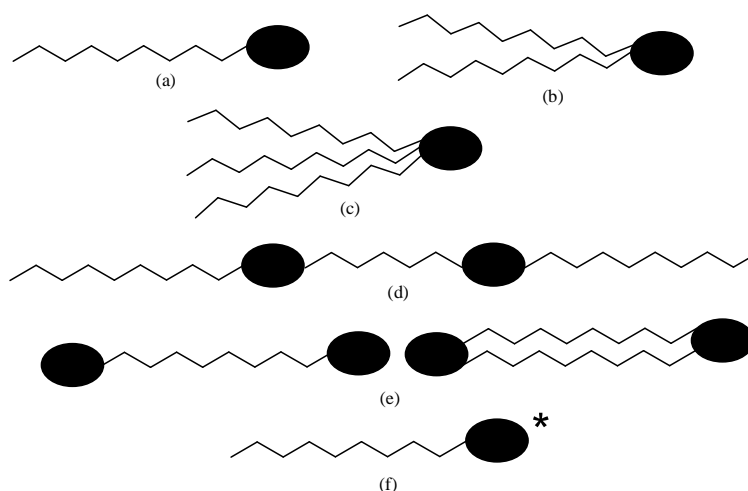


Figura 6 - Representação dos tensoativos segundo a estrutura química: (a) tensoativo monocaténario; (b) tensoativo bicaténario; (c) tensoativo tricatenário; (d) tensoativo geminado; (e) tensoativo bolaforma com cadeias simples e duplas; (f) tensoativo assimétrico

2.1.2 Balanço hidrofílico-lipófilico

Em 1949, Griffin introduziu o conceito do balanço hidrofílico-lipófilico (BHL), sendo este uma noção semi-empírica para quantificar os efeitos das contribuições das partes apolares e polares existentes na estrutura molecular do tensoativo. A predominância de uma das partes dotará a molécula anfifílica de características específicas, determinando os tipos de aplicações, de acordo com a capacidade de emulsionar uma mistura de líquidos imiscíveis (BERTHOD, 1983).

O valor de BHL indicará o percentual hidrofílico de um tensoativo, este valor é característico para cada tensoativo e depende somente da estrutura molecular do tensoativo. Um BHL baixo corresponde a um tensoativo com baixo poder hidrofílico, um aumento neste parâmetro corresponde a um aumento no caráter hidrofílico do tensoativo (ADAMSON, 1976).

Davies (1957) propôs para tensoativos iônicos, um método alternativo de estimativa do BHL, tendo adicionado uma propriedade intrínseca a cada grupo presente na molécula, e atribuindo valores que variam de acordo com caráter hidrofílico(α_i) ou lipofílico(β_i). A **Tabela 1** apresenta os valores de alguns grupos funcionais. O valor do BHL pode ser estimado pela **Equação 1**:

$$BHL = \sum \alpha_i - \sum \beta_i + 7 \quad (1)$$

Tabela 1 – Número de grupos de BHL

| GRUPOS | | α_i^* | β_i^* |
|-------------------------|---|--------------------------|-------------|
| HIDROFÍLICOS | -SO ₄ ⁻ Na ⁺ | 38,7 | |
| | -COO ⁻ K ⁺ | 21,1 | |
| | -COO ⁻ Na ⁺ | 19,1 | |
| | Sulfonados | 11,0 | |
| | Éster (em anel) | 6,8 | |
| | Éster (livres) | 2,4 | |
| | -COOH | 2,1 | |
| | Hidroxilas (livres) | 1,9 | |
| | -O- | 1,3 | |
| | Hidroxilas (em anel) | 0,5 | |
| | LIPOFÍLICOS | -CH-, -CH ₂ - | - |
| -CH ₃ , =CH- | | - | 0,475 |
| DERIVADOS | -(CH ₂ -CH ₂ -O) | | 0,330 |
| | -CF ₂ - | | 0,870 |
| | -CF ₃ | | 0,870 |

* Valores estimados. Fonte: DAVIES e RIDEAL, 1963.

Outro método consiste em comparar a massa molar da parte hidrofílica (H) e da parte lipofílica (L), para obter o valor de BHL, através da **Equação 2**. Este valor compreendido entre 0 e 20, o valor maior (20) correspondente ao percentual 100% indicativo de caráter hidrofílico máximo. A **Tabela 2** mostra a escala de BHL, para tensoativos não-iônicos, e a sua afinidade com a água.

$$BHL = \left(\frac{H}{H + L} \right) \times 20 \quad (2)$$

Tabela 2 – Escala de BHL para tensoativos não-iônicos

| COMPORTAMENTO DO TENSOATIVO EM MEIO AQUOSO | BHL | APLICAÇÃO |
|---|-----|---------------------------|
| Sem dispersabilidade | 0 | Emulsão A/O |
| | 2 | |
| | 4 | |
| Pouca dispersabilidade Dispersão leitosa instável | 6 | Agente molhante |
| | 8 | |
| Dispersão leitosa estável Translúcido para solução clara | 10 | Emulsão O/A (Detergentes) |
| | 12 | |
| | 14 | |
| Solução clara | 16 | Emulsão O/A (Solúvel) |
| | 18 | |

Fonte: HUNTER, 1989.

A vantagem do BHL é a aditividade, isto é, os tensoativos, quando misturados, tomam um valor intermediário, entre os valores de BHL dos tensoativos puros. O cálculo do BHL da mistura é dado pela **Equação 3**:

$$BHL_m = \left(\frac{BHL_{(1)}X + BHL_{(2)}(100 - X)}{100} \right) \quad (3)$$

onde:

BHL_m = valor do BHL da mistura

$BHL_{(1)}$ = valor do BHL do tensoativo lipofílico

$BHL_{(2)}$ = valor do BHL do tensoativo hidrofílico

X = quantidade em gramas do tensoativo lipofílico

2.1.3 Processo de micelização

As principais características do uso de tensoativos estão relacionadas à sua capacidade de formar estruturas organizadas em solução aquosa ou oleosa a partir de uma determinada concentração. A esses agregados, que geralmente contém 60 a 100 moléculas de tensoativos, dá-se o nome de micelas (DE MORAES e REZENDE, 2004; MANISSO, 2001; WEEST e HARWELL, 1992).

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).

As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reproduzíveis, que se desfazem quando a concentração do tensoativo fica abaixo da CMC, pela diluição em água, (PELIZZETTI e PREMAURO, 1985). Uma das propriedades importantes dessas estruturas organizadas é a sua capacidade de solubilizar solutos de diferentes características, por interação eletrostática, hidrofóbica, bem como pela combinação de ambos os efeitos (MRESTANI *et al.*, 2000).

Cada micela é composta por um número determinado de moléculas de tensoativos, denominado de número de agregação, que rege geralmente o tamanho e a geometria do sistema micelar (MUKERJEE e MYSELS, 1971). A classificação das micelas é feita de acordo com o tipo de agregados, como mostrado a seguir:

a) Micelas diretas: o termo micela direta é utilizado para se referir aos agregados de tensoativos em meio aquoso (**Figura 7**). Nesse tipo de agregação, as moléculas tensoativas apresentam suas caudas apolares voltadas para o centro do agregado. É possível obterem-se micelas diretas em solventes polares tais como: formamida, N-metilacetamida, hidrazina, etilenoglicol, dentre outros. Estes solventes são suficientemente polares para permitir a agregação molecular de maneira semelhante a que ocorre com a água (ADAM, 1941).

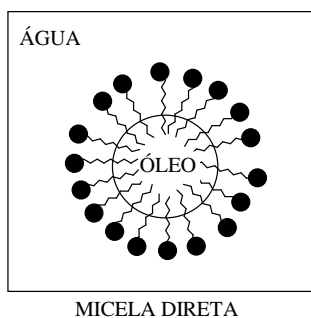


Figura 7 - Representação esquemática da micela direta

Existem diversos modelos que tentam ilustrar a forma e o comportamento de uma micela. Dentre eles destaca-se o modelo de Stigter (ROSEN, 2004; MEYERS, 1999) que postulou que em meio aquoso os monômeros se organizam em forma esférica de modo que a parte hidrofóbica dos tensoativos esteja voltada para o centro, formando o núcleo, e a parte hidrofílica encontra-se na superfície da esfera, formando a interface com a água. Neste modelo (**Figura 8**) são definidas duas camadas: uma que compreende a parte composta de uma dupla camada elétrica que circunda a superfície externa da esfera micelar (Camada de Stern) e outra, mais difusa, que contém os íons remanescentes (Camada de Gouy-Chapman).

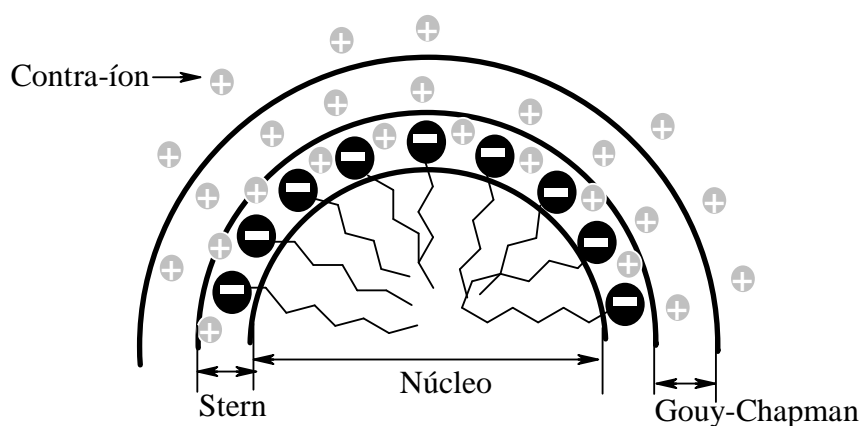


Figura 8 - Modelo de Stigter para a formação de micela direta em fase aquosa

- b) Micelas inversas: a formação das micelas também pode ocorrer na presença de solventes não-polares, neste caso, os agregados dos tensoativos são denominados micelas inversas (MANISSO, 2001). Este tipo de agregação apresenta as moléculas tensoativas com as cabeças polares dirigidas para o centro do agregado (**Figura 9**) (ADAM, 1941).

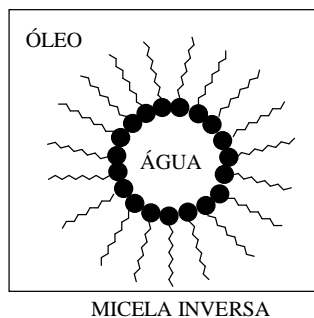


Figura 9 - Representação esquemática da micela inversa

2.1.3.1 Concentração micelar crítica

A concentração a partir da qual ocorre o processo de micelização é denominada concentração micelar crítica (CMC), que há uma dada temperatura é característica de cada tensoativo, (SANTOS, 1992). Abaixo da CMC o tensoativo está, predominantemente, na forma de monômeros, e quando a concentração está próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas, como exemplificado na **Figura 10** (SWARUP e SCHOFF, 1993; ATTWOOD e FLORENCE, 1983; NOME *et al.*, 1982). A CMC pode ser influenciada por três fatores: natureza do tensoativo, temperatura e força iônica (ROSEN, 2004).

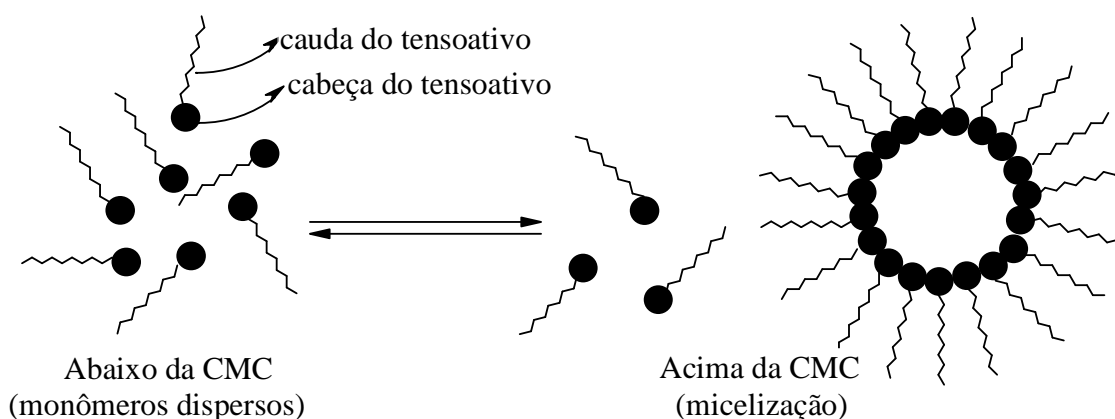


Figura 10 – Processo de micelização

Os métodos experimentais para a determinação da CMC baseiam-se no fato de que, atingindo a concentração necessária à micelização, diversas propriedades físicas da solução de tensoativos variam bruscamente, tais como: tensão superficial, condutância, pressão osmótica,

índice de refração, RMN, fluorimetria, dentre outros. (**Figura 11**) (HOLMBERG *et al.*, 2002; MA *et al.*, 1998; YSAMBERTT *et al.*, 1998; AKHTER, 1997; SWARUP e SCHOFF, 1993; SHINODA *et al.*, 1963).

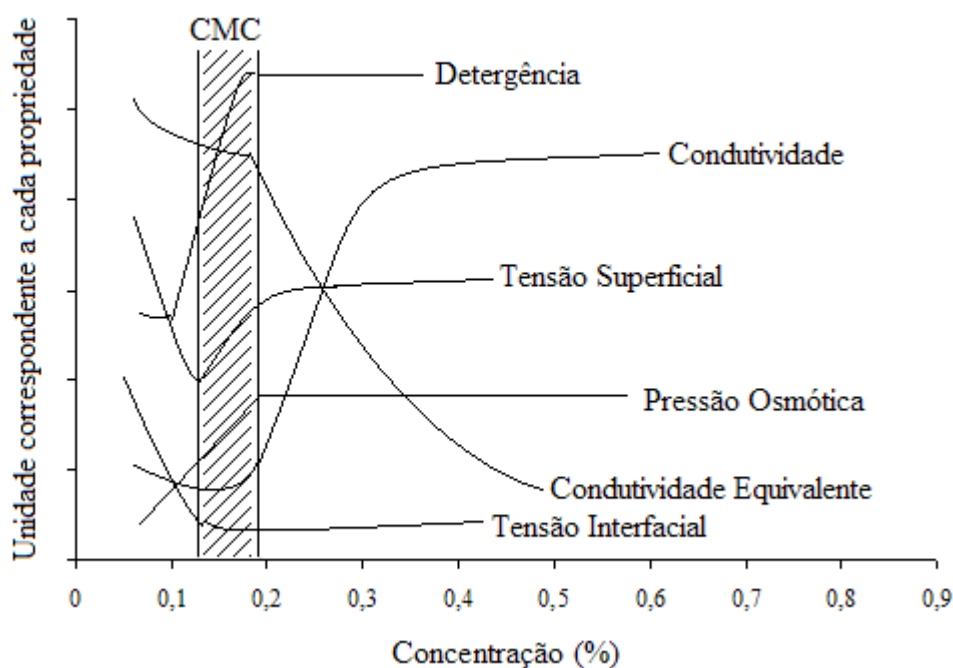


Figura 11 - Representação gráfica das propriedades físicas de um tensoativo para determinação da CMC

2.1.3.2 Ponto de Krafft e ponto de turbidez

Para os tensoativos iônicos, a partir de um determinado valor de temperatura, a curva de solubilidade cresce exponencialmente e somente a partir deste valor, conhecido como temperatura de Krafft é que se inicia o processo de micelização (ROUVIERE *et al.*, 1983; KRAFFT e WIGLOW, 1895). Segundo Shinoda *et al* (1963) esta temperatura seria o ponto de fusão do tensoativo hidratado.

Uma análise detalhada da **Figura 12** mostra que abaixo da temperatura de Krafft e a baixas concentrações de tensoativo, tem-se uma solução de monômeros, e em concentrações mais elevadas, o tensoativo hidratado precipita (zona I). Acima da temperatura de Krafft e baixas concentrações de tensoativo, tem-se uma solução de monômeros (zona II) e em concentrações mais elevadas, a formação de micelas (zona III) (ATTWOOD e FLORENCE, 1983).

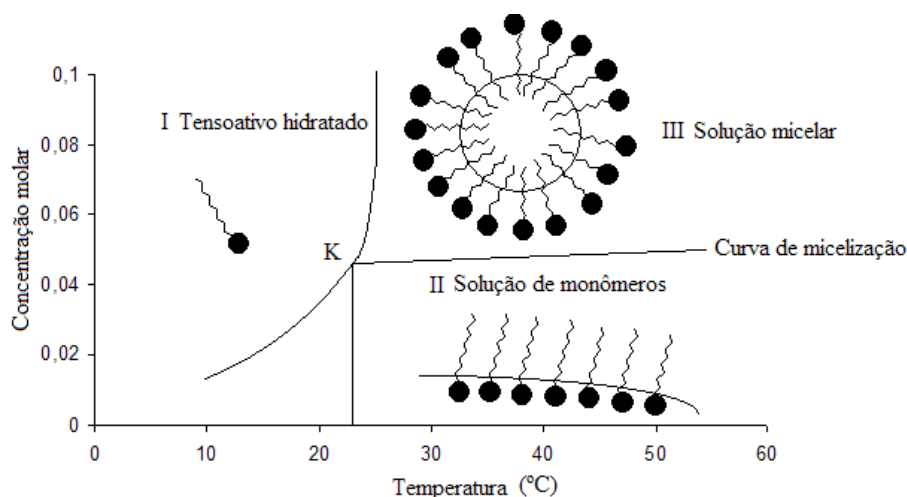


Figura 12 - Diagrama de fase de um tensoativo iônico próximo ao ponto de Krafft

Os tensoativos não iônicos, por sua vez, não apresentam o fenômeno Krafft, entretanto, podem ser caracterizados pelos pontos de perturbação ou turbidez. As soluções destes tensoativos, quando aquecidas, turvam-se, formando duas fases a uma determinada temperatura e em uma determinada concentração (**Figura 13**). O mínimo da curva $T = f(c)$ é chamado ponto de turbidez ou ponto crítico de separação de fases. Desta forma, a micelização para este tipo de tensoativo acontece abaixo do ponto de turbidez (BARROS NETO, 1996; CORTI *et al.*, 1984; ROBB, 1982).

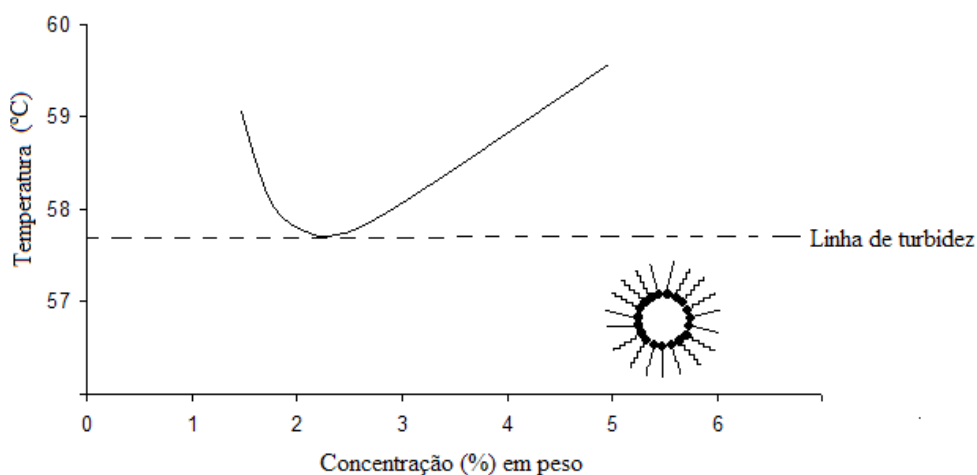


Figura 13 - Diagrama de fase de um tensoativo não iônico em água

2.1.3.3 Estrutura das micelas

Frequentemente as moléculas anfífilas tendem a se agregar espontaneamente para formar uma grande variedade de estruturas que minimizam interações desfavoráveis. A **Figura 14** ilustra alguns exemplos (HOLMBERG *et al.*, 2002). Acima da CMC, 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 (**Figura 14**). (STOKES e EVANS, 1997).

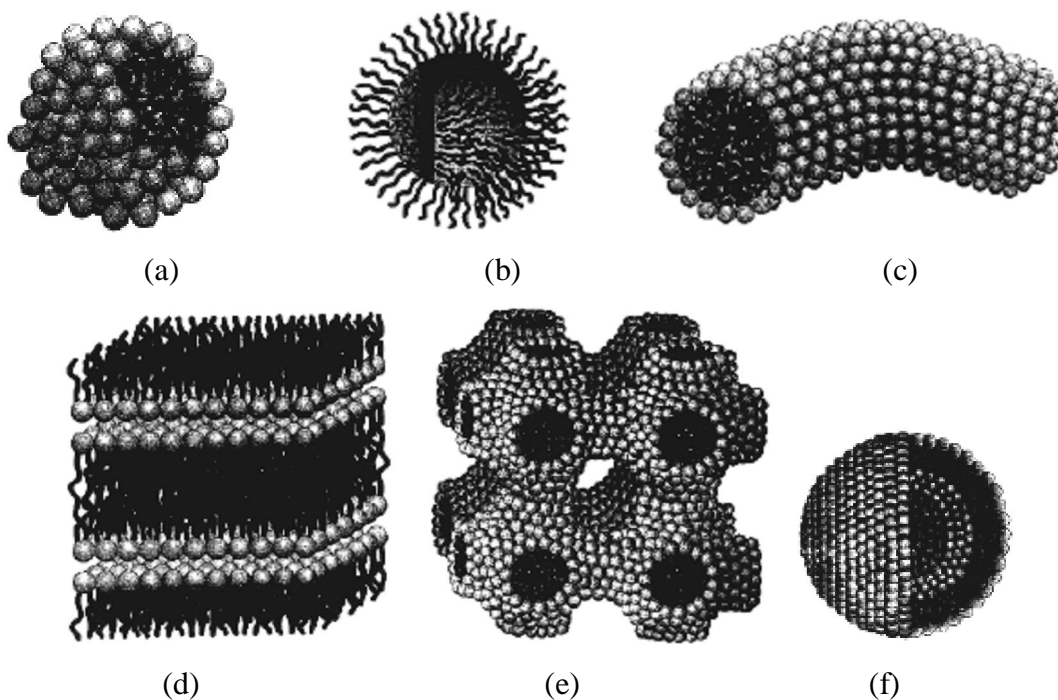


Figura 14 - Exemplos de estruturas auto-organizadas formadas pela associação de moléculas anfífilas: (a) micelas esféricas; (b) micelas inversas; (c) micelas cilíndricas; (d) bicamadas; (e) estruturas bicontínuas; (f) vesículas esféricas

2.1.4 Adsorção nas interfaces

Adsorção é o enriquecimento (adsorção positiva) ou depleção (adsorção negativa) de um ou mais componentes de um sistema em uma camada interfacial. A substância no estado adsorvido é chamada de adsorbato. O termo adsorção também pode ser utilizado para descrever o processo contrário, ou seja, a diminuição na quantidade adsorvida é denominada de desorção (BECHER, 1985).

Os tensoativos se adsorvem nas interfaces ou superfícies, na forma de monômeros de moléculas orientadas (micelas diretas ou indiretas). Esta é uma situação energeticamente favorável devido à natureza anfifílica do tensoativo, e promove consequentemente, a redução da tensão interfacial. Este fenômeno é responsável pela maioria das propriedades dos tensoativos e características estruturais das micelas (ATTWOOD e FLORENCE, 1983). A **Figura 15** mostra esquematicamente os tipos de adsorção do tensoativo nas interfaces.

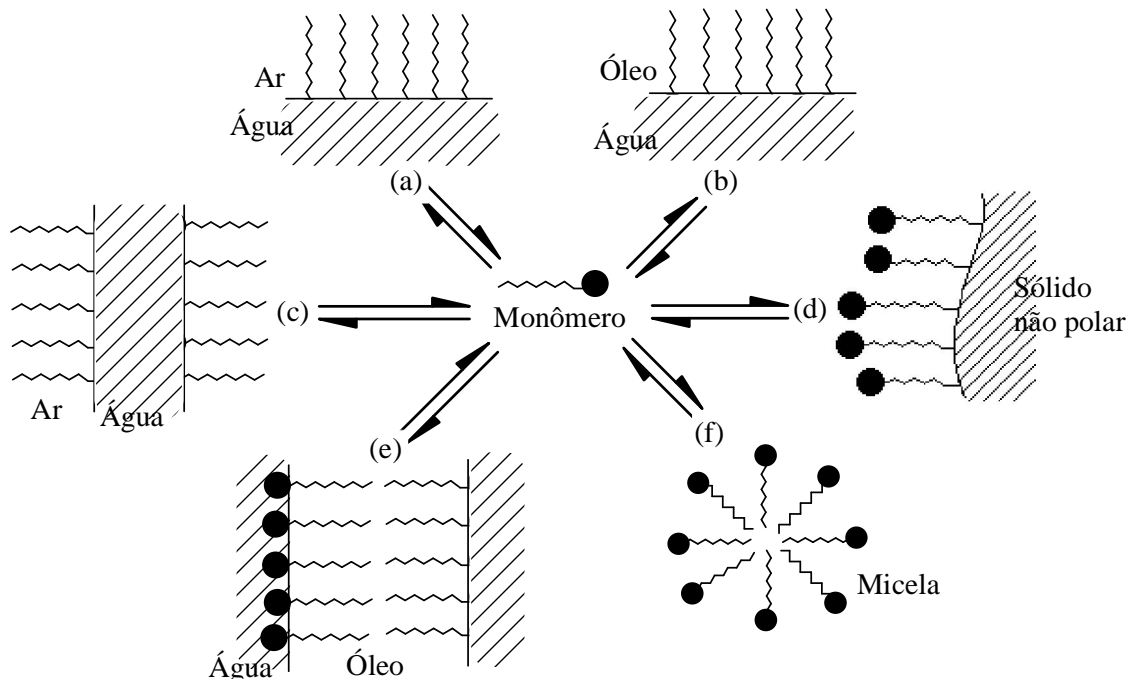


Figura 15 - Representação esquemática de atividade de moléculas anfifílicas: a) interface ar/água; b) interface água/óleo; c) formação de estruturas organizadas; d) adsorção sobre sólidos; e) formação de bicamadas; f) micelas

2.1.4.1 Adsorção em interfaces fluidas

O estudo de adsorção de tensoativos em interfaces fluidas está baseado na Equação de adsorção de Gibbs, que mostra a extensão da adsorção em uma superfície líquida, estimada a partir de dados de tensão superficial (PROSSER e FRANSES, 2001; SHAW, 1992; ATTWOOD e FLORENCE, 1983). A incerteza relativa ao filme interfacial e a sua espessura esta envolvida no tratamento, mas é representada por um plano matemático que permiti estimar a adsorção por unidade de área em termos do excesso superficial, Γ . A **Equação 4** fornece esta relação (ROSSI *et al.*, 2006).

$$d\gamma = \sum \Gamma_i d\mu_i \quad (4)$$

onde $d\gamma$ é a variação da tensão superficial ou interfacial da solução e $d\mu_i$ é a variação do potencial químico do componente i do sistema. Rearranjando-se a **Equação 4** para soluções contendo tensoativos binários diluídos, demonstrou-se que o excesso superficial do soluto (Γ_2) é dado pela **Equação 5** (ROSSI *et al.*, 2006).

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{2,303 \mathfrak{R}T} \left(\frac{d\gamma}{d \log C_2} \right) \quad (5)$$

onde \mathfrak{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 , é possível estimar a área superficial limitante por molécula de tensoativo, denominada por A (**Equação 6**) (ROSSI *et al.*, 2006).

$$A = 1/(N_A \Gamma_2) \quad (6)$$

onde N_A é o número de Avogadro.

2.1.4.2 Adsorção em interfaces sólidas

A adsorção de tensoativos em sólidos pode envolver uma interação química específica entre adsorbato (moléculas de tensoativos) e adsorvente (aço carbono, por exemplo), tratando-se, portanto, de quimissorção (ATTWOOD e FLORENCE, 1983). As principais interações do adsorbato em sólidos incluem processos de troca iônica, onde os contra-íons do substrato (solução de NaCl) são substituídos por íons do tensoativo de carga similar. Outros mecanismos podem estar presentes, principalmente aqueles em que as forças de atração envolvidas são as de London. Neste contexto, os tensoativos, ao se adsorverem nas interfaces de superfícies sólidas ou nas interfaces de sistemas dispersos, se auto-organizam para minimizar interações intermoleculares (entre si), bem como com o meio, modificando desta forma, suas propriedades físico-químicas (FUERSTENAU e WAKAMTSU, 1975).

2.1.4.3 Fatores que afetam a extensão da adsorção

A maioria das aplicações práticas de tensoativos requer o conhecimento de alguns fatores que influenciam na quantidade de tensoativo que pode ser adsorvido na interface. Os fatores que afetam a extensão da adsorção em interfaces fluídas são os seguintes:

- a) Estrutura do tensoativo: para tensoativos iônicos, o aumento da cadeia hidrocarbônica reduz o poder de hidratação, provocando decréscimo no excesso da concentração superficial (VADER, 1960). A área por molécula de tensoativo não-iônico do tipo polioxietilênicos, na interface fluida, por exemplo, cresce com o aumento de grupos oxietilênicos (DONBROW, 1975).
- b) Adição de eletrólito: causa um aumento na adsorção de um tensoativo iônico, numa superfície de carga igual à carga do tensoativo, devido à blindagem da interação eletrostática repulsiva entre as cabeças polares dos tensoativos. O decréscimo na adsorção pode ser observado quando a superfície possui carga oposta. No entanto, em tensoativos não-iônicos este efeito é pouco pronunciado (MORINI *et al.*, 2005).
- c) Efeito da temperatura: para tensoativos iônicos, em geral, o aumento da temperatura entre 20-85°C acarreta pequeno decréscimo de $\Gamma_{\text{máx}}$. Efeito similar foi observado em alguns tensoativos não-iônicos, tendo sido evidenciada exceção para tensoativos oxietilênicos de

longas cadeias hidrocarbônicas, este efeito foi atribuído à baixa hidratação dos grupos oxietilênicos (PARIA e KHILAR, 2004; SCHOTT, 1969).

A adsorção em interfaces sólidas pode ser afetada pelos seguintes fatores:

- a) Estrutura do tensoativo: o aumento da cadeia hidrocarbônica eleva o percentual de adsorção do tensoativo. Para tensoativos não-iônicos, a extensão da adsorção decresce com o aumento de cadeias polioxietilênicas, e cresce com o aumento de cadeias alquílicas (PARIA e KHILAR, 2004; PETHICA, 1954).
- b) Adição de eletrólito: acarreta em aumento da agressão ao metal, causando conseqüentemente, um aumento na adsorção de tensoativos iônicos de cargas elétricas similares à da superfície (devido à blindagem da interação eletrostática repulsiva) e um decréscimo na adsorção em superfície opostamente carregada. Para tensoativos não iônicos, a adsorção decresce devido à competição pelos sítios ativos, entre moléculas de água e de tensoativos, favorecida pela presença de íons no meio (PARIA e KHILAR, 2004; RUPPRECHT, 1978).
- c) Efeito da temperatura: o aumento da temperatura causa decréscimos na adsorção de tensoativos iônicos, que é consideravelmente menor quando comparado aos efeitos provocados por eletrólitos ou por variações de pH. O efeito é mais pronunciado em tensoativos não iônicos. Para tensoativos não iônicos polioxietilênicos, a adsorção cresce com a temperatura, devido ao decréscimo da hidratação das cadeias polioxietilênicas (PARIA e KHILAR, 2004).
- d) Efeito do pH: a elevação do pH do 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, por exemplo, os que contêm grupos quaternário de amônio, 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 e KHILAR, 2004; SOMASUNDARAN e FUERSTENAU, 1968).
- e) Natureza do adsorvente: algumas propriedades dos adsorventes têm importante influência na adsorção, por exemplo, a porosidade e a natureza dos grupos na superfície. Em geral, a adsorção diminui com a presença de impurezas na composição do adsorvente (PARIA e KHILAR, 2004; ATTWOOD e FLORENCE, 1983).

2.1.5 Aplicação de tensoativos como inibidores de corrosão

Os tensoativos encontram aplicações em quase toda indústria química, como em detergentes, tintas, plásticos, fibras, cosméticos, agroquímica, produtos farmacêuticos, processamento de alimentos, e na indústria de petróleo promove o aumento e recuperação de óleo, atua também no combate a corrosão (ROSSI *et al.*, 2007a; DANTAS *et al.*, 2002b; 2001c; ABERT *et al.*, 2002).

Deyab (2007) estudou o comportamento da corrosão do aço carbono em água de formação associado ao óleo cru variando as concentrações do tensoativo catiônico (cloreto de dodecildimetilamônio) por curvas de polarização e impedância. As curvas de polarização indicam que o tensoativo apresenta uma boa eficiência de inibição para o aço carbono em água de formação, esta eficiência de inibição aumenta com aumento da concentração do tensoativo [25,91% (100 ppm); 51,51% (200 ppm); 73,15% (300 ppm); 83,50% (400 ppm); 83,26% (600 ppm)], até atingir um valor máximo correspondendo a CMC (570 ppm), e diminui com aumento da temperatura da solução [83,26% (30°C); 72,52% (40°C); 49,88% (50°C); 41,41% (60°C); 36,73% (70°C)]. A adsorção deste tensoativo segue o modelo termodinâmico cinético e a curva isotérmica de Flory–Huggins. Medidas de polarização e impedância indicam que a adição de KI provoca um sinergismo significativo com cloreto de dodecildimetilamônio [83,26% - curvas de polarização e 90,33% medidas de impedância (200 ppm de tensoativo + 100 ppm de KI)], resultando em um aumento na eficiência de inibição do cloreto de dodecilmetilamônio em formação água.

Alsabagh *et al* (2006) avaliaram o efeito de vários tensoativos do tipo poliéster de amina alifática, em diferentes concentrações (40 – 200 ppm) na inibição da corrosão em aço carbono na água de formação. Estes tensoativos mostraram, particularmente, inibição em elevadas concentrações (200 ppm). As eficiências de inibição foram observadas numa escala de 86 – 96%, tendo sido utilizado o método de perda de massa e resistência de extrapolação, bem como polarização de Tafel, cujos resultados foram obtidos através de medidas eletroquímicas. Também foi observado que o efeito da inibição aumenta com o comprimento da cadeia do hidrocarboneto alifático [86% (R = C₁₀H₂₁), 89% (R = C₁₂H₂₅), 93% (R = C₁₄H₂₉) e 96% (R = C₁₆H₃₃)].

Bereket *et al* (2006) investigaram as propriedades inibição de seis sais amônio quaternário, três tensoativos catiônicos e dois tensoativos não-iônicos, em KOH 2,0 M. As eficiências de inibição foram investigadas através de métodos de polarização de

potenciodinâmica, espectroscopia eletroquímica de impedância e polarização linear. Os resultados obtidos mostraram que a eficiência de inibição de sais de amônio quaternária ocorre devido à adsorção física na parte catódica do eletrodo de zinco e também foi encontrada a dependência da eficiência de inibição nos substituintes. Adsorção física de tensoativos catiônicos em eletrodo de zinco reduz a velocidade de reação anódica como também catódica; por esta razão eles foram compreendidos como inibidores do tipo misto. Entretanto, o comportamento de inibição de tensoativos não-iônicos ocorre devido à adsorção de grupos polares no zinco. Estes tensoativos não-iônicos se comportaram como inibidores mistos. Este trabalho esclarece o desempenho da estrutura molecular e os substituintes na eficiência de inibição de tensoativos e compostos de amônio quaternário na corrosão de zinco em meio alcalino.

Li e Mu (2005) analisaram a ação de inibição do tensoativo não-iônico Tween-40 na corrosão do aço (CRS) em uma concentração de 0,5 – 7,0 M de ácido sulfúrico (H_2SO_4) por métodos de polarização e perda de massa. Desta forma, comprovou-se que a eficiência de inibição aumenta com o aumento da concentração do tensoativo, enquanto a eficiência diminui com o decréscimo da concentração do ácido sulfúrico. A adsorção do inibidor na superfície de aço obedece à isoterma de adsorção de Langmuir. O efeito da temperatura no comportamento da corrosão em aço foi estudado em quatro temperaturas que variaram de 30 a 60°C. As eficiências de inibição à corrosão foram de 82% (temperatura de 30°C), 85% (40°C), 92% (50°C) e 72% (60°C). A ação de inibição do tensoativo testado também foi comprovada pela imagem de superfície obtida por Microscopia de Força Atômica.

Mu e Li (2005) estudaram através de métodos de polarização potenciodinâmica, microscopia de força atômica (AFM) e perda de massa a eficiência de inibição do tensoativo não-iônico, Tween-20, na corrosão do aço em ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,5 – 7,0 M. Os resultados mostraram que a eficiência de inibição aumenta com a concentração de inibidor, enquanto diminui com a concentração do H_2SO_4 . A adsorção de inibidor na superfície do aço obedece à Equação da isoterma de adsorção de Langmuir. O efeito de temperatura no comportamento da corrosão do aço também foi estudado em quatro temperaturas, os resultados mostraram que o aumento da temperatura diminui a eficiência do inibidor [86% (30°C); 72% (40°C); 67% (50°C); 65% (60°C)]. As curvas de polarização mostram que Tween-20 é um inibidor do tipo catiônico em ácido sulfúrico. A ação de inibição do tensoativo testado também foi comprovada através de imagens da superfície por AFM.

Jin-Ying *et al* (2004) sintetizaram um sal de amônio bisquaternário heterocíclico (MBQA) a partir de metronidazol e éter de dicloroetil. Para avaliar o desempenho de inibição

à corrosão do MBQA em água, simulando o campo petrolífero, utilizaram medidas gravimétricas (perda de massa), curva de polarização potenciodinâmica, espectroscopia eletroquímica de impedância e microscopia de força atômica. Os dados experimentais revelaram que MBQA agiu como um inibidor misto em ambiente ácido. Verificaram que a eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração de MBQA em diferentes temperaturas. O processo de inibição foi atribuído à formação de um filme adsorvido na superfície de metal, protegendo o metal contra agentes corrosivos.

Abd-El-Rehim *et al* (2002) avaliaram a inibição à corrosão do dodecilbenzenosulfonato de sódio para alumínio (Al) e suas ligas em HCl 1,0M através de medidas de perda de massa, polarização potenciodinâmica e espectroscopia eletroquímica de impedância. Os resultados mostraram que a adição do tensoativo inibe a corrosão em ácido clorídrico das três amostras de Al, esta inibição acontece por adsorção do tensoativo na superfície do metal sem modificar o mecanismo de processo corrosivo. A eficiência de inibição aumenta com o aumento na concentração tensoativo, mas diminui com o aumento da temperatura. Sua inibição máxima é observada próximo à CMC. A eficiência de inibição, para as três amostras de Al, diminui na seguinte ordem: (Al + 6%Si) > (Al + 6%Cu) > Al. A isoterma de adsorção de Frumkin ajusta-se aos dados experimentais.

Elachouri *et al* (2001) sintetizaram alguns tensoativos geminados na série do brometo de 1,2-dimetil alquil amônio (C_nH_{2n+1}), onde $n = 10, 12$ e 14 . O efeito inibidor destes compostos, no caso do aço imerso em HCl, foi investigado por perda de massa, método potenciocinético e espectroscopia eletroquímica de impedância. Os dados de polarização indicaram que estes compostos agiram como bons inibidores catódicos do aço no meio HCl. Na escala anódica os tensoativos estudados não mostraram efeito de inibição no aço. A espectroscopia eletroquímica de impedância mostrou que a eficiência máxima da inibição foi atribuída à formação de uma camada adsorvida na superfície do aço. As eficiências de inibição observadas foram significativas [97% ($n = 10$), 98% ($n = 12$ e $n = 14$)].

Manjula *et al* (2001) analisaram o comportamento do aço carbono na presença de brometo de N-cetil-N,N,N-trimetilamônio (CTAB), em uma solução aquosa que contém 60ppm Cl^- , na ausência e presença de Zn^{2+} e também gluconato de cálcio (CG), através de medidas gravimétricas (perda de massa). Os estudos de perda de massa revelaram que o comportamento do CTAB mudou quando sua concentração foi ≥ 150 ppm, devido à organização do sistema para as moléculas de CTAB nesta concentração. A eficiência máxima de inibição para o CTAB no controle da corrosão para o aço carbono foi de 76% (200 ppm de CTAB), com a presença do Zn^{2+} foi de 60% (25 ppm de CTAB + 50 ppm Zn^{2+}), e 99% como

a adição do CG (25 ppm de CTAB + 200 ppm CG). O filme protetor foi analisado utilizando espectros de FTIR, na presença de CTAB, o filme protetor consiste em complexo de Fe^{2+} -CTAB, com a adição de Zn^{2+} , o filme protetor consiste em Fe^{2+} -CTAB complexo e $\text{Zn}(\text{OH})_2$, e com a presença do gluconato de cálcio o filme de consiste em complexo de Fe^{2+} CTAB, complexo de Fe^{2+} -gluconato e $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Branzoi *et al* (2000) estudaram através do método potencioestado, o comportamento de polarização do aço Armco nas soluções aquosas de HCl com e sem os inibidores. Em valores mais baixos da sobretensão, o processo da dissolução foi controlado pela ativação, e em valores mais elevados, o processo da dissolução foi controlado por difusão. A inibição da corrosão do metal em solução ácida foi avaliada utilizando-se quatro tipos de tensoativos: (a) iodeto de tetradecil-trimetil amônio, (b) brometo de tetradecil-trimetil amônio, (c) brometo de hexadecil-trimetil amônio, (d) brometo de dodecil-trimetil amônio. Abaixo da CMC, a inibição destes tensoativos foi insignificante e, em uma concentração acima da CMC, houve um elevado aumento da ação inibidora. O processo de inibição foi atribuído à formação da película adsorvida na superfície do metal, provocando proteção do metal contra agentes corrosivos. A eficiência desta proteção melhorou com o aumento da concentração do inibidor e do comprimento da cadeia alquila. Estes sais de amônio quaternário testados foram adsorvidos no aço Armco de acordo com a isoterma de Langmuir e suas eficiências foram significativas [94% tensoativo (a), 90% (b), 96% (c) e 85% (d)].

Shalaby *et al* (1999) investigaram o efeito de tensoativo não-iônico - polioxietileno (80) monopalmitato [$\text{PA}(\text{EO})_{80}$], catiônico - brometo de hexadeciltrimetilamônio (HTABr) e aniônico - dodecilsulfonato de sódio (SDS) de inibição da corrosão do aço em água de mar através do método de perda de massa, correlacionando com, medidas de adsorção e análise de raio-X. A eficiência de inibição destes compostos aumenta com a sua concentração até alcançar um valor de máximo próximo às CMCs [$\text{PA}(\text{EO})_{80}$ – 92,75%; HTABr – 92,25%; SDS – 91,02%]. Os espectros de raio-X mostraram que as superfícies de aço inibida com estes compostos estava coberto com FeOOH , e o tamanho dos cristais influenciou o tipo de tensoativo que segue a mesma ordem de eficiência.

Hamid *et al* (1998) utilizaram como inibidor de corrosão um tensoativo catiônico (cloreto de N, N, N-dimetil-4-metilbenzil-dodecil amônio) no aço em soluções ácidas. Este inibidor foi investigado por medidas termodinâmicas e de superfície, utilizando os testes de perda de massa, medidas de polarização e técnica de EDS (energia dispersiva no sistema de raio-X). Os dados obtidos das medidas de superfície e termodinâmica com o inibidor indicaram que a área por molécula aumenta ligeiramente com o aumento da temperatura e os

processos de adsorção e micelização são espontâneos. A medida da perda de massa mostrou que as eficiências de inibição aumentaram com o aumento da concentração do tensoativo. Estudos de polarização revelaram que o inibidor se comportou como uma mistura em solução ácida e agiu na reação catódica sem modificar o mecanismo da reação de evolução do hidrogênio. Medidas de EDS mostraram uma alta cobertura do tensoativo na superfície do aço. Várias temperaturas foram avaliadas e os resultados observados indicaram que a 30°C ocorreu inibição de 95,6%, 40°C (98,5%), 50°C (95%) e 60°C (90%).

Elachouri *et al* (1995) estudaram o efeito de alguns tensoativos como inibidores de corrosão na série de brometo-2-alkil-dimetil amônio (C_nH_{2n+1}), onde n varia de 11 a 15 átomos de carbono, na corrosão do aço em meio ácido, pelos métodos eletroquímicos e gravimétricos. Neste estudo foram observadas elevadas eficiências da inibição em torno de suas concentrações micelares críticas, onde a eficiência de inibição aumenta com o aumento do número de átomos de carbono na cadeia do inibidor atingindo eficiências de: 96% (n = 11), 98% (n = 12), 96% (n = 13), 97% (n = 14) e 98% (n = 15).

2.2 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). As microemulsões não devem ser consideradas como emulsão, devido ao tamanho da partícula ser muito pequeno, de fato, macro e microemulsão são fundamentalmente diferentes, como descritos na **Tabela 3** (HOLMBERG *et al.*, 2002).

Tabela 3 – Diferentes características entre macroemulsão e microemulsão

| MACROEMULSÃO | MICROEMULSÃO |
|---|--|
| Instabilidade | Termodinamicamente estável |
| Sistema relativamente estático | Sistema altamente dinâmico |
| Pequena curvatura óleo/água | O filme interfacial pode ser altamente curvado |
| Partículas relativamente grandes (1 – 10µm) | Partículas pequenas (~10nm) |

Fonte: HOLMBERG *et al.*, 2002

Microemulsões são definidas como sistemas transparentes, homogêneos, opticamente isotrópicos, formados pela mistura de dois líquidos imiscíveis (usualmente água e óleo), estabilizada por quantidades determinadas de tensoativos. A sua formação espontânea e a longa estabilidade confirmam sua estabilidade termodinâmica (DALMORA *et al.*, 2001; DALMORA e OLIVEIRA 1999; CONSTANTINIDES *et al.*, 1996; HO *et al.*, 1996; FRIBERG e BOTHOREL, 1988; OVERBEEK, 1978).

Devido aos aperfeiçoamentos dos estudos, as definições de microemulsões sofreram modificações, dentre os conceitos mais recentes, encontra-se que “as microemulsões se formam a partir de aparente solubilização espontânea de dois líquidos (água e óleo) na presença de um tensoativo e quando necessário um cotensoativo (molécula não iônica, associada ao tensoativo iônico e sua presença é facultativa, pois seu papel é ajudar na estabilização do sistema, quando o tensoativo possui uma grande parte polar), sendo caracteristicamente sistemas dispersos (microgotículas dispersas), monofásicos, termodinamicamente estáveis, transparente ou translúcidos, com baixíssima tensão interfacial e capaz de combinar grandes quantidades de dois líquidos imiscíveis em uma única fase homogênea” (FORMARIZ *et al.*, 2005; OLIVEIRA *et al.*, 2004; ATTWOOD e FLORENCE, 1983).

Entretanto a possibilidade de formar microemulsão depende do balanço entre as propriedades hidrofílicas e lipofílicas do tensoativo, determinada não somente pela sua estrutura química, mas também por outros fatores como temperatura, força iônica e a presença do cotensoativo. A mistura de tensoativos com equilíbrio hidrofílico-lipofílico adequado proporciona a condição máxima de solubilização da microemulsão do óleo e da água (KUMAR e MITTAL, 1999). Assim, a formação da microemulsão geralmente envolve a combinação de três a cinco componentes, tais como tensoativo, água, óleo e, quando necessário, o cotensoativo, sendo que a orientação para sistemas óleo em água (O/A) ou água em óleo (A/O) é dependente das propriedades físico-químicas entre tensoativo/óleo, tensoativo/cotensoativo e água/óleo (CRUZ e UCKUN, 2001; DALMORA e OLIVEIRA, 1999; OLIVEIRA *et al.*, 1997; LAWRENCE, 1996; CONSTANTINIDES *et al.*, 1994).

2.2.1 Estrutura da microemulsão

Os sistemas microemulsionados apresentam uma grande diversidade estrutural em função da sua composição química. Schulman e Roberts (1946) propuseram um modelo estrutural que se adapta as formações contínuas em óleo ou em água. Neste modelo as microemulsões são constituídas de microgotículas dispersas, dinâmicas, com um diâmetro variando entre 10 e 100 nm. Mas este modelo não se aplica as soluções contendo iguais proporções de óleo e água, neste caso, a estrutura da microemulsão fica melhor caracterizada pelo modelo de bicamadas contínuas e dinâmicas (SINTOV e SHAPIRO, 2004; CRUZ e UCKUN, 2001; MOULIK e PAUL, 1998; PAUL e MOULIK, 1997; CONSTATINIDES, 1995; LANGEVIN, 1988).

Assim como as macroemulsões, os sistemas microemulsionados podem ser do tipo O/A (onde as microgotículas são ditas diretas, **Figura 16**), do tipo A/O (onde as microgotículas são ditas inversas, **Figura 17**), e também podem ser invertidas de um tipo para o outro com a adição de uma das fases ou mudanças na temperatura. Em cada caso, as moléculas dos tensoativos se comportam de forma que as porções polares estejam voltadas para a fase aquosa, e as porções apolares para a fase óleo (OLIVEIRA *et al.*, 2004; CRUZ e UCKUN, 2001; MO *et al.*, 2000; FRIBERG e BOTHOREL, 1988; BERTHOD, 1983; DANIELSON e LINDMAN, 1981).

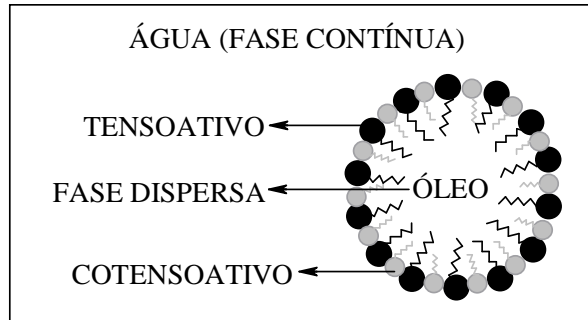


Figura 16 – Estrutura de uma microgotícula direta

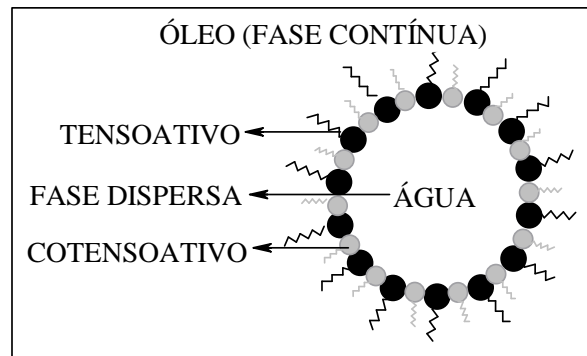


Figura 17 – Estrutura de uma microgotícula inversa

Em recentes estudos verificou-se que as transformações termodinâmicas das microestruturas são guiadas por mudanças nas variáveis intensas do sistema (temperatura, fração volumétrica da fase dispersa ou potencial químico), também conhecidas como variáveis de campo. As transições das microestruturas estão associadas a mudanças drásticas nas propriedades de transporte de cargas, íons e espécies moleculares. Assim, o tipo de estrutura que se forma em um sistema microemulsionado depende da natureza dos componentes (tensoativo, cotensoativo, água e óleo) e das condições termodinâmicas (temperatura, pressão e a presença de um campo de forças) (TEXTER, 2000; MOULIK e PAUL, 1998; PAUL e MOULIK 1997; SCHELLY, 1997; ANTALEK *et al.*, 1996; FELDMAN *et al.*, 1995; JADA *et al.*, 1989; FRIBERG e BOTHOREL, 1988; CHATENAY *et al.*, 1985; LAGÜES *et al.*, 1978).

2.2.2 Definição termodinâmica de microemulsão

Inicialmente o tratamento termodinâmico de formação de microemulsões foi baseado no modelo de “crescimento micelar” apresentando razoável êxito na descrição limitada na quantidade de dados experimentais em emulsões do tipo A/O (LEVINE e ROBINSON, 1972; ADAMSON, 1969).

Uma definição termodinâmica de microemulsões pode ser obtida considerando em termos de energia e entropia de formação de microemulsões, como pode ser representado esquematicamente na **Figura 18** para a formação de uma microemulsão rica em fase de óleo (A/O) ou rica em fase de água (O/A). Onde temos que A_1 é a área superficial do volume da fase de óleo e A_2 é a área superficial total de todas as partículas de microemulsão. γ_{12} é a tensão interfacial O/A. O aumento na área superficial quando sai do estado I para o estado II é $\Delta A = (A_2 - A_1)$ e o aumento na energia superficial é igual a $\Delta A\gamma_{12}$. O aumento na entropia quando sai do estado I para o estado II é $T\Delta S$ (nota que o estado II tem entropia mais alta como um número grande de partículas que pode se organizar dentro muitos modos, considerando que o estado I com uma gota de óleo tem uma entropia muito mais baixa) (TADROS, 2005).

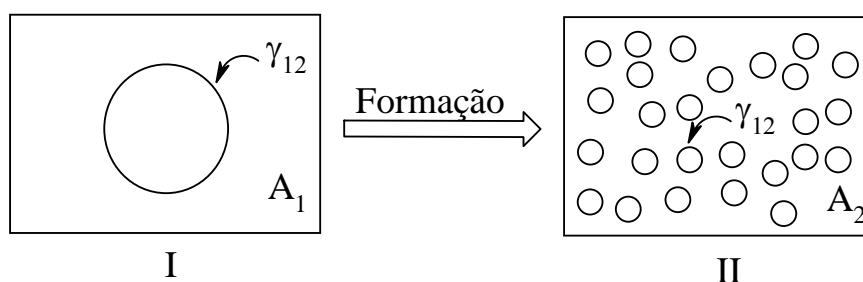


Figura 18 - Esquema de formação de microemulsão

De acordo com a segunda lei termodinâmica, a energia livre de formação de microemulsões ΔG_m é determinado por (**Equação 7**):

$$\Delta G_m = \Delta A\gamma_{12} - T\Delta S \quad (7)$$

Macroemulsões apresentam $\Delta A\gamma_{12} \gg -T\Delta S$ e $\Delta G_m > 0$. Logo o sistema não é espontâneo, ou seja, exige energia para formar a emulsão, e é termodinamicamente instável.

Já as microemulsões apresentam $\Delta A\gamma_{12} < -T\Delta S$, devido à baixa tensão interfacial combinado com a formação de microemulsão e $\Delta G_m < 0$. Consequentemente o sistema é produzido espontaneamente e termodinamicamente estável (TADROS, 2005).

Análises diversificadas mostram o contraste entre emulsões e microemulsões como evidenciado a seguir (TADROS, 2005):

- a) Emulsões: com um aumento na energia mecânica ou concentração de tensoativo, normalmente, resulta na formação de partículas pequenas que se torna cineticamente mais estável.
- b) Microemulsões: nenhuma energia mecânica e nem um aumento na concentração de tensoativo pode resultar em sua formação. Esta formação é baseada em uma combinação específica de tensoativo e interação específica com as fases aquosa e oleosa, e os sistemas são produzidos a composição ideal.

A base da teoria termodinâmica proposta por Overbeek (1978), Ruckenstein e Chi (1975) consiste na formação espontânea da microemulsão com a diminuição da energia livre só pode ser esperada se a tensão interfacial for tão baixa que a energia livre restante da interface é compensada pela entropia de dispersão média da partícula. A **Equação 8** representa a variação de energia livre (OVERBEEK, 1978).

$$\partial G = \partial A(\gamma_{sc} + \int \psi_0 \partial \sigma + f(\varphi)) \quad (8)$$

onde ∂G é a variação da energia livre; γ_{sc} é a tensão superficial do sistema sem carga elétrica na interface; A é a área interfacial e φ é a fração volumétrica da gota de microemulsão (ou esférica rígida, dada por $\varphi = (\pi\rho d^3)/6$, com ρ igual a densidade do sistema e d , o diâmetro da esfera) e $\int \psi_0 \partial \sigma$ é a variação elétrica, em função da curvatura da partícula. Os dois primeiros termos da **Equação 8** resultam em um valor positivo para energia livre de Gibbs, que é compensado pelo termo final, $f(\varphi)$, que mede a entropia da dispersão das gotas (ou esferas rígidas) no meio disperso. O cálculo desta função está baseado na expressão de Carnahan-Starling para pressão osmótica de um conjunto de esferas rígidas (HANSEN e McDOLNARD, 1976), e seu valor, embora não seja grande ($\approx -0,1$ a $-1,0$ mN/m), é suficiente para estabilizar o sistema.

A estabilidade de microemulsões está baseada na tensão interfacial, na entropia de formação das microgotículas e na variação dos potenciais químicos dos seus componentes

(PAUL e MOULIK, 1997; RUCKENSTEIN e KRISHNAM, 1979a,b), tendo sido proposto que a energia livre do processo de formação das microemulsões seria composta de dois termos de acordo com a **Equação 9** (RUCKENSTEIN e KRISHNAM, 1979a,b):

$$\Delta G = \Delta G_1 + \Delta G_2 \quad (9)$$

onde ΔG é a variação de energia livre de formação da microemulsão, ΔG_1 é a variação da energia livre devido à adsorção dos tensoativos na interface e dispersão das gotículas no meio contínuo e ΔG_2 é a variação de energia livre, em decorrência de fatores tais como: tensão interfacial e a área das microgotículas ($\Delta G_2 = \Gamma \Delta S$; onde: Γ é a tensão interfacial e ΔS é a área interfacial). Neste modelo Γ é extremamente pequeno ($\Gamma \rightarrow 0$) e positivo, com $\Delta G_2 > 0$ e $|\Delta G_2| < |\Delta G_1|$, onde $\Delta G_1 < 0$, fornecendo conseqüentemente, uma variação de energia livre negativa.

2.2.3 Tipos de sistemas microemulsionados

Sistemas microemulsionados podem ser formados com o uso de tensoativo, cotensoativo, óleo e água. A seguir encontram-se discriminados as principais possibilidades:

a) Microemulsões formadas a partir de tensoativos iônicos: fortemente hidrofílicos, não sendo capazes de solubilizar a fase oleosa, exigem a presença de um cotensoativo.

O cotensoativo é uma molécula não-iônica que se associa ao tensoativo iônico, cuja função é diminuir a repulsão entre as cabeças polares dos tensoativos, que é um componente, que pode ser, necessário para a formação e estabilidade da microemulsão (OLIVEIRA *et al.*, 2004; CUNHA JÚNIOR *et al.*, 2003; VENDAME, 2002; MEHTA e BALA, 2000; KREUTER, 1994). Na maior parte dos sistemas utiliza-se um álcool, no entanto, pode-se utilizar uma amina ou um ácido carboxílico com a mesma finalidade (CUNHA JÚNIOR *et al.*, 2003; PAUL e MOULIK, 1997; KREUTER, 1994). O cotensoativo ideal é aquele que apresenta pouca solubilidade na fase óleo, é muito pouco solúvel na fase água e dissolve apenas pequenas quantidades do tensoativo (LEITE, 1995). Estes sistemas são alvos de interesse de muitos estudos devido à solubilização de um álcool por micelas de sabões (tensoativos graxos) (DANTAS NETO *et al.*, 2003;

FRIBERG e VENABLE 1983; PODZIMEK e FRIBERG, 1980; FRIBERG e BURACZWSKA, 1977; SHINODA e FRIBERG 1975).

- b) Microemulsões formadas por tensoativos não-iônicos: uma das principais características de sistemas microemulsionados formados por tensoativos não-iônicos se dá pelas interações entre os grupos polares, sensíveis à mudança de temperatura. Neste caso são requeridas maiores quantidades de tensoativo para a formação de sistemas do tipo A/O (CHEN *et al.*, 2007; ZHANG *et al.*, 2005; KLYACHKO e LEVASHOV, 2003; ÇELEBI *et al.*, 2002; PANG e BAO, 2002; DANTAS *et al.*, 2001a; MEHTA e BALA, 2000; SHINODA e KUNIEDA, 1973).
- c) Microemulsões livres de tensoativos: pequenas regiões de microemulsões têm sido identificadas em sistemas contendo apenas água, hidrocarboneto (*n*-hexano) e álcool de cadeia curta (como por exemplos, propanol-2; álcool isopropil) (KHMELNITSKY *et al.*, 1989; KEISER *et al.*, 1979; BORYS *et al.*, 1979; SMITH *et al.*, 1977). Nestes sistemas, a região interfacial contém somente moléculas de álcool. No entanto, comprovou-se que a estrutura do hidrocarboneto (fase oleosa) é de fundamental importância para a formação do sistema microemulsionado.

2.2.4 Diagramas de fases

Os sistemas microemulsionados formados por três ou mais constituintes podem ser representados em diagramas de fases onde se pode delimitar a região de microemulsão de acordo com as propriedades de cada constituinte, como mostrado a seguir:

- a) Diagramas ternários: representam diretamente sistemas microemulsionados por três componentes (fase aquosa, fase óleo e tensoativo) (**Figura 19**). É representado por um diagrama triangular equilátero onde cada constituinte ocupa um vértice do triângulo, e onde a região de microemulsão pode variar em função do tipo de tensoativo (PAUL e MOULIK, 2001; KREUTER, 1994).

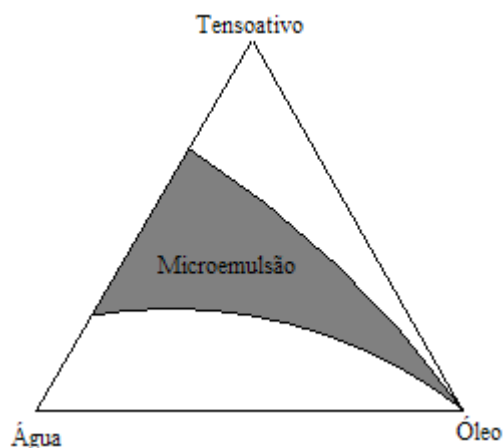


Figura 19 - Representação de um diagrama ternário

- b) Diagramas quaternários: consistem em uma extensão de diagramas de fases terciários, sendo formados por quatro constituintes (tensoativo, cotensoativo, fase aquosa, fase óleo) (**Figura 20**). É representado através de um tetraedro regular, em cada vértice representa um dos componentes puros, porém esta representação tridimensional, é pouco pratica e de difícil construção, visualização e interpretação, e como alternativa são usados diagramas pseudoternários (PAUL e MOULIK, 2001, TENJARLA, 1999; BELLOCQ e ROUX, 1987).

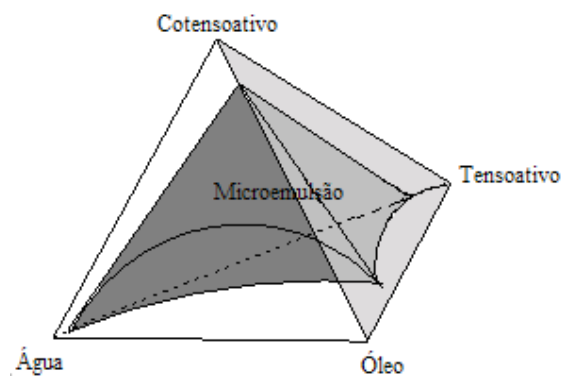


Figura 20 - Representação de um diagrama quaternário

- c) Diagramas pseudoternários: possuem aspectos de diagramas ternários, embora sejam formados por quatro constituintes (tensoativo, cotensoativo, fase óleo e fase aquosa). Neste tipo de sistema, dois constituintes são agrupados e supõe-se que formam um pseudoconstituente constante e que pode ser A/T (fase aquosa/tensoativo) ou C/T (cotenoativo/tensoativo) (**Figura 21**) (FRIBERG, 1977). A relação A/T é comumente utilizada em estudos de difusão de luz e a relação C/T se emprega para estudos do comportamento das fases da microemulsão (RICCO, 1983).

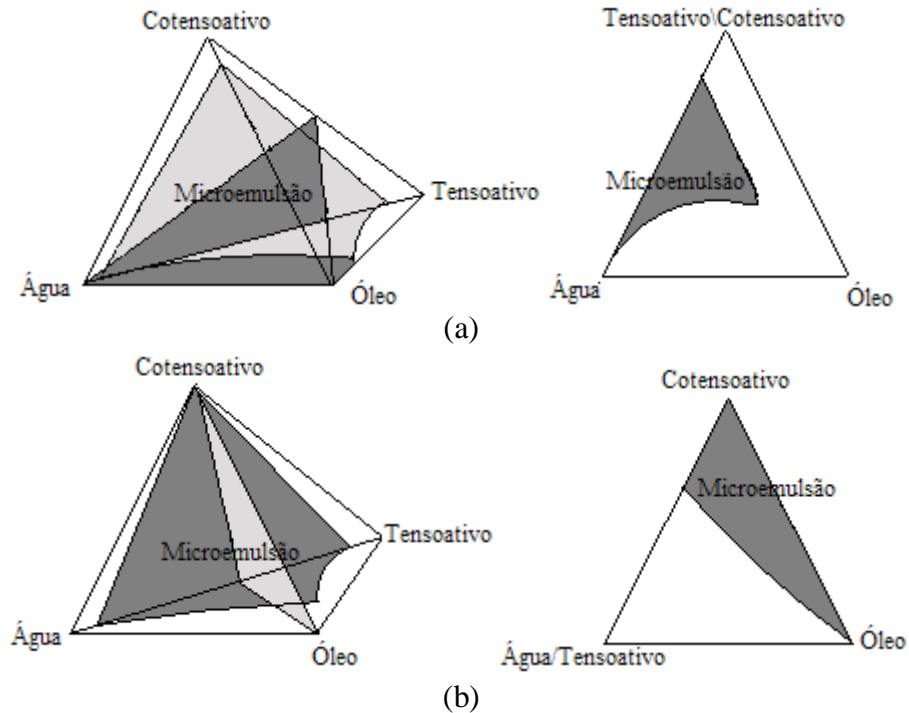


Figura 21 - Representação de um diagrama pseudoternário: (a) relação cotensoativo/tensoativo constante; (b) relação água/tensoativo constante

Pode-se identificar uma grande diversidade estrutural, no interior do domínio monofásico em um diagrama pseudoternário, ou seja, entre a fase contínua e a fase dispersa e dependente das concentrações relativas aos constituintes da microemulsão. (TENJARLA, 1999; KHAN, 1996). A **Figura 22** representa aleatoriamente os diferentes tipos de estruturas encontradas em sistemas microemulsionados (SCHULMAN e ROBERTS, 1946).

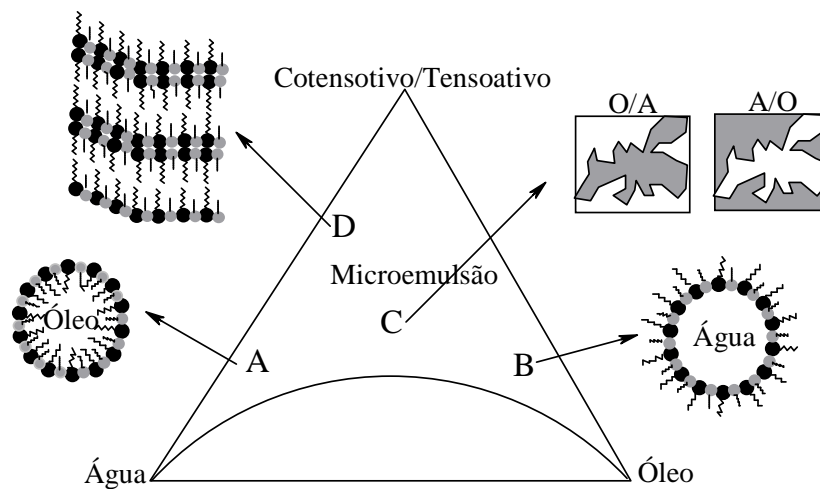


Figura 22 – Representação aleatória dos tipos de estruturas em uma microemulsão. Zona A: microemulsão contínua em água com micelas O/A; zona B: microemulsão contínua em óleo com micelas A/O; C: microemulsão apresentando estrutura bicontínua; D: microemulsão rica em tensoativo, possivelmente apresentando estruturas lamelares

2.2.5 Teoria R de Winsor

Winsor (1954) introduziu a teoria R , considerando as energias de interação de uma microemulsão formada pela fase aquosa (a), fase óleo (o) e tensoativo [parte polar (h) e apolar (l)]. Este modelo é semi-quantitativo que descreve a curvatura do filme interfacial, bem como uma forma mais elaborada do conceito de balanço hidrofílico-lipofílico aplicado a sistemas microemulsionados (HONE, 2000).

A microemulsão quando preparada tem o seu tipo de sistema dependente da curvatura realizada pelo filme interfacial. A solvatação da camada de tensoativo alcança um determinado ponto com a fase aquosa e óleo, e a interface adota uma configuração que resulta do balanço das energias de interação coesiva das moléculas de tensoativo com a fase aquosa e óleo. As energias coesivas são referenciadas por unidades de área da interface e são consideradas, neste caso, com um potencial negativo de interação entre as espécies, o que contabiliza as forças entre elas. O balanço de energia é estabelecido pelo grau de solvatação do tensoativo com a fase óleo (A_{to}) em relação a sua interação com a fase aquosa (A_{ta}), definindo-se, desta forma o parâmetro adimensional R , conforme a **Equação 10**. As interações através das interfaces (A_{la} e A_{ho}) são desprezíveis em relação a outras interações desenvolvidas no interior das soluções (**Figura 23**). Consequentemente a interface se curva a fim de otimizar as energias de interação com a fases aquosa e óleo, definindo, dessa maneira, sua curvatura preferencial. O efeito que o valor de R causa no filme interfacial é ilustrado na **Figura 24** (GURGEL, 2004; FRIBERG e BOTHOREL, 1988).

$$R = \frac{A_{to}}{A_{ta}} = \frac{A_{lo} + A_{ho} - A_{ll} - A_{oo}}{A_{la} + A_{ha} - A_{hh} - A_{aa}} \cong \frac{A_{lo} - A_{ll} - A_{oo}}{A_{ha} - A_{hh} - A_{aa}} \quad (10)$$

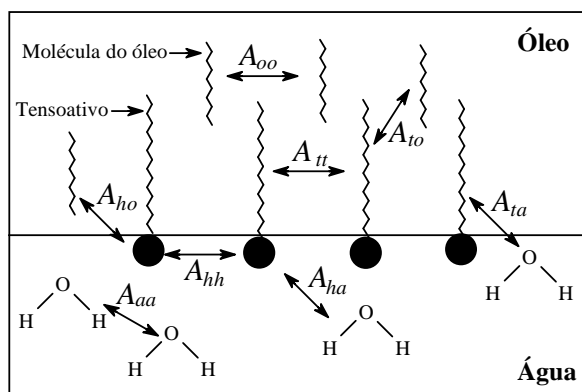


Figura 23 – Representação das energias de interação no sistema água, óleo e tensoativo

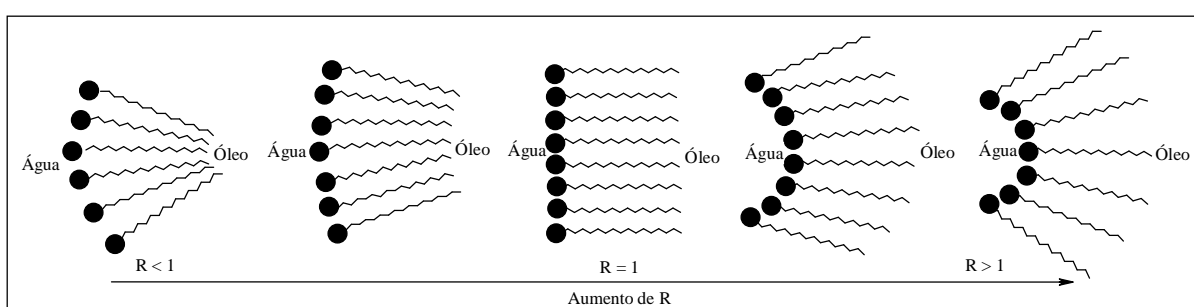


Figura 24 – Evolução da curvatura interfacial de sistemas microemulsionados em relação a R

O balanço das energias coesivas é estabelecido para ambos os lados da interface. Quando as forças de solvatação na fase aquosa são maiores que na fase óleo, o filme formado pelo tensoativo se curva em direção à fase óleo assumindo uma curvatura positiva. Neste caso, $R < 1$, as microemulsões O/A são monofásicas (WIV) ou em equilíbrio com excesso de fase óleo (WI). O efeito oposto ocorre quando as forças de solvatação são maiores na fase óleo. Neste caso, o filme se curva em direção à fase aquosa ($R > 1$, curvatura negativa) e as microemulsões A/O são fornecidas como sistemas WIV ou com equilíbrio com a fase aquosa (WII). Em uma situação intermediária $R = 1$, a interface assume uma configuração plana e o sistema WIII tende a se formar (GURGEL, 2004).

2.2.6 Classificação de Winsor

Winsor (1948) descreveu uma classificação para os diferentes tipos de fases (aquoso ou/e orgânico) existentes em equilíbrio com a microemulsão. Esta classificação estabelece quatro tipos de sistemas (**Figura 25**):

- Winsor I (WI): quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase óleo em excesso.
- Winsor II (WII): quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso.
- Winsor III (WIII): é caracterizado por ser um sistema trifásico, onde a microemulsão está em equilíbrio com uma fase aquosa e uma fase óleo ao mesmo tempo.
- Winsor IV (WIV): é um sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído por uma única fase de microemulsão.

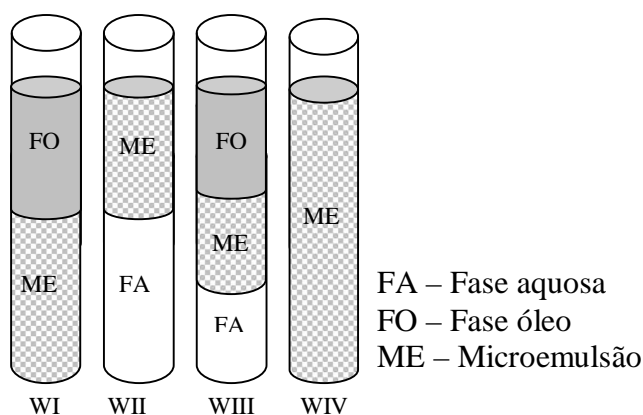


Figura 25 – Classificação de Winsor para sistemas microemulsionados

2.2.7 Inversão de fases

No processo de inversão de fases, uma microemulsão do tipo O/A (óleo em água) pode transformar-se em um sistema do tipo A/O (água em óleo), ou vice-versa, sem qualquer descontinuidade aparente nas suas propriedades físicas (CAZABAT *et al.*, 1980). Esse processo foi bastante estudado através de análises de viscosidade, ressonância magnética nuclear e condutividade elétrica. A inversão de fase pode ser obtida quando: modifica-se a temperatura do sistema com tensoativos; aumenta-se a salinidade em sistemas iônicos; modifica-se a razão tensoativo/cotensoativo (FRIBERG e BOTHOREL, 1988). Durante o processo de inversão de fases os agregados tornam-se anisotrópicos, que é caracterizado pela aparição de um gel viscoelástico de aparência opalescente, voltando a ser opticamente isotrópico, após a inversão (PRINCE, 1977). A **Figura 26** mostra o processo de inversão de fases de uma microemulsão originalmente O/A para uma microemulsão A/O (CAZABAT *et*

al., 1980). As dispersões anisotrópicas que apresentam uma das suas dimensões superiores a outras, como é o caso das micelas cilíndricas e lamelares exibem birrefringência colorida. Os agregados isotrópicos esféricos não apresentam birrefringência (HYDE, 2002; BRINON *et al.*, 1999; WILTON e FRIBERG, 1971).

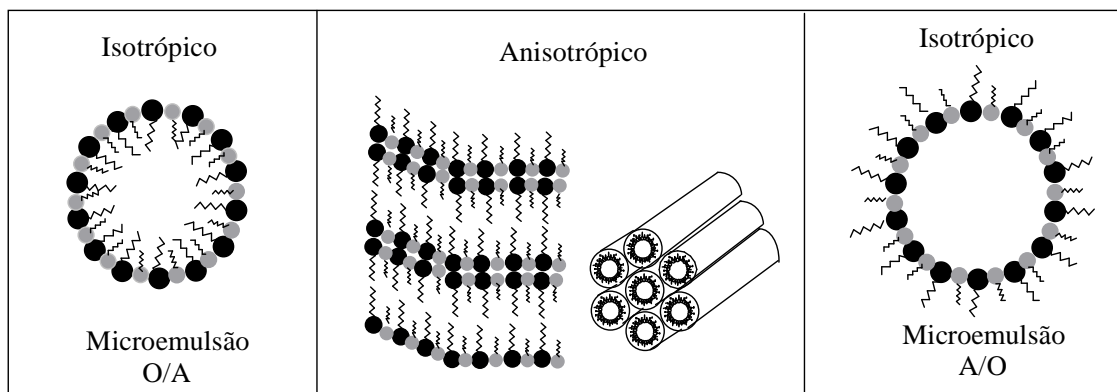


Figura 26 – Processo de inversão de fase de uma microemulsão O/A para outra A/O

2.2.8 Parâmetros que influenciam nas regiões dos sistemas microemulsionados

As microemulsões somente ocorrem sob certas condições, é necessário compreender a influência que alguns fatores exercem sobre suas propriedades. Dentre esses fatores destacam-se os seguintes:

- Influência do tensoativo: a escolha adequada do tensoativo para um sistema microemulsionado pode ser feita pelo caráter hidrofílico deste tensoativo. Como por exemplo, quando se deseja uma microemulsão do tipo A/O deve-se utilizar um tensoativo mais hidrofóbico e para uma microemulsão do tipo O/A precisa usar um tensoativo de caráter hidrofílico (CAPEK, 2004).
- Influência do cotensoativo: a estrutura molecular do álcool influencia significativamente na forma e extensão da região de microemulsão. Quanto maior for à cadeia do álcool, menor será a região de microemulsão, como pode ser observado na **Figura 27** (LEITE, 1995; BARROS NETO, 1996).
- Influência da salinidade: quando a fase aquosa utilizada na constituição da microemulsão for salina, o aumento da salinidade ocasiona a inversão das fases. Neste caso, em um diagrama pseudoternário, se a quantidade de sal aumenta da esquerda para a direita, conforme a **Figura 28**, a baixos valores de salinidade a camada microemulsão é uma

solução contínua em água em equilíbrio com a fase oleosa (Winsor I), a altas salinidades ela é uma solução contínua em óleo em equilíbrio com a fase aquosa (Winsor II), e a valores intermediários, a microemulsão é capaz de englobar quantidades iguais de óleo e água, ocasionando um sistema trifásico (Winsor III) (WATARAI, 1997). Esta transição ocorre em função da adição do sal, que diminui a hidrofília do tensoativo, ao mesmo tempo em que aumenta sua afinidade pelo óleo, ou seja, o aumento da salinidade faz com que as forças Coulombianas entre as cabeças polares dos tensoativos reduzam a sua afinidade pela água e ao mesmo tempo em que a afinidade pelo óleo aumenta. No entanto, microemulsões contendo tensoativos não-iônicos são pouco sensíveis a variações de salinidade (BARROS NETO, 1996; KAHLWEIT e STREY, 1987).

- d) Influência da 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 $WII \rightarrow WIII \rightarrow WI$ (**Figura 28**). 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, à temperatura mais elevadas, transforma-se em uma microemulsão com gotículas de água (Winsor II) (WENNERSTRÖM *et al.*, 1997; BARROS NETO, 1996).
- e) Influência da fase óleo: estrutura da fase óleo em função do tamanho da cadeia hidrocarbônica pode influenciar nas propriedades da interface. As moléculas de óleo com pequeno volume molecular (hidrocarboneto de cadeia curta) ou alta polaridade (aumento da aromaticidade), conduzem a fortes efeitos de solvatação (tensoativo-óleo) sobre a interface. Por outro lado, o aumento no comprimento da cadeia do óleo conduz a uma redução das interações entre as microgotículas diminuindo a solubilização da microemulsão (LEUNG e SHAH, 1986; SCHULMAN e ROBERTS, 1946).
- f) Influência da razão cotensoativo/tensoativo: é um fator fundamental para o aumento da solubilização do sistema. O domínio da existência das microemulsões em diagramas pseudoternários aumenta com a razão cotensoativo/tensoativo (ESCUADERO, 1987).

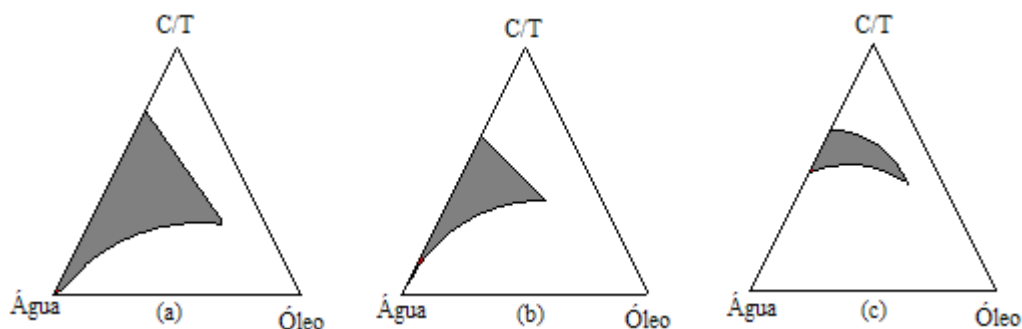


Figura 27 – Influência do cotensoativo na formação de microemulsões (a) n-butanol, (b) n-hexanol e (c) n-octanol

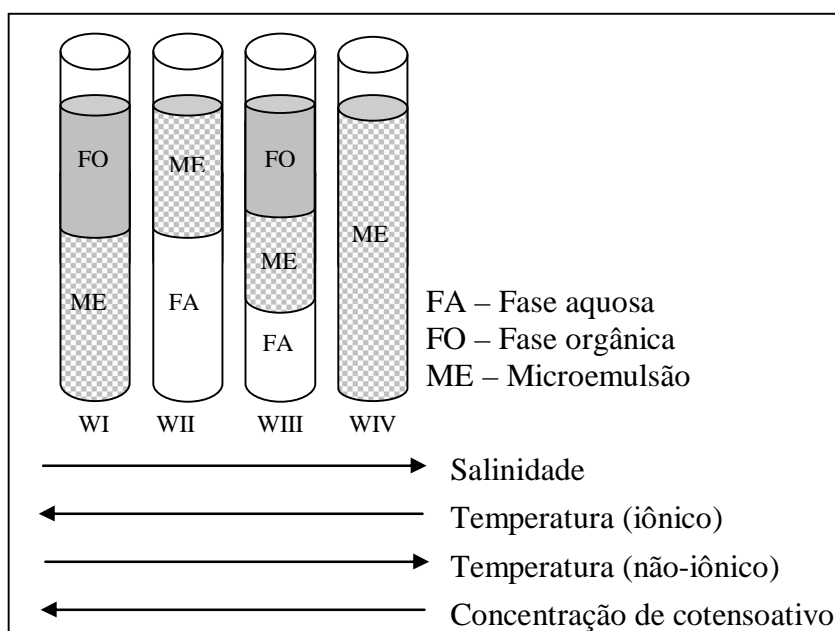


Figura 28 – Evolução dos sistemas Winsor em função da variação da salinidade, temperatura e concentração de cotensoativo

2.2.9 Propriedades físicas das microemulsões

É possível confirmar a formação de microemulsões através de dados físico-químicos, bem como efetuar modificações no seu comportamento para fins específicos. Dentre as propriedades mais comuns utilizadas destacam-se:

- a) Reologia: é usualmente definida como a ciência de deformação e fluidez de líquidos, que está relacionada com a descrição de propriedades mecânicas sob várias condições de deformação. Soluções diluídas de tensoativo iônicos e de não-iônicos, por exemplo, na maioria das vezes comportam-se como líquidos newtonianos. Soluções de tensoativos em

concentrações elevadas mostram um comportamento reológico mais complexo, já que são elásticas e sua viscosidade depende do tempo de cisalhamento, bem como da velocidade de cisalhamento (DJORDJEVIC *et al.*, 2005; WOOD, 2001; SCHERLUND *et al.*, 2000; MOULIK e PAUL, 1998; TOKUMOTO, 1996).

- b) Condutividade elétrica: é uma ferramenta sensível e frequentemente utilizada na investigação de mudanças estruturais em macro e microemulsões. Medidas de condutividade apresentam-se como um importante meio na determinação de domínios contínuo aquoso ou oleoso em um sistema microemulsionado (KRAUEL *et al.*, 2005; DJORDJEVIC *et al.*, 2005; LV *et al.*, 2005; SINTOV e SHAPIRO, 2004; LAWRENCE e REES, 2000; MO *et al.*, 2000; MOULIK e PAUL, 1998; CHATENAY *et al.*, 1985).
- c) Viscosidade: pode ser usada para se obter informações sobre a forma, o tamanho e o grau de hidratação de micelas de soluções diluídas de tensoativos iônicos e não iônicos. Numa dispersão, a viscosidade aumenta com o aumento da fração volumétrica da fase dispersa. De maneira abrangente, o cisalhamento de uma microemulsão específica (O/A ou A/O) envolve a quebra ou a deformação de microestruturas locais, originando variações de viscosidade que são funções da distribuição óleo/água ou água/óleo na dispersão. Nas microemulsões contendo agregados esféricos, a viscosidade pode ser controlada e depende da proporção cotensoativo/tensoativo, na monocamada do filme misto (KRAUEL *et al.*, 2005; SINTOV e SHAPIRO, 2004; MOULIK e PAUL, 1998; SANTOS, 1992; BENNETT *et al.*, 1982).
- d) Difusão da luz: é função do tamanho das partículas que compõem o sistema disperso e do comprimento de onda utilizado, no meio disperso de um sistema microemulsionado apresenta a propriedade de espalhamento de ondas eletromagnéticas (semelhante ao que ocorre com a luz). O fenômeno da dispersão da luz pelas microemulsões pode ser avaliado de maneira eficiente, através da técnica chamada *Light Scattering*, que fornece informações diretas sobre o movimento translacional das gotículas de microemulsão e permite, portanto, o cálculo do tamanho da gotícula através de relações empíricas adequadas. A **Tabela 4** destaca como exemplos, o diâmetro de alguns agregados e a maneira como se apresentam (SILVA, 2001; ABOOFAZELI *et al.*, 2000; SANTOS, 1992; BASSET *et al.*, 1981).
- e) Sedimentação: a resistência a sedimentação é consequência da alta estabilidade, uma das principais diferenças entre uma emulsão e uma microemulsão. Normalmente, uma emulsão quebra sob a ação de uma força física (gravidade, força de empuxo, força centrífuga), o que não ocorre com uma microemulsão. A velocidade de sedimentação é

geralmente avaliada, submetendo-se a dispersão a uma centrifugação durante 5 minutos, e se neste tempo não ocorrer processo de sedimentação, muito provavelmente se tem uma microemulsão (PRINCE, 1977).

- f) Birrefringência elétrica (ou dupla refração): é um fenômeno caracterizado pela variação do índice de refração de um meio, em função da direção da propagação da luz, ou do seu estado de polarização (PRINCE, 1977).

Tabela 4 – Representação de alguns agregados

| AGREGADOS | DIÂMETRO DAS PARTÍCULAS (Å) | APARÊNCIA |
|-----------------------------|------------------------------------|----------------------------|
| Moléculas de água | 2,7 | Transparentes |
| Micelas | 35 - 75 | Transparentes |
| Soluções micelares | 50 - 150 | Transparentes/translúcidas |
| Microemulsões | 100 - 2000 | Translúcidas |
| Emulsões | 2000 - 100000 | Opaca/branca |
| Unidade de resolução visual | 500000 | Discretos agregados |

Fonte: PRINCE, 1977.

Dentre as técnicas mais sofisticadas destacam-se:

- difração de raios-X (CHEN *et al.*, 2007; PANG e BAO, 2002);
- difração de nêutrons (HYDE, 2002);
- microscopia de transmissão eletrônica –TEM (CHEN *et al.*, 2007; KANG *et al.*, 2004; PANG e BAO, 2002; ÇELEBI *et al.*, 2002);
- cromatografia líquida de alta eficiência – HPLC (LV *et al.*, 2005; SINTOV e SHAPIRO, 2004; TROTTA *et al.*, 2003; KREILGAARD *et al.*, 2000);
- ressonância magnética nuclear - RMN (KRAUEL *et al.*, 2005; LV *et al.*, 2005; KREILGAARD *et al.*, 2000; MOULIK e PAUL, 1998).

2.2.10 Algumas aplicabilidades de sistemas microemulsionados

Com relação ao número crescente de pesquisas aplicadas onde se utilizam sistemas microemulsionados foram selecionados alguns trabalhos dentre um número significativo que vem sendo divulgado (ROSSI *et al.*, 2007; GOMES *et al.*, 2006; OLIVEIRA *et al.*, 2004).

Moura *et al* (2009) examinou a habilidade de três novos tensoativos [12-N,N-dietilamino-9-octadecenoato de sódio (AR1S), 12-N,N-dietilamino-9-octadecanoato de sódio

(AE1S), e 12-N,N-dietilamino-9,10-octadecenoato de sódio (AE2S)] como inibidores de corrosão do aço carbono AISI 1010. Foram investigados em soluções micelares, bem como em sistemas microemulsionados. Fenômenos de adsorção foram estudados eletroquimicamente através do modelo de Frumkin, mostrando que os tensoativos em solução apresentam uma eficácia de inibição à corrosão de 95%. Os sistemas de microemulsionados apresentaram um desempenho relativamente mais baixo, entretanto, é vantajosa a sua aplicação, pois podem promover maior dissolução da matéria ativa.

Cunha (2008) estudou as eficiências de inibição à corrosão em aço AISI 1018 do tensoativo óleo de coco saponificado microemulsionado (OCS-ME) e do composto heterociclo do tipo mesoionico (MI) solubilizado neste sistema OCS-ME, através das técnicas de resistência a polarização linear (LPR) e perda de massa (PM) em uma célula instrumentada dotada destes dispositivos. O sistema microemulsionado OCS-ME é do tipo O/A (emulsão rica em água) apresentando região de trabalho em Winsor IV. Os sistemas microemulsionados OCS-ME e OCS-ME-MI foram avaliados como inibidores de corrosão para aplicação em solução salina 10.000 ppm de cloreto, enriquecidos com dióxido de carbono (CO₂). Estes sistemas apresentam velocidade de formação de filme inferior a 60 minutos e eficiências significativas de inibição à corrosão [OCS-ME (91,25%) e OCS-ME-MI (98,54%)].

Rocha (2008) reavaliou 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), tendo sido construídas curvas de eficiência versus concentração de OCS (variando de 0 até 75 ppm). De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que este tensoativo apresenta a seguinte ordem de eficiência de inibição à corrosão: para uma concentração 75 ppm, 98% pelo método LPR e 95% pelo método CPM. O sistema microemulsionado, para uma concentração de 15 ppm de OCS, obteve inibição máxima de 97% (LPR) e 93% (CPM).

Rossi *et al* (2007a) realizou o estudo comparativo da eficiência do óleo de coco saponificado microemulsionado (OCS-ME) e da difenilcarbazida solubilizada em um sistema microemulsionado (DC-ME) na inibição da corrosão de aço carbono. O sistema microemulsionado foi preparado com OCS, butanol, querosene e solução salina (NaCl 0,5%). O processo de inibição à corrosão foi avaliado usando um método eletroquímico de resistência de polarização. O OCS-ME e a DC-ME apresentaram-se bastante eficientes na inibição (77% e 92% respectivamente) em baixas concentrações (0,5% e 0,48 – 0,5%

respectivamente). O tensoativo OCS em água mostrou baixa eficiência (63% com concentração de 0,2 – 0,25%). O grande efeito inibitório da DC-ME pode estar relacionado com a estrutura química e o sistema microemulsionado O/A, que é muito importante para fenômenos de adsorção interfacial em sistemas microemulsionados.

Paulino (2007) realizou o estudo de sistemas microemulsionados utilizando a [água do mar na recuperação avançada de petróleo, avaliando a eficiência de deslocamento do petróleo com as microemulsões que apresentaram estabilidade na região rica em água (25% de água, 5% de querosene, 46,7% de n-butanol e 23,3% de tensoativo BS ou SCO). Os testemunhos de arenito Assu e Botucatu foram avaliados em ensaios de porosidade e permeabilidade e posteriormente submetidos às etapas de saturação com água do mar e petróleo, recuperação convencional com a água do mar e avançada com as microemulsões selecionadas. A viabilidade da recuperação avançada é delimitada pela quantidade de microemulsão injetada. A maior eficiência de deslocamento foi atingida utilizando o sistema contendo BS injetando no arenito Botucatu e Assu 1,0 e 1,5 volume poroso, respectivamente. O arenito Botucatu apresentou os melhores parâmetros físicos para a recuperação e a microemulsão composta pelo tensoativo BS foi o que apresentou maior eficiência de deslocamento (26,88%).

Silva (2006) investigou a utilização de tensoativos e microemulsões, como extratantes, e a diatomita modificada, como adsorvente na remoção dos compostos polares existentes nos óleos oxidados de transformadores. A extração foi realizada pelo método de contato simples à temperatura ambiente. O sistema foi agitado por 10 min., em seguida mantido em repouso até completa separação de fases. Os dados de equilíbrio de adsorção foram obtidos utilizando um sistema em batelada para as temperaturas 60, 80 e 100°C. Utilizou as técnicas analíticas de índice de acidez total (IAT) e espectroscopia de infravermelho para acompanhar os processos de degradação. Os resultados obtidos mostraram que os sistemas de extração por microemulsão utilizando Triton X114 (tensoativo) é mais eficiente na remoção dos compostos polares com redução no IAT de 0,19 para 0,01 mg HOH/g. Em relação à adsorção, os maiores valores de capacidade de adsorção convencional usando bauxita natural é de 0,016 meg.g/g para o sistema diatomita/termofix 8426. Comparativamente, neste caso, observou-se um forte efeito negativo apresentado sobre o fenômeno adsorptivo devido ao processo de impregnação com microemulsão.

Chen *et al* (2004) estudaram a Triptolida (que possui atividade anti-depressivo, anti-fertilidade e anti-câncer) utilizando sistemas microemulsionados como veículo. As microemulsões são controladas, devido a sua toxicidade, sustentada e prolongada pela

triptolida através de via transdermal esperando-se reduzir seus efeitos colaterais adversos. Várias formulações de microemulsão foram preparadas usando o ácido oléico (fase óleo), Tween 80 (tensoativo) e o propileno glicol (cotensoativo). O tamanho da gota das microemulsões foi caracterizado por espectroscopia de fotocorrelação. A habilidade transdermal do triptolida nas microemulsões foi avaliada *in vitro* usando as celas de difusão de Franz provido com as peles do rato e a triptolida foi analisada através de alto desempenho (HPLC). A microemulsão com a triptolida mostra uma permeação *in vitro* por peles de rato comparado a uma solução aquosa de propileno glicol a 20% contendo 0,025% de triptolida. Nenhuma irritação de pele foi observada para a microemulsão estudada ME6, mas a solução aquosa do propileno glicol a 20% que contém 0,025% triptolida revelou uma irritação significativa na pele. Os resultados indicaram que os sistemas estudados em microemulsão, especialmente, ME6, podem ser veículos promissores para a administração transdermal da triptolida.

Oliveira *et al* (2004) investigaram a estrutura das microemulsões e suas aplicações como sistemas de liberação de fármacos, nas quais as microemulsões podem ser usadas como um veículo para a administração da droga. Os principais parâmetros usados no desenvolvimento das microemulsões farmacêuticas (ME) foram analisados neste trabalho. A descrição conceitual do sistema, os parâmetros teóricos relacionados à formação de fases internas e alguns aspectos das estabilidades das ME foram descritos. O diagrama de fase pseudoternário foi usado para caracterizar limites e descrever estruturas diferentes em diversas regiões do diagrama. As vantagens do sistema ME são favorecimento da absorção da droga, em casos mais rápidos e mais eficientes que outros métodos, utilizando a mesma quantidade da droga.

Dantas *et al* (2002b) avaliaram o efeito do inibidor do tensoativo brometo de dodecilamônio (DDAB) na corrosão do aço de carbono (AISI 1020) em solução ácida (0,1 M HCl), pelo método de polarização. DDAB foi usado em uma solução micelar e como componente ativo um sistema microemulsionado O/A [DDAB (tensoativo), n-butanol (cotensoativo), n-hexano (fase óleo) e solução ácida (fase aquosa)]. De acordo com os resultados obtidos a microemulsão apresentou um melhor efeito na inibição do que a solução micelar do tensoativo, onde a eficiência de inibição à corrosão foi de 99,9%.

Moura (2001) utilizou microemulsão como agentes modificadores de superfície para remoção de íons metálicos (Cr^{3+}) de soluções aquosas. Empregou como agente modificador dos adsorventes uma microemulsão composta de 25% de água, 25% de querosene, 10% de óleo de coco saponificado e 40% de álcool isoamílico. Como adsorventes utilizou diatomita e

quitosana. Desenvolveu a técnica de impregnação da microemulsão sobre os adsorventes. Avaliou o efeito do tempo de secagem e da temperatura, obtendo melhores resultados com a temperatura igual a 65°C e com tempo de 48 h. O tratamento mostrou-se eficaz obtendo um aumento na capacidade de adsorção do cromo de aproximadamente 10% para a quitosana (132 mg de Cr³⁺/g adsorvente) e para a diatomita obteve uma capacidade de 10 mg de Cr³⁺/g adsorvente, comprovando a eficácia do tratamento aplicado.

Hu *et al* (2000) incorporaram AZT (3-azido-3-deoxythymidine) e seus pró-fármacos em AcLDL (lipoproteínas de baixa densidade acetiladas) através do uso de sistemas microemulsionados e obtiveram bons resultados. Esta forma de incorporação se mostrou mais eficaz que o método do contato, também avaliado no trabalho. A quantidade de molécula de AZT por partícula de AcLDL encontrada foi maior quando o AZT era incorporado através da microemulsão, mostrando-se assim mais eficaz em combater os macrófagos que estivessem infectados com o HIV. Estes resultados indicam que a AcLDL é um bom carreador para aumentar a liberação do AZT.

Forte (1992) estudou o processo de remoção do cromo, cobre, ferro, manganês, níquel e chumbo utilizando o sistema microemulsionado composto por: óleo de coco saponificado (tensoativo), n-butanol (cotensoativo), querosene (fase óleo), e fase aquosa constituída de água salina (2% NaCl) contendo o metal em estudo. A temperatura foi mantida constante para todos os ensaios (27 ± 1°C) e a razão C/T foi igual a 4. A extração foi realizada em um só estágio (Winsor II) e forneceu percentuais de extração superiores a 98% para todos os metais. A reextração foi realizada utilizando HCl (8M) como agente de reextração.

2.3 CORROSÃO

Desde o início da fabricação de utensílios, o homem vem ao longo dos séculos lutando contra os processos de deterioração de seus materiais. O homem da caverna, por exemplo, aprendeu a escolher as pedras de sílex e as madeiras mais adequadas para resistir ao uso e às intempéries. Os egípcios desenvolveram um complexo sistema de proteção anticorrosiva para as suas múmias. Até mesmo no Velho Testamento encontramos uma informação interessante sobre proteção onde é indicado a Noé como calafetar com betume a sua arca. A pintura já era utilizada pelos romanos não só como manifestação artística, mas também como forma de proteção anticorrosiva, e seus armamentos eram constantemente limpos e impregnados com óleos vegetais e betuminosos como forma de protegê-los contra a corrosão atmosférica. No século VII, os árabes desenvolveram uma curiosa liga ferrosa constituída de ferros e óxido de ferro, de forma a se obter não só uma liga com boas propriedades mecânicas, mas resistentes à corrosão (JAMBO e FÓFANO, 2008). No século XII se tinha conhecimento que os revestimentos preveniam a corrosão dos metais e que vários compostos orgânicos adicionados aos ácidos de decapagem retardavam a dissolução dos metais. Desta forma, estas substâncias preveniam o aparecimento de fragilização por decapagem. No início do século XIX, Michael Faraday e outros pesquisadores observaram a resistência à corrosão quando o ferro estava ligado ao cromo (CECCHINI, 1990). Com a revolução industrial e tecnológica, surgiu a necessidade de controlar a corrosão, originando um grande número de diferentes tipos de produtos anticorrosivos, onde podem ser citados os aços inoxidáveis, tintas, ânodos de sacrifícios. Apesar do desenvolvimento de novos materiais os danos causados por corrosões ainda despertam preocupações, já que podem ocasionar grandes prejuízos financeiros, sérios problemas ambientais, e principalmente, risco de vida para as pessoas envolvidas nos tratamentos de combate aos processos corrosivos (PANNONI, 2004).

Os processos corrosivos têm ocasionado problemas na construção civil, nas explosões de caldeiras, nos rompimentos de adutoras de água, nos derramamentos de petróleo, (provocados por furos em tanques e oleodutos), citando apenas alguns exemplos. Os prejuízos causados pela corrosão atingem custos extremamente altos, resultando em consideráveis desperdícios de investimentos. Além disso, se somam com estes fatores, acidentes provocados por contaminações, poluição e falta de segurança de equipamentos que podem acarretar em perdas de vidas humanas. Neste contexto, é importante que se invista cada vez mais na qualidade dos metais. Atualmente os materiais metálicos podem apresentar uma maior

resistência à corrosão pela utilização de métodos ou técnicas anticorrosivas. A tecnologia permite a utilização de materiais de maior durabilidade e, portanto, segurança para o meio ambiente, já que apresentam taxas de corrosão baixas e controladas. Esta resistência pode decorrer de características próprias do material ou ser conferida por métodos de proteção anticorrosiva (JAMBO e FÓFANO, 2008; GENTIL, 1996). Recentemente, os estudos científicos de processos corrosivos assumem importância significativa, já que o principal interesse é atingir conhecimentos que levam à caracterização de mecanismos de ação dos diversos meios agressivos, que são responsáveis pelas reações químicas e eletroquímicas. Portanto, investimentos elevados para aquisição de materiais de comprovada qualidade estão sendo providenciados, bem como manutenção preventiva destes materiais. Os esforços isolados de alguns segmentos industriais para implementação de sistemas que combatam à corrosão, apontam para um custo que varia entre 1,5 e 4,5% do PIB (Produto Interno Bruto), representando apenas um valor estimado, já que não se dispõe de um levantamento abrangente (SERRA e FRAGATA, 2001).

2.3.1 Processos de corrosão

Geralmente os processos reacionais que geram a corrosão são espontâneos com caráter químico, eletroquímico ou eletrolítico e modificam as características físico-químicas de materiais metálicos e não-metálicos. Estes processos interferem na estrutura, durabilidade e desempenho do material, causando destruição superficial, parcial ou total. Conhecer os princípios básicos de processos corrosivos torna-se, portanto, imprescindível para que se estabeleçam considerações qualitativas e quantitativas sobre a cinética de corrosão (MAINIER, 2005; GENTIL, 1996).

Em alguns casos, admiti-se que a corrosão é o inverso do processo metalúrgico, cujo objetivo principal é a extração do metal a partir de seus minérios ou de outros compostos, ao passo que a corrosão tende a oxidar o metal. Como resultado, o metal obtido encontra-se em seu nível energético superior ao do composto que lhe deu origem. Esta é a razão termodinâmica da espontaneidade dos processos de corrosão que transformam os metais, novamente em seus compostos, cedendo energia ao meio ambiente (GENTIL, 1996). Dentre as diversas definições de corrosão, encontra-se que “a corrosão é a deterioração espontânea de um material, metálico ou não metálico, por ação química ou eletroquímica do meio, aliada, ou

não, a esforços mecânicos” (GENTIL, 1996, SHREIR *et al.*, 2000). Uma representação genérica do processo de corrosão, por meio de considerações energéticas, pode ser mostrada na **Figura 29**.

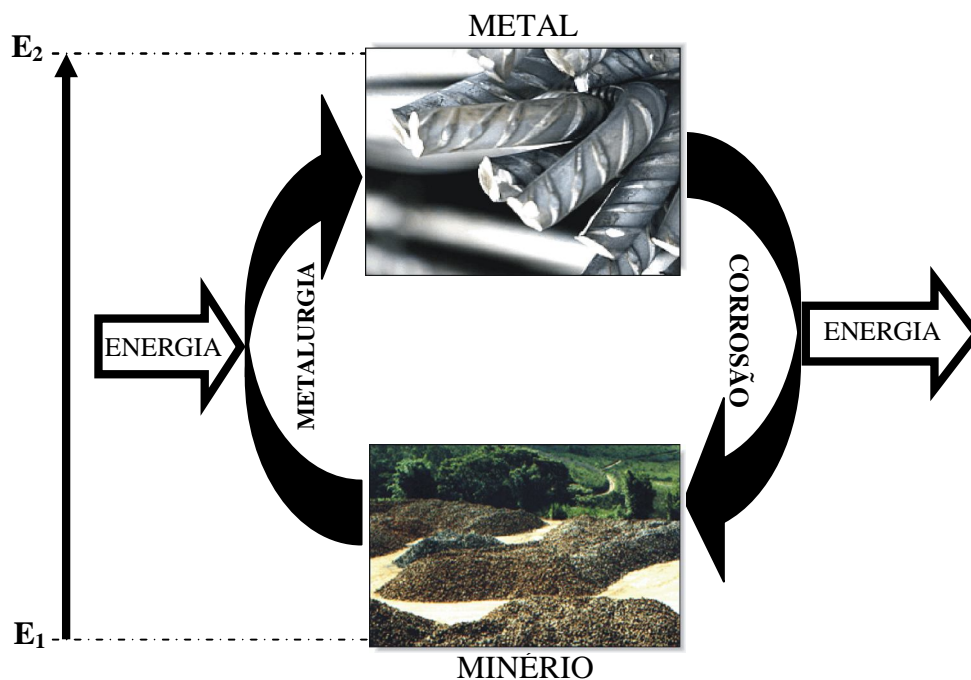


Figura 29 – Representação genérica do ciclo dos metais

Na natureza o ferro é normalmente encontrado sob a forma de óxidos, dos quais é extraído pelo aquecimento em fornos especiais, na presença de coque ou carvão de madeira. Neste processo, o óxido é reduzido tornando-se ferro gusa, que é oxidado posteriormente dando origem ao aço (COLPAERT, 1965). Assim, ferro e carbono são os constituintes básicos dos aços, sendo os demais considerados elementos de liga. Nos aços comuns o elemento majoritário é o ferro, possuindo diferentes quantidades de carbono e de elementos de liga que determinarão as propriedades que se deseja obter (ductilidade, dureza, tenacidade, resistência à corrosão, etc.) conforme sua finalidade. Os aços carbono comuns são ligas de ferro-carbono que, geralmente, apresentam de 0,008 a 2% de carbono, e alguns elementos residuais (manganês, silício, fósforo e enxofre) que podem ficar retidos durante o processo de fabricação. Em geral, um aço carbono não pode conter mais de 1,65% de Mn, 0,30% de Si, 0,04% de P e 0,05% de S, já que acima destas concentrações passam a ser considerados elementos de liga, exercendo funções especiais no aço (SOUZA, 2001; PANOSSIAN, 1993). Os aços por possuírem boa resistência mecânica, ductilidade, possibilidade de serem forjados, laminados, moldados, soldados, rosqueados e modificados em suas propriedades por meio de

tratamentos térmicos, mecânicos ou químicos assumem papel de destaque nas várias áreas dos setores industriais (COLPAERT, 1965).

Com base em resultados científicos foi possível classificar os processos corrosivos em corrosão química, eletroquímica e eletrolítica (MAINIER, 2005). A seguir encontram-se definições resumidas destes processos.

2.3.1.1 Corrosão química

O processo de corrosão química corresponde ao ataque de um agente químico diretamente sobre o material, sem transferência de elétrons de uma área para outra. Este processo consiste em uma reação química entre o metal e o meio corrosivo, resultando na formação de um produto de corrosão sobre a superfície do metal (MAINIER, 2005). Neste processo as reações de corrosão não necessitam de água para ocorrerem, sendo também conhecidas como corrosão em meio não-aquoso, oxidação direta, ou corrosão seca (RAMANATHAN, 1986). A corrosão química também pode ser interpretada como deterioração de polímeros plásticos, borrachas e materiais compostos sujeitos à ação de solventes orgânicos, gases e vapores em temperaturas elevadas (na ausência de umidade) (MAINIER, 2005; GENTIL, 1996). A **Figura 30** apresenta um exemplo ilustrativo de corrosão química, em que na ausência de umidade, uma placa de ferro reage com sulfeto de hidrogênio (H_2S) gasoso. Inicialmente, ocorre à adsorção de gás na superfície do ferro e na sequência, desencadeia-se a formação de uma película de sulfeto ferroso (FeS). No entanto, se houver formação de uma película quase impermeável sobre a superfície metálica, o agente FeS poderá inibir ou até mesmo impedir a continuação do processo corrosivo. Este fenômeno é conhecido como passivação. Outros metais como o cádmio, cobre, prata e zinco estão sujeitos aos mesmos mecanismo (MAINIER, 2005).

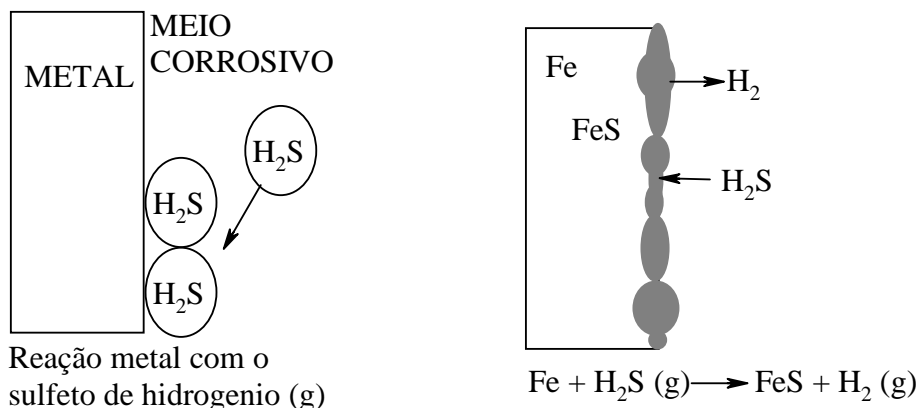


Figura 30 – Exemplo de um processo de corrosão química

2.3.1.2 Corrosão eletroquímica

O processo eletroquímico envolve reações com transferência de cargas ou elétrons através de uma interface metal-eletrólito, em que ocorrem, simultaneamente, reações anódicas e catódicas. Este processo espontâneo ocorre na presença de umidade, podendo ser evidenciado em materiais metálicos que possuam superfície em contato com água, ar atmosférico, solo ou ainda, com eletrólitos solubilizados ou fundidos (MAINIER, 2005; GENTIL, 1996; RAMANATHAN, 1986).

A transferência de elétrons da região anódica para a catódica é realizada por meio de um condutor metálico, e uma difusão de ânions e cátions através da solução completa o circuito elétrico. A intensidade do processo de corrosão é avaliada pelo número de cargas de íons que se descarregam no catodo ou, então, pelo número de elétrons que migram do anodo para o catodo, conforme mostram os mecanismos apresentados na **Figura 31**. Estes mecanismos ocorrem em metais e ligas, expostos aos principais meios corrosivos (ácido, básico, neutro não aerado, básico aerado, neutro aerado) (MAINIER, 2005).

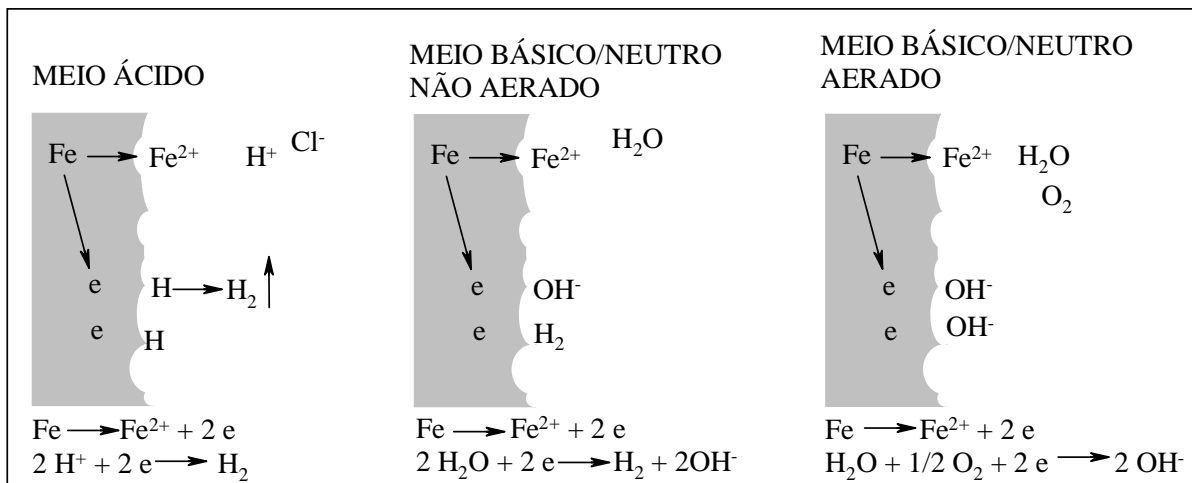


Figura 31 – Mecanismo das reações eletroquímicas

2.3.1.3 Corrosão eletrolítica

A corrosão eletrolítica se caracteriza por ser um processo eletroquímico que ocorre na presença de corrente elétrica externa, caracterizando um processo não espontâneo. Em uma linguagem não científica, ocorre por corrente de fuga (também conhecido como “parasitas ou estranhas”). Este fenômeno ocorre frequentemente em tanques de postos de gasolina, em cabos telefônicos subterrâneos, em tubulações de petróleo e água potável, citando apenas alguns exemplos. Em geral, estas correntes decorrem de deficiências nos isolamentos ou aterramentos, que se enquadram fora de especificações técnicas (ocorre escapamento de corrente para o solo através de furos nas instalações). A **Figura 32** apresenta uma proposta para a corrosão eletrolítica (MAINIER, 2005).

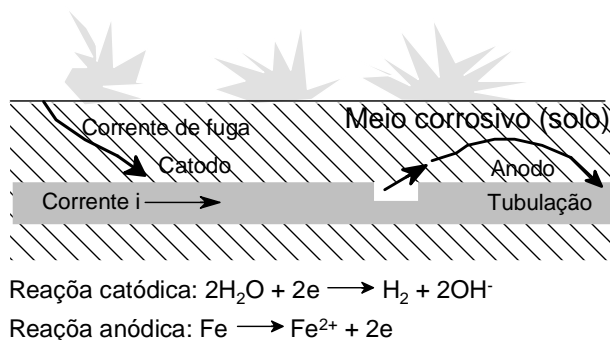


Figura 32 – Mecanismo proposto para a corrosão eletrolítica

2.3.2 Morfologia e fenomenologia dos processos corrosivos

Os processos corrosivos estão especificamente correlacionados com questões morfológicas e fenomenológicas. A corrosão morfológica pode ser uniforme, localizada, seletiva e granular e a corrosão fenomenológica é desencadeada por processos galvânico, depositário, tensionado, de erosão, de fadiga ou microbiológico, como descrito a seguir.

2.3.2.1 Corrosão morfológica

Quanto à morfologia pode apresentar os seguintes tipos (JAMBO e FÓFANO, 2008; GENTIL, 1996):

- a) Uniforme: ocorre perda uniforme de espessura em toda a extensão da superfície metálica exposta ao meio corrosivo.
- b) Localizada: ocorre quando apenas uma região ou regiões isoladas é corroída ou apresenta processo corrosivo diferenciado em relação a uma área maior exposta ao meio corrosivo. Este tipo de corrosão é subdividido em: i) corrosão por placas: neste tipo a corrosão se localiza em regiões da superfície metálica e não em toda sua extensão, formando placas com escavações; ii) alveolar: a corrosão se processa na superfície metálica produzindo sulcos ou escavações semelhantes a alvéolos, apresentando fundo arredondado e profundidade geralmente menor que o seu diâmetro; iii) puntiforme (ou por pite): a corrosão ocorre em pontos ou em pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma agulhosa e profundidade maior que o seu diâmetro;
- c) Seletiva: uma variante da corrosão galvânica, que ocorre quando as próprias fases constituintes das ligas metálicas formam pares galvânicos;
- d) Intergranular ou transgranular: a corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálica, o qual perde as suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos, tende-se então a corrosão sob tensão fraturante;
- e) Intragranular: ocorre nos grãos da rede cristalina.

2.3.2.2 Corrosão fenomenológica

Quanto à fenomenologia pode ter os seguintes tipos (JAMBO e FÓFANO, 2008):

- a) Galvânica: ocorre quando dois ou mais metais estão ligados eletricamente em um eletrólito, pode ocorrer a transferência de elétrons do metal menos nobre para metal mais nobre. Isto é a formação de pilhas galvânicas. Por isso os metais menos nobres (anódicos) são oxidados enquanto os outros (catódicos) ficam protegidos.
- b) Corrosão por célula oclusa: dependendo da forma como se apresenta. Este processo pode ser subdividido em: i) corrosão sob depósito: o ataque se inicia por uma falha na camada de óxido. O oxigênio é abundante na superfície do óxido e é escasso no interior da fissura, isso acarreta a existência de uma diferença de potencial entre as áreas passivas (catódicas) aeradas e as regiões de fundo localizadas nas falhas dos filmes (anódicas) que são pouco aeradas; ii) corrosão por frestas: possui o mesmo mecanismo que a corrosão sob depósito, a única diferença é a disposição das áreas anódicas e o agente causador da polarização enquanto que na corrosão sob depósito é o filme de hidróxido, no caso das frestas este limitador de aeração pode ser a existência de espaços parcialmente confinados entre as peças, tais como chapas sobrepostas, flanges e rebites;
- c) Corrosão sob tensão: ocorre em casos específicos de tensão mecânica e meio susceptível. Somente a tensão ou o meio corrosivo, isoladamente, não é suficiente para causar a corrosão. Este tipo de corrosão pode ser extremamente perigoso, pois é de difícil detecção e pode causar fraturas catastróficas. Normalmente apresenta a forma de microtrincas ramificadas, intergranulares, que avançam para o interior do metal sem deixar nenhum tipo de produto de corrosão;
- d) Corrosão-erosão: pode ser definida como a retirada de material de um substrato através do impacto de partícula sólida ou líquida em meios líquidos ou gasosos. Este é um processo que depende basicamente da transferência de energia cinética entre a partícula e o substrato. Deste modo, todas as variáveis relativas à velocidade, à massa da partícula, à tenacidade do substrato, e o ângulo de impacto, estarão contribuindo para o processo erosivo;
- e) Corrosão-fadiga: neste processo a corrosão atua aumentando a região de fratura que seria menor, ao longo do tempo, se sofresse apenas a deformação plástica. Este fenômeno pode estar associado tanto à fadiga mecânica quanto à térmica;

- f) Microbiológica: neste caso os microorganismos participam de maneira intensiva no processo corrosivo, através de corrosão célula oclusa, modificação ou degradação microbiológica de inibidores de corrosão, produção de metabólitos corrosivos, destruição de revestimentos protetores, estimulação de reações eletroquímicas e fragilização pelo hidrogênio.

2.3.3 Meios corrosivos

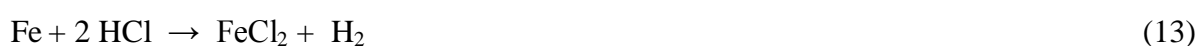
Dentre os diversos fatores que contribuem para o desenvolvimento da corrosão, destaca-se a natureza e o meio em que se encontra a superfície do material utilizado. Os meios associados aos processos corrosivos [atmosfera; solo; águas naturais e industriais; efluentes sólidos, líquidos e gasosos; produtos químicos (orgânicos inorgânicos e mistos); e em menor escala, alimentos] encontram-se destacados a seguir (JAMBO e FÓFANO, 2008; GENTIL, 1996; CECCHINI, 1971).

2.3.3.1 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. A corrosividade atmosférica se deve fundamentalmente à localização geográfica e aos poluentes nela contidos (PHULL e KRIK, 1991). Diante deste contexto podemos classificar a atmosfera quanto à corrosão em (JAMBO e FÓFANO, 2008; GENTIL, 1996):

- a) Atmosfera rural: apresenta a mais baixa poluição, conseqüentemente baixa corrosividade. Deposição de SO_2 menor que 10 mg/m^2 dia e NaCl menor que 5 mg/m^2 dia;
- b) Atmosfera urbana: apresenta alto nível de contaminantes, tais como fuligem e poeiras. Deposição de SO_2 entre 10 e 80 mg/m^2 dia;

- c) Atmosfera industrial: varia de acordo com o parque industrial existente e de como os efluentes são tratados. Gerada por um complexo industrial, produz emissões altamente poluente de óxidos de enxofre (SO_x), compostos nitrogenados (NH₃, NH₄⁺), gás sulfídrico (H₂S), monóxido e dióxido de carbono (CO e CO₂), associados à umidade relativa do ar elevada. Estes componentes formam uma atmosfera altamente corrosiva, atacando, principalmente, instalações de cobre e suas ligas, instalações de telecomunicações e estruturas de ferro. Deposição de SO₂ superior a 80 mg/m² dia;
- d) Atmosfera marinha: neste tipo o poluente encontrado em maior quantidade é o NaCl (a taxa de deposição média de NaCl varia entre 5 a 500 mg/m² dia; rente ao mar este valor pode chegar a 1500 mg/m² dia) que, por ser um eletrólito forte, origina um processo corrosivo acentuado. O produto de corrosão do ferro contém também, cloreto de ferro III que é solúvel em água e extremamente corrosivo, já que se hidrolisa formando ácido clorídrico (**Equação 11**) é evidenciado, no produto de corrosão como (**Equação 12**) cloreto básico de ferro Fe(OH)₂Cl, um agente insolúvel. O ataque do ácido clorídrico (HCl) ao aço se processa pelo ataque ao ferro, com liberação de gás hidrogênio (**Equação 13**).



A ação corrosiva da atmosfera depende fundamentalmente dos seguintes fatores: clima, temperatura, umidade relativa do ar, frequência de chuva, pH atmosférico, velocidade dos ventos, ponto de orvalho, irradiação de luz, bem como do tempo de permanência do filme eletrólito na superfície metálica (GENTIL, 1996).

2.3.3.2 Águas naturais

Os materiais metálicos em contato com a água tendem a sofrer corrosão devido à presença de contaminantes, tais como: gases, sais dissolvidos, matéria orgânica de origem

animal e vegetal, bactérias, limos, algas e sólidos em suspensão. Na apreciação do caráter corrosivo deve-se também considerar o pH da água, temperatura, velocidade de fluxo e ação mecânica (FOFANO, 1999; GENTIL, 1996). A presença de oxigênio mais frequentemente encontrado na água, funciona como um fator de controle nos processos corrosivos, pois se apresenta como agente despolarizante, acelerando o processo de corrosão, ou agente passivante, formando uma película protetora de óxido na superfície de metais e ligas de alumínio e de cromo, protegendo-os contra o ataque corrosivo.

Os sais dissolvidos podem agir acelerando ou retardando a velocidade do processo corrosivo. Alguns sais, como AlCl_3 , hidrolisam-se (**Equação 14**) formando um meio ácido que acelera o processo corrosivo. Em águas duras, contendo $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ e $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, a decomposição desses sais ocorre com aquecimento (**Equação 15**). O carbonato insolúvel fica aderido às paredes das tubulações, evitando o contato com o meio corrosivo com o material metálico, diminuindo, desta forma, o desgaste do material. Processo semelhante ocorre com $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Deve-se atentar para o fato de haver incrustações calcáreas, diminuindo a seção das tubulações. Como exemplo, sais de cloreto presentes em meio aquoso podem provocar corrosão por pite (BRUBAKER e PHILPPIS, 1979). Neste tipo de corrosão o ataque é localizado, ou seja, não se apresenta perda de massa uniforme, generalizada. Para um baixo teor de cloreto, tem-se a formação de hidróxido ferroso $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$, a partir da solução presente nos poros ativos, essa solução contém íons de Fe^{2+} , Cl^- e OH^- , originários das reações anódicas e catódicas em presença de cloreto (PAGE *et al.*, 1990). Quando o teor de cloreto é suficientemente elevado, tem-se a formação de hidróxido de ferro $[2\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{FeOHCl}]$, este produto se transforma em outros componentes $\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{FeOH} [2\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{FeOHCl}, \text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}]$.



Dentre as águas naturais, a água do mar pode ser considerada uma das mais corrosivas, já que concentrações elevadas de sais funcionam como um eletrólito forte, promovendo rápido processo eletroquímico de corrosão (GENTIL, 1996). Em relação ao pH da água, a corrosão torna-se diferenciada dependendo do material utilizado. Em meio ácido, por exemplo, tem-se a corrosão de ferro e alumínio, e em pH básico o meio será altamente agressivo para o alumínio, zinco, estanho e chumbo, não sendo prejudicial ao ferro (PAGE *et*

al., 1990). Com relação ao aumento da temperatura, ocorre agravamento da corrosão porque há aumento de condutividade do eletrólito em função da diminuição da polarização e da sobretensão. Por outro lado, a remoção de O₂ retarda a corrosão, e isto pode ser obtido com elevação controlada da temperatura, já que diminui a solubilização da molécula de oxigênio no meio aquoso (PAGE *et al.*, 1990).

2.3.3.3 Solo

Em função da grande extensão de tubulações subterrâneas (oleodutos, gasodutos, adutoras, minerodutos, cabos telefônicos, tanques de armazenamento de combustíveis), as características do solo e um controle rigoroso, são fundamentais para combater a corrosão acelerada. A corrosão causada pelo solo pode gerar perfurações em tubulações ocasionando desastres ecológicos que variam entre contaminações do solo, contaminações de lençóis freáticos, incêndios e explosões. O solo pode ser considerado como um dos meios corrosivos mais complexos para se determinar previamente sua ação agressiva para materiais metálicos (GENTIL, 1996).

Dentre os fatores que mais contribuem para o desencadeamento de processos corrosivos, destacam-se: porosidade (aeração), condutividade elétrica, sais dissolvidos (incluindo despolarizantes ou inibidores), umidade, correntes elétricas de fuga, pH e bactérias, sendo as correntes de fuga o fator mais importante, pois promovem corrosão eletrolítica, frequentemente evidenciada em tubulações subterrâneas que se encontram próximas de instalações de correntes contínuas, como por exemplo, sistemas de tração elétrica (metrô) (LI *et al.*, 2004; OGUZIE *et al.*, 2004; WILMOTT e JACK, 2000). Em adição, sabe-se que, as bactérias existentes no solo podem destruir os revestimentos de proteção aplicados aos materiais metálicos, facilitando o processo. O solo, entretanto, poder não ser homogêneo fornecendo diferenciais eletroquímicos (pilhas de corrosão), por exemplo: corrosão por aeração diferencial em tubulações enterradas (BENTO e GAYLARD, 2001; VIDELA e CHARACKLIS, 1992).

2.3.4 Noções de termodinâmica para metais em equilíbrio

2.3.4.1 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 . Para uma reação do tipo (WOLYNEC, 2003):



a variação de energia livre é dada por:

$$\Delta G = (mG_M + nG_N + \dots) - (aG_A + bG_B + \dots), \quad (17)$$

onde $G_A, G_B, \dots, G_M, G_N, \dots$ são as energias livres químicas dos reagentes A, B, ... e dos produtos M, N, ..., respectivamente, da **Equação 16**. Para que esta reação ocorra espontaneamente é necessário que $\Delta G < 0$. Se $\Delta G = 0$, a reação estará em equilíbrio dinâmico, isto é, a velocidade da reação nos dois sentidos será idêntica. E se $\Delta G > 0$, a reação procederá no sentido inverso ao indicado na **Equação 16**.

Se utilizarmos uma reação eletroquímica do tipo:



A variação da energia livre química ΔG desta reação é também dada pela **Equação 17**, no entanto, a sua espontaneidade ou equilíbrio não são mais determinadas por ΔG .

Se uma dada entidade química, possuindo uma energia livre química G , é carregada eletricamente, então ela possuirá também uma energia elétrica $q\Phi$, onde q é carga elétrica e Φ é o potencial elétrico no ponto em que esta carga se encontra. Assim, a energia total de uma entidade química carregada eletricamente será:

$$G_{el} = G + q\Phi \quad (19)$$

A quantidade G_{el} é chamada energia livre eletroquímica e para uma substância não carregada eletricamente ela será igual à sua energia livre química.

Uma reação eletroquímica do tipo da **Equação 18**, na qual ocorre uma nítida separação de cargas através da produção ou eliminação de íons ou elétrons, será dependente da variação de energia livre eletroquímica, de modo que (WOLYNEC, 2003):

- $\Delta G_{el} < 0$, 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.

2.3.4.2 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, esta condição é insuficiente. Para que uma reação ocorra, é necessário que as espécies reagentes tenham suficiente energia para superar uma ou mais barreiras, energéticas, conforme a **Figura 33** (WOLYNEC, 2003):

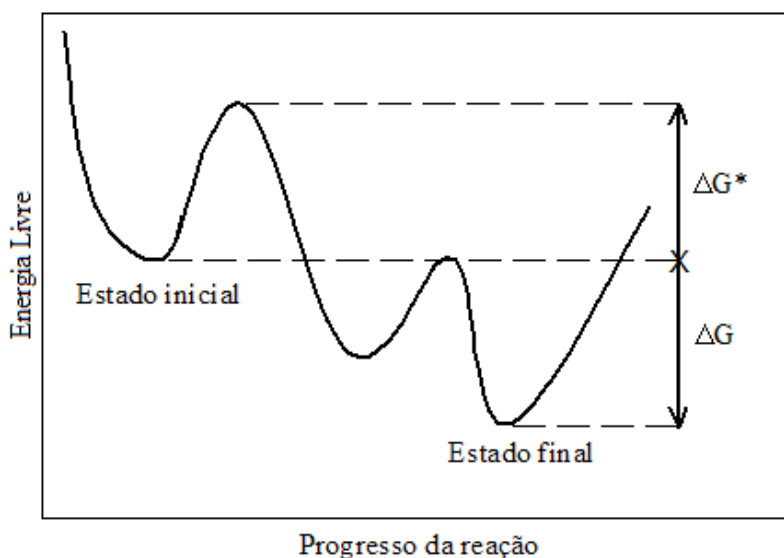
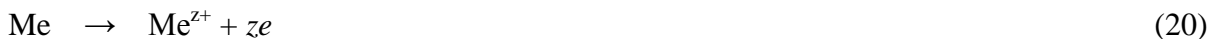


Figura 33 – Variação da energia livre de um sistema isolado durante o progresso de uma reação química

2.3.4.3 Dissolução do metal

A dissolução de um metal é normalmente representada como:



contudo, a forma mais correta seria:



A **Equação 21** está no fato de as moléculas de água serem polares, isto é, apresentarem o centro de gravidade das cargas positivas distinto do das cargas negativas. Dessa forma, as moléculas de água acabam sendo agregadas ao íon metálico pela ação das forças do campo eletrostático por ele criado quando se passa do metal para a solução (**Figura 34**) (WOLYNEC, 2003).

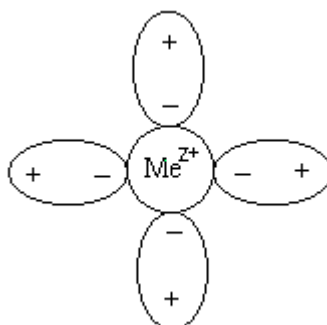


Figura 34 - Representação esquemática de um íon metálico

2.3.4.4 Potencial de eletrodo

Quando um metal é mergulhado numa solução aquosa se inicia imediatamente uma reação com formação dos íons dentro da solução. A permanência dos elétrons dentro do metal geram corrente elétrica criando um campo elétrico dentro da solução, que faz com que os íons, que são carregados positivamente, tendam a ficar retidos na vizinhança da interface metal-solução. Após um tempo relativamente curto (fração de segundo) estabelece-se uma situação de equilíbrio ou estado estacionário, caracterizado pela formação da chamada dupla

camada (WOLYNEC, 2003). A **Figura 35** apresenta a estrutura mais aceita de uma dupla camada elétrica (BARD e FAULKNER, 1980; WEST, 1970).

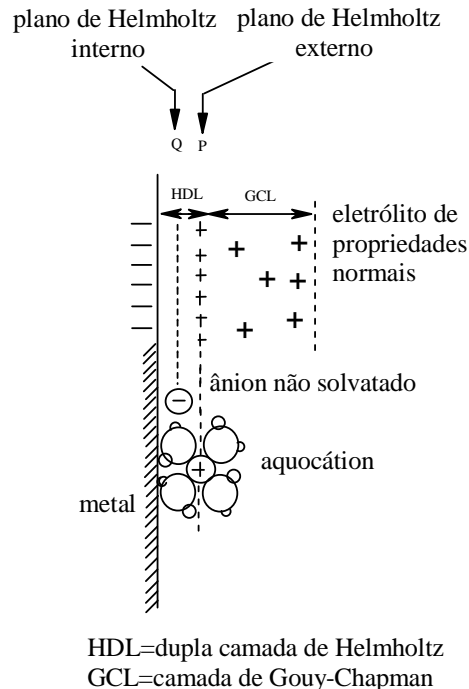


Figura 35 – Estrutura da dupla camada elétrica (Adaptado de BARD e FAULKNER, 1980; WEST, 1970)

O exame de uma dupla camada elétrica, formada pela presença da camada de Helmholtz (interna e externa), a qual se assemelha a um condensador elétrico, e de uma camada difusa (camada de Gouy-Chapman), na qual os íons se espalham a uma distância de aproximadamente um micrômetro, mostra que na interface metal-solução há uma distribuição de cargas elétricas tal que uma diferença de potencial (ddp) se estabelece entre o metal e a solução. Conceitualmente, a ddp é tomada como potencial de eletrodo (E), e a sua magnitude é dependente do sistema eletrodo-eletrólito em consideração, conforme a **Figura 36**.

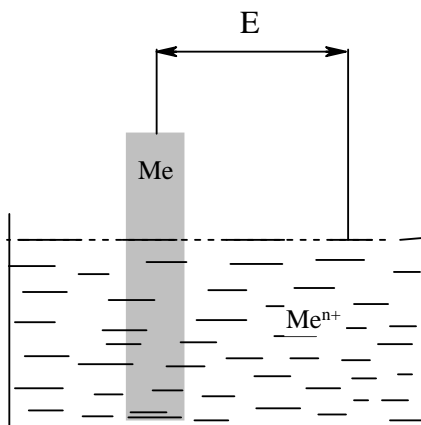


Figura 36 – Sistema eletrodo-eletrólito (ddp) (Adaptado de ROSSI, 2007)

2.3.5 Principais métodos utilizados na proteção anticorrosiva

Geralmente, a qualidade do metal é fator determinante no controle preliminar do desencadeamento de processos corrosivos. No entanto, o controle de velocidade de corrosão eletroquímica, objetivando paralisar ou diminuir a intensidade de corrosão, constitui um outro fator que deve ser levado em consideração. De acordo com técnicas tradicionais de combate à corrosão utilizam-se (objetivando-se diminuir a taxa de corrosão de materiais metálicos) cuidados específicos no processo de extração de metais e revestimentos protetores (VERNON, 1957). Ao longo das últimas décadas, estudos direcionados foram desenvolvidos para diminuir os danos causados pela corrosão. O emprego de inibidores de corrosão, bem como proteção catódica, revestimentos com tintas, dentre outros, são medidas eficazes no controle de processos corrosivos (provenientes de processo eletroquímico que pode ser de caráter anódico, catódico ou misto). A maioria dos métodos de controle da corrosão consiste em intercalar uma camada protetora entre o metal e o meio corrosivo, que são de formação natural ou artificial, ou ainda simultânea. No método de revestimentos, destacam-se o uso de espécies químicas inibidoras, capazes de reduzir ou eliminar a corrosão em um meio corrosivo (MAINIER, 2005), como destacado a seguir.

2.3.5.1 Revestimentos de superfície

Os revestimentos de superfície podem ser utilizados com diferentes finalidades (decorativa, resistência ao atrito, resistência a oxidação em contato elétrico, endurecimento superficial, e resistência à corrosão). No entanto, as suas eficiências dependem do preparo da superfície receptora (GENTIL, 1996). Estes revestimentos podem ser metálicos, orgânicos e inorgânicos e sua utilização como revestimento anticorrosivo dependerá de uma série de fatores dentre eles destacam-se: natureza do meio corrosivo, temperatura, pressão, dureza do material e custo (MAINIER, 2005).

2.3.5.1.1 Revestimentos metálicos

Geralmente, os revestimentos utilizados na proteção anticorrosiva são constituídos de películas metálicas (variando de 5 a 100 μm), aplicadas sobre o metal-base e sua seleção dependerá das características do meio corrosivo (MAINIER, 2005). Os metais empregados nos revestimentos anticorrosivos podem ter suas ações protetoras explicadas por diversos fatores, tais como: utilização de metais de comprovada qualidade que apresentem valores elevados de sobretensão ou sobrevoltagem, sendo por isso mais resistente ao ataque ácido em meios não-aerados (caso do estanho, chumbo, zinco e cádmio) e revestimento metálico com formação de películas protetoras de óxidos, hidróxidos ou outros compostos, pela reação como os oxidantes do meio corrosivo (caso do alumínio, cromo, níquel e zinco). As técnicas mais frequentemente utilizadas para aplicação de revestimentos metálicos são: cladização, imersão a quente, aspersão térmica (metalização), eletrodeposição, deposição em fase gasosa e redução química (GENTIL, 1996).

2.3.5.1.2 Revestimentos inorgânicos

Os revestimentos inorgânicos são aqueles constituídos de óxidos e sais inorgânicos que são depositados diretamente na superfície metálica ou formados sobre essa superfície, que

impedem o contato do meio corrosivo com a superfície metálica. Entre os processos usados para obtenção de revestimentos inorgânicos, obtidos por reação entre o substrato e o meio, estão a anodização, cromatização, oxidação, vitrificação, argamassa de cimento e fosfatização (MAINIER, 2005; GENTIL, 1996).

2.3.5.1.3 Revestimentos orgânicos

Os revestimentos orgânicos representam um dos métodos mais difundido no combate à corrosão, por ser o revestimento de mais fácil aplicação e o mais econômico. A pintura pode ser definida como toda composição aplicada em forma líquida ou pastosa que seja capaz de formar um filme em superfícies metálicas, ou não-metálicas que, ao sofrer um posterior endurecimento, forma um revestimento sólido capaz de proteger os materiais contra os diversos meios corrosivos (NUNES, 1990). Esquemas de proteção especial de pinturas são amplamente difundidos nas instalações industriais, como por exemplos: construção naval e instalações marítimas, particularmente as plataformas de petróleo, bem como em navios tanques, navios aeródromos, navios mineropetroleiros e navios tênderes (MAINIER, 2005; GENTIL, 1996).

2.3.5.2 Inibidores de corrosão

Inibidores de corrosão são geralmente, compostos químicos que ao serem adicionados em concentrações adequadas ao meio corrosivo, diminuem a sua agressividade, atuando sobre a superfície metálica, dificultando e/ou reduzindo a velocidade de reações anódicas (inibidores anódicos), catódicas (inibidores catódicos) ou ambas (inibidores mistos). Como característica principal, destaca-se a capacidade de bloquear o circuito eletroquímico formado pela célula de corrosão (ELACHOURI *et al.*, 1996; SERRA, 1992; HELENE, 1986).

Os inibidores de corrosão são utilizados nos mais diversos segmentos industriais. Na indústria petrolífera apresentam grande eficiência anticorrosiva na proteção interna de oleodutos, gasodutos e caldeiras; bem como na área de refino, na produção propriamente dita

de petróleo, na injeção de água, nas acidificações, nas recuperações secundárias e nos fluidos de perfuração (MAINIER, 2005).

2.3.5.2.1 Classificação dos inibidores de corrosão

Os inibidores podem ser classificados, quanto à composição, em orgânicos e inorgânicos e, quanto ao comportamento em oxidantes, não-oxidantes, anódicos, catódicos e de adsorção.

Os inibidores anódicos atuam reprimindo reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação do anodo. Têm sua eficiência baseada na polarização das regiões anódicas do metal, devido à formação de um filme aderente, contínuo, insolúvel e de alta resistividade elétrica sobre a superfície metálica, que eleva o potencial do metal para valores mais nobres. A utilização dos inibidores anódicos deve ser feita com cautela, pois sua concentração na solução não pode ser inferior a concentração crítica (concentração mínima necessária para ocorrer inibição), o que levaria à formação de um filme não contínuo sobre o substrato metálico. A formação deste filme descontínuo acarretaria uma elevada corrente nas regiões anódicas não protegidas, acelerando a corrosão nestes pontos. São divididos em duas classes: os agentes oxidantes que promovem a passivação do metal, como, por exemplo, os cromatos, nitratos, molibdatos e sais férricos, e os formadores de camada, que precipitam uma camada insolúvel sobre a região anódica, como por exemplo, os hidróxidos, fosfatos, silicatos e benzoatos (GENTIL, 1996; SILVA, 1981; WEST, 1970).

Os inibidores catódicos atuam polarizando as regiões catódicas do metal, reduzindo o fluxo de elétrons nestas regiões, deslocando o potencial para valores mais negativos. Em soluções neutras, estes inibidores propiciam a formação de um filme insolúvel sobre a região catódica, como resultado da reação entre a hidroxila e íons metálicos provenientes do inibidor, ou pela precipitação de compostos insolúveis no ambiente alcalino do catodo, o que impede ou restringe a redução do oxigênio nestas regiões. Como exemplo destacam-se, dentre outros, os sulfetos de zinco, magnésio e níquel, polifosfatos, fosfonatos e sais de cálcio. Em soluções ácidas, os inibidores catódicos atuam retardando a difusão dos íons hidrogênio ou aumentando a sobretensão de hidrogênio. Como exemplo, os óxidos e sais de antimônio, arsênio e bismuto, que se depositam sobre as regiões catódicas (GENTIL, 1996; SILVA, 1981; WEST, 1970).

Os inibidores mistos são formados por misturas de inibidores anódicos e catódicos, acarretando um efeito sinérgico com a formação de filme protetor tanto nas regiões catódicas quanto anódicas da superfície metálica (SILVA, 1981).

Os inibidores de adsorção funcionam como películas protetoras sobre áreas anódicas e catódicas, interferindo com a ação eletroquímica. Por tratar-se de um processo de adsorção, fatores como a concentração do inibidor, a temperatura, a velocidade e composição do fluido do sistema, a natureza da superfície metálica e o tempo de contato entre o inibidor e o metal, são fatores que determinam a eficiência do inibidor, que está diretamente ligada a sua capacidade de formar e manter um filme estável sobre a superfície metálica. Nesse grupo estão incluídas substâncias orgânicas com grupos fortemente polares que dão lugar à formação de películas por adsorção. Entre elas estão os colóides, sabões metálicos e substâncias orgânicas com átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, podendo-se citar os aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, uréia e tiouréia substituídas (GENTIL, 1996; SILVA, 1981; WEST, 1970).

2.3.5.2.2 Eficiência dos inibidores de corrosão

Para que um inibidor seja realmente eficiente devem ser considerados os seguintes fatores: as causas da corrosão, o custo da sua utilização, as propriedades e se possível, seus mecanismos de ação, como também, as condições adequadas de adição e controle. Para o custo da utilização dos inibidores, deve-se levar em conta o aumento da vida útil do equipamento, eliminação de paradas não programadas, prevenção de acidentes resultantes de fraturas por corrosão, aspectos decorativos de superfícies metálicas e ausência de contaminação de produtos (GOMES, 1999). No entanto, a eficiência de um determinado inibidor pode ser avaliada com o uso de aparelhos específicos.

A eficiência dos inibidores de corrosão pode ser avaliada através de equipamentos como um potenciostato/galvonostato, em que um meio corrosivo atua sobre eletrodos metálicos. O equipamento registra a corrente elétrica, denotada por I_{corr} , que percorre o meio pela ação de uma diferença de potencial. Quando dispersa no meio corrosivo, as moléculas da substância inibidora alteram o valor da corrente de corrosão. Pode-se denotar por $I_{corr,0}$ a corrente de corrosão na ausência de inibidor, e por $I_{corr,I}$ a corrente observada quando o inibidor está presente, podendo definir matematicamente, pela **Equação 22**, a eficiência do

inibidor de corrosão (RAWAJFEH e SHAMAILEH, 2007; KISSI *et al.*, 2006; LARABI *et al.*, 2005; SALAH *et al.*, 2004; POPOVA *et al.*, 2003; SAYED *et al.*, 2003; ELACHOURI *et al.*, 1996; ELACHOURI *et al.*, 1995; TALATI e MODI, 1986).

$$E\% = \left(\frac{I_{corr,0} - I_{corr,I}}{I_{corr,0}} \right) 100\% \quad (22)$$

Para que um inibidor seja eficiente, deve-se reduzir significativamente a corrente elétrica que percorre um sistema sendo analisado quanto a sua carga corrosiva.

2.3.5.2.3 Processo de adsorção

Pode-se definir a adsorção como o enriquecimento de um ou mais componentes numa camada interfacial, podendo ocorrer tanto a fisissorção (adsorção física) quanto a quimissorção (adsorção química) (COULSON e RICHARDSON, 1982). De modo geral, pode-se dizer que a adsorção é uma operação de transferência de massa, onde moléculas de uma fase fluida (gás, vapor ou líquido) interagem espontaneamente (sob a ação de forças atrativas) com uma superfície (geralmente sólida).

De acordo com a natureza das forças envolvidas, pode-se distinguir dois tipos de adsorção (LATOURRETTE e POMBEIRO, 1991; RUTHVEN, 1991; 1984; GOMIDE, 1988):

- a) Adsorção física: nesta interação o inibidor se encontra ligado à superfície somente por forças de van der Waals (forças dipolo-dipolo e forças de polarização, envolvendo dipolos induzidos). Neste tipo de adsorção a energia de interação metal/inibidor apresenta um valor entálpico médio de 20 kJ.mol^{-1} (KANDEMIRLI e SAGDINC, 2007; EBENSO *et al.*, 1999; SCHWEINSBERG *et al.*, 1988);
- b) Adsorção química: resulta de uma interação mais intensa entre o inibidor e o metal ocorrendo uma efetiva troca de elétrons, formando uma única camada sobre o metal, podendo acontecer em presença de heteroátomos (P, Se, S, N, O) com elétrons desemparelhados e ou anéis aromáticos nas moléculas adsorvidas (KANDEMIRLI e SAGDINC, 2007; EBENSO *et al.*, 1999; SINGH *et al.*, 1994; RAHMAN, 1991;

SCHWEINSBERG *et al.*, 1988; SCHULTZE e WIPPERMANN, 1987; PENNINGER *et al.*, 1987). Tais interações são mais fortes e mais específicas do que as forças de adsorção física. Neste tipo de adsorção, o valor entálpico médio varia entre 250 a 500 kJ.mol⁻¹, que pode ser justificado pelas interações iônica ou covalente que ocorrem entre o metal e o inibidor (COULSON e 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. Portanto, a uma temperatura constante, a adsorção aumenta com a concentração do inibidor.

A relação entre a quantidade adsorvida e a concentração do inibidor é conhecida como a isoterma de adsorção. A distribuição do inibidor entre a fase fluida e a fase adsorvida envolve um equilíbrio de fases que é controlado por princípios da termodinâmica e os dados gerados são representados na forma de isotermas. Dentre elas, destacam-se a isoterma de adsorção de Langmuir e Frumkin, como correlacionado a seguir.

2.3.5.2.3.1 Isoterma de Langmuir

De acordo com este modelo de adsorção, em decorrência do número de sítios por unidade de peso ser fixo, a adsorção pode ocorrer até que a condição de equilíbrio seja atingida, e corresponde geralmente, à condição de uma completa cobertura de monocamada das espécies adsorvidas sobre a superfície (PERUCH, 2001; SATTERFIELD, 1980). No desenvolvimento do modelo de Langmuir não existem forças de interação entre moléculas adsorvidas adjacentes, o que implica que a habilidade de uma molécula adsorver em um dado sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos (ROSEN, 2004; COONEY, 1999; ATKINS, 1994). Adicionalmente, tem-se que: i) a adsorção ocorre em um número definido de sítios da superfície; ii) cada sítio pode abrigar somente uma molécula (cobertura de monocamada); iii) a força de ligação (energia de adsorção) gerada, entre o metal e as moléculas do inibidor, é igual para todos os sítios.

Na isoterma de adsorção de Langmuir as considerações cinéticas (equilíbrio dinâmico de adsorção e dessorção) são fatores determinantes para definição do número de sítios da superfície (representado pelas **Equações 23 e 24**). A capacidade de adsorção para este modelo é dada por Γ (excesso superficial), por $\Gamma_{\text{máx,L}}$ (excesso superficial máximo) e pela constante de

equilíbrio por $K_L = \frac{k_{ads}}{k_{des}}$. Portanto, a isoterma de Langmuir se rearranja de acordo com a

Equação 23 (LEBRINI *et al.*, 2006; LUKOVITS *et al.*, 1995). Como exemplo aplicativo, ao se estudar um determinado tensoativo como inibidor de corrosão, tem-se que a taxa de adsorção do tensoativo será representada por k_{ads} , **Equação 23**, que é proporcional à concentração do tensoativo na solução bem como pela fração de sítios superficiais não ocupados pelo tensoativo. A constante de dessorção por sua vez (k_{des} , **Equação 23**) é proporcional à fração de sítios superficiais ocupados pelo tensoativo. A fração de cobertura (representada pelo símbolo Θ), ou seja, a completa cobertura de monocamada da espécie adsorvida sobre a superfície obedece a um equilíbrio como mostrado na **Equação 24**. De acordo com o esperado, em altas concentrações ($K_L C \gg 1$ e $\Theta \cong 1$) ocorre completa cobertura superficial, e em baixas concentrações, quando $K_L C \ll 1$, e a fração superficial recoberta (Θ) é proporcional à concentração da solução, a cobertura de monocamada encontra-se incompleta.

$$\frac{\Theta}{(1 - \Theta)} = \frac{k_{des}}{k_{ads}} C \quad (23)$$

$$\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{máx,L}}} = \frac{K_L C}{1 + K_L C} \quad (24)$$

2.3.5.2.3.2 Isoterma de Frumkin

Neste modelo de adsorção houve redução de alguns parâmetros, de modo que representa um modelo otimizado de Langmuir. Desta foram, a derivação cinética da isoterma de Frumkin é similar àquela da isoterma de Langmuir, onde os coeficientes cinéticos k_a e k_d são funções da cobertura superficial (Θ) com uma dependência adicional que é semelhante a equação de Arrhenius, como demonstrado na **Equação 25**. Nesta equação, k_i ($i=a$ ou d) é uma constante pré-exponencial; E_i a energia de ativação molar, que é função linear da fração de cobertura superficial; ε_i é um parâmetro proporcional à interação lateral entre as espécies que será adsorvida. Para derivar a isoterma de Frumkin utilizou-se a expressão de dinâmica de

equilíbrio de Langmuir, **Equação 23**, tendo sido modificada pela **Equação 25**, resultando finalmente, na isoterma de adsorção de Frumkin que é dada pelas **Equações 26 e 27** estabelece a constante de equilíbrio. Em linhas gerais, este modelo correlaciona a densidade superficial adsorvida à 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 (LIN *et al.*, 1994).

$$k_i = k \exp\left(\frac{-E_i}{RT}\right) = k_i \exp\left(\frac{E_i^0 + \varepsilon_i \Theta}{RT}\right) \quad (25)$$

$$\Theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{m,F}} = \frac{K_F \exp(-A\Theta)C}{1 + K_F \exp(-A\Theta)C} \quad (26)$$

$$K_F = \frac{k_{des}}{k_{ads}} \exp\left(\frac{E_{des}^0 - E_{ads}^0}{RT}\right) \quad (27)$$

2.3.5.2.4 Aplicabilidade dos inibidores de corrosão

São várias as possibilidades em que se recomenda o emprego dos inibidores, como melhor meio de controle da corrosão. Podem-se destacar alguns de seus usos mais frequentes: decapagem ácida; sistema de refrigeração; tubos condensadores; salmoura de refrigeração; salmoura de geração de vapor; tubulações de água potável; tubulações de cobre para água quente; solventes clorados; polimentos de metais; mistura de anticongelantes; minerodutos; proteção de cobre; proteção de alumínio; proteção temporária de peças ou equipamentos de aço carbono (GENTIL, 1996).

De acordo com a literatura as moléculas de tensoativos mostram-se como inibidoras de corrosão bastante eficientes, com mecanismo dependente das propriedades físico químicas do sistema reacional em estudo. (SHIAO *et al.*, 1998; BROLO *et al.*, 1998; LUO *et al.*, 1998; HAMID *et al.*, 1998; ELACHOURI *et al.*, 1996; MU *et al.*, 1996; ELACHOURI *et al.*, 1995;

CORREIA *et al.*, 1993; HAJJAJI *et al.*, 1993; MORAN e NATISHAN, 1993; BANERJEE e MALHOTRA, 1992).

Rossi (2007) avaliou a eficiência de inibição à corrosão em aço AISI 1020 dos tensoativos óleo de coco saponificado (OCS) e dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS), foram avaliadas por métodos eletroquímicos (curvas de polarização e galvanostático). Estes tensoativos foram também avaliados em sistemas microemulsionados (OCS-ME e DBS-ME), do tipo O/A (microemulsão rica em água) com região de trabalho Winsor IV. Estes sistemas foram obtidos na seguinte composição 15% de OCS, 15% de butanol (30% de C/T), 10% de fase orgânica (F_O , querosene) e 60% de fase aquosa (F_A) tendo sido utilizados, ainda, para a solubilização das substâncias nitrogenadas difenilcarbazida (DC), tiosemicarbazida (TSC) e mesoiônico 1,3,4-triazólio-2-tiolato (MI), que foram disponibilizadas para avaliação dos seus efeitos anticorrosivos. Os estudos comparativos das eficiências dos tensoativos DBS livre e DBS-ME na inibição da corrosão de aço carbono, em meios salino e ácido (0,5%), mostraram que o DBS apresenta melhores resultados de inibição em meio ácido (DBS livre, 89% e DBS-ME, 93%). No entanto, os valores obtidos para o DBS em meio salino (72% DBS livre e 77% DBS-ME, através do método galvanostático) foram semelhantes aos valores observados para o tensoativo OCS em meio salino (63% OCS livre e 77% OCS-ME através do método de curva de polarização linear, e 71% OCS livre e 74% OCS-ME pelo método galvanostático). As eficiências de inibição à corrosão das substâncias solubilizadas no sistema microemulsionado OCS-ME, pelo método de curvas de polarização linear, em meio salino (NaCl 0,5%), mostraram-se eficazes na inibição à corrosão [DC-ME-OCS (92%), TSC-ME-OCS (93%) e MI-ME-OCS (94%)].

Oguzie e Wang (2007) estudaram a metionina (MTI) em solução ácida [0,5M (H_2SO_4)] como inibidor de corrosão de aço doce. Neste estudo avaliou-se também, o efeito sinérgico do íon iodeto, usando técnicas eletroquímicas de impedância e curvas de polarização linear. Os resultados revelaram que a MTI inibiu a reação de corrosão por adsorção sobre o metal/solução. A eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração de MTI e por adição de pequenas quantidades de KI. O efeito sinérgico entre íons iodeto e cátions de MTI foi através de interação eletrostática com o íon I^- adsorvido na superfície do metal, resultando numa alta eficiência de inibição à corrosão de 97%, a isoterma de adsorção que melhor se ajustou foi de Temkin e uma curva isotérmica de Langmuir modificada.

Kandemirli e Sagdinc (2007) e Ebenso *et al* (1999) analisaram a inibição à corrosão (em meio ácido) das seguintes substâncias: ureia (U), tioureia (TU), acetamida (A), tioacetamida (TA), semicarbazida (SC), tiosemicarbazida (TSC), metoxi-benzaldeído-

tiossemicarbazona (MBTSC), 2-acetil-piridina-(4-metil)-tiossemicarbazona (2AP4MTSC), benzoina-tiossemicarbazona (BZOTSC) e benzil-tiossemicarbazona (BZITSC). Este estudo foi realizado através da técnica por perda de massa com variação de temperatura (30 e 40°C) e evolução de hidrogênio (numa temperatura de 30°C), bem como pela energia de ativação. Os resultados observados mostraram que com o aumento da temperatura ocorre diminuição da eficiência de inibição à corrosão. Os resultados experimentais obtidos foram comparados com os resultados gerados em um estudo teórico. Para tanto, foram investigadas as correlações existentes entre cálculos de química quântica e a eficiência de inibição em um experimental que avaliou perda de massas em função da temperatura. Para os cálculos quânticos foram utilizados a teoria funcional de densidade (DFT), métodos *ab-initio* para orbitais moleculares e métodos semi-empíricos. Os resultados dos cálculos teóricos e as eficiências de adsorção (resultantes do estudo experimental) mostraram que os melhores inibidores de corrosão, são aqueles que exercem controle sobre as propriedades e parâmetros eletrônicos, tendo sido observada a seguinte sequência de eficiência: 88,87 % (BZOTSC); 84,36 % (BZITSC); 76,95 % (TSC); 76,44 % (2AP4PTSC); 75,03 % (MBTSC); 70,13 % (TU); 70,11 % (TA); 69,03% (SC); 64,62 % (2AP4MTSC); 63,09 % (A) e 21,98 % (U) (**Tabela 5**).

Moura (2006) investigou a eficiência de corrosão do composto Nalco Enercept 99VDO049 (compostos de amônia quaternária, derivados de imidazolina), na proteção do aço carbono API 5LX 42, muito usado na construção de oleodutos terrestres, em meio NaCl a 0,5 e 1,0 M, nas temperaturas 27 e 60°C. O estudo foi realizado através da determinação da CMC (Concentração Micelar Crítica) e método de curva de polarização linear. O resultado obtido através do estudo na determinação da CMC observou-se que com a presença de eletrólito ocasionou uma redução no valor da CMC por reduzir as repulsões eletrostáticas entre os grupos de cabeça dos tensoativos. Os resultados de eficiência de inibição foram avaliados por dados experimentais de curvas de polarização linear. Observou-se, em alguns casos, que o inibidor era eficiente mesmo abaixo da CMC e após este valor tendesse a estabilizar ou tivesse um leve aumento devido à formação de um filme monocamada. Observou-se, também, que a eficiência de inibição foi inferior com o aumento da quantidade de eletrólitos na solução, o que potencializou a corrosão, e com o aumento da temperatura, por ocasionar uma maior mobilidade iônica. Os dados experimentais se ajustaram ao modelo de Langmuir, sugerindo a formação de um filme monocamadas, tendo sua eficiência de inibição à corrosão de 92% (NaCl 0,5 M a 27°C), 89% (NaCl 1,0 M a 27°C), 86% (NaCl 0,5 M a 60°C) e 83% (NaCl 1,0 M a 60°C).

Lukovits *et al* (2005) explicaram em termos de parâmetros moleculares, a variação da eficiência de inibição (η) da tiossemicarbazida (A) e derivados (G, I, J, K) de tiossemicarbazona (B) em meio ácido. O efeito da concentração foi estudado supondo que a adsorção dos inibidores de corrosão seguia a isoterma de Langmuir. O modelo usado difere do modelo proposto, já que ao invés da constante de adsorção (K) foi considerado como a variável dependente o parâmetro $\ln K$ (logaritmo neperiano da constante de adsorção). Esta modificação permitiu tratar a variação da eficiência de inibição à corrosão (η) em termos de energia livre linear. O resultado obtido através dos coeficientes da regressão (que se baseou em uma técnica de regressão não-linear) indicaram que a variação da eficiência de inibição η pode ser explicada em termos do orbital molecular ocupado de maior energia, bem como pelo momento dipolar da molécula. Alternativamente, avaliou-se também diferença energética observada para os orbitais moleculares ocupado de maior energia e desocupado de mais baixa energia. Os resultados observados mostraram que a eficiência máxima de inibição à corrosão foi de 100% (1-fenil-tiossemicarbazida); 92% (p-amino acetofenona tiossemicarbazona); 80% (p-metil acetofenona tiossemicarbazona); 79% (acetofenona tiossemicarbazona); 79% (p-metoxi acetofenona tiossemicarbazona) e 76% (tiossemicarbazida) (**Tabela 5**).

Barakat *et al.* (2000) analisaram alguns derivados de tiossemicarbazona (**Tabela 5**) como inibidores de corrosão em meio salino (NaCl 3%) para as amostras de aço. Por serem compostos que apresentam pouca solubilidade em meio aquoso, solubilizou-se em solução aquosa de metanol a 10%. O método galvanostático foi utilizado para caracterizar o comportamento catódico e anódico do aço. Além disso, o aço foi testado em NaCl 3% na presença de H_2S , resultando em um efeito sinérgico para cada composto testado. Observou-se que a mudança da posição de grupo metoxi tem um papel ativo no efeito de inibição do composto testado. Também, percebeu-se que a introdução do cloro tem um efeito de inibição favorável.

Khamis *et al* (2000) avaliaram a eficácia de inibição à corrosão de aço em ácido fosfórico (H_3PO_4) através de derivados de tiossemicarbazidas (**Tabela 5**), utilizando técnicas eletroquímicas. Os resultados obtidos apresentaram eficiência de proteção até 99% para baixas concentrações (10^{-4} M) de cinamaldeido-tiossemicarbazona (CTSCN). A ordem crescente de eficiência de inibição está relacionada com a modificação da estrutura molecular dos inibidores. Curvas de polarização potenciodinâmica indicaram que os compostos agiram principalmente como inibidores do tipo misto.

Quraishi e Jamal (2000) analisaram a eficiência de inibição de alguns produtos de condensação de aldeídos aromáticos e tiossemicarbazida (**Tabela 5**) como inibidores de corrosão de aço em meio ácido (HCl 1,0 N e H₂SO₄ 1,0 N) utilizando o métodos de polarização potenciodinâmica e perda de massa. Os resultados obtidos mostraram que os produtos de condensação são bons inibidores em meio ácido estudados, e todos atuam como inibidores mistos.

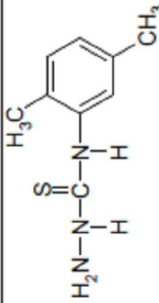
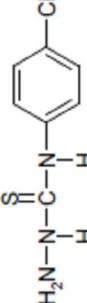
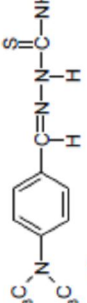
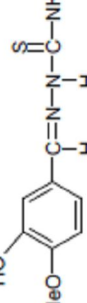
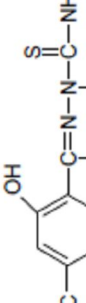
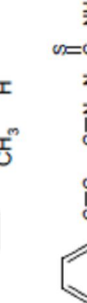
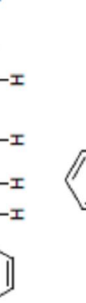
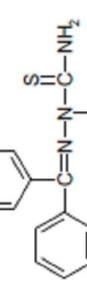
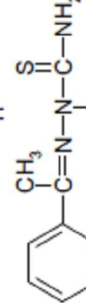
Losev (1981) estudou a influência da adição de íons cloreto, iodeto e brometo em eletrólitos contendo cátions orgânicos na presença de ácido sulfúrico. O autor verificou que a adição do tetrabutil amônio praticamente não altera a capacitância do eletrodo de ferro, indicando fraca adsorção do cátion sobre a superfície metálica. O mesmo efeito foi observado quando da adição de iodeto. Contudo, uma grande redução na capacitância foi observada quando o tetrabutilamônio e o iodeto foram adicionados ao mesmo tempo, levando o autor a concluir que os íons haletos alteram as propriedades da superfície metálica, tornando mais eficiente a adsorção do cátion orgânico. O efeito provocado pelos íons haletos aumenta segundo a ordem $F < Cl < Br < I$.

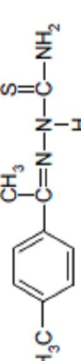
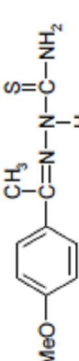
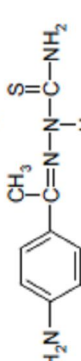
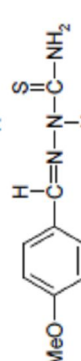
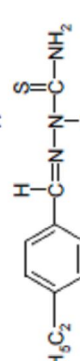
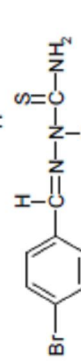
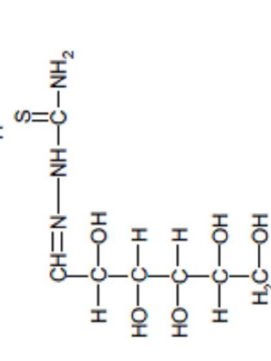
Kobayashi e Ishii (1980) pesquisaram a N-dodecilamina e N-dimetil-dodecilamina como potenciais inibidores de penetração de hidrogênio e corrosão, para o ferro em presença de ácido clorídrico 2,0 N a 28°C. Foram realizados ensaios de perda de massa, curvas de polarização catódica e ensaios de permeação de hidrogênio. Os resultados mostraram que a N-dodecilamina é eficiente tanto na inibição da corrosão quanto na penetração de hidrogênio. Já a N-dimetil-dodecilamina mostrou-se eficiente somente como inibidor de corrosão, não atuando na diminuição da penetração de hidrogênio. Segundo os autores as aminas primárias se adsorvem melhor sobre a superfície metálica em solução não aquosa do que as aminas terciárias. Este comportamento é explicado pelo fato de existirem dois tipos de sítios ativos na superfície metálica, um aceptor e outro doador de elétrons, com as aminas primárias adsorvendo-se em ambos por possuírem par de elétrons livres e hidrogênio ativo no grupo polar. As aminas terciárias somente se adsorvem através de seus pares de elétrons livres por não possuírem hidrogênio ativo. Assim, as aminas primárias são intensamente adsorvidas, formando um filme compacto e denso, impedindo a corrosão e penetração de hidrogênio. A análise das curvas de polarização catódica revela que a n-dodecilamina é inibidora em todas as concentrações testadas (10^{-6} , 10^{-5} , 10^{-4} e 10^{-3} mol/L), apresentando redução da corrente em relação ao ensaio em branco. A N-dimetil-dodecilamina é eficiente somente em concentração igual ou superior a 10^{-5} mol/L. Na N-dimetil-dodecilamina esta adsorção física é dificultada pelo impedimento estérico dos grupamentos metila. Desta forma, com a N-dodecilamina

ocorre simultaneamente, no catodo, a adsorção química pelo hidrogênio ativo e a adsorção física pelo cátion amônio, dificultando a ocorrência da reação catódica e minimizando o processo corrosivo. A N-dodecilamina inibe quase que totalmente a penetração de hidrogênio em concentração maior ou igual a 10^{-4} mol/L, já a N-dimetil-dodecilamina acelera o processo de penetração em todas as concentrações testadas.

Tabela 5 – Alguns derivados de tiossemicarbazonas avaliados como inibidores de corrosão

| NOMENCLATURA | ESTRUTURA MOLECULAR | MASSA MOLAR | EFICIÊNCIA | REFERÊNCIA |
|---|---------------------|-------------|----------------------------|--|
| 2-Acetilpiridina-(4-feniltiossemicarbazona) [1-N-fenil-4-N-(2-acetilpiridina)-tiossemicarbazona] | | 270 | 76,44% 76,44% 80,67% | KANDEMIRLI <i>et al.</i> , 2006; EBENSO <i>et al.</i> , 1999; EKPE <i>et al.</i> , 1995. |
| 2-Acetilpiridina-(4-metiltiossemicarbazona) [1-N-metil-4-N-(2-acetilpiridina)-tiossemicarbazona] | | 208 | 64,62% 64,62% 74,59% | KANDEMIRLI <i>et al.</i> , 2006; EBENSO <i>et al.</i> , 1999; EKPE <i>et al.</i> , 1995. |
| Metoxibenzaldeído tiossemicarbazona [4-(4'-metoxibenzoi)-tiossemicarbazona] | | 178 | 75,03% 79,87% | KANDEMIRLI <i>et al.</i> , 2006; EBENSO <i>et al.</i> , 1999. |
| Benzoína-(4-feniltiossemicarbazona) [1-N-fenil-4-N-benzoina-tiossemicarbazona] | | 285 | 88,87% 60% 86,93% | KANDEMIRLI <i>et al.</i> , 2006; ITA e OFFIONG, 2001; EBENSO <i>et al.</i> , 1999 |
| Benzoila-(4-feniltiossemicarbazona) [1-N-fenil-4-N-benzoila-tiossemicarbazona] | | 283 | 84,36% 55% 90,29% | KANDEMIRLI <i>et al.</i> , 2006; ITA e OFFIONG, 2001; EBENSO <i>et al.</i> , 1999. |
| 4-Fenil-tiossemicarbazona [1-N-fenil-tiossemicarbazona] | | 155 | | BARAKAT <i>et al.</i> , 2000. |
| (2,4-Dimetil)-4-fenil-tiossemicarbazona [1-N-(2',4'-Dimetil-fenil)-tiossemicarbazona] | | 183 | | BARAKAT <i>et al.</i> , 2000. |

| | | | |
|--|---|-----|--|
| (2,5-Dimetil)-4-fenil-tiossemicarbazona [1-N-(2',5'-dimetil-fenil)-tiossemicarbazona] |  | 183 | BARAKAT <i>et al.</i> , 2000. |
| (4-Cloro)-4-fenil-tiossemicarbazona [1-N-(4'-cloro-fenil)-tiossemicarbazona] |  | 171 | BARAKAT <i>et al.</i> , 2000. |
| 1-Dimetil aminobenzaldeído-tiossemicarbazida [4-N-(4'-dimetil-aminobenzol)-tiossemicarbazona] |  | 222 | QURAIISHI e JAMAL, 2000. |
| 1-Vanilina-tiossemicarbazida [4-N-(3'-hidroxi-4'-metoxi-benzol)-tiossemicarbazona] |  | 225 | QURAIISHI e JAMAL, 2000 |
| 1-Salicilaldeído-tiossemicarbazida [4-N-(2'-hidroxi-benzol)-tiossemicarbazona] |  | 211 | QURAIISHI e JAMAL, 2000. |
| 1-Cinamaldeído-tiossemicarbazida [4-N-cinamoil-tiossemicarbazona] |  | 205 | AMEER <i>et al.</i> , 2007; KHALIL, 2003; QURAIISHI e JAMAL, 2000; 99,72% 99% 68,4% |
| Benzofenona tiossemicarbazona [4-N-benzofenil-tiossemicarbazona] |  | 231 | AMEER <i>et al.</i> , 2007; KHALIL, 2003; QURAIISHI e JAMAL, 2000; KHAMIS <i>et al.</i> , 2000. KHALIL, 2003 |
| Acetofenona tiossemicarbazona [4-N-acetofenil-tiossemicarbazona] |  | 181 | LUKOVITS <i>et al.</i> , 2005; KHALIL, 2003. |
| Benzaldeído tiossemicarbazona [4-N-benzol-tiossemicarbazona] |  | 179 | AMEER <i>et al.</i> , 2007; ARAB e EMRAN, 2007; 92,69% ARAB, 2007; 85% KHALIL, 2003; 99,38% QURAIISHI e JAMAL, 2000. |

| | | | | |
|--|---|-----|------------------|---|
| <i>p</i> -Metil-acetofenona-tiossemicarbazona [4-N-(4'-metil-acetofenil)-tiossemicarbazona] |  | 207 | 88,76% 80% | ARAB e EMRAN, 2007; LUKOVITS <i>et al.</i> , 2005 |
| <i>p</i> -Metoxi-acetofenona-tiossemicarbazona [4-N-(4'-metoxi-acetofenil)-tiossemicarbazona] |  | 223 | 88,29% 79% | ARAB e EMRAN, 2007; LUKOVITS <i>et al.</i> , 2005. |
| <i>p</i> -Amino-acetofenona -tiossemicarbazona [4-N-(4'-amino-acetofenil)-tiossemicarbazona] |  | 208 | 92% | LUKOVITS <i>et al.</i> , 2005. |
| 4-Metoxi-benzaldeido-tiossemicarbazona [4-N-(4'-metoxi-benzoi)-tiossemicarbazona] |  | 209 | 94,01% 90,44% | ARAB, 2007; ARAB e EMRAN, 2007. |
| 4-Ethyl-benzaldeido-tiossemicarbazona [4-N-(4'-etil-benzoi)-tiossemicarbazona] |  | 207 | 95,67% 94,01% | ARAB, 2007; ARAB e EMRAN, 2007. |
| 4-Ethyl-benzaldeido-tiossemicarbazona [4-N-(4'-etil-benzoi)-tiossemicarbazona] |  | 258 | 95,56% 87,5% | ARAB, 2007; ARAB e EMRAN, 2007. |
| D-Galactose tiossemicarbazona [4-N-(D-galactose)-tiossemicarbazona] |  | 253 | 55,3% | KHALIL, 2003. |

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo são apresentados os materiais e os métodos de análises empregados no estudo da eficiência de tiossemicarbazonas solubilizadas em sistema microemulsionado como inibidores de corrosão, desde a obtenção do óleo de coco saponificado, escolha dos componentes dos sistemas microemulsionados, a quantificação e eficácia de solubilidade de tiossemicarbazonas em sistemas microemulsionados, estudo da adsorção em interfaces fluídas através da tensão superficial, bem como a avaliação do potencial anticorrosivo na proteção do aço carbono AISI 1020 utilizando-se o método galvanostático.

3.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO VEGETAL

Óleos e gorduras são formados por moléculas de triglicerídeos da condensação de uma molécula de glicerol com três ácidos graxos (**Figura 37**). São substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas), de origem animal, vegetal ou mesmo microbiana. Diferem basicamente na aparência física, as gorduras apresentam aspecto sólido e os óleos aspecto líquido na temperatura ambiente (ROSSI, 2007; MORETO e FETT, 1989).

O óleo escolhido para o teste foi o óleo de coco, por ser um produto regional de fácil obtenção. Para sua aplicação foram determinados os seus índices oleoquímicos (índices de saponificação, iodo e acidez).

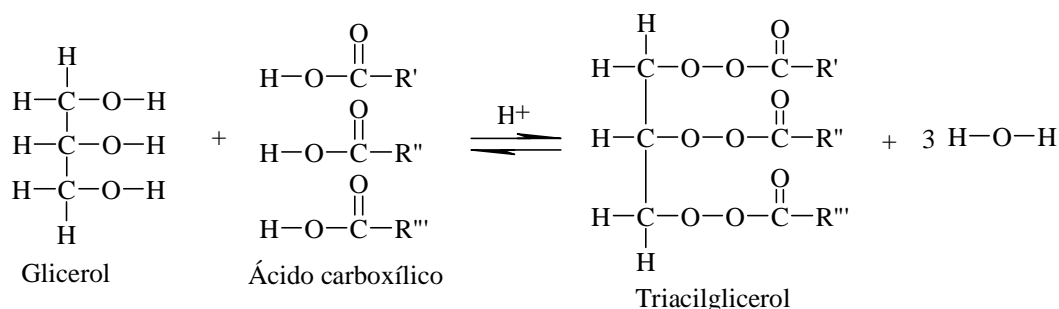


Figura 37 - Reação de condensação para produção de triacilglicerol (Adaptado de ROSSI, 2007; MORETO e FETT, 1989)

3.1.1 Índice de acidez

É definido como sendo o número de miligramas (mg) de hidróxido de sódio necessário para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 g de amostra. Esse índice revela o estado de conservação dos óleos e gorduras, uma vez que, com o tempo, pode ocorrer o fenômeno da hidrólise com o aparecimento de ácidos graxos livres (ROSSI, 2007; MORETO e FETT, 1989).

Procedimento: colocar em um erlenmeyer de 125,0 mL 2,0 g da amostra; adicionar 25,0 mL de solução de éter-álcool etílico (2:1) neutra e agitar; adicionar 2 gotas de fenolftaleína; titular com solução de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 N até a coloração rósea aparecer persistente. Realizar este procedimento em duplicata.

Cálculos:

$$IA = \frac{V \cdot f \cdot Eq_{NaOH}}{p} \quad (28)$$

onde:

IA = índice de acidez

V = volume (mL) de solução de NaOH 0,1 N gasto na titulação

f = fator de correção da solução de NaOH 1,0 N

p = massa da amostra em g

Eq_{NaOH} = equivalente grama de NaOH

3.1.2 Índice de saponificação

É definido como sendo o número de mg de hidróxido de sódio (NaOH) requerido para saponificar um grama de óleo ou gordura. Quando um óleo ou gordura é aquecido com solução aquosa de álcali (soda cáustica ou potassa cáustica) forma-se glicerol e uma mistura de sais alcalinos de ácidos graxos (**Figura 38**) (ROSSI, 2007; MORETO e FETT, 1989).

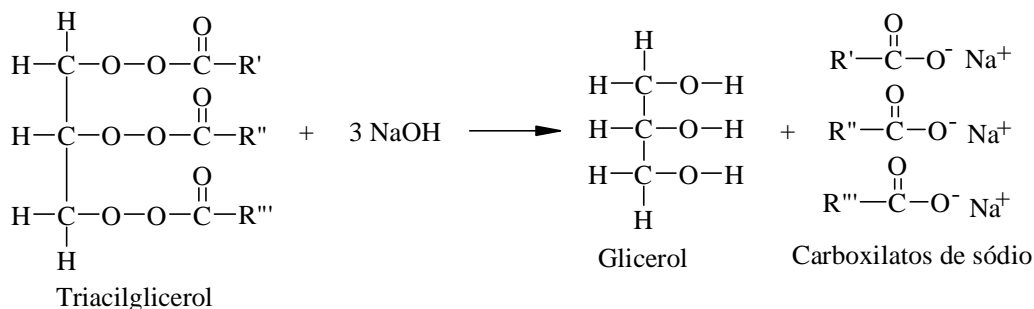


Figura 38 - Reação de saponificação (Adaptado de ROSSI, 2007; MORETO E FETT, 1989)

Procedimento: colocar em um erlenmeyer de 125,0 mL, 2,0 g da amostra e adicionar, com o auxílio de uma bureta, 20,0 mL de solução alcoólica de KOH à 4%; adaptar o erlenmeyer a um condensador de refluxo; aquecer à ebulição branda durante 30 minutos; resfriar um pouco e adicionar 2 gotas de fenolftaleína; titular com HCl 0,5 N até que desapareça a coloração rósea. Efetuar paralelamente uma prova em branco, colocando todos os reativos com exceção da amostra. A diferença entre os volumes de HCl gastos nas duas titulações é equivalente a quantidade de hidróxido de potássio gasto na saponificação.

Cálculos:

$$IS = \frac{V \cdot f \cdot Eq_{KOH}}{p} \quad (29)$$

onde:

IS = índice de saponificação

V = diferença de ml de HCl 0,5 N gasto nas duas titulações

f = fator de correção do ácido clorídrico 0,5 N

p = massa em g da amostra

Eq_{KOH} = equivalente grama de KOH

O equivalente de saponificação é o número de gramas (g) de gordura ou óleo saponificado por um mol (56,1 g) de KOH. Para determinação da quantidade de NaOH utilizamos a **Equação 33**.

$$IS_{KOH} = x \quad (30)$$

$$IS_{NaOH} = \frac{IS_{KOH} \cdot Eq_{NaOH} \cdot 100}{Eq_{KOH} \cdot 1000} \quad (31)$$

$$IS_{NaOH} = \frac{x.40.100}{56,1.1000} \quad (32)$$

$$M_{NaOH} = IS_{NaOH} + 20\% \quad (33)$$

3.1.3 Índice de iodo

É uma medida do grau de insaturação dos ácidos graxos presentes na gordura. Este índice representa a verdadeira insaturação das gorduras ou dos ácidos graxos quando as duplas ligações não são conjugadas e nem se situam em posições adjacentes à carboxila, pois nesses casos e adição de halogênios é incompleta, ou seja, não é quantitativa (ROSSI, 2007; MORETO e FETT, 1989).

Procedimento: pesar 0,25 g da amostra, em vidro de relógio, transferir cuidadosamente para um frasco erlenmeyer de 500,0 mL, contendo 10,0 mL de tetracloreto de carbono e 25,0 mL de solução de Wijjs; agitar por rotação cuidadosamente; deixar em repouso por 30 minutos, ao abrigo da luz e a temperatura ambiente ($\pm 25^{\circ}\text{C}$); adicionar 10,0 mL da solução de iodeto de potássio a 15% em 100,0 mL de água destilada, recentemente preparada, e com agitação constante, até obter uma fraca coloração amarela; titular com tiosulfato de sódio; em seguida adicionar entre 1,0 a 2,0 mL da solução de amido e continuar a titulação até que desapareça totalmente a coloração azul; colocar a rolha no frasco e agitar fortemente, preparar uma determinação em branco para cada grupo de amostra realizando-a simultaneamente com as amostras.

Cálculos:

$$II = \frac{(B - A).f.1,27}{p} \quad (34)$$

onde:

II = índice de iodo

B = volume (mL) de tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco

A = volume gasto de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra

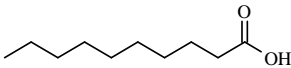
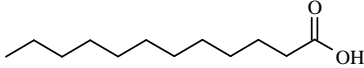
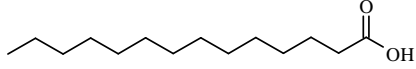
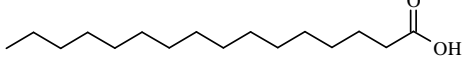
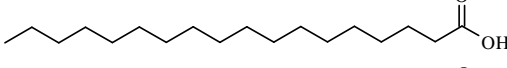
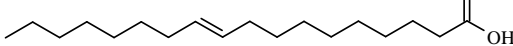
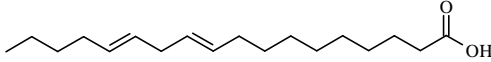
f = fator de correção da solução de tiosulfato de sódio a 1N

p = massa em g da amostra

3.2 OBTENÇÃO DO ÓLEO DE COCO SAPONIFICADO (OCS)

O óleo de coco é constituído por uma mistura de triglicerídeos, onde predominam os ácidos: láurico, mirístico, palmítico, esteárico e oléico, de acordo com a **Tabela 6**.

Tabela 6 – Composição química do óleo de coco

| Ácido graxo | Número de carbonos | (%) | Estrutura molecular |
|-------------|--------------------|-----|--|
| Cáprico | 10 | 6 |  |
| Láurico | 12 | 47 |  |
| Mirístico | 14 | 18 |  |
| Palmítico | 16 | 9 |  |
| Esteárico | 18 | 3 |  |
| Oléico | 18 | 6 |  |
| Linoléico | 18 | 2 |  |

Fonte: Adaptado - AMBROGI *et al.*, 1987; VILLELA *et al.*, 1978

O óleo de coco foi saponificado pela diluição de 21,5 g de NaOH em 80,0 mL de água destilada; na sequência, esta solução foi adicionada ao óleo de coco (100,0 g), seguido de adição de álcool etílico (300,0 mL). Esta mistura reacional foi aquecida em refluxo por 2 horas. Após remoção do álcool, o sabão obtido (100,0 g) foi seco a 40°C (ROSSI, 2007).

3.3 DETERMINAÇÃO DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS (SME)

Foram realizados estudos do tensoativo OCS em sistemas microemulsionados, como também o tensoativo comercial dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS), utilizando em ambos sistemas uma razão C/T = 1, o cotensoativo (butanol), a fase oleosa (querosene) e a fase aquosa.

3.4 METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DAS REGIÕES DE WINSOR

O procedimento utilizado para se obter a região de microemulsão, bem como todas as regiões de Winsor no diagrama pseudoternário, para os vários sistemas estudados, baseia-se no método que envolve a determinação dos pontos de solubilidades máximas da matéria ativa (cotensoativo + tensoativo) nas fases aquosa (FA) e oleosa (FO), por meio de titulações mássicas (ROSSI, 2007; LEITE, 1995; SANTOS, 1992).

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 S, caracterizado por uma mudança no aspecto físico do sistema, passando de turvo para límpido, ou vice-versa (**Figura 39**). 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 titulante de todos os outros “pontos” dos binários FA + FO e C/T + FO. A partir de um balanço de massa foram determinados os pontos limites das curvas de solubilidades das regiões de Winsor, nos sistemas microemulsionados (ROSSI, 2007).

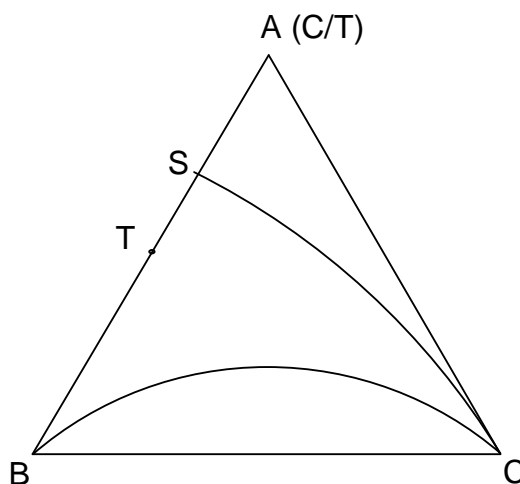


Figura 39 - Determinação da região de microemulsão

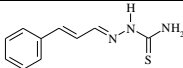
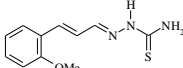
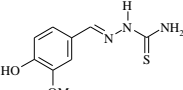
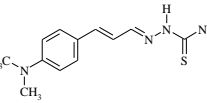
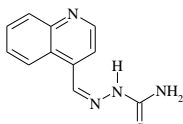
3.5 OBTENÇÃO DAS TIOSSEMICARBAZONAS

As tiossemicarbazonas estudadas neste trabalho foram previamente sintetizadas por Myrtes S. Silva Bellieny (UFFRJ), sob a orientação da Profa. Dra. Áurea Echevarria (UFFRJ) (ECHEVARRIA e BELLIENY, 2004).

3.6 QUANTIFICAÇÃO E EFICÁCIA DE SOLUBILIDADE DE TIOSSEMICARBAZONAS EM SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

A quantificação e a eficácia de solubilização dos sistemas microemulsionados foi avaliada para tiossemicarbazonas pelo método espectroscópico no ultravioleta (Genesys 10-UV/Vis, Thermo Electron Corporation), utilizando um comprimento de onda (λ) entre 200 a 400 nm, para determinação do $\lambda_{\text{máx}}$. Para obtenção da curva de calibração, que consiste na relação entre a concentração e a absorbância de cinco amostras em um determinado $\lambda_{\text{máx}}$, utilizou-se uma massa conhecida de cada uma das tiossemicarbazonas (**Tabela 7**) que foram solubilizadas em 1,0 mL de SME. Preparou-se amostras com 1,0 mL de SME, adicionando-se cada tiossemicarbazona até a ocorrência de corpo de fundo após 10 minutos de agitação, com estas amostras realizou-se a leitura no $\lambda_{\text{máx}}$ determinado anteriormente, quando necessário foram diluídas em SME, realizando-se esta leitura em triplicata. Assim, o valor de absorbância da amostra é lido no espectrofotômetro e a sua concentração é obtida na curva de calibração através do ponto de intersecção.

Tabela 7 - Tiossemicarbazonas que foram avaliadas neste trabalho

| NOMENCLATURA | SIGLA | ESTRUTURA MOLECULAR | MASSA MOLAR |
|---|--------|---|-------------|
| 4-N-cinamoil-tiossemicarbazona | CTSC |  | 205,28 |
| 4-N-(2'-metoxicinamoil)-tiossemicarbazona | MCTSC |  | 235,31 |
| 4-N-(4'-hidroxi-3'-metoxibenzoil)-tiossemicarbazona | HMBTSC |  | 225,27 |
| 4-N-(4'-dimetil-aminocinamoil)-tiossemicarbazona | DATSC |  | 248,35 |
| 4-N-(4'-carboxil-quinolina)-tiossemicarbazona | CQTSC |  | 230,29 |

3.7 ESTUDO DA ADSORÇÃO EM INTERFACES FLUIDAS DE TIOSSEMICARBAZONAS SOLUBILIZADAS EM SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

A tensão superficial é a força em dinas/cm² que atua sobre uma linha longitudinal na superfície do líquido. As moléculas constituintes de um líquido interagem entre si através de forças de atração e repulsão em todas as direções e a resultante dessa força é nula no interior do líquido. Toda a superfície do líquido que está em contato com outra superfície (sólido, líquido, gasoso) se comporta como se estivesse circundada por uma película, devido à falta de interação, ou interação mais fraca, entre as moléculas em contato. As forças resultantes desse contato serão dirigidas para o interior do líquido e a superfície de contato tende a contrair-se, pois está submetida a uma tensão superficial. A tensão superficial é, portanto, aquela força que procura reduzir ao máximo a superfície de um líquido em contato imiscível, gases ou sólidos. Assim, uma gota adota a forma esférica porque essa figura geométrica é a que possui uma menor área para determinado volume.

Para determinar a tensão superficial, utilizou-se o aparelho Sensadyne Tensiometer, o método consiste na máxima pressão da bolha, o qual emprega dois capilares com orifícios de diâmetros diferentes, através dos quais é bombeado um gás inerte (N₂) à pressão constante

(200 kPa). Os capilares são imersos na solução amostra, à temperatura constante (27°C) e determina-se a frequência de borbulhamento do gás. O bombeamento do nitrogênio através desses dois capilares produz um diferencial de pressão (ΔP) que é diretamente relacionado com a tensão superficial do fluido, mostrado na **Equação 35** e ocorre somente no instante em que o raio da bolha (R_b) é igual ao raio dos capilares (R_c). A **Figura 40** mostra as quatro fases de formação da bolha, durante o borbulhamento do gás, a pressão máxima só é atingida quando o raio da bolha é igual ao raio dos capilares (fase 3), e a formação completa da bolha, com o seu desprendimento, é referida como a zona morta (fase 4 e 5). A utilização de dois capilares com orifícios de diâmetros diferentes elimina a interferência de componentes hidrostáticos (a diferença entre o líquido e o gás, multiplica pela aceleração da gravidade e a profundidade da imersão capilar) que o tensiômetro de um capilar não consegue eliminar, o capilar de maior diâmetro mede o efeito da profundidade de imersão e o valor da pressão máxima da bolha do capilar menor é a tensão superficial (MUNGUIA e SMITH, 2001; ROSENTHAL, 2001).

$$\Delta P = P_1 - P_2 = \left(\rho \cdot g \cdot h + \frac{2\gamma}{r_1} \right) - \left(\rho \cdot g \cdot h + \frac{2\gamma}{r_2} \right) = \frac{2\gamma}{r_1} - \frac{2\gamma}{r_2} \quad (35)$$

sendo: $\gamma \propto \Delta P$

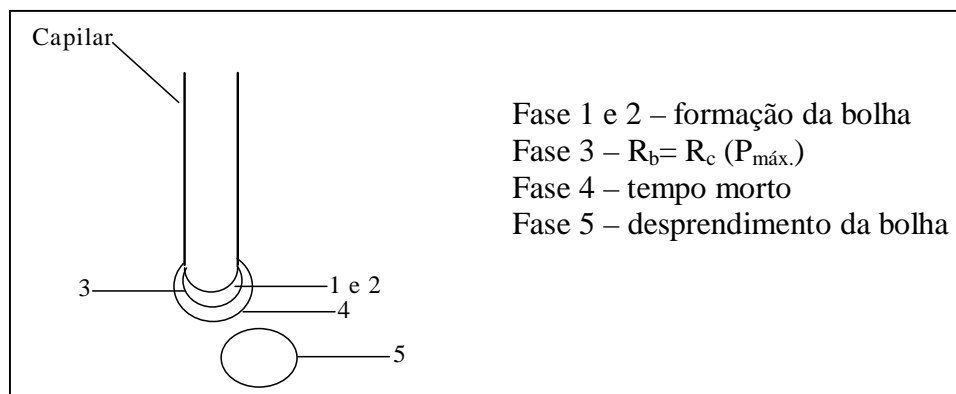


Figura 40 - Representação das fases de formação da bolha por capilares imersos em solução

Para a realização do ensaio, utilizou-se 20,0 mL da solução de tiossemicarbazona microemulsionada, sendo diluídas em água destilada e em solução de salina (NaCl 0,5%). As concentrações das soluções variaram desde altas concentrações até concentrações com valores de tensão superficial próximo a da água ($\gamma_{H_2O} = 72,8$ mN/m) na temperatura de 27°C. A

partir dos valores do logaritmo da concentração ($\log C$) *versus* tensão superficial (γ) obtém-se um gráfico (**Figura 41**) onde o ponto da intersecção de duas retas corresponde a CMC. Determinar a CMC (concentração micelar crítica) é de fundamental importância para qualquer processo envolvendo tensoativos, pois o efeito desses compostos é maior quando uma quantidade significativa de micelas encontra-se presente.

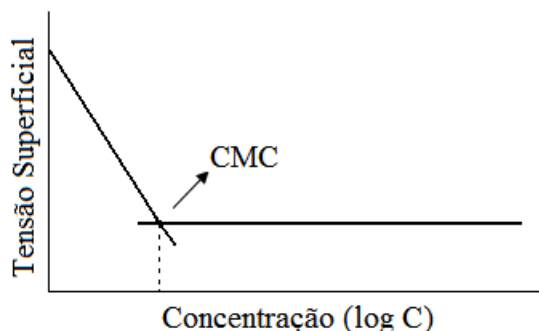


Figura 41- Gráfico da tensão superficial para determinação da CMC

Durante este estudo avaliou-se modelos iônicos reais, para explicar o comportamento da tensão superficial e de adsorção de tiossemicarbazonas solubilizadas em sistemas microemulsionados, ricas em fase aquosa, usando-se isoterma de equilíbrio de adsorção de Frumkin (1925) para relacionar a adsorção superficial e tensão superficial à concentração da tiossemicarbazona microemulsionada em meio contínuo.

A tensão superficial dos sistemas estudados depende da concentração, então as isotermas foram obtidas a partir da equação de Gibbs, **Equação 36**, que relaciona a tensão superficial γ com a concentração C . Nesta equação, R , T e Γ são, respectivamente, a constante universal dos gases, a temperatura e o excesso superficial.

$$d\gamma = -RT\Gamma \ln C \quad (36)$$

A fração de cobertura θ , que depende do excesso superficial máximo $\Gamma_{\text{máx}}$, é dada por:

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\text{máx}}} \quad (37)$$

Substituindo Γ da **Equação 37** na **Equação 36** e resolvendo a equação diferencial em relação à θ temos a Equação 38 para encontrar os parâmetros da isoterma de Frumkin a partir das medidas de tensão superficial:

$$\gamma = \gamma_0 + RT\Gamma_{\text{máx}} \left[\frac{A\theta^2}{2} + \text{Ln}(1-\theta) \right] \quad (38)$$

Cujos parâmetros têm os seguintes significados: γ é a tensão superficial, γ_0 é a tensão superficial do sistema sem tensoativo. Os valores de γ , $\Gamma_{\text{máx}}$ e θ são calculados nesta relação. Os parâmetros são calculados, a partir da **Equação 39**, minimizando a soma das diferenças entre as tensões observadas e calculadas com um software em Q-BASIC[®] do método de otimização simplex Nelder-Mead.

$$F(K, A) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{\Theta_{\text{cal}, i} - \Theta_{\text{obs}, i}}{\Theta_{\text{obs}, i}} \right)^2 \quad (39)$$

3.8 ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE TIOSSEMICARBAZONAS SOLUBILIZADAS EM SISTEMAS MICROEMULSIONADOS NA INIBIÇÃO DA CORROSÃO DE AÇO CARBONO AISI 1020 EM MEIO SALINO

3.8.1 Método Galvanostático

No método galvanostático a corrente, controlada pelo galvanostato, é aplicada ao eletrodo de trabalho e possibilita a medição da diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o de referência. Para obter as informações desejadas se propõe um circuito análogo ao sistema eletroquímico em estudo. Um circuito simples é constituído por um resistor em série com um capacitor que é submetido a uma corrente que varia linearmente com o tempo, descrita pela **Equação 40**:

$$i(t) = i_0 + \lambda t \quad (40)$$

com i_0 sendo a corrente inicial e λ a taxa de variação da corrente com o tempo. Quando o circuito é resolvido algebricamente obtém-se a diferença de potencial, V :

$$V(i) = -\frac{i_0^2}{2\lambda C} + R.i + \frac{i^2}{2\lambda C} \quad (41)$$

Nessa equação R e C são, respectivamente, os valores do resistor e do capacitor do circuito proposto. Para cada concentração do tensoativo mede-se a resistência elétrica e calcula-se a eficiência de inibição à corrosão. A eficiência da inibição à corrosão para uma concentração de inibidor se relaciona com o valor do resistor encontrado por:

$$\Theta = \frac{(R_i - R_0)}{R_i} \quad (42)$$

Na **Equação 42**, R_i significa valor do resistor medido com inibidor e R_0 é o valor do resistor medido sem inibidor.

Os ensaios foram realizados em célula clássica de três eletrodos: o eletrodo de referência em Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono 1020 (**Figura 42**). Utilizou-se potenciostato PAR&EGG 273A para as medidas de corrosão.

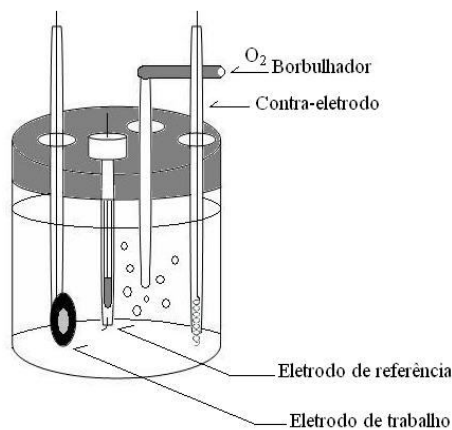


Figura 42 – Célula clássica de três eletrodos (ROSSI, 2007)

De modo a avaliar o processo de adsorção de Langmuir e Frumkin foram utilizadas as **Equações 43** e **44**, respectivamente. Os parâmetros [constante de adsorção (K) e interação lateral (A)] foram determinados utilizando-se a minimização direta a partir da **Equação 39** [com um software em Q-BASIC[®] do método de otimização simplex Nelder-Mead (PROSSER e FRANSES, 2001)]. Este método consiste em determinar os valores dos parâmetros da isoterma a partir da eficiência de inibição à corrosão medida versus a eficiência calculada (Equação 40).

$$KC = \frac{\Theta}{(1 - \Theta)} \quad (43)$$

$$KC = \frac{\Theta}{(1 - \Theta)} \exp(A\Theta) \quad (44)$$

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nas seções subsequentes, são apresentados os resultados obtidos da obtenção do óleo de coco saponificado, escolha dos componentes dos sistemas microemulsionados, a quantificação e eficácia de solubilidade de tiossemicarbazonas em sistemas microemulsionados, estudo da adsorção em interfaces fluídas através da tensão superficial, bem como a avaliação do potencial anticorrosivo na proteção do aço carbono AISI 1020 utilizando-se o método galvanostático.

4.1 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO ÓLEO VEGETAL (OCS)

O tensoativo OCS foi obtido a partir da saponificação de óleo de coco, entretanto realizaram-se previamente análises físico-químicas (**Tabela 8**) conforme a metodologia descrita na literatura (MORETO e FETT, 1989). Estas análises são imprescindíveis para a determinação da massa de NaOH (21,5 g) necessária para a saponificação deste óleo (MORETO e FETT, 1989). Estes resultados encontram-se de acordo com os valores observados por Rossi *et al* (2007a,b), que em pesquisa recente utilizou esta matéria prima em um estudo similar.

Tabela 8 – Análises físico-químicas do óleo de coco

| Índices | Valores obtidos |
|-------------------------|-----------------|
| Índice de acidez | 12,77 |
| Índice de iodo | 7,66 |
| Índice de saponificação | 228,34 |

4.2 DETERMINAÇÃO DE SISTEMAS MICROEMULSIONADOS (SME)

Os diagramas de fases dos sistemas microemulsionados estudados foram obtidos em estudos anteriores (ROSSI, 2007; ROSSI *et al.*, 2007a,b) (**Figura 43**), um para o sistema ME_OCS (com o uso do tensoativo OCS) e outro para o sistema ME_DBS [utilizando o tensoativo dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS)]. Tendo sido selecionado um ponto com

composição (20% de tensoativo; 20% de cotensoativo; 5% de fase oleosa; 55% de fase aquosa) na região de Winsor IV (WIV), por ser uma microemulsão rica em água, fator importante na obtenção de medidas de corrosão.

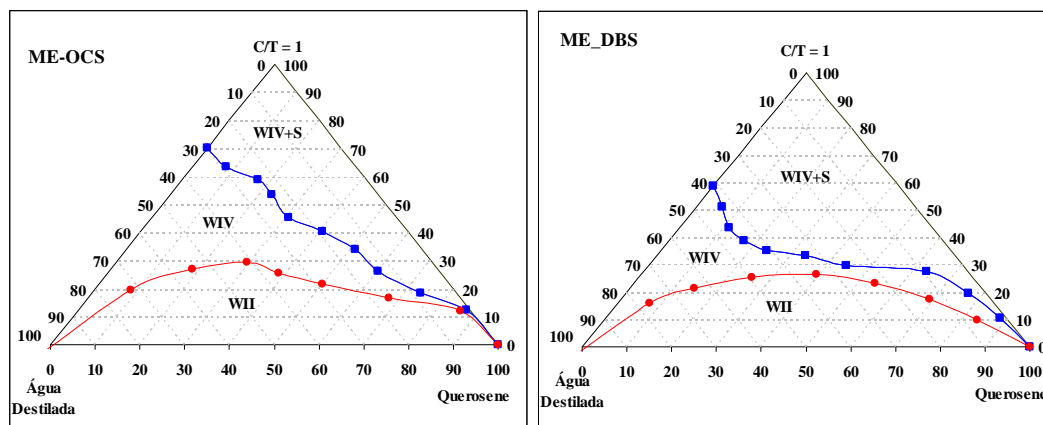


Figura 43 – Representação dos diagramas de fase pseudoternário para determinação da região de Winsor IV para os sistemas ME-OCS (a) e ME-DBS (b)

4.3 QUANTIFICAÇÃO E EFICÁCIA DE SOLUBILIDADE DE TIOSSEMICARBAZONAS EM SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

Tiossemicarbazonas são compostos orgânicos que apresentam pouca solubilidade em meio aquoso. Por esta razão a utilização de sistemas microemulsionados torna-se uma ferramenta importante para ampliação do uso dessas substâncias. Segundo DANTAS *et al* (2002b) a elevada estabilidade e o poder solubilizante destes sistemas justificam o amplo uso das microemulsões. Neste trabalho, as tiossemicarbazonas 4-N-cinamoil-tiossemicarbazona (CTSC), 4-N-(2'-metoxicinamoil)-tiossemicarbazona (MCTSC), 4-N-(4'-hidroxi-3'-metoxibenzoil)-tiossemicarbazona (HMBTSC), 4-N-(4'-dimetil-aminocinamoil)-tiossemicarbazona (DATSC), 4-N-(4'-carboxil-quinolina)-tiossemicarbazona (CQTSC) foram previamente sintetizadas e disponibilizadas para avaliação como inibidores de corrosão por Echevarria e Bellieny (2004).

A quantificação de cada tiossemicarbazona solubilizada (nos sistemas microemulsionados ME_OCS e ME_DBS) foi determinada a concentração por espectroscopia na região do ultravioleta (UV), após sucessivas diluições em microemulsão, tendo sido obtida curva de calibração para cada substância (**Figura 52**, vide anexo). Em função dos resultados satisfatórios obtidos (29 – 91% de solubilização, **Tabela 9**) avaliou-se os sistemas ME_OCS e

ME_DBS pela diluição em água. A estabilização destas microemulsões foi confirmada após diluições sucessivas, evidenciadas pelos valores de tensão superficial que não indicaram quebra da região de microemulsão. Resultado semelhante foi observado diluindo-se estes sistemas em meio aquoso salino (NaCl 0,5%).

O percentual de solubilização do sistema ME_OCS contendo CTSC, MCTSC e HMBTSC (**Tabela 9**) foi satisfatório, não tendo sido significativo para DATSC e CQTSC. O sistema ME_DBS solubiliza satisfatoriamente CTSC, MCTSC e CQTSC. Em função dos baixos custos para obtenção da microemulsão ME_OCS, avaliou-se o potencial anticorrosivo de CTSC, MCTSC e HMBTSC solubilizados neste sistema. No entanto, em trabalhos preliminares a este, Rossi (2007) evidenciou o potencial anticorrosivo do tensoativo DBS microemulsionado. Portanto, em trabalhos futuros, os sistemas ME_DBS contendo tiossemicarbazonas DATSC e CQTSC, poderão ser avaliados como inibidores de corrosão.

Tabela 9 – Solubilidade de tiossemicarbazonas em SME

| Tiossemicarbazona | SME | $\lambda_{\text{máx}}$ | Solubilidade em g/L* | % de solubilidade |
|-------------------|--------|------------------------|----------------------|-------------------|
| CTSC | ME-OCS | 335 | 1,9448 ± 0,1549 | 32,00 |
| MCTSC | ME-OCS | 345 | 0,6646 ± 0,0146 | 28,89 |
| HMBTSC | ME-OCS | 355 | 2,6408 ± 0,0055 | 91,03 |
| DATSC | ME-OCS | 379 | 0,2555 ± 0,0046 | 9,13 |
| CQTSC | ME-OCS | 347 | 0,1133 ± 0,0023 | 5,00 |
| CTSC | ME-DBS | 331 | 0,9360 ± 0,1039 | 37,32 |
| MCTSC | ME-DBS | 344 | 0,5985 ± 0,0299 | 39,00 |
| CQTSC | ME-DBS | 349 | 2,1122 ± 0,0044 | 60,35 |

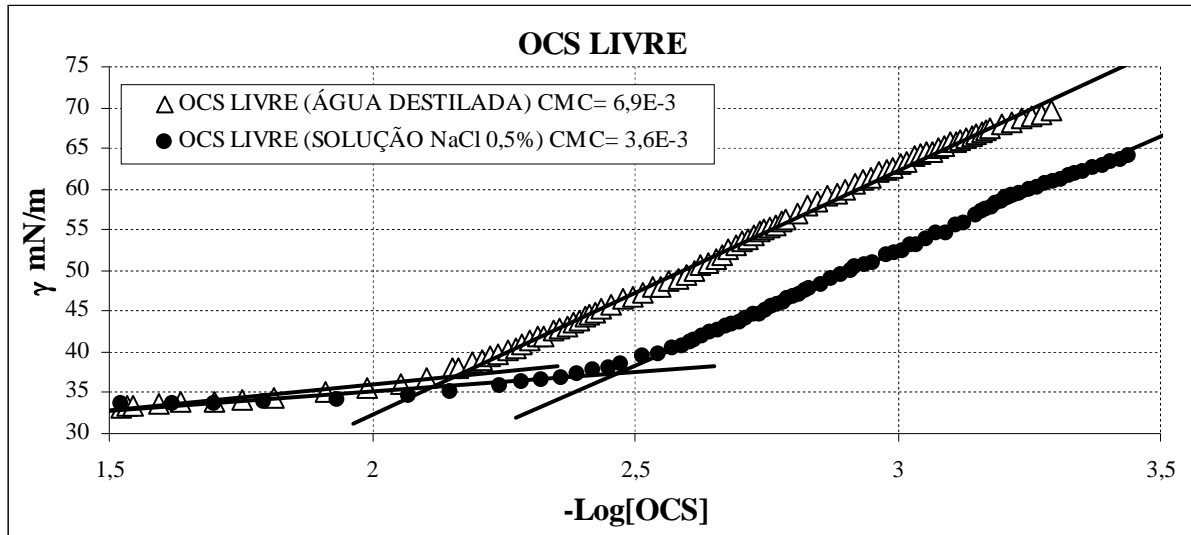
* Os valores correspondem à média de três experimentos

4.4 ESTUDO DA ADSORÇÃO EM INTERFACES FLUÍDAS DE TIOSSEMICARBAZONAS SOLUBILIZADAS NO SISTEMA ME_OCS

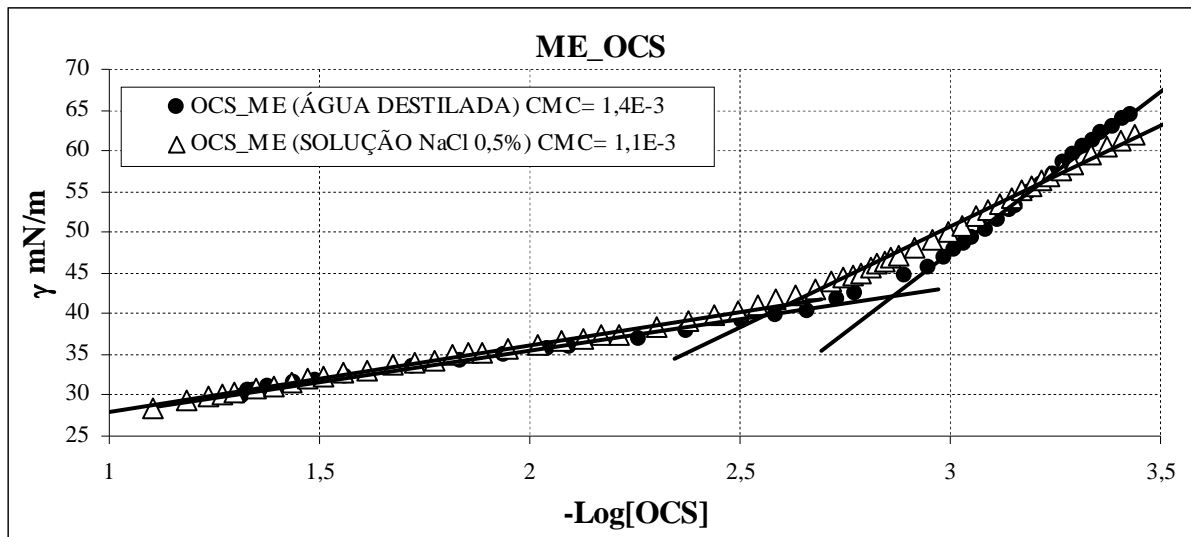
O comportamento micelar e o processo de adsorção das tiossemicarbazonas CTSC, MCTSC e HMBTSC solubilizadas no sistema microemulsionado ME_OCS, foi avaliado pelos dados experimentais da tensão superficial, obtidos de acordo com a isoterma de Frumkin.

As concentrações micelares críticas (CMCs) dos sistemas CTSC_ME_OCS, MCTSC_ME_OCS e HMBTSC_ME_OCS, bem como OCS livre e OCS microemulsionado (ME_OCS) foram determinadas estudando-se a influência do eletrólito presente, e ausente, no

meio aquoso (NaCl 0,5%). Alguns parâmetros foram calculados a partir da relação da tensão superficial e da concentração do tensoativo na solução e no sistema microemulsionado. As CMCs foram calculadas através da extrapolação de dois comportamentos de cada curva (Figuras 44 e 45).



(a)



(b)

Figura 44 – Variação da tensão superficial em função de $-\text{Log}[\text{OCS}]$: (a) OCS livre; (b) OCS_ME

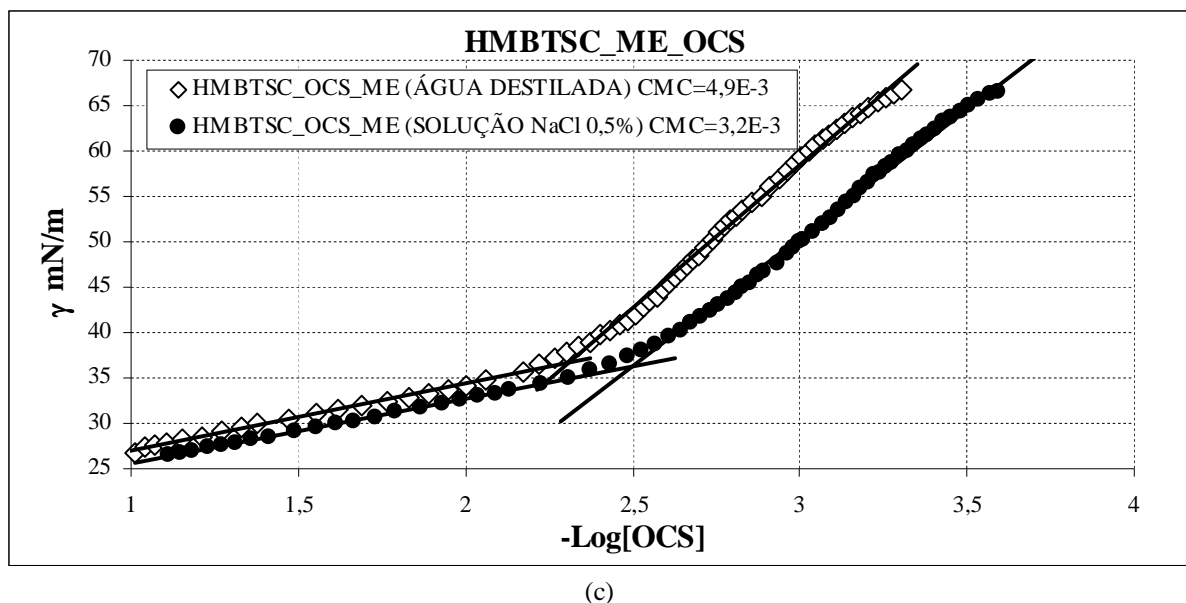
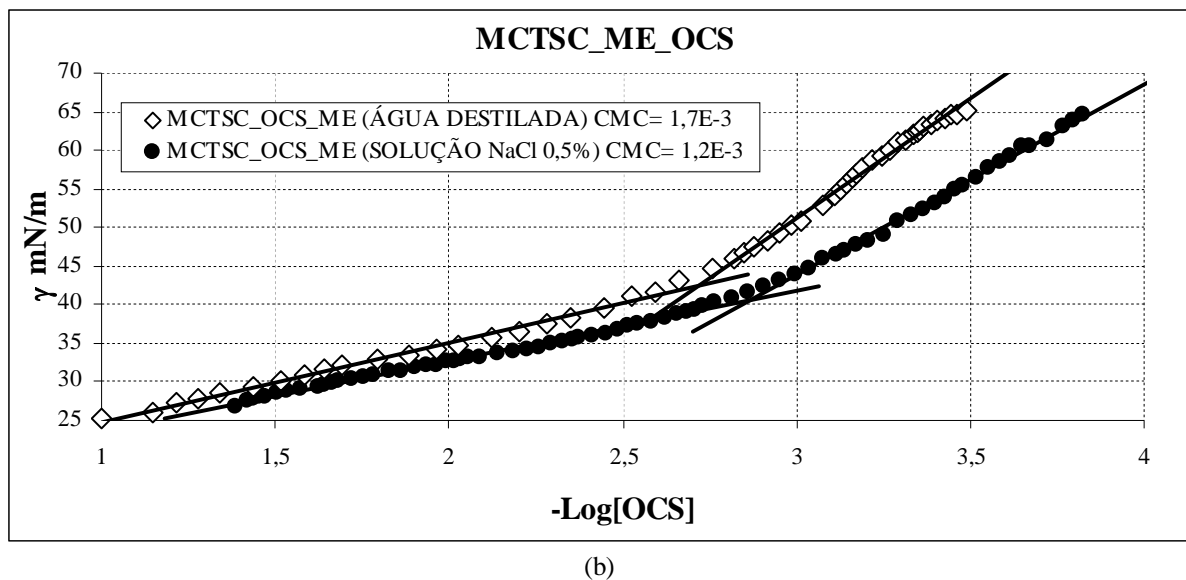
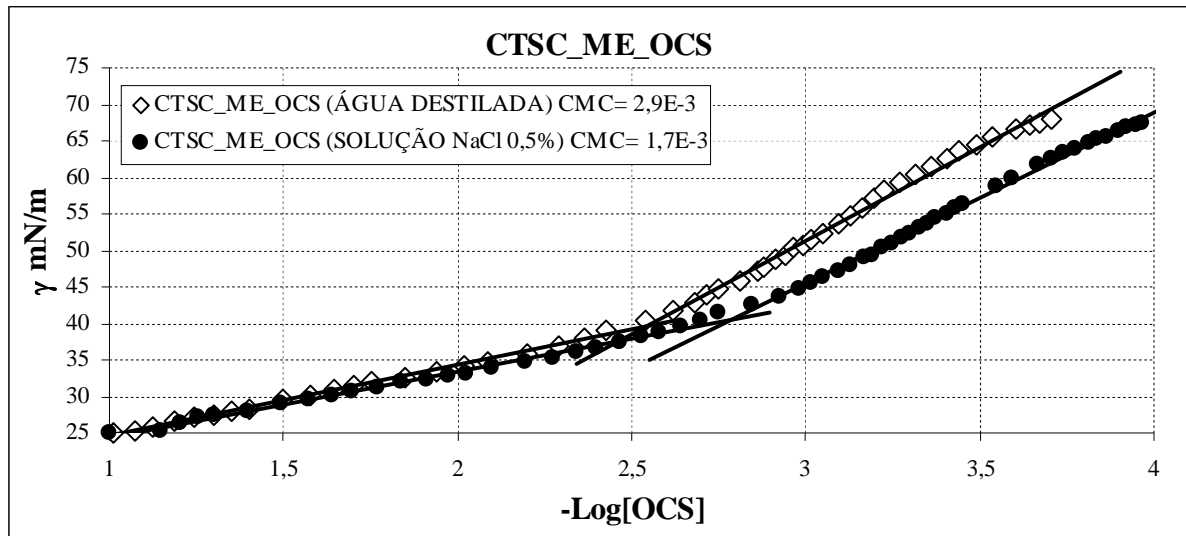


Figura 45 – Variação da tensão superficial em função de $-\text{Log}[\text{OCS}]$: (a) CTSC_ME_OCS; (b) MCTSC_ME_OCS; (c) HMBTSC_ME_OCS

A **Tabela 10** apresenta os valores da concentração micelar crítica (CMC), energia livre de Gibbs para o processo de micelização (ΔG_{mic}) e área por molécula adsorvida (A), para OCS livre (em solução) e para OCS microemulsionado (ME_OCS), CTSC_ME_OCS, MCTSC_ME_OCS e HMBTSC_ME_OCS, diluindo em água destilada ou em solução de NaCl 0,5%. De acordo com a **Figura 45**, observou-se que as tiossemicarbazonas solubilizadas no sistema ME_OCS (solução NaCl 0,5%) apresentaram diminuição da CMC, justificado pela presença do eletrólito (Cl⁻). Resultados similares foram obtidos para o tensoativo OCS solubilizado em NaCl (0,5%) e ME_OCS (no mesmo meio salino) (**Figura 44**). O decréscimo no valor das CMCs, poder ser justificado, ainda, pelo efeito da salinidade, que se deve à competição de íons do sal com a cabeça polar do tensoativo (CURBELO, 2006). De forma generalizada, para tensoativos iônicos, a CMC, diminui com o aumento da concentração de eletrólito, devido às interações entre o eletrólito Cl⁻ do meio salino com o grupo hidrofílico do tensoativo (favorecendo a formação de micelas).

De acordo com ΔG_{mic} , observou-se que o processo de micelização de ME_OCS, CTSC_ME_OCS, MCTSC_ME_OCS e HMBTSC_ME_OCS é espontâneo (**Tabela 10**), já que os valores de ΔG_{mic} foram negativos, sugerindo que a adsorção ocorre na interface fluída (gás-líquido). Os valores do parâmetro A (**Tabela 10**) mostram que há uma boa área de adsorção na interface. No entanto, o meio salino (presença do eletrólito Cl⁻) acarreta diminuição da variação da energia livre de Gibbs, estando de acordo com os resultados observados para CMC. Resultados similares a estes foram previamente obtidos por Dantas *et al* (2009) e Casero *et al* (1997), em estudos realizados com outros tipos de tensoativos.

Tabela 10 – Valores da CMC em água destilada e solução de NaCl 0,5%.

| | CMC (mol/L) 10 ⁻³ | ΔG_{mic} (kJ/mol) | A (Å ²) |
|-----------------------|------------------------------|---------------------------|---------------------|
| OCS Livre | 6,9 | -11,39 | 29,00 |
| OCS Livre* | 3,6 | -12,78 | 30,65 |
| ME_OCS | 1,4 | -14,92 | 21,92 |
| ME_OCS * | 1,1 | -15,47 | 35,23 |
| CTSC_ME_OCS | 2,9 | -13,27 | 33,96 |
| CTSC_ME_OCS* | 1,7 | -14,48 | 37,32 |
| MCTSC_ME_OCS | 1,9 | -14,23 | 28,13 |
| MCTSC_ME_OCS* | 1,2 | -15,09 | 34,91 |
| HMBTSC_ME_OCS | 4,9 | -12,08 | 27,52 |
| HMBTSC_ME_OCS* | 3,2 | -13,05 | 30,62 |

* Em solução de NaCl 0,5%

As isotermas de Frumkin foram obtidas para OCS livre e ME_OCS (solubilizado em água e em meio salino) (**Figura 46**), e também para as tiossemicarbazonas solubilizadas em ME_OCS (**Figura 47**).

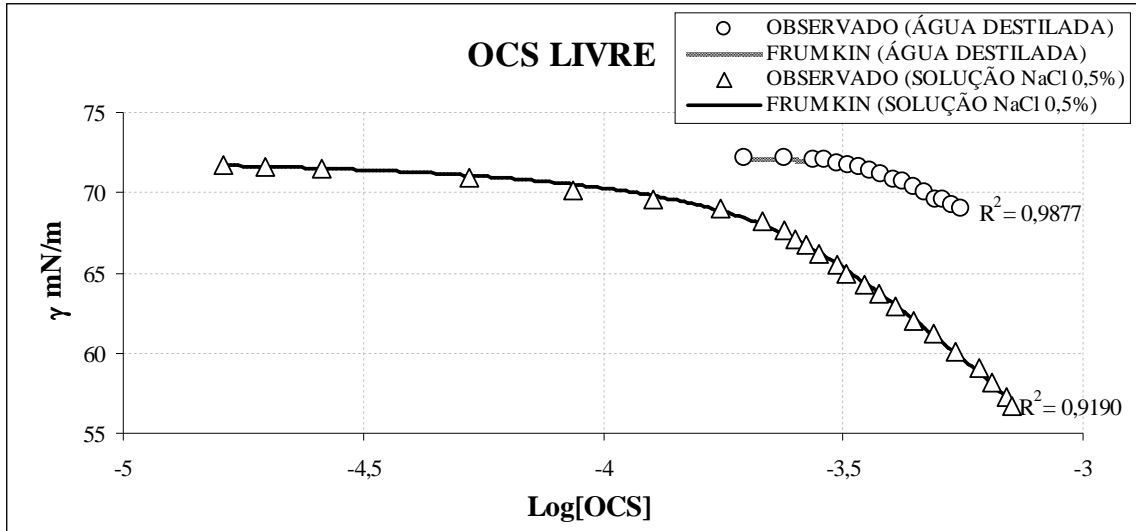
Os valores negativos obtidos para o parâmetro A (interação lateral entre as moléculas) correspondente ao tensoativo OCS livre e ME_OCS, bem como para CTSC_ME_OCS, MCTSC_ME_OCS e HMBTSC_ME_OCS, sugerem a ocorrência de interações laterais entre cada molécula testada. Este tipo de interação (repulsiva) pode ser justificado pelas forças de repulsão entre a parte polar do tensoativo com as cargas das espécies de ressonância de cada substância (**Figuras 48, 48 e 50**), em adição às forças repulsivas entre a parte polar do tensoativo (**Tabela 11**).

As constantes de adsorção de Frumkin (K_f) obtidas para OCS livre (solubilizado em água e em meio salino) e ME_OCS, bem como para as tiossemicarbazonas solubilizadas em ME_OCS (**Tabela 11**), sofrem variações em função do meio aquoso. Na presença do eletrólito (meio salino, NaCl 0,5%) observou-se diminuição para a constante de OCS livre e ME_OCS. No entanto, os sistemas contendo as tiossemicarbazonas sofreram aumento de K_f . A justificativa para o aumento das constantes de Frumkin pode ser dada pelas interações laterais repulsivas entre a molécula do tensoativo com cada substância testada.

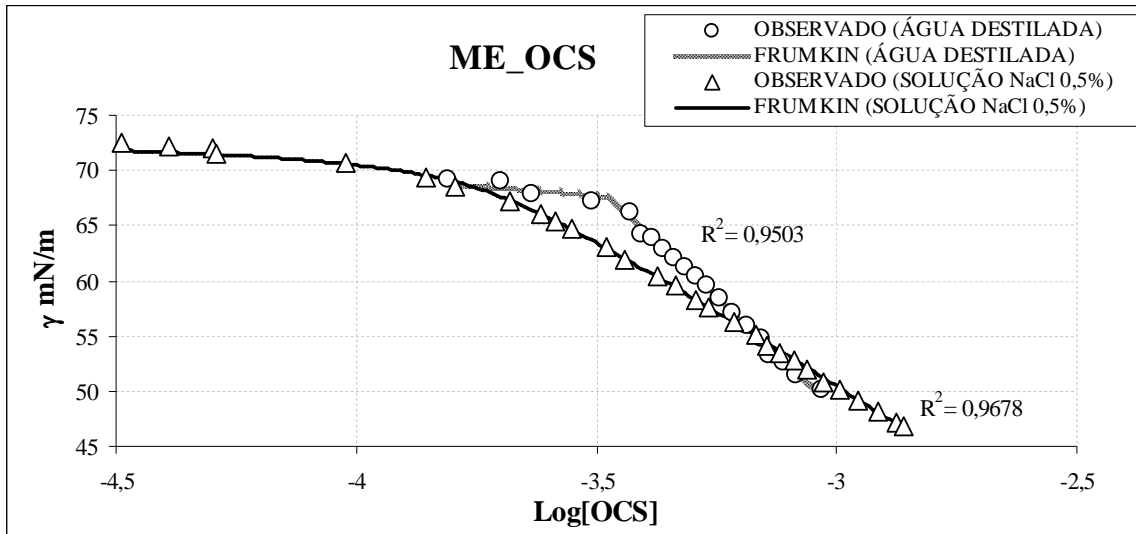
Tabela 11 - Valores da constante de Frumkin (K_f) e interação lateral (A)

| | K_f (m ³ /mol) | A |
|----------------|-----------------------------|-------|
| OCS Livre | 1,58x10 ⁺² | -5,87 |
| OCS Livre* | 1,04x10 ⁺³ | -2,73 |
| OCS-ME | 1,90x10 ⁺² | -3,08 |
| OCS-ME* | 1,20x10 ⁺³ | -5,51 |
| CTSC_ME_OCS | 1,09x10 ⁺³ | -2,60 |
| CTSC_ME_OCS* | 1,92x10 ⁺³ | -3,04 |
| MCTSC_ME_OCS | 1,84x10 ⁺³ | -2,04 |
| MCTSC_ME_OCS* | 2,42x10 ⁺³ | -2,86 |
| HMBTSC_ME_OCS | 3,26x10 ⁺² | -4,29 |
| HMBTSC_ME_OCS* | 7,72x10 ⁺² | -3,63 |

* Em solução de NaCl 0,5%

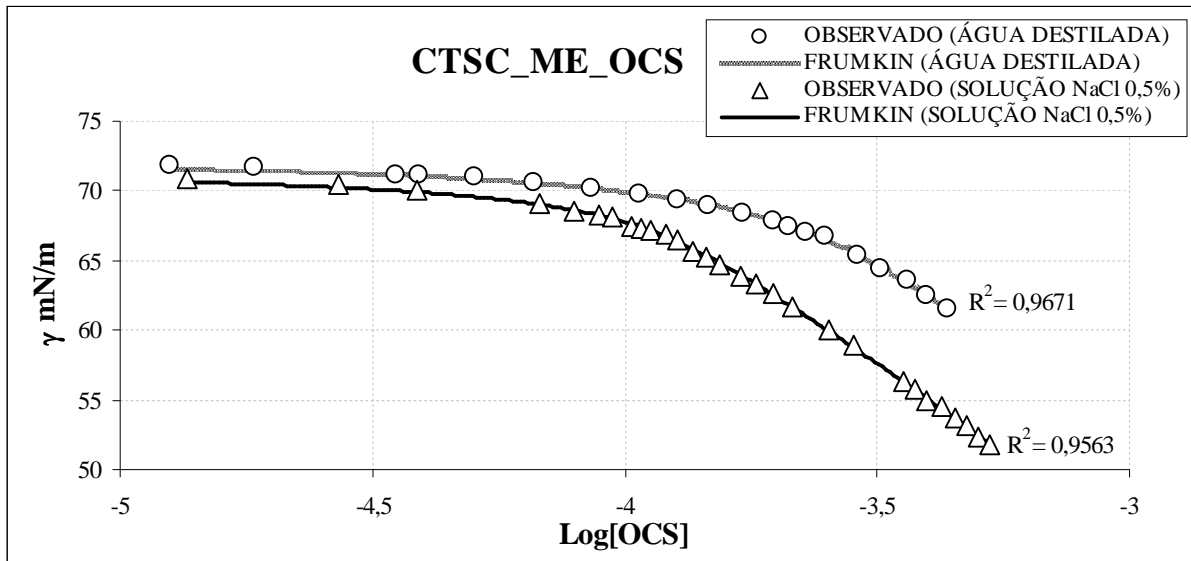


(a)

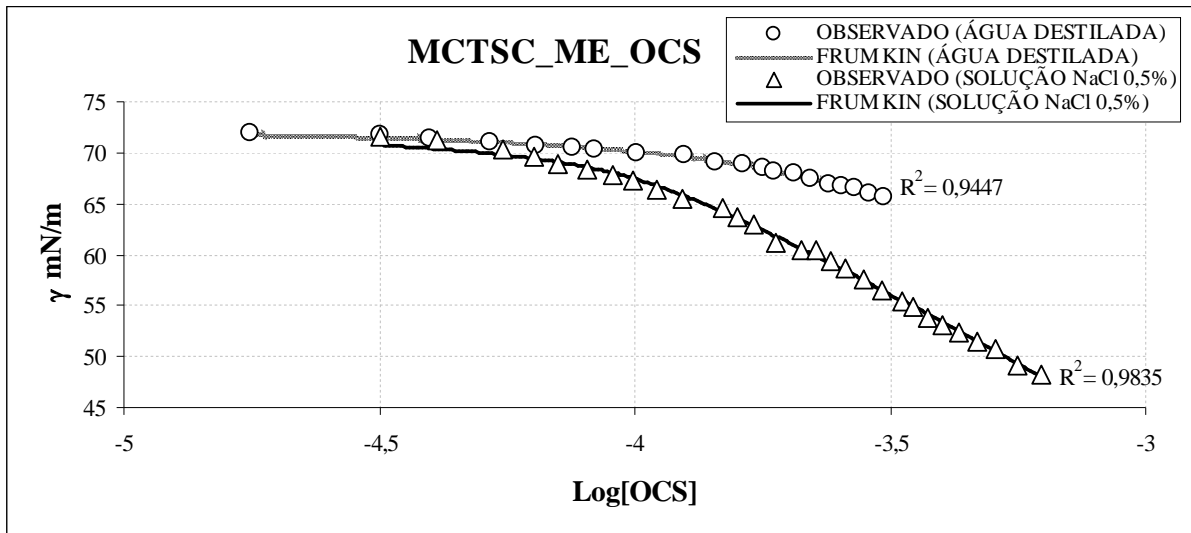


(b)

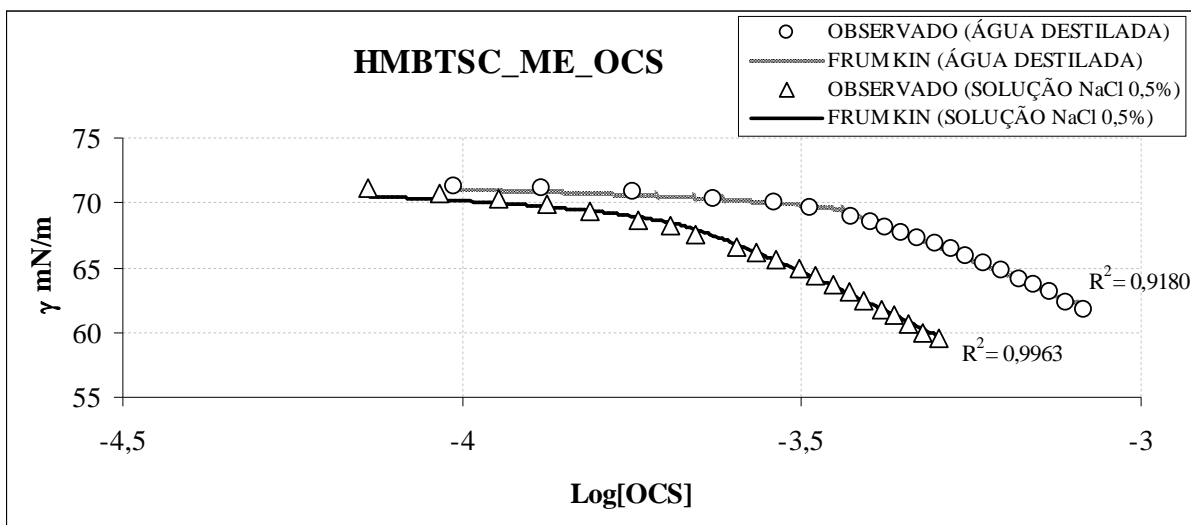
Figura 46– Isotermas de Frumkin: (a) OCS Livre; (b) ME_OCS



(a)



(b)



(c)

Figura 47 – Isotermas de Frumkin: (a) CTSC_ME_OCS; (b) MCTSC_ME_OCS; (c) HMBTSC_ME_OCS

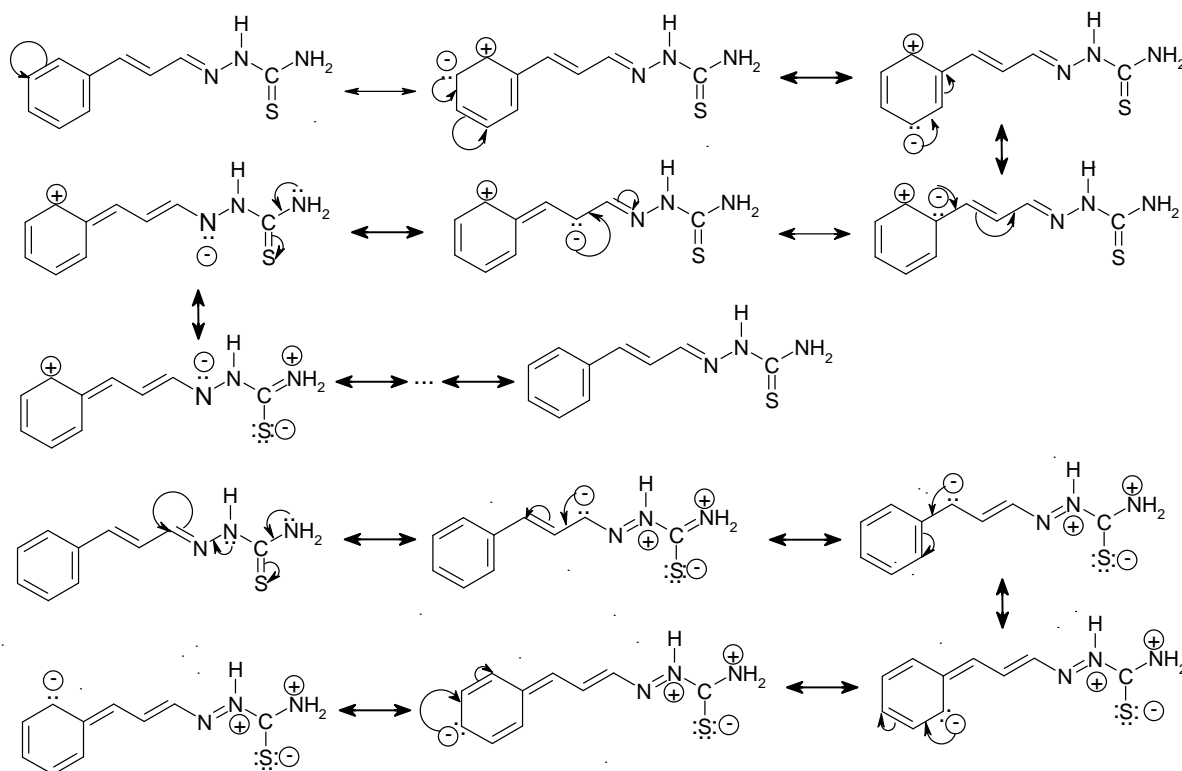


Figura 48 – Formas canônicas para 4-N-cinamoil-tiossemicarbazona (CTSC)

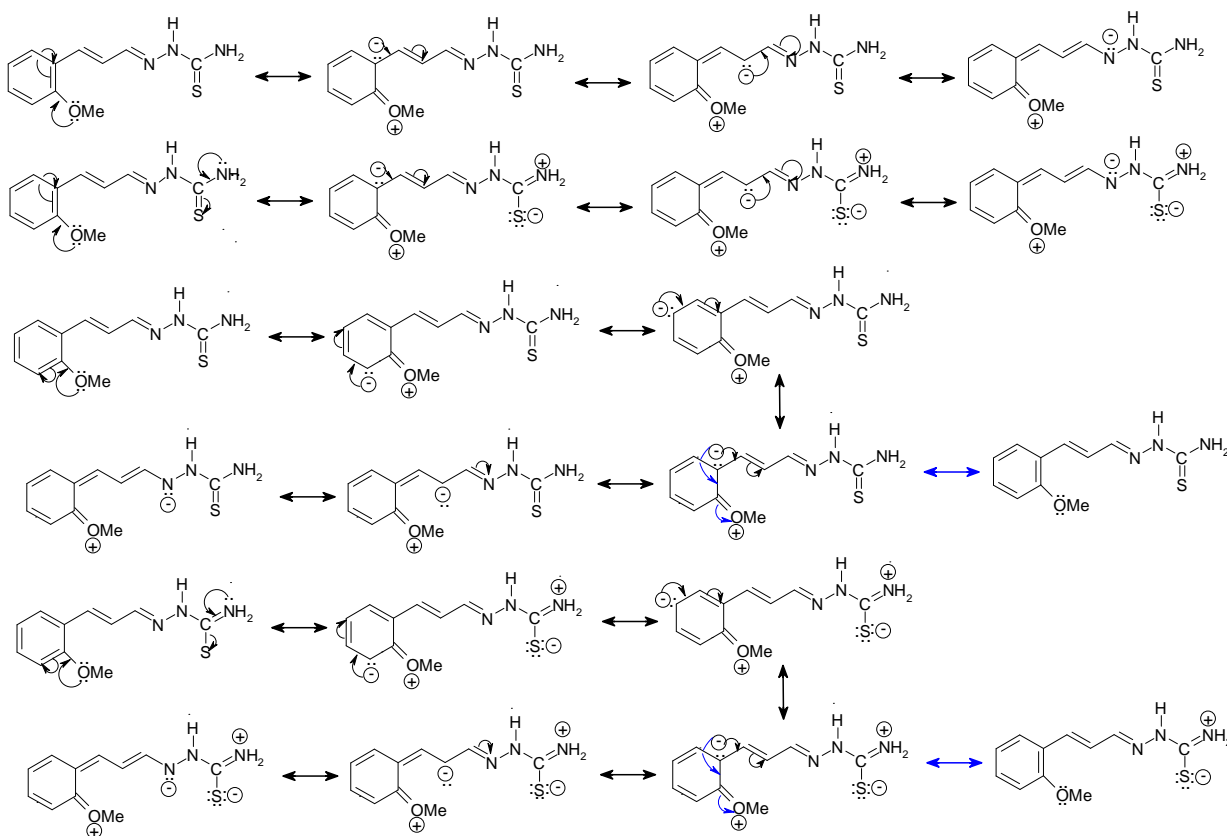


Figura 49 – Formas canônicas para 4-N-(2'-metoxicinamoil)-tiossemicarbazona (MCTSC)

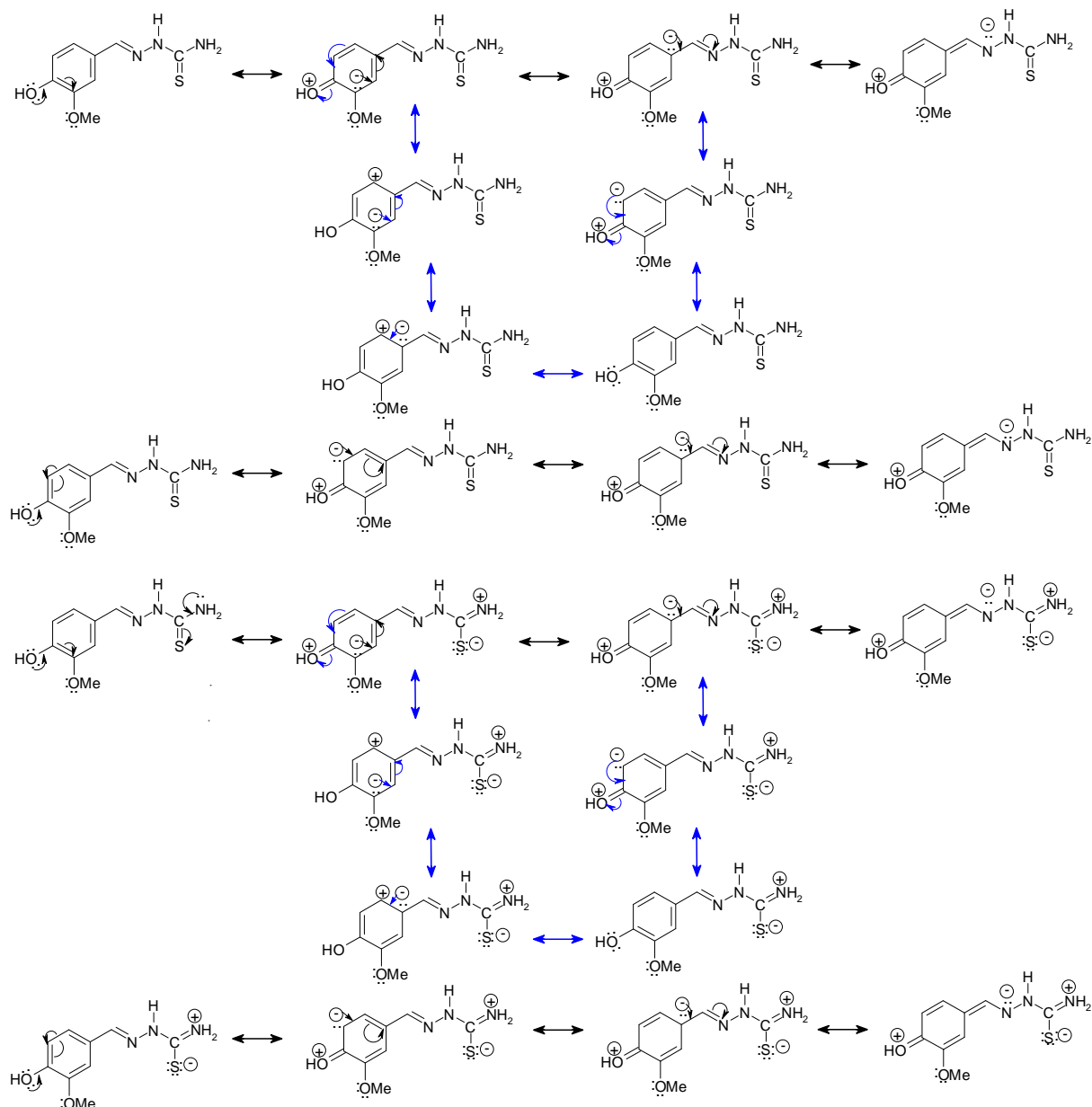


Figura 50 – Formas canônicas para 4-N-(4'-hidroxi-3'-metoxibenzoil)-tiossemicarbazona (HMBCTSC)

4.5 ESTUDO DA EFICIÊNCIA DE TIOSSEMICARBAZONAS SOLUBILIZADAS NO SISTEMA ME_OCS NA INIBIÇÃO À CORROSÃO EM AÇO CARBONO AISI 1020, EM MEIO SALINO

O sistema microemulsionado ME_OCS é composto de tensoativo (20% de OCS), cotensoativo (20% de butanol), fase aquosa (55% de água) e fase oleosa (5% de querosene). Os sistemas microemulsionados com as tiossemicarbazonas (**Tabela 7**) solubilizadas foram

preparados conforme a solubilidade máxima de cada uma. Para a realização dos ensaios preparou-se uma solução suporte de NaCl padrão a 0,5% em massa, para o sistema microemulsionado (ME) foi escolhido um ponto dentro da região de WIV rico em água.

A **Tabela 12** mostra a relação dos percentuais de concentrações das tiossemicarbazonas solubilizadas nos sistemas microemulsionados (TSC-ME) em função dos volumes das soluções de NaCl (0,5%).

Tabela 12 – Percentual das concentrações dos sistemas (TSC-ME) em função da concentração do volume da solução NaCl (0,5%)

| V_{NaCl} (mL) | $V_{\text{TSC-ME}}$ (mL) | [TSC-ME]/% | [OCS](g) | [OCS]/% |
|------------------------|--------------------------|------------|----------|---------|
| 20 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 18 | 2 | 10 | 0,04 | 2 |
| 16 | 4 | 20 | 0,08 | 4 |
| 14 | 6 | 30 | 0,12 | 6 |
| 12 | 8 | 40 | 0,16 | 8 |
| 10 | 10 | 50 | 0,20 | 10 |
| 8 | 12 | 60 | 0,24 | 12 |
| 6 | 14 | 70 | 0,28 | 14 |
| 4 | 16 | 80 | 0,32 | 16 |
| 2 | 18 | 90 | 0,36 | 18 |
| 0 | 20 | 100 | 0,40 | 20 |

Os sistemas CTSC_ME_OCS, MCTSC_ME_OCS e HMBTSC_ME_OCS foram avaliadas pelo método galvanostático. A quantidade de cada tiossemicarbazona que corresponde ao gasto necessário para as análises de eficiência de inibição à corrosão, encontra-se descrita na **Tabela 13**.

Tabela 13 – Massa de tiossemicarbazona necessária para teste de inibição à corrosão

| Tiossemicarbazona | Massa (g) | Volume de ME_OCS (mL) | [TSC]/% |
|-------------------|-----------|-----------------------|---------|
| CTSC | 0,214 | 110,0 | 0,19 |
| MCTSC | 0,073 | 110,0 | 0,07 |
| HMBTSC | 0,290 | 110,0 | 0,26 |

As curvas de eficiência observadas versus concentração de cada sistema avaliado e suas isotermas de Langmuir e Frumkin, foram analisadas comparativamente. A **Figura 51** apresenta as eficiências de inibição à corrosão de CTSC_ME_OCS (**Figura 51a**), MCTSC_ME_OCS (**51b**) e HMBTSC_ME_OCS (**51c**). As diferenças observadas entre as moléculas adsorvidas, em cada sistema, indicaram a seguinte ordem de eficiência de inibição à corrosão: CTSC_ME_OCS com eficiência máxima de 85,7%, MCTSC_ME_OCS (84,04%), e HMBTSC_ME_OCS (83,33%). Comparativamente, observou-se que a isoterma

de Frumkin (onde utilizou-se os parâmetros descritos na **Tabela 14**), aproxima-se mais dos dados experimentais do que a isoterma de Langmuir (**Figura 51**). Na isoterma de Frumkin as constantes de adsorção (K_f) e os parâmetros de interação lateral (A) de CTSC_ME_OCS, MCTSC_ME_OCS e HMBTSC_ME_OCS apresentaram melhores resultados.

Tabela 14 - Constante de Frumkin (K_f) e Langmuir (K_l), e interação lateral (A)

| | FRUMKIN | | LANGMUIR | EFICIÊNCIA (%) |
|----------------------|-----------------------|-------|-----------------------|----------------|
| | K_f | A | K_l | |
| OCS Livre* | $4,31 \times 10^{+2}$ | -0,06 | $4,42 \times 10^{+2}$ | 71,00 |
| ME_OCS * | $2,36 \times 10^{+2}$ | -1,55 | $3,85 \times 10^{+2}$ | 74,00 |
| CTSC_ME_OCS | $1,31 \times 10^{+3}$ | 6,91 | $0,95 \times 10^{+1}$ | 85,70 |
| MCTSC_ME_OCS | $1,23 \times 10^{+5}$ | 12,2 | $1,21 \times 10^{+1}$ | 84,04 |
| HMBTSC_ME_OCS | $2,84 \times 10^{+1}$ | 2,26 | $0,69 \times 10^{+1}$ | 83,33 |

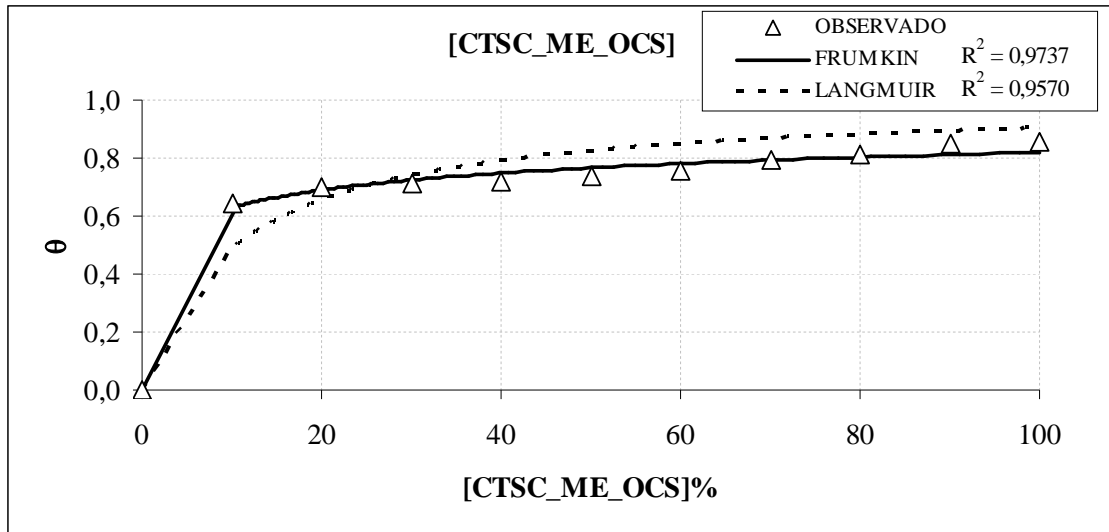
*Fonte: Rossi, 2007

Os resultados obtidos para os sistemas CTSC_ME_OCS, MCTSC_ME_OCS e HMBTSC_ME_OCS, foram comparados com o estudo realizado por Rossi (2007), que avaliou o tensoativo OCS livre e o ME_OCS, através do método galvanostático (**Tabela 14**). A diferença observada nas constantes de adsorção (K_f) de CTSC_ME_OCS ($1,31 \times 10^{+3}$), MCTSC-ME-OCS ($1,23 \times 10^{+5}$) e HMBTSC-ME-OCS ($2,84 \times 10^{+1}$), podem ser justificadas pela presença dos átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre presente nas moléculas das tiossemicarbazonas testadas. A presença destes elementos geram uma série significativa de espécies carregadas (**Figuras 48, 49 e 50**), que promovem uma maior interação da molécula com a superfície metálica, favorecendo a inibição à corrosão. Desta forma, justifica-se o maior potencial anticorrosivo dos sistemas CTSC-ME-OCS (85,7%), MCTSC_ME_OCS (84,04%) e HMBTSC_ME_OCS (83,3%), quando comparado ao sistema OCS-ME (74%).

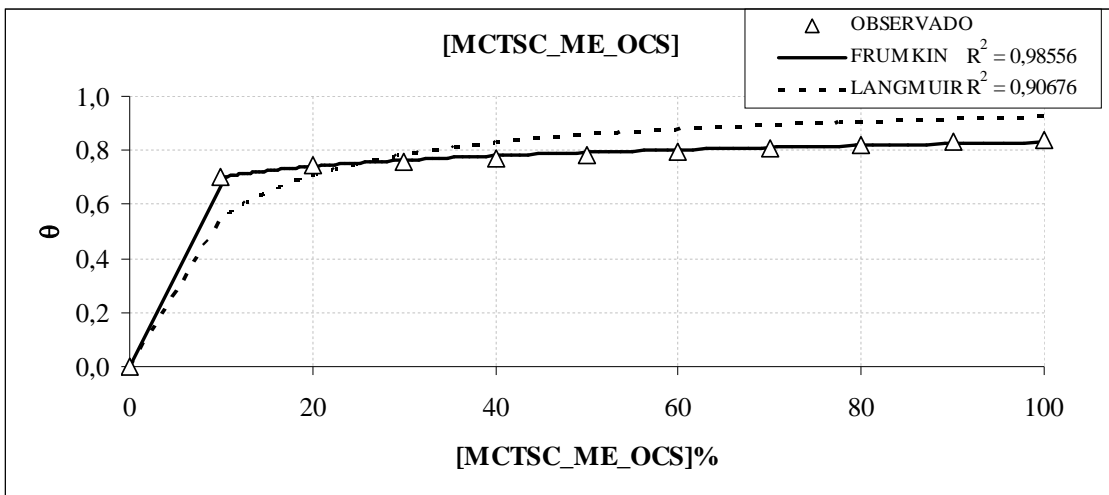
A comparação entre o parâmetro de interação lateral (A) das tiossemicarbazonas (**Tabela 14**) com o tensoativo OCS livre e com o sistema ME_OCS sugere que a ocorrência de interação lateral (atrativa) é significativamente maior para as tiossemicarbazonas em função da maior adsorção [líquido-sólido (TSC_ME-metal) entre as tiossemicarbazonas (suas estruturas canônicas geram várias espécies carregadas, **Figuras 48, 49 e 50**) e a superfície metálica].

O fato das tiossemicarbazonas não terem sido solúveis em meio neutro, impossibilitou a realização de testes com a substância solubilizada em meio salino, dificultando esclarecimentos mais precisos sobre a eficiência real de cada substância (CTSC, MCTSC e

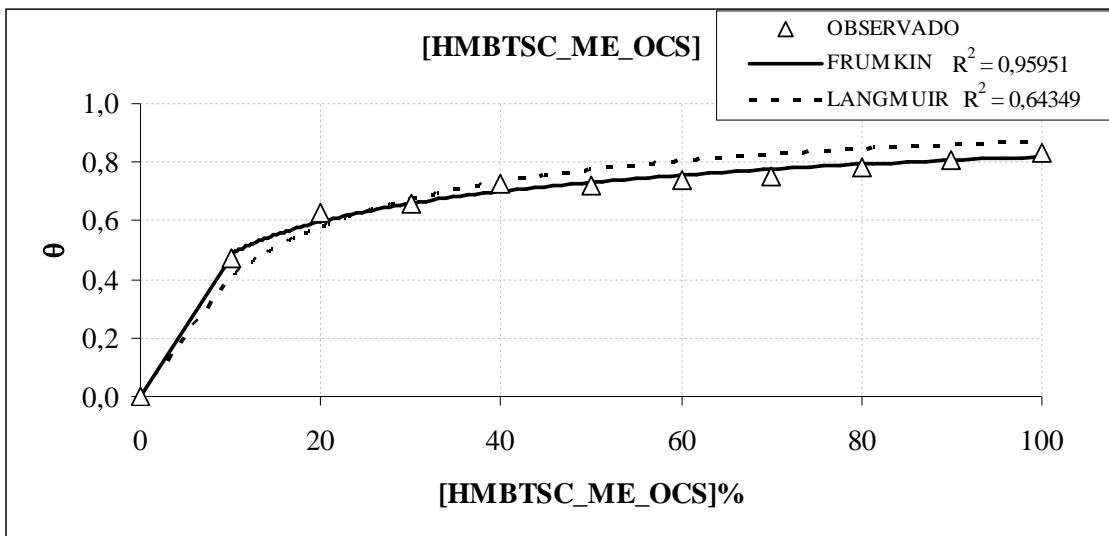
HMBTSC). No entanto, estudos anteriores mostraram que a CTSC (4-N-cinamoil-tiossemicarbazona) solubilizada em meio ácido apresentou eficácia máxima de inibição à corrosão em torno de 99% (10^{-4}M) (KHALIL, 2003; AMEER *et al.*, 2002; QURAIISHI e JAMAL, 2002; JAMAL e QURAIISHI, 2000; KHAMIS *et al.*, 2000). Observou-se também, que substâncias orgânicas ricas em heteroátomos (oxigênio, nitrogênio) e em anel aromático (apresentam elevada distribuição de cargas) são inibidores eficientes (EBENSO *et al.*, 1999). Neste trabalho, confirmou-se que CTSC, MCTSC e HMBTSC possuem características estruturais que favorecem suas utilizações como inibidores de corrosão.



(a)



(b)



(c)

Figura 51 – Isotermas de Frumkin e Langmuir: (a) CTSC_ME_OCS; (b) MCTSC_ME_OCS; (c) HMBTSC_ME_OCS

5 CONCLUSÕES

A realização deste trabalho possibilitou as seguintes conclusões:

- O percentual de solubilização de CTSC, MCTSC e HMBTSC no sistema ME_OCS foi satisfatório, não tendo sido eficaz para DATSC e CQTSC.
- O sistema ME_DBS solubilizou satisfatoriamente para CTSC, MCTSC e CQTSC, surgindo como uma opção para solubilização destas tiossemicarbazonas. No entanto, em função dos baixos custos para obtenção da microemulsão ME_OCS, quando comparado à ME_OCS, avaliou-se o potencial anticorrosivo de CTSC, MCTSC e HMBTSC solubilizados no sistema ME_OCS.
- Através do estudo de adsorção em interface fluídas para CTSC_ME_OCS, MCTSC_ME_OCS e HMBTSC_ME_OCS, bem como OCS livre e OCS microemulsionado (ME_OCS) observou-se que as tiossemicarbazonas solubilizadas no sistema ME_OCS (solução NaCl 0,5%) apresentaram diminuição da CMC na presença do eletrólito (Na^+Cl^-). Resultados similares foram obtidos para OCS livre (solubilizado em NaCl 0,5%) e ME_OCS (em meio salino).
- A partir da energia livre de micelização de Gibbs (ΔG_{mic}), observou-se que o processo de micelização de ME_OCS, CTSC_ME_OCS, MCTSC_ME_OCS e HMBTSC_ME_OCS é espontâneo, já que os valores de ΔG_{mic} foram negativos, sugerindo que a adsorção ocorre na interface fluída (gás-líquido). Os valores do parâmetro A mostram que há uma boa área de adsorção na interface.
- Os valores negativos obtidos para o parâmetro A (interação lateral entre as moléculas) de OCS livre e ME_OCS, bem como para CTSC_ME_OCS, MCTSC_ME_OCS e HMBTSC_ME_OCS sugerem a ocorrência de interações laterais entre as moléculas testadas. Este tipo de interação pode ser justificada pelas forças de repulsão entre a parte polar do tensoativo e as cargas das espécies de ressonância de cada substância. As constantes de adsorção de Frumkin (K_f) obtidas para OCS livre (solubilizado em água e em meio salino) e ME_OCS, bem como para as tiossemicarbazonas solubilizadas em ME_OCS, sofre variação em função do meio aquoso [água destilada e solução salina (NaCl)].
- A realização deste trabalho permitiu concluir que as substâncias CTSC, MCTSC e HMBTSC solubilizadas no sistema ME_OCS são eficazes como inibidores de corrosão, apresentando eficiência máxima de 85,7% (CTSC_ME_OCS), 84,04% (MCTSC_ME_OCS)

e 83,3% (HMBTSC_ME_OCS), em baixas concentrações [0,19 (CTSC), 0,07 (MCTSC) e 0,26% (HMBTSC)].

- Os resultados obtidos neste trabalho poderão contribuir para a produção de novos inibidores de corrosão, bem como incentivar novos projetos de pesquisa que são voltados para indústria de petróleo.

REFERÊNCIAS

ABD-EL-REHIM, S.S.; HASSAN, H.H.; AMIN, M.A. The corrosion inhibition study of sodium dodecyl benzene sulphonate to aluminium and its alloys in 1.0 M HCl solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, n. 2, p. 337-348, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 13 nov. 2006. DOI: 10.1016/S0254-0584(01)00602-2

ABERT, M.; MORA, N.; LACOMBE, J.M. Synthesis and surface-active properties of a new class of surfactants derived from D-gluconic acid. **Carbohydrate Research**, v. 337, n. 11, p. 997-1006, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 12 abr. 2007. DOI: 10.1016/S0008-6215(02)00083-6

ABOOFAZELI, R.; BARLOW, D.J.; LAWRENCE, M.J. Particle size analysis of concentrated phospholipids microemulsions: I. Total intensity light scattering. **American Association of Pharmaceutical Scientists**, v. 2, n. 2, p. 1-13, 2000. Disponível em: <<http://www.aapsj.org/articles/ps0202/ps020213/ps020213.pdf>>. Acesso em: 07 mar. 2008. DOI: 10.1208/ps020213

ADAM, N.K. **The physics and chemistry of surfaces**. 3. ed. London: Oxford University Press, 1941. ISBN x-10-111668-2

ADAMSON, A.W. A model for micellar emulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 29, n. 2, p. 261-267, 1969. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: DOI: 10.1016/0021-9797(69)90195-7

_____. **Physical chemistry of surfaces**, 3. ed. New York: John Wiley and Sons LTD, 1976. ISBN 0471007943

_____. GAST, A.P. **Physical chemistry of surfaces**. 6. ed. New York: Willey e Soons, 1997. ISBN 0-417-14873-3

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>>. Acesso em: 13 nov. 2006. DOI: 10.1016/S0927-7757(96)03769-7

ALSABAGH, A.M.; MIGAHED, M.A.; HAYAM, S.A. Reactivity of polyester aliphatic amine surfactants as corrosion inhibitors for carbon steel in formation water (deep well water). **Corrosion Science**, v. 48, n. 4, p. 813-828, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 10 maio 2007. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.04.009

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, Juiz de Fora, 2005.

AMBROGI, A.; LISBOA, J.C.; VERSOLATO, E.F. **Unidades modulares de química**. São Paulo: Gráfica Editora Hamburg, 1987.

AMEER, M.A.; KHAMIS, E.; AL-SENANI, G. Influence of phosphoric acid produced by wet process on corrosion behaviour of steel: Effect of TSC and its derivatives on the corrosion behavior on steel in phosphoric acid. In: Nunez, M. **Prevention of metal corrosion: new research**. Portland: Nova Science Publishers, Inc., 2007. ISBN 1-59454-500-6

_____. _____. _____. Effect of temperature on stability of adsorbed inhibitor on steel in phosphoric acid solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 32, n. 2, p. 149-156, 2002. ISSN 0021-891x

ANTALEK, B.; WILLIAMS, A.; GARCÍA, E.; WALL, D.H.; SONG, S.; TEXTER, J. Interfacial packing transition of AOT in reverse microemulsions. In: PILLAI, V.; SHAH, D.O. **Dynamic properties of interfaces and association structures**. Champaign: AOCS Press, 1996. ISBN 0935315705

ARAB, S.T. Inhibition action of thiosemicarbazone and some of its *p*-substituted compounds on the corrosion of iron-base metallic glass alloy in 0.5 M H₂SO₄ at 30°C. **Materials Research Bulletin**, v. 43, n. 3/4, p. 510-521, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 15 maio 2009. DOI: 10.1016/j.materresbull.2007.10.025

_____. EMRAN, K.M. Structure effect of some thiosemicarbazone derivatives on the corrosion of Fe₇₈B₁₃Si₉ glassy alloy in Na₂SO₄ solution. **Materials Letters**, v. 62, n. 6/7, p. 1022-1032, 2008. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 15 maio 2009. DOI: 10.1016/j.matlet.2007.05.088

ATKINS, P.W. **Physical chemistry**. 5. ed. Oxford: Oxford University Press, 1994. ISBN 0198557302

ATTWOOD, D.; FLORENCE, A.T. **Surfactants systems: their chemistry, pharmacy and biology**. London: Chapman and Hall, 1983. ISBN 0412148404

BANERJEE, G.; MALHOTRA, S.N. Contribution to adsorption of aromatic amines on mild steel surface from HCl solutions by impedance, UV, and Raman spectroscopy. **Corrosion**, v. 48, n. 1, p. 10-15, 1992. ISSN 0010-9312

BARD, A.J.; FAULKNER, L.R. **Electrochemical methods: Fundamentals and Applications**. New York: Wiley, 1980. ISBN 0471055425

BARAKAT, Y.F.; HASSAN, A.M.; BARAKA, A.M. Corrosion inhibition of mild steel in aqueous solution containing H₂S by some thiosemicarbazone compounds. **Materialwissenschaft und Werkstofftechnik**, v. 31, n. 2, p. 175-183, 2000. Disponível em: <<http://www3.interscience.wiley.com/>>. Acesso em: 15 maio 2009. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4052(200002)31:2<175::AID-MAWE175>3.0.CO;2-3

BARROS NETO, E.L. **Extração de cobre utilizando microemulsões: otimização e modelagem**. 1996. 138f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Natal, 1996.

BASSETT, J.; DENNEY, R.C.; JEFFERY, G.H.; MENDHAM, J. **VOGEL - Análise inorgânica quantitativa**. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1981. ISBN: 8587068016

BECHER, P. **Encyclopedia of emulsion technology, applications**. New York: Marcel Dekker, 1985. ISBN 0824718771

BELLOCQ, A.M.; ROUX, D. Phase diagram and critical behavior of a quaternary microemulsion systems. In: FRIBERG, S.; BOTHOREL, P. **Microemulsion: structure and dynamics**. Boca Raton: CRC Press, 1987. ISBN 0849365988

BENNETT, K.E.; HATFIELD, J.C.; DAVIS, H.T.; MACOSKO, C.W.; SCRIVEN, L. E. Viscosity and conductivity of microemulsions. In: ROBB, I.D. **Microemulsions**. New York: Plenum Press, 1982. ISBN 0306408341

BENTO, F.M.; GAYLARDE, C.C. Biodeterioration of stored diesel oil: studies in Brazil. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 47, n. 2, p. 107-112, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 15 ago. 2006. DOI: 10.1016/S0964-8305(00)00112-8

BEREKET, G.; GULEC, A.; YURI, A. Inhibition efficiencies of some organic compounds on the corrosion of zinc in alkaline media. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 53, n. 1, p. 52-56, 2006. Disponível em: <<http://www.emeraldinsight.com>>. Acesso em: 3 dez. 2006. DOI: 10.1108/00035590610637465

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

BORYS, N.F.; HOLT, S.L.; BARDEN, R.E. Detergentless water/oil microemulsions. III. Effect of KOH on phase diagram and effect of solvent composition on base hydrolysis of esters. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 71, n. 3, p. 526-532, 1979. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 07 mar. 2008. DOI: 10.1016/0021-9797(79)90327-8

BRANZOI, V.; BRANZOI, F.; BAIBARAC, M. The inhibition of the corrosion of Armco iron in HCl solutions in the presence of surfactants of the type of N-alkyl quaternary ammonium salts. **Materials Chemistry and Physics**, v. 65, n. 3, p. 288-297, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 3 dez. 2006. DOI: 10.1016/S0254-0584(00)00260-1

BRINON, L.; GEIGER, S.; ALARD, V.; DOUCET, J.; TRANCHANT, J.F.; COUARRAZE, G. Percutaneous absorption of sunscreens from liquid crystalline phases. **Journal of Controlled Release**, v. 60, n. 1, p. 67-76, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 25 abr. 2008. DOI: 10.1016/S0168-3659(99)00054-1

BROLO, A.G.; TEMPERINI, M.L.A.; AGOSTINHO, S.M.L. Copper dissolution in bromide medium in the absence and presence of hexamethylenetetramine (HMTA). **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 30, p. 559-571, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 15 ago. 2006. DOI: 10.1016/S0013-4686(98)00179-0

BRUBAKER, G.R.; PHILPPIS, P.B.P. **Corrosion chemistry**. Washington: American Chemical Society, 1979. ISBN 0841204713

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>>. Acesso em: 28 mar. 2008. DOI: 10.1016/j.cis.2004.02.003

CASERO, I.; SILICIA, D.; RUBIO, S.; PÉREZ, B.D. Analytical potential of mixed micelle-based methodology for the determination of ionic surfactants. **Analytica Chimica Acta**, v. 345, n. 1/3, p. 75-86, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 17 jun. 2009. DOI: 10.1016/S0003-2670(97)00081-0

CAZABAT, A.M.; LANGEVIN, D.; POUCHELON, A. Light-scattering study of water-oil microemulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 73, n. 1, p. 1-12, 1980. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em 07 mar. 2008 DOI: 10.1016/0021-9797(80)90114-9

CECCHINI, M.A.G. Meios corrosivos, In: SIMPÓSIO SUL-AMERICANO DE CORROSÃO METÁLICA, 2., 1971, Rio de Janeiro, **Anais...** Rio de Janeiro: ABRACO-IBP, 1971, p. 317-334.

_____. **Proteção contra corrosão**. São Paulo: SENAI Departamento Regional de São Paulo, 1990.

ÇELEBI, N.; TÜRKYILMAZ, A.; GÖNUL, B.; ÖZOGUL, C. Effects of epidermal growth factor microemulsion formulation on the healing of stress-induced gastric ulcers in rats. **Journal of Controlled Release**, v. 83, n. 2, p. 197-210, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 07 mar. 2008. DOI: 10.1016/S0168-3659(02)00198-0

CHATENAY, D.; URBACH, W.; CAZABAT, A.M.; LANGEVIN, D. Onset of droplet aggregation from self-diffusion measurements in microemulsions. **Physical Review Letters**, v. 54, n. 20, p. 2253-2256, 1985. ISSN 0031-9007

CHEN, H.; CHANG, X.; WENG, T.; ZHAO, V.; GAO, Z.; YANG, Y.; XU, H.; YANG, X. A study of microemulsion systems for transdermal delivery of triplolide. **Journal of Controlled Release**, v. 98, n. 3, p. 427-436, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 11 jul. 2008. DOI: 10.1016/j.jconrel.2004.06.001

CHEN, Q.; SHEN, X.; GAO, H. Formation of nanoparticles in water-in-oil microemulsions controlled by the yield of hydrated electron: the controlled reduction of Cu^{2+} . **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 308, n. 2, p. 491-499, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 28 mar. 2008. DOI: 10.1016/j.jcis.2006.12.021

COLPAERT, H. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. 2. ed. São Paulo: Engenheiro Edgard Blücher, 1965.

CONSTANTINIDES, P.P. Lipid microemulsions for improving drug dissolution and oral absorption: physical and biopharmaceutical aspects. **Pharmaceutical Research**, v. 12, n. 11, p. 1561-1572, 1995. Disponível em: <<http://www.springerlink.com>>. Acesso em: 28 mar. 2008. DOI: 10.1023/A:1016268311867

_____. SCARLAT, J.P.; LANCASTER, C.; MARCELLO, J.; MARKS, G.; ELLENS, H.; SMITH, P.L. Formulation and intestinal absorption enhancement evaluation of water in oil microemulsions incorporating medium-chain glycerides. **Pharmaceutical Research**, v. 11, n. 10, p. 1385-1390, 1994. Disponível em: <<http://www.springerlink.com>>. Acesso em: 25 abr. 2008. DOI: 10.1023/A:1018927402875

_____. WELZEL, G.; ELLENS, H.; SMITH, P.L.; STURGIS, S.; YIV, S.H.; OWEN, A.J. Water in oil microemulsions containing medium-chain fatty acid/salts: formulation and intestinal absorption enhancement evolution. **Pharmaceutical Research**, v. 13, n. 2, p. 210-215, 1996. Disponível em: <<http://www.springerlink.com>>. Acesso em: 28 mar. 2008. DOI: 10.1023/A:1016030812272

COONEY, D.O. **Adsorption design for wastewater treatment**. USA: Lewis Publishers, 1999. ISBN 1566703336

CORREIA, A.N.; GOUVEIA, F.; ROMERO, F.B.; LIMA NETO, P. Ação mecanística de surfactantes na cinética de corrosão metálica. **Química Nova**, v. 16, n. 6, p. 524-527, 1993. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/1993/vol16n6/index.htm>>. Acesso em: 07 mar. 2008. ISSN 0100-4042

CORTI, M.; MINERO, C.; DEGIORGIO, V. Could point transition in nonionic micellar solutions. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 88, n. 2, p. 309-317, 1984. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 12 mar. 2007. DOI: 10.1021/j150646a029

COULSON, J.M.; RICHARDSON, J.F. **Tecnologia química**. v. 3. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1982. ISBN 0000040932

CREVECOEUR, J.J.; COOLEGEM, J.F.; NELISSEN, L.; LEMSTRA, P.J. Water expandable polystyrene (WEPS). Part 3. Expansion behaviour. **Polymer**, v. 40, n. 13, p. 3697-3702, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 3 dez. 2006. DOI: 10.1016/S0032-3861(98)00621-1

CROSS, J. **Anionic surfactants: chemical analysis**. Surfactants science series, v. 8, New York: Marcel Dekker, 1977. ISBN 0824766245

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>>. Acesso em: 28 mar. 2008. 10.1016/S0010-7824(01)00233-5

CUNHA JÚNIOR, A.S.; FIALHO, S.L.; CARNEIRO, L.B.; ORÉFICE, F. Microemulsões como veículo de drogas para administração ocular tópica. **Arquivos Brasileiros de Oftalmologia**, v. 66, n. 3, p. 385-391, 2003. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/abo/v66n3/v66n03a24.pdf>>. Acesso em: 07 mar. 2008. ISSN 1678-2925

CUNHA, J.D. **Avaliação de heterociclo do tipo mesoionico solubilizado em sistema microemulsionado para aplicação em dutos**. 2008. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Natal, 2008.

CURBELO, F.D.S. **Recuperação avançada de petróleo utilizando tensoativos**. 2006. 217f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, 2006.

DALMORA, M.E.A.; DALMORA, S.L.; OLIVEIRA, A.G. Inclusion complex of piroxicam with β -cyclodextrin and incorporation in cationic microemulsion. In vitro drug release and in vivo topical anti-inflammatory effect. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 222, n. 1, p. 45-55, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 14 mar. 2008. DOI: 10.1016/S0378-5173(01)00692-5

_____. OLIVEIRA, A.G. Inclusion complex of piroxicam with β -cyclodextrin and incorporation in hexadecyltrimethylammonium bromide based microemulsion. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 184, n. 2, p. 157-164, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 14 mar. 2008. DOI: 10.1016/S0378-5173(99)00099-X

DANIELSSON, I.; LINDMAN, B. The definition of microemulsion. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 3, n. 4, p. 391-392, 1981. ISSN 0927-7757

DANTAS NETO, A.A.; DANTAS, T.N.C.; MOURA, M.C.P.A.; BARROS NETO, E.L.; DUARTE, L.J.N. Study of Microemulsions Systems Applied to Mineral Flotation. **Industrial and Engineering Chemical Research**, v. 42, n. 9, p. 1994-1997, 2003. ISSN 0888-5885

DANTAS, T. N.C.; VALE, T.Y.F.; DANTAS NETO, A.A.; SCATENA H. Jr.; MOURA, M.C.P.A. Micellization study and adsorption properties an ionic surfactant synthesized from hydrogenated cardanol in air-water in air-brine interfaces. **Colloid Polymer Science**. v. 287, n. 1, p. 81-87, 2009. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/>>. Acesso em: 17 jun. 2009. DOI: 10.1007/s00396-008-1956-1

_____. SANTANNA, V.C.; DANTAS NETO, A.A.; BARROS NETO, E.L.; MOURA, M.C.P. A. Rheological properties of a new surfactant-based fracturing gel. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 225, n. 1/3, p. 129-135, 2003b. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 3 dez. 2006. DOI: 10.1016/S0927-7757(03)00355-8

_____. DANTAS, M.S.G.; DANTAS NETO, A.A.; D'ORNELLAS, C.V.; QUEIROZ, L.R. Novel antioxidants from cashew nut shell liquid applied to gasoline stabilization. **Fuel**, v. 82, n. 12, p. 1465-1469, 2003a. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 3 dez. 2006. DOI: 10.1016/S0016-2361(03)00073-5

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

_____. _____. _____. _____. GURGEL, A. Micellization and adsorption thermodynamics of novel ionic surfactants at fluid interfaces. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 207, n. 1/3, p. 243-252. 2002a. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 3 dez. 2006. DOI: 10.1016/S0927-7757(02)00117-6

_____. DANTAS NETO, A.A.; MOURA, E.F. Microemulsion systems applied to breakdown petroleum emulsions. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 32, n. 2/4, p. 145-149, 2001c. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 3 dez. 2006. DOI: 10.1016/S0920-4105(01)00156-5

_____. _____. MOURA, M.C.P.A. Removal of chromium from aqueous solutions by diatomite treated with microemulsion. **Water Research**, v. 35, n. 9, p. 2219-2224, 2001b. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 3 dez. 2006. DOI: 10.1016/S0043-1354(00)00507-8

_____. SILVA, A.C.; DANTAS NETO, A.A. New microemulsion systems using diesel and vegetable oils. **Fuel**, v. 80, n. 1, p. 75-81, 2001a. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 3 dez. 2006. DOI: 10.1016/S0016-2361(00)00068-5

DAVIES, J.T. A quantitative kinetic theory of the emulsion type 1. Physical Chemistry of the Emulsifying agent, gas/liquid and liquid/liquid interface. In: SHULMAN, J.H. **Proceeding of the Second International Congress of Surface Activity**, v. 1, p. 426-438, London: Butterworths, 1957. ASIN B0014MM9D4

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

DE MORAES, S.L.; REZENDE, M.O.O. Determinação da concentração micelar crítica de ácidos húmicos por medidas de condutividade e espectroscopia. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 701-705, 2004. Disponível em: <<http://www.quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2005/vol24n5/03-AR03195.pdf>>. Acesso em: 29 mar. 2007. ISSN 1678-7064

DESAI, J.D.; BANAT, I.M. Microbial production of surfactants and their commercial potential. **Microbiology and Molecular Biology Reviews**, v. 61, n. 1, p. 47-64, 1997. ISSN 1092-2172

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>>. Acesso em: 10 maio 2007. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.10.035

DJORDJEVIC, L.; PRIMORAC, M.; STUPAR, M. In vitro release of diclofenac diethylamine from caprylocaproyl macrogolglycerides based microemulsions. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 296, n. 1/2, p. 73-79, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 28 mar. 2008. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2005.02.014

DONBROW, M. Molecular areas of polyoxyethylene n-hexadecanols and relations of area to chain length and dispersion of nonionic surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 53, n. 1, p. 145-147, 1975. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 03 dez. 2006. DOI: 10.1016/0021-9797(75)90046-6

EBENSO, E.E.; EKPE, U.J.; ITA, B.I.; OFFING, 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. **Material Chemistry and Physics**, v. 60, n. 1, p. 79-90, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 15 ago. 2006. DOI: 10.1016/S0254-0584(99)00074-7

ECHEVARRIA, A.; BELLIENY, M.S.S. Síntese de Novas 4N-(4 ou 2-X-Estiril)-Tiosemicarbazonas. In: CONGRESSO LATINOAMERICANO DE QUÍMICA, 26., 2004. Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 27., 2004, Salvador. **Anais...** Salvador: SBQ, 2004

EKPE, U.J.; IBOK, U.J.; ITA, B.I.; OFFING, O.E.; EBENSO, E.E. Inhibitory action methyl and phenyl thiosemicarbazone derivatives on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. **Material Chemistry and Physics**, v. 40, n. 2, p. 87-93, 1995. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 15 ago. 2006. DOI: 10.1016/0254-0584(94)01464-R

ELACHOURI, M.; HAJJI, M.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>>. Acesso em: 10 maio 2007 DOI:10.1016/0010-938X(94)00134-R

_____. 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>>. Acesso em: 10 maio 2007. DOI: 10.1016/S0010-938X(00)00063-9

_____. HAJJI, M. S.; SALEM, M.; KERTIT, S.; ARIDE, J.; COUDERT, R.; ESSASSI, E. M. Some nonionic surfactants as inhibitors of the corrosion of iron in acid chloride solutions. **Corrosion**, v. 52, n. 2, p. 103-108, 1996. ISSN 00109312

ESCUADERO, F.J.O. **Extraction de cations métalliques avec des microémulsions: diagramas de fases, modélations de équilibres. Simulatin du procédé.** 1987. 244f. Tese (Doutorado) – Institut National Polytechimique, Departament Ingenieur, Toulouse, 1987.

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://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevE.51.478>>. Acesso em: 14 mar. 2008. DOI: 10.1103/PhysRevE.51.478

FOFANO, S. **Avaliação de técnicas eletroquímicas na monitoração de corrosão por sulfetos em sistemas de água de resfriamento industrial**. 1999. 300f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Tecnologia, Curitiba, 1999.

FORMARIZ, T.P.; URBAN, M.C.C. SILVA JR., A.A.; GREMIÃO, M.P.D.; OLIVEIRA, A.G. Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas**, v. 41, n. 3, p. 301-313, 2005. Disponível em: <<http://www.scielo.br/>>. Acesso em: 14 mar. 2008. DOI: 10.1590/S1516-93322005000300003

FORTE, K. R. **Extração de metais pesados utilizando microemulsão**. 1992. 104f. (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Natal, 1992.

FRIBERG, S.E. Microemulsions and micellar solutions. In: Prince, L.M. **Microemulsions: theory and practice**. New York: Academic Press, 1977. ISBN 0-1256-5750-1

_____. BOTHOREL, P. **Microemulsions: structure and dynamics**. Boca Raton: CRC Press, 1988. ISBN 0849365988

_____. BURACZEWSKA, I. In: MITTAL, K.L. **Micellization, solubilization and microemulsions**. New York: Plenum Press, 1977. ISBN 0306310236

_____. VENABLE, R.L. Microemulsions. In: BECHER, P. **Encyclopedia of emulsion technology**. New York: Marcel Dekker, 1983. ISBN 0-8247-1876-3

FRUMKIN, A. Electrocapillary curve of higher aliphatic acids and the state equation of the surface layer. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 116, p. 466-483, 1925. ISSN 0942-9352

FUERSTENAU, D.W.; WAKAMTSU, T. Effect of pH on the adsorption of sodium dodecane-sulphonate at the alumina/water interface. **Faraday Discussion of the Chemical Society**, v. 59, p. 157-168. 1975. Disponível em: <<http://www.rsc.org/Publishing>>. Acesso em: 29 mar. 2007. DOI: 10.1039/DC9755900157

GENTIL, A. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos S.A., 1996. ISBN 85-216-1055-6

GOMES, A.W.M. **Inibidores naturais de corrosão extraídos de vegetais tropicais**. Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 1999.

GOMES, F.E.S.; ANJOS, G.C.; DANTAS, T.N.C.; MACIEL, M.A.M.; ESTEVES, A.; ECHEVARRIA, A. Obtenção de Nanoformulações do Tipo Microemulsão Objetivando a Biodisponibilização de *Anacardium occidentale* e sua Eficiência como Agente Antioxidante, **Revista Fitos**, v. 2, n. 3, p. 82-88, 2006. ISSN 1808-9569

GOMIDE, R. **Operações unitárias**. São Paulo: Reynaldo Gomide (Edição do autor), 1988.

GRIFFIN, W.C. Classification of surface active agents HLB. **Journal of the Society of Cosmetic Chemists**, v. 1, p. 311-326, 1949. ISSN 0037-9832

GURGEL, A. **Characterisation of novel self-assembled Systems and applications in Chemicals reactions**. 2004. 233f. Tese (Doutorado em Química) – University of East Anglie, School of Chemical Science and Pharmacy, Norwich, 2004.

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

HAMID, Z.A.; SOROR, T.Y.; EL-DAHAN, H.A.; OMAR, A.M.A. New cationic surfactant as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solutions. **Anti-corrosion Methods and Materials**, v. 45, n. 5, p. 306-311, 1998. Disponível em: <www.emerald-library.com> Acesso em: 11 maio 2006. ISSN 0003-5599

HANSEN, J.P.; McDONALD, I.R. **Theory of simple liquids**. New York: Academic Press, 1976. ASIN B000YM3QAA

HELENE, P.R.L. **Corrosão em armaduras para concreto armado**. São Paulo: Ed. Pine/IPT, 1986.

HO, H.; HSIAO, C.C.; SHEU, M.T. Preparation of microemulsions using polyglycerol fatty acid esters as surfactant for the delivery of protein drugs. **Journal of Pharmaceutical Science**, v. 85, n. 2, p. 138-143, 1996. Disponível em: <<http://www3.interscience.wiley.com>>. Acesso em: 11 jul. 2008. DOI: 10.1021/js950352h

HOAR, T.P.; SCHULMAN, J.H. Transparent Water-in-Oil Dispersions: the Oleopathic Hydro-Micelle. **Nature**, v. 152, n. 3847 p. 102-103, 1943. ISSN 0028-0836

HOLMBERG, K. Organic reactions in microemulsions. **Current Opinion in Colloid and Interface Science**, v. 8, n. 2, p. 187-196, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 10 maio 2007. DOI: 10.1016/S1359-0294(03)00017-7

HOLMBERG, K.; JÖNSSON, B.; KRONBERG, B.; LINDMAN, B. **Surfactants and polymers in aqueous solutions**. 2. ed. England: John Wiley and Sons LTD, 2002. ISBN 0-471-49883

HONE, D.C. **Investigation of the acid neutralization mechanisms of colloidal engine oil additives**. 2000. 180f. Tese (Doutorado) – University of East Anglie, School of Chemical Science and Pharmacy, Norwich, 2000.

HU, J.; LIU, H.; WANG, L. Enhanced delivery of AZT to macrophages via acetylated LDL. **Journal of Controlled Release**, v. 69, n. 3, p. 327-335, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 11 jul. 2008. DOI: 10.1016/S0168-3659(00)00319-9

HUNTER, R.J. **Foundations of Colloids Science**. v. 2. New York: Oxford University Press, 1989. ISBN 0198551894

_____. **Introduction to Modern Colloid Science**. New York: Oxford University Press, 1993. ISBN 0-19-855387-0

HYDE, S.T. Identification of lyotropic crystalline mesophases. In: HOLMBERG, K. **Handbook of applied surface and colloid chemistry**. New York: John Wiley & Sons, 2002. ISBN 978-0-471-49083-8

ITA, B.I.; OFFIONG, O.E. The study of the inhibitory properties of bezoin, benzyl, benzoin-(4-phenylthiosemicarbazone) and benzyl-(4-phenylthiosemicarbazone) on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid. **Materials Chemistry and Physics**, v. 70, n. 3, p. 330-335, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 11 jul. 2008. DOI: 10.1016/S0254-0584(00)00476-4

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>>. Acesso em: 28 mar. 2008. DOI: 10.1021/j100338a004

JAMAL, D.; QURAIISHI, M.A. Corrosion inhibitory properties of some condensation products on oil well tubular steel (N-80) and mild steel in acidic environment. **Journal of the Electrochemical Society of India**, v. 49, n. 2, p. 56-59, 2000. ISSN 0013-466X

JAMBO, H.C.M.; FÓFANO, S. **Corrosão: fundamentos, monitoração e controle**. Rio de Janeiro: Ciência Moderna, 2008. ISBN: 9788573936810

JIN-YING, H.; JIA-SHEN, Z.; CHAO-YANG, F.; JUN-E, Q.; JIAN-GUO, L. The inhibition effects of a new heterocyclic bisquaternary salt in simulated oilfield water. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 51, n. 4, p. 272-276, 2004. Disponível em: <www.emerald-library.com>. Acesso em: 11 maio 2007. ISSN: 0003-5599

KAHLWEIT, M.; STREY, R.; HAASE, D. How to study microemulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 118, n. 2, p. 436-453, 1987. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 11 jul. 2008. DOI: 10.1016/0021-9797(87)90480-2

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>. Acesso em: 14 nov. 2008. DOI: 10.1016/j.corsci.2006.10.026

KANG, B.K.; CHON, S.K.; KIM, S.H.; JEONG, S.Y.; KIM, M.S.; CHO, S.H.; LEE, H.B.; KHANG, G. Controlled release of paclitaxel from microemulsion containing PLGA and evaluation of anti-tumor activity in vitro and in vivo. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 286, n. 1/2, p. 147-156, 2004. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 14 mar. 2009. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2004.08.008

KEISER, B.A.; VARIE, D.; BARDEN, R.E.; HOLT, S.L. Detergentless water/oil microemulsions composed of hexane, water, and 2-propanol. 2. Nuclear magnetic resonance studies, effect of added NaCl. **Journal of Physical Chemistry**, v. 83, n. 10, p. 1276-1280, 1979. Disponível em: <http://pubs.acs.org>. Acesso em: 14 mar. 2008. DOI: 10.1021./j100473a008

KHALIL, N. Quantum chemical approach of corrosion inhibition. **Electrochimica Acta**, v. 48, n. 18, p. 2635-2640, 2003. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com>. Acesso em: 18 jul. 2008. DOI: 10.1016/S0013-4686(03)00307-4

KHAMIS, E.; AMEER, M.A.; AL-ANDIOS, N.M.; AL-SENANI, G. Effect of thiosemicarbazones on corrosion of steel in Phosphoric acid produced by wet process. **Corrosion**, v. 52, n. 2, p. 127-138, 2000. ISSN 0010-9312

KHAN, A. Phase science of surfactants. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 1, n. 5, p. 614-623, 1996. ISSN 1359-0294

KHMELNITSKY, Y.L.; HOEK, A.V.; VEEGER, C.; VISSER, A.J.W.G. Detergentless microemulsions as media for enzymatic reactions. Spectroscopic and ultracentrifugation studies. **Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 2, p. 872-878, 1989. Disponível em: <<http://pubs.acs.org>>. Acesso em: 28 mar. 2008. DOI: 10.1021./j100339a065

KISSI, M.; BOUKLAH, M.; HAMMOUTI, B.; BENKADDOUR, M. Establishment of equivalent circuits from electrochemical impedance spectroscopy study of corrosion inhibition of steel by pyrazine in sulphuric acidic solution. **Applied surface science**, v. 252, n. 12, p. 4190-4197, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 15 ago. 2008. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.06.035

KLYACHKO, N.L.; LEVASHOV, A.V. Bioorganic synthesis in reverse micelles and related systems. **Current Opinion in Colloids & Interface Science**, v. 8, n. 2, p. 179-186, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 14 mar. 2008. DOI: 10.1016/S1359-0294(03)00016-5

KOBAYASHI, K., ISHII, K. Inhibition Effect of Amines on Hydrogen Penetration Of Iron in 2N Hydrochloric Acid. In: European Symposium on Corrosion Inhibitors, 5., 1980. Itália. **Anais...** Itália: University of Ferrara, 1980. v.2, p.489-500.

KRAFFT, F.; WIGLOW, H. Behaviour of the alkali salts of the fatty acids and of soaps in presence of water. **Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft**, v. 28, p. 2566-2582, 1895. ISSN: 0365-9496

KRAUEL, K.; DAVIES, N.M.; HOOK, S.; RADES, T. Using different structure types of microemulsions for the preparation of poly(alkylcyanoacrylate) nanoparticles by interfacial polymerization. **Journal of Controlled Release**, v. 106, n. 1/2, p. 76-87, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 11 jan. 2008. DOI: 10.1016/S0168-3659(00)00319-9

KREILGAARD, M.; PEDERSEN, E.J.; JAROSZEWSKI, J.W. NMR characterization and transdermal drug delivery potential of microemulsion systems. **Journal of Controlled Release**, v. 69, n. 3, p. 421-433, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 11 jan. 2008. DOI: 10.1016/S0168-3659(00)00325-4

KREUTER, J. **Colloidal drug delivery systems**. New York: Marcel Dekker, 1994. ISBN 0824792149

KUMAR, P.; MITTAL, L.K. **Handbook of microemulsion science and technology**. New York: CRC, 1999. ISBN 0824719794

LAGUES, M.; OBER, R.; TAUPIN, C. Study of structure and electrical conductivity in microemulsions: evidence for percolation mechanism and phase inversion. **Journal de Physical, Lettres**, v. 39, n. 24, p. L487-L491, 1978. ISSN 0031-9007

LANGEVIN, D. Microemulsion. **Accounts of Chemical Research**, v. 21, n. 7, p. 255-260, 1988. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/journal/achre4>>. Acesso em: 18 jul. 2008. DOI: 10.1021/ar00151a001

LARABI, L.; HAREK, Y.; BENALI, O.; GHALEM, S. Hydrazide derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl. **Progress Organic Coatings**, v. 54, n. 3, p. 256-262, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 15 ago. 2006. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2005.06.015

LATOURRETTE, A.J.; POMBEIRO, O. **Técnicas e operações unitárias em química laboratorial**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1991. ISBN 972-31-0366-4

LAWRENCE, M.J. Microemulsions as Drug Delivery Vehicles. **Current Opinion in Colloids & Interface Science**, v. 1, n. 6, p. 826-832, 1996. ISSN 1359-0294

_____. REES, G.D. Microemulsion-based media as novel drug delivery systems. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 45, n. 1, p. 89-121, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 09 maio 2008.. DOI: 10.1016/S0169-409X(00)00103-4

LEBRINI, M.; BENTISS, F.; VEZIN, H.; LAGRENEE, M. The inhibition of mild steel corrosion in acidic solutions by 2,5-bis(4-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole: Structure-activity correlation. **Corrosion Science**, v. 48, n. 5, p. 1279-1291, 2006. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 15 ago. 2008. DOI: 10.1016/j.corsci.2005.05.001

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

LEUNG, R.; SHAH, D.O. Solubilization and phase equilibria of water-in-oil microemulsions: II. Effects of alcohols, oils, and salinity on single-chain surfactant systems. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 120, n. 2, p. 330-344, 1986. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 18 jul. 2008. DOI: 10.1016/0021-9797(87)90361-4

LEVINE, S.; ROBINSON, K. Role of the diffuse layer in water-in-oil-microemulsions. **Journal of Physical Chemistry**, v. 76, n. 6, p. 876-886, 1972. Disponível em: <<http://pubs.acs.org>>. Acesso em: 07 mar. 2008. DOI: 10.1021/j100650a16

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>>. Acesso em: 15 ago. 2006. DOI: 10.1016/j.cattod.2004.06.042

LI, X.; MU, G. Tween-40 as corrosion inhibitor for cold rolled steel in sulphuric acid: weight loss study, electrochemical characterization, and AFM. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 5, p. 1254-1265, 2005. Disponível em: <www.sciencedirect.com>. Acesso em: 13 mar. 2007. DOI: 10.1016/j.apsusc.2005.02.118

LIN, S.; MCKEIGUE, K.; MALDARELLI, C. Effect of cohesive energies between adsorbed molecules on surfactant exchange processes: shifting from diffusion control for adsorption to kinetic-diffusive control for re-equilibration. **Langmuir**, v. 10, n. 10, p. 3442-3448, 1994. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/>>. Acesso em: 11 jan. 2008. DOI: 10.1021/la00022a014

LOSEV, V.V.; DOKL, A.; NAUK, S.S.S.R. v. 88, n. 3, p. 499, 1953 In: ROZENFELD. I.L. **Corrosion inhibitors**. New York: McGraw-Hill, 1981. ISBN 0070541701

LUKOVITS, I.; KÁLMÁN, E.; PÁLINKÁS, G. Nonlinear group-contribution models of corrosion inhibition. **Corrosion**, v. 51, n. 3, p. 201-205, 1995. ISSN 00109312

_____. SHABAN, A.; KÁLMÁN, E. Thiosemicarbazides and thiosemicarbazones: non-linear quantitative structure-efficiency model of corrosion inhibition. **Electrochimica Acta**, v. 50, n. 20, p. 4128-4133, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 15 ago. 2006. DOI: 10.1016/j.electacta.2005.01.029

LUO, H.; GUAN, Y.C.; HAN, K.N. Corrosion inhibition of a mild steel by aniline and alkylamines in acidic solutions. **Corrosion**, v. 54, n. 9, p. 721-731. 1998. ISSN 0010-9312

LV, F.F.; ZHENG, L.Q.; TUNG, C.H. Phase behavior of the microemulsions and the stability of the chloramphenicol in the microemulsion-based ocular drug delivery system. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 301, n. 1/2, p. 237-246, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 09 maio 2008. DOI: 10.1016/j.ijpharm.2005.06.006

MA, C.; LI, G.; XU, Y.; WANG, H.; YE, X. Determination of the first and second CMCs of surfactants by adsorptive voltammetry. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 143, n. 1, p. 89-94, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em 4 dez. 2006. DOI: 10.1016/S0927-7757(98)00499-3

MAINIER, F.B. **Curso de corrosão e inibidores**. Porto Alegre: Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, ABRACO, 2005.

MANISSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 87-93, 2001. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2001/vol24n1/14pdf>>. Acesso em: 29 mar. 2007. ISSN 1678-7064

MANJULA, P.; MANONMANI, S.; FAYARAM, P.; RAJENDRAN, S. Corrosion behaviour of carbon steel in the presence of N-cetyl-N,N,N-trimethylammonium bromide, Zn^{2+} and calcium gluconate. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 48, n. 5, p. 319-323, 2001. Disponível em: <www.emerald-library.com>. Acesso em 11 maio 2006. ISSN 0003-5599

MEHTA, S.K.; BALA, K. Tween-based microemulsions: a percolation view. **Fluid Phase Equilibria**, v. 172, n. 2, p. 197-209, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 09 maio 2008. DOI:10.1016/S0378-3812(00)00378-2

MEYERS, D. **Surfaces, interfaces and colloids**. 2. ed. New York: Wiley-VCH, 1999. ISBN 0-471-33060-4

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>>. Acesso em: 09 maio 2008. DOI: 10.1016/S0022-0728(00)00350-8

MORAN, P.J.; NATISHAN, P.M. Corrosion and corrosion control. In: **Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology**. 4. ed. New York: John Wiley & Sons, 1993.

MORETO, E.; FETT, R. **Óleos e gorduras vegetais: processamento e análise**. Florianópolis: Editora da UFSC, 1989.

MORINI, M.A.; MESSINA, P.V.; SCHULZ P.C. The interaction of electrolytes with non-ionic surfactant micelles. **Colloid and Polymer Science**, v. 283, n. 11, p. 1206-1218, 2005. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/content/tvh50935425812x7>>. Acesso em: 10 maio 2007. DOI: 10.1007/s00396-005-1312-7

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>>. Acesso em: 18 jul. 2008. DOI: 10.1016/S0001-8686(98)00063-3

MOURA, E.F.; NETO WANDERLEY, A.O.; DANTAS, T.N.C.; SCATENA JÚNIOR., H.; 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>>. Acesso em: 21 jul. 2009. DOI:10.1016/j.colsurfa.2009.03.031

MOURA, E.F. **Síntese de novos tensoativos aminados derivados do óleo de mamona e estudo de soluções micelares e microemulsionadas na inibição de corrosão em aço-carbono**. 2002. 233f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, 2002.

MOURA, J.I.P. **Influência do oxigênio e da salmoura, presentes no petróleo, na corrosão do aço carbono usado em oleodutos**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Natal, 2006.

MOURA, M.C.P.A. **Utilização de microemulsão como agentes modificadores de superfícies para remoção de íons metálicos**. 2001. 203f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, 2001.

MRESTANI, Y.; NEUBERT, R.; RUTTINGER, H.H. Determination of critical micelle concentration and interactions between cephalosporins and charged surfactants. **Journal of Chromatography A**, v. 868, n. 2, p. 317-319, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em 13 nov. 2006. DOI: 10.1016/S0021-9673(99)01264-9

MU, G.; LI, X. Inhibition of cold rolled steel corrosion by Tween-20 in sulfuric acid: weight loss, electrochemical and AFM approaches. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 289, n. 1, p. 184-192, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em 13 nov. 2006. DOI: 10.1016/j.jcis.2005.03.061

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. 853-856, 1996. ISSN 0010-9312

MUKERJEE, P.; MYSELS, K.J. **Critical micelles concentration of aqueous surfactant systems**. Washington: U.S. Gov. Printing Office, Superintendent of Documents, 1971. NSRDS-NBS 36

MUNGUIA, T.; SMITH, C.A. Surface tension determinations through capillary rise and laser diffraction patterns. **Journal of Chemical Education**, v. 78, n. 3, p. 343-344, 2001. ISSN 00219584

NISTSCHKE, M.; PASTORE, G.M. Biosurfactants: propriedades e aplicações. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 772-776, 2002. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qno1/2002/vol25n5/12pdf>>. Acesso em: 29 mar. 2007. ISSN 1678-7064

NOME F.; NEVES, A.; IONESCU, L.G. **Solution behavior of surfactants: theoretical and applied aspects**. New York: Plenum Press, 1982. ISBN: 0306410257

NUNES, N.V. **Pintura industrial aplicada**. São Paulo: Maity Comunicação e Editora Ltda, 1990.

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>>. Acesso em: 15 ago. 2006. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2003.09.002

_____. LI, Y.; WANG, F.H. Corrosion inhibition and adsorption behavior of methionine on mild steel in sulfuric acid and synergistic effect of iodide ion. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 310, n. 1, p. 90-98, 2007.

OLIVEIRA, A.G.; SCARPA, M.V.; CHAIMOVICH, H. Effect of hexadecyltrimethylammonium bromide-based microemulsions on the rate of decomposition of the beta-lactam antibiotic cephaclor. **Journal of Pharmaceutical Science**, v. 86, n. 5, p. 616-620, 1997. Disponível em: <<http://www3.interscience.wiley.com>>. Acesso em: 18 jul. 2008. DOI: 10.1021/js9602296

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://quimicanova.sbq.org.br/qn/qno1/2004/vol27n1/22-DV02192.pdf>>. Acesso em: 09 maio 2008. ISSN 1678-7064

OVERBEEK, J.T.G. The first rideal lecture. Microemulsions, a field at the border between lyophobic and lyophilic colloids. **Faraday Discussions of the Chemical Society**, v. 65, p. 7-19, 1978. Disponível em: <<http://www.rsc.org>>. Acesso em: 14 mar. 2008. DOI: 10.1039/DC9786500007

PAGE, C.L.; TREADAWAY, K.W.J.; BAMFORTH, P.B. **Corrosion of reinforcement in concrete**. London: Elsevier Applied Science, 1990.

PANG, Y.X.; BAO, X. Aluminium oxide nanoparticles prepared by water-in-oil microemulsions. **Journal of Materials Chemistry**, v. 12, p. 3699-3704, 2002. Disponível em: <<http://www.rsc.org/>>. Acesso em: 09 maio 2008. DOI: 10.1039/b206501k

PANNONI, F.D. **Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio**. Coletânea do uso do aço 2 - Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio. 2. ed. Açominas, 2004. Disponível em: http://www.gerdau.com.br/gerdauacominas/br/produtos/pdfs/manual_corrosao.pdf. Acesso em: 14 abr. 2008.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção Contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**. São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, v. 1, p. 147-149, 1993.

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>>. Acesso em: 29 mar. 2007. DOI: 10.1016/j.cis.2004.03.001

PAUL, B.K.; MOULIK, S.P. Microemulsions: an overview. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 18, n. 4, p. 301-367, 1997. Disponível em: <<http://www.informaworld.com/>>. Acesso em: 14 mar. 2008. DOI: 10.1080/01932699708943740

_____. _____. Uses and applications of Microemulsions. **Current science**, v. 80, n. 8, p. 990-1001, 2001. Disponível em: <<http://www.ias.ac.in/currsci/apr252001/990.pdf>>. Acesso em: 18 jul. 2008. ISSN: 0011-3891

PAULINO, L.C. **Estudo de sistemas microemulsionados utilizando água do mar na recuperação avançada de petróleo**. 2007. 123f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, 2007.

PELIZZETTI, E.; PREMAURO, E. Analytical applications of organized molecular assemblies. **Analytica Chimica Acta**, v. 169, p. 1-29, 1985. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 13 nov. 2006. DOI: 10.1016/S0003-2670(00)86203-0

PENNINGER, J.; WIPPERMANN, K.; SCHULTZE, J.W. Molecular structure and efficiency of triazole derivatives and other heterocycles as corrosion inhibitors for copper. **Werkstoffe und Korrosion**, v. 38, p. 649-650, 1987. ISSN 0947-5117

PERUCH, M.G.B. **Adsorção de corantes têxteis em solução aquosa sobre carvão ativado e alumina ativada**. 2001. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Departamento de Engenharia Química, Florianópolis, 2001.

PETHICA, B.A. The adsorption of surface active electrolytes at the air/water interface.

Transaction of Faraday Society, v. 50, p. 413-421, 1954. Disponível em:

<<http://www.rsc.org/Publishing>>. Acesso em: 29 mar. 2007. DOI: 10.1039/TF9545000413

PHULL, B.S.; KRIK, W.W. Monitoring the Corrosivities of Atmospheric Exposure sites, In: SSPC Conference On Coating Performance Evaluation and Durability. **Journal of Protective Coatings & Linings**, v. 8, p. 152-162, 1991.

PODZIMEK, M.; FRIBERG, S.E. O/W microemulsions. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 1, n. 3, p. 341-359, 1980. Disponível em: <<http://www.informaworld.com/>>. Acesso em: 18 jul. 2008. DOI: 10.1080/01932698008962175

POPOVA, A.; SOKOLOVA, E.; RAICHEVA, S.; CHRISTOV, M. AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives. **Corrosion Science**, v. 45, n. 1, p. 33-58, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 15 ago. 2006. DOI: 10.1016/S0010-938X(02)00072-0

PORTER, M.R. **Handbook of surfactants**. New York: Blackie Academic and Professional, 1991. ISBN 0412024918

PRINCE, L.M. **Microemulsions: Theory and Practice**. New York: Academic Press, 1977. ISBN 0125657501

PROSSER, A.J.; FRANCES, E.I. Adsorption and surface tension of ionic surfactants at the air-water interface: review and evaluation of equilibrium models. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 178, n. 1/3, p. 1-40, 2001. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em 4 dez. 2006. DOI: 10.1016/S0927-7757(00)00706-8

QURAIISHI, M.A.; JAMAL, D. Development and testing of organic inhibitors for industrial cleaning applications. **Materials Performance**, v. 41, n. 2, p. 38-41, 2002. ISSN 0094-1492.

_____. _____. The influence of some condensation products on corrosion inhibition of mild steel in acidic solutions. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 47, n. 4, p. 233-400, 2000. Disponível em: <www.emerald-library.com>. Acesso em: 4 dez. 2006. ISSN 0003-5599

RAHMAN, H.A.A.E. Evaluation of AHT as corrosion-inhibitor for alpha-brass in acid chloride solutions. **Corrosion**, v. 47, n. 6, p. 424-428, 1991. ISSN 0010-9312

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

RAWAJFEH, A.E.A.; SHAMAILEH, E.M.A. Inhibition of corrosion in steel water pipes by ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDTC). **Desalination**, v. 206, n. 1/3, p. 169-178, 2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 11 jul. 2008. DOI: 10.1016/j.desal.2006.02.065

RICCO, I. Les microemulsion: definition et applications pratiques. **Journal Chem. Phys**, v. 80, n. 5, 1983.

ROBB, I.D. **Microemulsions**. New York: Plenum Press, 1982. ISBN 0306408341

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

ROSEN, M.J. **Surfactants and Interfacial Phenomena**. 3. ed. New York: Wiley-Interscience, 2004. ISBN 0471478180

ROSENTHAL, A.J. Demonstration of surface tension. **Journal of Chemical Education**, v. 78, n. 3, p. 332-333, 2001. ISSN 00219584

ROSSI, C.G.F.T.; DANTAS, T.N.C.; DANTAS NETO, A.A.; MACIEL, M.A.M. Tensoativos: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista Universidade Rural Serópedica Ciências Exatas e da Terra**, v. 25, n. 1/2, p. 74-86, 2006. Disponível em: <<http://www.editora.ufrj.br/rce/v25n1-2/73-85.pdf>>. Acesso em: 1 out. 2007. ISSN 1414-0578

_____. SCATENA JÚNIOR, 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, 2007a. Disponível em: <<http://quimicanova.sbq.org.br/qn/qnol/2007/vol30n5/13-ar06252.pdf>>. Acesso em: 10 ago. 2007. ISSN 1678-7064

_____. DANTAS, T.N.C.; DANTAS NETO, A.A.; MACIEL, M.A.M. Microemulsão: uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. **Revista Universidade Rural Serópedica Ciências Exatas e da Terra**, v. 26, n. 1/2, p. 45-66, 2007b. Disponível em: <http://www.editora.ufrj.br/revistas/exatas/revista_exatas_26.htm>. Acesso em: 24 mar. 2009. ISSN 1414-0578

_____. **Inibição à corrosão do aço AISI 1020, em meios ácido e salino, por tensoativos e substâncias nitrogenadas microemulsionados.** 2007. 162f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-graduação em Química, Natal, 2007.

ROUVIERE, J.; FAUCOMPRES, B.; LINDHEIMER, M.; PARTYKA, S.; BRUN, B. Physical chemistry properties of alkali salts of n-alkyl p-benzene sulfonates: Krafft point and critical micelle concentration. **Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique**, v. 80, n. 3, p. 309-314, 1983. ISSN 0021-7689

RUCKENSTEIN, E., KRISHNAN, R. Effect of electrolytes and mixtures of surfactants on the oil-water interfacial tension and their role in formation of microemulsions. **Journal Colloid Interface Science**, v. 76, n. 1, p. 201-211, 1979b. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 16 maio 2008. DOI: 10.1016/0021-9797(80)90286-6

_____. _____. The equilibrium radius and the domain of existence of microemulsions. **Journal Colloid Interface Science**, v. 76, n. 1, p. 188-200, 1979a. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 16 maio 2008. DOI: 10.1016/0021-9797(80)90285-4

_____. CHI, J.C. Stability of microemulsions. **Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2**, v. 71, p. 1690-1707, 1975. Disponível em: <<http://www.rsc.org/>>. Acesso em 28 mar. 2008. DOI: 10.1039/F29757101690.

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

RUTHVEN, D.M. Adsorption, In: **Encyclopedia of Chemical Technology**. New York: John Wiley & Sons, 1991.

RUTHVEN, D.M. **Principles of adsorption process**. USA: John Wiley & Sons, 1984.

SALAH, K.E.; KEDDAM, M.; RAHMOUNI, K.; SRHIRI, A.; TAKENOUTI, H. Aminotriazole as corrosion inhibitor of Cu-30Ni alloy in 3% NaCl in presence of ammoniac. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 17/18, p. 2771-2778, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 15 ago. 2006. DOI: 10.1016/j.electacta.2004.01.038

SANTOS, C.T. **Preparação e propriedades de microemulsão de cera de carnaúba.** 1992. 155f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Natal, 1992.

SATTERFIELD, C.N. Adsorption. In: **Heterogeneous catalysis in practice**. Massachussets: McGraw-Hill, 1980.

SAYED, S.Y.; DEAB, M.S.E.; ANADOULI, B.E.E.; ATEYA, B.G.J. Synergistic effects of benzotriazole and copper ions on the electrochemical impedance spectroscopy and corrosion behavior of iron in sulfuric acid. **The Journal of physical chemistry**, v. 107, n. 23, p. 5575-5585, 2003. Disponível em: <<http://pubs.acs.org>>. Acesso em: 15 ago. 2006. DOI: 10.1021/jp034334x

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>>. Acesso em: 18 jan. 2008. DOI: 10.1016/S0167-7322(97)00027-5

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>>. Acesso em: 18 jan. 2008. DOI: 10.1016/S0378-5173(99)00366-X

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

SCHREIER, S.; MALHEIROS, S.V.P.; DE PAULA, E. Surface active drugs: self-associatiuon and interaction and biological aspects. Physicochemical and Biological aspects. **Biochimica et Biophysica Acta - Biomembranes**, v. 1508, n. 1/2, p. 210-234, 2000. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em 13 nov. 2006. DOI: 10.1016/S0304-4157(00)00012-5

SCHULMAN, J.H.; ROBERTS, T. S. On the structure of transparent water and oil dipersions (solubilised oil). **Transactions of the Faraday Society**, v. 42, p.B165-B170, 1946. Disponível em: <<http://www.rsc.org/>>. Acesso em: 14 mar. 2008. DOI: 10.1039/TF946420B165

_____. 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>>. Acesso em: 18 jan. 2008. DOI: 10.1021/j150580a027

SCHULTZE, J.W.; WIPPERMANN, K. Inhibition of electrode processes on copper by AHT in acid solutions. **Electrochimica Acta**, v. 32, n. 5, p. 823-831, 1987. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 15 ago. 2006. DOI: 10.1016/0013-4686(87)85115-0

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>>. Acesso em: 15 ago. 2006. DOI: 10.1016/0010-938X(88)90004-2

SERRA, E.T. Corrosão do aço, um risco para as estruturas. **Revista IBRACON**, v. 3, p. 57-62, 1992. ISSN 1809-1121

_____. FRAGATA, F.L. O Impacto e as conseqüências da corrosão para a sociedade. In: Congresso Brasileiro de Corrosão, 21., 2001, São Paulo. **Anais...** São Paulo: ABRACO, 2001.

SHALABY, M.N.; OSMAN, M.M.; EL FEKY, A.A. Effect of some organic surfactants on corrosion inhibition of steel in sea water. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 46, n. 4, p. 254-260, 1999. Disponível em: <www.emerald-library.com> Acesso em: 11 maio 2007. ISSN 0003-5599

SHAW, J.D. **Introduction to Colloid and Surface Chemistry**. Great Britain: Butterworth-Heinemann, 1992. ISBN 0750611820

SHIAO, S.V.; CHHABRA, V.; PATIST, A.; FREE, M.L.; HUIBERS, P.D.T. Chain lenght compatibility effects in mixed surfactant systems for technological applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 74, n. 1/3, p. 1-29, 1998. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 15 ago. 2006. DOI: 10.1016/S0001-8686(97)00005-5

SHINODA, K., KUNIEDA, H. Conditions to produce so-called microemulsions. Factors to increase the mutual solubility of oil and water by solubilizer. **Journal Colloid Interface Science**, v. 42, n. 2, p. 381-387, 1973. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 14 mar. 2008. DOI: 10.1016/0021-9797(73)90303-2

_____. FRIBERG, S. Microemulsions: Colloids aspects. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 4, n. 4, p. 281-300, 1975. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 14 mar. 2008. DOI: 10.1016/0001-8686(75)85006-8

_____. NAKAGAWA, T.; TANAMUSHI, B-J.; ISEMURA, T. **Colloidal surfactants: some physiochemical properties**. New York: Academic Press, 1963. ASIN B00P9B5W0

SHREIR, L.L.; JARMAN, R.A.; BURSTEIN, G.T.; **Corrosion: Metal/Environment Reactions**. London: Butterworth-Heinemann, 2000.

SILVA, A.C.M. **Microemulsão aplicadas ao tratamento de óleos isolantes**. 2006. 123f. Tese (Doutorado em Engenharia Química)-Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

SILVA, C.R.S.H. **Estudo de sistemas microemulsionados para aplicação na extração e formulações de própolis**. 2001. 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Natal, 2001.

SILVA, P.F. **Introdução à corrosão e proteção**. Belo Horizonte: Imprensa Universitária da UFMG, 1981.

SINGH, M.M.; RASTOGI, R.B.; UPADHYAY, B.N. Inhibition of copper corrosion in aqueous sodium chloride solution by various forms of the piperidine moiety. **Corrosion**, v. 50, n. 8, p. 620-625, 1994. ISSN 0010-9312

SINTOV, A.C.; SHAPIRO, L. New microemulsion vehicle facilitates percutaneous penetration in vitro and cutaneous drug bioavailability in vivo. **Journal of Controlled Release**, v. 95, n. 2, p. 173-183, 2004. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 18 jul. 2008. DOI: 10.1016/j.jconrel.2003.11.004

SMITH, G.D.; DONELAN, C.E.; BARDEN, R.E. Oil-continuous microemulsions composed of hexane, water, and 2-propanol. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 60, n. 3, p. 488-496, 1977. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 18 jul. 2008 DOI: 10.1016/0021-9797(77)90313-7

SOMASUNDARAN, T.; FUERSTENAU, D.W. Adsorption from aqueous solution. W.J. Weber and E. Matijevic: Washigton, 1968.

SOUZA, S.A. **Composição química dos aços**. São Paulo: Ed. Edgar Blücher LTDA, 2001.

STOKES, R.J.; EVANS, F.D. **Fundamentals of interfacial engineering**. New York: Wiley-VCH, 1997. ISBN 978-0-471-18647-2

SWARUP, S.; SCHOFF, C.K. Survey of surfactants in coatings technology. **Progress in Organic Coatings**, v. 23, n. 1, p. 1-22, 1993. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em 13 nov. 2006 DOI: 10.1016/0033-0655(93)80002-R

TADROS, T.F. **Applied surfactants: principles and applications**. New York: Wiley-VCH, 2005. ISBN 3527306293

TALATI, J.D.; MODI, R.M. Inhibition of corrosion of aluminium–copper alloy in sodium hydroxide. **The journal of the Society for Advancement of Electrochemical Science and Technology**, v. 11, p. 259-271, 1986.

TENJARLA, S. Microemulsions: overview and pharmaceutical applications, **Critical Reviews Therapeutic Drug Carrier Systems**, v. 16, n. 5, p. 461-521, 1999. ISSN 0743-4863

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>>. Acesso em: 17 jan. 2008. DOI: 10.1016/S0927-7757(99)00468-9

TOKUMOTO, N.S. **Evolução estrutural durante a transição sol-gel em suspensões coloidais aquosas de SnO₂**: abordagem reológica. 1996. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Instituto de Química, Araraquara, 1996.

TROTTA, M.; UGAZIO, E.; PEIRA, E.; PULITANO, C. Influence of íon pairing on topical delivery of retinoic acid from microemulsions. **Journal of Controlled Release**, v. 86, n. 2/3, p. 315-321, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 16 maio 2008. DOI: 10.1016/S0168-3659(02)00416-9

VADER, F.V.V. Adsorption of detergents at the liquid-liquid interface. Parte 1. **Transactions of the Faraday Society**, v. 56, p. 1067-1077, 1960. Disponível em: <<http://www.rsc.org/Publishing>>. Acesso em: 29 mar. 2007. DOI: 10.1039/TF9605601067

VENDAME, T.F. Microemulsions as ocular drug delivery systems: recent developments and future challenges. **Progress in Retinal and Eye Research**, v. 21, n. 1, p. 15-24, 2002. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 18 jul. 2008. DOI: 10.1016/S1350-9462(01)00017-9

VERNON, W.H.J. **Metalic corrosion and conservation of natural resources**. London: Institution of Civil Engineers, 1957.

VIDELA, H.A.; CHARACKLIS, W.G. Biofouling and microbially influenced corrosion. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 29, n. 3/4, p. 195–212, 1992. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 15 ago. 2006. DOI: 10.1016/0964-8305(92)90044-O

VILLELA, G.G.; BACILA, M.; TASTALDI, H. **Bioquímica**. 4. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1978.

WANDERLEY NETO, A.O. **Estudo de novos inibidores de corrosão para aplicação em oleodutos**. 2004. 122f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Departamento de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Natal, 2004.

WATARAI, H. Microemulsion in separation sciences. **Journal of Chromatography A**, v. 780, n. 1/2, p. 93-102, 1997. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 16 maio 2008. DOI: 10.1016/S0021-9673(97)00444-5

WEEST, C.C.; HARWELL, J.H. Surfactantes and subsurfaces remediation. **Environmental Science and Technology**, v. 26, n. 12, p. 2324-2330, 1992. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/toc/esthag/26/12>>. Acesso em: 29 mar. 2007. DOI: 10.1021/es00036a002

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>>. Acesso em: 22 ago. 2008. DOI: 10.1016/S0927-7757(96)03848-4

WEST, J.M. **Electrodeposition and corrosion processes**. 2. ed. Londres, New York: Van Nostrand Reinhold, 1970. ISBN 0442093527

WILMOTT, M.J.; JACK, T.R. Corrosion by soils. In Revie, R.W. **Uhlig's Corrosion Handbook**. New York: John Wiley & Sons Inc, 2000.

WILTON, I.; FRIBERG, S. Influence of temperature-induced phase transitions on fat emulsions. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 48, n. 12, p. 771-774, 1971. Disponível em: <<http://www.springerlink.com/>>. Acesso em: 16 maio 2008. DOI: 10.1007/BF02609277

WINSOR, P.A. Hydrotrophy, solubilization, and related emulsification processes. VIII. Effect of constitution on amphiphilic properties. **Transactions of the Faraday Society**, v. 44, p. 463-471, 1948. Disponível em: <<http://www.rsc.org>>. Acesso em: 14 mar. 2008. DOI:10.1039/TF9484400451

_____. **Solvents properties of amphiphilic compounds**. London: Butterworths, 1954. OCLC 31956635

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da USP, 2003. ISBN 8531407494

WOOD, J.H. Reologia farmacêutica. In: LANCHMAN, L.; LIEBERMAN, M.A.; KANIG, J.L. **Teoria e prática na indústria farmacêutica**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2001. ISBN 9723109085

YSAMBERTT, F.; VEJAR, F.; PAREDES, J.; SALAGER, J.L. The absorbance deviation method: a spectrophotometric estimation of the critical micelle concentration (CMC) 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>>. Acesso em 4 dez. 2006. DOI: 10.1016/S0927-7757(97)00203-3

ZHANG, X.; DONG, J.; ZHANG, G.; HONG, X.; LI, X. The effect of additives on the water solubilization capacity and conductivity in *n*-pentanol microemulsions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 285, n. 1, p. 336-341, 2005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com>>. Acesso em: 18 jul. 2008. DOI: 10.1016/j.jcis.2004.11.054

APÊNDICES

APÊNDICE A – Curvas de Calibração das tiossemicarbazonas solubilizadas em sistemas
ME_OCS e ME_DBS

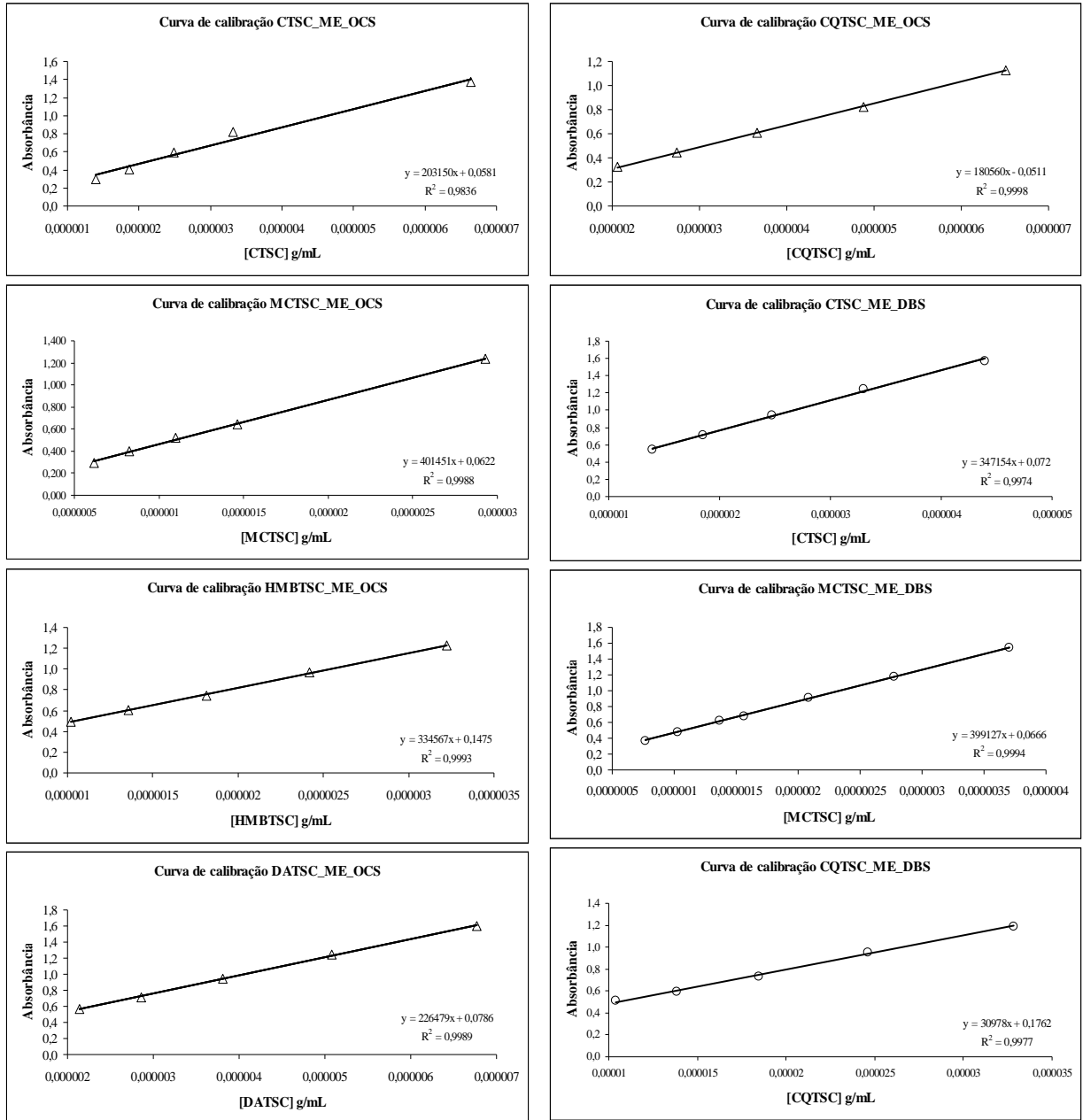
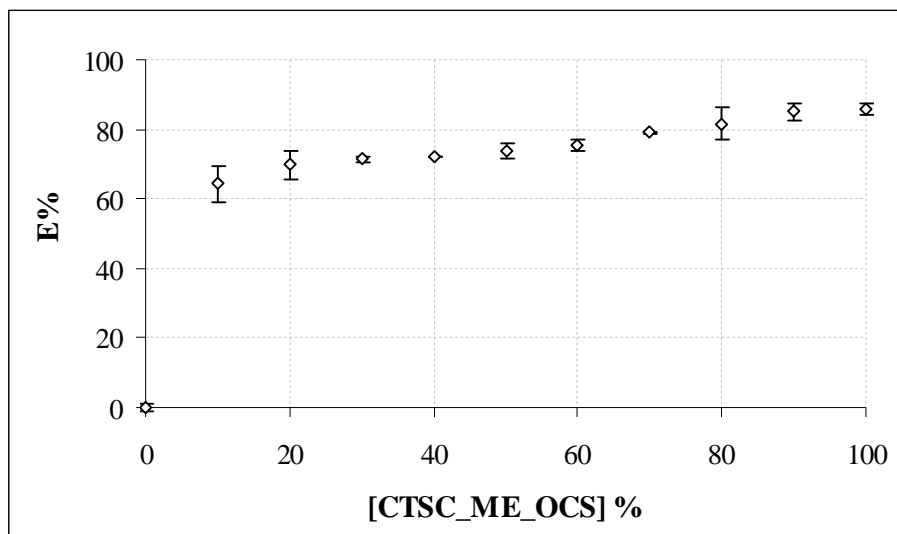
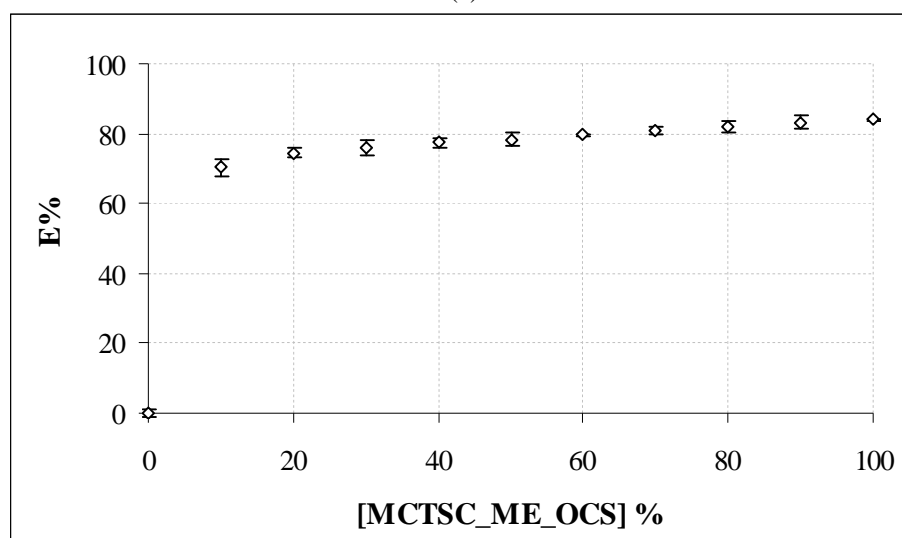


Figura 52 – Curvas de Calibração das tiossemicarbazonas solubilizadas em sistemas ME_OCS e ME_DBS

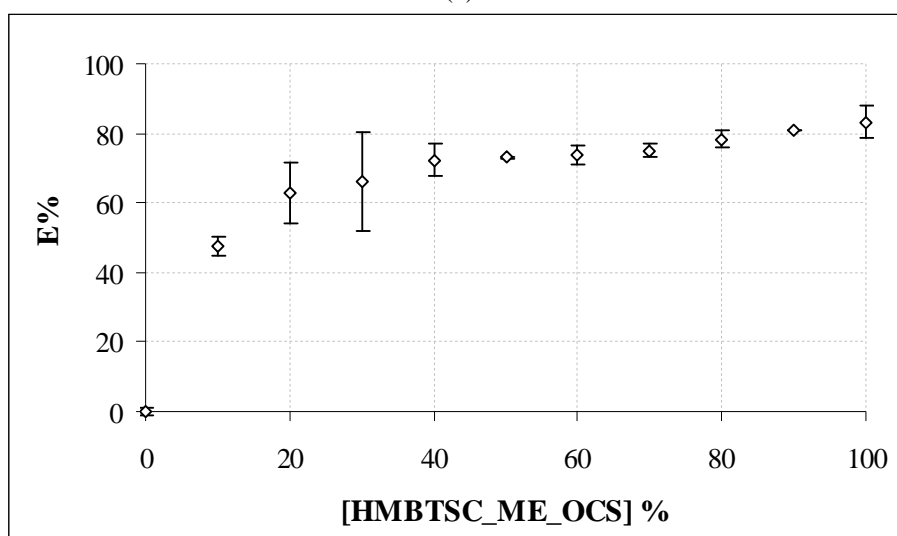
APÊNDICE B – Gráficos de eficiência de inibição versus concentração (%)



(a)



(b)



(c)

Figura 53 – Gráficos de eficiência de inibição versus concentração (%):(a) CTSC_ME_OCS; (b) MCTSC_ME_OCS; (c) HMBTSC_ME_OCS

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](#)