

INIBIÇÃO À CORROSÃO: COMPARAÇÃO ENTRE AS ISOTERMAS DE ADSORÇÃO DO DODECILBENZENO SULFONATO DE SÓDIO EM SOLUÇÃO E MICROEMULSIONADO EM INTERFACES AÇO-SOLUÇÃO E NITROGÊNIO-SOLUÇÃO

Rossi, C. G. F. T. (UFRN)¹, Teixeira, E. R. F. (UFRN), Gomes, M. P. S. (UFRN), Maciel, M. A. M. (UFRN), Castro Dantas, T.N. (FARN), Scatena Jr., H.(UFRN)

¹catia_gua@yahoo.com.br

Os inibidores de corrosão por adsorção funcionam como filmes protetores sobre áreas anódicas e catódicas que interferem na ação eletroquímica. Nesta categoria incluem-se substâncias orgânicas com grupos fortemente polares, destacando-se os tensoativos, que têm sido usados como inibidores de corrosão em hastes, bombas e tubulações de aço. Este trabalho tem como objetivo comparar as isotermas das interfaces: tensoativo dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS) em solução e microemulsionado com aço e com de nitrogênio. Para a determinação da fração de cobertura em aço utilizou-se o método galvanostático, obtendo os parâmetros por analogia ente um circuito análogo e a cela eletroquímica. A eficiência da inibição à corrosão se relaciona com os valores dos resistores encontrados por: $\theta = (R_i - R_0)/R_i$. R_i e R_0 significam valores dos resistores em solução com e sem tensoativo, na presença do aço. A isoterma de adsorção do sistema de nitrogênio-DBS (solução e microemulsionado) foi determinada através da tensão superficial pelo método da pressão máxima da bolha. As concentrações variaram de 0 a 0,05 mol/L e verificou-se que, mesmo em baixas concentrações, o DBS mostrou uma eficiência de inibição à significativa, seja em solução (72%) ou microemulsionado (77%). A maior eficiência do DBS microemulsionado se deve à grande área de contato interfacial, favorecida pela forma estrutural da microemulsão, além da maior solubilização do tensoativo (DBS) na microemulsão. Para o DBS em solução, a isoterma de Frumkin em interface sólido-líquido teve parâmetro de adsorção 256, sua interação lateral foi -0,7; o DBS microemulsionado teve parâmetro de adsorção 82,5, a interação lateral foi -2,8, e a isoterma de Frumkin em N_2 teve parâmetro de adsorção 343, interação lateral foi -4,08 para o DBS em solução, enquanto que para o DBS em solução salina a constante de adsorção foi 851, interação lateral -3,8, já para o DBS microemulsionado encontrou-se 344 de parâmetro de adsorção, interação lateral foi de -4,6 e em solução salina -4,4 de interação lateral 850 de constante de adsorção. Quando se usa a isoterma de Frumkin, as curvas teóricas de eficiência de inibição à corrosão e de tensão superficial recobrem muito bem as curvas experimentais.

Palavras Chave: inibidores de corrosão, adsorção, tensoativos, método galvanostático e microemulsão.

1. INTRODUÇÃO

Dentre as diversas formas de controle de corrosão, o uso de inibidores tem se mostrado uma ferramenta eficaz, amplamente utilizada na área industrial. As moléculas orgânicas apresentam uma larga escala de interesse onde se destacam os tensoativos que agem formando um filme protetor na interface, sob áreas anódicas e catódicas, que interferem na ação eletroquímica. Na indústria petrolífera, tensoativos aminados são injetados com fluidos de perfuração em poços de petróleo para evitar a corrosão em hastes, bombas e tubulações de aço (Gentil, 1996). Os poucos estudos relacionados ao uso de tensoativos microemulsionados com aplicabilidade de inibição de processos corrosivos em superfície metálica motivou a realização deste trabalho de investigação comparativa do comportamento do tensoativo DBS (dodecilbenzeno sulfonato de sódio), em solução e na forma microemulsionada, recorrendo-se às isotermas de adsorção e para isso foram avaliadas as frações de cobertura do DBS em aço e N_2 .

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Tensoativos

Os tensoativos são moléculas anfífilas, isto é, possuem na sua estrutura duas regiões de polaridades dispares: um grupo polar (ou hidrofílico) e outro apolar (ou hidrofóbico) (Figura 1). A região hidrofílica é constituída por grupos não-iônicos polares, iônicos ou ainda biiônicos (zwitteriônicos). A região hidrofóbica é constituída de uma ou mais cadeias alquílicas ou alquilfenílicas, que apresentam oito carbonos ou mais (Attwood e Florence, 1983). Na Figura 1 tem-se uma representação da molécula do DBS.

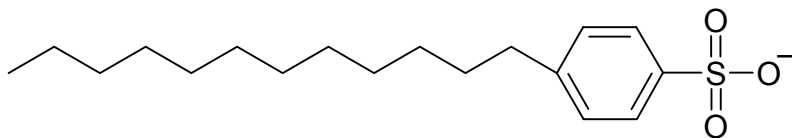


Figura 1. Representação da fórmula estrutural do dodecilbenzeno sulfonato de sódio (DBS).

A presença destas duas regiões distintas nesta molécula faz com que ela apresente uma grande capacidade de adsorção na interface ar-água, óleo-água, sólido-água e sólido-ar reduzindo a tensão superficial e/ou interfacial e a energia livre total desses sistemas (Rosen, 1989).

Os tensoativos possuem inúmeras denominações que variam de acordo com sua aplicação, podendo ser chamados de: emulgador, dispersante, umectante, detergente, antiespumante, desengraxante, lubrificante, antiestático, amaciante, espumante, espalhante, emoliente, penetrante e solubilizante.

2.1.1 Classificação

Os tensoativos são freqüentemente empregados para modificar o meio reacional, solubilização de espécies de baixa solubilidade, posição de equilíbrio das reações químicas, velocidade reacional e, em alguns casos, a estereoquímica de compostos. Entretanto, essas características dependem da natureza da reação, do tipo de composto reativo, da forma da estrutura tensoativa e do tipo de grupo hidrófilo que é classificado em função de presença ou ausência de carga elétrica localizada (Porter, 1978).

Os tensoativos aniônicos são compostos orgânicos que durante a sua dissociação formam um ânion de cadeia hidrocarbonada longa, que é portador da atividade superficial. Fazem parte desses grupos os ácidos graxos que possuem cadeia hidrocarbonada longa, os sais desses ácidos (sabões comuns, sais de sódio ou de potássio de um ácido orgânico), os compostos sulfonados que podem ser representados pela fórmula geral $R-SO_3^-Na^+$ e os sulfatados pela fórmula $R-O-SO_3^-Na^+$. Os tensoativos catiônicos possuem em geral a fórmula $R_nX^+Y^-$ onde, R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X^+ é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y^- é um contra-íon (Shulman e Roberts, 1982).

2.2 Microemulsão

As microemulsões foram introduzidas na literatura por Hoar e Shulman, em 1943, ao descreverem sistemas transparentes formados espontaneamente quando óleo e água eram misturados com quantidades relativamente grandes de tensoativo iônico que, por sua vez, eram misturados a um álcool de cadeia média. Entretanto, o termo microemulsão foi utilizado somente no final da década de 50 por Schulman e colaboradores (Benita, 1998).

As microemulsões são definidas como sistemas termodinamicamente estáveis, isotrópicos e transparentes, de dois líquidos imiscíveis (usualmente água e óleo), estabilizados por um filme de compostos tensoativos, localizados na interface óleo-em-água (O/A) ou água-em-óleo (A/O) (Benita, 1998). Apesar da denominação “micro”, o sistema envolve gotículas suficientemente pequenas para ser opticamente transparentes. Por esta razão outras denominações estão sendo usadas, como “submicron” e “nanoemulsion” (Lawrence, 1994).

Schulman, em 1982, propôs um modelo estrutural, que se mostra adequado para microemulsões ricas em óleo ou água. Segundo este modelo, as microemulsões são constituídas de microgotículas dispersas, dinâmicas, com um diâmetro variando entre 10 e 200 nm. Nas microemulsões do tipo óleo em água (O/A), as microgotículas são ditas diretas. Nas microemulsões do tipo água em óleo (A/O) as microgotículas são do tipo inverso. Em cada caso, as moléculas dos tensoativos se comportam de forma que suas cabeças polares estejam voltadas para a fase aquosa e suas caudas apolares se dirijam para a fase óleo (Schulman e Roberts, 1982). Mas o modelo estrutural descrito por Schulman não é representativo para microemulsões que contêm quantidades aproximadamente iguais de óleo e água. Neste caso, a estrutura da microemulsão fica mais bem caracterizada pelo modelo de bicamadas contínuas e dinâmicas, sugerido por Scriven, em 1977 (Scriven, 1977).

2.3 Concentração micelar crítica (CMC)

A CMC é a concentração (ou faixa restrita de concentração) mínima de tensoativo necessária para a formação das micelas. Abaixo da CMC, o tensoativo está predominantemente na forma de monômeros; quando a concentração está abaixo, porém próxima da CMC, existe um equilíbrio dinâmico entre monômeros e micelas. A combinação destas propriedades distintas confere à molécula características únicas na dissolução aquosa. Em concentrações acima da CMC, as micelas possuem um diâmetro entre 3-6 nm o que representa de 30-200 monômeros. A CMC depende da estrutura do tensoativo (tamanho da cadeia do hidrocarboneto) e das condições experimentais (força iônica, contra-íons, temperatura, etc) (Maniasso, 2001).

Experimentalmente, a CMC pode ser determinada por uma grande variedade de técnicas, cerca de 70, envolvendo medidas de propriedades físicas, tais como: tensão superficial, condutividade elétrica, espalhamento de luz, pressão osmótica, absorção de corantes, índice de refração, etc. A faixa de concentração correspondente à CMC, depende da propriedade física que está sendo medida (Benito *et al.*, 1997).

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Na obtenção das isotermas de adsorção foram utilizados dois métodos: o método galvanostático, para o sistema sólido-líquido, e o método da medida da tensão superficial com borbulhamento, para o sistema gás-líquido, e para o estudo da adsorção foram preparadas soluções de DBS e DBS microemulsionado (DBS-ME) na presença de água e solução salina (NaCl).

3.1 Preparo das soluções para os sistemas sólido-líquido e gás-líquido

Preparou-se uma solução de NaCl padrão a 0,5% em massa e dissolveu-se DBS nela e para o sistema DBS-ME foi escolhido um ponto dentro da região de WIV rico em água. O sistema microemulsionado é composto de tensoativo (DBS), cotensoativo (butanol), fase aquosa (água) e fase oleosa (querosene).

A tabela 1 mostra a relação das proporções do volume de NaCl, DBS e concentração de DBS utilizados nos ensaios de interface sólido-líquido. Para o sistema contendo DBS-ME as proporções e concentrações funcionaram de maneira análoga.

Tabela 1. Volume de NaCl em função da concentração de DBS.

V_{NaCl} (mL)	V_{DBS} (mL)	[DBS]/%
20	0	0
18	2	0,05
16	4	0,1
14	6	0,15
12	8	0,2
10	10	0,25
8	12	0,3
6	14	0,35
4	16	0,4
2	18	0,45
0	20	0,5

Para o sistema gás-líquido os ensaios foram realizados com diluições sucessivas do DBS e DBS-ME em água salina com NaCl 0,5%. A cada diluição foi medida a tensão superficial para a construção das curvas de tensão superficial versus concentração e a partir destas foram obtidas as isotermas de adsorção.

3.2 Isotermas em interface sólido-líquido

Os ensaios foram realizados em célula clássica de três eletrodos: o eletrodo de referência em Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono 1020. Utilizou-se o potenciostato-galvanostato MQPG-01, da Microquímica, para as medidas de inibição à corrosão. Aplicou-se uma corrente controlada de varredura linear, dada por:

$$i = i_0 + \lambda t \quad (1)$$

entre $-300\mu A$ e $+300\mu A$ por 100s. Na equação (1), i é a corrente elétrica, i_0 a corrente inicial, λ a taxa de variação da corrente em relação ao tempo e t o tempo de varredura. Resolvendo o circuito (célula) de um capacitor em série com um resistor baseado e usando a equação 1 temos o potencial:

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

sendo R a resistência à transferência de carga, obtida segundo a curva quadrática da diferença de potencial versus corrente, e C a capacitância do sistema.

Para cada concentração, a medida de resistência à corrosão foi repetida até que o desvio padrão fosse menor do que 5%. O cálculo da eficiência de inibição foi baseado na equação de fração de cobertura (Equação 3):

$$\theta = \frac{R - R_0}{R} \quad (3)$$

onde R_0 é a resistência à corrosão para uma solução suporte (NaCl 0,5%) que não contém inibidor e R a resistência a corrosão com o inibidor. A isoterma de Frumkin (Equação 4) foi a que melhor se ajustou aos sistemas estudados:

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = KC \exp(A\theta) \quad (4)$$

na qual θ é a fração de cobertura, A é o parâmetro de interação lateral, K é a constante de adsorção e C é a concentração do tensoativo. Os valores de K e A foram calculados por programa computacional que utiliza método numérico obedecendo a critérios de erro.

3.3 Isotermas em interface gás-líquido

As tensões superficiais foram obtidas pelo método de borbulhamento de nitrogênio, sendo o sistema composto por dois capilares de diâmetros diferentes. Foi utilizado o tensiômetro de borbulhamento SensaDyne para a realização dos ensaios de tensão superficial à pressão constante, 200 kPa, sendo essa técnica baseada na diferença de pressão entre os dois capilares para a medida de tensão superficial.

A tensão superficial dos sistemas estudados depende da concentração, então as isotermas foram obtidas a partir da equação de Gibbs (Equação 5), que relaciona a tensão superficial γ com a concentração C . Nesta equação, R , T e Γ são, respectivamente, a constante universal dos gases, a temperatura e o excesso superficial.

$$d\gamma = -RT\Gamma \ln C \quad (5)$$

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

$$\theta = \frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} \quad (6)$$

Substituindo Γ da equação 6 na equação 5 e resolvendo a equação diferencial em relação a θ temos a equação para encontrar os parâmetros da isoterma de Frumkin a partir das medidas de tensão superficial:

$$\gamma = \gamma_0 + RT\Gamma_{\max} \left[\frac{A\theta^2}{2} + \ln(1 - \theta) \right] \quad (7)$$

Cujos parâmetros tem os seguintes significados: γ é a tensão superficial, γ_0 é a tensão superficial do sistema sem tensoativo. Os valores de γ , $\Gamma_{\max}$ e θ são calculados nesta relação. Os parâmetros são calculados minimizando a soma das diferenças entre as tensões observadas e calculadas com um programa computacional.

4. RESULTADO E DISCUSSÃO

Após a construção do diagrama de fases para o sistema ME-DBS (Figura 1), a composição escolhida foi C/T = 30%, Fo = 10% e Fa = 60%, por ser uma microemulsão rica em água, fator importante na obtenção de medidas de corrosão.

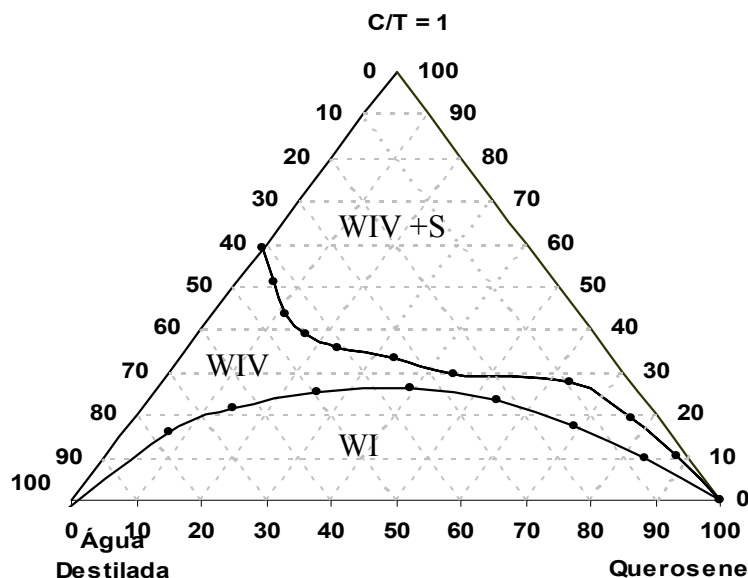


Figura 1. Diagrama pseudoternário do sistema microemulsionado do DBS na razão $C/T = 1$.

4.1 Isotermas em interfaces gás-líquido

Comparando-se as curvas das tensões superficiais do DBS em água (Figura 2a) e DBS em solução salina (Figura 2b) observa-se uma curvatura mais acentuada do sistema DBS em NaCl. Uma presença maior de cátions Na^+ , proveniente do NaCl, favorece uma maior interação eletrostática entre os grupos $(-\text{SO}_3^-)$, que são as cabeças polares do tensoativo DBS. Essa maior interação, e conseqüente estabilidade, foi ocasionada pela diminuição da energia livre, acarretando uma diminuição na CMC (Tabela 2).

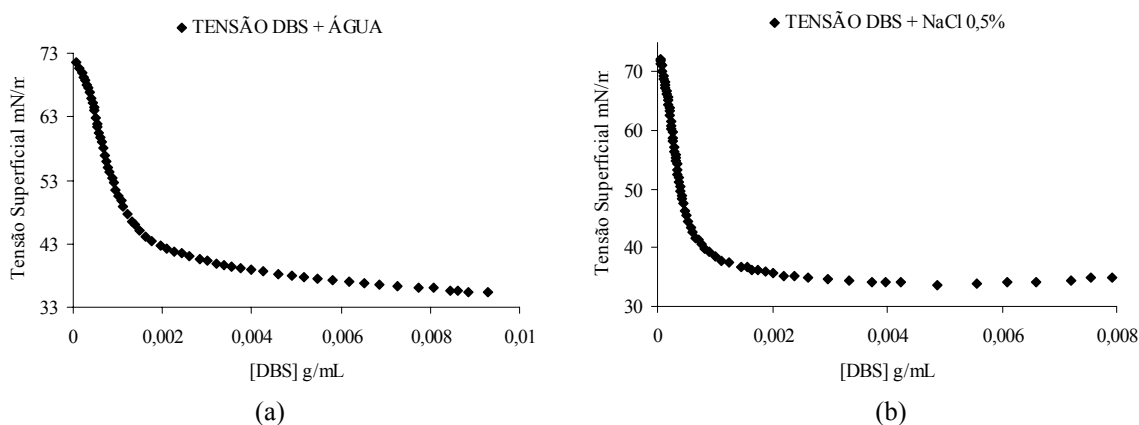


Figura 2. Gráficos das tensões superficiais dos sistemas DBS + água (a) e DBS + NaCl 0,5% (b).

Observando-se os parâmetros da isoterma de Frumkin (Tabela 2) para os sistemas DBS em água (Figura 3a) e DBS em NaCl (Figura 3b), constatou-se que a interação lateral (A) do sistema DBS + NaCl exibiu menor atração entre os grupos carregados do tensoativo, devido às maiores interações eletrostáticas causadas pelo cátion Na^+ . Mas, em contrapartida, sua constante de adsorção (K) aumentou consideravelmente, logo a adsorção do sistema DBS em solução salina foi muito mais eficiente devido à diminuição da energia livre. Provavelmente a presença deste sal favoreceu uma maior organização na adsorção do tensoativo na interface gás-líquido.

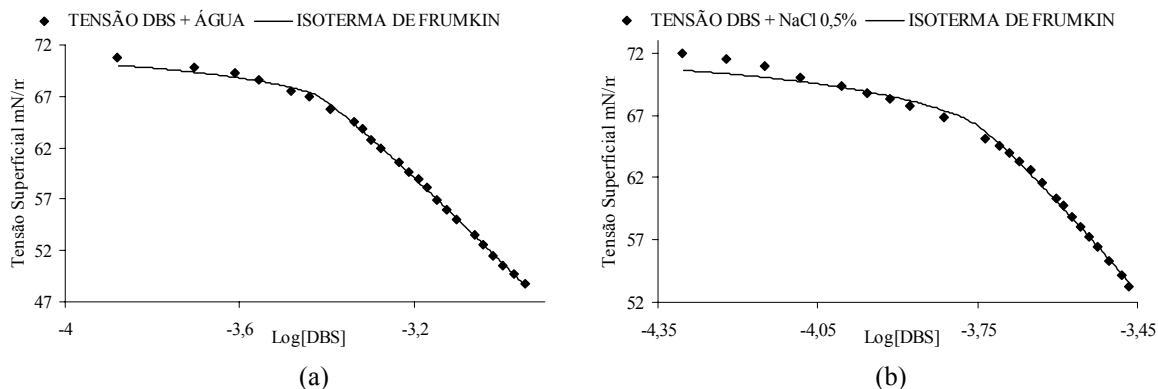


Figura 3. Gráficos das isotermas de Frumkin para os sistemas DBS + água (a) e DBS + NaCl 0,5% (b).

Analisando os gráficos de tensão superficial dos sistemas ME-DBS em água (Figura 4a) e ME-DBS em NaCl (Figura 4b) constatou-se que a CMC no sistema ME-DBS em meio salino aumentou (Tabela 2), ao contrário do que aconteceu com o tensoativo em solução. Isto aconteceu porque, na microemulsão existem agregados micelares em equilíbrio dinâmico permanente com a solução de monômeros presentes na microemulsão. Então a adição do contra-íon Na^+ deslocou o equilíbrio no sentido oposto à formação de micelas, conseqüentemente ocorreu um aumento da CMC, necessitando assim de uma maior quantidade de tensoativo para a formação de micelas. Com o aumento da CMC, a constante de adsorção também aumentou (Tabela 2), logo o sistema ME-DBS perdeu um pouco da estabilidade na sua formação ao se adicionar solução salina.

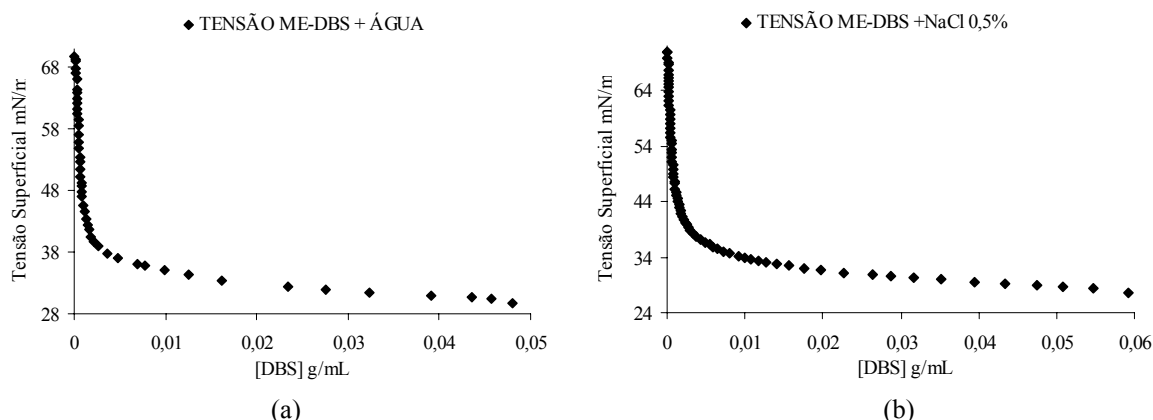


Figura 4. Gráficos das tensões superficiais dos sistemas ME-DBS + água (a) e ME-DBS + NaCl 0,5% (b)

Comparando-se as isotermas de adsorção dos sistemas ME-DBS em água (Figura 5a) e ME-DBS em NaCl (Figura 5b) constatou-se que o parâmetro de interação lateral no sistema salino foi maior (Tabela 2), conseqüentemente o sistema foi menos atrativo que o sistema em água. Com a proximidade dos contra-íons (Na^+) da superfície micelar ocorreu uma diminuição das cargas dos grupos polares dos tensoativos, reduzindo as forças atrativas (pontes de hidrogênio) que formaram a micela. A constante de adsorção do sistema microemulsionado aumentou significativamente com a adição do NaCl, causando uma diminuição na energia livre do sistema, de maneira análoga ao sistema DBS em solução salina. A presença de uma maior quantidade de cátions favoreceu uma diminuição do tamanho micelar (menor energia livre) contribuindo para uma adsorção mais forte e eficiente.

Tabela 2. Parâmetros de micelização e adsorção das isotermas gás-líquido

Sistema	CMC g/mL	A	K
DBS + Água	$15,6 \cdot 10^{-4}$	-4,1	343
DBS + NaCl 0,5%	$7,7 \cdot 10^{-4}$	-3,8	851
ME-DBS + Água	$11,8 \cdot 10^{-4}$	-4,6	344
ME-DBS + NaCl 0,5 %	$18,6 \cdot 10^{-4}$	-4,4	850

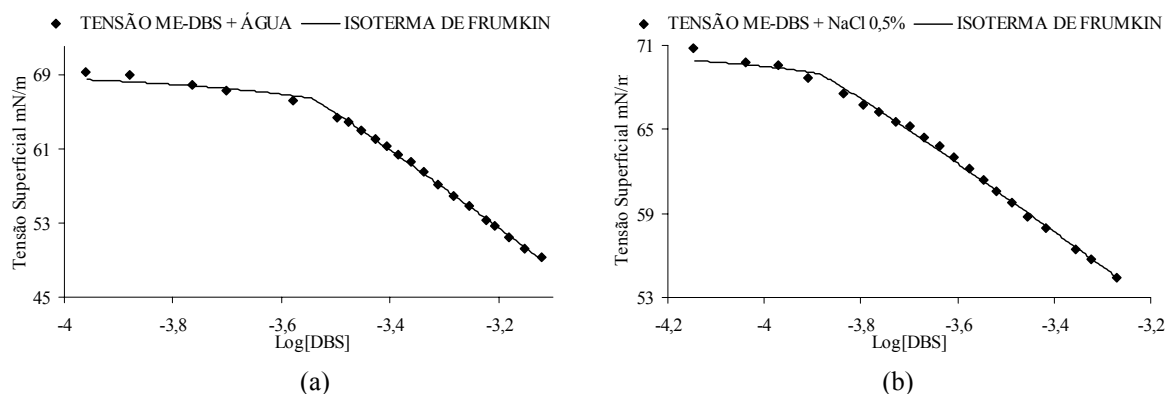


Figura 5. Isotermas de Frumkin para os sistemas ME-DBS + água (Esquerda) e ME-DBS + NaCl 0,5% (Direita).

4.2 Isotermas em interface sólido-líquido

Analisando as isotermas de eficiências à inibição da corrosão (Figura 6), observou-se que o valor do parâmetro de interação lateral (A) (Tabela 3) do sistema DBS + NaCl 0,5% foi próximo de zero. O aumento da concentração dos cátions Na^+ no sistema acarretou uma proximidade dos grupos polares do DBS, propiciando uma menor atração durante a adsorção na interface metálica. Em contrapartida a constante de adsorção foi menor que no sistema microemulsionado, evidenciando uma contribuição extremamente forte dos eletrólitos na formação da monocamada, causando uma diminuição da energia livre e estabilidade do filme interfacial.

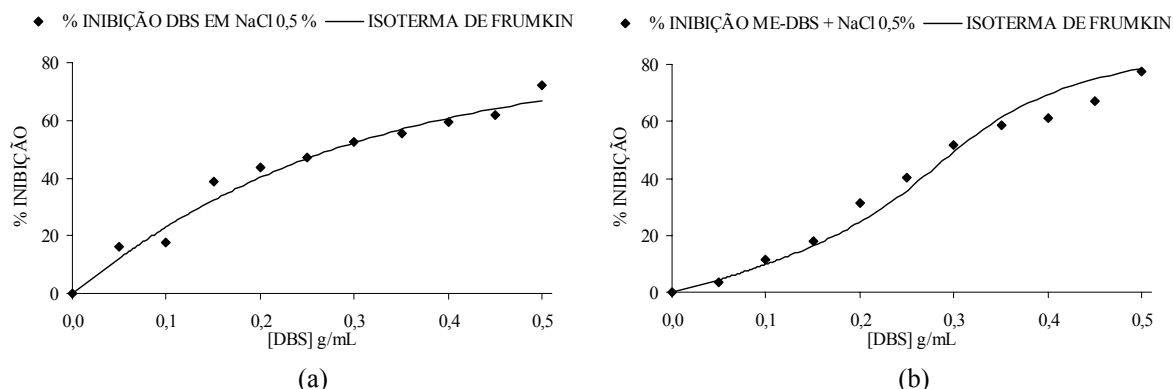


Figura 6. Gráficos de eficiências a corrosão e isotermas de Frumkin para os sistemas ME-DBS em NaCl 0,5% (a) e ME-DBS em NaCl 0,5% (b)

No sistema microemulsionado a interação lateral foi mais atrativa (Tabela 3), isto se deve aos tensoativos estarem em uma forma micelar mais organizada, favorecendo uma maior atração na interface. No entanto sua constante de adsorção foi menor, porque os agregados micelares perdem um pouco de sua carga superficial (neutralização da carga negativa pelo contra-íon Na^+), logo sua adsorção é mais fraca e sua energia livre de adsorção maior. Mas, apesar da microemulsão de DBS possuir uma adsorção mais fraca, sua inibição à corrosão máxima atingiu o valor de 77,6%, que é maior que a inibição máxima do DBS em solução (72,3%). A inibição da microemulsão de DBS foi maior porque adsorve com mais eficiência, por ser estável e organizada estruturalmente, apesar de adsorver com menos força. Essa organização estrutural direciona os grupos sulfonados do DBS para a interface metal-líquido.

Tabela 3. Parâmetros de adsorção em aço-carbono.

Sistema	K	A	% de Inibição Máxima
DBS + NaCl 0,5%	256	-0,7	72,3
ME-DBS + NaCl 0,5%	82,5	-2,8	77,6

5. CONCLUSÕES

A realização deste trabalho permitiu concluir que o DBS em solução e microemulsionado podem ser empregados como inibidores de corrosão, verificando-se que, mesmo em baixas concentrações, o DBS em solução e o DBS-ME apresentaram, respectivamente, 72,3% e 77% de eficiência.

A determinação da CMC, através de medidas de tensão superficial, utilizando água destilada e solução salina (0,5% de NaCl), mostrou que a presença de eletrólitos ocasionou uma diminuição na CMC para o tensoativo livre e um aumento para o tensoativo microemulsionado, favorecendo uma maior interação eletrostática entre as cabeças polares do tensoativo microemulsionado.

De maneira geral, o sistema microemulsionado é apropriado para inibir a corrosão em sistemas nos quais a concentração do inibidor pode variar em ampla faixa de concentração.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ATTWOOD, D., FLORENCE A. T., Surfactant Systems. Their chemistry pharmacy and biology. Chapman and Hall, New York. 1983.
- BENITA, S. Submicron emulsion in drug targeting anal delivery, Harwood Academic, Amsterdam. 1998.
- GENTIL, V. Corrosão, 3ª ed., Livros Técnicos e Científicos S. A., Rio de Janeiro. 1996.
- LAWRENCE, M. J. Surfactant systems: microemulsions and vesicles as vehicles for drug delivery. Europe Journal of Drug Metabolism and Pharmacokinetics, v. 19, p.257-269, 1994.
- MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. Química Nova, v. 24, p. 87-93, 2001.
- BENITO, I.; GARCÍA, M. A.; MONGE, C.; SAZ, J. M.; MARINA, M. L. Spectrophotometric and conductimetric determination of the critical micellar concentration of sodium dodecyl sulfate and cetyltrimethylammonium bromide micellar systems modified by alcohols and salts. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 125, p. 221-224. 1997.
- PORTER, M. R. Recent developments in the analysis of surfactants. Critical reports on applied chemistry, Elsevier Science Ltd, Londres. 1978.
- ROSEN, M. J. Surfactants and interfacial phenomena. 2ª ed., John Wiley & Sons, New York. 1989.
- SCHULMAN, J. H.; ROBETS, T. S. Microemulsions. Plenum Press, New York. 1982.
- SCRIVEN, L. E. Micelization, solubilization and microemulsion. Plenum Press, New York. 1977.