

AVALIAÇÃO DO SURFACTANTE RENEX 110[®] COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DO AÇO 1020

Antonio Diogo Costa Oliveira¹, Francisco Wilton Miranda da Silva²

1 – Autor (a); 2 – Orientador (a)

Resumo: A corrosão é um fenômeno danoso que afeta praticamente toda a sociedade, ocorrendo de maneira mais acentuada em zonas marítimas e industriais. Neste sentido, vários estudos têm sido feitos sobre os métodos de proteção à corrosão. Os inibidores são substâncias que atuam diminuindo ou cessando a corrosão em um determinado meio, podem ser classificados em inibidor anódico, catódico e por adsorção, estes últimos aderem diretamente à superfície do material a ser protegido. Neste trabalho avaliou-se a ação do surfactante renex 110, conhecido também como Nonilfenol Polietoxilado com grau 11 de etoxilação como inibidor de corrosão do aço 1020 em meio a uma solução aquosa de NaCl 3% em massa. Foi avaliado o efeito da concentração do inibidor (5, 10, 25 e 50 ppm) sobre a corrosão através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os resultados mostraram que houve inibição pelo surfactante, com o aumento da eficiência proporcional a concentração do inibidor. Eficiência de inibição de 37,28 % foi obtida na concentração de 50 ppm de surfactante. O equilíbrio de adsorção foi modelado pelas equações de Langmuir e Henry, em que se observou que o modelo de Henry se ajustou melhor aos dados experimentais.

Palavras-chave: Corrosão; inibidor de corrosão; adsorção.

1. INTRODUÇÃO

A corrosão é um fenômeno que pode ser definido como um processo químico ou eletroquímico ocasionado pelo ambiente que provoca a deterioração de um determinado material, [1] que podendo ser um material tanto metálico, como polimérico ou cerâmico [2, 3].

Há diversas situações no cotidiano em que as pessoas se deparam com o efeito desse fenômeno, mas os estragos resultantes deste vão bem além da escala doméstica, atingindo praticamente todos os materiais, afetando a indústria petrolífera, química, ataca os meios de transporte aéreo, terrestre e marítimo, e diversas outras áreas. Em consequência da quantidade de problemas provocados este processo de deterioração deve ser combatido.

Métodos para combater este fenômeno foram desenvolvidos, entre eles destacam-se a proteção catódica, a proteção anódica e o uso de inibidores. A proteção catódica é um método que transforma o material a ser protegido no cátodo de uma célula eletroquímica, para esse fim é possível recorrer a um anodo de sacrifício, conectando um material com menor potencial de redução do que o que deve ser protegido, geralmente é utilizado o zinco na proteção do ferro, ou ao uso de uma corrente impressa, fornecendo constantemente elétrons ao catodo. A proteção anódica consiste em provocar a polarização do material de maneira que ocorra formação de um filme protetor na superfície do mesmo, utilizando-se de ácidos ou de uma corrente externa para isto. Por fim pode ser viável a utilização de inibidores que são substâncias que atuar retardando a reação de corrosão. Os inibidores podem ser sintéticos ou naturais e podem ser classificados quanto ao seu mecanismo em inibição anódica, inibição catódica ou inibição por adsorção [1,2,4].

Diversas são as pesquisas sobre essas substâncias seja em âmbito acadêmico ou comercial, já que as perdas econômicas e ambientais ocasionadas pela corrosão são extremamente relevantes. Como exemplos de estudos nessa área tem-se, na própria Universidade Federal Rural do Semiárido, publicações de pesquisa realizada sobre atuação da quitosana [5] como inibidor de corrosão em meio ácido e do Nonilfenol Polietoxilado com grau 9,5 de etoxilação como inibidor de corrosão em meio salino [6].

O uso de inibidores é um método prático e de baixo custo, alguns são tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente, como os inibidores a base de cromo, por isso apesar de suas qualidades já não é tão empregado [7], mesmo sendo um dos melhores métodos conhecidos no combate à corrosão [8]. Os inibidores devem ser cuidadosamente selecionados de acordo com situação em questão, atentando-se ao custo, a toxicidade e principalmente ao meio em que está o material a ser protegido para determinar se é viável ou não a aplicação desse método de combate deterioração do material, já que os inibidores possuem especificidades quanto às concentrações, temperaturas e ao meio em que esta inserido, seja ele básico, salino, ácido ou outros.

Neste contexto propõe-se avaliar a substância Nonilfenol Polietoxilado com grau 11 de etoxilação enquanto inibidor de corrosão do aço 1020 em meio salino. Para obtenção dos resultados recorre-se a técnica de

2. Referencial Teórico

2.1 Corrosão

A corrosão é um fenômeno extremamente danoso, seja aos cofres das empresas privadas e do governo ou ao meio ambiente ou ainda no que se refere a vidas humanas, tendo custos diretos e indiretos. Estimou-se em Abril de 1995 que os gastos com corrosão eram em torno de 300 bilhões de reais, considerando apenas os Estados Unidos da América, atualmente acredita-se que os custos da corrosão são ainda maiores, já que ela se desenvolve em paralelo com o desenvolvimento tecnológico [1].

O meio ambiente também não escapa aos estragos da corrosão, além do risco de contaminação ambiental em decorrência de metais ou outras substâncias que podem vaziar devido a problemas em reservatórios, há ainda os danos provocado devido à extração de maiores quantidades de matéria prima para fabricação de novas peças metálicas. A corrosão pode ser considerada um processo inverso à metalurgia, levando o material de um estado mais energético para um de menor energia [2].

Dada às consequências da corrosão, diversos são os meios os quais são utilizados para combatê-la, os métodos podem ser baseados na modificação do processo, na modificação do meio corrosivo, na modificação do metal e em métodos baseados em revestimento protetores [1].

2.1.1. Mecanismos de corrosão

O fenômeno corrosivo pode ocorrer em diversas situações, podendo ocorrer espontaneamente ou sendo provocada por um fator externo. A corrosão pode ser classificada cientificamente em corrosão química, corrosão Eletroquímica e corrosão eletrolítica [3].

A corrosão química, que ocorre sem necessidade de água, trata-se de uma deterioração de um material em consequência de uma reação direta com um substância química em contato com sua superfície sem necessitar que ocorra transferência de elétrons entre as partes envolvidas [3].

A corrosão eletroquímica funciona de acordo com uma reação de oxido redução em que um material que possui maior potencial de redução, atua como agente oxidante, recebendo elétrons, enquanto outro material que possui potencial padrão de redução menor atua como agente redutor, doando elétrons, esses dois materiais em contato produzem uma força eletromotriz, o numero de cargas transferidas permite avaliar a intensidade do processo corrosivo, a corrosão eletrolítica pode ocorrer com um metal em contato com um eletrólito ou com dois metais em contato imersos em um eletrólito, este ultimo caso constitui a corrosão galvânica, em que um metal irá oxidar e outro irá reduzir. Já a corrosão eletrolítica é um processo eletroquímico consistindo em uma reação não espontânea que provoca a corrosão do material, pode ser ocasionada pelas chamadas correntes de fuga [1,3].

2.1.2. Ambiente

Os tipos de corrosões descritos diferem de acordo com o meio, e de acordo com Fontana [2] praticamente todos os ambientes são corrosivos em certa medida, assim é importante compreender onde esta sendo inserido o material e quais os meios corrosivos, quando as características que provocam as alterações indesejáveis são conhecidas é possível se tomar medidas adequadas para minimizar a perda de tempo e dinheiro [9].

Uma grande quantidade de artigos publicados sobre ensaios de corrosão na atmosfera em que são usados diferentes metais expostos retratam o poder corrosivo deste meio, em que a menor quantidade de umidade já é suficiente para afetar o perfil desse fenômeno completamente. Já o solo é utilizado como meio de cobertura para diversas instalações metálicas, como tubulações enterradas, devido a isso é preciso entender seu comportamento corrosivo para tomar medidas que evitem que as substâncias contidas nessas instalações metálicas vazem, contaminando o solo. [1]. A corrosão em meio aquosos chega a atingir 90%, entre os quatro principais grupos em que o fenômeno corrosivo pode ser separado. Sendo considerado um processo puramente eletroquímico [10], com a intensidade variando de acordo com as varias substâncias contaminantes [1].

2.1.2.1 Ambiente Salino

A água do mar constitui um bom meio eletrolítico contribuindo para a formação de uma pilha e consequentemente a corrosão galvânica de metais [2]. Devido à complexidade da água do mar seria incorreto considerar que apenas os sais contribuem para sua ação eletrolítica, mas a temperatura, presença de oxigênio e organismos biológicos também afetam a corrosão [1,2]. Dentre os sais que estão presentes o Cloreto de Sódio (NaCl) é o mais abundante atingindo cerca de 77,8% do total de sais [1]. O Brasil tem uma extensão litorânea de 7.367 km, com um litoral tão extenso é interessante notar o comportamento da água do mar como meio corrosivo. Esse tipo de água natural tem o PH estimado em oito, caracterizando um meio alcalino, a Tabela 1 aborda a salinidade dos mares e oceanos do mundo, como consta nela as águas salinas que banham o Brasil

contem sais em torno de 3,54% [2].

Tabela 1. Salinidade em oceanos e mares [1].

Mares/Oceanos	Salinidade %
Oceano Atlântico	3,54
Oceano Pacífico	3,49
Mar Mediterrâneo	3,7-3,9
Mar Vermelho	>4,1
Mar Báltico (Golfo da Finlândia)	0,2-0,5
Mar Cáspio	1,0-1,5
Mar Cáspio (Golfo de Karabaguz)	16,4

2.2 Inibidores de corrosão

Entre os métodos baseados na modificação do meio corrosivo, está a adição de inibidores de corrosão [1], essas substancias vem caindo em desuso devido as consequenciais ambientais, mas ainda apresenta-se como alternativa para combater a corrosão, já que em concentrações adequadas no meio corrosivo, reduz ou elimina esse fenômeno [1].

Os inibidores são produzidos por experimentos empíricos e diversas vezes a sua composição não é conhecida, impedindo que a inibição seja completamente compreendida, mas permite classificar os seus mecanismos em inibidores em catódico, anódico e por adsorção [1].

Inibidores anódicos reagem com os produtos formados pela corrosão inicial, formando um filme sobre a superfície do material, onde ocorre a polarização anódica. Esse filme é composto por produtos insolúveis reprimindo a reação do ânodo [1]. É necessário cuidado ao administrar esse tipo de inibidor, adicionando-o sempre em quantidades acima da quantidade crítica, já que quando abaixo desta irá ocorrer deposição destes produtos insolúveis em apenas algumas partes do material ocasionando a formação de sítios ativos no restante do corpo da estrutura, favorecendo a corrosão localizada. Quando se trabalha com esse tipo de inibidor é aconselhável realizar adição de inibidor de tempos em tempos evitando o aparecimento de óxidos, já que a película protetora seria complementada com essa nova adição, além disso, é recomendável a utilização de mais de um inibidor, já que seu efeito combinado é maior do que a soma dos efeitos destes separados [1].

Os inibidores anódicos que aumentam o potencial para um valor mais catódico recebem o nome de passivadores. Os cromatos eram bastante utilizados, contudo sua toxicidade o fez perder espaço para inibidores orgânicos, constituído principalmente por ésteres de fosfato ou fosfonato [1,4].

Inibidores catódicos possuem mecanismos semelhantes aos anódicos, sendo que no caso desses são adicionados substâncias que fornecem íons metálicos que reagem com a alcalinidade catódica, produzindo compostos insolúveis, que envolvem o cátodo impedindo a condução de elétrons e contato com oxigênio. Esse processo de inibição provoca acentuada polarização catódica, além disso, esses inibidores atuam protegendo a superfície independente da concentração ser suficiente para cobrir toda a superfície, sendo mais seguro seu uso quando comparado com o tipo anterior [1,4].

2.2.1 Inibidores de corrosão por adsorção

Os inibidores por adsorção compõem a maior classe de substâncias inibidoras, em muitos casos afetam tanto o processo anódico quanto o catódico, são no geral substâncias orgânicas que adsorvem em superfícies metálicas. Como exemplo dessas substâncias temos as aminas [2], esses inibidores formam películas com o comportamento influenciado[1]:

- Pela velocidade do fluido;
- Volume e concentração do inibidor;
- Temperatura do sistema;
- Tipo de substrato eficaz á adsorção;
- Tempo de contato entre a superfície a ser protegida e o inibidor;
- Pela composição do fluido do sistema.

Alguns dos inibidores por adsorção apresentam características de detergência, abrindo espaço em meio às impurezas na superfície do metal e formando o filme protetor [1].

Para encontrar um inibidor adequado realizam-se testes em microescalas, simulando a situação real, evitando grandes custos na avaliação dos inibidores, considera-se na escolha a natureza dos metais presentes, o meio

corrosivo, fluxo do fluido, temperatura e transferência de calor [12], além desses fatores se deve considerar o custo, para que os gastos com proteção não excedam o que seria gasto com reposição de peças danificadas. Para a avaliação de custo leva-se em conta o aumento da vida útil do equipamento, eliminação de paradas não programadas, prevenção de acidentes em consequência de falhas dos materiais provocadas pela corrosão, aspectos decorativos e ausência de contaminação de produtos, dentre outras considerações [1]. A eficiência do inibidor pode ser obtida por meio da Equação (1) ou da Equação (2):

$$E_f = \frac{T_s - T_c}{T_s} \quad (1)$$

Em que: E_f = eficiência em porcentagem;

T_s = taxa de corrosão sem uso de inibidor;

T_c = taxa de corrosão com uso de inibidor ;

$$n(\%) = \frac{R_{ct0} - R_{ct}}{R_{ct0}} 100 \quad (2)$$

Em que: $n(\%)$ refere-se à eficiência;

R_{ct0} refere-se a resistência á transferência de carga na ausência de inibidor;

R_{ct} refere-se a resistência á transferência de carga na presença de inibidor.

2.3 Aço Sae 1020

Diversos são os materiais que sofrem ação corrosiva, sendo os mais perceptíveis os metais e entre estes o mais utilizado no mundo é o ferro. Contudo também é um dos materiais com menor potencial de redução sofrendo facilmente deterioração quando em contato com o oxigênio dissolvido em água. Existem diversos tipos de ligas de ferro, entre elas destaca-se o aço carbono SAE 1020 contendo principalmente ferro, carbono, silício e manganês. Essa liga é bastante utilizada devido a sua fácil forjabilidade e solubilidade, além de baixa temperabilidade, sendo usados em cementação e na fabricação de eixos, parafusos entre outros objetos [10,12].

Na Figura 1 observa-se a facilidade com que o ferro, que é tão utilizado pelo ser humano, se comporta como ânodo em uma pilha quando em contato com água do mar, comparando-o com outras ligas e materiais.

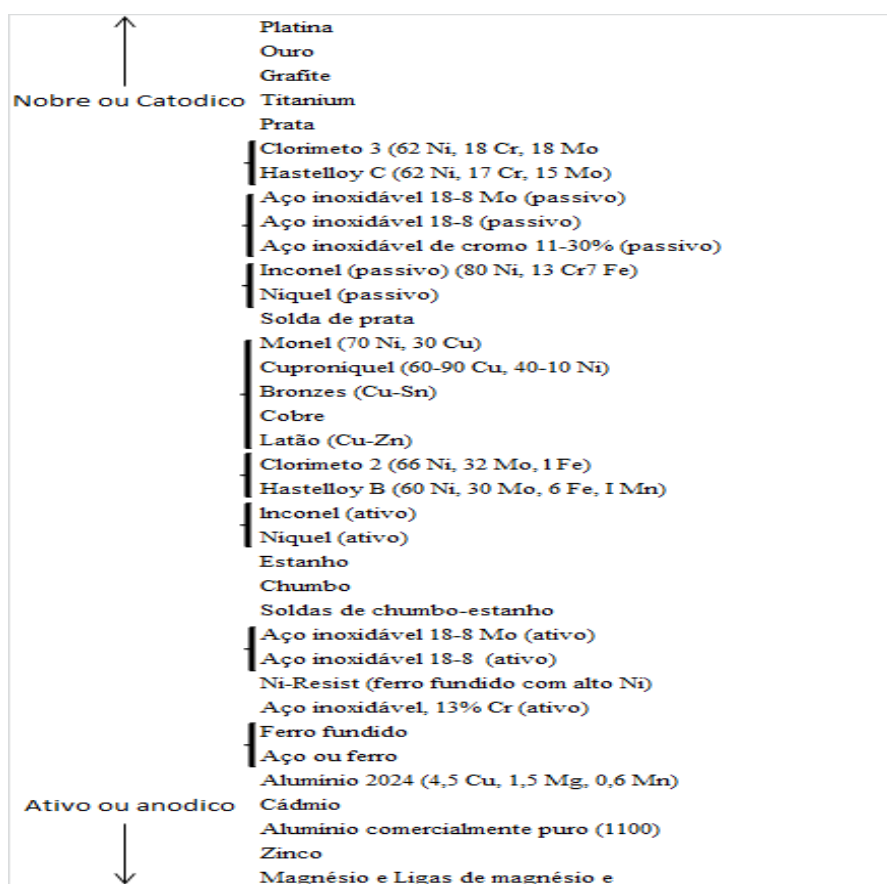


Figura 1. Série galvânica de alguns metais e ligas na água do mar [2].

2.4 Adsorção

A adsorção consiste em uma transferência de massa, sendo um processo no qual um grande número de moléculas aderem à superfície de um sólido poroso. Quando utilizada para separação retiram-se impurezas e poluentes presentes em baixas concentrações em correntes fluidas e, baseia-se nos mecanismos estéricos, de equilíbrio e cinético. O aspecto superficial do sólido adsorvente é crucial na adsorção. Embora ainda não tenha sido desenvolvida completamente a caracterização molecular das superfícies sólidas, os sólidos devem apresentar grande área por massa, o que indica a necessidade do material ter considerável porosidade. A superfície desses materiais é irregular a nível molecular favorecendo a formação de sítios que atraem as moléculas a serem adsorvidas, permitindo ainda, se as distâncias entre elas for pouca, a interação entre as moléculas adsorvidas. Os participantes na adsorção são o adsorvente, superfície onde as moléculas aderem, e adsorvato, substância que se fixa na superfície do adsorvente [13,14].

A adsorção pode ser separada em duas categorias de acordo com a natureza das forças envolvidas, a adsorção física e a adsorção química. A adsorção física favorece a mobilidade das moléculas possuindo força de baixa intensidade, força de Van Der Waals, ocorre em toda a superfície adsorvente e tem calores de adsorção de 10 Kcal/mol. Já a adsorção química ou quimiossorção mantém o adsorvato fixo, mostrando uma maior intensidade de força, que é resultado da transferência de elétrons entre o adsorvente e adsorvato que provoca uma reação química, consequentemente uma nova ligação, ocorre apenas nos sítios ativos e possui um calor de adsorção acima de 20 kcal/mol. Experimentalmente a diferenciação entre as duas espécies desse processo pode ser feita por meio dos calores de adsorção [13,14].

O processo de adsorção é influenciado por diversos fatores, entre eles, as propriedades do adsorvente, como grupos funcionais presentes na superfície, densidade, porosidade e hidrofobicidade do material, e também pelas propriedades do adsorvato, tais como polaridade, tamanho da molécula, solubilidade e pH [14].

No caso da adsorção de gases, em baixas pressões dificilmente as moléculas gasosas serão adsorvidas, ao aumentar a pressão e todos os sítios ficarem ocupados, diz-se que formou uma monocamada e se a pressão permanecer sendo elevada ocorrerá a formação de multicamadas. A interação entre a superfície do adsorvente e as moléculas de adsorvato não tem como ser inteiramente percebidas limitando a compreensão do processo de adsorção [13].

As relações entre o adsorvato no adsorvente e a quantidade dessa espécie na solução quando em equilíbrio a uma temperatura constante são denominadas por isoterma de adsorção. Há vários modelos matemáticos que podem ser usados na modelagem dos dados experimentais de equilíbrio [15]. Os modelos de Langmuir e Henry que são os mais comumente utilizados são descritos a seguir.

2.4.1 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir foi desenvolvida inicialmente para descrever a adsorção de gases em sólidos, assumindo que a superfície de adsorção é homogênea [15]. O modelo assume que a cobertura da superfície é em monocamada, que cada molécula é adsorvida por um sítio, que a energia de adsorção não varia entre sítios diferentes e que não há interação entre moléculas vizinhas adsorvidas [16]. A isoterma de Langmuir obedece à equação (3):

$$\theta = \frac{KC}{1+KC} \quad (3)$$

A forma linear da equação de Langmuir é representada pela equação (4):

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K} + C \quad (4)$$

Onde: C é a concentração da espécie a ser adsorvida;

θ é o grau de cobertura e K refere-se a constante de equilíbrio de adsorção.

O valor do grau de cobertura pode ainda ser obtido pela equação:

$$\theta = \frac{R_{ct0} - R_{ct}}{R_{ct0}} \quad (5)$$

Em que: θ é o grau de cobertura e K refere-se a constante de equilíbrio de adsorção

R_{ct0} refere-se a resistência á transferência de carga na ausência de inibidor;

R_{ct} refere-se a resistência á transferência de carga na presença de inibidor.

2.4.2 Isoterma de Henry

A isoterma de Henry é idealizada para sistemas em que a concentração de soluto é baixa, não ocorrendo interações entre as moléculas de adsorvato e nem completa adsorção dos sítios, prevê um comportamento linear, sendo o tipo mais simples de isoterma [16], obedecendo à equação (6):

$$\theta = k * C \quad (6)$$

Em que: θ representa o grau de cobertura da superfície

k é a constante de Henry

C representa a concentração de equilíbrio do adsorvato na fase fluida

Note que o modelo de Henry, é a equação simplificada de Langmuir, Equação 3, a baixas concentrações.

2.5 Tensoativos

Os surfactantes ou tensoativos estão entre as substâncias que podem atuar como inibidor por adsorção, possuindo simultaneamente comportamento polar e apolar. Sua parte apolar, vinda de hidrocarbonetos permite solubilidade em óleos e gorduras, enquanto sua parte polar constituída por átomos com concentração de cargas, formando um polo, seja ele negativo ou positivo, permite que seja solúvel em água, ligando-se as cargas opostas presentes nesta molécula [17]. A Figura 2 representa uma molécula de tensoativo.



Figura 2. Representação básica de uma molécula de tensoativos [17].

Pode ser considerado que os tensoativos possuem dois tipos principais os iônicos, divididos em aniônicos, catiônicos e anfóteros, e os não iônicos. Os aniônicos são os que possuem a parte polar com carga negativa, os catiônicos possuem carga polar positiva, enquanto os anfóteros possuem cargas diferentes de acordo com o PH do meio em que está inserido, caso o meio seja básico, se comportará como aniônico, e caso o meio seja ácido irá se comportar como catiônico. Os tensoativos aniônicos geralmente possuem uma maior polaridade do que os catiônicos fazendo com que sejam utilizados em situações distintas [17].

Os tensoativos não iônicos não apresentam carga elétrica verdadeira, as cargas que apresentam estão de acordo com a produzida pelas ligações polares ao longo de sua estrutura. Sua obtenção ocorre por meio de uma reação entre um composto graxo e o óxido de eteno, que é formado por um átomo de oxigênio ligado a dois carbonos que tem sua valência completada por hidrogênios, a molécula forma uma espécie de anel altamente reativo quando em contato com hidrogênios ácidos. Quanto maior a quantidade de moléculas de óxido de eteno que compõe o tensoativo maior sua solubilidade em água [17].

Os tensoativos aniônicos e catiônicos não devem ser usados em conjuntos, pois ocorreria uma neutralização de cargas provocando a precipitação dos compostos insolúveis resultantes de sua interação, contudo os anfóteros e os não iônicos permitem seu uso em conjunto com os demais, já que no caso dos anfóteros suas cargas totais são neutras, enquanto os não iônicos não apresentam cargas verdadeiras [17].

2.6 Polarização

A polarização brevemente citada consiste no deslocamento de cada potencial de eletrodo do valor de equilíbrio [18], tanto nos inibidores anódicos quanto os catódicos os potenciais de corrosão são afetados pela adição do inibidor, contudo nos inibidores por adsorção os potenciais permanecem os mesmos, enquanto o fluxo de elétrons é reduzido. A polarização anódica consiste no aumento do potencial do anodo, enquanto que a polarização catódica provoca a diminuição do potencial do catodo, é interessante notar que apesar da diferença de potencial de ambas as partes poderem aumentar, isso não implica no aumento da corrosão, a variação de potencial implica apenas que está ocorrendo corrosão, se for afirmado algo apenas a partir da variação de potencial, provavelmente irá culminar em erros conclusivos [1]. A polarização pode ter causas variadas entre elas a presença de meio oxidante, diferença de concentração iônica, diferença de temperatura, diferença de aeração ou alguma fonte externa [1].

2.7 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Com o auxílio da técnica de impedância eletroquímica tem sido possível maiores avanços nos estudos da corrosão [1]. O método de mensuração da impedância possui diversas aplicações na eletroquímica, apresentado resposta linear, o que implica perturbação do sistema por corrente senoidal ou potencial com tão baixa amplitude que elimina os termos além da primeira ordem na relação tensão-corrente expandida de Taylor, representa as respostas das redes as perturbações de correntes ou tensões alternadas. As redes constituídas por resistência (R), capacitância e indutância mostram que a relação entre a corrente produzida $I(t)$ e a perturbação potencial aplicada $U(t)$ é determinado por uma equação diferencial linear. Qualquer impedância (Z) é definida por uma razão entre o potencial U e a corrente I e um ângulo de fase, ϕ , [19].

$$Z = Z' + iZ'' \quad (7)$$

$$Z' = \left(\frac{U}{I}\right) \cot \phi \quad (8)$$

$$Z'' = \left(\frac{U}{I}\right) \sin \phi \quad (9)$$

$$\frac{Z}{Z'} = \cot \phi \quad (10)$$

As impedâncias de um capacitor e de um resistor são dadas, respectivamente, por [1]:

$$Z_c = (j\omega C)^{-1} \quad (11)$$

$$Z_R = R \quad (12)$$

Em que $j = (-1)^{\frac{1}{2}}$
 $\omega = 2\pi f$
 ω - frequência

Anteriormente a análise de impedância era realizada por meio de pontes de impedância, comparando o sistema a ser analisado com um circuito conhecido, contudo atualmente esses dados são obtidos por meio de analisadores de resposta de frequência. Que relatam ou os dados primários de $|Z|$ e ϕ ou de Z' e Z'' , relacionados pelas expressões [19]:

$$((Z')^2 + (Z'')^2)^{1/2} = |Z| \quad (13)$$

$$\phi = \arctan (Z'/Z'') \quad (14)$$

$$Z' = |Z| \cos \phi \quad (15)$$

$$Z'' = |Z| \sin \phi \quad (16)$$

3. Materiais e Métodos

3.1 Materiais

- Surfactante Renex 110, conhecido como Nonilfenol Polietoxilado com grau 11 de etoxilação, da empresa Oxiteno;
- Cloreto de Sódio, NaCl;
- Eletrodo de aço carbono SAE 1020, em formato de disco, parcialmente coberto com resina, de modo que apenas uma das faces estivesse exposta ao meio corrosivo;
- Lixas de granulações de Mesh 220, 360, 500, 600 e 1200;
- Computador com software NOVA instalado;
- Eletrodos de referência Ag/AgCl;
- Contra eletrodo de Platina

3.2 Métodos

Para o procedimento experimental foi seguido uma série de etapas na ordem apresentada pelo fluxograma, Figura 4.

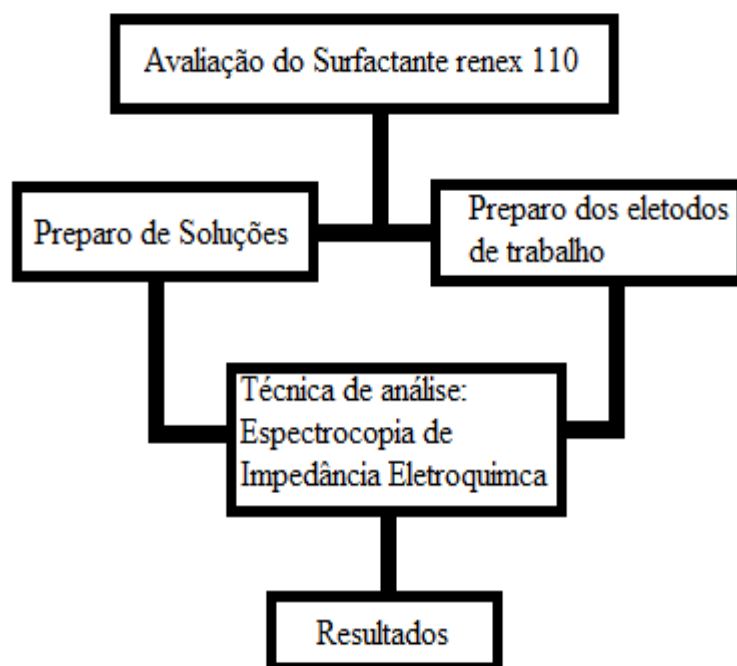


Figura 3. Fluxograma da metodologia (Autoria própria).

3.2.1 Preparo das soluções

3.2.1.1 Preparo da Solução salina

Inicialmente, foi preparado o meio corrosivo, que consistiu em uma solução aquosa de NaCl 3% em peso. Foram dissolvidos 30 g de NaCl e a solução obtida foi colocada em um balão volumétrico de 1L, depois adicionou-se água destilada até atingir o menisco do balão. Resultando em uma solução aquosa de NaCl 3% em peso.

3.2.1.2 Preparo de soluções com o surfactante

Para investigar o efeito do surfactante como inibidor, inicialmente, preparou-se uma solução com concentração de 50 ppm de Surfactante Renex 110 em meio salino. Para o seu preparo adicionou-se 0,05 ml de surfactante no balão volumétrico de 1 L, em seguida completou-se o volume do balão até o menisco com a solução aquosa de NaCl 3%, lentamente, buscando evitar a formação de espumas. Para aferir o menisco, aguardou-se até que praticamente todas as bolhas presentes fossem desfeitas para evitar erros de medição. Em seguida homogeneizou-se por inversão. A solução finalmente pronta foi chamada de solução mãe. Em seguida foi diluída parte da solução mãe para o preparo de solução em outras concentrações, a saber: 5 ppm, 10 ppm e 25 ppm.

3.2.2 Preparo dos eletrodos de trabalho

Para os eletrodos de trabalho foram usados discos de Aço SAE 1020, onde apenas uma das faces estava exposta ao meio enquanto o restante estava coberto com resina. Para utilização desse eletrodo foi preciso polir a superfície recorrendo-se ao trabalho manual com lixas em granulações decrescente, seguindo a seguinte sequência de Mesh: 220, 360, 500, 600 e 1200.

3.2.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

A análise foi realizada utilizando a técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. O sistema para esta análise é constituído por três eletrodos, representado na Figura 3: um eletrodo de referencia, um de trabalho e um contra eletrodo. Esse sistema é organizado de tal forma que apenas a impedância do eletrodo de trabalho é medida [19]. O eletrodo de trabalho foi o de aço SAE 1020, o de referencia foi o de Ag/AgCl e o contra eletrodo foi o de platina.

O equipamento utilizado foi um potenciostato/galvanostato Autolab PG STATE 30® e para obtenção dos dados recorreu-se ao software NOVA. O teste realizado foi uma espectroscopia de impedância eletroquímica.

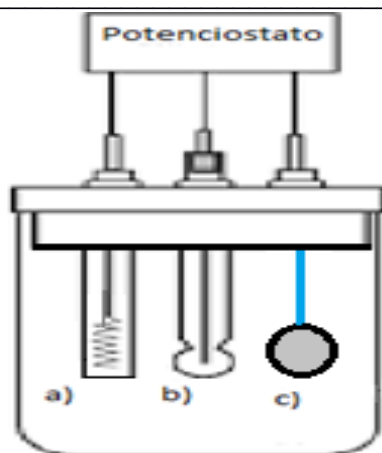


Figura 4. Célula eletroanalítica característica de três eletrodos para uso em EIE: a) contra eletrodo, (b) eletrodo de referência e (c) eletrodo de trabalho (Autoria própria).

4. Resultados e Discussão

A Figura 1 representa o diagrama de impedância eletroquímica, obtido a partir das análises feitas nas diferentes concentrações (5,10,25 e 50 ppm) de surfactante e na solução sem o surfactante (BRANCO). Observando as curvas obtidas não se nota a formação de um segundo arco capacitivo, indicando que para as concentrações analisadas houve apenas a formação de um único filme de passivação. O tamanho dos arcos capacitivos aumentou com o aumento da concentração, o que pode ser motivado por uma maior adsorção no eletrodo de trabalho.

Comparando os valores da impedância obtidos no branco com as concentrações analisadas é possível notar que apenas os pontos da curva de 50 ppm permaneceram superiores aos pontos que compõem a curva do branco. Nota-se ainda que as curvas das concentrações de 5 e 10 ppm fornecem valores de impedância abaixo dos valores obtidos na ausência do surfactante, o que pode indicar que não ocorre uma inibição efetiva.

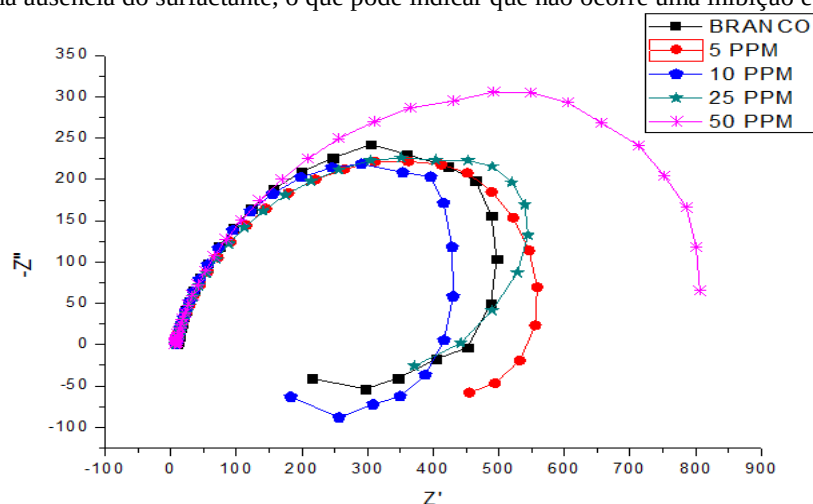


Figura 5. Diagramas de Impedância – valores de impedância dados em Ohm (Autoria própria).

As Figuras 6 e 7 mostram o equilíbrio de adsorção e os ajustes dos modelos de Langmuir e Henry, respectivamente. Ao analisar as Figuras, comprova-se que a adsorção aumenta de maneira linear com o aumento da concentração, proporcionando maior grau de cobertura. Foi analisada a isoterma de Langmuir, utilizando a Equação (3) e a isoterma de Henry utilizando a Equação (6). Comparando as duas curvas se têm que a curva de adsorção do modelo de Langmuir mostrou um bom ajuste, contudo a curva de adsorção do modelo de Henry foi a que melhor se ajustou com os dados obtidos experimentalmente, o que permite melhor previsão do comportamento de adsorção. Os valores dos coeficientes são mostrados na Tabela 2.

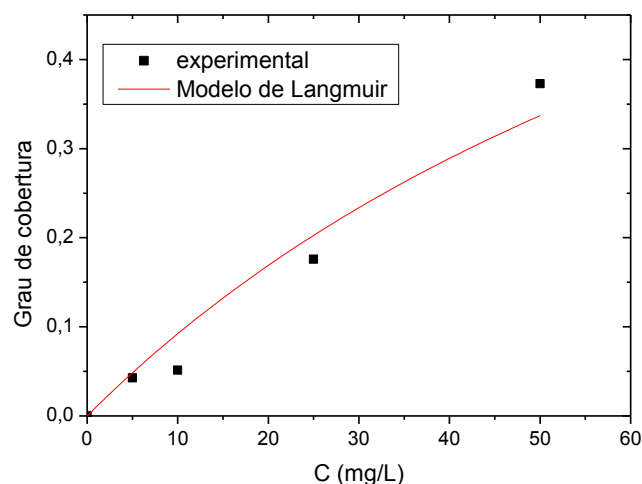


Figura 6. Curva de adsorção e ajuste do modelo de Langmuir (Autoria própria).

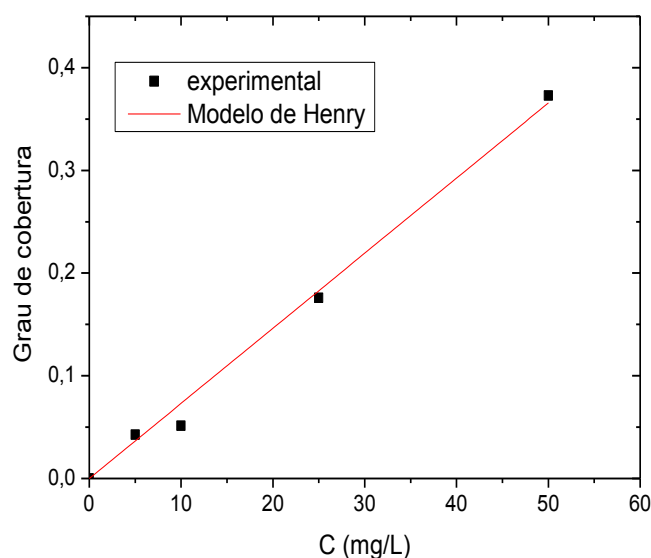


Figura 7. Curva de adsorção e ajuste do modelo de Henry (Autoria própria).

Tabela 2. Parâmetros dos ajustes dos modelos de adsorção. (Autoria própria).

Modelo	R^2	$K(L/mg)$
Langmuir	0,95966	0,01
Henry	0,99336	0,00731

Nota: K representa a constante de equilíbrio e R^2 representa o coeficiente de correlação.

A Tabela 3 mostra os dados de resistências à transferência de carga e a eficiência do inibidor, cujo os valores foram obtidos a partir da Equação (2). Observando-se a eficiência, nota-se que para as concentrações de 5 e 10 não se obtém valores apreciáveis, e que apenas a partir da concentração de 25 ppm obteve-se uma boa eficiência, atingindo a máxima neste trabalho para a concentração de 50 ppm com 37,28% de eficiência.

Os valores de eficiência em conjunto com o diagrama de impedância eletroquímica (Figura 5) implica que para concentrações abaixo de 25 ppm não é interessante recorrer a essa substância para a inibição de corrosão, já que a proteção fornecida ao material é praticamente desprezível.

Tabela 3. Eficiência de inibição (Autoria própria).

Inibidor	Rct	Eficiência
ppm	(Ω)	(%)
0	555,38	----
5	580,16	4,27
10	585,47	5,14
25	673,93	17,6
50	885,53	37,28

Para efeito comparativo, a Tabela 4 foi extraída de um trabalho em que foi estudado uma substância semelhante realizado por Costa [6] em que se estuda o Nonilfenol Polietoxilado de grau 9,5 como inibidor de corrosão em condições semelhantes. Comparando os resultados em ambos os trabalhos, no que se refere à eficiência, o inibidor de grau de etoxilação 9,5 foi mais eficiente quando em concentrações semelhantes.

Tabela 4: Eficiência de inibição [6].

Inibidor	Rct	Eficiência
ppm	(Ω)	(%)
0	129,75	0
5	132,18	13,76
10	165,68	22,79
25	166,34	25,64

5. CONCLUSÕES

Os ensaios feitos para estudar o efeito inibidor de corrosão do Nonilfenol Polietoxilado de grau 11 mostrou que esta substância apresenta grau de cobertura de adsorção na superfície diretamente proporcional a sua concentração no meio estudado. O equilíbrio de adsorção foi modelado pelas equações de Langmuir e Henry, em que o modelo de Henry melhor se ajustou aos dados experimentais.

A eficiência de inibição tornou-se considerável apenas para uma concentração acima de 10 ppm, o que torna inviável empregar o surfactante para concentrações menores ou iguais a 10 ppm, pois não permite atingir a proteção desejada do material. A eficiência máxima encontrada foi de 37,28% para a concentração de 50 ppm, mas como não foram feitos experimentos em maiores concentrações não se tem a eficiência máxima possível para essa substância antes que se inicie a formação de micelas. É necessário um estudo mais profundo para avaliar a concentração a partir da qual a eficiência diminui ou torna-se constante.

Outra situação interessante é notar, ao comparar as tabelas 3 e 4, que as duas substâncias estudadas possuem eficiências diferentes em concentrações iguais levantando a questão da interferência do grau de etoxilação na eficiência de inibição de corrosão. Como sugestão de trabalho futuro, sugere-se avaliar os surfactantes renex com diferentes graus de etoxilação.

6. REFERÊNCIAS

- [1] GENTIL, V. **Corrosão**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- [2] FONTANA, M.G. **Corrosion Engineering**. 3^o Edition. McGraw-Hill: Editorial Board, 1987.
- [3] MERÇON, F.; GUIMARÃES, P.I.C.; MAINIER, F.B. **Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico**. Química nova na escola, n. 11, p. 11-14, maio 2004.

-
- [4] DARIVA, Camila .G; GALIO Alexandre F. **Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications. Developments in Corrosion Protection.** (2014).
- [5] LIMA, Pedro Lucas B et al. **Avaliação da aplicação da Quitosana como inibidor de corrosão de Cu.** Universidade Federal Rural Do Semiárido,2017.
- [6] COSTA, Victor A. F. ; SILVA, Gecilio P.; ARAUJO, Alessandro A. L. **Avaliação do Surfactante Renex 95® como inibidor de corrosão Do Aço 1020 Em Meio Salino.** Universidade Federal Rural Do Semiárido,2017.
- [7] AL-OTAIBI , M. S. et al. **Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media.** Arabian Journal of Chemistry ,2012.
- [8] OBOT, I.B; OBI-EGBEDI, N.O; UMOREN, S.A. “**Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl,**” Corrosion Science, vol. 51, issue 8, pp. 1868-1875, 2009.
- [9] FRAUCHES-Santos, C. et al. **A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos.** Rev. Virtual Quim., 2014
- [10]FELIPE, Maria Beatriz M. C, et al. **Aspectos Gerais Sobre Corrosão e Inibidores Vegetais.** Rev. Virtual Quim., Julho-Agosto,2013.
- [11] AÇOPORTE. "AÇO SAE 1020", 2020. Disponível em <<http://www.acosporte.com.br/aco-sae-1020>>. Acesso em 14 de Janeiro de 2020.
- [12] ROBERGE, Pierre R., **Handbook of corrosion engineering**, New York: Mc Graw Hill Handbook, 1999.
- [13] J.M. Smith, H.C.Van Ness, M.M. Abbott. **Introdução à termodinâmica da engenharia química.** 7 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
- [14] NASCIMENTO, Ronaldo Ferreira do, et al **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais.** Fortaleza: Imprensa Universitária, 2014.
- [15] DIAS, Nivea M.P. et al **Isotermas de adsorção de cádmio em solos ácidos.** Rev. bras. eng. agríc. ambient. vol.5 no.2 Campina Grande, 2001.
- [16] PERUZZO, Lucile Cecília. **Influência de Agentes Auxiliares da Adsorção de Corantes de Efluentes da Indústria Têxtil em Colunas De Leito Fixo.** Universidade Federal De Santa Catarina, 2003
- [17] DALTIN, D. **Tensoativos: química, propriedades e aplicações.** 1ª Edição. São Paulo: Blucher, 2011
- [18] CALLISTER, Jr, William D., **Ciencia e engenharia de materiais: uma introdução.** 7 ed, Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- [19] BARD, A. J.; FAULKNER, L. R.; **Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications**, Wiley: New York, 1980.



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO – UFERSA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS – CCEN

ATA DE DEFESA DE TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Às 16:30 horas do dia sete de fevereiro de dois mil e vinte, no Auditório do Centro de Engenharias II, da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, reuniu-se a Banca Examinadora de defesa de trabalho de conclusão de curso de autoria do aluno **Antonio Diogo Costa Oliveira**, aluno do curso de Bacharelado em Ciência e Tecnologia desta universidade, N° de matrícula **2017010755**, com o título **“AVALIAÇÃO DO SURFACTANTE RENEX 110® COMO INIBIDOR DE CORROSÃO DO AÇO 1020”**. A Banca Examinadora ficou assim constituída por quatro membros: Prof. Dr. Francisco Wilton Miranda da Silva, presidente da banca e orientador do Trabalho de Conclusão de Curso; Prof. Dr. Gecílio Pereira da Silva; Bel. Valdessandro Farias Dantas e Bel. Beatriz Ferraz Martins. Concluída a defesa, procedeu-se o julgamento pelos membros da banca examinadora, tendo o aluno obtido as seguintes notas: 9,0 ; 9,0 ; 9,0 e 9,0 . Apuradas as notas verificou-se que o aluno foi aprovado com média geral 9,0 , fazendo jus, portanto, ao título de Bacharel em Ciência e Tecnologia da Universidade Federal Rural do Semi-Árido. E para constar, eu, Francisco Wilton Miranda da Silva, lavrei a presente ata que, após lida e aprovada pelos membros da banca examinadora, será assinada por todos.

Mossoró, 07 de fevereiro de 2020.

Francisco Wilton Miranda da Silva

Prof. Dr. Francisco Wilton Miranda da Silva – UFERSA – Presidente

Gecílio Pereira da Silva

Prof. Dr. Gecílio Pereira da Silva – UFERSA – Primeiro Membro

Valdessandro Farias Dantas

Bel. Valdessandro Farias Dantas – Membro Externo

Beatriz Ferraz Martins

Bel. Beatriz Ferraz Martins – Membro Externo