

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

TAINÁ ITAÍRA TEIXEIRA BARROS

**ATUAÇÃO DO ACETATO DE LINALILA ENQUANTO INIBIDOR DE
CORROSÃO DO AÇO-CARBONO EM MEIO ETANÓLICO**

Porto Alegre, 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE QUÍMICA

TAINÁ ITAÍRA TEIXEIRA BARROS

**ATUAÇÃO DO ACETATO DE LINALILA ENQUANTO INIBIDOR DE
CORROSÃO DO AÇO-CARBONO EM MEIO ETANÓLICO**

Trabalho de conclusão junto à atividade de ensino “projeto Tecnológico” do Curso de Química Industrial como requisito parcial para obtenção do grau de Químico Industrial.

Prof. (a) Dr. (a) Denise Shermann Azambuja

Orientadora

Prof. Dr. Reinaldo Simões Gonçalves

Co - orientador

Porto Alegre, 2013

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha mãe, que é a minha maior inspiração e o grande amor da minha vida.

Agradeço a todos os amigos e colegas, especialmente aos amigos do laboratório K125, que muito contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço ao meu co-orientador Reinaldo Simões Gonçalves pelas oportunidades dadas, pelo apoio, ensinamentos e generosidade desde sempre e a minha orientadora Denise Shermann Azambuja pelos ensinamentos, orientação, atenção e disponibilidade.

RESUMO

Este trabalho tem por objetivo comprovar a habilidade do acetato de linalila enquanto inibidor de corrosão do aço-carbono em meio etanólico, utilizando-se o combustível de três bandeiras: Shell, Ipiranga e Petrobrás. O acetato de linalila é um composto orgânico natural e disponível, uma vez que está presente na menta e em folhas de árvores de frutas cítricas, como o limão galego. O presente trabalho adotará primeiramente uma metodologia visual com o intuito de mostrar os pontos de corrosão isolados (``pites``) na presença e ausência do inibidor através de fotografias. Em um segundo momento, o efeito inibidor do acetato de linalila será testado através de medidas eletroquímicas simples como a medida do potencial de corrosão das soluções na presença e ausência do inibidor, curvas potenciodinâmicas e a medida da condutividade destas soluções. Além disso, o ângulo de contato formado pela película protetiva do inibidor será medido.

Palavras-chave: Acetato de linalila. Inibidor de Corrosão. Etanol.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Estrutura Química do acetato de linalila	10
Figura 2 Placa de aço-carbono imersa em etanol da Shell após 15 dias de imersão, sem adição de inibidor.....	21
Figura 3 Placa de aço-carbono imersa em etanol da Shell após 15 dias de imersão, com adição de 50 mM de inibidor.	21
Figura 4 Placa de aço-carbono imersa em etanol da Shell após 15 dias de imersão, com adição de 100 mM de inibidor.	22
Figura 5 Placa de aço-carbono imersa em etanol da Shell após 15 dias de imersão, com adição de 5 % de água.....	22
Figura 6 Placa de aço-carbono imersa em etanol da Shell após 15 dias de imersão, com adição de 5 % de água + 100 mM de inibidor	23
Figura 7 Placa de aço-carbono imersa em etanol da Ipiranga após 15 dias de imersão, sem adição de inibidor.	23
Figura 8 Placa de aço-carbono imersa em etanol da Ipiranga após 15 dias de imersão, com adição de 50 mM de inibidor.....	24
Figura 9 Placa de aço-carbono imersa em etanol da Ipiranga após 15 dias de imersão, com adição de 100 mM de inibidor.....	24
Figura 10 Placa de aço-carbono imersa em etanol da Ipiranga após 15 dias de imersão, com adição de 5 % de água.	25
Figura 11 Placa de aço-carbono imersa em etanol da Ipiranga após 15 dias de imersão, com adição de 5 % de água + 100 mM de inibidor	25
Figura 12 Placa de aço-carbono imersa em etanol da Petrobrás após 15 dias de imersão, sem adição de inibidor.	26
Figura 13 Placa de aço-carbono imersa em etanol da Petrobrás após 15 dias de imersão, com adição de 50 mM de inibidor.....	26
Figura 14 Placa de aço-carbono imersa em etanol da Petrobrás após 15 dias de imersão, com adição de 100 mM de inibidor.....	27
Figura 15 Placa de aço-carbono imersa em etanol da Petrobrás após 15 dias de imersão, com adição de 5 % de água.	27

Figura 16 Placa de aço-carbono imersa em etanol da Petrobrás após 15 dias de imersão, com adição de 5 % de água + 100 mM de inibidor	28
Figura 17 Variação da condutividade do etanol da Shell na ausência e presença do inibidor em função do tempo de imersão do metal	29
Figura 18 Variação da condutividade do etanol da Ipiranga na ausência e presença do inibidor em função do tempo de imersão do metal.	29
Figura 19 Variação da condutividade do etanol da Ipiranga na ausência e presença do inibidor em função do tempo de imersão do metal.	29
Figura 20 Variação do potencial de corrosão do etanol da Shell na ausência e presença do inibidor em função do tempo de imersão do metal.	30
Figura 21 Variação do potencial de corrosão do etanol da Ipiranga na ausência e presença do inibidor em função do tempo de imersão do metal.	30
Figura 22 Variação do potencial de corrosão do etanol da Petrobrás na ausência e presença do inibidor em função do tempo de imersão do metal.	31
Figura 23 Medida do ângulo de contato da Placa de aço-carbono após 15 dias de imersão em etanol da Shell, sem adição de inibidor.	32
Figura 24 Medida do ângulo de contato da Placa de aço-carbono após 15 dias de imersão em etanol da Shell, com adição 100 mM de inibidor.	33
Figura 25 Medida do ângulo de contato da Placa de aço-carbono após 15 dias de imersão em etanol da Ipiranga, sem adição de inibidor. após 15 dias de imersão.....	33
Figura 26 Medida do ângulo de contato da Placa de aço-carbono após 15 dias de imersão em etanol da Ipiranga, com adição de 100 mM de inibidor.	34
Figura 27 Medida do ângulo de contato da Placa de aço-carbono após 15 dias de imersão em etanol da da Petrobrás, após 15 dias de imersão.....	34
Figura 28 Medida do ângulo de contato da Placa de aço-carbono após 15 dias de imersão em etanol da Petrobrás após 15 dias de imersão com adição de 100 mM de inibidor.	35
Figura 29 Gráfico E (mV) x log i referente ao etanol da Shell, na ausência e presença de quantidades crescentes de inibidor.	36
Figura 30 Gráfico E (mV) x log i referente ao etanol da Ipiranga, na ausência e presença de quantidades crescentes de inibidor.	36
Figura 31 Gráfico E (mV) x log i referente ao etanol da Petrobrás, na ausência e presença de quantidades crescentes de inibidor.	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Ângulos de contato referentes ao etanol da Shell, Ipiranga e Petrobrás, com e sem adição de inibidor. **Erro! Indicador não definido.**

Tabela 2 Valores de Ecorr e densidade de corrente para amostras sem e com inibidor.....38

LISTA DE SIGLAS

ACL - Acetato de linalila

O-g-PAM - Copolímero de *Okra*

SUMÁRIO

1. APRESENTAÇÃO.....	9
2. ESTADO DA ARTE	11
3. SITUAÇÃO ATUAL	14
4. OBJETIVOS.....	16
5. PROPOSTA TECNOLÓGICA	17
6. METODOLOGIA.....	18
6.1 MATERIAIS	18
6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	18
6.2.1 Preparação das amostras	18
6.2.2 Metodologia visual	19
6.2.3 Medida da condutividade	19
6.2.4 Potencial de corrosão (E_{corr})	19
6.2.5 Medida do ângulo de contato	19
6.2.6 Curvas de polarização potenciodinâmicas.....	20
7. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	21
7.1 VISUALIZAÇÃO DOS PONTOS DE CORROSÃO ISOLADOS (‘PITES’)	21
7.2. CONDUTIVIDADE.....	28
7.3 POTENCIAL DE CORROSÃO (E_{corr}).....	29
7.4 MEDIDAS DO ÂNGULO DE CONTATO.....	31
7.5 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICAS	35
7.6 RELAÇÃO DE CUSTOS.....	38
8. CONCLUSÃO.....	40
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	41

1. APRESENTAÇÃO

Atualmente existe uma preocupação com o uso de inibidores de corrosão que não sejam tóxicos ao meio ambiente e, por conseguinte, à população.

Sendo assim, existe uma tendência ao uso crescente do etanol como combustível, especialmente por se tratar de um produto derivado da biomassa, e também, por uma questão de sustentabilidade (Grosser F. N. *et al.*, 2008).

Muitos compostos contendo nitrogênio, enxofre e oxigênio já foram reportados na literatura como inibidores de corrosão eficazes. Este fato deve-se, possivelmente, a presença de um par de elétrons disponíveis nestes átomos. Porém, a maioria destes compostos são tóxicos, acarretando em uma série de problemas quanto ao descarte e preservação do meio ambiente.

Dessa forma, a alternativa a que se pode recorrer é a utilização de inibidores de corrosão naturais como: pimenta preta, lignina, óleo de mamona, cascas de manga e de laranja e etc (Sitashree Banerjee *et al.*, 2011).

Os esforços para aumentar a vida útil dos metais na indústria química são crescentes, inclusive tintas e tecidos de algodão estão sendo empregados como inibidores de corrosão, o que é natural de se pensar, uma vez que ambos fornecem cobertura e cor ao metal conferindo, dessa forma, proteção ao mesmo (A.M Abdel-Gaber^a *et al.* 2010).

Além do aço, que é o objeto de estudo desse trabalho, outros metais são de extrema importância para a indústria, como o cobre, por exemplo, e diversas pesquisas demonstram que o cobre apresentou resultados positivos frente a inibidores de corrosão naturais.

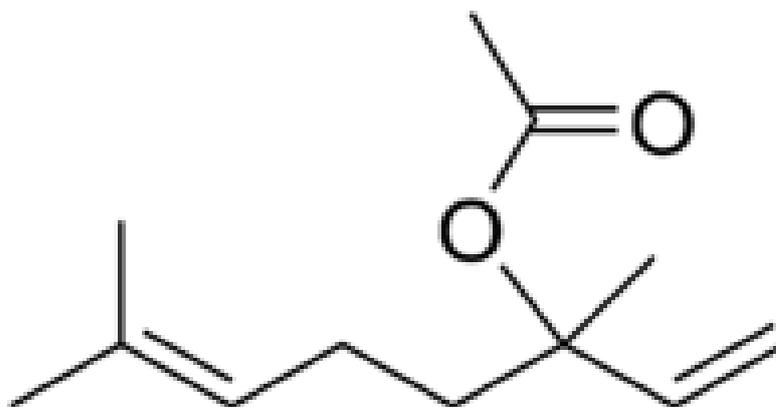
O mel natural demonstrou ser um excelente inibidor de corrosão para o cobre em meio aquoso, o que foi comprovado através de técnicas eletroquímicas e de ensaios como a perda de massa, na qual à medida que se aumentava a concentração de mel (em ppm) a eficiência de proteção para o cobre aumentava linearmente. A ação inibidora do mel também foi comprovada para outros tipos de metais e ligas e em diferentes meios, alcançando resultados expressivos e que merecem atenção, uma vez que o mel é composto por uma mistura de compostos orgânicos e inorgânicos totalmente inofensivos ao meio ambiente e à saúde hu-

mana; além de ser barato e seguro de se trabalhar (EL-ETRE A.Y., 1998).

A atuação combatente do mel também foi testada em relação ao aço em água salgada, uma vez que a inibição da corrosão neste meio é muito significativa para a indústria, já que os gasodutos petrolíferos são confeccionados a partir deste material, e, mais uma vez, mostrou uma excelente *performance* que confirmou-se através de técnicas de polarização e experimentos envolvendo perda de massa (El-Eltre A.Y., 2000).

Neste contexto, o presente trabalho apresenta as evidências eletroquímicas do acetato de linalila enquanto inibidor de corrosão do aço-carbono, uma vez que este composto orgânico apresenta características satisfatórias com relação a capacidade protetiva que pode desempenhar sobre o metal, fato este decorrente, provavelmente, da presença de insaturações e heteroátomos na estrutura química do acetato de linalila (vide Figura 1).

Figura 1: Estrutura química do acetato de linalila



2. ESTADO DA ARTE

Durante os últimos anos, os requisitos industriais com relação aos compostos químicos estão se modificando, uma vez que, além de serem eficazes, estes precisam ser não mutagênicos, não carcinogênicos e não agressivos ao meio ambiente. Compostos cromados e outros formados por metais pesados possuem uma tradição enquanto inibidores de corrosão, já que sempre se mostraram eficientes e flexíveis e exerceram sua função de modo satisfatório nos mais diversos meios. Porém, os efeitos danosos destes inibidores sobre a vida aquática e animal está diminuindo a incidência do uso deste tipo de inibidor na indústria. Além disso, os efeitos nocivos causados pelos inibidores sintéticos estimulam os pesquisadores e a própria indústria a buscar alternativas naturais para prevenir a oxidação dos metais.

Existe uma variedade de compostos naturais que podem ser utilizados como inibidores verdes, a folha da oliveira apresenta todas as atribuições necessárias que compõem um inibidor de corrosão satisfatório. As propriedades inibidoras da folha da oliveira para o aço em uma solução de salmoura alcalina CaCl_2 , foi comprovada através de técnicas eletroquímicas como impedância, polarização potenciodinâmica, cronoamperometria e análise microscópica. As medidas de cronoamperometria, demonstram claramente que à medida que se adiciona concentrações crescentes de inibidor à solução ocorre uma diminuição progressiva da cobertura (núcleos de CaCO_3) formada sobre o eletrodo de trabalho.

Através da microscopia óptica, se torna ainda mais evidente a ação inibidora das folhas da oliveira, de modo que a partir de adições de concentrações crescentes de inibidor à solução há uma diminuição extremamente notória da cobertura formada pelos núcleos de CaCO_3 . Da mesma forma, a impedância e a polarização potenciodinâmica apresentam resultados positivos com relação ao efeito inibidor provocado pelas folhas da oliveira (A.M. Abdel-Gaber* *et al.*, 2011).

O combate a corrosão com relação ao aço é um desafio para os pesquisadores e uma prioridade com relação à tecnologia, uma vez que o aço é um metal muito atuante nas indústrias em geral e muito pouco resistente a corrosão em meio ácido. Já se observou que a presença de heteroátomos (N, O, S), anéis aromáticos ou longas cadeias alquílicas geralmente resultam em uma eficiente inibição da corrosão. Levando-se em consideração o

número de heteroátomos, a superfície de área e o peso molecular destes compostos orgânicos, o efeito inibidor pode ser ainda maior. Porém, conforme já foi relatado anteriormente, a maioria destes compostos são extremamente tóxicos (S. Banerjee *et al.*,2011).

Outra proposta que vêm sendo estudada, no que se refere a inibidores de corrosão naturais, é a utilização de polímeros. Estudos recentes incorporaram o extrato da semente do tremoço em um copolímero cloreto de vinilacetato de vinila, baseado em formulação de tintas, a fim de controlar a corrosão do aço em uma solução 0.5 M de NaCl. Através de medidas eletroquímicas como impedância foi possível observar que a proteção máxima para o aço foi atingida quando a concentração de tremoço atingiu o limiar de 0.025 g/L, evidenciando a atuação inibidora decorrente da adição do extrato da semente de tremoço ao copolímero (Abdel-Gabera A. M.,* *et al.*, 2010).

Dessa forma, polímeros podem ser uma boa alternativa no combate à corrosão de metais, uma vez que possuem longas cadeias moleculares e demonstraram serem inibidores eficientes em concentrações muito baixas e em meios extremamente agressivos (V. Srivastava, *et al.*,2010). Um variado número de polímeros, sintéticos e naturais, já foi citado na literatura, todavia, a maioria destes possui um custo muito elevado ou é não biodegradável (S.A Umoren *et al.*, 2008). A melhora das propriedades dos polímeros pode ser atingida por *grafitização*, ou seja, pode-se investir em um copolímero enxertado ou *grafitizado* (P. Adhikary *et al.*, 2007). Na *grafitização* polissacarídeos naturais são quimicamente modificados pela inclusão de um monômero sintético na sua cadeia. No presente trabalho, a ação inibidora da poliacrilamida-*grafitizada*, copolímero de Okra (O-g-PAM), extraído de frutas como o *Hibiscus esculentus*, será estudado com relação ao aço em uma solução 0.5M de H₂SO₄. O-g-Pam pode ser considerado um inibidor verde. Após limpeza adequada das frutas (*Okra*), extraía-se a mucilagem destas. A poliacrilamida *grafitizada* na mucilagem de *Okra* (O-g-PAM), foi sintetizada enxertando-se acrilamida na mucilagem de *Okra* por polimerização radicalar em sistema aquoso (Mishra A. *et al.*, 2008).

O efeito inibidor do (O-g-PAM) foi comprovado através de métodos gravimétricos e ensaios eletroquímicos como polarização, impedância e tafel.

As medidas gravimétricas mostram, de forma clara, que a *grafitização* da poliacrilamida com a mucilagem de *Okra* aumenta a eficiência de proteção para 91.8%, enquanto que para o

PAM, esta eficiência foi de 72.5% a 100 ppm (V. Srivastava *et al.* 2010). Através das medidas de polarização

potenciodinâmicas pode-se observar que os valores de E_{corr} deslocaram-se para o sentido negativo a partir da adição do inibidor, e ao mesmo tempo e no mesmo potencial, as correntes catódicas decaíram com relação ao branco, o que indica que o O-g-PAM atua como um inibidor catódico. O declínio nos valores das correntes de corrosão (I_{corr}) é devido ao bloqueio que o inibidor causa nas reações catódicas, ou seja, o O-g-PAM está presente, em maior quantidade, na forma protonada, e estas espécies se adsorvem nos sítios catódicos do aço o que provoca uma diminuição substancial na evolução das reações de hidrogênio (Sitashree Banerjee *et al.*, 2012). Resultados positivos também foram encontrados através de impedância e tafel.

Existem outros metais que são de igual importância ou maior do que o aço para a indústria, como é o caso do alumínio, que é o segundo metal mais utilizado na indústria depois do ferro, além de estar presente em diversas ligas metálicas. O alumínio possui várias características atraentes aos olhos da indústria, como uma baixa massa atômica e possuir um valor de potencial padrão negativo (Emregul *et al.*, 2008). A corrosão do alumínio e suas ligas causam diversos problemas como afetar a resistência elétrica do sólido, além dos prejuízos causados com relação a contaminação (Zhang *et al.*, 2002). Apesar das condições satisfatórias fornecidas pelo sistema bateria/ar, muito requisitado por se tratar de um sistema sustentável, este ainda é visto com desconfiança devido aos problemas relacionados a evolução do hidrogênio decorrentes da corrosão do eletrodo de alumínio. A melhor forma de evitar estes problemas é combatendo a corrosão do alumínio através do uso de inibidores, que estão cada vez mais limitados devido as exigências ambientais. Dessa forma, extratos de plantas estão se mostrando como excelentes inibidores, além de serem de fácil extração e a baixo custo (Abdel-Gaber *et al.*, 2006). Já existe uma concordância no fato de que a inibição ocorre através da adsorção da molécula inibidora sob a superfície do metal e que a eficiência desta proteção se deve a maneira que ocorre esta adsorção levando-se em consideração características mecânicas, estruturais e químicas.

Neste trabalho, se investigará o efeito inibidor das sementes do extrato seco de *Piper longum*, para o alumínio em uma solução 0.1 M de NaOH utilizando-se técnicas como perda

de massa e polarização. A *Piper longum* é popularmente conhecida na Índia como “Pipali” e pertence a família Piperaceae; várias espécies desta pimenta estão distribuídas em regiões tropicais e subtropicais ao redor do continente (Yende *et al.*,2010).

Através de experimentos de polarização foi possível observar o efeito supressor do extrato da *Piper longum* sob as reações catódicas e anódicas, podendo-se concluir que a *Piper longum* trata-se de um inibidor que atua de forma eficiente tanto nas reações anódicas correspondentes a degradação do metal, quanto nas reações catódicas referentes às reações de redução do hidrogênio (Ambrish Singh *et al.*, 2012).

Quanto aos experimentos de perda de massa, utilizando-se uma concentração de 400 mg L⁻¹ de inibidor, atingiu-se uma eficiência de proteção equivalente a 95%, o que representa uma excelência em termos de proteção para o metal. A adsorção do inibidor sobre a superfície metálica se deve, provavelmente, aos heteroátomos presentes na estrutura química do inibidor (N), além dos elétrons π presentes no anel aromático (Khaled, 2008). Além disso, o modelo de adsorção obedece a isoterma de Langmuir (Ambrish Singh *et al.*, 2012).

3. SITUAÇÃO ATUAL

Através do histórico sobre o uso de inibidores naturais foi possível observar a importância de se investir em inibidores de corrosão sustentáveis, eficientes e baratos. Dessa forma, chegou-se a conclusão de que a alternativa mais pertinente e inteligente seria o uso de inibidores de corrosão naturais, disponíveis no meio ambiente e provenientes de fontes renováveis.

Além disso, constatou-se que as folhas da oliveira que são compostas por uma grande variedade de polifenóis e que possuem comprovadas propriedades antioxidantes atuam de forma positiva, diminuindo expressivamente os danos causados pela corrosão ao aço (A.M. Abdel-Gaber *et al.*, 2011). O mel natural apresentou resultados muito satisfatórios quando seus efeitos inibidores foram testados com relação ao aço em meio agressivo, de modo que em experimentos como perda de massa atingiu valores de eficiência de proteção próximos a 100 % (A. Y. El-Etre, *et al.*, 2008).

Sendo assim, acredita-se que o acetato de linalila possua todas as atribuições desejáveis e que são necessárias a um inibidor de corrosão natural, já que experimentos realizados em nosso laboratório induzem-nos ao fato de que o acetato de linalila possui propriedades antioxidantes e, portanto, anticorrosivas surpreendentes. Além disso, o acetato de linalila pode ser encontrado em grande quantidade nas folhas de árvores de frutos cítricos e especialmente na menta.

4. OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho é demonstrar, através de medidas eletroquímicas e visuais, a diminuição expressiva dos "pites" (pontos de corrosão localizados) de placas de aço-carbono imersas em etanol comercial, a partir do uso de um inibidor de corrosão natural.

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- 1) Construir uma proposta tecnológica que seja vantajosa para a indústria.
- 2) Estudar o efeito inibidor do acetato de linalila como inibidor de corrosão do aço-carbono perante o etanol de três bandeiras distintas.
- 3) Demonstrar, através de registros fotográficos, o efeito protetor que o inibidor exerce sobre o aço-carbono em meio etanólico e a intensidade com que atua no combustível fornecido nas diferentes bandeiras.

5. PROPOSTA TECNOLÓGICA

A finalidade do trabalho é combater os pontos de corrosão localizados, que são de comum formação em tanques metálicos ou tanques formados a partir de ligas metálicas, e que são muito utilizados na indústria para estocagem de produtos. No presente estudo, se analisará o comportamento de um inibidor de corrosão natural e disponível na natureza frente ao aço-carbono em meio etanólico.

O inibidor atua adsorvendo-se na superfície do metal e reduz a taxa de corrosão da seguinte forma:

- Aumentado ou diminuindo as reações anódicas e/ou catódicas.
- Diminuindo a taxa de difusão dos reagentes na superfície do metal.
- Diminuindo a resistência elétrica na superfície do metal.

Além disso, os inibidores de corrosão são de fácil aplicação e oferecem a vantagem de não ocasionarem nenhum transtorno ou rompimento do processo. Porém, devem-se fazer muitas considerações na hora de se escolher um inibidor como: custo do inibidor, toxicidade e disponibilidade do mesmo (Raja B. P. *et al.*, 2007).

Os inibidores de corrosão naturais geralmente são de baixo custo e o interesse nos mesmos vem aumentando juntamente com a necessidade de substituição dos inibidores de corrosão sintéticos, já que estes são, normalmente, de alto custo e alta toxicidade (EL-ELTRE A. Y., 1998).

6. METODOLOGIA

6.1 MATERIAIS

Foram utilizados os seguintes materiais:

- Placas de aço 1005 com aproximadamente 7,5 cm² de área e com a seguinte composição: C = 0,06 %; Mn = 0,31 %; P = 0,0104 %; S = 0,0114 %; Cr < 0,001; Ni = 0,0051 %; Al = 0,0332 % (em peso).
- Etanol comercial de três bandeiras distintas: Shell, Ipiranga e Petrobrás.
- Acetato de linalila da marca ACROS ORGANICS com 95 % de pureza e densidade 0.901 g/mL.

6.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

6.2.1 Preparação das amostras

Para as análises visuais, as placas de aço-carbono eram primeiramente lixadas com lixas 600 e 1200, em seguida eram desengraxadas com uma mistura de acetona/clorofórmio e, logo após, eram imersas em cinco tipos de soluções: branco (etanol), branco + 50 mM de inibidor, branco + 100 mM de inibidor, branco + 5 % água e branco + 5 % água + 100 mM de inibidor. As placas eram expostas ao meio agressivo, para fins de análise visual, por quinze dias em frascos hermeticamente fechados.

Para realizar as medidas de condutividade e o E_{corr} utilizavam-se as soluções acima descritas, porém, as medidas foram realizadas após 24 horas de imersão, após uma semana de imersão e após 15 dias de imersão.

As medidas do ângulo de contato foram realizadas no aço submetido a 15 dias de imersão. Para os ensaios de voltametria cíclica preparava-se a placa da maneira descrita anteriormente, porém as soluções de trabalho eram preparadas instantes antes da análise.

As medidas potenciodinâmicas foram realizadas em um potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT30. As soluções destinadas a este ensaio foram preparadas a partir do etanol das diferentes bandeiras, na presença e ausência do inibidor. À estas soluções, submetia-se o aço-carbono, que era primeiramente lixado com lixas 600 e 1200 e, em seguida, era desengra-

xado por uma mistura de acetona e clorofórmio. Prosseguia-se o experimento a uma velocidade de varredura corresponde a 10 mv/s e partindo-se de um potencial catódico de -200 mV em direção a um potencial anódico de +300 mV.

6.2.2 Metodologia visual

A metodologia visual foi realizada com o intuito de demonstrar, através de fotos, o efeito inibidor do acetato de linalila de forma clara e prática, onde foi possível perceber o quanto o inibidor desempenha sua função protetiva sobre a superfície metálica de maneira muito eficaz, mantendo a placa de aço-carbono intacta a partir da adição de quantidades crescentes do inibidor.

6.2.3 Medida da condutividade

A medida da condutividade foi realizada nas soluções de trabalho em diferentes períodos: após a placa de aço-carbono ficar exposta e esta solução por 24 horas, após um tempo de imersão de uma semana e, finalmente, após um período de imersão de quinze dias. Para a realização da medidas utilizou-se um condutivímetro da marca Metrohm, modelo 712.

6.2.4 Potencial de corrosão (E_{corr})

A medida do potencial de corrosão foi realizada, de modo que fosse possível verificar a intensidade do deslocamento do potencial e, principalmente, se o potencial deslocava-se para valores positivos ou negativos. Dessa forma, utilizou-se um multímetro digital de bancada da marca Minipa, modelo ET 1000, e um cronômetro para que fosse possível acompanhar o deslocamento do potencial em função do tempo.

6.2.5 Medida do ângulo de contato

As medidas do ângulo de contato foram realizadas nas placas de aço-carbono, após estas ficarem imersas na solução de trabalho por um período de quinze dias. Para a realização destas medidas utilizou-se um microscópio digital da marca Digital Blue, modelo QXS. O ângulo de contato é resultante das interações entre as três interfaces (sólido-líquido-vapor). Uma superfície “molhável” pela água é dita hidrofílica e uma superfície “não molhável” é

denominada hidrofóbica. Em uma superfície extremamente hidrofílica, uma gota de água se espalha completamente (ângulo de contato = 0°). Em superfícies hidrofílicas a gota de água exibe um ângulo de contato com a superfície entre 10° e 30° . Em superfícies hidrofóbicas, que são incompatíveis com a água, o ângulo de contato observado é entre 70° e 90° (Suegama P. H. *et al.*, 2008).

6.2.6 Curvas de polarização potenciodinâmicas

Foram realizadas curvas de polarização utilizando-se um potenciostato AUTOLAB modelo PGSTAT30 a uma velocidade de 10 mV/s (milivolts por segundo) partindo-se de um potencial de -200 mV até +300 mV.

7. RESULTADOS E DISCUSSÕES

7.1 VISUALIZAÇÃO DOS PONTOS DE CORROSÃO ISOLADOS (``PITES``)

O primeiro método adotado, com a finalidade de observar a ação inibidora do acetato de linalila, foi o visual. Seguem abaixo as fotografias referentes ao etanol de três bandeiras: Shell, Ipiranga e Petrobrás respectivamente.

Figura 2- Placa de aço-carbono imersa em etanol da Shell após 15 dias de imersão, sem adição de inibidor.

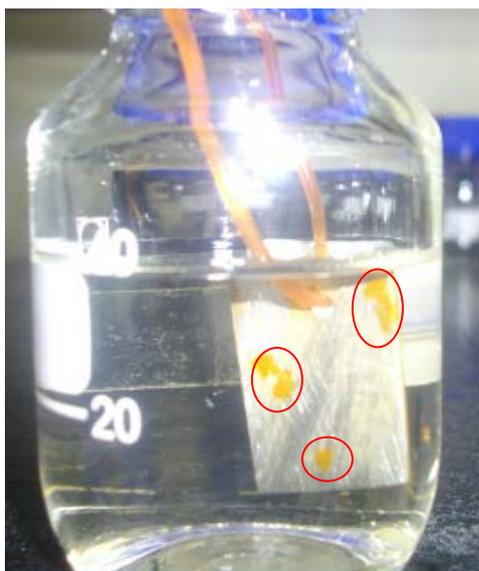


Figura 3 - Placa de aço-carbono imersa em etanol da Shell após 15 dias de imersão, com adição de 50 mM de inibidor.



Pode-se perceber, observando-se as Figuras 1 e 2, que a partir da adição de 50 mM de acetato de linalila houve uma diminuição expressiva dos pontos de corrosão localizados (``pites``).

Figura 4 - Placa de aço-carbono imersa em etanol da Shell após 15 dias de imersão, com adição de 100 mM de inibidor.



Visualizando-se a Figura 3, pode-se evidenciar uma ação inibidora ainda maior do acetato de linalila a partir do momento que adiciona-se 100 mM de inibidor à solução de trabalho, uma vez que a placa de aço-carbono encontra-se intacta, ou seja, não apresenta pontos de corrosão localizados (``pites``).

Figura 5 - Placa de aço-carbono imersa em etanol da Shell após 15 dias de imersão, com adição de 5 % de água.



Figura 6 - Placa de aço-carbono imersa em etanol da Shell após 15 dias de imersão, com adição de 5 % de água + 100 mM de inibidor.



A partir das Figuras 4 e 5, é possível avaliar a ação inibidora do acetato de linalila em um meio ainda mais agressivo, já que foram adicionadas alíquotas contendo 5 % de água à solução de trabalho. Na Figura 5, observa-se a ausência total de pontos de corrosão localizados (``pites``) na placa a partir da adição de 100 mM do inibidor.

Figura 7 - Placa de aço-carbono imersa em etanol da Ipiranga após 15 dias de imersão, sem adição de inibidor.

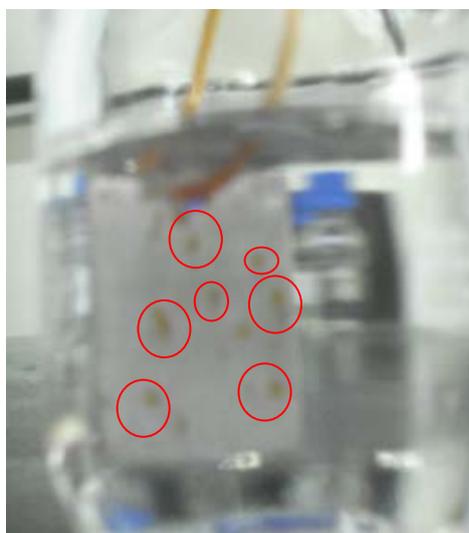


Figura 8 - Placa de aço-carbono imersa em etanol da Ipiranga após 15 dias de imersão, com adição de 50 mM de inibidor.



É possível perceber, observando-se as Figuras 6 e 7, o efeito inibidor do acetato de linalila a partir da adição de 50 mM do inibidor, uma vez que a Figura 7 não apresenta sinais de corrosão.

Figura 9 - Placa de aço-carbono imersa em etanol da Ipiranga após 15 dias de imersão, com adição de 100 mM de inibidor.



Adicionando-se 100 mM de acetato de linalila ao etanol da Ipiranga, há um decréscimo significativo dos pontos de corrosão isolados (``pites``) com relação ao branco, restando apenas um ``pite`` sobre a superfície do aço-carbono.

Figura 10 - Placa de aço-carbono imersa em etanol da Ipiranga após 15 dias de imersão, com adição de 5 % de água.

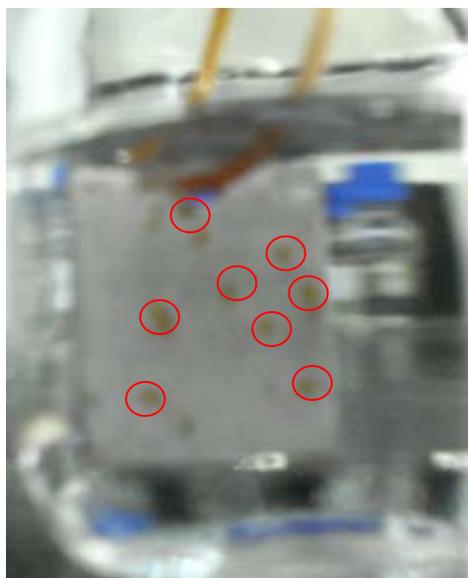
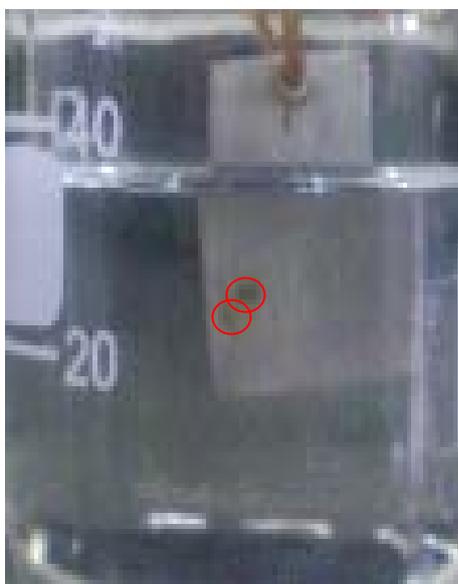


Figura 11 - Placa de aço-carbono imersa em etanol da Ipiranga após 15 dias de imersão, com adição de 5 % de água + 100 mM de inibidor .



Observa-se uma diminuição acentuada dos "pites" na placa de aço-carbono exposta a solução de etanol contendo 5 % de água, a partir da adição de 100 mM do inibidor.

Figura 12 - Placa de aço-carbono imersa em etanol da Petrobrás após 15 dias de imersão, sem adição de inibidor.

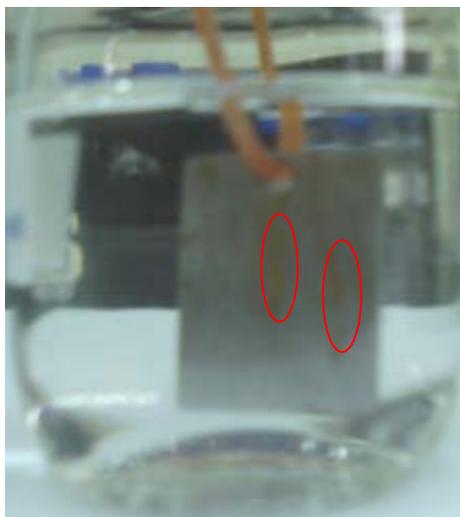


Figura 13 - Placa de aço-carbono imersa em etanol da Petrobrás após 15 dias de imersão, com adição de 50 mM de inibidor.



Pode-se concluir, a partir da avaliação das Figuras 11 e 12, que adicionando-se 50 mM de acetato de linalila ao etanol da Petrobrás, houve uma notável preservação da superfície

metálica, já que os "pites", que antes estavam dispersos sobre a placa, reduziram-se a apenas dois pontos de corrosão isolados.

Figura 14 - Placa de aço-carbono imersa em etanol da Petrobrás após 15 dias de imersão, com adição de 100 mM de inibidor.



Quando adiciona-se 100 mM de acetato de linalila à solução de trabalho, referente ao etanol da Petrobrás, observa-se que a placa permanece inalterada, ou seja, sem pontos de corrosão localizados, comprovando a eficiência inibidora do acetato de linalila enquanto inibidor de corrosão.

Figura 15 - Placa de aço-carbono imersa em etanol da Petrobrás após 15 dias de imersão, com adição de 5 % de água.

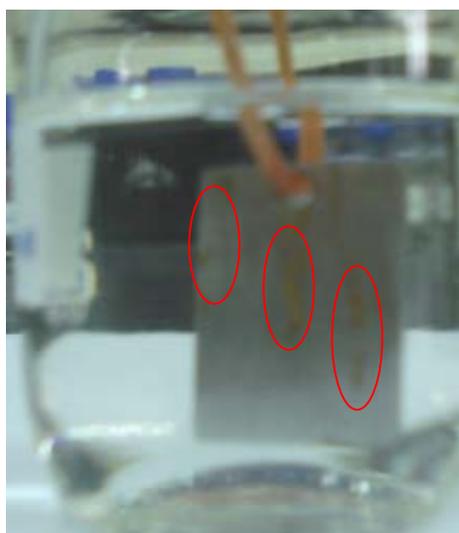


Figura 16 - Placa de aço-carbono imersa em etanol da Petrobrás após 15 dias de imersão, com adição de 5 % de água + 100 mM de inibidor



Adicionando-se 100 mM de inibidor ao etanol da Petrobrás contendo 5 % de água, é notável a ação inibidora do acetato de linalila, uma vez que a placa de aço-carbono não apresenta pontos de corrosão isolados.

7.2. CONDUTIVIDADE

Seguem abaixo os valores de condutividade referentes ao etanol da Shell, Ipiranga e Petrobrás em presença e ausência de inibidor, respectivamente, após 24 horas, 7 dias e 15 dias de imersão do aço-carbono em meio etanólico.

Figura 17 - Variação da condutividade do etanol da Shell na ausência e presença do inibidor em função do tempo de imersão do metal.

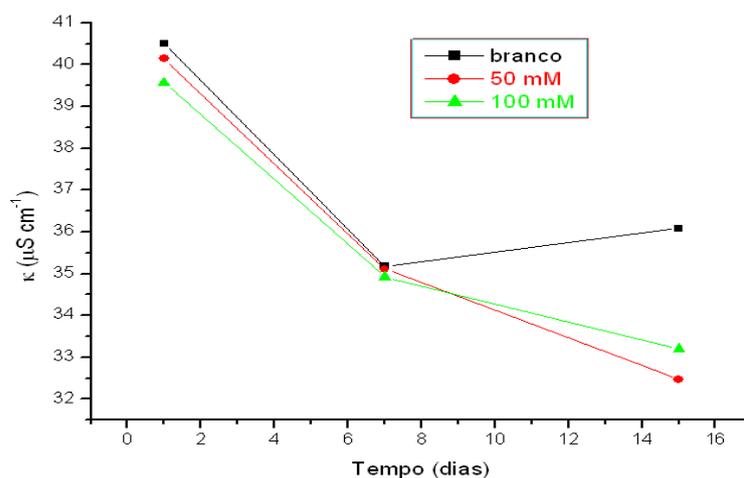


Figura 1 - Variação da condutividade do etanol da Ipiranga na ausência e presença do inibidor em função do tempo de imersão do metal.

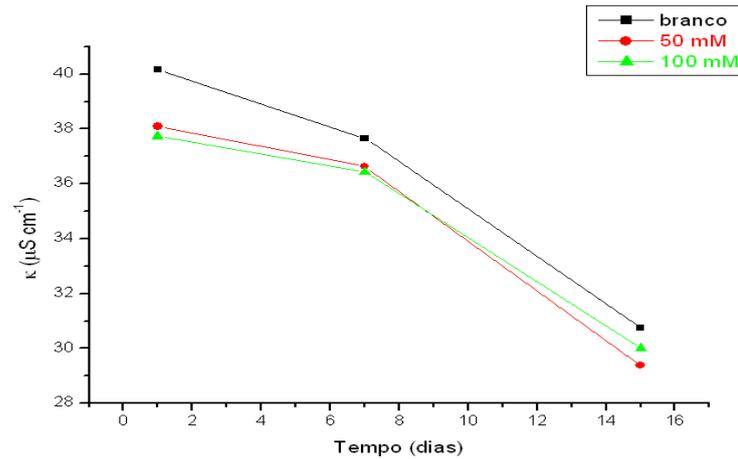
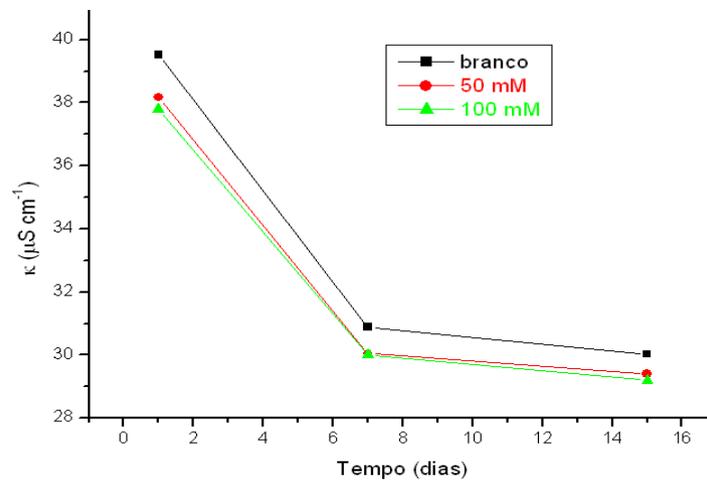


Figura 19 - Variação da condutividade do etanol da Petrobrás na ausência e presença do inibidor em função do tempo de imersão do metal.



Verifica-se que em todas as amostras ocorre um decréscimo de condutividade da solução com o aumento do tempo de imersão, sendo os valores de condutividade menores em presença do inibidor. Este comportamento pode sugerir que em presença do acetato de linalila a dissolução do metal está sendo inibida, uma vez que a condutividade do meio está associada a presença de íons Fe(II) e Fe(III) provenientes da corrosão do metal.

7.3 POTENCIAL DE CORROSÃO (E_{CORR})

Com o objetivo de avaliar o efeito do acetato de linalila sobre o comportamento corrosivo do aço carbono em solução etanólica foram realizadas medidas potenciométricas. As medidas

de Ecorr referentes ao etanol da Shell, Ipiranga e Petrobrás na ausência e presença do inibidor após 24 horas, 7 dias e 15 dias de imersão do aço-carbono .

Figura 20 - Variação do potencial de corrosão do etanol da Shell na ausência e presença do inibidor em função do tempo de imersão do metal.

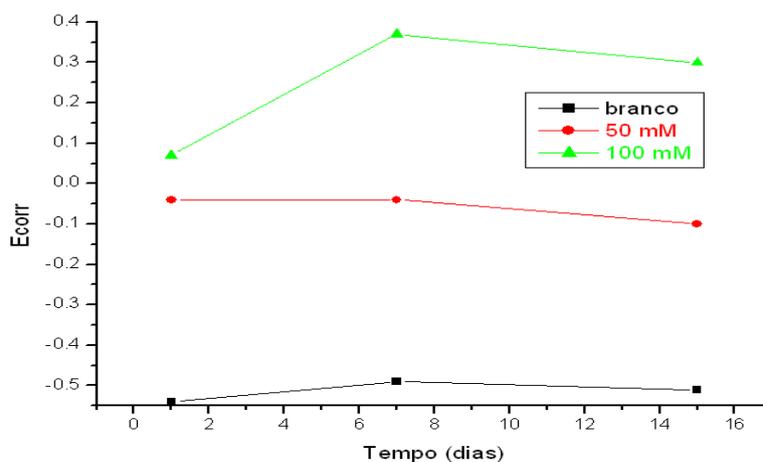


Figura 2 - Variação do potencial de corrosão do etanol da Ipiranga na ausência e presença do inibidor em função do tempo de imersão do metal.

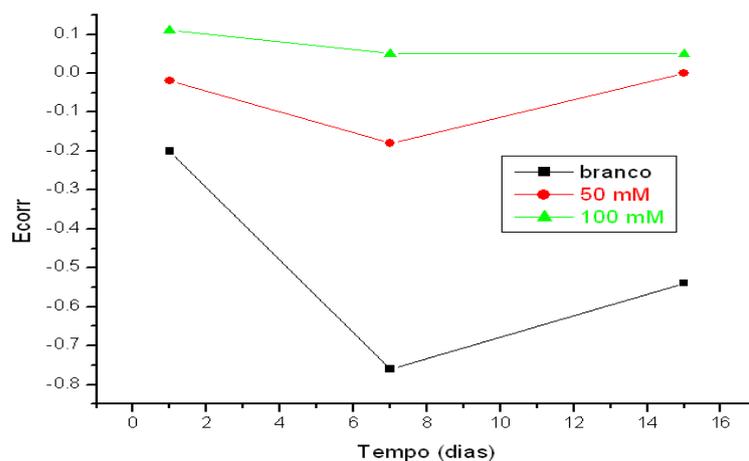
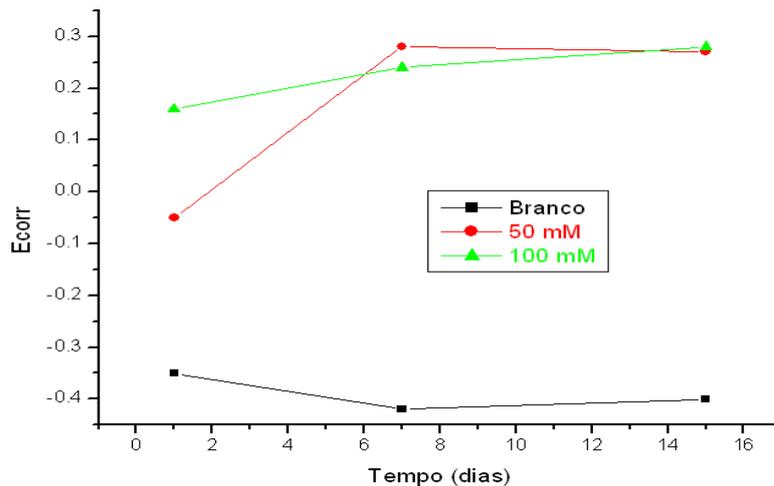


Figura 22 - Variação do potencial de corrosão do etanol da Petrobrás na ausência e presença do inibidor em função do tempo de imersão do metal.



Os valores obtidos mostram em todos os casos um deslocamento do E_{corr} para valores mais positivos em presença do inibidor, sendo que para o etanol da Shell e da Ipiranga este aumento do potencial é proporcional à concentração de acetato de linalina adicionado. Já para o etanol da Petrobrás mais o potencial não varia significativamente com a variação de concentração de 50mM para 100mM. Em todos os testes realizados este deslocamento do potencial de corrosão indica que o aço imerso nas soluções contendo o inibidor está passivado.

7.4 MEDIDAS DO ÂNGULO DE CONTATO

As medidas do ângulo de contato foram realizadas com o auxílio de um microscópio digital da marca Digital Blue, modelo QXS. Estas medidas foram realizadas com o intuito de verificar a capacidade do acetato de linalila de formar uma película protetora sobre a placa de aço-carbono, de modo a repelir as gotas de água dispostas sobre a placa. Na tabela 1 são apresentados os ângulos de contato obtidos após 15 dias de imersão do aço em etanol de três bandeiras: Shell, Ipiranga e Petrobrás.

Tabela 1 - Ângulos de contato referentes ao etanol da Shell, Ipiranga e Petrobrás, com e sem adição de inibidor.

Amostra	Ângulo de contato (graus)
Shell	41,32 +/- 0,07
Shell + 100 mM	85,89 +/- 0,48
Ipiranga	35,86 +/- 0,73
Ipiranga +100 mM	75,35 +/- 0,31
Petrobrás	38,37 +/- 0,78
Petrobrás + 100 mM	68,88 +/- 0,77

Figura 23 - Medida do ângulo de contato da Placa de aço-carbono após 15 dias de imersão em etanol da Shell, sem adição de inibidor.

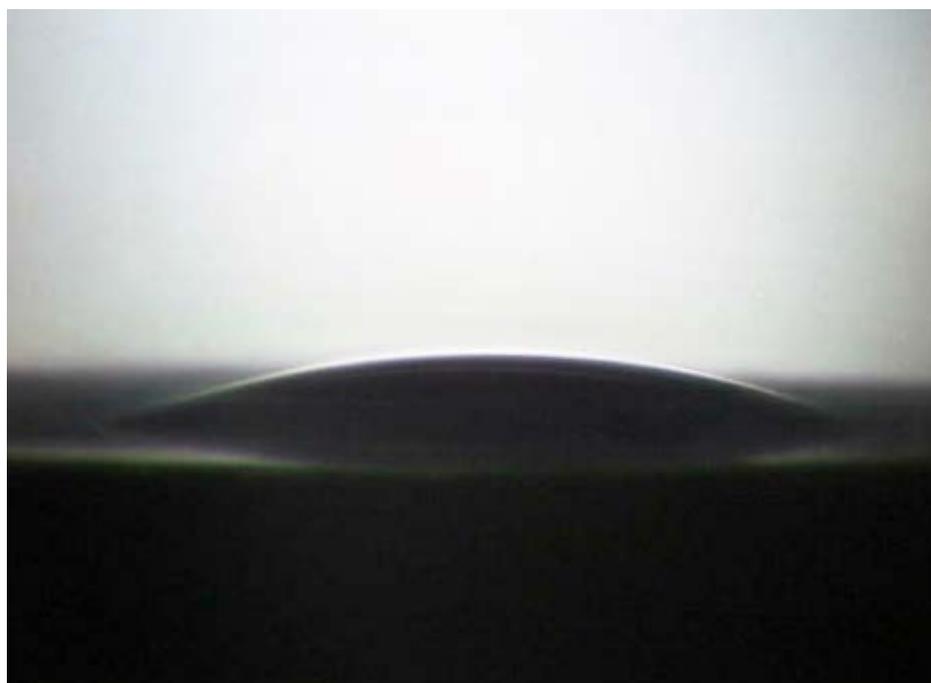


Figura 24 - Medida do ângulo de contato da Placa de aço-carbono após 15 dias de imersão em etanol da Shell, com adição 100 mM de inibidor.



Figura 25 - Medida do ângulo de contato da Placa de aço-carbono após 15 dias de imersão em etanol da Ipiranga, sem adição de inibidor após 15 dias de imersão.



Figura 26 - Medida do ângulo de contato da Placa de aço-carbono após 15 dias de imersão em etanol da Ipiranga, com adição de 100 mM de inibidor.

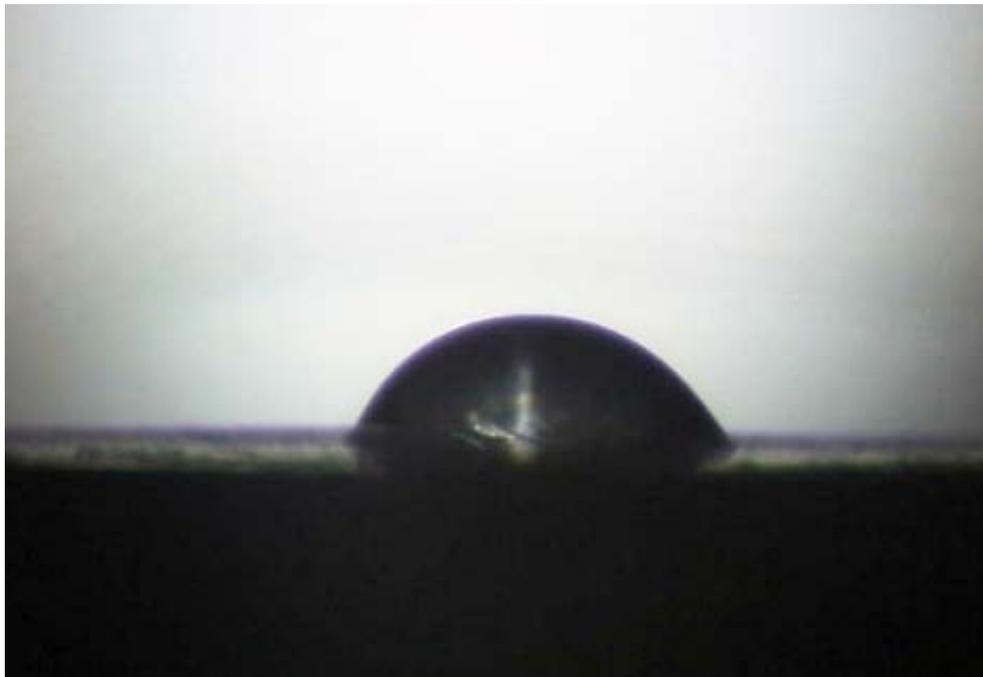


Figura 3 - Medida do ângulo de contato da Placa de aço-carbono após 15 dias de imersão em etanol da da Petrobrás, após 15 dias de imersão.



Figura 28 - Medida do ângulo de contato da Placa de aço-carbono após 15 dias de imersão em etanol da Petrobrás após 15 dias de imersão com adição de 100 mM de inibidor.

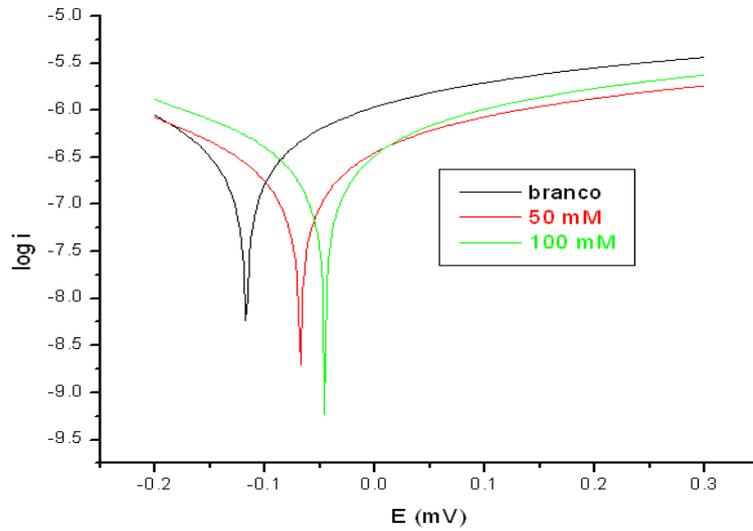


Os valores obtidos com a variação do ângulo de contato mostram que a adição do inibidor confere características hidrofóbicas ao filme formado. Estes resultados confirmam a mesma tendência observada nos ensaios potenciométricos onde se verificou que a adição da concentração de 100 mM afeta a resposta obtida nos sistemas com o etanol proveniente da Shell, Ipiranga e Petrobrás.

7.5 CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICAS

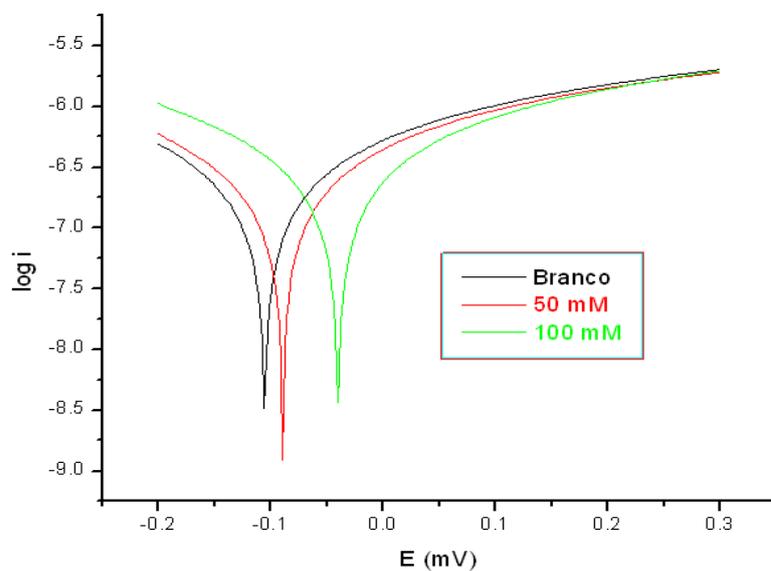
Com o objetivo de avaliar o efeito da adição do inibidor no processo de dissolução do aço carbono foram realizadas curvas potenciodinâmicas de todos os sistemas estudados. As curvas de polarização foram obtidas em ausência e presença do inibidor utilizando-se o etanol da Shell,(Figura 29) Ipiranga (Figura 30) e Petrobrás (Figura 31).

Figura 29 - Gráfico E (mV) x log i referente ao etanol da Shell, na ausência e presença de quantidades crescentes de inibidor.



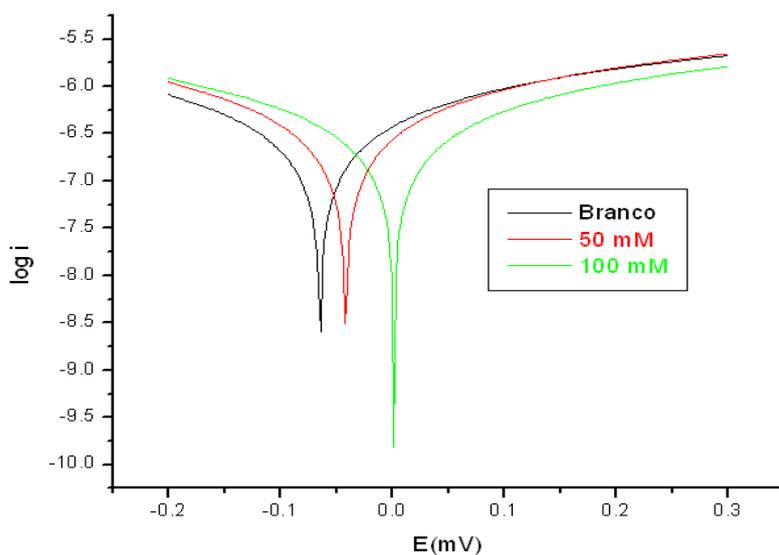
A partir da visualização da Figura 29 é possível observar que adicionando-se concentrações crescentes do inibidor ao etanol da Shell provoca-se um deslocamento do potencial para valores mais positivos.

Figura 30 - Gráfico E (mV) x log i referente ao etanol da Ipiranga, na ausência e presença de quantidades crescentes de inibidor.



Observando-se a Figura 30, pode-se perceber o efeito inibidor do ACL diante do etanol da Ipiranga, uma vez que adicionando-se quantidades crescentes do inibidor o potencial deslocou-se para valores mais positivos, além disso as correntes anódicas diminuem na presença do inibidor, principalmente entre -0,10 e 0,10 V.

Figura 31 - Gráfico E (mV) x log i referente ao etanol da Petrobrás, na ausência e presença de quantidades crescentes de inibidor.



Avaliando-se a Figura 31, nota-se que o acetato de linalila promove uma ação inibidora perante o etanol da Petrobrás, já que o potencial é deslocado para valores mais positivos a partir da adição do inibidor.

Tabela 2 - Valores de Ecorr e densidade de corrente para amostras sem e com inibidor.

Amostra	Ecorr (V)	Jcorr (A.cm ⁻²)
Shell	- 0,117	1,45.10 ⁻⁸
Shell + 100 mM	0,046	1,65.10 ⁻⁸
Ipiranga	- 0,105	2,24.10 ⁻⁸
Ipiranga + 100 mM	- 0,04	3,37.10 ⁻⁸
Petrobrás	- 0,065	2,406.10 ⁻⁸
Petrobrás + 100 mM	0,001	2,57.10 ⁻⁸

A partir da análise da tabela acima, reforça-se o fato de o acetato de linalila deslocar o potencial de corrosão para valores mais positivos, além de não provocar alterações muito expressivas nos valores de densidade de corrente de corrosão.

7.6 RELAÇÃO DE CUSTOS

Foi realizada uma relação de custos para o uso do acetato de linalila enquanto inibidor de corrosão do aço-carbono em meio etanólico, partindo-se da utilização do mesmo em uma escala laboratorial, foi possível prever o custo em uma escala industrial.

Através da análise de custos, pode-se perceber que o acetato de linalila é um inibidor de corrosão que demanda um bom investimento para a indústria, uma vez que, para cada 10.000 litros de etanol seriam necessários 217,858 litros do inibidor, o que acarretaria em um gasto de aproximadamente R\$ 14.438,04 para a indústria. O retorno deste investimento se refletiria com o aumento do tempo de armazenamento do combustível, evitando paradas longas para a

manutenção e, eventualmente, até a substituição do mesmo. Todavia, experimentos demonstram que se pode utilizar o extrato de menta alcoólico obtido a partir de folhas de menta, que além de ser muito mais barato que o acetato de linalila puro é mais disponível e possui um teor expressivo de acetato de linalila, atuando de forma eficaz enquanto inibidor de corrosão (Roberta de Oliveira Ramos; Alice Battistin; Reinaldo Simões Gonçalves; J Solid State Electrochem, 2012). Este trabalho explorou diversas espécies de menta (*Mentha spicata L.*, *Mentha x gentilis L.*, *Mentha crispa L.*, *Mentha piperita L.*, and *Mentha x piperita L.*), e demonstrou, através de experimentos eletroquímicos como curvas de polarização, cronoamperometria, voltametria cíclica e impedância, por exemplo, o efeito inibidor do extrato alcoólico da menta com relação ao aço-carbono. Este efeito foi comprovado ainda através de técnicas de perda de massa. Resultados expressivos com relação ao decaimento dos valores das correntes anódicas foram atingidos, bem como a inibição dos processos eletroquímicos. A espécie de menta denominada *Mentha crispa L.* destacou-se das demais por apresentar um decaimento da perda de massa do metal equivalente a 50 % (Ramos R. O. *et al.*, 2012).

8. CONCLUSÃO

O presente trabalho demonstrou, através de técnicas visuais e eletroquímicas, o efeito inibidor produzido pelo acetato de linalila. Foi possível, através do uso do mesmo, prolongar significativamente a vida útil do aço-carbono em meio etanólico, bem como empregar um inibidor de corrosão que não agrida o meio ambiente.

Pode-se perceber, através de uma análise simples de custos, que a utilização do acetato de linalila puro, em uma escala industrial, seria economicamente inviável, porém foram citados estudos empregando o extrato de menta como inibidor de corrosão, que além de ser uma ótima alternativa econômica para a indústria, possui uma quantidade elevada de acetato de linalila, exercendo igual função inibidora a um preço muito mais acessível.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL GABER A.M., ABD-EL-NABEY B.A, E.KHAMIS, ABD-EL-KHALEK D.E.; A natural extract as scale and corrosion inhibitor for steel surface in brine solution; **Desalination**; v. 278; p. 337-342; 2011.

ABDEL-GABER A.M, NABEY B.A, KHAMIS E., ABDELATTEF O.A., AGLAN H., LUDWICK A.; Influence of natural inhibitor, pigment and extender on corrosion of Polymer coated steel; **Progress in organic coatings**; v. 69; p. 402-409; 2010.

BANERJEE SITASHREE, SRIVASTAVA VARSHA, SINGH M.M; Chemically modified natural polysaccharide as green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium; **Corrosion Science**; v.59; p. 35-41; 2012.

EL-ELTRE A. Y.; NATURAL HONEY AS CORROSION INHIBITOR FOR METALS AND ALLOYS. I. COPPER IN NEUTRAL AQUEOUS SOLUTION; **Corrosion Science**; v. 40; p. 1845-1850; 1998.

EL-ELTRE A.Y., ABDALLAH M.; Natural Honey as corrosion inhibitor for metals and Alloys. II. C-steel in high saline water; **Corrosion Science**; v. 42; p. 731-738; 2000.

GONÇALVES, R.S.; BATTISTIN, A.; PAULETTI, G.; ROTA L.; SERAFINI, L.A; Antioxidant properties of essential oils from *Mentha* species evidenced by electrochemical methods; **Rev. Bras. PI. Med.**; v. 11; p. 372-382; 2009.

GROSSER, F.N.; GONÇALVES, R.S; Electrochemical evidence of caffeine adsorption on zinc surface in ethanol; **Corrosion Science**; v. 50; p. 2934-2938; 2008.

RAJA, P.B.; SETHURAMAN, M.G.; Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – A review; **Materials Letters**; v. 62; p. 113-116; 2008.

RAMOS, R.O.; BATTISTIN A.; GONÇALVES, R.S; Alcoholic *Mentha* extracts as Inhibitors of low-carbon steel corrosion in aqueous medium; **J. Solid State Electrochemical**; v. 16; p. 747-752; 2012.

SINGH AMBRISH; AHAMED ISHTIAQUE; QURAIISHI M. A.; *Piper longum* extract as green corrosion for aluminium in NaOH solution; **Arabian Journal of Chemistry**; (2012), <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2012.04.029>.

SUEGAMA, P. H.; AOKI I.V.; Electrochemical behavior of carbon-steel pre-Treated with an Organo Functional bis-Silane Filled with Copper Phthalocyanine; **J. Braz. Chem. Soc.**; v. 19; p. 744-754; 2008.