

FACULDADES INTEGRADAS DE ARACRUZ
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

KAMYL A DE SOUZA ROCHA
REBECA RIBEIRO COSTA

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO ÓLEO DE MAMONA SAPONIFICADO EM SISTEMA
MICROEMULSIONADO COMO INIBIDOR A CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM
MEIO ÁCIDO E SALINO**

ARACRUZ
2019

KAMYL A DE SOUZA ROCHA

REBECA RIBEIRO COSTA

**ESTUDO DA EFICIÊNCIA DO ÓLEO DE MAMONA SAPONIFICADO
MICROEMULSIONADO COMO INIBIDOR A CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM
MEIOS ÁCIDO E SALINO**

Dissertação apresentada ao Curso de Graduação em Engenharia Química da FAACZ - Faculdades Integradas de Aracruz, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Engenheiro Químico.

Orientador: Prof. Me. João Paulo Calixto da Silva.

ARACRUZ

2019

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter nos concedido saúde, perseverança e força para superar os desafios.

À nossa família e amigos, pelo amor, incentivo, paciência e apoio incondicional, e que nos momentos de nossa ausência dedicados ao estudo superior, sempre fizeram entender que o futuro é feito a partir da persistente dedicação no presente.

A esta instituição, seu corpo docente, direção e administração que nos oportunizaram a visão que hoje possuímos de um horizonte superior através da ética e mérito presentes.

Agradecemos a todos os professores por nos proporcionar o conhecimento não apenas racional, mas a manifestação do caráter e afetividade da educação no processo de formação profissional, por toda dedicação de tempo a nós, por nos terem feito aprender. Nosso eterno agradecimento.

RESUMO

Através do conhecimento de valores do índice de acidez, índice de iodo e saponificação, foi possível determinar a quantidade de NaOH (21,9 g) necessária para a saponificação do óleo de rícino realizada através da mistura do mesmo com água destilada, óleo de mamona e álcool. Produziu-se, então, microemulsões compostas do óleo de mamona saponificado 0,5%, tensoativo / cotensoativo – 2-butanol e NaCl (0,5, 1,5 e 2,5%) – e, por fim, o querosene. Para melhor análise dos resultados e escolha da concentração mais adequada de NaCl para a microemulsão, obteve-se os diagramas pseudoternários, com as diferentes concentrações de NaCl. Optou-se por utilizar o sistema com NaCl 0,5% devido a melhor amplitude da região de microemulsão. Após os testes de estabilidade verificou-se que o óleo de mamona saponificado microemulsionado (OMS-ME) não apresentou modificação de fases, o mesmo permaneceu estável à temperatura ambiente. O OMS-ME foi aplicado na superfície dos corpos de prova de aço carbono ao final do tratamento das superfícies com clorofórmio, após a secagem e terem sido pesados. Os testes foram realizados em triplicata durante o período de quatorze dias, no quais os corpos de prova permaneceram imersos em meio a solução salina (NaCl 3,5%) e ácida (HCl 0,5%) separadamente sem alteração do meio durante todo o ensaio. Após o período de testes, os cupons de aço foram decapados, avaliados visualmente e, então, calculada a diferença de massa, pela qual se obteve os valores das taxas de corrosão e, posteriormente, a eficiência de inibição do OMS-ME de 76,26% em meio ácido e 81,7% em meio salino, constatando a eficácia da utilização do OMS-ME como inibidor de corrosão.

Palavras-chave: Corrosão. Aço-carbono. Microemulsões. Óleo de mamona. Inibidores de corrosão. Inibidores vegetais.

ABSTRACT

Knowing the values of acidity index, iodine index and saponification, it was possible to determine the amount of NaOH (21.9 g) required for castor oil saponification by mixing it with distilled water, castor oil and alcohol. Microemulsions composed of 0.5% saponified castor oil, surfactant / co-surfactant - 2-butanol and NaCl (0.5, 1.5 and 2.5%) were then produced - and, finally, the kerosene. Abstract (Summary) for an microemulsion, made the pseudoternar diagrams, with the different concentrations of NaCl. He chose to use the system with 0.5% NaCl due to a better amplitude of the microemulsion region. After the stability tests it was verified that the microemulsified saponified castor oil (OMS-ME) had no phase effect, it remained in the state of ambient temperature. The OMS-ME was applied to the surface of the carbon test body at the end of treatment of the surfaces with chloroform, after drying and drying. The testes were completed in triplicate during the fourteen day period, without the permanent bodies in a saline solution (NaCl 3.5%) and acid (HCl 0,5%) without alteration of the medium throughout the test . After the test period, the steel coupons were stripped, visually evaluated and then adjusted to the mass, for which the corrosion values and, subsequently, the MIC-inhibition efficiency of 76.26% in acid media and 81.7% in saline medium, noting the use of OMS-ME as a corrosion inhibitor.

Keywords: Corrosion. Carbon steel. Microemulsions. Castor oil. Corrosion inhibitors. Vegetal Inhibitors

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de um tensoativo.....	22
Figura 2 - Mamona cultivada no município de Irecê, Bahia.	24
Figura 3 - Estrutura do ácido ricinoleico.	25
Figura 4 - Estrutura de uma microgotícula direta	29
Figura 5 - Estrutura de uma microgotícula indireta.....	29
Figura 6 - Classificação das fases de Winsor.....	31
Figura 7 - Modelo de um diagrama de fases de uma mistura ternária composta por água, óleo, tensoativo e cotensoativo.....	32
Figura 9 - Remoção do álcool da mistura do processo de saponificação do óleo de rícino ..	34
Figura 10 - Comportamento da fase IV de Winsor, na razão C/T=1, com 0,5%, 1,5% e 2,5% de salinidade na fase aquosa, para o sistema OMS / butanol / querosene / fase aquosa (NaCl).	40
Figura 11 - Ponto escolhido para formação do OMS-ME 0,5%.....	41
Figura 12 - Teste de Centrifugação.....	42
Figura 13 - Teste de Estresse Térmico.....	42
Figura 14 - Cupons de aço carbono no ensaio de imersão em meio salino (NaCl 3,5%) e ácido (HCl 0,5%) após 7 dias de imersão.	43
Figura 15 - Cupons de aço carbono no ensaio de imersão em meio salino (NaCl 3,5%) e ácido (HCl 0,5%) após 14 dias de imersão.	44
Figura 16 - Cupons de aço carbono após lavagem ao final dos ensaios de imersão em solução de ácida em A, e salina em B, no teste em branco.....	45
Figura 17 - Cupons de aço carbono com OMS-ME após lavagem ao final dos ensaios de imersão em solução ácida em A, e salina em B.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição de ácidos graxos do óleo de mamona.....	25
Tabela 2 - Média do índice de saponificação dos óleos vegetais.	28
Tabela 3 - Índice de acidez, Iodo e Saponificação do óleo de rícino.....	33
Tabela 4 - Taxa de corrosão (mm/ano) para o aço carbono em meio ácido e salino.	48
Tabela 5 - Eficiência de inibição da corrosão do aço carbono em meio ácido (0,5%) e salino (3,5%).....	50

LISTA DE SIGLAS

ANVISA	– Agência Nacional de Vigilância Sanitária
C/T	– Cotensoativo e tensoativo
DDAB	– Brometo de dodecilamônio
DFPT	– Diagrama de fases pseudoternário
ME	– Microemulsão
OMS	– Óleo de mamona saponificado
OMS-ME	– Óleo de mamona saponificado microemulsionado
RDC	– Resolução da Diretoria Colegiada
SME	– Sistema microemulsionado

LISTA DE ABREVIATURAS

A/O	– Água em óleo
AT	– Altura total
C/T	– Cotensoativo e tensoativo
CE	– Camada de emulsificação
CMD	– Diluição micelar crítica
e^-	– Elétron livre
Fe	– Ferro
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	– Hidróxido de ferro II
Fe^{2+}	– Íon de ferro
Fe_2O_4	– Óxido de ferro
H_2O	– Água
HCl	– Ácido clorídrico
IE	– Índice de emulsificação
KOH	– Hidróxido de potássio
$\text{M}(\text{OH})_2$	– Hidróxido de qualquer metal alcalino ferroso
NaCl	– Cloreto de sódio
O/A	– Óleo em água
O_2	– Oxigênio
OH^-	– Íon hidroxila
TS	– Tensão superficial
WI	– Winsor I
WII	– Winsor II
WIII	– Winsor III
WIV	– Winsor IV

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	OBJETIVOS	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1	CORROSÃO	14
2.1.1	Corrosão do aço carbono.....	14
2.1.2	Corrosão do aço em meio ácido	15
2.1.3	Corrosão do aço carbono em meio básico.....	16
2.2	INIBIDORES DE CORROSÃO	16
2.2.1	Classificação dos inibidores.....	17
2.2.1.1	Inibidores anódicos.....	17
2.2.1.2	Inibidores catódicos	18
2.2.1.3	Inibidores de adsorção	18
2.2.1.4	Inibidores orgânicos.....	18
2.2.1.5	Inibidores inorgânicos.....	18
2.2.2	Legislação para o uso de inibidores.....	19
2.2.3	Inibidores de origem vegetal	19
2.2.4	Inibidores para proteção temporária	20
2.2.4.1	Inibidores por diluição em água.....	21
2.2.4.2	Inibidores do tipo óleo.....	21
2.2.4.3	Inibidores por diluição em solventes.....	21
2.3	TENSOATIVOS.....	21
2.3.1	Tensoativos biodegradáveis	22
2.3.2	Tensoativos como inibidores da corrosão.....	22
2.4	MAMONA	23
2.4.1	Óleo de mamona	24
2.4.2	Índices físico-químicos.....	26
2.4.2.1	Índice de acidez.....	26
2.4.2.2	Índice de iodo	26
2.4.2.3	Índice de saponificação	26
2.4.3	Importância econômica do óleo de mamona	27
2.5	ÓLEO DE MAMONA SAPONIFICADO.....	27
2.6	MICROEMULSÕES	28
2.6.1	Formação das microemulsões	28
2.6.2	Microemulsões formadas por cotensoativos	30
2.7	CLASSIFICAÇÃO DAS MICROEMULSÕES.....	30
2.7.1	Diagrama de fases.....	31
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1	ÓLEO DE RÍCINO	33
3.2	OBTENÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA SAPONIFICADO (OMS).....	33

3.3	DETERMINAÇÃO DOS SISTEMAS MICROEMULSIONADOS	34
3.3.1	Cotensoativo	34
3.3.2	Obtenção das concentrações desejadas	35
3.3.3	Construção dos DFPT.....	35
3.3.4	Avaliação da estabilidade da microemulsão	36
3.4	PREPARO DOS CUPONS DE AÇO CARBONO	37
3.4.1	Limpeza e pesagem do corpo de prova	37
3.5	ENSAIOS DE IMERSÃO	37
3.5.1	Lavagem do corpo de prova após imersão	38
3.6	MEDIDA DA EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO DA CORROSÃO	38
3.6.1	Cálculo Da Taxa De Corrosão Por Perda De Massa	39
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40
4.1	DIAGRAMAS DE FASES PSEUDOTERNÁRIOS (DFPT)	40
4.2	ESTABILIDADE DO OMS-ME	42
4.3	ENSAIOS DE IMERSÃO	43
4.3.2.	Análises Dos Cupons Após Ensaios De Imersão	44
4.4	TAXAS DE CORROSÃO	47
4.4.1	Cálculo das Taxas de Corrosão Por Perda De Massa.....	47
4.5	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO DA CORROSÃO	49
5	CONCLUSÃO.....	51
	REFERÊNCIAS.....	52

1 INTRODUÇÃO

O estudo da viabilidade de novas alternativas no combate à corrosão tem sido objeto de interesse no campo da pesquisa e do meio ambiente no decorrer dos anos. Uma vez que os problemas de corrosão são comumente encontrados em construções, equipamentos e instalações metálicas na indústria, tal estudo objetiva a conservação dos mesmos e utilização de materiais que não agredam o meio ambiente (ROSSI, 2007; FAULKNER et al., 2013).

A necessidade da otimização do desenvolvimento de inibidores da corrosão é de extrema importância para o emprego de materiais utilizados em setores industriais, visto que a ação corrosiva pode interferir no funcionamento e durabilidade dos equipamentos e na produtividade industrial. E, conseqüentemente, a deterioração desses equipamentos resulta em prejuízos econômicos decorrentes de reposições de peças e paradas de processos (GENTIL, 2011; RIEDER et al., 2008).

Nas últimas décadas, houveram estudos significativos em várias partes do mundo sobre o custo da corrosão, e que demonstram como isso afeta a economia de um país. A Worldwide Corrosion Authority - NACE International - lançou o estudo IMPACT em 2016 para examinar o papel do gerenciamento da corrosão na indústria e no governo. O custo global da corrosão é estimado em US \$ 2,5 trilhões, o que equivale a 3,4% do PIB global. Esses custos normalmente não incluem segurança individual ou consequências ambientais. Por meio de incidentes, paralisações forçadas e acidentes, várias indústrias perceberam que a falta de gerenciamento da corrosão pode ser muito dispendiosa e que, por meio do gerenciamento adequado da corrosão, economias significativas de custos podem ser obtidas ao longo da vida útil (NACE, 2016).

Diante disso, diversos tipos de revestimentos protetores têm sido desenvolvidos a fim de se obter um melhor controle e redução dos gastos com a corrosão. Dentre eles está a classe dos tensoativos, mais conhecidos como inibidores de origem vegetal. O uso de sabões a base de óleo vegetal, em sua maioria, tem sido viável quanto à proteção contra a corrosão, além de também apresentarem baixo custo e serem biodegradáveis. E embora o uso de tensoativos em sistemas microemulsionados (SME) atuando como agentes inibidores de corrosão ser recente na literatura, estudos têm mostrado resultados satisfatórios nesse âmbito (GONÇALVES, 2015; ROSSI et al., 2007).

Nesse contexto, e por não ter sido evidenciado na literatura nenhum outro estudo envolvendo o óleo de rícino em sistema microemulsionado como inibidor à corrosão, e com o intuito de colaborar na obtenção de novos inibidores de origem vegetal, neste estudo o óleo de rícino foi analisado e manipulado como inibidor de corrosão do aço carbono. Foram realizados ensaios de perda de massa, tendo sido avaliada a eficiência da atuação do inibidor na superfície do metal na presença de meio ácido (HCl 0,5%) e básico (NaCl 3,5%) separadamente.

1.1 OBJETIVOS

- **Objetivo Geral**

Avaliar, através de testes laboratoriais, a eficácia do uso do óleo de mamona saponificado microemulsionado na inibição à corrosão no aço carbono em meio salino e ácido.

- **Objetivos Específicos**

- Construir o diagrama pseudoternário para formar o sistema microemulsionado com o óleo de mamona saponificado;
- Investigar, através de ensaios por imersão, a eficácia do sistema microemulsionado do óleo de mamona no combate a corrosão do aço carbono em meio, ácido (HCl), e básico (NaCl), simulando águas de baixos e altos valores de pH utilizadas processos de refrigeração ou geração de vapor (DANTAS, 1988).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Com o intuito de desenvolver novos produtos para o combate à corrosão no aço carbono, responsável pela maior parte da composição de equipamentos no setor industrial, a obtenção e aplicação de microemulsões oriundas de óleos vegetais para o tratamento da superfície do aço vem avançando no desenvolvimento de tecnologias, a fim de conservar o material e aumentar a rentabilidade nos mais diversos segmentos industriais (WALENDOWSKY, 2015; HASSMANN, 2016; ROSSI, 2009).

2.1 CORROSÃO

A corrosão pode ser descrita como a deterioração de um material como consequência da interação eletroquímica entre o material e o seu meio de operação, sendo geralmente um processo espontâneo. A formação de componentes na superfície de materiais proveniente do fenômeno da corrosão pode ser encontrada com frequência nos diversos tipos de indústrias, construções civis, meios de transporte e monumentos. Os meios corrosivos mais encontrados são: atmosfera, águas naturais, solo e produtos químicos e, em menor escala, alimentos, substâncias fundidas, solventes orgânicos, madeiras e plásticos (GENTIL, 2011; FAULKNER, 2013; ROCHA, 2013).

2.1.1 Corrosão do aço carbono

O aço carbono é uma liga metálica obtida como produto siderúrgico através da fusão do ferro e acrescentado o carbono com teor em até 2%. São encontrados nessa liga também níquel, volfrâmio, manganês, cromo, fósforo, enxofre entre outros elementos e resíduos resultantes do processo de fabricação. O aço é um dos principais materiais utilizados pelas indústrias, podendo ser aplicado em setores como o automobilístico, ferroviário, na indústria petroquímica e construção civil. Cada uma dessas aplicações, porém, necessita de cuidados para que o aço seja utilizado da forma mais adequada, considerando-se fatores como o meio no qual será instalado, temperatura, entre outros, a fim de que se possa aumentar sua durabilidade (CHIAVERINI, 1982; IMIANOWSKY, WALENDOWSKY, 2015; HASSMANN, 2016).

A corrosão pode ocorrer através de várias formas e sua identificação pode ser feita através da aparência do metal corroído. As formas mais comuns de corrosão que acometem o aço carbono são: a corrosão uniforme, a corrosão galvânica, a corrosão por frestas e a corrosão por pites. (GENTIL, 2011).

O ataque uniformemente distribuído por grandes regiões da superfície metálica certamente a forma mais comum de corrosão. Ela se distribui, por grandes áreas da superfície metálica e a velocidade com que avança, pode ser estimada.

A corrosão galvânica pode ocorrer quando dois metais diferentes, em contato elétrico são expostos a uma solução condutora. Uma diferença de potencial elétrico existente entre diferentes metais ou ligas acaba por fornecer o potencial necessário à manutenção do processo de corrosão.

2.1.2 Corrosão do aço em meio ácido

Na presença de água e oxigênio, o ferro metálico é termodinamicamente instável. As reações básicas que descrevem a corrosão na superfície do aço carbono, evidenciam a oxidação do ferro em meio ácido, que promove a formação de íons ferrosos, sendo uma reação do tipo anódica, conforme (1) e na reação (2) ocorre o consumo de íons H^+ da solução e liberação de bolhas de hidrogênio gasoso na superfície metálica (GENTIL, 2011; SILVA et al., 2014; PANONNI, 2015):



Para uma superfície metálica, que se destina a receber um tratamento qualquer de acabamento, necessita apresentar-se sem nenhum tipo de carepa e laminação, óxidos e outros componentes que atrapalhem o tratamento da superfície. Desta forma, são utilizados banhos ácidos para a dissolução dessas camadas de produtos de corrosão, tornando o metal em condições próprias para tratamentos posteriores.

2.1.3 Corrosão do aço carbono em meio básico

A reação que ocorre na superfície do ferro, devido a corrosão em meio neutro pode ser mostrada conforme a seguinte equação:



Sendo que, o ferro com a presença de água e oxigênio forma hidróxido de Ferro. Na etapa seguinte, o oxigênio dissolvido em excesso reage com o hidróxido de ferro conforme segue:



Aço + oxigênio + água = Ferrugem.

Portanto, para que aconteça o processo corrosivo os íons metálicos necessitam da presença de um meio oxidante, usualmente a água, além da presença do oxigênio.

A água é muito usada industrialmente em sistemas de refrigeração ou de geração de vapor. Nesses sistemas o emprego é importante e frequente. Consequentemente devem ser consideradas as possibilidades de corrosão dos equipamentos, como trocadores ou permutadores de calor, e caldeiras, nos quais se processam as trocas térmicas (DANTAS, 1988; ROCHA, 2013).

A performance de um sistema de refrigeração, componente importante em muitas indústrias, é afetada pela formação da corrosão e depósitos. Numerosos aditivos têm sido usados para conter este problema. Assim, a utilização de inibidores no controle da corrosão/depósitos em sistemas de água de refrigeração tem sido bastante empregada nos últimos anos. (ROCHA, 2013).

2.2 INIBIDORES DE CORROSÃO

Os inibidores de corrosão são compostos químicos que, quando em concentrações adequadas e presentes em meio agressivo, objetivam inibir o desenvolvimento da corrosão do metal. Tais compostos atuam formando uma barreira superficial na parede do material que bloqueia a interação com o meio, retardando assim as reações de corrosão. Dentre as muitas possibilidades de aplicação na indústria, pode-se destacar o setor de metalurgia, sistemas de refrigeração e

aquecimento, dutos e a indústria de petróleo e gás que utilizam de inibidores da corrosão, esses desenvolvidos de acordo com cada finalidade (MODESTO, 2008; ROSSI, 2009; GENTIL, 2011; GONÇALVES, 2015).

Para a escolha adequada de um inibidor de corrosão é necessário considerar alguns aspectos como o custo, a eficiência e, principalmente, o material no qual será aplicado. Os parâmetros que envolvem a seleção do inibidor, tanto para meio ácido quanto básico, dependem da solução a ser utilizada, como: concentração, temperatura e velocidade do fluxo, presença de substâncias orgânicas ou inorgânicas. Além disso, também devem ser analisadas as condições nas quais a corrosão ocorre, como: meio de operação, temperatura, clima, atmosfera, entre outros (LEITE, 2007; ROSSI, 2001; NOGUEIRA, 2013; ROCHA, 2013).

2.2.1 Classificação dos inibidores

Os inibidores podem ser classificados como anódicos, catódicos e de adsorção quanto ao seu comportamento químico e quanto à sua composição em orgânicos e inorgânicos. (GENTIL, 2011; MAINIER, SILVA, 2004; ROSSI et al., 2006; MODESTO, 2008; ROCHA, 2008; ALMEIDA, 2012).

2.2.1.1 Inibidores anódicos

Os inibidores anódicos geralmente favorecem a formação e a manutenção de películas sobre a superfície metálica atuando na repressão das reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação do anodo. A camada é resultado de reações do inibidor com os produtos de corrosão do aço carbono. É necessário que toda a área catódica seja protegida, para evitar que o processo corrosão se acentue. Podem ser classificados como oxidantes e não oxidantes, conforme dispensem, ou não, a presença de oxigênio dissolvido. Os anódicos são amplamente especificados para o concreto armado dos mais variados tipos de obras. Substâncias como hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos e fosfatos terciários de metais alcalinos são exemplos de inibidores anódicos (GENTIL, 2011; MAINIER, SILVA, 2004; ROCHA, 2008).

2.2.1.2 Inibidores catódicos

Inibidores catódicos atuam, por sua vez, reprimindo reações catódicas. São substâncias que fornecem íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica, produzindo compostos insolúveis. Esses compostos insolúveis envolvem a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, inibindo assim o processo catódico. Podendo ser citados como exemplos os sulfatos de zinco, de magnésio e de níquel (GENTIL, 2011; ROCHA, 2008).

2.2.1.3 Inibidores de adsorção

Dentro do grupo de inibidores de adsorção estão algumas substâncias orgânicas de caráter fortemente apolar que têm a capacidade de formar películas sobre áreas anódicas e catódicas, interferindo na ação eletroquímica. Entre elas estão os calóides, sabões de metais pesados e substâncias orgânicas com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre (GENTIL, 2011; ROCHA, 2008).

2.2.1.4 Inibidores orgânicos

As substâncias orgânicas que possuem grupos polares que agem através de sua adsorção na superfície metálica são classificadas como inibidores orgânicos. Esta adsorção ocorre devido a força de interação entre o inibidor e a superfície do metal ser maior que a força de interação entre as moléculas de água e a superfície do metal. Dentre as substâncias orgânicas utilizadas como inibidores orgânicos, destacam-se as aminas alifáticas e aromáticas, que são compostos a base de nitrogênio, tiouréia e seus derivados (MODESTO, 2008; ROCHA 2008).

2.2.1.5 Inibidores inorgânicos

Os inibidores inorgânicos, especificamente os catódicos, produzem compostos insolúveis nas áreas catódicas através da redução do oxigênio, resultando em uma polarização catódica. Diferente do inibidor anódico, não é necessário que toda a área catódica seja protegida, ocasionando um ataque localizado (GENTIL, 2011; ROCHA, 2008).

2.2.2 Legislação para o uso de inibidores

A partir dos anos 80, estudos sobre inibidores de corrosão foram focados no desenvolvimento de “compostos ecologicamente corretos” devido as mudanças na legislação de proteção ambiental. Devido às exigências ambientais impostas atualmente para que inibidores de corrosão sejam mais adequados ambientalmente, há um crescente interesse no uso de produtos naturais tais como extratos de folhas e sementes. (ROCHA, 2013)

O uso de inibidores inorgânicos tóxicos, por exemplo, foi reduzido devido ao aumento de suas restrições. Com isso nota-se o direcionamento de novas pesquisas para o desenvolvimento de produtos não tóxicos e compatíveis com o meio ambiente (MAINIER, SILVA, 2004; ROSSI et al., 2007; ALMEIDA, 2012).

2.2.3 Inibidores de origem vegetal

Atualmente, existe uma preocupação com a formulação de inibidores de corrosão tendo em vista as normas e os procedimentos adotados pelas agências de controle ambiental e pela preservação do meio ambiente nos últimos anos, principalmente, pelas prováveis contaminações do solo e dos recursos hídricos frente ao desenvolvimento, organizado ou não, do sistema urbano e industrial. O crescente interesse pelos antioxidantes naturais de extratos de plantas é devido à sua baixa toxicidade em relação aos antioxidantes sintéticos (MAINIER, SILVA, 2004; FELIPE et al., 2013; ROCHA, 2013; GONÇALVES, 2015).

Nesse contexto, a utilização de inibidores orgânicos à base de vegetais surge como uma alternativa promissora. Desde o uso de extratos, sementes, folhas, bagaços e até o uso de óleos têm se apresentado eficientes no processo de inibição à corrosão. O uso de inibidores vegetais também se baseia no fato de que seus produtos apresentam baixo custo e grande disponibilidade de matéria, são de fácil aquisição, sendo também biodegradáveis e, especialmente, por não conterem metais pesados, sendo amigáveis para o meio ambiente. Além disso, possuem uma variedade de compostos orgânicos que servem como uma opção para substituição dos compostos tóxicos, como alcalóides, taninos, aminoácidos e proteínas que se adsorvem na superfície do metal formando finas camadas protetoras diminuindo a

agressividade do meio (MAINIER, SILVA, 2004; FELIPE et al., 2013; GONÇALVES, 2015).

Em sua maioria, os extratos vegetais consistem em misturas orgânicas complexas ricas em uma composição química favorável para inibição à corrosão. De acordo com Yoo et al. (2012), os inibidores vegetais possuem uma série de componentes químicos como carboxilas, carbonilas e hidroxilas que podem se ligar a superfície metálica formando uma barreira contra a corrosão de modo a provocar uma diminuição das taxas de corrosão (MAINIER, SILVA, 2004; FELIPE et al., 2013; GONÇALVES, 2015; ROSSI et al., 2016).

2.2.4 Inibidores para proteção temporária

Os materiais metálicos de forma geral, ou que contenham componentes metálicos, precisam ser adequadamente protegidos durante a fabricação, estocagem ou mesmo o transporte, caso contrário, podem sofrer problemas com corrosão antes mesmo de sua utilização (ROCHA, 2008, GENTIL, 2011; CIMM, 2018).

O método de proteção usando protetores temporários é baseado na obtenção de uma película superficial, fácil de aplicar e remover, que atua como uma barreira de proteção, impedindo a penetração de umidade e de substâncias agressivas. Vale ressaltar que o termo “temporário” aplica-se no sentido de ser facilmente removível, e não relativamente ao período que se deseja proteger. Geralmente esses protetores são dissolvidos ou dispersos em solventes para facilitar sua aplicação, e formar uma película mais uniforme após evaporação. Além da imersão, outras técnicas também são utilizadas para aplicação dos inibidores do tipo temporários, como com auxílio de um pincel, rolo ou spray. Sua utilização deve se dar em superfícies limpas e secas, a não ser que possuam desengraxantes na formulação do protetivo (ROCHA, 2008, GENTIL, 2011; CIMM, 2018).

Na formulação dos protetores temporários são utilizados componentes com diferentes propriedades, como, materiais formadores de películas (óleos, graxas, ceras, resinas e vaselinas), solventes (água, solventes orgânicos, como o querosene, e solventes clorados) e neutralizadores de ácidos que podem ser aplicados de diversas formas (ROCHA, 2008, GENTIL, 2011; CIMM, 2018).

2.2.4.1 Inibidores por diluição em água

Quando aplicados por diluição em água, os inibidores temporários são utilizados em ambiente interno para proteção, por exemplo, de peças de ferro e aço durante operações intermediárias de usinagem, ou durante pequeno tempo de armazenamento ou transporte, podendo ser citados os protetores emulsionáveis em água, que deixam por evaporação uma película oleosa, os óleos protetivos solúveis em água, usados durante a usinagem, e os produtos químicos solúveis em água (GENTIL, 2011; CIMM, 2018; VCI, 2018).

2.2.4.2 Inibidores do tipo óleo

Os inibidores temporários do tipo óleo são utilizados para proteção de chapas, fitas, peças estampadas, forjadas ou fundidas, compressores, bombas, motores e caixas de engrenagem. Podem ser destacados os óleos anticorrosivos para proteger superfícies metálicas, óleos anticorrosivos para proteger superfícies internas de conjuntos montados, óleos anticorrosivos para tanques de navios e similares (GENTIL, 2011; CIMM, 2018; VCI, 2018).

2.2.4.3 Inibidores por diluição em solventes

Quando aplicados por diluição em solventes voláteis, os protetivos temporários podem atuar na proteção de máquinas, eixos, ferramentas, peças de reposição, brocas e ferragens. Como, por exemplo, graxa do tipo não secativo, semi-secativa, cerosa e firme, secativa dura, elástica e transparente, semelhante a um verniz (GENTIL, 2011; CIMM, 2018; VCI, 2018).

2.3 TENSOATIVOS

Os tensoativos são moléculas anfifílicas, ou seja, apresentam uma parte polar (hidrofílica), que possuem afinidade com a água, e outra apolar (lipofílica), sem afinidade com a água (Figura 1). Essas duas regiões em uma mesma molécula possibilitam adsorção nas interfaces ar-água, óleo-água e sólido-água. Essas características concedem aos tensoativos, ou surfactantes, a disponibilidade de serem

utilizados como conciliadores de fases imiscíveis, formando emulsões, espumas, suspensões e microemulsões.(MASTROTI, 1998; ROCHA, 2008; GOMES, 2009; GONÇALVES, 2015; CONTENTE, 2016; ROSSI et al., 2016).

Figura 1 - Estrutura de um tensoativo.



Fonte: (GOLÇALVES et al., 2015).

2.3.1 Tensoativos biodegradáveis

Também conhecidos como tensoativos verdes, os tensoativos biodegradáveis podem ser degenerados pelos microrganismos presentes na natureza. Dependendo do meio em que se encontra, a biodegradabilidade do tensoativo pode ocorrer em até cerca de 24 (vinte e quatro) horas. Isso ocorre devido à ausência de ramificações nas cadeias carbônicas, sendo degradada pelos microrganismos, e dessa forma não causa grandes alterações no meio ambiente (GONÇALVES et al., 2015; ANVISA, 2018).

A Lei nº 7365, de 1985, exige o uso de tensoativos biodegradáveis. A legislação em vigor, Resolução RDC nº 180/2006, trata a determinação da biodegradabilidade de tensoativos, e para que um produto seja biodegradável, é necessário que seus agentes tensoativos sejam capazes de sofrer decomposição e biodegradação por microrganismos, onde o valor mínimo aceitável é de 80% (GONÇALVES, 2015 et al.; ANVISA, 2018).

2.3.2 Tensoativos como inibidores da corrosão

Os inibidores de corrosão assumem destaque significativo quando são da classe dos tensoativos. Por possuírem grupos fortemente polares, os tensoativos podem atuar como películas protetoras promovendo a formação de um filme protetor entre o metal e o meio corrosivo. A ação anticorrosiva dos tensoativos no aço carbono em meio aquoso normalmente está relacionada à sua adsorção na superfície do metal. Esta resulta em um bloqueio dos locais ativos da dissolução do metal,

diminuindo a taxa de corrosão global (GENTIL, 2011; MODESTO, 2008; ROCHA, 2008; ROSSI et al., 2006; CONTENTE, 2016).

Essas características concedem aos tensoativos a possibilidade de atuarem como agentes emulsificantes, detergentes, sabões, dispersantes ou solubilizantes. Devido a esse fator, os tensoativos têm um amplo campo de aplicação, como inibidores de corrosão, na indústria do petróleo, nas áreas biológica, farmacológica, cosméticos, têxtil, entre outras, e ao longo dos anos vários estudos para a obtenção de novos produtos dentro desse segmento têm sido realizados (ROCHA, 2008; ROSSI et al., 2006; CONTENTE, 2016).

Elachouri et al. (1995) estudaram o efeito da série de brometo-2-alkil-dimetil amônico como inibidores de corrosão do aço em meio ácido, pelos métodos eletroquímicos e gravimétricos. Foram observadas altas eficiências da inibição da corrosão, atingindo de 96 a 98% de acordo com o aumento do número de carbonos.

Dantas et al. (2002) investigaram o efeito inibidor do tensoativo brometo de dodecilamônio como parte de um sistema microemulsionado [DDAB (tensoativo), n-butanol (cotensoativo), n-hexano (fase orgânica) e solução ácida (fase aquosa) em solução ácida pelo método de polarização. O sistema microemulsionado foi mais eficaz na inibição da corrosão no aço do que o tensoativo livre.

Rossi et al. (2009) demonstra em seu trabalho o processo de adsorção do óleo de coco microemulsionado utilizado como tensoativo no combate a inibição do aço carbono AISI 1020, obtendo eficiência máxima de 77% do óleo de coco saponificado microemulsionado.

Oliveira e Cardoso (2014) utilizaram o extrato de *Camellia sinensis* (chá branco) como inibidor de corrosão de origem vegetal, onde foi avaliada a eficiência do extrato através de perda de massa, obtendo valor de 92,51% como significativa redução da taxa de corrosão.

2.4 MAMONA

A mamona (*Ricinus communis* L.), também conhecida como carrapateira, é uma planta arbustiva de origem afro-asiática. A mamoneira é capaz de resistir ao clima adverso, sendo possível a sua produção até em regiões de baixa precipitação pluvial, o que a torna uma importante alternativa de trabalho e renda para grandes e pequenos

cultivos, mostrada na Figura 2. (FREITAS, FREDO, 2005; ROCHA, TAQUES, 2006; MARTINS et al., 2009; GOMES et al., 2011).

Figura 2 - Mamona cultivada no município de Irecê, Bahia.



Fonte: (CONAB, 2018).

O Brasil é, atualmente, o terceiro maior produtor mundial de mamona e exportador do óleo de mamona, atrás somente da Índia e da China. O nordeste brasileiro dispõe de condições ideais para o cultivo da mamona devido ao clima semiárido, pluviosidade e altitude, esses considerados os principais fatores limitantes à produção da cultura, sendo o estado da Bahia o maior produtor nacional, com aproximadamente 80% da produção. No Espírito Santo, 86,4% da área se apresenta como apta para o cultivo da mamona, 13,4% com restrição por deficiência hídrica, principalmente em regiões serranas, e apenas 0,2% se encontra inapropriada. (MARTINS et al., 2009; GOMES et al., 2011).

2.4.1 Óleo de mamona

Praticamente toda a produção da mamona é industrializada, obtendo-se como produto principal o óleo mamona, ou também conhecido como óleo de rícino, extraído de suas sementes que, embora impróprio para o consumo humano, presta-se como matéria prima para diversas aplicações industriais, tais como: química têxtil, papéis, plásticos e borrachas, perfumaria, cosméticos, farmácia, eletroeletrônicos e telecomunicações, tintas, adesivos e lubrificantes. Há, também, uma recente exploração deste óleo vegetal como biocombustível e de novos produtos, aumentando sua demanda no mercado global. (CHIERICE, NETO, 2001; ROCHA, TAQUES, 2006; COSTA et al., 2008; TOLEDO et al., 2009).

O óleo de rícino é o constituinte mais importante da semente da mamona, que compõe de 45 a 55% do peso da semente, sendo o ácido ricinoleico o componente de maior predominância, correspondendo a aproximadamente 90% para as cultivares comerciais, como explícito na Tabela 1 (MULLER, 1978; WEISS, 1983; MOSHKIN, 1986; CAMPESTRE, 2017).

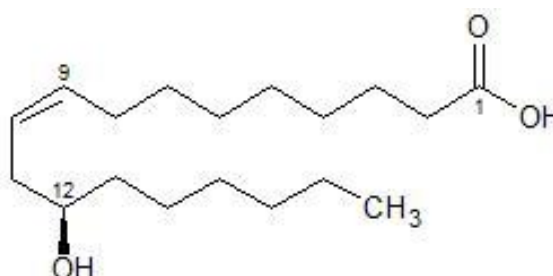
Tabela 1 - Composição de ácidos graxos do óleo de mamona.

Ácidos graxos	Valores de referência (%)
Ácido Palmítico	01-02
Ácido Esteárico	0,9-02
Ácido Dihidroxiesteárico	1
Ácido Oleico (Ômega 9)	2,9-0,6
Ácido Linoleico (Ômega 6)	0,3-05
Ácido Linolênico (Ômega 3)	0-0,5
Ácido Behênico	2,1
Ácido Ricinoleico	88

Fonte: CAMPESTRE, 2018 (Valores de Referência: *Physical and Chemical Characteristics of Oils, Fats, and Waxes* – AOCS).

O ácido ricinoleico, ou ácido 12-hidroxi-9-cis-octadecenóico, é um ácido graxo que possui três grupos químicos altamente reativos, que permitem obter-se grandes números de reações químicas decorrentes da presença do grupo carboxila no carbono 1, uma ligação dupla no carbono 9 e a hidroxila no carbono 12 como mostra a Figura 3. Juntos, esses grupos permitem qualidades específicas à produção de uma infinidade de produtos industriais (MULLER, 1978; WEISS, 1983; MOSHKIN, 1986).

Figura 3 - Estrutura do ácido ricinoleico.



Fonte: Arquivo pessoal desenvolvido no software ACD/ChemSketch.

O grupo hidroxila confere ao ácido ricinoleico estabilidade e alta viscosidade, permitida em largas faixas de temperatura, explicada pela formação de ligações de hidrogênio intermoleculares, além de solidificarem em baixas temperaturas, possuem

também estabilidade oxidativa. O grupo hidroxila também lhe confere propriedade de solubilidade em álcool (MULLER, 1978; WEISS, 1983; MOSKIN, 1986).

2.4.2 Índices físico-químicos

2.4.2.1 Índice de acidez

A acidez de um óleo é uma das mais importantes características sobre o seu preço e aproveitamento na indústria química. O principal fator que pode influenciar a acidez do óleo é o tratamento dado ao produto durante a colheita e o armazenamento. De acordo com Araújo et al. (2006), para que o óleo industrial seja classificado com a mais alta qualidade do óleo comercializado no mercado internacional, o índice de acidez precisar ser de no máximo 3 (três). O índice de acidez pode ser descrito como o número de miligramas de hidróxido necessário para neutralizar os ácidos livres do óleo (ROCHA, 2006; ROSSI et al., 2007).

2.4.2.2 Índice de iodo

O índice de iodo de um óleo é a medida do seu grau de instauração, expresso em termos de número de miligramas de iodo absorvido por grama de amostra. Cada óleo possui um intervalo característico do valor do índice de iodo. A fixação do iodo ou de outros halogênios se dá nas ligações duplas dos ácidos graxos (ROCHA, 2006; ROSSI et al., 2007).

2.4.2.3 Índice de saponificação

Um óleo quando aquecido com solução aquosa de características básicas, forma glicerol e uma mistura de sais alcalinos de ácidos graxos, conhecidos como sabões. O índice de saponificação é a quantidade expressa em miligramas de álcali necessária para saponificar uma quantidade definida de amostra do óleo ou gordura (ROCHA, 2006; ROSSI et al., 2007).

O índice de saponificação é inversamente proporcional ao peso molecular médio dos ácidos graxos dos triglicerídeos presentes no óleo ou na gordura. Logo, quanto menor o peso molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação.

Para as gorduras vegetais, quanto mais altos os índices de saponificação mais se prestam para fins alimentares (MORETTO, FETT, 1998; ROSSI et al., 2016).

2.4.3 Importância econômica do óleo de mamona

Devido à ampla aplicação industrial, cujos derivados são sintetizados pela atuação de reações na molécula do grupo hidroxila, a importância econômica do óleo de mamona pode ser destacada. Além disso, o óleo de mamona pode reduzir a emissão de diversos gases causadores do efeito estufa, como por exemplo, gás carbônico e enxofre, pelo fato de apresentar cerca de 30% a mais de lubricidade que outros óleos (BARROS, RAMOS, 2012; COSTA, 2006).

Reconhecido como o petróleo verde, o óleo de mamona pode ser utilizado como fonte energética renovável, em substituição ao óleo diesel e, baseado em pesquisas de desenvolvimento de novas tecnologias, o óleo é considerado, também, matéria prima do futuro, já que a mamona é uma planta adaptada ao solo brasileiro podendo ser cultivada em várias partes do país (BARROS, RAMOS, 2012; COSTA, 2006).

2.5 ÓLEO DE MAMONA SAPONIFICADO

Segundo o padrão britânico, o óleo de primeira qualidade deve apresentar um índice de saponificação entre 177 e 187 mg KOH/g. Costa e Ramos (2004), ao estudarem o óleo de mamona encontraram uma variação do índice de saponificação entre 176 e 184 mg KOH/g. De acordo com Chierice e Claro Neto (2001), o óleo de mamona apresenta uma média de 180 mg KOH/g para saponificação. Sendo assim, o óleo de mamona pode ser previamente considerado adequado para um processo de saponificação, podendo ser comparado com outros óleos na Tabela 2.

Tabela 2 - Média do índice de saponificação dos óleos vegetais.

Óleo	Índice de saponificação (mg KOH.g⁻¹)
Coco	251
Babaçu	241
Castanha-do-pará	228
Pequi	194
Gergelim	191
Soja	185
Girassol	183
Mamona	180

Fonte: (ANVISA, 1999; VINEYARD, FREITAS, 2014; VIEIRA et al., 2017; SANTOS et al, 2013; ROSSI et al., 2016).

2.6 MICROEMULSÕES

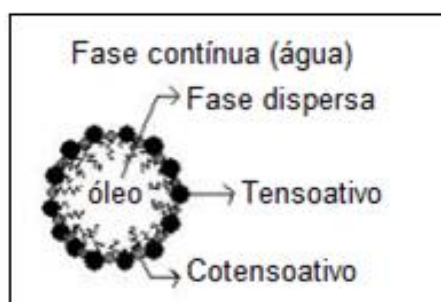
As microemulsões são sistemas compostos por uma mistura de óleo e água, onde um líquido se encontra disperso no outro, termodinamicamente estabilizados por um tensoativo e, por vezes, um cotensoativo. A presença de tensoativos aumenta a permeabilidade e lhes confere uma alta capacidade de absorção ao passo que otimiza a estabilização da microemulsão. Durante o processo de formação de um sistema microemulsionado, o uso do cotensoativo é facultativo, e tem como função ajudar a diminuir a tensão superficial entre os componentes. Na maioria dos casos, utiliza-se um álcool como cotensoativo (ROSSI, 2007; GOMES, 2009; ROSSI et al., 2009; ASSIS, 2014; FERREIRA et al., 2016; PRETO, 2016).

2.6.1 Formação das microemulsões

De acordo com a fase aquosa (fase hidrofílica) e a fase oleosa (fase lipofílica) é possível classificar as microemulsões em três tipos: água em óleo (A/O), óleo em água (O/A) e bicontínua. Os sistemas do tipo A/O (água/óleo), onde o sistema é rico em água e as microemulsões são ditas diretas, geralmente apresentam baixa condutividade elétrica, devido à parte contínua ser apolar e não permitir o fluxo livre de íons. Para sistema do tipo O/A (óleo/água), a fase polar forma canais por onde ocorre o transporte elétrico, aumentando a condutividade do sistema. Por fim, as

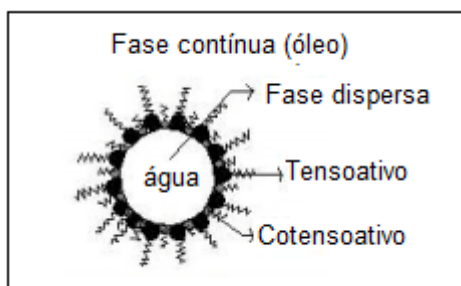
microemulsões de estrutura bicontínua apresentam tanto o óleo como a água como fases contínuas, ou seja, ambas estão em equilíbrio. Em cada situação, os tensoativos podem se comportar de forma que as cabeças polares estejam voltadas para a fase aquosa, e suas caudas apolares para a fase oleosa, como representada nas Figuras 4 e 5 (FORMARIZ et al., 2005; ROSSI et al., 2007; SILVA et al., 2009; ASSIS, 2014; FERREIRA et al., 2016).

Figura 4 - Estrutura de uma microgotícula direta



Fonte: ROSSI, 2007.

Figura 5 - Estrutura de uma microgotícula indireta



Fonte: ROSSI, 2007.

Uma microemulsão é espontânea quando há a mistura de dois líquidos imiscíveis na presença de um tensoativo e, quando necessário, um cotensoativo, ambos em quantidades adequadas. A mistura dos constituintes das microemulsões nem sempre origina um sistema disperso homogêneo. Ao se misturar água e óleo, inicialmente, a tendência dos dois constituintes é de formarem partículas dispersas um no outro quando em agitação constante. A adição de um tensoativo a um sistema como esse facilita a interação entre um líquido e o outro e dá a estabilidade necessária para que o sistema seja tido como homogêneo. Por outro lado, a ausência do tensoativo implica na separação das duas fases. Após a agitação mecânica do

sistema, as partículas retornam às condições iniciais de separação (ROSSI et al., 2007; SILVA et al., 2009; FERREIRA et al., 2016; PRETO, 2016).

Uma das principais diferenças entre emulsão e microemulsão, é a elevada estabilidade termodinâmica das microemulsões, sendo resistente à sedimentação. Quando uma emulsão é exposta a uma força física (gravidade ou força centrífuga), ocorre uma quebra das ligações, fato que não ocorre na microemulsão (ROSSI et al., 2007; MENDONÇA et al., 2005)

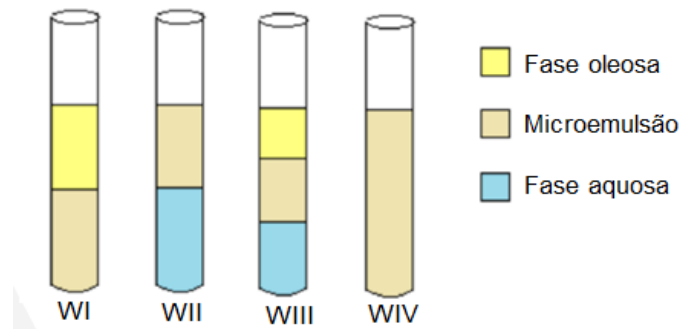
2.6.2 Microemulsões formadas por cotensoativos

Em algumas situações, a presença de tensoativos não é o suficiente para que a microemulsão solubilize a fase oleosa do sistema, sendo necessário o uso de um cotensoativo hidrofóbico, (como exemplo, álcoois), componentes anfifílicos específicos. O cotensoativo é uma molécula de caráter não-iônico que se associa ao tensoativo iônico, e age diretamente na diminuição da repulsão entre a polaridade dos tensoativos trazendo ao sistema a capacidade de uma estável formação da microemulsão. O cotensoativo ideal é o que representa pouca solubilidade na fase óleo e água e dissolve pequenas quantidades do tensoativo. (ROSSI, et al., 2007; ROCHA, 2008; SILVA et al., 2009; FERREIRA et al., 2016).

2.7 CLASSIFICAÇÃO DAS MICROEMULSÕES

No ano de 1948, Winsor propôs quatro classificações para as microemulsões de acordo com os diferentes equilíbrios entre suas fases hidrofílica e lipofílica. Essas classificações variam de acordo com a quantidade de cada constituinte do sistema. As microemulsões podem permanecer em equilíbrio com uma fase aquosa e/ou oleosa em excesso, formando compostos multifásicos, como mostra a Figura 6 (GOMES, 2009; ROSSI et al., 2009).

Figura 6 - Classificação das fases de Winsor



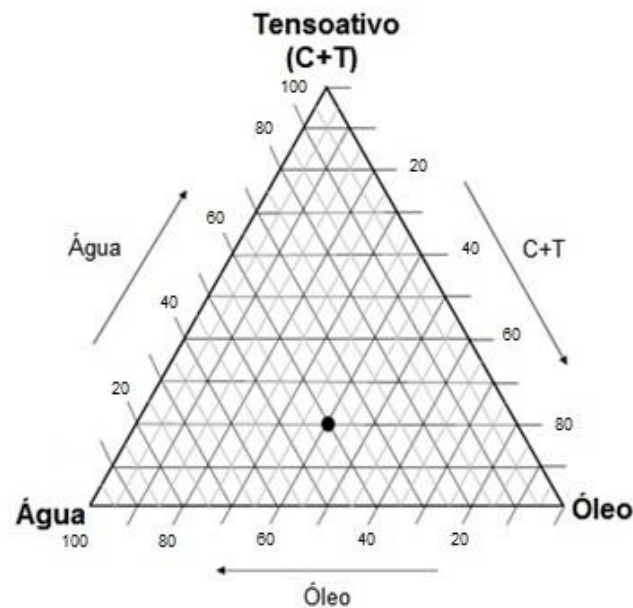
Fonte: (ROSSI, 2007).

As fases chamadas Winsor I (WI) e Winsor II (WII) correspondem a sistemas bifásicos, de uma microemulsão O/A coexistindo com uma fase oleosa em excesso e a uma microemulsão A/O em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso, respectivamente. O sistema Winsor III (WIII) é formado quando o tensoativo concentra-se em uma fase intermediária, na qual coexiste com uma fase aquosa e uma oleosa. Por fim, a fase Winsor IV (WIV) corresponde a um sistema monofásico, constituído por uma única fase (GOMES, 2009; ROSSI et al., 2009, ASSIS, 2014).

2.7.1 Diagrama de fases

Cada um dos constituintes de uma microemulsão pode ser representado através de diagramas de fases, de modo que as regiões de miscibilidade possam ser delimitadas e visualizadas. Para isso, utiliza-se um diagrama triangular, onde cada vértice corresponde a um componente puro da mistura, como exemplificado na Figura 7. (GOMES, 2009; ROSSI et al., 2009; ASSIS, 2014; PRETO, 2016).

Figura 7 - Modelo de um diagrama de fases de uma mistura ternária composta por água, óleo, tensoativo e cotensoativo.



Fonte: Adaptado (PRETO, 2016).

Contudo, para sistemas compostos por quatro constituintes, esta representação é de difícil construção, visualização e interpretação. Então, para facilitar a representação, misturam-se dois constituintes que são representados como um só, geralmente faz-se a mistura do cotensoativo com o tensoativo (C/T). Desse modo, os sistemas de microemulsões formados por quatro componentes (água, óleo, tensoativo e cotensoativo) são representados através de diagramas de fases pseudoternários (DFPT). O diagrama de fases descreve assim em quais condições experimentais se obtém a microemulsão e as regiões que limitam a transição entre cada fase. A determinação da composição de um sistema é feita traçando-o, pelo ponto que representa o sistema, linhas paralelas aos lados do triângulo e fazendo-se a leitura da composição sobre o lado do triângulo no qual se representa a composição de cada componente. (GOMES, 2009; ROSSI et al., 2009; MACIEL, 2012; ASSIS, 2014; PRETO, 2016).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os principais materiais, equipamentos e reagentes, que foram utilizados para o desenvolvimento deste trabalho foram encontrados no laboratório de química da FAACZ – Faculdades Integradas de Aracruz, com exceção do óleo de rícino que foi adquirido na Asher Produtos Químicos Ltda, em São Paulo.

3.1 ÓLEO DE RÍCINO

A escolha do óleo de rícino deu-se em razão das suas vantagens econômicas, por ser de fácil obtenção, além de apresentar os índices de acidez, iodo e saponificação que, de acordo com Costa e Ramos (2004), previamente torna possível a obtenção de um sistema microemulsionado. O óleo de rícino utilizado foi extraído e analisado pelo laboratório da empresa Asher Produtos Químicos Ltda, em São Paulo (FIGURA 8).

Os índices de acidez, iodo e saponificação do óleo de rícino utilizados nesse estudo estão apresentados na Tabela 3, conforme certificado de análise fornecido pela empresa Asher.

Tabela 3 - Índice de acidez, iodo e Saponificação do óleo de rícino.

Índices	Métodos	Unidade	Níveis de garantia	Resultado
Acidez	AOC Ca 5 ^a -40	%	Máx. 3,00	0,6
Iodo	AOCS Tg 1 ^a -60	mg I ₂ /100 mg	82 - 90	85,77
Saponificação	AOCS Cd3-25	mg KOH/g	176 - 187	180,81

Fonte: Certificado de Análises(Asher, 2018).

De acordo com a literatura, os resultados obtidos pelo Laboratório Asher do óleo de rícino estudado apresentam os índices físico-químicos dentro das especificações características de um produto comercial (ANVISA, 2018; ASHER, 2018).

3.2 OBTENÇÃO DO ÓLEO DE MAMONA SAPONIFICADO (OMS)

O óleo de mamona foi saponificado pela solubilização de 21,9 g de NaOH em 80 mL de água destilada; na sequência, esta solução foi adicionada a 100 g do óleo

de mamona, seguindo de adição de 300 mL de álcool etílico. A mistura foi transferida para um balão volumétrico e adaptado ao Evaporador Rotativo QUIMIS 150, a agitação 3 e a 70 °C foi aquecido durante 2 horas e 47 minutos para remoção do álcool, como mostra a Figura 9.

Figura 8 - Remoção do álcool da mistura do processo de saponificação do óleo de rícino



Fonte: Próprios autores.

3.3 DETERMINAÇÃO DOS SISTEMAS MICROEMULSIONADOS

Para determinação dos sistemas microemulsionados foram definidos, principalmente, as concentrações da fase aquosa, para posterior análise de estabilidade, assim como a composição de cada componente do sistema.

3.3.1 Cotensoativo

Para verificar o efeito da adição de um cotensoativo, estabeleceu-se uma razão mássica fixa 1:1 entre o cotensoativo e o tensoativo (C/T). Dessa maneira a proporção desses dois componentes não varia, e eles podem ser considerados como um único componente, que é o desejado para a construção do diagrama de fases pseudoternário. O cotensoativo utilizado foi o 2-butanol, que foi testado entre os três álcoois, (n-butanol, n-hexanol e n-octanol), por Rossi et al. (2007) e apresentou melhor resultado por ter menor cadeia hidrocarbônica, sendo maior a região de microemulsão. (ROSSI, 2007; OTTO et al., 2008 apud CABRAL, 2012).

3.3.2 Obtenção das concentrações desejadas

As soluções que compuseram os sistemas do OMS-ME nas concentrações 0,5, 1,5 e 2,5% foram o OMS a 0,5% (tensoativo), o cotensoativo (butanol), NaCl a 0,5, 1,5 e 2,5% (fase aquosa), juntamente com o querosene (fase oleosa), de acordo com Rossi (2007).

- Solução de OMS: Após a obtenção do OMS, foi preparada uma solução padrão a 5% utilizando 1,21 g de OMS em 242 mL de água destilada.
- NaCl 0,5%: Preparou-se a solução padrão utilizando 1,28 g de NaCl em 250 mL de água destilada.
- NaCl 1,5%: Preparou-se a solução padrão utilizando 3,77 g de NaCl em 250 mL de água destilada.
- NaCl 2,5%: Preparou-se a solução padrão utilizando 16,25 g de NaCl em 250 mL de água destilada.
- HCl inibido: Adicionou-se 250mL de ácido clorídrico concentrado em um béquer com aproximadamente 500mL de água destilada. Resfriou-se na água corrente, e adicionou-se 38 mL de formaldeído. Agitou-se, e após o resfriamento foi avolumado para 1L com água destilada.

3.3.3 Construção dos DFPT

Os DFPT foram obtidos de acordo com Assis (2014) por titulação da fase C/T na proporção 1:1, adicionada à fase oleosa nas proporções 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2 e 9:1, tendo como base de cálculo 1 g. As titulações foram feitas com NaCl 0,5%, 1,5% e 2,5% separadamente, adicionados gota a gota, em temperatura ambiente, assim como Assis (2014) (ROSSI et al., 2007; FILHO, 2013; ASSIS, 2014).

Para isso, pesaram-se tubos de ensaio vazios, misturou nestes o querosene e a C/T nas proporções previamente determinadas. A cada gota de NaCl as misturas foram agitadas. Após as titulações aquosas plotou-se os pontos em que se deu a transição de sistema opticamente transparente ou translúcido líquido ou líquido leitoso. Em seguida os tubos foram tampados, de modo a evitar a perda de algum componente volátil, e deixados em repouso por 24 (vinte e quatro) horas como em Assis (2014), para verificar se houve separação de fases. Os tubos de ensaio foram

novamente pesados com a amostra para descobrir qual a massa de solução de NaCl foi adicionada, apenas subtraindo a massa encontrada nos tubos de ensaio com os três reagentes utilizados pela massa do tubo de ensaio com o 1 g da mistura (ROSSI et al., 2007; FILHO, 2013; ASSIS, 2014).

Com o peso de cada constituinte, foram realizados cálculos para obter a porcentagem de massa de cada componente na fase de microemulsão. Os cálculos foram feitos pela razão entre a massa de cada substância, cotensoativo e tensoativo, fase óleo e fase aquosa pela massa de todo o sistema, como mostram as Equações 4, 5, 6 e 7 (ROSSI et al., 2007, GIACCHERO, 2013; ROCHA 2013; FREITAS, 2014):

$$\%m_T = (m_T/m_{TS}) \cdot 100\% \quad (4)$$

$$\%m_{CT} = (m_{CT}/m_{TS}) \cdot 100\% \quad (5)$$

$$\%m_{FO} = (m_{FO}/m_{TS}) \cdot 100\% \quad (6)$$

$$\%m_{FA} = (m_{FA}/m_{TS}) \cdot 100\% \quad (7)$$

Onde:

m_{TS} = massa total do sistema

m_{CT} = massa de cotensoativo + tensoativo

m_{FO} = massa da fase oleosa

m_{FA} = massa da fase aquosa

Todos os dados foram inseridos em uma tabela no Excel 10, e os diagramas foram plotados utilizando o software OriginPro 8.0 (ROSSI et al., 2007; FILHO, 2013; ROCHA, 2013; ASSIS, 2015).

3.3.4 Avaliação da estabilidade da microemulsão

A estabilidade das amostras foi avaliada quanto aos ensaios de centrifugação, onde foi retirada uma alíquota de 3 g da microemulsão e submetida a centrifugação a 13000 rpm por 30 minutos e por 1 hora, e estresse térmico, onde foram pesados 3 g

da microemulsão, que foram submetidos a um aquecimento de 40° C a 80° C, com aumento gradual de temperatura de 5° C a cada 30 minutos (2014) (MORAIS, 2006; MELO, 2007; ASSIS, 2014).

3.4 PREPARO DOS CUPONS DE AÇO CARBONO

A corrosão pode ser medida através da exposição de cupons de corrosão em um sistema durante um determinado período. Pode-se medir a corrosão e a deposição provocada pelo meio no cupom, através da diferença do peso inicial, antes da exposição, e do peso final, antes e após a limpeza do corpo de prova. Os cupons de aço carbono utilizados neste trabalho foram fornecidos pela empresa EJA – Estaleiro Jurong Aracruz (KINA, 2011; AQUINO, 2012; ROMUALDO, 2012).

3.4.1 Limpeza e pesagem do corpo de prova

Colocou-se um béquer na capela de exaustão e adicionou-se clorofórmio, até um volume no qual os cupons pudessem ser completamente submersos. Com o auxílio de uma pinça plástica, os cupons foram colocados no béquer por aproximadamente 20 segundos. Retiraram-se os cupons do béquer com a pinça de plástico e esperou-se até que fossem secos no ar ambiente. Em seguida, os cupons foram colocados em um vidro de relógio e levados ao dessecador por 1 hora. Por fim, pesaram-se os cupons em balança analítica (ASTM, 1999; TRIDAPALLI, 2011).

3.5 ENSAIOS DE IMERSÃO

Os ensaios foram realizados em triplicata em meio salino (NaCl 3,5%), ácido (HCl 0,5%) simulando águas de baixos e altos valores de pH utilizadas processos de refrigeração ou geração de vapor descrito por DANTAS et al. (1988), além do ensaio em branco de acordo com a ASTM G1. Para todos os ensaios, a concentração pré-determinada do OMS-ME aplicado em cada corpo de prova foi de 50 mg/L. Primeiramente os cupons foram colocados em um bécker contendo a solução de OMS-ME por 1 minuto, cada um em um bécker separadamente, em seguida foram retirados com a pinça plástica e colocados em um vidro relógio. Esperou-se cerca de 30 minutos até que uma camada oleosa fosse visualizada na superfície dos cupons,

característico do filme protetor formado pelo inibidor. As peças foram imersas no meio corrosivo a um volume de 200 mL contidos em um bécker exclusivo para cada peça. O tempo de imersão foi de 14 (quatorze) dias. Durante esse tempo, houveram mudanças de temperatura no ambiente devido ao uso do ar condicionado do laboratório. O meio não foi agitado e nem substituído ao longo do tempo (MOURA, 2001; ASTM, 1999, 2011; TRIDAPALLI, 2011; ALMEIDA, 2012).

3.5.1 Lavagem do corpo de prova após imersão

Ao final do tempo de imersão os cupons foram decapados para a retirada do produto de corrosão. Para isso, pesou-se um vidro de relógio limpo e seco anotando-se o seu peso. Os cupons foram retirados da solução com a ajuda de uma pinça plástica para evitar o contato manual, e colocados sobre o vidro de relógio. Sendo colocado, também no vidro de relógio, qualquer depósito que porventura tenha se desprendido do cupom. O vidro relógio com cada cupom foi levado à estufa a 110 °C por aproximadamente 1 hora. Em seguida, foram levados ao dessecador por aproximadamente 1 hora. Os conjuntos (cupom + vidro relógio) foram pesados (MOURA, 2001; ASTM, 1999; TRIDAPALLI, 2011).

O excesso de resíduo foi retirado com o auxílio de uma espátula, utilizando luvas de látex. Os cupons foram imersos na solução de ácido clorídrico inibido por aproximadamente 30 segundos. Para retirar a solução de ácido clorídrico, os cupons foram colocados em água corrente, sendo segurados com uma pinça plástica. Com detergente comum, cada cupom foi delicadamente lavado utilizando uma escova de cerdas médias, e enxaguado com muita água. Em um bécker contendo acetona PA, os cupons foram imersos para remoção de toda a água. Foram levados para estufa a 110 °C durante 10 minutos e posteriormente ao dessecador por 1 hora. Finalmente foram pesados e anotou-se cada massa (MOURA, 2001; TRIDAPALLI, 2011).

Após a pesagem dos cupons, a taxa de corrosão foi calculada de acordo com a Equação 8, extraída da ASTM G1-03,1999:

3.6 MEDIDA DA EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO DA CORROSÃO

Para cálculo da eficiência de inibição de corrosão, calculou-se a taxa de corrosão por perda de massa correspondente a cada teste.

3.6.1 Cálculo Da Taxa De Corrosão Por Perda De Massa

Após a pesagem dos cupons, a taxa de corrosão foi calculada de acordo com a Equação 8, extraída da ASTM G1-03 (1999):

$$TC = K.W/A.t.D \quad (8)$$

Onde:

TC = taxa de corrosão em mm/ano

$K = 8,76 \times 10^4$

W = perda de massa em g

A = área em cm^2

t = tempo de exposição em horas

D = densidade em g/cm^3 (7,86 g/cm^3 para o aço carbono).

Para este ensaio a eficiência do inibidor é calculada com base na Equação 9 (GENTIL, 2011; FREITAS 2014).

$$Ef = (Ts - Tc/Ts).100 \quad (9)$$

Onde:

Ef = eficiência de inibição em %

Ts = taxa de corrosão sem inibidor (branco)

Tc = taxa de corrosão com inibidor

Todos os resultados foram inseridos em uma tabela no Excel para cálculos posteriores.

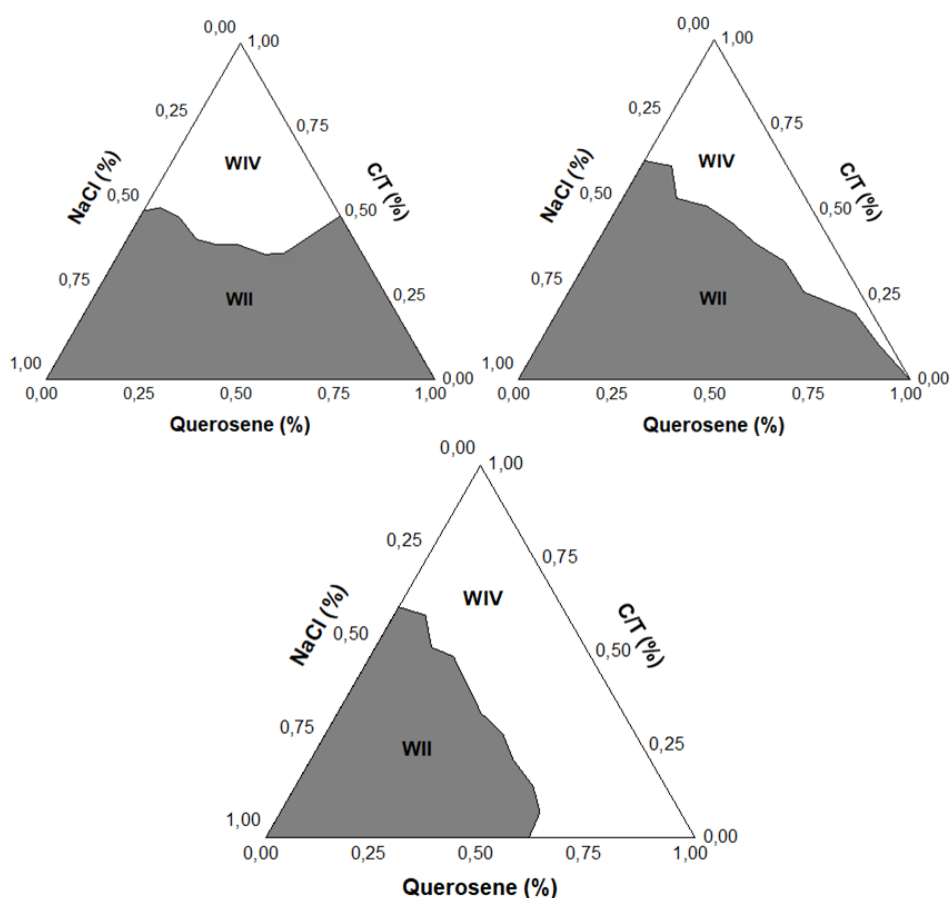
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com o óleo de rícino saponificado foi obtido o diagrama de fases pseudoternário, pelo qual se determinou um ponto adequado para a composição da microemulsão. Essa foi aplicada nas placas de aço carbono para, então, ao final do ensaio de imersão, avaliar sua eficiência na inibição de corrosão do aço.

4.1 DIAGRAMAS DE FASES PSEUDOTERNÁRIOS (DFPT)

Os DFPT exibiram diferentes comportamentos, como representado na Figura 10. As microemulsões formadas foram classificadas de acordo com seu aspecto físico, porém o objeto de interesse desse estudo foram as formulações cujas proporções de seus componentes foram capazes de reduzir a tensão superficial a ponto de formar um sistema homogêneo.

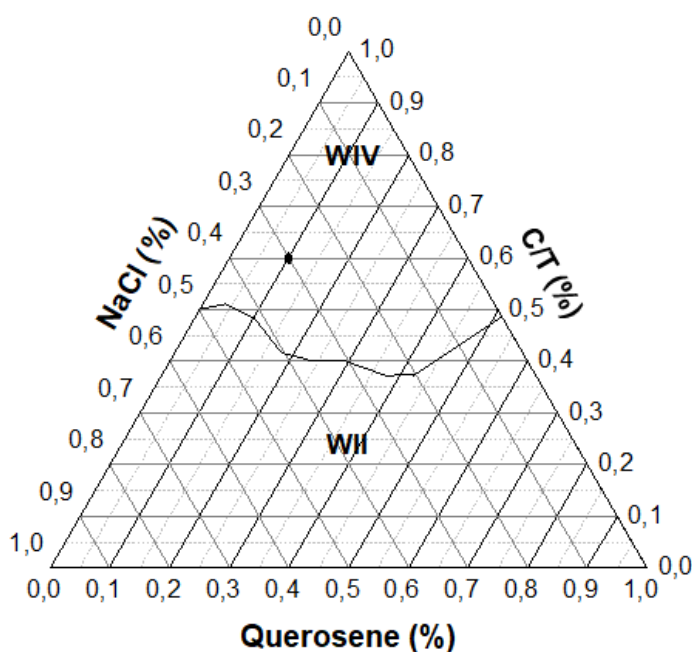
Figura 9 - Comportamento da fase IV de Winsor, na razão C/T=1, com 0,5%, 1,5% e 2,5% de salinidade na fase aquosa, para o sistema OMS / butanol / querosene / fase aquosa (NaCl).



Fonte: Dados da pesquisa.

A região de Winsor IV observada nos diagramas pseudoternários do OMS-ME em cada concentração de NaCl (Figura 10), representa a área de formação da microemulsão. Dentre as composições apresentadas, foi escolhido o sistema com NaCl 0,5% para o estudo, pelo fato de ter sido comprovado que o aumento da concentração de NaCl diminui a região IV de Winsor. Essa redução é dada em função de forças coulombianas das cabeças polares dos tensoativos em geral, uma vez que o aumento do teor salino provoca o aumento da afinidade do tensoativo com a fase óleo (ROSSI, 2007). Por esse motivo, o uso do sistema de menor concentração salina possibilitou uma melhor amplitude da região de microemulsão. A partir disso, escolheu-se um ponto na região de microemulsão (WIV) para determinar as composições do sistema a ser utilizado no estudo como inibidor. A escolha também foi feita objetivando o máximo possível a quantidade de C/T e óleo na sua síntese, utilizando, conseqüentemente, a maior quantidade de água permitida, tendo, enfim, uma microemulsão do tipo óleo em água (O/A). O ponto em destaque na Figura 11 representa as proporções de C/T (30%), óleo (10%) e NaCl (60%) escolhidas para a síntese da microemulsão, sendo a razão C/T=1, a fase óleo, querosene, e a fase aquosa a solução de NaCl a 0,5% (ROSSI et al., 2007; FILHO, 2013).

Figura 10 - Ponto escolhido para formação do OMS-ME 0,5%.



Fonte: Próprios autores.

4.2 ESTABILIDADE DO OMS-ME

Após o teste de centrifugação (Figura 12), e estresse térmico (Figura 13) as amostras não apresentaram aparentemente nenhuma modificação ou separação de fases. Ao final do aquecimento do ciclo gelo/degelo a amostra também permaneceu estável. Por outro lado, o resfriamento ocasionou a solidificação da amostra, sendo este o resultado esperado de acordo com Weiss (1983), Moskin (1986) e Muller (1987). A centrifugação e estresse térmico, foram feitos como análise preliminar para determinar qualquer sinal de instabilidade nas amostras, fato que mostraria a necessidade de reformulação das mesmas (SIQUEIRA, 2016).

Figura 11 - Teste de Centrifugação.



Fonte: Próprios autores.

Figura 12 - Teste de Estresse Térmico.



Fonte: Próprios autores

4.3 ENSAIOS DE IMERSÃO

Durante o período de imersão foram realizadas análises visuais dos ensaios no 7º dia e no 14º dia. Constatou-se mudança de coloração das soluções em ambos os meios. O meio salino apresentou-se alaranjado, enquanto o meio ácido adquiriu uma coloração esverdeada. Os cupons de aço sofreram corrosão, evidenciada pelas camadas amarronzadas e alaranjadas nas superfícies.

4.3.1. Análise Visual Dos Ensaios De Imersão

A avaliação visual foi realizada no 7º e no 14º dia após a imersão para efeito comparativo. Os ensaios apresentaram evidências de produtos de corrosão em cada cupom de aço carbono ao final do período de sete dias de imersão, tanto em meio salino quanto em meio ácido, como mostra a Figura 14.

Figura 13 - Cupons de aço carbono no ensaio de imersão em meio salino (NaCl 3,5%) e ácido (HCl 0,5%) após 7 dias de imersão.



Fonte: Próprios autores.

Em meio salino, a liberação dos óxidos pela interação do meio aquoso com a superfície do aço carbono acarretou a água ferruginosa com coloração alaranjada, característica da oxidação do ferro e pode ser observado na Figura 15, e ainda a formação de uma camada também alaranja nas extremidades do cupom e em alguns pontos localizados ao longo da superfície. Em meio ácido, a solução apresentou uma coloração esverdeada e a formação de uma camada de coloração castanho-avermelhada em alguns pontos da superfície do corpo de prova. A mudança na coloração observada nas soluções é um indicativo de produtos de corrosão

provenientes de reações envolvendo o oxigênio. A presença do oxigênio dissolvido nas soluções é um contaminante que pode ser outro fator à contribuir com o aumento das taxas de corrosão. O que condiz com Kina (2011), que cita a elevação na taxa de corrosão por dióxido de carbono tanto para os ensaios sem inibidor, quanto para as soluções com inibidor, devido à presença do oxigênio na solução (KINA, 2011; VASCONCELOS, BROSEGUINI, 2013; MOREIRA, 2014).

Figura 14 - Cupons de aço carbono no ensaio de imersão em meio salino (NaCl 3,5%) e ácido (HCl 0,5%) após 14 dias de imersão.



Fonte: Próprios autores.

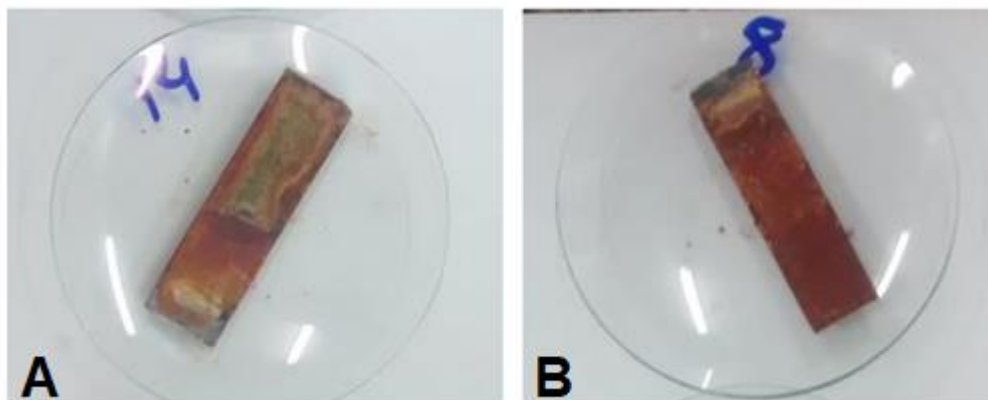
A coloração alaranjada nas soluções salinas tornou-se mais intensa, e o aumento da formação de produtos de corrosão em meio ácido tornou a solução também alaranjada, porém em menor intensidade comparado ao meio salino. Todavia, alguns depósitos que foram desprendidos dos cupons no momento em que foram retirados do meio corrosivo não foram totalmente recuperados, podendo influenciar diretamente os cálculos da perda de massa e, conseqüentemente, a taxa de corrosão (KINA, 2011; VASCONCELOS, BROSEGUINI, 2013; MOREIRA, 2014).

4.3.2. Análises Dos Cupons Após Ensaio De Imersão

Após os ensaios de imersão e o procedimento de lavagem, pode-se verificar que as superfícies dos cupons de prova apresentaram mudança de coloração. Em algumas regiões pode-se verificar a formação de ferrugem e da alteração de cor mais

intensas. A figura 16 mostra as condições finais dos cupons após terem sido retirados e lavados dos testes em branco.

Figura 15 - Cupons de aço carbono após lavagem ao final dos ensaios de imersão em solução de ácida em A, e salina em B, no teste em branco.



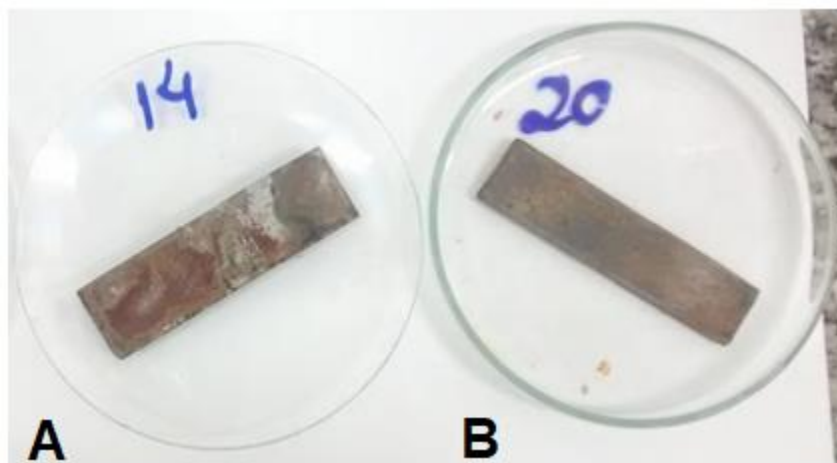
Fonte: Próprios autores.

Na ausência de inibidor, em ambos os meios, o aço carbono apresentou uma camada de coloração amarronzada oriunda do processo de corrosão dos meios em estudo. Pode-se verificar, também, nas superfícies dos cupons que foram imersos em meio ácido, algumas regiões com coloração esverdeada, como representado em A. Segundo DANTAS (1988) quando o ferro é atacado por ácidos, por exemplo, HCl, tem-se, que o fenômeno de oxi-redução, é simultâneo, isto é, sempre que ocorre oxidação, tem-se também redução.

Em meio salino, verificou-se que a camada formada pelo processo de corrosão apresentou-se mais uniforme e com maior intensidade do que em meio ácido, como visto em B. Não foi verificada a formação de bolhas ou trincas em nenhum dos cupons. Para DANTAS (1988) a ferrugem apresentada com coloração alaranjada, refere-se àquela em contato com mais oxigênio.

Em contrapartida, na presença do OMS-ME as imagens obtidas ao final do período de imersão mostraram que as superfícies dos cupons nos quais houveram aplicação do inibidor foram menos atacadas, quando comparadas à superfície obtida após o ensaio sem o inibidor, havendo pequenas regiões com produtos de corrosão, ilustrado na Figura 17.

Figura 16 - Cupons de aço carbono com OMS-ME após lavagem ao final dos ensaios de imersão em solução ácida em A, e salina em B.



FONTE: Próprios autores.

A redução das áreas que apresentam formação de produtos de corrosão, evidenciado pela mudança de coloração do metal, pode estar associado à adsorção das moléculas orgânicas na interface, retardando o processo de oxidação metálica e processo anódico, e consequentemente reduzindo as taxas de corrosão. Desse modo, a presença do inibidor modifica a composição da camada formada sobre o aço carbono, e esta, mesmo não sendo homogênea tem característica protetora. Em A, pode-se verificar que as regiões amarronzadas foram maiores e mais evidentes do que em B, constatando-se que o meio ácido foi mais agressivo do que o meio salino, ainda que na presença do OMS-ME. Como mostrado por Silva (2013), diferenças no procedimento de preparo da superfície pode influenciar significativamente os valores de eficiência de inibição. Apesar disso, os valores obtidos apresentaram a mesma tendência (ROSSI et al., 2009; AQUINO, 2012; TRIPADALLI, 2011; SILVA, 2013).

De forma geral, os resultados apresentados nas Figuras 16 e 17 demonstram que o filme formado na superfície do aço, tanto em meio ácido quanto salino, não era um filme uniforme, podendo ter sido consequência de alguma falha do usuário no procedimento de limpeza do cupom, ou ainda pelo fato de os cupons já apresentarem danificações nas superfícies antes dos ensaios. Fatores como esses podem afetar a interação do inibidor na superfície do aço carbono, uma vez que a presença de impurezas na superfície dificulta a formação da película protetora (ROSSI et al., 2009; AQUINO, 2012; TRIPADALLI, 2011; SILVA, 2013).

4.4 TAXAS DE CORROSÃO

Os parâmetros obtidos para o aço carbono em solução salina e ácida produzidas no ensaio de imersão na ausência e presença dos compostos em estudos são apresentados a seguir.

4.4.1 Cálculo das Taxas de Corrosão Por Perda De Massa

Os valores das taxas de corrosão calculados a partir da perda de massa obtidos em todos os ensaios em meio salino e ácido podem ser observados na Tabela 4.

Tabela 4 - Taxa de corrosão (mm/ano) para o aço carbono em meio ácido e salino.

TAXA DE CORROSÃO										
CP	Área (cm ²)	Δ M (g)	Δ M / A (g/cm ²)	Δ Mc (g/cm ²)	ρ (g/cm ³)	K	t (h)	Tc (mm/ano)	Tc média (mm/ano)	Desvio padrão
MEIO: NaCl										
CP - 1	8,17	0,1212	0,0148	0,1064	7,86	8,76E+04	336	0,4919		
CP - 2	8,42	0,4089	0,0485	0,3604	7,86	8,76E+04	336	1,6102	2,2278	2,1134
CP - 3	8,36	1,1546	0,1381	1,0165	7,86	8,76E+04	336	4,5811		
BRANCO								Ts (mm/ano)	Ts média (mm/ano)	Desvio padrão
Bco1	8,60	3,0584	0,3556	2,7028	7,86	8,76E+04	336	11,7961		
Bco2	8,78	3,262	0,3715	2,8905	7,86	8,76E+04	336	12,3234	12,1792	0,3352
Bco3	8,58	3,2122	0,3744	2,8378	7,86	8,76E+04	336	12,4182		
CP	Área (cm ²)	Δ M (g)	Δ M / A (g/cm ²)	Δ Mc (g/cm ²)	ρ (g/cm ³)	K	t (h)	Tc (mm/ano)	Tc média (mm/ano)	Desvio padrão
MEIO: HCl										
CP - 1	8,48	1,0977	0,1295	0,9682	7,86	8,76E+04	336	4,2953		
CP - 2	8,67	0,0297	0,0034	0,0263	7,86	8,76E+04	336	0,1136	1,5081	2,4137
CP - 3	8,56	0,0298	0,0035	0,0263	7,86	8,76E+04	336	0,1154		
BRANCO								Ts (mm/ano)	Ts média (mm/ano)	Desvio padrão
Bco1	8,40	1,7074	0,2033	1,5041	7,86	8,76E+04	336	6,7421		
Bco2	8,05	1,2085	0,1501	1,0584	7,86	8,76E+04	336	4,9777	6,3528	1,2276
Bco3	8,63	1,9093	0,2212	1,6881	7,86	8,76E+04	336	7,3385		

FONTE: Próprios autores.

De acordo com a Tabela 4, pode-se atestar o caráter agressivo dos meios corrosivos avaliados. Conforme esperado, o aço carbono dos ensaios em branco apresentou a taxa de corrosão maior que a obtida no ensaio com a presença do OMS-ME em ambos os meios. Segundo Silva e Tripadalli (2011), o aumento da taxa de corrosão nos ensaios em branco deve-se diretamente ao fato do aço carbono não ter sido revestido com qualquer tipo de película protetora, deixando-o vulnerável ao meio corrosivo. A ausência do inibidor provocou um aumento da taxa de corrosão demonstrada pelo aumento do valor da perda de massa e, portanto, uma menor eficiência de inibição. Ao passo que os cupons revestidos com OMS-ME tiveram o processo corrosivo retardado como esperado pois, segundo Dantas (1988), o inibidor tem a capacidade de reduzir a ação corrosiva do meio, portanto reduzindo a perda de massa nos testes de corrosão.

Desse modo, pode-se verificar que OMS-ME apresentou-se com caráter de inibição de corrosão no presente estudo. A diferença média das taxas de corrosão em meio ácido e salino quanto ao branco são de 4,8447 e 9,9514 mm/ano, respectivamente.

Embora a metodologia tenha apresentado resultados satisfatórios, houveram valores bem diferentes de T_c (mm/ano) no CP – 1 e CP – 3, segundo ASTM (1999) as taxas de corrosão calculadas por perda de massa podem apresentar erros quando houver uma deterioração muito localizada em forma de pite. Desta maneira, são necessários métodos microscópicos para determinar a profundidade deste, e cálculos diferentes deverão ser feitos. Por falta de tempo hábil, não foi possível realizar estes testes ao final deste trabalho.

4.5 EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO DA CORROSÃO

Os resultados obtidos através dos cálculos de acordo com as Equações 8 e 9, que correspondem aos valores de eficiência de inibição obtidos através dos ensaios de perda de massa, estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Eficiência de inibição da corrosão do aço carbono em meio ácido (0,5%) e salino (3,5%).

EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO			
Meio	Tc (mm/ano)	Ts (mm/ano)	Ef (%)
NaCl	2,2278	12,1792	81,7086
HCl	1,5081	6,3528	76,2606

Fonte: Próprios autores.

Os valores das taxas de corrosão obtidos na ausência e na presença do inibidor indicam que o OMS-ME apresentou efeito de inibição da corrosão com eficiência de aproximadamente 81,7% em meio salino, e de 76,26% em meio ácido. Desta forma, comprovou-se que o sistema microemulsionado possui poder anticorrosivo, podendo ser justificado pela adsorção do tensoativo (OMS) na interface líquido sólido formando uma camada protetora mais homogênea sobre o metal, o que possibilita maior contato interfacial devido à maior área apresentada pelas microestruturas formadas. (MODESTO, 2008).

O aumento da eficiência de inibição está associado ao tratamento da superfície dos corpos de prova com a aplicação do filme inibidor OMS-ME, e ao meio de estudo. Observou-se que em meio salino o OMS-ME apresentou maior eficiência do que em meio ácido, devido a maior agressividade do meio ácido. Logo, equipamentos construídos com aço-carbono e expostos em meio ácido, necessitam de maior camada de proteção ou que sejam construídos em uma espessura maior, o que pode ser economicamente menos viável do que a proteção contra a corrosão.

Estes resultados são similares aos obtidos por Oliveira e Cardoso (2014), onde foi utilizado o extrato metanólico de chá branco como tensoativo em meio ácido, e o mesmo obteve redução na velocidade do processo corrosivo levado ao valor de eficiência de 92,51%.

5 CONCLUSÃO

O estudo apresentou a viabilidade da utilização técnica do óleo de rícino saponificado microemulsionado como inibidor de corrosão. A microemulsão pode ser classificada como um inibidor vegetal de adsorção, de uso temporário, e a estabilidade da microemulsão apresentou-se adequada de acordo com a literatura.

A variação das concentrações de cloreto utilizado para a obtenção do melhor modelo de diagrama de fases pseudoternários, possibilitou averiguar o comportamento dos sistemas, e dessa forma pode-se escolher o sistema no qual o OMS-ME apresentou-se mais equilibrado para o uso como inibidor (NaCl 0,5%). Além disso, a realização dos ensaios de perdas de massa em triplicata trouxe a melhor estimativa de inibição do sistema OMS-ME escolhido.

Os estudos comparativos da eficiência do OMS-ME como tensoativo na inibição da corrosão do aço carbono mostraram que o OMS-ME apresenta melhores resultados de inibição em meio salino (81,7%) do que em meio ácido (76,26%). Com base nos resultados discutidos anteriormente, conclui-se que o OMS-ME em meio salino adsorveu-se mais eficientemente na superfície do metal. O OMS-ME desempenhou um papel razoável como inibidor de corrosão em meio ácido, visto que o mesmo atingiu eficiência de 76,26%. Sendo assim, os testes da eficiência do sistema microemulsionado do óleo de mamona no combate a corrosão do aço carbono em meio ácido e básico, separadamente, através de ensaios por imersão se mostraram-se satisfatórios.

Por fim, os testes laboratoriais constataram que o óleo de mamona é uma alternativa para uso em sistemas de microemulsão e aplicação no combate a corrosão no aço carbono, tanto em meio ácido quanto em meio básico. Como proposta de melhoria, pode-se estudar o OMS-ME em diferentes concentrações, assim como na presença de outros componentes para as fases da microemulsão, além da confecção do teste através de outros métodos, como os de curvas de polarização e impedância eletroquímica. Os testes microscópicos nos corpos de prova após a exposição e limpeza dos mesmos também mostrou-se necessário em testes futuros para maior precisão nos resultados de taxa de corrosão.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, C. C., **Avaliação de inibidores verdes microemulsionados na inibição à corrosão do aço carbono AISI 1020**. Dissertação de Mestrado. Natal, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM International G1-03. **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens-G1-03**, 9p. 1999.

ANVISA. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/resultado-de-busca?x=0&y=0&_3_keywords=tensoativos&_3_formDate=1441824476958&p_p_id=3&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&_3_groupId=0&_3_struts_action=%2Fsearch%2Fsearch&_3_cur=1&_3_format=>>. Acesso em: 03 de mar. de 2018.

AQUINO, I. P. **Avaliação da corrosividade do biodiesel por técnicas gravimétricas e eletroquímicas**. Tese de Doutorado. São Paulo, 2012.

ASHER. Disponível em: <<https://www.asher.com.br/oleo-de-ricino-mamona-1l-p564/>>. Acesso em 14 de fev. de 2018.

ASSIS, G. P. **Desenvolvimento e caracterização de microemulsões contendo óleo essencial de alecrim - *Rosmarinus officinalis* Linn. (LAMIACEAE)**. Campina Grande, 2014.

ASTM G1. **Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**, American Society for Testing Materials (ASTM). Philadelphia, USA, 1999.

BARBOSA, A. L. P. B. F. **Biodiesel de mamona em trator agrícola na operação de preparo do solo**. São Paulo, 2007.

BARROS, F. F. C.; QUADROS, C. P.; PASTORE, G. M. **Propriedades emulsificantes e estabilidade do biossurfactante produzido por *Bacillus subtilis* em manipueira**. UNICAMP, São Paulo, 2008.

BARROS, M. A.; RAMOS, F. A. **Importância socioeconômica da mamona**. EMBRAPA. Disponível em: <<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/mamona/arvore/CONT000h4pitb4s02wx7ha0awymty1lx6j4j.html>> Acesso em: 21 de nov. 2018.

CABRAL, G. B.; SILVA, A. C. G.; TORRES, V. V.; FERREIRA, K. C. L. **Ação inibidora de extratos da semente do mamão papaia na corrosão do aço-carbono 1020 em HCL 1 mol L⁻¹**. São Paulo, 2012.

CAMPESTRE. Disponível em: <<http://www.campestre.com.br/oleos-vegetais/oleo-de-ricino/>>. Acesso em 28 de outubro de 2017.

CARDOSO, J. C. **Utilização *dalpomoea pes-caprae* (L.) Br., *Convolvulaceae* em sistemamicroemulsionado na inibição à corrosão do aço carbono.** Natal, 2016.

CARVALHO, R. H. R., **Extração supercrítica de óleo de *Sesamum indicum* L. e aplicação como inibidor de corrosão em aço AISI 1020 através de sistemas microemulsionados.** Natal, 2015.

CHIAVERINI, V. 5ª edição, **Aços e ferros fundidos: características gerais, tratamentos térmicos, principais tipos.** São Paulo, 1982.

CHIERICE, G.O.; NETO, C. S. **Aplicação industrial do óleo.** BDPA (Bases de Dados da Pesquisa da Agropecuária). Campina Grande, 2007.

CIMM, Centro de Informação Metal Mecânica. **Proteção contra corrosão.** Disponível em: <https://www.cimm.com.br/portal/material_didatico/6350-protecao-contra-corrosao#.XBPkrWhKjIU>. Acesso em 14/12.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Mamona.** Disponível em: <http://www.conab.gov.br/conabweb/download/cas/especiais/prospeccao_2007_08_mamona.pdf, 2007> Acesso em: 18 de set. 2018.

CONAB. Conjuntura Mensal: **Mamona** (2016). Disponível em: <http://www.conab.gov.br/OlalaCMS/uploads/arquivos/16_02_19_14_21_38_mamona> Acesso em: 01 de nov. de 2017.

CONTENTE, D. M. L. **Obtenção e caracterização de nanoemulsão óleo em água a partir de óleo de açaí (*Euterpe oleracea* M.).** Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas. Belém, 2016.

COSTA, T. L. **Características Físicas e Físico – Químicas do Óleo de Duas Cultivares de Mamona.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Agrícola) – Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2006.

DANTAS, E. **Geração de vapor e água de refrigeração – Falhas – Tratamentos – Limpeza química.** Rio de Janeiro, 1988.

DIÁRIO DO COMÉRCIO. **Os danos da corrosão na economia.** Disponível em: <http://diariodocomercio.com.br/noticia.php?tit=os_danos_da_corrosao_na_economia_&id=101214>. Acesso em: 13 jul. 2018.

EMBRAPA. **Recomendações técnicas para o cultivo da mamoneira, por Demóstenes Marcos Pedrosa de Azevedo e outros.** Centro Nacional de Pesquisa de Algodão. Campina Grande, 1997.

EMBRAPA. **Cultivo da Mamona.** Brasília, 2004. Disponível em: <https://www.spo.cnptia.embrapa.br/conteudo?p_p_id=conteudoportlet_WAR_sistema_sdeproducao6_1ga1ceportlet&p_p_lifecycle=0&p_p_state=normal&p_p_mode=view&p_p_col_id=column-2&p_p_col_count=1&p_r_p_->

76293187_sistemaProducaoId=5701&p_r_p_-996514994_topicId=6301> Acesso em: 16 de set. 2018.

FAULKNER, S., PONTI, G. **Corrosion of Metals - The Chemistry Journey**, The Fuse School, 2013.

FELIPE, M. B. M. C.; MACIEL, M. A. M.; MEDEIROS, S. R. B.; SILVA, D. R. **Aspectos Gerais Sobre Corrosão e Inibidores Vegetais**. Revista Virtual Quim, p. 5, 746-758. Data de publicação: 31 de agosto de 2013.

FERREIRA, G. F. D., SOUZA, D. R. Q. A., SOARES, F. M. A., SILVA, A. C. M., LOBATO, A. K. C., SANTOS, L. C. L. **Caracterização de um Sistema Microemulsionado para Aplicação na Indústria de Petróleo**. Fortaleza, 2016.

FILHO, F. J. V. C., **Obtenção de Microemulsão, Utilizando Nonilfenoletoxilado, Empregada na preparação de um Fluido de Perfuração Base Óleo: Avaliação das Propriedades Reológicas**. Natal, 2013.

FORMARIZ, T. P., URBAN, M. C. C., JÚNIOR, A. A. S.; GREMIÃO, M. P. D., OLIVEIRA, A. G. **Microemulsões e fases líquidas cristalinas como sistemas de liberação de fármacos**. Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas, Vol. 41, 2005.

FREITAS, A. C. R. **Estudo da resistência a corrosão do aço carbono em meio microemulsionado com biodiesel de babaçu**. São Luís, 2014.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. Dissertação de Mestrado. Campinas, 2006.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª edição. Rio de Janeiro, 2011.

GENTIL, Vicente. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 4ª ed. Rio de Janeiro, 2007.

GIACCHERO, L, F. **Estudo da Resistência à Corrosão de Filmes Orgânicos para Proteção Temporária do Aço-Carbono e Aço Galvanizado**. Joinville, 2013.

GONÇALVES, A. C. **Estudo das propriedades inibidoras de corrosão das imidazolinas oleica e quaternária e seu encapsulamento em partículas inertes**. Dissertação de Mestrado. São Paulo, 2015.

HASSMANN, A. **Estudo comparativo de aço carbono microligado e aços carbono ligados para fabricação de parafusos forjados a frio**. Lajeado, 2016.

IMIANOWSKY, G. W.; WALENDOWSKY, M. A. **The main carbon steels used in civil construction**. Disponível em: <<http://www.crea-sc.org.br/porta/index.php?cmd=artigos-detalle&id=4225#.W6VncvZRfIV>>. Acesso em: 22 de mar. 2018.

KINA, A. V. **Inibidores de corrosão para sistemas de aço carbono submetidos a meios de alta salinidade e presença de CO₂**. Dissertação de Mestrado, UFRJ. Rio de Janeiro, 2011.

KOCH, G., VARNEY, J.; THOMPSON, N., MOGHISSI, O., GOULD, M., PAYER, J. **International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies Study - NACE International**, Texas, USA, 2016.

KURNIAWAN, F; MADURANI, K. A. **Electrochemical and optical microscopy study of red pepper seed oil corrosion inhibition by self-assembled monolayers (SAM) on 304 SS**. Progress in Organic Coatings. p 88, 256-262, 2015.

LEITE, L. A. S. **Estudo da corrosão de aços carbonos e patinável durante 39 meses de exposição em ambiente marinho-industrial**. Pós-graduação em Engenharia Mecânica, UFES. Vitória, 2007.

LEITE, L. A. S. **Estudo da corrosão de aços-carbono e patinável durante 39 meses de exposição em ambiente marinho-industrial**. Dissertação de Mestrado. Vitória, 2007.

LIMA, E. F. P. **O Agronegócio da mamona no Brasil**. Embrapa Comunicação para transferência de tecnologias. p. 89- 120. Brasília, 2001.

LIMA, E. G. A., **Avaliação da capacidade inibidora da corrosão de aminas a partir do aspecto molecular**. São Carlos, 2015.

MACIEL, N. R. **Determinação de emulsões múltiplas cosméticas contendo óleo de girassol e óleo de gergelim: estudos de estabilidade físico-química**. Tese de Doutorado. Ribeirão Preto, 2012.

MENDONÇA, C.R.B. **Desenvolvimento de Metodologias para análise direta de óleos vegetais empregando microemulsões de água em óleo e meios não aquosos**. Tese de Doutorado. Porto Alegre, 2005.

MAINIER, B. F. SILVA, M. R. C. R. **As formulações inibidoras de Corrosão e o Meio Ambiente**. Vol. 6, p. 106-112. 2004.

MARUNO, M. **Desenvolvimento de nanoemulsões à base de óleo de gergelim aditivadas de óleo de framboesa para queimaduras da pele**. Tese de Doutorado. Ribeirão Preto, 2009.

MASTROTI, R. R.; SOUSA, C. P. M. S; ABESSA, D. M. S.; SASS, V. **Avaliação preliminar da biodegradabilidade de tensoativos aniônicos em água do mar**. 1998.

MELO, E. M., **Estabilidade de Emulsões de Petróleo em Sistemas Pressurizados**. Aracaju, 2007.

MODESTO, M. G. **Avaliação do molibdato de sódio, tungstato de sódio e um copolímero a base de silano como inibidores de corrosão para o aço-carbono**

ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5%. Dissertação (Mestrado em Engenharia), USP. p. 22-50. São Paulo, 2008.

MORAIS, G. G., **Desenvolvimento e avaliação da estabilidade de emulsões O/A com cristais líquidos acrescidos de xantina para tratamento hidrolipodistrofia ginoide (celulite).** Ribeirão Preto, 2006.

MOREIRA, R. M. **Estudo da corrosão e inibição dos aços carbono AISI 1010, inoxidável AISI 316 e duplex UNS S31803 em meio de solução de íons cloreto.** Pós graduação em Química, UFES. Vitória, 2014.

MORETTO, E.; FETT, R. **Definição de óleos e gorduras tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos.** Varela, p 144. São Paulo, 1998.

MOSKIN, V. A. **Flowering and pollination.** New Deli, 1986.

MOURA, M. C. P. A. **Utilização de Microemulsões como Agentes Modificadores de Superfícies para Remição de íons Metálicos.** Natal, 2001.

MULLER, H.G. **Introduccion a la reologia de los alimentos.** Editora Acribia, Zaragoza, p. 174. 1978.

MUTHUKRISHNAN, P; JEYAPRABHA, B; PRAKASH, P. **Adsorption and corrosion inhibiting behavior of *Lannea coromandelica* leaf extract on mild steel corrosion.** Arabian J. of Chemistry. 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc>> Acesso em: 22 de out. 2018.

NACE RP0775-2005. **Preparation, Instalation, Analysis, and Interpretation of Corrosion Coupons in Oilfield Operations**, item nº 21017, ISBN 1-57590-086-6. Houston, 2005.

NACE TM0169/G31. 12ª edição, **Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals**, 2012.

NACE. Disponível em: <<https://www.nace-impact.org/#aboutimp>>. Acesso em: 23 de maio de 2018.

OLIVEIRA, Thamires Matos; CARDOSO, Sheila Pressentin. **Extrato de *Camellia sinensis* (L.) Kuntze (THEACEAE) como inibidor de corrosão de origem vegetal.** Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, campus Nilópolis (IFRJ), 2014.

PANNONI, F. D. **Princípios da Proteção de estruturas metálicas em Situações de corrosão e Incêndio.** M.Sc, Ph.D. Coletânea do uso do Aço, Perfis Gerdau Açominas, 4ª Edição, 2007.

PANNONI, Fábio Domingos. **Princípios da proteção de estruturas metálicas em situações de corrosão e incêndio.** M.Sc, Ph.D. Coletânea do uso do Aço, Perfis Gerdau Açominas, 6ª edição. São Paulo, 2015.

PRETO, V. L. S. M. **Desenvolvimento de Microemulsões para Aplicação Tópica.** Instituto Politécnico de Bragança, 2016.

RIEDER, E.S.; BRUSAMARELLO, V.; BIANCHI, A.L; BALBINOT, A. **Investigação dos principais processos de corrosão em estações de energia elétrica do Estado do RS.** Revista Matéria, 2009.

ROCHA, T. R. **Reavaliação da eficiência do óleo de coco saponificado e de sua microemulsão como inibidores de corrosão em uma célula eletroquímica instrumentada.** Dissertação de Mestrado. Natal, 2008.

ROMUALDO, M. V. S., **Estudos de inibidores sintéticos de corrosão para o aço carbono 1020 em meios altamente corrosivos.** Rio de Janeiro, 2012.

ROSSI, C. G. F. **Inibição à corrosão do aço AISI 1020, em meio ácido e salino, por tensoativos e substâncias nitrogenadas microemulsionados.** Tese de doutorado. Natal, 2007.

ROSSI, C. G. F., SCATENA, H., MACIEL, M. A. **Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionados na inibição da corrosão de aço carbono.** Natal, 2007.

ROCHA, J. C. **Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais.** Rio de Janeiro, 2013.

S. Rekkab; H. Zarrok, R. Salghi; A. Zarrouk; Lh. Bazzi, B. Hammouti, Z. Kabouche; R. Touzani; M. Zougagh. **Inibidor de Corrosão Verde do Óleo Essencial de *Eucalyptus globulus* (Myrtaceae) para o aço C38 em solução de ácido sulfúrico.** J. Mater. Environ, 2012.

SANTOS, J. R. M., MARTINS, J. S., FREIRE, M. S., NETO, N. S., SILVA, T. N., SANTOS, J. C. O. **Caracterização físico-química do óleo de coco obtido artesanalmente.** Natal, 2013.

SCHNEIDER, Rosana de Cassia de Souza. **Extração, caracterização e transformação do óleo de Rícino.** Dissertação Pós-graduação em Química – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2003.

SILVA, A. B., **Avaliação de inibidores de corrosão para o aço carbon em ambiente de elevada salinidade contend CO₂.** Rio de Janeiro, 2013.

SILVA, S. D. dos A. **A cultura da mamona na região de clima temperado: informações preliminares.** 33p. 2005. Documentos 149.

SIQUEIRA, J.C. **Avaliação de estabilidade de uma emulsão cosmética cold cream contendo diferentes tipos de ceras.** Lajeado, 2016.

SOUSA, M. C. **Avaliação da absortividade térmica de superfícies formadas pelas ligas binárias ZnNi E ZnFe destinadas a fabricação de concentradores solar.** Dissertação de Mestrado. Campina Grande, 2017.

SPELLER, F.N. Corrosion in refrigeration plant. **American Society of Refrigeration of Engineers**, circ. 10, 1930.

TRIDAPALLI, C. W., **Estudo comparativo de metodologias e ensaios acelerados de corrosão por frestas nas ligas de aço inox AISI 430 e AISI 304**. Florianópolis, 2011.

VASCONCELOS, J. S.; BROSEGUINI, M. **Estudo de corrosão em tubulação de aço carbono provocada por água doce**. Projeto de Graduação, UFES. Vitória, 2013.

VCI, B. **Soluções anticorrosivas para todos processos produtivos**. Disponível em: <<https://www.vcibrasil.com.br/site/produtos/metal-mecanico/protecao-mm>>. Acesso em 20 de out. de 2018.

VESPA, A. S. **Avaliação de inibidores de corrosão em meios agressivos que simulam os de produção de petróleo**. São Paulo, 2017.

VOGEL, A. **Química Analítica Quantitativa**, 5ª ed. São Paulo, Brasil, 1981.

WEISS, E. A. **Oil seed crops**. London: Longman, 659p. 1983.

YOO, S; KIM, Y; CHUNG, K; BAIK, S; KIM, J. **Synthesis and corrosion inhibition behavior of imidazoline derivatives based on vegetable oil**. Corrosion Science. p, 42-54, 59. 2012.

ZENEBON, O.; PASCUET, N. S.; TIGLEA P., **Métodos Físico-Químicos para Análise de Alimentos**. 4ª Edição. Instituto Adolfo Lutz (IAL), São Paulo, 2008.