

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

NATÁLIA CARMINATTI RICARDI

ESTUDO DA INIBIÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020 EM
SOLUÇÃO SIMULANDO A ÁGUA DO MAR COM POLIOL FOSFATADO OBTIDO A
PARTIR DA EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE LINHAÇA

Porto Alegre, 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

NATÁLIA CARMINATTI RICARDI

ESTUDO DA INIBIÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020 EM
SOLUÇÃO SIMULANDO A ÁGUA DO MAR COM POLIOL FOSFATADO OBTIDO A
PARTIR DA EPOXIDAÇÃO DO ÓLEO DE LINHAÇA

Trabalho de conclusão de curso
apresentado junto à atividade de ensino
“Projeto Tecnológico” do curso de Química
Industrial, como requisito parcial para a
obtenção do grau de Químico Industrial.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Emilse Maria Agostini Martini

Co-orientador: Prof. Dr. Cesar Liberato Petzhold

Porto Alegre, 2014.

Dedico este trabalho a todos que de alguma forma me incentivaram e contribuíram para a sua realização Em especial dedico ao meu pai Jorge Ricardi e minha mãe Marli T. C. Ricardi por todo carinho, dedicação e apoio durante estes anos.

AGRADECIMENTOS

À minha família, em especial aos meus pais Jorge Ricardi e Marli T. Carminatti Ricardi, por todo apoio que sempre me deram, pelo incentivo e por estarem presentes em todos os momentos importantes da minha vida.

À professora Dr^a. Emilse Maria Agostini Martini pela orientação, ensinamentos, entusiasmo, apoio, dedicação e oportunidade de realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Cesar Liberato Petzhold pelo apoio, colaboração e oportunidade.

À Melissa Heinen pela disponibilidade, paciência e grande contribuição na realização de etapas importantes desse trabalho, o meu muito obrigada.

Aos professores Dr. Edilson Valmir Benvenuto, Dr^a. Tania Maria Haas Costa e Dr^a. Leliz Ticona Arenas, pelos ensinamentos e toda contribuição para a minha formação acadêmica.

A todos meus amigos pelos momentos de distração e alegria, em especial aos colegas do Laboratório de Sólidos e Superfícies com quem convivi durante a graduação e tenho um grande carinho.

RESUMO

A utilização de compostos à base de matéria prima que não agrida o meio ambiente é estudada como alternativa para o desenvolvimento de diversos produtos. Da mesma forma, é intensa a busca por inibidores de corrosão obtidos a partir de fontes renováveis em substituição a inibidores à base de metais pesados altamente tóxicos, como cromatos. No presente trabalho, foi proposto um inibidor de corrosão do aço carbono a partir da síntese de um poliálcool fosfatado pela epoxidação do óleo de linhaça e sua posterior reação com ácido fosfórico. Sua eficiência foi avaliada a partir de ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica em amostras de aço carbono AISI 1020 imersas em soluções de NaCl 3,5% em massa contendo 250, 500, 1000 e 2000 ppm do poliálcool fosfatado e em uma solução sem inibidor. As medidas foram realizadas com tempo de imersão de 1, 2, 7 e 14 dias, em uma célula eletroquímica de três eletrodos, no potencial de corrosão. Os resultados mostraram que a capacidade de melhorar o grau de adesão e a consequente eficiência inibidora foram atingidos. Os experimentos confirmaram que o aço carbono 1020 imerso em solução contendo diferentes concentrações de inibidor apresentam altos valores de resistência à polarização e baixos valores de capacitância, mostrando uma maior dificuldade de oxidação do ferro e maior adesão do filme de inibidor. Porém, a eficiência de inibição diminuiu com o tempo de imersão devido à penetração dos íons cloreto através dos poros do filme inibidor, havendo a necessidade de aperfeiçoamento na formulação do inibidor. Mesmo assim, o inibidor proposto é promissor devido a sua efetividade de inibição, sua origem natural e não tóxica e seu baixo custo.

Palavras-chave: Corrosão. Inibidor de corrosão. Óleo de linhaça. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

SUMÁRIO

1.	APRESENTAÇÃO	9
2.	ESTADO DA ARTE.....	10
2.1.	POLIOIS	10
2.2.	CORROSÃO METÁLICA.....	11
2.2.1.	Reações de Anódicas e Catódicas.....	12
2.2.2.	Fatores que Influenciam a Velocidade de Corrosão.....	14
2.2.3.	Passivação	14
2.2.4.	Diagramas de Pourbaix	15
2.2.5.	Formas de Corrosão.....	16
2.2.6.	Corrosão do Ferro em Meio de Cloreto	17
2.2.7.	Combate à Corrosão	18
2.3.	INIBIDORES DE CORROSÃO	19
2.3.1.	Considerações Gerais	19
2.3.2.	Inibidores de Corrosão do Ferro.....	19
3.	SITUAÇÃO ATUAL.....	22
4.	OBJETIVOS	24
5.	PROPOSTA TECNOLÓGICA	25
6.	METODOLOGIA	26
6.1.	SÍNTESE DO POLIOL FOSFATADO	26
6.1.1.	Reação de Epoxidação	26
6.1.2.	Síntese do Polioli.....	27
6.2.	CARACTERIZAÇÃO DO POLIOL	27
6.2.1.	Índice de Acidez	27
6.2.2.	Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma com Acoplamento Indutivo (ICP-OES)	28
6.2.3.	Ressonância Magnética Nuclear	28
6.2.3.1.	Cálculo da Massa Molar Média do Óleo de Linhaça	29
6.2.3.2.	Cálculo do Número de Ligações Duplas (ND):	30
6.2.3.3.	Calculo do Grau de Conversão (%):.....	30
6.2.3.4.	Cálculo do Grau de Epoxidação (%):	30
6.3.	PREPARO DO EXPERIMENTO.....	31
6.3.1.	Célula Eletroquímica	32

6.3.2.	Eletrodo de Trabalho	33
6.3.3.	Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS)	34
6.3.4.	Contra-Eletrodo	34
6.3.5.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	34
7.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
7.1.	CARACTERIZAÇÃO DO POLIOL FOSFATADO	37
7.2.	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO	39
7.3.	EFEITO DO TEMPO DE IMERSÃO	45
7.4.	INFLUÊNCIA DO pH DA SOLUÇÃO DE INIBIDOR	51
8.	RELAÇÃO DE CUSTOS	53
9.	CONCLUSÃO	55
	REFERÊNCIAS	56

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Síntese do polioli fosfatado a partir do óleo de linhaça.....	11
Figura 2: Diagrama de Pourbaix para o ferro: equilíbrio potencial-pH para o sistema Fe-H ₂ O a 25 °C.	16
Figura 3: Espectro de RMN de ¹ H do óleo de linhaça de partida.	29
Figura 4: Espectro de RMN de ¹ H do óleo de linhaça epoxidado.....	31
Figura 5: Recipiente de plástico utilizado como célula eletroquímica.....	32
Figura 6: Corpos de prova: (a) após o polimento com lixa; (b) após processo de isolamento com tinta.	33
Figura 7: Circuito elétrico equivalente da interface metal eletrólito.	35
Figura 8: Impedância do circuito da Figura 7 em função da frequência.	36
Figura 9: Possível estrutura do polioli fosfatado obtido.....	37
Figura 10: Espectros de RMN de ¹ H do óleo de linhaça epoxidado (a) e do polioli fosfatado obtido (b).	38
Figura 11: Diagramas de Nyquist para o Aço Carbono 1020 no potencial de corrosão no 1º dia de imersão em NaCl 3,5% contendo 0, 250, 500, 1000 ou 2000 ppm de polioli fosfatado.....	40
Figura 12: R _p e eficiência de inibição em função da concentração de inibidor.	43
Figura 13: Isoterma de adsorção de Langmuir para o polioli fosfatado sobre o aço carbono AISI 1020.....	44
Figura 14: Diagramas de Nyquist para o Aço Carbono 1020 no potencial de corrosão no 2º dia de imersão em NaCl 3,5% contendo 0, 250, 500, 1000 ou 2000 ppm de polioli fosfatado.....	46
Figura 15: Diagramas de Nyquist para o Aço Carbono 1020 no potencial de corrosão no 7º dia de imersão em NaCl 3,5% contendo 0, 250, 500, 1000 ou 2000 ppm de polioli fosfatado.....	46
Figura 16: Diagramas de Nyquist para o Aço Carbono 1020 no potencial de corrosão no 14º dia de imersão em NaCl 3,5% contendo 0, 250, 500, 1000 ou 2000 ppm de polioli fosfatado.	47
Figura 17: Diagramas de Nyquist para o Aço Carbono 1020 no potencial de corrosão ao longo do tempo de imersão em NaCl 3,5% sem inibidor.....	49

Figura 18: Diagramas de Nyquist para o Aço Carbono 1020 no potencial de corrosão ao longo do tempo de imersão em NaCl 3,5% com 2000 ppm de poliol fosfatado, pH 6,5.	49
Figura 19: Diagramas de Nyquist para o Aço Carbono 1020 no potencial de corrosão ao longo do tempo de imersão em NaCl 3,5% com 2000 ppm de poliol fosfatado, pH 7,5.	52

1. APRESENTAÇÃO

Os materiais metálicos estão altamente envolvidos em diferentes áreas da indústria. O motivo de seu elevado uso é devido as suas propriedades, como a elevada resistência e seu custo relativamente baixo. Dentre os metais, materiais à base de ferro, como o aço carbono, estão entre os mais empregados em processos industriais, sendo amplamente utilizados em tubulações industriais, devido à abundância e, conseqüentemente, baixo custo.

Em compensação à grande utilização do aço carbono, é esperado que a deterioração desse material também ocorra de uma maneira ampla. No meio industrial, a corrosão é a principal responsável por essa deterioração, afetando diretamente equipamentos e estruturas metálicas. A indústria petrolífera é que mais sofre prejuízos em sua cadeia produtiva devido ao ataque de agentes corrosivos, principalmente devido ao ambiente marinho.

Como consequência, os danos causados pela corrosão geram custos diretos e indiretos extremamente altos, resultando em investimentos como a substituição de peças e equipamentos deteriorados, paralisação de processos e a implementação de um método de proteção. Por esse motivo é necessário o desenvolvimento de métodos para o evitar a corrosão.

Uma solução para esse problema é o desenvolvimento de inibidores de corrosão. Compostos contendo cromatos e nitrogênio são bastante conhecidos pela sua alta eficiência como inibidores, porém são considerados altamente tóxicos e prejudiciais ao meio ambiente. Dessa forma, a alternativa é a utilização de inibidores de corrosão que não agredam o meio ambiente.

Compostos com elevada propriedade inibidora podem ser obtidos a partir de óleos vegetais insaturados. Após reações de funcionalização, os óleos são transformados em poliois e utilizados como inibidores de corrosão eficientes. Além disso, apresentam a vantagem de não agredir o meio ambiente e apresentarem baixo custo de produção.

2. ESTADO DA ARTE

2.1. POLIOIS

A preparação de materiais a partir de recursos renováveis é de grande importância econômica e ambiental. O desenvolvimento de novos materiais que não agridam o meio ambiente se tornou um grande desafio industrial (BALANÁS, CAMPANELLA e FONTANINI, 2008). Nesse sentido, os óleos vegetais são considerados materiais de partida bastante adequados por serem obtidos de fontes renováveis, de baixo custo e por apresentar um conjunto próprio de características, dependendo de sua natureza.

Os óleos vegetais apresentam diversas propriedades atrativas relacionadas à sua estrutura e podem ser utilizados na reprodução de diversos produtos porque, além de sua natureza renovável, muitos desses derivados são biodegradáveis e ambientalmente amigáveis, os tornando os candidatos atrativos para o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis. Partindo-se de óleos e gorduras, é possível a realização de diversas reações, transformando-os em produtos com possíveis aplicações tecnológicas. Como exemplo, é possível destacar o uso de óleos vegetais na produção de poliuretanas, tintas, resinas, lubrificantes, biocombustíveis, polímeros, entre outros (GUO, HARDESTY e MANNARI, 2007).

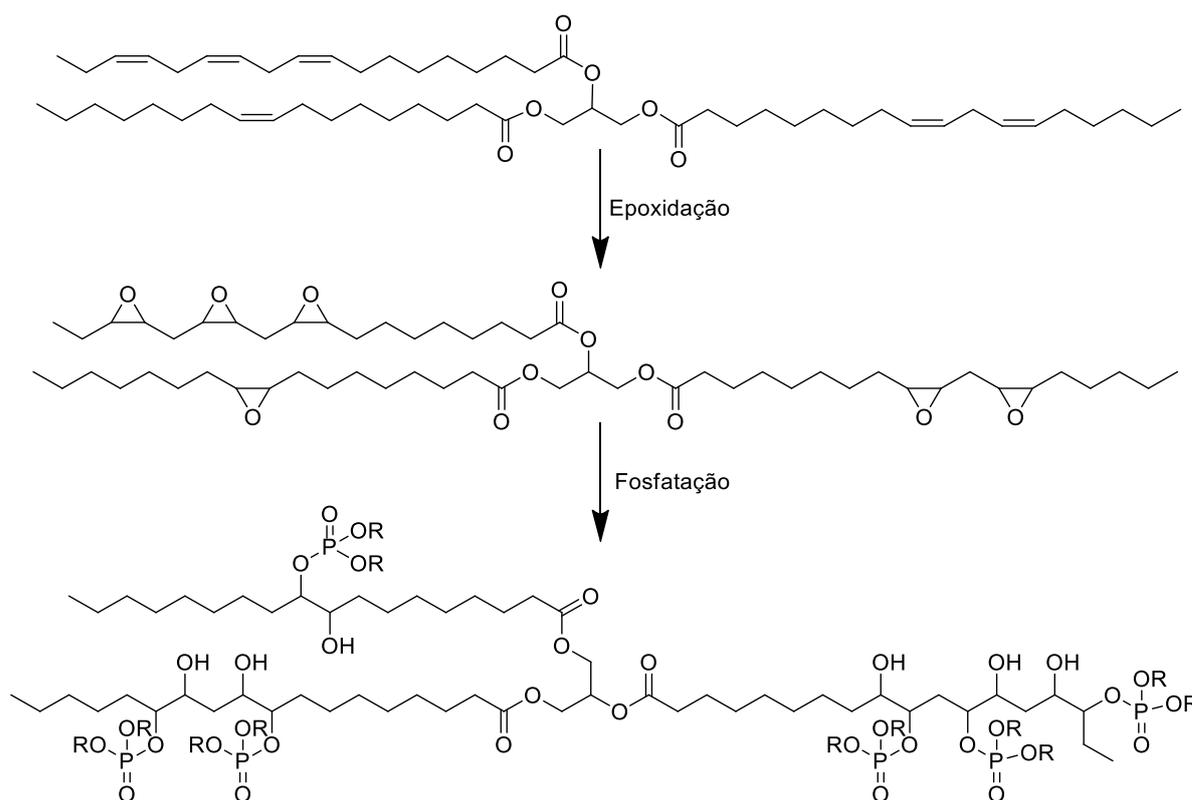
Esses óleos vegetais são triglicerídeos (TG) formados pela condensação entre o glicerol e diferentes ácidos graxos, os quais possuem diferentes graus de insaturação. Dessa forma, as moléculas de triglicerídeos podem gerar produtos com propriedades particulares, dependendo da distribuição dos diferentes tipos de ácidos graxos, que podem apresentar cadeias totalmente saturadas, com insaturações, grupos hidroxila, entre outros. Sua composição química depende do tipo de cultura utilizada no cultivo do vegetal e influi diretamente nas aplicações e propriedades dos produtos gerados.

Como a reatividade das ligações duplas desses óleos insaturados é baixa, é necessária a funcionalização da molécula de triglicerídeo, convertendo os óleos vegetais em intermediários de maior valor agregado. Uma das reações com importante papel na funcionalização de ácidos graxos é a epoxidação (FIRDAUS, 2011).

A epoxidação das ligações duplas gera anéis epóxidos, que são intermediários muito versáteis em síntese orgânica, pois reagem facilmente com um grande número de substratos. Por reações de abertura de anel, os grupos epóxidos podem ser transformados em poliois. Este óleo funcionalizado poderá, então, reagir com diferentes substratos ou ser utilizado como matéria-prima nas diversas aplicações anteriormente citadas.

Na Figura 1 estão representadas as possíveis estruturas formadas pelas reações de funcionalização de um óleo vegetal. Neste trabalho, o óleo de partida utilizado foi o óleo de linhaça. A partir desse óleo, foi realizada a epoxidação das ligações duplas seguida da reação de abertura dos anéis epóxido pela fosfatação do produto.

Figura 1: Síntese do polioliol fosfatado a partir do óleo de linhaça.



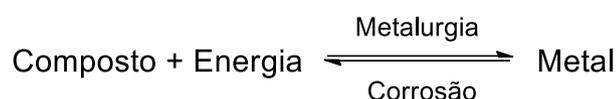
2.2. CORROSÃO METÁLICA

Corrosão pode ser definida como a degradação de um material devido à ação química ou eletrolítica provocada pelo seu ambiente. A degradação implica na

deterioração das propriedades físicas do material, como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais.

Apesar do grande e generalizado uso de materiais metálicos, quase todas as ligas são deterioradas pelo ambiente onde estão sendo utilizadas, visto que formam um sistema termodinamicamente instável com o meio. A corrosão provocada pelo meio se processa espontaneamente na superfície do metal, transformando constantemente o material, de modo que sua durabilidade e desempenho deixam de satisfazer os fins a que são destinados.

Com base na equação abaixo, que representa de forma genérica o processo de corrosão baseado em considerações energéticas, é possível admitir que a corrosão é o inverso do processo metalúrgico.



Se o objetivo do processo metalúrgico é extrair metal a partir de seus minérios, a reação inversa corresponde à oxidação do metal. Deste modo, o metal na sua forma refinada encontra-se em um nível energético superior ao do composto que lhe deu origem. Desse modo, esta é a justificativa termodinâmica da espontaneidade dos processos de corrosão que transformam os metais novamente em seus compostos de partida, cedendo a energia ao meio ambiente (GENTIL, 1996).

2.2.1. Reações de Anódicas e Catódicas

A corrosão eletroquímica é composta pelos processos anódicos e catódicos, onde ocorrem, respectivamente, a transferência dos íons para a solução e a recepção de elétrons, na área catódica, pelos íons existentes na solução. Esses processos são equivalentes: a passagem de um cátion para a solução em torno do ânodo é acompanhada da descarga simultânea de um cátion na solução em torno do cátodo, sem a produção de acúmulo de eletricidade.

No processo de corrosão eletroquímica, ocorrem as reações de oxidação e de redução:

- **Reação de oxidação:** são as reações que ocorrem na área anódica. É a responsável pela passagem do metal da forma reduzida para a forma iônica.

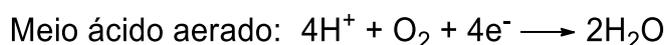


- Reação de redução: são as reações que ocorrem na área catódica. São realizadas com íons do meio.

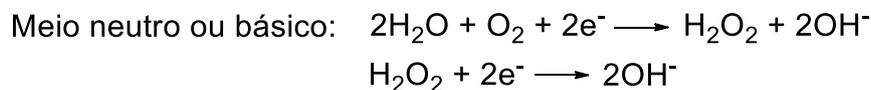
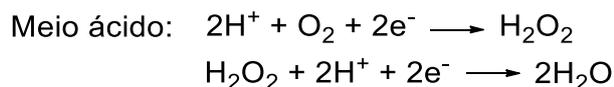
- Redução do íon H^{+} :



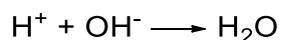
- Redução do oxigênio:



- Redução do oxigênio com formação intermediária de peróxido de hidrogênio (H_2O_2), que se decompõe rapidamente:

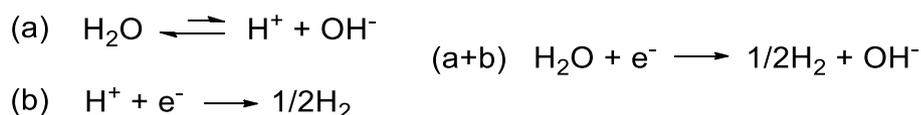


- Em meio neutro, é verificado que a região catódica torna-se básica devido à formação de hidroxila (OH^{-}), elevando o pH. Em meio ácido o valor de pH pode diminuir devido à reação de neutralização:

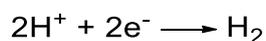


- Na redução do íon hidrogênio (H^{+}) deve ser considerado:

- em meio neutro não-aerado pode ocorrer a dissociação da água:



- quando o H^{+} é proveniente da dissociação de ácidos cuja parte aniônica não tenha caráter oxidante, ocorre a redução do H^{+} :



2.2.2. Fatores que Influenciam a Velocidade de Corrosão

A velocidade de corrosão pode ser classificada em velocidade média de corrosão e velocidade instantânea de corrosão. Ambas são importantes para o estudo de processos corrosivos: pela velocidade média de corrosão, é estimado o tempo de vida útil de uma estrutura; e pela velocidade instantânea é possível a verificação da necessidade de alterar a concentração de um inibidor, por exemplo.

Podem ser citados alguns fatores que influem na velocidade de corrosão (GENTIL, 1996):

- Efeito do oxigênio dissolvido: inicialmente, o aumento da concentração de oxigênio dissolvido acelera a corrosão do metal, pois o oxigênio consome os elétrons gerados na reação anódica. Entretanto, é atingida uma concentração crítica na qual a velocidade de corrosão decresce, o que deve estar relacionado com a passivação do ferro pelo oxigênio.
- Efeito do pH: a velocidade de corrosão é acentuada em meios ácidos devido à possibilidade de redução do H^+ e da presença de O_2 no meio. Em meios básicos, a taxa de corrosão diminui devido à passivação do metal em presença de álcalis e oxigênio dissolvido.
- Efeito da temperatura: a velocidade de corrosão é acelerada com o aumento da temperatura devido ao aumento da condutividade do eletrólito e da velocidade de difusão dos íons. Em alguns casos, o aumento da temperatura reduz a taxa de corrosão, pois diminui a solubilidade do oxigênio em água.
- Efeito de sais dissolvidos: sais podem tanto acelerar quanto reduzir a velocidade de corrosão: aceleram pela ação despolarizante e aumento da condutividade e reduzem pela precipitação de produtos de corrosão coloidais, pela diminuição da solubilidade do oxigênio e por ação inibidora ou passivadora.

2.2.3. Passivação

É observado, experimentalmente, que os materiais apresentam comportamento diferente do previsto pelas suas posições na tabela de potenciais. Em condições que o material se torna passivo, seu comportamento eletroquímico revela um potencial mais nobre, menos ativo do que o normalmente apresentado, sofrendo,

então, uma corrosão mais lenta. Deste modo, passivação pode ser definida como a modificação do potencial de um eletrodo no sentido de menor atividade pela formação de uma película de produto de corrosão, denominada película passivante. O processo de passivação depende do material e do meio em que este está exposto. A melhora na resistência à corrosão é conseguida por oxidação utilizando substâncias convenientes ou por polarização anódica.

Essa passividade pode ser destruída por substâncias redutoras, polarização catódica e íons halogenetos. Dentre essas substâncias, destaca-se o cloreto, que penetra na camada de óxido ou aumenta a permeabilidade desta camada dispersando-a sob forma coloidal.

São admitidas diversas teorias para explicar a passivação. Uma delas é que a passivação seja causada pela formação de um fino filme de óxido na superfície metálica ou por um estado oxidado desta superfície, impedindo o contato entre o metal e o meio corrosivo. Outra possibilidade é a ocorrência da passivação devido ao oxigênio, íons ou moléculas adsorvidos na superfície metálica. Por último, a teoria da configuração eletrônica, onde pode-se ter uma variação da configuração eletrônica pela reação entre os átomos superficiais de um metal e o eletrólito. Admite-se que essas substâncias retiram elétrons do subnível d provocando a passivação (GENTIL, 1996).

2.2.4. Diagramas de Pourbaix

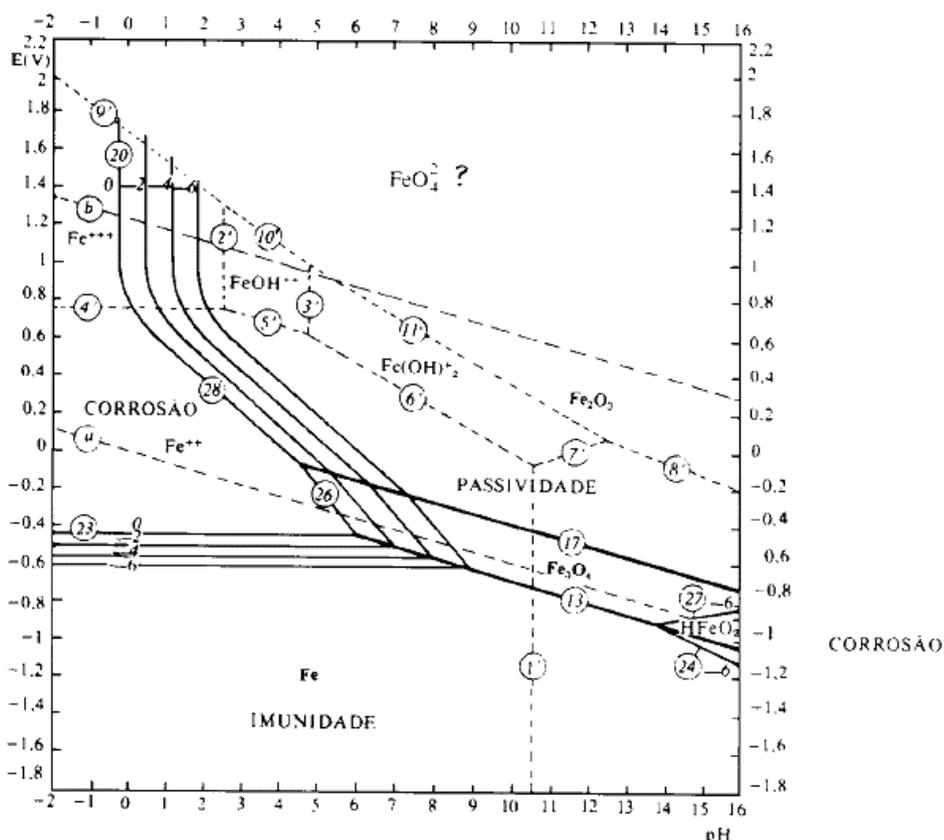
Os Diagramas de Pourbaix representam graficamente o equilíbrio entre o metal e a água, relacionando o potencial de eletrodo e pH, sendo possível prever as condições sob as quais pode-se ter corrosão, imunidade ou possibilidade de passivação. Nesses diagramas, as reações possíveis são representadas a 25 °C e 1 atm de pressão para valores usuais de pH e diferentes valores de potencial de eletrodo em relação ao eletrodo padrão de hid

rogênio (E_H).

A partir dos Diagramas de Pourbaix é possível prever a espontaneidade das reações e estimar a composição dos produtos de corrosão. Porém, como representam condições de equilíbrio, não podem ser usados para prever a velocidade das reações de corrosão e são válidos apenas para metais puros em água (GENTIL, 1996).

A Figura 2 representa o diagrama de equilíbrios eletroquímicos E- pH relativo ao caso do ferro em presença de soluções aquosas diluídas, a 25 °C e define as regiões onde o ferro está dissolvido principalmente sob a forma de íons Fe^{2+} , Fe^{3+} e HFeO_2^- e regiões onde o metal está estável sob a forma de uma fase sólida como o metal puro ou como um de seus óxidos.

Figura 2: Diagrama de Pourbaix para o ferro: equilíbrio potencial-pH para o sistema Fe-H₂O a 25 °C.



Fonte: GENTIL, 1996, p. 115.

2.2.5. Formas de Corrosão

Os processos corrosivos são considerados reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. Tais processos podem ocorrer de diferentes formas e sua caracterização auxilia bastante no esclarecimento do mecanismo e aplicação de métodos adequados de proteção.

A corrosão pode ser:

- Uniforme: chamada de corrosão generalizada, ocorre em toda a extensão da superfície, causando a perda uniforme de massa.
- Por placas: corrosão se localiza em regiões específicas da superfície metálica e não em toda sua extensão, formando placas com escavações.
- Alveolar: corrosão é processada de forma localizada na superfície metálica, produzindo escavações semelhantes a alvéolos, com fundo arredondado e profundidade geralmente menor que seu diâmetro.
- Puntiforme: a corrosão se processa em pequenas áreas localizadas na superfície do metal, formando cavidades conhecidas como pites.
- Intergranular: a corrosão se manifesta ao redor da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas levando a fratura quando sob esforços mecânicos.
- Intragranular: a corrosão se manifesta nos grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar sob um mínimo esforço mecânico.

2.2.6. Corrosão do Ferro em Meio de Cloreto

As ligas metálicas à base de ferro são amplamente utilizadas em diversos processos industriais. Dependendo das condições ambientais a que estão expostos, tais materiais estão susceptíveis ao ataque em meios agressivos e podem apresentar elevadas taxas de corrosão. Em meios marinhos, o íon cloreto (Cl^-) desempenha importante papel no processo de corrosão do metal. Uma vez que o cloreto é um íon ativo, a formação de óxidos na superfície do metal é forçada, aumentando a velocidade de corrosão nos metais. Nesse sentido, o estudo do comportamento das ligas de ferro em meios contendo cloreto é relevante para a escolha de um método eficaz no combate ou prevenção da corrosão.

Cáceres e colaboradores (2007) estudaram a corrosão do aço carbono em soluções não tamponadas de NaCl de concentração entre 0,02 e 1 M, aplicando a técnica de varredura linear de potencial e determinando a taxa de corrosão e parâmetros cinéticos. Foi observado que o aumento da velocidade de rotação do eletrodo limita a velocidade de redução do oxigênio, diminuindo a taxa de corrosão do

aço carbono. Já o aumento da concentração de NaCl apresenta dois efeitos: a interferência com a viscosidade do meio diminui a corrente de redução do oxigênio e a influência do NaCl na formação de pites.

Li e colaboradores (2009) analisaram o efeito do íon Cl^- na taxa de corrosão atmosférica do aço carbono. Nessa investigação, as amostras do metal foram expostas a um ambiente marinho e a um ambiente industrial. Os resultados mostraram que o íon Cl^- tem influência na taxa de corrosão bem como na morfologia e composição da camada de ferrugem.

Hassan (2005) estudou o comportamento da corrosão do aço em soluções neutras de citrato aeradas sem e com diferentes concentrações de NaCl. Foi observado que a adição de íons Cl^- à solução aumenta as correntes de pico anódico nas curvas de polarização como também aumenta a velocidade de nucleação do pite, implicando o aumento da taxa de corrosão.

Rios e colaboradores (2014) estudaram o processo de corrosão do aço 1020 imerso em água do mar. Na etapa inicial do estudo foi observada a formação de corrosão predominantemente localizada por pites e a formação de corrosão intergranular. Após 14 horas de imersão, a corrosão se tornou generalizada.

Essa revisão mostra que o conhecimento sobre o mecanismo da corrosão do aço carbono em meio de cloreto e sobre sua forma de prevenção ainda é matéria de estudo.

2.2.7. Combate à Corrosão

Nas suas diferentes formas, a corrosão pode ser evitada, desde que sua causa seja conhecida. O conhecimento do mecanismo das reações envolvidas nos processos corrosivos é necessário para se ter um controle efetivo dessas reações, seja atuando sobre o metal ou sobre o meio corrosivo.

Sobre o metal podem ser aplicados revestimentos protetores (orgânicos, inorgânicos ou metálicos) ou modificá-lo, com a adição de elementos de liga, por exemplo, tornando-o mais resistente. Sobre o meio, pode-se modificá-lo com a utilização de inibidores de corrosão.

2.3. INIBIDORES DE CORROSÃO

2.3.1. Considerações Gerais

Inibidores de corrosão são substâncias que, quando adicionadas ao meio corrosivo em concentrações adequadas, permitem reduzir, prevenir ou impedir a corrosão. A eficiência de inibição irá depender da natureza dos materiais e da agressividade do meio, além de sofrer influência da temperatura e da faixa de concentração. Para uma utilização satisfatória dos inibidores, devem ser avaliados fatores como as causas da corrosão no processo, o custo de utilização, o mecanismo de inibição e as concentrações adequadas de inibidor a ser utilizado, já que cada produto possui uma concentração crítica para provocar a inibição (GENTIL, 1996).

Os inibidores são classificados de acordo com sua composição, em orgânicos e inorgânicos, e pelo seu mecanismo de atuação, em oxidantes, não oxidantes, anódicos, catódicos e de adsorção.

- Inibidores anódicos: também chamado de passivadores, são compostos que formam produtos insolúveis em áreas anódicas, produzindo uma polarização anódica. São exemplos os hidróxidos, carbonatos, fosfatos, silicatos e cromatos de sódio e potássio.
- Inibidores catódicos: são compostos que formam produtos insolúveis em áreas catódicas, produzindo uma polarização catódica. São exemplos os sulfatos de zinco, magnésio ou níquel.
- Inibidores de adsorção: são compostos com a propriedade de formar películas protetoras por adsorção à superfície metálica. São exemplos os sabões de metais pesados e as aminas.

2.3.2. Inibidores de Corrosão do Ferro

O estudo de inibidores orgânicos tem se tornado importante para a prevenção da corrosão de metais em ambientes agressivos. Nesse sentido, é necessário o estudo de inibidores de corrosão ambientalmente corretos, substituindo os compostos a base de sais inorgânicos pela toxicidade da maioria deles. Atualmente, muitos estudos têm se dedicado ao desenvolvimento de revestimentos ambientalmente

aceitáveis e diferentes compostos orgânicos foram utilizados como inibidores na prevenção da corrosão do ferro, como as aminas, os tiois e os fosforados. A maioria dos inibidores orgânicos atuam pela interação entre a superfície do metal e as moléculas de inibidor, através da sua adsorção na superfície do metal por meio de um heteroátomo presente na estrutura da molécula, como enxofre, oxigênio, fósforo ou anéis aromáticos. Esses heteroátomos apresentam a função de bloquear os sítios ativos sobre a superfície do metal, diminuindo as taxas de corrosão em meios agressivos.

Zor e colaboradores (2005) estudaram a corrosão do ferro a diferentes temperaturas e em pH 9 utilizando uma solução de NaCl 0,1 M contendo concentrações diferentes de alquil benzeno linear (LAB) e alquil benzeno linear sulfonado (LABS). A formação de uma película protetora na superfície do metal foi investigada e os resultados demonstraram que o LABS é mais eficaz na prevenção da corrosão do ferro que o LAB.

Yang e colaboradores (2012) sintetizaram o composto glicosídeo pentaeritritol (PG) e investigaram sua inibição na corrosão do aço carbono em uma solução 3,5% de NaCl saturada de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Os resultados indicaram que esse composto agiu como um inibidor anódico pela forte interação química com a superfície do metal. A eficácia na inibição aumentou com maiores concentrações de inibidor utilizadas.

Kim e colaboradores (2012) prepararam, como inibidores verdes de corrosão, um biodiesel derivado do etanol (A-DIEs) e investigaram seu comportamento. Foi verificado que, quando a concentração do biodiesel a base de álcool 2-(2-alkil-4,5-dihidro-1-imidazol-1-il) (A-DIEs) era superior a 100 ppm, atuava como um inibidor de corrosão eficaz. Foi observado, também, que a presença de ligações duplas e grupos funcionais nas cadeias do A-DIEs e o comprimento suficientemente longo dessa cadeia, melhorava a interação de A-DIEs com a superfície do metal, elevando a eficiência de inibição.

Hou e colaboradores (2013) estudaram o efeito da inibição do ácido tânico na corrosão do aço carbono em água do mar em condições cíclicas úmido/seco. Neste estudo, o efeito da inibição do composto foi atribuído à formação de uma película de tanato férrico na superfície do aço, a qual se mostrou relativamente estável durante os ciclos úmido/seco.

Sherif e colaboradores (2010) estudaram a corrosão de cristais puros de ferro em soluções 3,5% de NaCl e sua inibição por 3-amino-5-mercaptop-1,2,4-triazole (AMTA). Resultados mostraram que a presença de AMTA, e o aumento de sua concentração, moveram o potencial de corrosão para valores mais positivos, diminuindo tanto a corrente de corrosão como a taxa de corrosão. Tal efeito é acentuado com o aumento do tempo de imersão do eletrodo de ferro na solução. Outras investigações confirmaram que a adição de AMTA em solução de cloreto inibe fortemente a corrosão do ferro através de sua adsorção na superfície, bloqueando seus sítios ativos e evitando a corrosão do metal.

Yang e colaboradores (2011) investigaram a atividade de inibição de um derivado de imidazolina, o estearato de 1-[N,N'-bis(hidroxiéter)-etilamino]-2-imidazolina (HASI), para o aço carbono em uma solução 5% de NaCl saturada de Ca(OH)_2 . Os resultados indicaram que o HASI é um inibidor eficaz na proteção contra a corrosão do aço carbono em solução de cloreto e atua como um inibidor do tipo catódico, suspendendo a redução catódica do oxigênio. O comportamento de inibição do HASI está relacionado com sua atividade de adsorção na superfície do metal, o que leva a um aumento da resistência à corrosão e a uma redução da taxa de corrosão.

Vázquez e colaboradores (2013) avaliaram íons fosfato como inibidores de corrosão em soluções que simulam a composição dos poros em concretos contaminados com íons cloreto. A contaminação por cloretos aumenta o acúmulo de produtos de corrosão na superfície metálica e promove a corrosão localizada. Essa corrosão é inibida com a adição de íons fosfato à solução, mesmo depois de exposição de 90 dias. Os resultados mostraram a formação de um filme passivo na superfície pela incorporação dos íons fosfato, os quais protegeram de maneira eficiente o aço contra a corrosão em ambientes contaminados por cloretos.

3. SITUAÇÃO ATUAL

Os custos relacionados com a corrosão nas indústrias, em geral, são muito elevados. Com o desenvolvimento da exploração de petróleo, mais atenção vem sendo dada ao processo corrosivo em ambientes agressivos como o marinho. Desse modo, a importância da proteção contra a corrosão de metais vem aumentando, principalmente em materiais de ferro ou a base de ferro, como o aço carbono, que são os mais comumente utilizados em ambientes industriais.

Durante os últimos anos, a utilização de inibidores orgânicos para a prevenção da corrosão em ambientes agressivos vem sendo estudada, substituindo compostos tóxicos comumente utilizados no passado à base de cromatos, por exemplo. Grande atenção é dada para os compostos provenientes de fontes naturais e que sejam ambientalmente corretos. Esses inibidores apresentam a vantagem de, além de não agredir o meio ambiente, possuir um menor custo, além de estarem disponíveis em grande quantidade no ambiente, uma vez que são obtidos a partir de fontes renováveis.

Para elucidar a situação atual da indústria, uma relação de patentes depositadas é apresentada abaixo. Nas patentes relacionadas, inibidores de corrosão à base de diferentes compostos orgânicos foram utilizados na proteção contra a corrosão do ferro ou aço carbono em meios agressivos, principalmente na presença de cloreto e meios com elevada salinidade.

A patente PI 1003149-9 A2 (RIBEIRO, *et al.*, 2010) refere-se a uma composição à base de quitosana utilizada como um inibidor de corrosão. Esse composto foi utilizado por apresentar as características de ser atóxica, ter baixo custo de produção, ser biodegradável e inibir a corrosão do aço. A composição pode ser utilizada para inibir a corrosão do aço em meio alcalino, como também em argamassas e concreto.

A patente CN102559164-A (CHEN, *et al.*, 2012) trata de um inibidor de corrosão para fluidos de perfuração. Sua composição compreende um fosfato orgânico, amina orgânica, sal de zinco inorgânico, molibdato e solvente. Esse inibidor apresenta as características de ser de baixo custo, não contribuir para a poluição ambiental, ser compatível em ambientes com alta salinidade e ser efetivo na inibição da corrosão do ferro e do aço em fluidos de perfuração, que irá reduzir as taxas de

corrosão e irá aumentar a vida útil das ferramentas utilizadas nos processos de perfuração.

Na patente CN101831656 (MA e TIAN, 2010), um inibidor de corrosão a base de etanolamina e iodeto de potássio é adicionado em uma solução de cloreto de sódio entre 3 e 4%. Este composto é utilizado na proteção de ferragens contra a corrosão. O efeito de inibição da corrosão desse composto orgânico apresentou melhorias devido sua elevada compatibilidade e estabilidade com a superfície do ferro.

A patente US5089227-A (THOMPSON e ASPERGER, 1992), refere-se a utilização de derivados de ditiocarbamato como inibidores de corrosão de metais em sistemas de água e hidrocarbonetos industriais. Esses compostos atuam protegendo o ferro e o aço do ataque de salmouras, ácidos orgânicos e ácidos inorgânicos fracos, CO₂, H₂S, entre outros. Esses compostos apresentam as características de apresentar uma boa estabilidade, ser não-emulsificantes e de possuir uma rápida atividade.

4. OBJETIVOS

Este projeto tecnológico tem por objetivo propor um inibidor de corrosão ambientalmente amigável produzido a partir de fontes renováveis pela síntese de um poliol fosfatado pela epoxidação do óleo de linhaça e sua posterior reação com ácido fosfórico.

Empregando ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica com o tempo de imersão, será avaliada a interface metal/solução quanto à aderência do filme de adsorção formado pelo inibidor proposto e à resistência ao processo de oxidação do substrato metálico.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A corrosão está presente na maioria dos materiais metálicos envolvidos em diversos processos industriais. Dentre os materiais suscetíveis à sofrer corrosão, o aço carbono 1020 é o mais amplamente utilizado em tubulações industriais. A indústria petrolífera é a que mais sofre com o ataque de agentes corrosivos, causando prejuízos em toda sua cadeia produtiva, principalmente devido ao ambiente marinho. Esse processo acarreta perdas econômicas nas indústrias as quais atinge, tais como os custos de substituição de peças que sofrem corrosão, paralisação de processos e a implementação de métodos de proteção. Nesse sentido, é necessário o desenvolvimento de um método de combate à corrosão que seja eficiente e não agrida o meio ambiente com substâncias tóxicas.

Durante os últimos anos, a busca por compostos químicos que não agridam o meio ambiente está se tornando um requisito industrial. Dessa forma, vem sendo intensificada a busca por inibidores de corrosão com origem ambientalmente amigável, substituindo inibidores à base de cromatos ou formados por outros metais pesados, não permitidos pela legislação ambiental. Esses inibidores podem ser sintetizados a partir de óleos vegetais insaturados e apresentam como grande vantagem ser ambientalmente corretos, possuir um menor custo e sua obtenção ser a partir de fontes renováveis, disponíveis em grande quantidade.

Um exemplo de matéria prima utilizada é o óleo de linhaça. A sua utilização é devido a presença de um maior número de insaturações em sua cadeia, em comparação a outros óleos vegetais, como de soja ou mamona, sendo possível obter uma maior quantidade de anéis epoxidados, permitindo a reação com um maior número de ânions fosfato. Uma vez que os inibidores de corrosão à base de fosfato são classificados como inibidores de adsorção, reformando filmes passivantes sobre a superfície metálica, é esperado que um poliál sintetizado a partir do óleo de linhaça provoque uma maior cobertura da superfície metálica, aumentando sua eficiência de inibição da corrosão.

6. METODOLOGIA

6.1. SÍNTESE DO POLIOL FOSFATADO

6.1.1. Reação de Epoxidação

Na reação de epoxidação do óleo de linhaça foram utilizados os seguintes reagentes: óleo de linhaça da empresa Pазze Indústria De Alimentos Ltda., ácido fórmico (CHOOH) (85%) padrão analítico (p.a.) da Synth, peróxido de hidrogênio (H₂O₂) (30%) da Nuclear e bissulfito de sódio (NaHSO₃) p.a. da Synth. Para a purificação do produto, foram utilizados: éter etílico p.a. da Vetec, cloreto de sódio (NaCl) p.a. da Synth e sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) p.a. da Nuclear.

A reação de epoxidação do óleo de linhaça foi realizada com base no procedimento descrito por Baltanás e colaboradores (2008), utilizando ácido perfórmico gerado in situ. A razão molar de peróxido de hidrogênio 30% / ácido fórmico / duplas ligações foi de 110 / 11 / 5,5. Em um balão tritubulado de 1000 mL foram adicionados 30 g de óleo de linhaça e 15,1 mL ácido fórmico. Sob refluxo, agitação constante e temperatura ambiente, 400 mL de peróxido de hidrogênio foram adicionados gota a gota ao balão reacional, através de um funil de adição, a 390 rpm durante 1 hora. Ao término da adição, a temperatura foi elevada para 60-70 °C. Ainda sob refluxo e agitação constante de 485 rpm, a reação foi conduzida por mais 4 horas e 30 minutos. Transcorrido esse tempo, o aquecimento foi desligado e a reação foi encerrada com a adição de 100 mL de bissulfito de sódio 10% ao balão. O sistema permaneceu sob agitação por mais 10-15 minutos. Em seguida, a mistura foi transferida para um funil de adição. A fase inferior (aquosa) foi desprezada e a fase orgânica (contendo o epóxido) foi lavada com 130 mL de éter etílico, com 200 mL de água destilada por duas vezes e com 100 mL de uma solução saturada de NaCl. A mistura foi transferida para um béquer e sulfato de sódio anidro foi adicionado. Após 24 horas, o secante foi filtrado e o epóxido foi concentrado num evaporador rotatório sob vácuo e linha de vácuo.

6.1.2. Síntese do Polioli

Na síntese do polioli fosfatado foram utilizados os seguintes reagentes: ácido fosfórico (H_3PO_4) (85%) p.a. da Synth, álcool butílico terciário (terc-butanol) p.a. da Nuclear. Para a purificação do produto obtido, foram utilizados: éter etílico p.a. da Vetec, cloreto de sódio (NaCl) p.a. da Synth, sulfato de sódio anidro (Na_2SO_4) p.a. da Nuclear, carbonato de sódio anidro (Na_2CO_3) p.a. da Nuclear e tetrahidrofurano (THF) p.a. da Merck.

A partir do o procedimento descrito por Guo e colaboradores (2007), foi realizada a reação de abertura dos anéis epóxido com ácido fosfórico. Em um balão tritubulado de 250 mL foram adicionados 5,8 mL de ácido fosfórico e 10 mL de terc-butanol. Em seguida, adicionou-se o ao balão 28 g óleo de linhaça epoxidado dissolvido em 20 mL de terc-butanol, gota a gota, sob agitação magnética de 300 rpm, por 40 minutos, e temperatura de 25°C. Ao término da adição e ainda sob agitação constante de 370 rpm, a reação foi conduzida por mais 4 horas na temperatura de ebulição do solvente. Transcorrido esse tempo a agitação foi desligada e a mistura transferida para um funil de adição. A fase inferior (aquosa) foi desprezada e a fase orgânica (contendo o polioli) foi lavada com 50 mL de éter etílico, 100 mL de água destilada, 100 mL de uma solução saturada de NaCl por 11 vezes e 35 mL de uma solução de carbonato de sódio a 5% para a neutralização do produto. Essa mistura foi dissolvida em 100 mL de THF e transferida para um béquer, onde foi adicionado sulfato de sódio anidro. Após 24 horas, o secante foi filtrado e o óleo foi concentrado num evaporador rotatório sob vácuo e linha de vácuo.

6.2. CARACTERIZAÇÃO DO POLIOL

6.2.1. Índice de Acidez

O índice de acidez foi realizado baseado no método AOCS Official Method Cd 3^a-63 e é um método titulométrico ácido-base utilizado para determinação da quantidade de ácidos graxos livres presentes no polioli. O índice de acidez é definido como a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres em 1 g de amostra. Para esta análise, pesou-se aproximadamente 1 g de amostra num erlenmeyer de 125 mL e adicionou-se 25 mL

de THF e azul de bromotimol como indicador. A solução foi titulada com uma solução padronizada de hidróxido de sódio (NaOH) 0,1 M.

O índice de acidez é expresso em miligramas de KOH por grama de amostra.

Cálculos:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{V_g \cdot M \cdot 56,1}{m}$$

Onde:

V_g : volume da solução de NaOH gasto na titulação da amostra.

M : molaridade da solução de NaOH determinada por padronização.

m : massa da amostra em gramas.

56,1 é o valor da massa molar do KOH.

6.2.2. Espectrometria de Emissão Óptica em Plasma com Acoplamento Indutivo (ICP-OES)

A quantidade de fósforo presente nas amostras foi determinada por ICP-OES. O equipamento utilizado foi o Perkin Elmer Instruments modelo Optima 2000 DV. Para a preparação, a amostra foi solubilizada em 25 mL de uma solução 1% de ácido nítrico (HNO_3) contendo Triton X100 a 3%, permanecendo em repouso por 24 horas. Após, mais 25 mL da solução contendo HNO_3 e Triton X100 foram adicionados e a mistura foi agitada em vortex e aquecida até 80 °C. Realizada a preparação da amostra, esta pode ser analisada.

6.2.3. Ressonância Magnética Nuclear

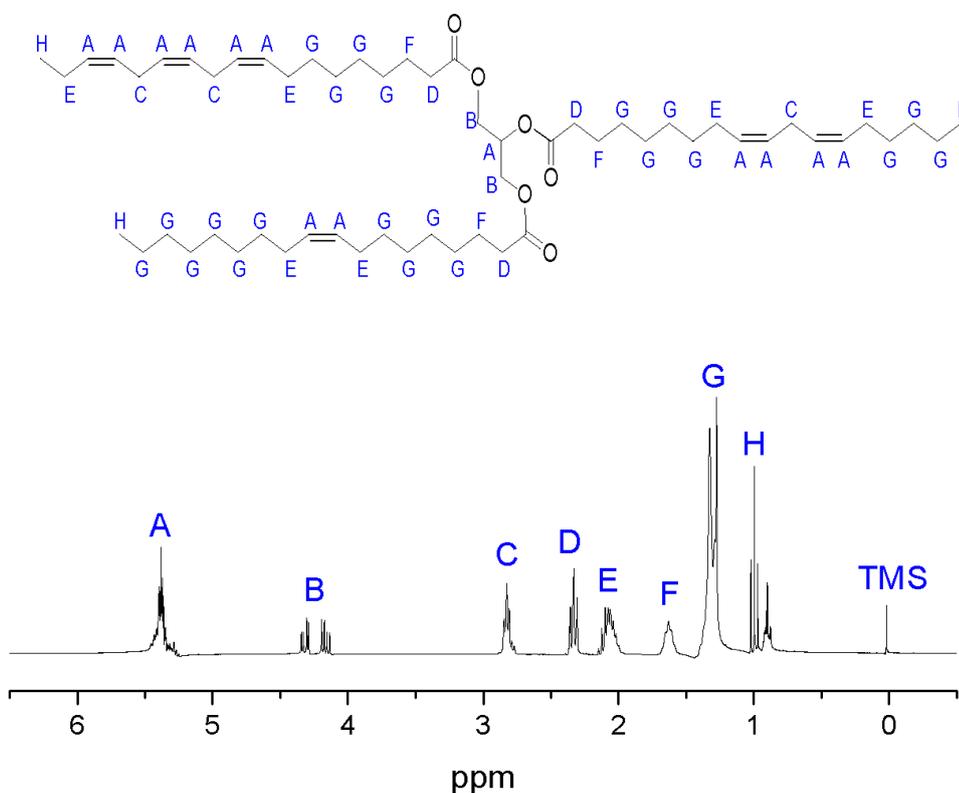
Os produtos foram caracterizados por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H . As amostras foram preparadas dissolvendo os materiais em clorofórmio deuterado (CDCl_3) e tetrametilsilano (TMS) foi utilizado como padrão interno.

A partir da análise quantitativa dos sinais presentes em espectros de RMN de ^1H do óleo de partida e do óleo epoxidado, é possível determinar o número de ligações duplas, o grau de epoxidação e o grau de conversão da reação (BRASIL, 2000).

Os cálculos exemplificados abaixo tomam como base os espectros de RMN apresentados nas Figuras 3 e 4. Inicialmente, é determinado o fator de normalização (FN), que representa a área correspondente a um hidrogênio. O FN é calculado a partir da área dos quatro hidrogênios dos grupos metilenos do glicerol (B na Figura 3), pois estes apresentam menor tempo de relaxação em relação aos outros hidrogênios do triglicerídeo e não possuem interferência de outros sinais.

$$FN = \frac{B}{4}$$

Figura 3: Espectro de RMN de ^1H do óleo de linhaça de partida.



6.2.3.1. Cálculo da Massa Molar Média do Óleo de Linhaça

$$PM = 15,03 \cdot \frac{H}{9 \cdot FN} + 14,03 \cdot \frac{C + D + E + F + G}{2 \cdot FN} + 26,02 \cdot \frac{A - FN}{2 \cdot FN} + 173,1$$

Onde:

H é a área do sinal dos hidrogênios dos grupos metila (de massa 15,03 g) do triglicerídeo.

C, D, E, F e G são as áreas dos sinais dos hidrogênios dos grupo metilenos (de massa 14,03 g) do triglicerídio.

A é a área do sinais dos hidrogênios olefínicos (de massa 26,02 g), sendo descontado o valor referente ao hidrogênio do glicerol, que aparece na mesma região.

173,1 é o valor da massa molar, em g, do fragmento do triglicerídeo.

6.2.3.2. Cálculo do Número de Ligações Duplas (ND):

$$ND = \frac{(A - FN)/2}{FN}$$

6.2.3.3. Calculo do Grau de Conversão (%):

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{ND_i - ND_f}{ND_i} \cdot 100$$

Onde:

ND_i é igual ao número de ligações duplas no óleo de partida, considerando o espectro da Figura 3.

ND_f é igual ao número de ligações duplas que não foram epoxidadas, considerando as áreas do espectro do óleo epoxidado (Figura 4).

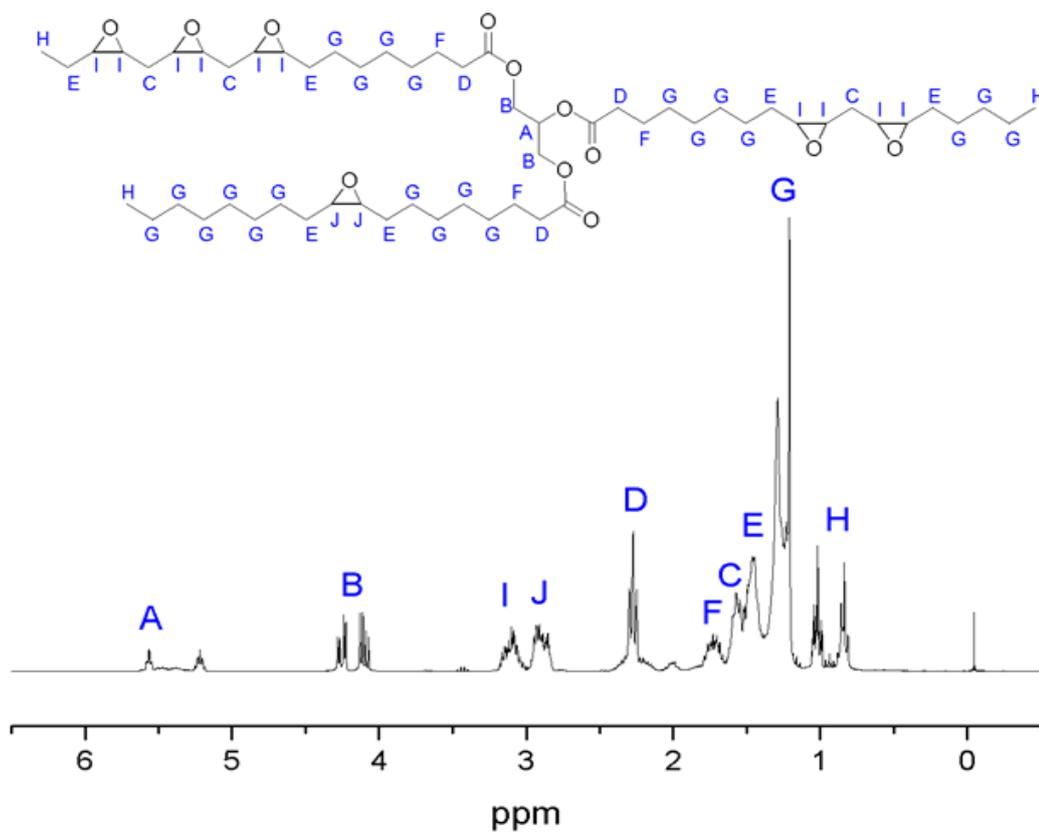
6.2.3.4. Cálculo do Grau de Epoxidação (%):

$$\text{Epóxido (\%)} = \frac{[(I + J)/2]}{FN \cdot ND_i} \cdot 100$$

Onde:

I e J são as áreas dos sinais de hidrogênios dos grupos epóxido, mostrados na Figura 4.

Figura 4: Espectro de RMN de ^1H do óleo de linhaça epoxidado.



6.3. PREPARO DO EXPERIMENTO

Os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados ao longo de 0, 1, 7 e 14 dias de imersão em soluções de cloreto de sódio (NaCl) 3,5% imitando a água do mar, conforme previsto pela norma ASTM D2688-83. Tais soluções continham diferentes concentrações de poliol fosfatado atuando como inibidor:

- 0 ppm: solução sem inibidor.
- 250 ppm: solução contendo 250 ppm do poliol fosfatado.
- 500 ppm: solução contendo 500 ppm do poliol fosfatado.
- 1000 ppm: solução contendo 1000 ppm do poliol fosfatado.
- 2000 ppm: solução contendo 2000 ppm do poliol fosfatado.

Os ensaios foram realizados em uma célula eletroquímica constituída de três eletrodos:

- Eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS).
- Fio de platina atuando como contra-eletrodo.
- Placas de aço carbono AISI 1020 atuando como eletrodo de trabalho.

6.3.1. Célula Eletroquímica

Como célula eletroquímica, foram utilizados recipientes de plástico de aproximadamente 400 mL. Para a realização das medidas em triplicata, as três placas que constituíam os eletrodos de trabalho foram fixadas na parte superior do recipiente, em uma espécie de tampa. Em outra abertura da tampa do recipiente, foi possível fazer a inserção do fio de platina, utilizado como contra-eletrodo, e do eletrodo de calomelano saturado, utilizado como eletrodo de referência. Essa célula pode ser visualizada na Figura 5.

Figura 5: Recipiente de plástico utilizado como célula eletroquímica.

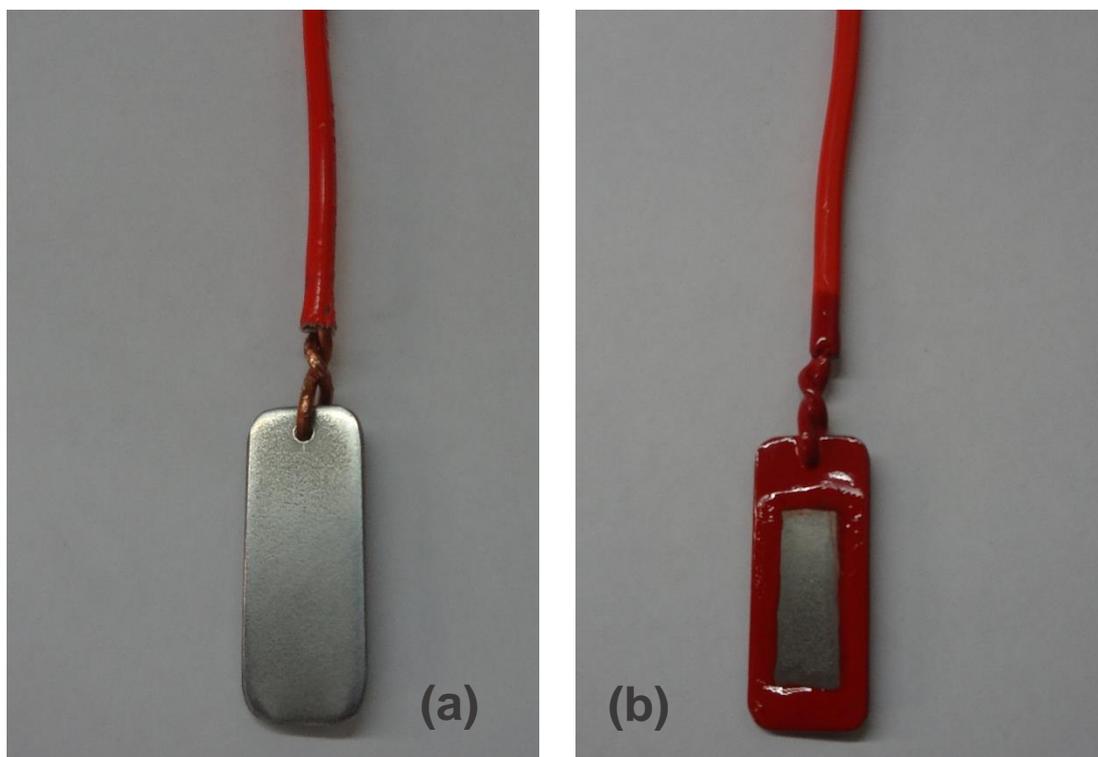


6.3.2. Eletrodo de Trabalho

Os corpos de prova utilizados como eletrodo de trabalho eram constituídos de aço carbono AISI 1020 com dimensões de 3,2 cm de altura, 1,3 cm de largura e 1 mm de espessura. Em uma das extremidades da placa foi feito um orifício de 2 mm de diâmetro para ser feito o contato elétrico com um fio de cobre. As placas foram lixadas até homogeneização da superfície, utilizando lixas de granulometria até #1200.

Para isolar a área das placas que seria exposta às soluções de inibidor, foi utilizada uma tinta esmalte sintético de uso comercial para madeira e metais (Coralit Tradicional). No centro das placas uma área de dimensões conhecidas foi deixada sem tinta e as demais áreas das placas foram pintadas. Após a secagem da tinta, a borda do retângulo central foi pintada com esmalte base incolor, evitando que uma camada muito espessa da tinta ficasse em contato direto com a solução e provocando corrosão devido à diferente aeração. Os corpos de prova antes e após pintura estão apresentados na Figura 6.

Figura 6: Corpos de prova: (a) após o polimento com lixa; (b) após processo de isolamento com tinta.



6.3.3. Eletrodo de Calomelano Saturado (ECS)

O eletrodo de referência utilizado foi o eletrodo de calomelano saturado, que é composto por mercúrio coberto por Hg_2Cl_2 (calomelano) sólido, imerso em um eletrólito saturado contendo íons cloreto, geralmente cloreto de potássio (KCl). O potencial deste eletrodo, em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio, é 0,2444 V a 25 °C.

6.3.4. Contra-Eletrodo

O contra-eletrodo utilizado foi um fio de platina que, em uma célula de três eletrodos, é utilizado para permitir que uma corrente elétrica possa ser aplicada no eletrodo de trabalho, sendo possível uma conexão elétrica.

6.3.5. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de impedância eletroquímica é utilizada como um dos métodos de polarização de baixa intensidade e vem possibilitando grandes avanços no estudo da corrosão. Uma das aplicações da impedância eletroquímica é o estudo de eletrodos recobertos com filmes de alta resistência, onde a técnica de polarização é praticamente ineficaz. Não seria possível, pelos métodos clássicos, a obtenção do valor da resistência do filme aplicado e sua capacitância, que são informações importantes da interface metal/filme/solução (GENTIL, 1996).

A técnica tem como base a aplicação de um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência. Em circuitos de corrente alternada, o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo t de acordo com a expressão (WOLYNEC, 2003):

$$E(t) = A \cos \omega t$$

onde $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila. Normalmente, f é medido em Hz e ω em radianos. A resposta da corrente elétrica $I(t)$ a esta oscilação de potencial se dá pela expressão:

$$I(t) = B \sin(\omega t + \phi)$$

sendo ϕ o ângulo de fase. A relação entre o potencial e a corrente é expressa pela expressão:

$$E(t) = Z I(t)$$

onde Z é chamado de impedância e pode ser expressa pelas relações:

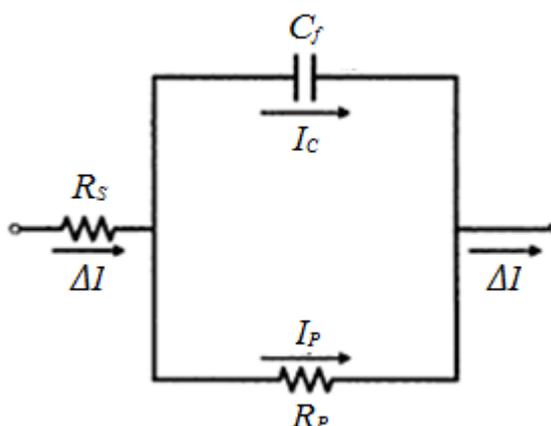
$$Z = |Z| \exp(j\phi) \quad \text{ou} \quad Z = Z' + jZ''$$

em que j é o número complexo ($j^2 = -1$) e $|Z|$, Z' e Z'' representam, respectivamente, o módulo, a parte real e a parte imaginária do número complexo Z e podem ser calculados pelas expressões:

$$|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2 = \left(\frac{A}{B}\right)^2, \quad Z' = |Z| \cos \phi, \quad Z'' = |Z| \sin \phi \quad e \quad \phi = \arctg \frac{Z''}{Z'}$$

O equivalente elétrico da interface metal/eletrólito está representado na Figura 7. A interface do eletrodo está representada por uma capacitância C_f e uma resistência R_p . Nesse circuito, para cada valor de frequência haverá uma defasagem. Para frequências muito elevadas ($\omega = \infty$), a impedância do capacitor será nula e, portanto, a impedância total do circuito também. Para frequência igual a zero ($\omega = 0$), a impedância do capacitor será muito elevada e, portanto, a impedância do circuito será igual a R_p (GENTIL, 1996).

Figura 7: Circuito elétrico equivalente da interface metal eletrólito.

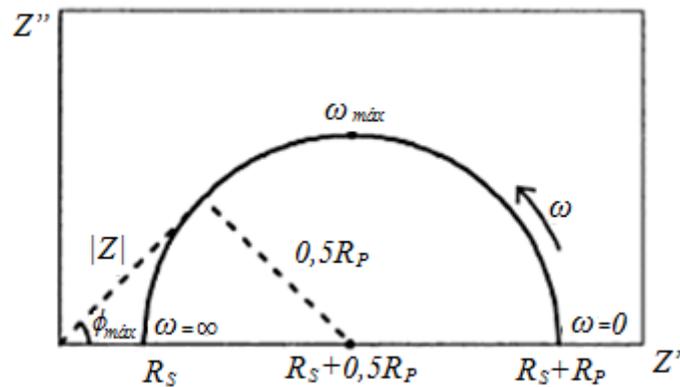


Fonte: WOLYNEC, 2003, p. 118.

A representação de Nyquist apresenta o aspecto da Figura 8 e representa os valores experimentais de $Z'(\omega)$ e $Z''(\omega)$ diretamente em um gráfico de $-Z''$ versus Z' . Pode-se verificar que esta representação é um semicírculo de raio $0,5R_p$ e centro em

$R_s + 0,5R_p$. Os pontos que correspondem aos valores baixos de ω estão no lado direito do semicírculo e o ponto $\omega = 0$ está sobre o eixo Z' e é igual a $R_s + R_p$. Conforme ω aumenta, os pontos são deslocados para a esquerda, passam por um valor máximo de $\omega_{máx}$ e, para valores tendendo a ∞ , se reaproximam do eixo Z' , no ponto indicado por R_s . (WOLYNEC, 2003).

Figura 8: Impedância do circuito da Figura 7 em função da frequência.



Fonte: WOLYNEC, 2003, p. 119.

O valor de $\omega_{máx}$ pode ser calculado pela expressão:

$$\omega_{máx} = \frac{1}{C_f R_p}$$

e o valor de R_p pode ser determinado a partir do máximo valor do ângulo de fase $\phi_{máx}$ e o correspondente do valor de $|Z|$ pela relação:

$$R_p = 2|Z| \operatorname{tg} \phi_{máx}$$

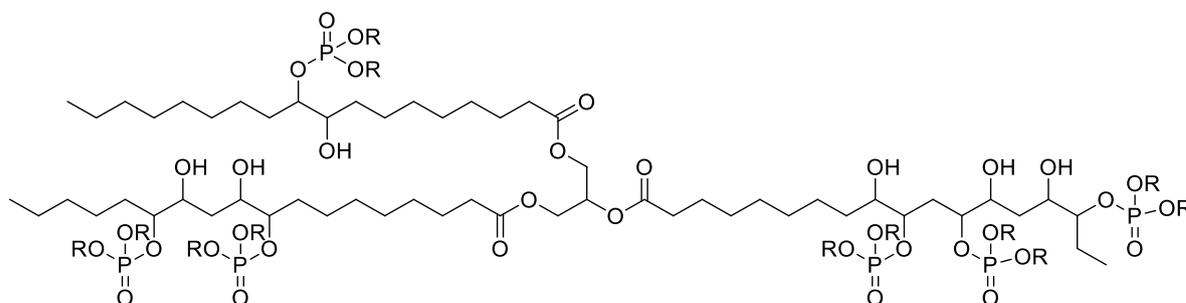
Deste gráfico é possível, então, se obter a capacitância C do filme de inibidor e sua resistência R , que indica a resistência à corrosão na interface metal/filme de inibidor. Em princípio, quanto maior R , menor C e melhores as propriedades de barreira do filme inibidor formado sobre o metal.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1. CARACTERIZAÇÃO DO POLIOL FOSFATADO

Como estratégia para a obtenção do polioliol fosfatado, foi realizada a epoxidação do óleo de linhaça com peróxido de hidrogênio. Nessa reação, foi obtido um grau de epoxidação de 93% e um grau de conversão de 86%. Posteriormente, para a obtenção do polioliol fosfatado, foi realizada a reação de abertura do anel epóxido com ácido fosfórico. A possível estrutura do polioliol fosfatado está representada na Figura 9:

Figura 9: Possível estrutura do polioliol fosfatado obtido.



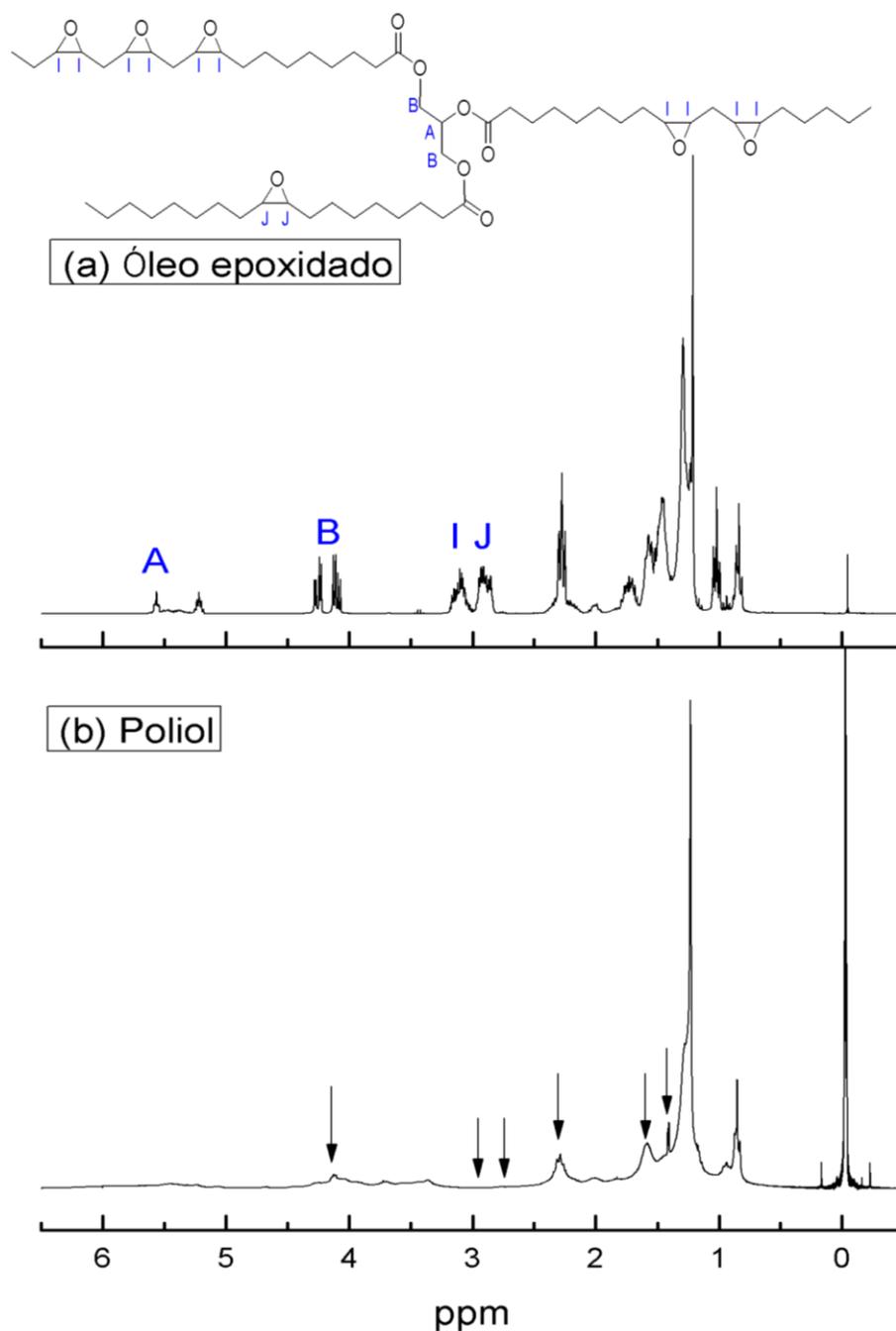
O índice de acidez foi calculado conforme descrito no procedimento experimental, obtendo-se um valor de 85 mgKOH.g⁻¹ de amostra. A análise da quantidade de fósforo por ICP-OES mostrou que a amostra contém 4,552 ± (0,05)% de fósforo em sua composição.

Na análise do espectro de RMN de ¹H do óleo de linhaça epoxidado, mostrado na Figura 10 (a), identificou-se em 5,2 ppm um multiplete referente ao hidrogênio metínico (A) do glicerol. Na região de 4,3 e 4,1 ppm é observado um duplo dubleto de hidrogênios metilênicos (B) do glicerol. Na região de 3,2 a 2,8 ppm são observados os sinais dos hidrogênios metínicos dos anéis epóxidos (I e J). O sinal em 2,3 ppm é atribuído a um tripleto de hidrogênio metilênico vizinho da carbonila do éster. O sinal em 1,7 ppm é atribuído aos hidrogênios metilênicos entre os anéis epóxidos.

No espectro de RMN de ¹H do polioliol fosfatado obtido, mostrado na Figura 10 (b), pode ser observado que houve a ruptura da estrutura do triglicerídeo devido ao desaparecimento dos sinais indicados em A e B. Os sinais dos hidrogênios metínicos dos grupos epóxido (I e J) também desapareceram. A diminuição na intensidade dos

hidrogênios metilênicos vizinhos dos anéis epóxido, indicaram que ocorreu a abertura de todos os grupos epóxidos do óleo epoxidado. Os sinais que surgiram na região de 3,3 a 4,2 ppm podem ser atribuídos aos hidrogênios metínicos (-CH-OH) ou hidrogênios metínicos ligados aos grupos fosfatos.

Figura 10: Espectros de RMN de ^1H do óleo de linhaça epoxidado (a) e do polioli fosfatado obtido (b).



7.2. EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO

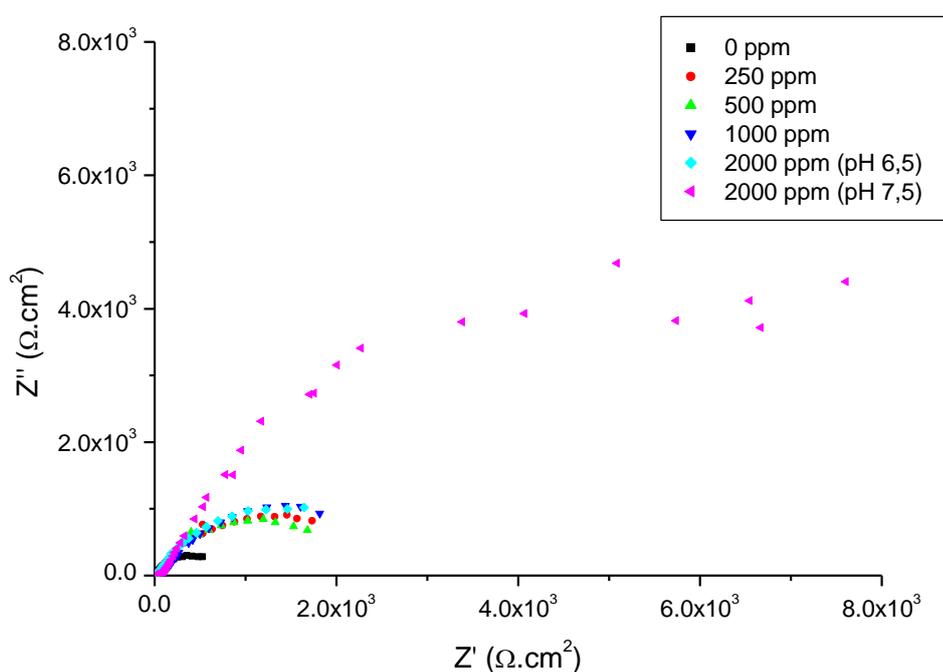
A eficiência de um inibidor de corrosão é função de sua composição química e da natureza do meio corrosivo e, por isso, o desafio ao projetar um inibidor é concernente aos diversos meios corrosivos existentes. Normalmente, a eficiência de um inibidor orgânico está relacionada com sua estrutura molecular e é discutida em função de sua capacidade de realizar interações adsorptivas com a superfície metálica e, dessa forma, construir um filme protetor, que constitui uma barreira física à ação agressiva do meio. Já inibidores inorgânicos têm a propriedade de reformar filmes de óxidos crescidos previamente sobre a superfície metálica, estabilizando-os, ou também atuar como um tampão, não permitindo a acidez excessiva sobre pontos localizados do filme, que acarretaria a sua solubilização. Entretanto, os bem conhecidos inibidores inorgânicos, como os cromatos, possuem usos restritivos devido à toxidez e a proibição estabelecida por leis ambientais. Então existe a necessidade de desenvolver inibidores formadores de filme e ambientalmente amigáveis. Um modo eficiente é projetar um inibidor orgânico a partir de fontes renováveis, que tenha a capacidade de se adsorver sobre a superfície do metal, formando um filme protetor, e modificá-lo com funções inorgânicas que auxiliem em sua estabilização e no grau de adsorção. Por essa razão, foi desenvolvida a ideia de epoxidar óleo de linhaça e reagir com ácido fosfórico, produzindo poliois fosfatados ambientalmente corretos. O óleo de linhaça foi escolhido por possuir alto grau de insaturação, que permite maior grau de epoxidação e fixação de um igualmente maior número de grupos fosfato, reconhecido pela sua eficiência como inibidor de corrosão inorgânico.

Poliol fosfatado foi sintetizado e caracterizado por ressonância magnética nuclear (RMN) de ^1H . A massa molar, determinada via RMN foi de 1056,4 g/mol. O inibidor sintetizado foi adicionado a soluções aquosas de NaCl 3,5% em massa, simulando água do mar, no teor de 250, 500, 1000 e 2000 ppm, concentrações habitualmente utilizadas para inibidores de corrosão. Após, o pH de todas as soluções foi levado a 6,5 por adição de solução de NaOH concentrada, para não alterar as concentrações por possível diluição. Os experimentos também foram feitos em solução de NaCl sem inibidor, para comparação.

Os experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizados no Potencial de Corrosão (E_{CORR}), ao longo do tempo de imersão de corpos

de prova de aço carbono AIS 1020 nas soluções com e sem inibidor. O E_{CORR} é um potencial misto, resultante da soma do potencial de oxidação, correspondente à reação de oxidação do ferro, principal componente do aço carbono AISI 1020, e o potencial de redução do solvente, no caso, a água. Os valores de E_{CORR} são mostrados na Tabela 1, no primeiro dia de imersão. O E_{CORR} aumenta com a adição de inibidor e permanece constante, independentemente da sua concentração. Entrando com esses valores no diagrama de Pourbaix (Figura 2), ao longo do eixo y, e em pH 6,5 no eixo x, pode ser verificado que a situação mais favorável, termodinamicamente, para o aço carbono 1020 é o limite entre corrosão (oxidação a Fe^{+2}) e passivação por formação do óxido Fe_3O_4 . Entretanto, o diagrama de Pourbaix avalia o estado termodinâmico mais estável para o ferro em solução aquosa em uma faixa de pH, sem levar em consideração a presença de cloreto, um ânion agressivo por provocar corrosão tanto generalizada quanto localizada, causando a dissolução do óxido passivante, nem tão pouco a presença de inibidor da corrosão. Ambos afetam o equilíbrio termodinâmico do ferro em solução aquosa. A Figura 11 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono 1020 no primeiro dia de imersão em solução de NaCl com e sem inibidor.

Figura 11: Diagramas de Nyquist para o Aço Carbono 1020 no potencial de corrosão no 1º dia de imersão em NaCl 3,5% contendo 0, 250, 500, 1000 ou 2000 ppm de poliol fosfatado.



Os diagramas apresentaram um único arco capacitivo, achatado e incompleto na baixa frequência. O achatamento é o devido à superfície sólida não homogênea do aço, causada por rugosidade ou espécies adsorvidas (LORENZ e MANSEELD, 1981). Quanto maior a concentração de inibidor, maior o diâmetro do arco capacitivo. Os resultados de EIE evidenciam que o aço carbono 1020 está inicialmente coberto por um óxido passivante poroso, formado ao ar, que é estabilizado devido à presença do poliol fosfatado. Portanto, o inibidor pode formar um filme que sela o óxido, aumentando o grau de cobertura. O circuito simples de Randless $R_s(R_P C_f)$ foi utilizado para a obtenção dos elementos de circuito a partir dos resultados de impedância e são apresentados na Tabela 1, para o primeiro dia de imersão. Nesse circuito, R_s corresponde à resistência em altas frequências e está relacionada com a resistência da solução nas proximidades do eletrodo de aço carbono 1020. R_P , a resistência à polarização na interface metal/filme, obtida em menores frequências, é uma função complexa determinada pelas taxas de transferência de carga, de transporte de massa e de reação química (KÁLMÁN, *et al.*, 1994). C_f é a capacitância entre o metal e a solução, separados por uma camada de filme, que funciona como um dielétrico. Um inibidor de corrosão com bom desempenho deve apresentar altos valores de R_P , demonstrando a dificuldade da reação de transferência de carga na interface metal/solução, bem como baixos valores de C_f , característicos de adesão do filme inibidor, impedindo a entrada de solução até a superfície metálica e o ataque de espécies agressivas. A Tabela 1 mostra que, no primeiro dia de imersão, quanto maior a concentração de inibidor, maior é a resistência à polarização e menor a capacitância do filme formado.

A capacitância do filme é definida como:

$$C_f = \frac{(\varepsilon \varepsilon_0 A)}{d}$$

onde ε é a permissividade do filme, ε_0 é a permissividade do vácuo, d é a espessura do filme e A é a área em contato com a solução. O grau de cobertura da superfície do metal pelo filme de inibidor pode ser determinado através da comparação dos diferentes valores de capacitância obtidos, para as condições com e sem inibidor, pois o valor de C_f está diretamente relacionado com a área na qual o metal está em contato com a solução. A razão de cobertura pode ser obtida através de:

$$\frac{C_{com\ inib}}{C_{sem\ inib}} = \frac{A_{com\ inib}}{A_{sem\ inib}} = \frac{(1 - \theta)}{1}$$

onde $C_{com\ inib}$ é a capacitância do sistema na presença de inibidor, $C_{sem\ inib}$ é a capacitância do sistema sem inibidor, $A_{com\ inib}$ é área do corpo de prova de aço carbono 1020 em contato com a solução na presença do inibidor, $A_{sem\ inib}$ é a área do corpo de prova de aço carbono 1020 na ausência de inibidor e θ é o grau de cobertura da superfície metálica pelo filme inibidor. Quando o inibidor forma um filme sobre a superfície, a interação metal/solução pode diminuir. Por essa razão, o valor de θ determinado por capacitância pode dar uma medida direta da eficiência de inibição. Os valores de θ obtidos para as diferentes concentrações de inibidor à base de poliol fosfatado são apresentados na Tabela 1.

Os resultados de EIE também mostram que os valores de R_P aumentam regularmente com o aumento da concentração de poliol, o que é um comportamento esperado para um inibidor de adsorção física. O mecanismo de adsorção de muitos inibidores orgânicos está baseado na simples barreira física contra o ataque do meio corrosivo. Como esta barreira física envolve o equilíbrio entre espécies adsorvidas e dessorvidas, a concentração pode regularmente aumentar a eficiência de inibição, que foi calculada através de (TÜKEN, *et al.*, 2012):

$$\varphi = \left(\frac{R_P' - R_P}{R_P'} \right) \cdot 100$$

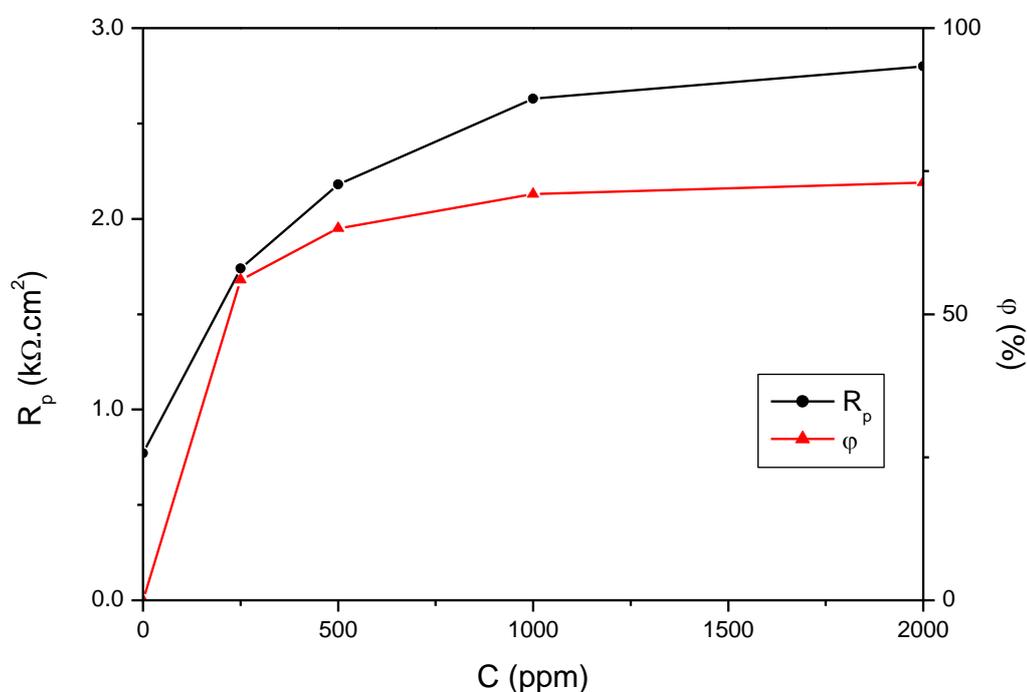
onde R_P' é a resistência à polarização na presença de inibidor e R_P , na ausência de inibidor. A Tabela 1 apresenta os resultados encontrados.

Tabela 1: Valores de C_{inib} , E_{CORR} , R_P , C , φ , θ e C_{inib}/θ para o aço carbono 1020 no primeiro dia de imersão em solução de NaCl 3,5% e diferentes concentrações de inibidor.

C_{inib} (ppm)	C_{inib} (mmol/L)	E_{CORR} (mV _{ENH})	R_P (k Ω cm ²)	C (mF cm ⁻²)	φ (%)	θ	C_{inib}/θ
0	0	-297	0,77	1,22	0	0	0
250	0,24	-187	1,74	0,45	56	0,63	3,70x10 ⁻⁴
500	0,47	-212	2,18	0,33	65	0,73	6,50x10 ⁻⁴
1000	0,95	-208	2,63	0,37	71	0,70	1,40x10 ⁻³
2000	2,00	-211	2,80	0,43	73	0,65	2,90x10 ⁻³

Os resultados apresentados na Tabela 1 mostram que, quando a concentração de inibidor aumenta, a eficiência de inibição (ϕ) aumenta, mas o grau de cobertura do filme inibidor (θ) não aumenta de forma regular. Isto está relacionado com a espessura do filme existente sobre a superfície do metal. Uma vez que o filme é construído, maiores concentrações podem ter pouco impacto sobre a interface metal/solução. Moléculas de inibidor, em camadas subsequentes, podem aumentar R_p e, portanto, a eficiência de inibição, mas não θ . Para melhor entender esse fenômeno, foi construída a Figura 12.

Figura 12: R_p e eficiência de inibição em função da concentração de inibidor.

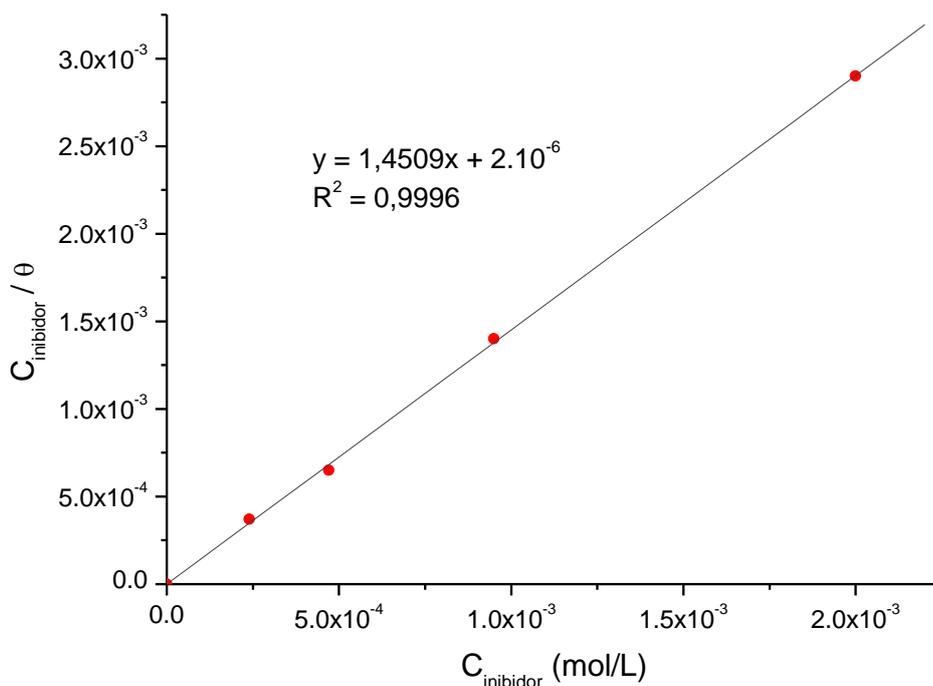


A Figura 12 confirma a discussão, ou seja, há um aumento tanto de R_p quanto da eficiência de inibição até 1000 ppm de inibidor. Para concentrações maiores de inibidor o ganho em eficiência não é tão mais pronunciado porque θ , o grau de cobertura, atinge um limite. Isso evidencia o fato que maiores concentrações de inibidor têm pouco impacto sobre a interface metal/solução, como é esperado para um inibidor de adsorção.

A fim de elucidar um provável mecanismo de atuação do poliol fosfatado como inibidor da corrosão do aço carbono 1020 em meio de cloreto, os valores de θ

determinados foram utilizados para construir uma isoterma de adsorção, como mostra a Figura 13.

Figura 13: Isotherma de adsorção de Langmuir para o poliol fosfatado sobre o aço carbono AISI 1020.



O alto valor de correlação (0,9996) comprova que o mecanismo de adsorção do poliol sobre o metal está em bom acordo com a Isotherma de Langmuir, definida por:

$$\frac{C_{\text{inib}}}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C_{\text{inib}}$$

A Isotherma de Langmuir caracteriza adsorção física de monocamada. Esses resultados sugerem que a adsorção do inibidor produz um filme de monocamada sobre a superfície. O valor de K_{ads} , obtido a partir do coeficiente linear da reta, é igual a $5,0 \times 10^5$. Como a adsorção física é um equilíbrio de adsorção-dessorção, esse alto valor de K_{ads} mostra que a dessorção não é favorável. A Energia Livre de Gibbs de adsorção, padrão molar, foi calculada através de:

$$K_{\text{ads}} = \left(\frac{1}{55,5} \right) \exp \left(- \frac{\Delta G^0}{RT} \right)$$

onde 55,5 é a concentração molar da água, R é a constante universal dos gases (8,31 J/mol K) e T é a temperatura absoluta (298 K). O valor obtido foi de - 42,44 kJ/mol. Valores da ordem de -20 kJ/mol são considerados característicos de adsorção física, onde o adsorbato faz interações do tipo de Van der Waals com a superfície metálica. Já interações da ordem de - 40 kJ/mol caracterizam a adsorção química, quando existe ligação química entre o adsorbato e a superfície metálica, ou seja, compartilhamento eletrônico (SHALABI, *et al.*, 2014) (TANG, *et al.*, 2006). Portanto, o alto valor negativo de ΔG° evidencia uma forte interação entre a superfície de ferro metálico e o poliol fosfatado, com características que vão além de uma interação física.

Conclusão parcial: *experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica do aço carbono AISI 1020 imerso em soluções de NaCl 3,5% com e sem inibidor à base de poliol fosfatado, obtido a partir da epoxidação de óleo de linhaça, mostraram que a resistência à polarização aumenta e a capacitância diminui com a concentração de inibidor, no primeiro dia de imersão. Também foi verificado que o grau de cobertura da superfície com o filme de inibidor aumenta com a concentração até um valor limite. O mecanismo de adsorção do inibidor é explicado pela Isoterma de Langmuir, com energia livre de adsorção de - 42,44 kJ/mol, o que caracteriza uma forte adsorção, no limite da adsorção química.*

7.3. EFEITO DO TEMPO DE IMERSÃO

As Figuras 14, 15 e 16 apresentam os diagramas de Nyquist para o aço carbono 1020 imerso em solução de NaCl 3,5% com e sem inibidor à base de poliol fosfatado ao longo de 2, 7 e 14 dias de imersão, respectivamente.

Pode ser observado que, na solução sem inibidor, o gráfico continua com formato de semicírculo, mas para os sistemas com inibidor, o arco abre, tendendo a uma reta com ângulo de 45°. Esse comportamento é típico da impedância de Warburg, onde a etapa determinante do processo de corrosão é o transporte de massa, tanto no sentido dos produtos de corrosão para a solução, quanto no da solução para a superfície metálica. Portanto, na ausência de inibidor, a oxidação do ferro é uma

dissolução simples comandada por ativação, enquanto que, na presença do inibidor, o transporte de massa exerce papel fundamental.

Figura 14: Diagramas de Nyquist para o Aço Carbono 1020 no potencial de corrosão no 2º dia de imersão em NaCl 3,5% contendo 0, 250, 500, 1000 ou 2000 ppm de poliol fosfatado.

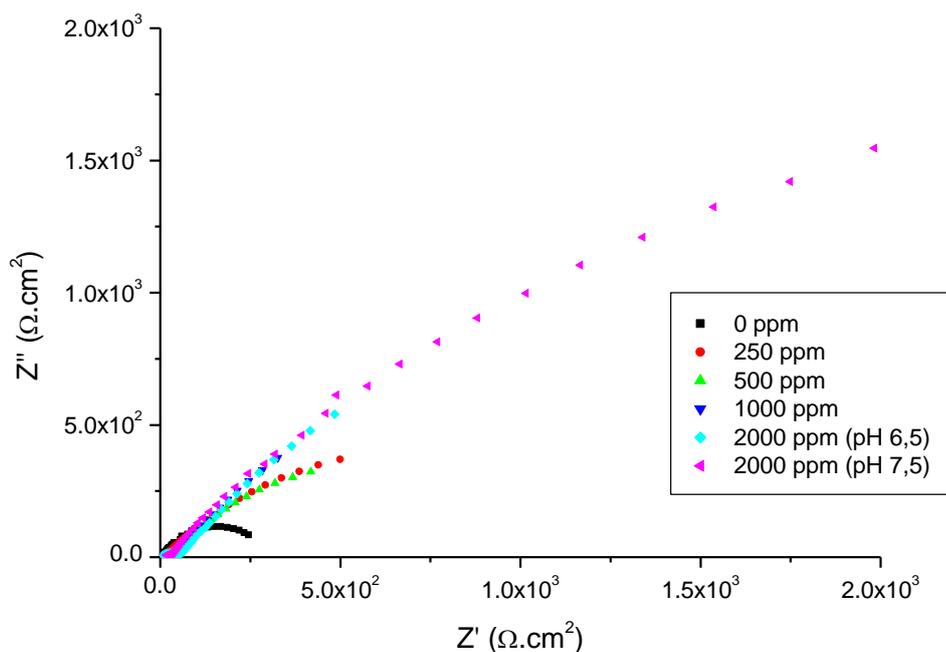


Figura 15: Diagramas de Nyquist para o Aço Carbono 1020 no potencial de corrosão no 7º dia de imersão em NaCl 3,5% contendo 0, 250, 500, 1000 ou 2000 ppm de poliol fosfatado.

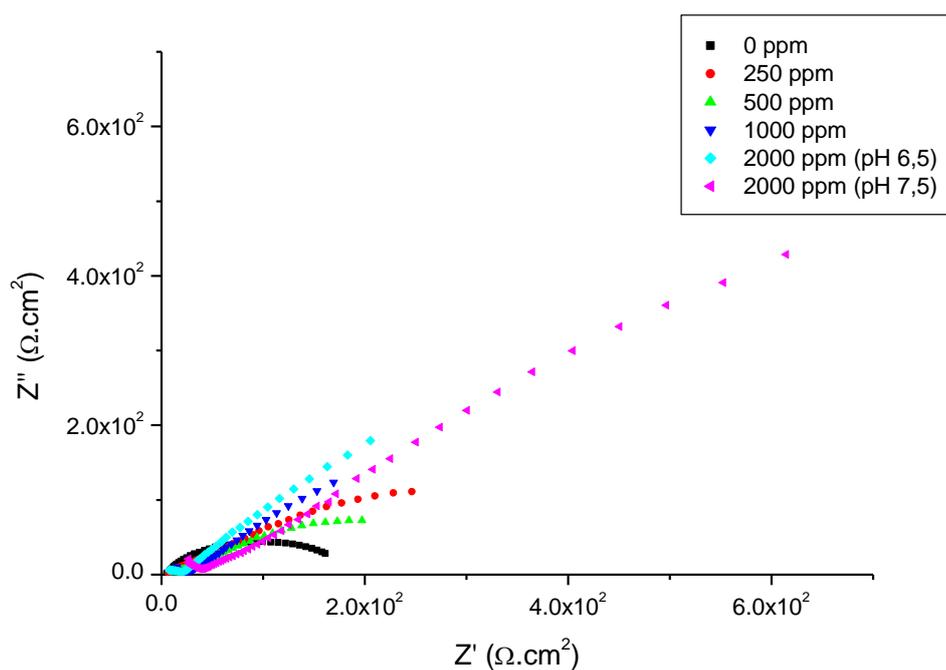
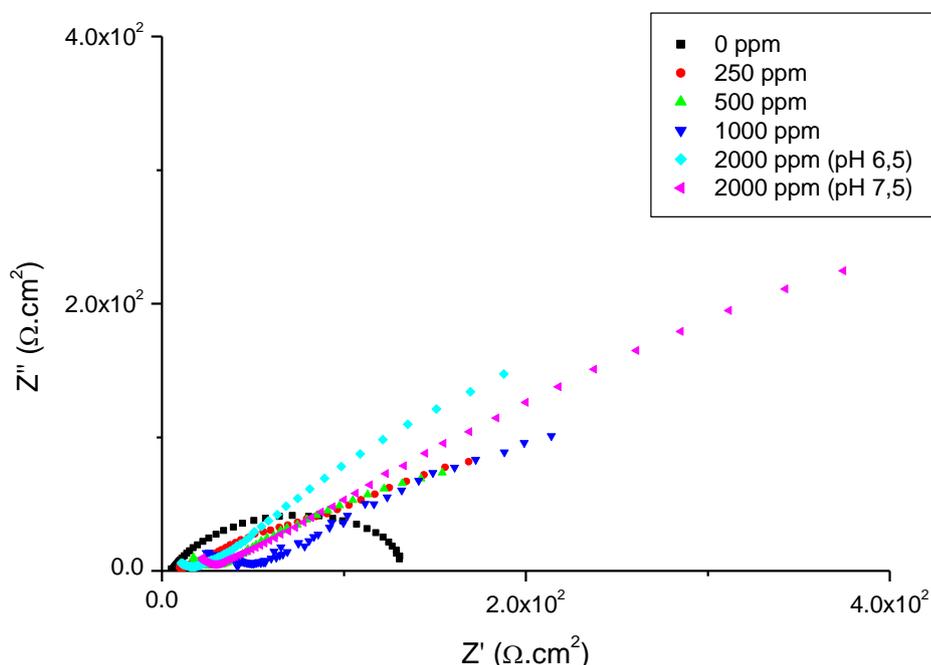


Figura 16: Diagramas de Nyquist para o Aço Carbono 1020 no potencial de corrosão no 14º dia de imersão em NaCl 3,5% contendo 0, 250, 500, 1000 ou 2000 ppm de poliol fosfatado.



Também pode ser observado que, com o tempo de imersão, os valores de impedância, tanto real quanto imaginária, diminuem. A impedância real está relacionada com a R_p , evidenciando que a reação de oxidação do Fe foi facilitada. Da mesma forma, a impedância imaginária está relacionada com a capacitância do filme, mostrando seu aumento, ou maior área de contato da solução com o metal descoberto. Os valores retirados dos gráficos de Nyquist estão reunidos na Tabela 2.

A análise dos valores mostrados na Tabela 2 mostra que, mesmo que a resistência à polarização diminua com o tempo de imersão, seu valor ainda é mais alto que na ausência de inibidor. As Figura 17 e 18 comparam os diagramas de Nyquist para os corpos de prova de aço carbono 1020 ao longo de tempo de imersão em solução de NaCl sem inibidor e com 2000 ppm de inibidor, evidenciando que o melhor desempenho, ou seja, os maiores valores de resistência à polarização e os menores valores de capacitância são os relacionados com a maior concentração de inibidor (2000 ppm). Portanto, se no primeiro dia de imersão parece haver uma saturação do grau de cobertura do inibidor, após 14 dias de imersão essa saturação não é mais evidente. Após os 14 dias de imersão, os corpos de prova apresentaram corrosão generalizada e pites provocados por cloreto, ausentes no primeiro dia de

imersão. Os corpos de prova com menor ataque foram aqueles imersos na solução com maior concentração de inibidor.

Tabela 2: E_{CORR} , R_P e C em função da concentração de inibidor e do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 %, com e sem inibidor.

Dia	[Inibidor] (ppm)	E_{CORR} (mV _{ENH})	R_P (k Ω .cm ²)	C (mF.cm ⁻²)
1	0	- 297	0,77	1,22
2	0	- 431	0,36	1,18
7	0	- 411	0,19	0,76
14	0	- 399	0,13	0,46
1	250	- 187	1,74	0,45
2	250	- 334	1,04	1,53
7	250	- 364	0,39	4,05
14	250	- 390	0,36	4,44
1	500	- 212	2,18	0,33
2	500	- 335	1,41	1,13
7	500	- 355	1,29	1,24
14	500	- 353	0,43	3,73
1	1000	- 208	2,63	0,37
2	1000	- 257	3,17	0,5
7	1000	- 341	1,29	1,24
14	1000	- 344	0,62	2,57
pH 6,5				
1	2000	- 211	2,80	0,43
2	2000	- 224	4,65	0,34
7	2000	- 322	2,28	0,69
14	2000	- 335	1,15	1,38
pH 7,5				
1	2000	- 185	11,90	0,072
2	2000	- 279	7,19	0,13
7	2000	- 322	3,46	0,46
14	2000	- 359	2,38	0,67

Figura 17: Diagramas de Nyquist para o Aço Carbono 1020 no potencial de corrosão ao longo do tempo de imersão em NaCl 3,5% sem inibidor

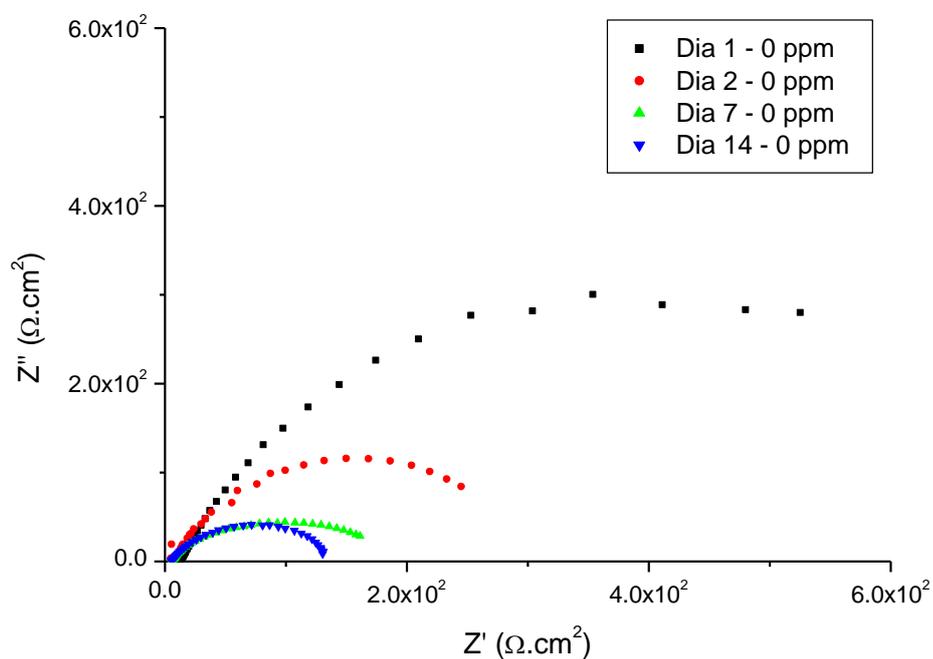
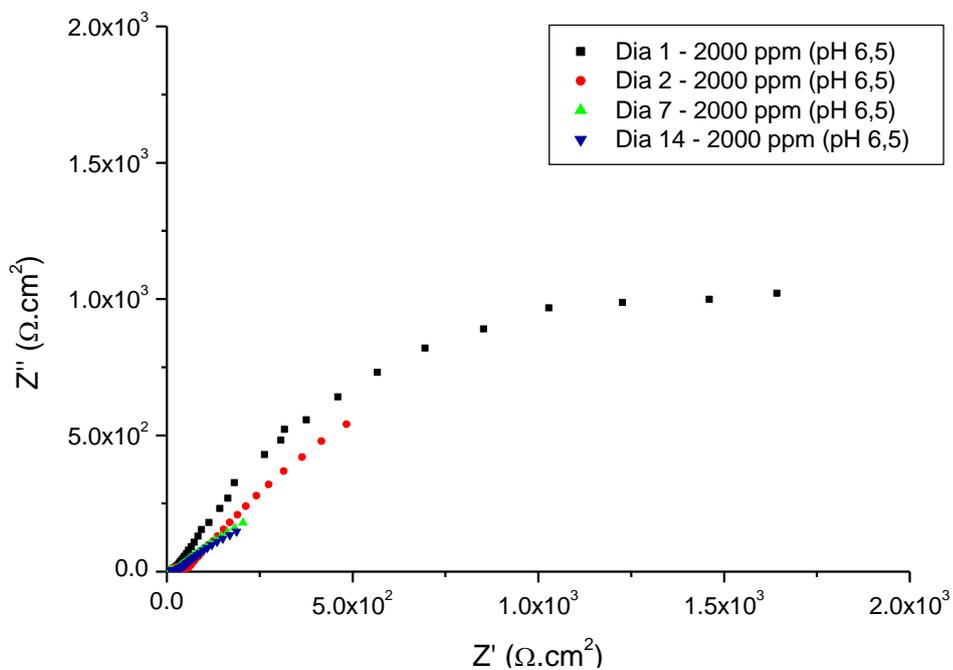
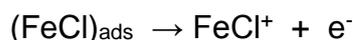
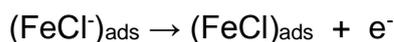
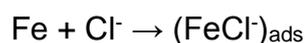


Figura 18: Diagramas de Nyquist para o Aço Carbono 1020 no potencial de corrosão ao longo do tempo de imersão em NaCl 3,5% com 2000 ppm de poliol fosfatado, pH 6,5.



A diminuição de R_P e o aumento de C_i mostram que o mecanismo de adsorção é reversível com o tempo de imersão e o ataque por cloreto. Durante a formação do filme inibidor, primeiramente ocorre a adsorção do componente aniônico, via oxigênio ligado aos grupos fosfato. Então, o filme é construído sobre a superfície do metal, como resultado da interação entre espécies aniônicas adsorvidas e os contra-íons positivamente carregados da solução. Quando o tempo de imersão aumenta, o cloreto atua dissolvendo o óxido prévio através dos poros do filme de inibidor, em um mecanismo cuja etapa determinante é o transporte de massa através desses poros, como demonstrado pela presença de impedância de Warburg nos experimentos de EIE. Quando o cloreto atinge a superfície metálica, provoca corrosão localizada (pites) (VÁZQUEZ e VALCARCE, 2008) (YANG, ZHOU e WANG, 2011) de acordo com o seguinte mecanismo:



Ou seja, o cloreto compete com o inibidor no processo de adsorção sobre a superfície metálica. Com isso, o grau de cobertura do inibidor diminui, assim como sua eficiência. A solubilização do óxido recoberto com filme de inibidor também é comprovada pela diminuição do E_{CORR} , cujos valores tendem à situação termodinamicamente mais provável, que é a oxidação de Fe a Fe^{+2} , com a consequente solubilização da matriz metálica.

Conclusão parcial: testes de impedância eletroquímica no potencial de corrosão para o aço carbono 1020 em NaCl 3,5% contendo diferentes concentrações de poliol fosfatado apontaram para corrosão generalizada com nucleação de pits após 14 dias de imersão, com diminuição da resistência à polarização e aumento da capacitância associada ao filme inibidor formado sobre o aço. Os maiores valores de R_P comparados com aqueles na ausência de inibidor e a presença da impedância de Warburg, associada ao transporte de massa, demonstram que o ataque de cloreto ocorre via poros do filme de inibidor.

7.4. INFLUÊNCIA DO pH DA SOLUÇÃO DE INIBIDOR

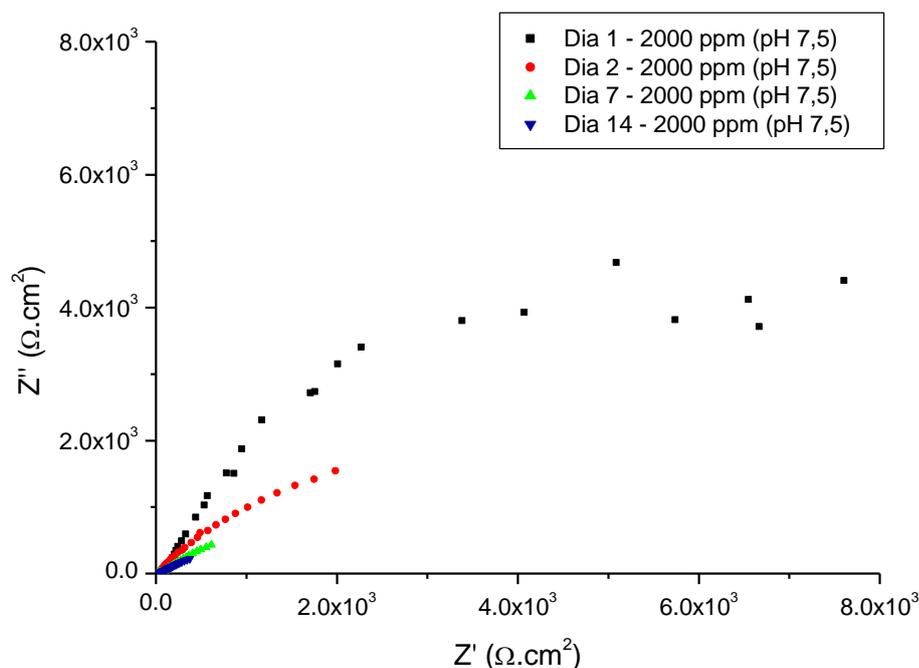
Quando o óleo de linhaça é epoxidado e fosfatado, os grupos fosfato, provenientes do ácido fosfórico, apresentam hidrogênio ácido ligado ao oxigênio. Desta forma, o oxigênio não forma o ânion, uma base de Bronsted-Lowry, através da qual ocorre a fixação dos grupos fosfatos na superfície metálica, que é o princípio do mecanismo de inibição desses ânions, quando utilizados na forma de sais inorgânicos. O princípio do projeto de inibidores de corrosão à base de poliol fosfatado é agregar a capacidade do poliol em formar filmes de adsorção, além de ter origem em fonte renovável e ser ambientalmente correto, com a capacidade do fosfato em aderir à superfície metálica via ânion oxigênio. A adição de NaOH pode neutralizar a acidez dos grupos fosfato ligados ao poliol, produzindo sua forma básica, aniônica, e água. Com o objetivo de melhorar o desempenho do poliol fosfatado como inibidor da corrosão do aço carbono 1020, o pH das soluções foi levado a 7,5, por adição de NaOH. Esse valor de pH não provoca mudanças marcantes na estabilidade termodinâmica do sistema ferro-solução aquosa, como pode ser visto no diagrama de Pourbaix, ou seja, nessa faixa de pH a tendência é que o metal continue na zona de transição entre oxidação a Fe^{+2} e passivação por formação de filme de óxido.

Os resultados de EIE para 2000 ppm de inibidor no pH 7,5 também estão representados nas Figuras 11, 14, 15 e 16, mostrando os diagramas de Nyquist obtidos ao longo de 1, 2, 7 e 14 dias de imersão, respectivamente, para permitir a comparação com as outras dosagens de inibidor, no pH 6,5. Os valores de impedância são muito superiores aos apresentados em solução de mesma concentração de inibidor, mas em pH 6,5. A Tabela 2 mostra que, no primeiro dia de imersão, a resistência à polarização é 76% maior e a capacitância é 83% menor em relação à solução com 2000 ppm e pH 6,5, evidenciando um maior grau de adesão do inibidor ao substrato metálico.

A Figura 19 apresenta os diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono 1020 ao longo do tempo de imersão em solução de NaCl 3,5 % contendo 2000 ppm de poliol fosfatado e pH 7,5. Apesar dos mais altos valores de resistência à polarização e menores valores de capacitância interfacial em relação às outras concentrações de inibidor testadas, os valores de impedância diminuem com o tempo de imersão, o que demonstra a entrada de cloreto através dos poros do filme e o ataque à superfície

metálica. Após 14 dias, os corpos de prova apresentaram, visualmente, menor corrosão generalizada e localizada, em relação às formulações anteriores.

Figura 19: Diagramas de Nyquist para o Aço Carbono 1020 no potencial de corrosão ao longo do tempo de imersão em NaCl 3,5% com 2000 ppm de poliol fosfatado, pH 7,5.



Conclusão parcial: quando o pH da solução de NaCl 3,5 % contendo 2000 ppm de poliol fosfatado é aumentado para 7,5, os valores de resistência à polarização aumentam e de capacitância diminuem, indicando aumento da eficiência inibidora contra a corrosão do aço carbono 1020. Provavelmente, a elevação do pH provoca a neutralização dos hidrogênios ácidos ligados aos grupos fosfato. Com isso, os ânions fosfato originados possuem maior número de pontos de interação adsortiva com a superfície metálica, via oxigênio, estabilizando o filme de inibidor.

8. RELAÇÃO DE CUSTOS

Foi realizada uma relação de custos para a utilização do poliol fosfatado sintetizado como inibidor de corrosão do aço carbono em meio salino. Partindo-se dos custos para uma escala laboratorial, foi possível prever os custos para uma escala industrial.

Na Tabela 3, está descrito o custo para a produção de 1 kg de óleo de linhaça fosfatado a partir dos custos dos reagentes utilizados em sua síntese.

Tabela 3: Custo para sintetizar 1 kg de óleo de linhaça fosfatado.

Componentes	Quantidades	Custos (R\$)
Óleo de linhaça	1,2 kg	54,00
HCOOH	0,6 L	24,00
H ₂ O ₂	16,0 L	240,00
H ₃ PO ₄	0,2 L	5,8
Total		323,00

A avaliação foi baseada na relação em massa dos reagentes, os quais não foram utilizados em quantidades estequiométricas de modo a se obter uma maior conversão das reações realizadas para a produção do poliol fosfatado.

Os valores apresentados se baseiam nas seguintes referências de custo:

- Óleo de linhaça: apresenta o valor de R\$ 45,00 / kg. Para produzir 1 kg de poliol fosfatado foram utilizados 1,2 kg de óleo de linhaça.
- Ácido fórmico (HCOOH): o valor encontrado comercialmente para o ácido fórmico 85% foi de R\$ 40,00 /L.
- Peróxido de hidrogênio (H₂O₂): o valor encontrado comercialmente para o peróxido de hidrogênio 30% foi de R\$ 15,00 /L.

- Ácido fosfórico (H_3PO_4): o valor encontrado comercialmente para o ácido fosfórico 85% foi de R\$ 25,00 /L.

Para a inibição da corrosão do aço carbono AISI 1020 em meio de alta concentração de cloreto, como encontrado na extração do petróleo pré-sal, é utilizado o inibidor comercial de nome ACP 85, o qual possui o valor comercial de R\$ 47,25 /kg. O inibidor sintetizado apresentou um valor mais elevado que o comercial, de R\$ 323,00 /kg. Porém, deve-se considerar que para a síntese foram utilizados reagentes p.a. e em escala laboratorial. Da escala laboratorial para a industrial, seu custo tende a ser reduzido devido à redução do custo da matéria-prima, quando adquirida em grande quantidade, e à menor exigência do seu grau de pureza. Deste modo, a redução de custos e o fato de ser produzido a partir de fonte renovável e ambientalmente amigável pode levar à viabilidade de produção.

9. CONCLUSÃO

A proposta de projetar um inibidor de corrosão aliando um inibidor orgânico proveniente da epoxidação de óleo de linhaça, ambientalmente correto e de fonte renovável, com capacidade de formar filmes adsorvidos sobre o metal, com um inibidor inorgânico, através da adição de grupos fosfato à sua estrutura molecular, que têm a capacidade de melhorar o grau de adesão e, conseqüentemente, a eficiência inibidora, foi atingida.

Os experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 imerso em solução de NaCl 3,5% contendo diferentes teores do inibidor produzido apresentaram altos valores de resistência à polarização e baixos valores de capacitância, em relação à solução sem inibidor. Esses resultados confirmam a maior dificuldade de oxidação do ferro e a maior adesão do filme de inibidor, cujo mecanismo de adsorção segue a isoterma de Langmuir, com Energia Livre de Gibbs padrão molar de - 42,44 kJ/mol, característica de forte adsorção física, no limite com adsorção química.

A eficiência de inibição diminui com o tempo de imersão na solução contendo cloreto pela penetração desses íons através dos poros do filme de inibidor. Quando o pH da solução de inibidor é aumentado de 6,5 para 7,5, há um aumento da resistência à polarização e uma diminuição da capacitância, em relação à solução de mesma concentração mas com pH 6,5. Isso ocorre devido à neutralização dos hidrogênios ácidos ligados ao fosfato, produzindo ânions, que possuem maior grau de ligação com a superfície metálica via oxigênio ligado ao fósforo.

Uma vez comprovada a atuação do poliálcool epoxidado e fosfatado como inibidor da corrosão do aço carbono 1020 em meio corrosivo contendo cloreto, a formulação do inibidor precisa ser aperfeiçoada, principalmente quanto à dosagem de grupos fosfatos inseridos no poliálcool e sua neutralização. Ainda assim, os resultados mostram que o inibidor proposto é promissor devido a sua efetividade na prevenção da corrosão do aço carbono 1020, ao seu custo relativo e à matéria-prima empregada na sua síntese, de origem natural e não tóxica, em acordo com a legislação ambiental.

REFERÊNCIAS

BALTANÁS, M. A.; CAMPANELLA, A.; FONTANINI, C. High yield epoxidation of fatty acid methyl esters with performic acid generated in situ. **Chemical Engineering Journal**, v. 144, p. 466-475, 2008.

BRASIL, M. C. **Estudo Comparativo de Sistemas de Epoxidação do Óleo de Soja**. 77 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2000.

CÁCERES, L.; VARGAS, T.; HERRERA, L. Determination of electrochemical parameters and corrosion rate for carbon steel in un-buffered sodium chloride solutions using a superposition model. **Corrosion Science**, v. 49, p. 3168-3184, 2007.

CHEN, H. et al. **Corrosion inhibitor for drilling fluid comprises organic phosphate, organic amine, inorganic zinc salt, molybdate, and solvent**. CN102559164-A, 2012.

FIRDAUS, F. E. Property of Polyurethane: from Soy-derived Phosphate Ester. **World Academy of Science, Engineering and Technology**, v. 76, p. 235-238, 2011.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3ª. ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996. 345 p.

GUO, Y.; HARDESTY, J. H.; MANNARI, V. M. Hydrolysis of Epoxidized Soybean Oil in the Presence of Phosphoric Acid. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 84, p. 929-935, 2007.

HASSAN, H. H. Effect of chloride ions on the corrosion behaviour of steel in 0.1 M citrate. **Electrochimica Acta**, v. 51, p. 526-535, 2005.

HEINEN, M. **Síntese e Caracterização de Polióis Vegetais Fosforados com Potencial Ação Retardante de Chama em Espumas de Poliuretanos**. 101 f. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2012.

HOU, B.; QIAN, B.; ZHENG, M. The inhibition effect of tannic acid on mild steel corrosion in seawater wet/dry cyclic conditions. **Corrosion Science**, v. 72, p. 1-9, 2013.

KÁLMÁN, E. et al. Corrosion Inhibition by 1-Hydroxy-ethane-1,1-diphosphonic Acid: An Electrochemical Impedance Spectroscopy Study. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 141, p. 3357-3360, 1994.

KIM, Y.-W. et al. Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil. **Corrosion Science**, v. 59, p. 42-54, 2012.

LI, Y.; MA, Y.; WANG, F. Corrosion of low carbon steel in atmospheric environments of different chloride content. **Corrosion Science**, v. 51, p. 997-1006, 2009.

LORENZ, W. J.; MANSEELD, F. Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods. **Corrosion Science**, v. 21, p. 647-672, 1981.

MA, Q.; TIAN, X. **Corrosion inhibitor for protecting ironware has ethanolamine and potassium iodide which are added into sodium chloride solution with predetermined concentration**. CN101831656-B, 2010.

NICOLAU, A. **Polímeros Obtidos a Partir do Ácido Oleico: Obtenção e Caracterização Físico-Química no Estado Sólido e em Solução**. 113 f. Dissertação de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2009.

RIBEIRO, A. S. et al. **Composição a base de quitosana como inibidor de corrosão em aço**. PI 1003149-9 A2, 2010.

RIOS, E. C. et al. Analysis of AISI 1020 steel corrosion in seawater by coupling electrochemical noise and optical microscopy. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 211-217, 2014.

SHALABI, K. et al. Adsorption and Corrosion Inhibition of Atropa Belladonna Extract on Carbon Steel in 1 M HCl Solution. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p. 1468-1487, 2014.

SHERIF, E.-S. M.; ERASMUS, R. M.; COMINS, J. D. In situ Raman spectroscopy and electrochemical techniques for studying corrosion and corrosion inhibition of iron in sodium chloride solutions. **Electrochimica Acta**, v. 55, p. 3657-3663, 2010.

TANG, L. et al. Synergistic effect between 4-(2-pyridylazo) resorcin and chloride ion on the corrosion of cold rolled steel in 0.5 M sulfuric acid. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 6394-6401, 2006.

THOMPSON, N. E. S.; ASPERGER, R. G. **Dithiocarbamate derivs. used as corrosion inhibitors - in industrial water and hydrocarbon systems, e.g. in oil recovery**. US5089227-A, 1992.

TÜKEN, T. et al. Inhibition effect of 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide against steel corrosion. **Corrosion Science**, v. 59, p. 110-118, 2012.

VÁZQUEZ, M.; VALCARCE, M. B. Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: The effect of chloride and nitrite ions. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 5007-5015, 2008.

VÁZQUEZ, M.; YOHAI, L.; VALCARCE, M. B. Phosphate ions as corrosion inhibitors for reinforcement steel in chloride-rich environments. **Electrochimica Acta**, v. 102, p. 88-96, 2013.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Ed. USP, 2003. 176 p.

YANG, H.; FENG, L.; WANG, F. Experimental and theoretical studies for corrosion inhibition of carbon steel by imidazoline derivative in 5% NaCl saturated Ca(OH)₂ solution. **Electrochimica Acta**, v. 58, p. 427-436, 2011.

YANG, H.; ZHOU, X.; WANG, F. [BMIM]BF₄ ionic liquids as effective inhibitor for carbon steel in alkaline chloride solution. **Electrochimica Acta**, v. 56, p. 4268-4275, 2011.

YANG, H.; ZHOU, X.; WANG, F. Investigation on the inhibition behavior of a pentaerythritol glycoside for carbon steel in 3.5% NaCl saturated Ca(OH)₂ solution. **Corrosion Science**, v. 54, p. 193-200, 2012.

ZOR, S.; YAZICI, B.; ERBIL, M. Inhibition effects of LAB and LABS on iron corrosion in chlorine solutions at different temperatures. **Corrosion Science**, v. 47, p. 2700-2710, 2005.