



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO DO EXTRATO AQUOSO DE CARQUEJA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO
PARA O AÇO-CARBONO 1020 EM MEIO ÁCIDO.

RAFAELA DA SILVA TRINDADE

RIO DE JANEIRO

2015

RAFAELA DA SILVA TRINDADE

**ESTUDO DO EXTRATO AQUOSO DE CARQUEJA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO
PARA O AÇO-CARBONO 1020 EM MEIO ÁCIDO.**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Química.

Orientador: Eliane D'Elia

Rio de Janeiro

2015

ESTUDO DO EXTRATO AQUOSO DE CARQUEJA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO
PARA O AÇO-CARBONO 1020 EM MEIO ÁCIDO

RAFAELA DA SILVA TRINDADE

Projeto final de curso submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Banca examinadora:

Eliane D'Elia – Profa. Dsc, Orientador

Emerson Schwingel Ribeiro – Prof. Dsc, UFRJ

Vanessa Vasconcelos Torres – Profa. Dsc, IFRJ

Rio de Janeiro

2015

*Dedico este trabalho à minha avó Wanda
(in memorian) e ao meu avô Celso.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pois sem a Sua força eu não conseguiria chegar até este momento.

Aos meus pais, Celso Trindade e Marilza Trindade pelo total apoio e por terem sempre acreditado em mim, com todo amor e carinho.

Ao meu namorado e melhor amigo, Davi Monteiro, por estar ao meu lado em todos os momentos da minha vida, me ajudando sempre a renovar a auto-estima.

Às minhas grandes amigas Carolina Vega e Márcia Simões por estarem presentes nos momentos mais felizes e também nos mais difíceis durante a graduação, sempre com palavras de conforto e ânimo.

Aos amigos, Ana Clara Bauerfeldt, Clara Teixeira, Davi Izidro, Elaine César, Higor Valdez, Nathália Lima, Taíssa Souza e Vinícius Melo, por terem participado intensamente ao meu lado durante todo o curso.

A todos os amigos do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica, em especial, Érica dos Santos, Kelly Ribeiro e Michelle André pela paciência e grande ajuda nos experimentos realizados.

A todos que contribuíram de alguma forma para este trabalho.

RESUMO

TRINDADE, Rafaela da Silva. ESTUDO DO EXTRATO AQUOSO DE CARQUEJA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO PARA O AÇO-CARBONO 1020 EM MEIO ÁCIDO. Orientadora: Eliane D'Elia, D.sc. Projeto Final de curso. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

Este estudo avaliou a ação inibidora do extrato aquoso de carqueja na corrosão do aço-carbono 1020 em solução 1 mol L^{-1} de HCl. Foram realizados ensaios de perda de massa com variação de tempo, concentração e temperatura, ensaios de impedância eletroquímica, curvas de polarização, além de análise da superfície do material por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e teste para quantificação de compostos fenólicos. Nos ensaios gravimétricos, houve um aumento da eficiência de inibição com o aumento do tempo de imersão e da concentração. Já os ensaios gravimétricos com variação de temperatura mostraram uma diminuição da energia de ativação aparente associada ao processo de corrosão nos ensaios na presença do inibidor comparados aos ensaios na ausência do mesmo, caracterizando assim, um mecanismo de adsorção química. Os ensaios de impedância eletroquímica mostraram um aumento da resistência de polarização e a diminuição da capacitância da dupla camada elétrica. A adsorção se adequou à Isoterma de Langmuir. As curvas de polarização potenciodinâmica indicaram que o extrato de carqueja atuou como inibidor de adsorção, diminuindo a densidade de corrente anódica e catódica. A análise de superfície evidenciou a formação de uma camada protetora na presença do extrato. O teste de quantificação de compostos fenólicos revelou a presença de 115,0 mg de fenóis em 1,0 g da amostra.

ABSTRACT

TRINDADE, Rafaela da Silva. ESTUDO DO EXTRATO AQUOSO DE CARQUEJA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO PARA O AÇO-CARBONO 1020 EM MEIO ÁCIDO. Orientadora: Eliane D'Elia, D.sc. Projeto Final de curso. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2015.

This study evaluated the inhibitory action of the aqueous extract of gorse on the corrosion of carbon steel 1020 in 1 mol.L⁻¹ of HCl. Tests of mass loss were performed varying time, concentration and temperature. Also, electrochemical impedance, polarization curves, and surface analysis of the material by Scanning Electron Microscopy (SEM) tests for quantitation of phenolic compounds were performed. In gravimetric tests, inhibition efficiencies were increased by increasing immersion time and concentration. However, the gravimetric tests varying temperature showed a decrease in the apparent activation energy which is associated with the corrosion process on tests performed in the presence of the inhibitor when they were compared to the tests in the absence of it. Therefore, it characterized a chemical adsorption mechanism. The electrochemical impedance tests showed an increase of the polarization resistance and a decrease of capacitance of the double electric layer. Due to that, the adsorption isotherm is adapted to the Langmuir. In addition, the potentiodynamic polarization curves indicated that the broom extract served as adsorption inhibitor, reducing the anodic and cathodic current density. In the final analysis, the surface analysis confirmed the formation of a protective layer in the presence of the extract. Also, the quantitation test of phenolic compounds showed the presence of 115,0 mg phenol in 1,0 g of the sample.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Diagrama de polarização: ação de inibidor anódico, (a) com inibidor; (b) sem inibidor. (GENTIL, 2011).....	23
Figura 3.2 - Diagrama de polarização: ação de inibidor catódico. (a) Com inibidor; (b) sem inibidor. (GENTIL, 2011).....	24
Figura 3.3 - Ramos da espécie <i>Baccharis Trimeria</i>	29
Figura 3.4 - Polarização anódica e catódica (WOLYNEC, 2003).....	30
Figura 3.5 - Curvas de polarização anódica (j_a) e catódica (j_c). (WOLYNEC, 2003).....	31
Figura 3.6 - Curvas de polarização anódica (j_a) e catódica (j_c) com extrapolação das retas de Tafel.(WOLYNEC,2003).....	33
Figura 3.7 - Arranjo experimental utilizado para realizar medidas de impedância.....	35
Figura 3.8 - Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito (WOLYNEC, 2003)	36
Figura 3.9 - Diagrama de Nyquist correspondente ao circuito elétrico mostrado acima.....	36
Figura 4.1 - Folhas de carqueja.	42
Figura 4.2 - Liofilizador utilizado para a obtenção do extrato de carqueja.....	42
Figura 4.3 - Ensaio gravimétrico com variação de tempo e concentração.	44
Figura 4.4 - Banho com sistema de aquecimento.....	45
Figura 4.5 - Sistema composto pela célula eletroquímica e os eletrodos.....	46
Figura 4.6 - Potenciostato acoplado a um computador e à célula eletroquímica.	47
Figura 4.7 - Microscópio eletrônico de varredura do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM) utilizado para análise da superfície do aço-carbono 1020 em meio ácido. .	50
Figura 4.8 - Tubos de ensaio contendo a solução de carbonato e o reagente de Folin, na presença e ausência do extrato de carqueja.....	51
Figura 5.1 - Curva $\log W_{corr} \times 1/T$ para o cálculo da energia de ativação aparente associada ao processo de corrosão realizado na presença e ausência do extrato de carqueja.	54
Figura 5.2 - Diagramas de impedância eletroquímica para o aço-carbono 1020 em $HCl 1 mol L^{-1}$, na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato de carqueja.	56
Figura 5.3 - Isoterma de Langmuir obtida a partir dos resultados dos ensaios de Espectroscopia e Impedância Eletroquímica para o extrato de carqueja.	57
Figura 5.4 - Curvas de polarização anódica e catódica, obtidas na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato de carqueja.....	58

Figura 5.5 - Análise da morfologia da superfície do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L ⁻¹ na ausência de 400 mg L ⁻¹ do extrato de carqueja.	60
Figura 5.6 - Análise da morfologia da superfície do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L ⁻¹ na presença de 400 mg L ⁻¹ do extrato de carqueja.	60
Figura 5.7 - Gráfico Concentração de Ácido Gálico (mg L ⁻¹) x Absorvância.	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Composição química do aço SAE 1020.....	20
Tabela 3.2 - Trabalhos produzidos com inibidores de corrosão naturais.....	27
Tabela 5.1 - Resultados dos ensaios gravimétricos para o aço-carbono 1020 com variação de tempo e concentração.....	52
Tabela 5.2 - Resultados dos ensaios gravimétricos na presença e ausência de 200 mg L ⁻¹ do extrato de carqueja, durante 2 horas com variação de temperatura.....	53
Tabela 5.3 - Valores de energia de ativação aparente associada ao processo de corrosão ocorrido na presença e ausência do extrato de carqueja.....	54
Tabela 5.4 - Parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	55
Tabela 5.5 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas, obtidas na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato de carqueja.....	58
Tabela 5.6 - Valores de absorvâncias obtidas para a amostra contendo o extrato de carqueja.....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A – Fator pré-exponencial

Ea - Energia de ativação

R - Constante universal dos gases ideais

T - Temperatura

SAE – Society of automotive engineers

PIB – Produto Interno Bruto

Cdl - Capacitância da dupla camada elétrica

EI - Eficiência de inibição

$f_{\text{máx}}$ - Frequência máxima

MEV- Microscopia eletrônica de varredura

V- Volt

Ω - Ohm

Θ - Grau de recobrimento

Δm – Perda de massa

W_{corr} – Taxa de corrosão

OCP - potencial de circuito aberto

E_{corr} - potencial de corrosão

j_{corr} - densidade da corrente de corrosão

β_a - constante anódica de Tafel

β_c - constante catódica de Tafel

EIS – Espctroscopia de Impedância Eletroquímica

η_a – Sobretensão anódica

η_c – Sobretensão catódica

F – Constante de Faraday

Z_r – Impedância real

Z_i – Impedância imaginária

R_p – Resistência de polarização

R_{ct} - Resistência de transferência de carga

R_e – Resistência do eletrólito

E_{CA} – Potencial de circuito aberto

K_{ads} – Constante de equilíbrio de adsorção

R^2 – Coeficiente de correlação linear

EAG – Equivalente de Ácido Gálico

LMCM - Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais

PEMM - Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais

CT – UFRJ - Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Rio de Janeiro

FCR - Folin-Ciocalteu Reagent

FRA - Frequency Response Analyser

GPES - General Purpose Electrochemical System

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
2. OBJETIVOS	17
2.1. Objetivo Geral	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1. Corrosão	18
3.2. Aço-Carbono	19
3.2.1. Aço-carbono 1020.....	20
3.3. Reações Anódicas e Catódicas.....	21
3.4. Inibidores de corrosão	21
3.4.1. Inibidores de corrosão anódicos.....	22
3.4.2. Inibidores de corrosão catódicos	24
3.4.3. Inibidores de adsorção.....	25
3.4.4. Inibidores de corrosão naturais.....	26
3.5. Carqueja	29
3.6. Técnicas Eletroquímicas	31
3.6.1. Determinação do potencial de corrosão e medidas de polarização	31
3.6.2. Impedância Eletroquímica.....	36
3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	39
3.8. Teste de Fenóis Totais.....	40
4. MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1. Análise Gravimétrica.....	41
4.1.1. Infusão da amostra	41
4.1.2. Liofilização da amostra	42
4.1.3. Preparo das soluções	43
4.1.4. Ensaio Gravimétricos com variação de tempo e concentração.....	43
4.1.5. Ensaio gravimétricos com variação de temperatura	45
4.2. Ensaio Eletroquímicos	46
4.2.1. Medidas de potencial de circuito aberto.....	47
4.2.2. Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	47
4.2.3. Ensaio de Polarização Eletroquímica	48
4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	49

5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
5.1.	Ensaio gravimétrico na presença e ausência do extrato de carqueja com variação de tempo e concentração.....	52
5.2.	Ensaio gravimétrico na presença e ausência do extrato de carqueja com variação de temperatura.....	53
5.3.	Ensaio Eletroquímico	55
5.3.1.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	55
5.3.2.	Polarização Eletroquímica.....	58
5.4.	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	60
5.5.	Teste de Fenóis totais utilizando reagente de Folin	60
6.	CONCLUSÕES.....	62
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	63

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento tecnológico é frequentemente limitado pela falta de conhecimento sobre as características dos materiais. Propriedade como a determinação do comportamento da corrosão é de difícil controle, devido a isso, o desenvolvimento da sociedade moderna e da indústria levou a uma forte demanda por profissionais com conhecimento especializado nesta área. (BARDAL, 2003)

As perdas financeiras ocasionadas pelos processos de degradação e corrosão das estruturas metálicas e de concreto são, em geral, muito elevadas, chegando a um custo de 3,5% do PIB anual do Brasil (PORTELLA, 2006), enquanto que no período de 1999 a 2001, estudos realizados nos Estados Unidos, apontaram 276 bilhões de dólares (o que representa cerca de 3,1% do PIB americano) como custo direto da corrosão. (KOCH, 2002)

Com a finalidade de reduzir os altos custos gerados, substâncias como inibidores de corrosão têm sido bastante utilizadas por diversas indústrias como um dos melhores métodos para a proteção contra a deterioração de materiais, e muitas pesquisas visam à utilização de novos compostos com esse objetivo. (GENTIL, 2011)

Apesar da utilização dos inibidores de corrosão ser um dos melhores métodos na prevenção da corrosão, é importante verificar as propriedades e os mecanismos de ação destas substâncias, a fim de evitar efeitos prejudiciais ao meio ambiente, já que muitos produtos são compostos de uma mistura de substâncias orgânicas com grupamentos fortemente polares. (GENTIL, 2011)

É de extrema importância que a pesquisa pela busca de novas formulações de inibidores de corrosão venha atender os objetivos industriais, mas sob critérios conscientes, de forma que, esses produtos não prejudiquem os desejos e as metas da sociedade. Sob este ponto de vista, tem-se o desenvolvimento dos inibidores verdes como um futuro altamente promissor. (ALENCAR, 2013)

Diante desses fatores, muitos pesquisadores direcionaram seus trabalhos para o estudo de extratos naturais como inibidor de corrosão para diferentes metais e meios corrosivos. Nos últimos anos, foram realizadas pesquisas com inibidores verdes (EL-ETRE e ABDALLAH, 2000; SATAPATHY et. al., 2009; ABIOLA et. al., 2009; DA ROCHA et. al., 2012; TORRES et. al., 2011; PEREIRA et. al., 2012), que apontaram grandes resultados de eficiência de inibição, motivando então, o estudo como inibidor de corrosão, das folhas de *Baccharis Trimeria*, conhecida popularmente como carqueja.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo Geral

Avaliar a ação inibidora do extrato aquoso de carqueja, obtido por infusão, no processo de corrosão do aço-carbono 1020 em solução 1 mol L^{-1} de HCl. Esta investigação se dará pela utilização de técnicas eletroquímicas e ensaios gravimétricos.

2.2. Objetivos Específicos

- Realizar ensaios gravimétricos em diferentes tempos de imersão e concentrações para avaliar a estabilidade do extrato de carqueja;
- Avaliar o efeito da temperatura na corrosão do aço-carbono 1020 em solução 1 mol L^{-1} de HCl na ausência e presença do extrato, identificando o mecanismo de adsorção do extrato de carqueja;
- Obtenção de curvas de polarização eletroquímica, observando a modificação das reações anódicas e catódicas;
- Obtenção de diagramas de Nyquist a partir dos resultados obtidos nos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;
- Avaliar a proposta da Isoterma de Langmuir como possível mecanismo de adsorção do inibidor, através dos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica;
- Verificar se ocorreu proteção da superfície através da adsorção de compostos contidos no extrato, utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Quantificar o teor de fenóis totais presentes no extrato, seguindo a metodologia proposta por SINGLETON, 1999.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Corrosão

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química e eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos. (GENTIL, 2011)

Esta deterioração de materiais metálicos é capaz de afetar diferentes áreas da indústria de várias formas, como:

- Utilização de maiores equipamentos de segurança;
- Gastos com energia e mão de obra;
- Utilização de materiais mais caros;
- Parada temporária na produção para correção e manutenção de equipamentos e tubulações; (FELIPE et. al., 2013)

As medidas tomadas são extremamente necessárias para que se evite perda ou contaminação de produtos e alterações nos resultados de eficiência. (FELIPE et. al., 2013)

Existem diferentes formas, nas quais a corrosão pode ser apresentada e nestas, são consideradas a aparência ou forma de ataque. De acordo com estas características, pode-se ter corrosão segundo a morfologia, as causas ou mecanismos, os fatores mecânicos, o meio corrosivo e a localização do ataque, podendo se dar através de um processo químico, eletroquímico ou eletrolítico. Estas formas quando são devidamente identificadas, ajudam a aplicar a medida correta para que este processo seja evitado ou minimizado. (GENTIL, 2011)

3.2. Aço-Carbono

Muitos dos materiais metálicos não são compostos apenas de um elemento e sim de dois ou mais, onde pelo menos um é um metal. Para estes materiais dá-se o nome de liga metálica. (CHIAVERINI, 2002)

O aço-carbono é uma liga metálica de natureza complexa, portanto não possui uma definição simples, já que os aços comerciais não são compostos apenas por ferro e carbono, pois contêm outros elementos adquiridos durante a fabricação. (CHIAVERINI, 2002)

O aço-carbono pode ser definido como “Uma liga de Ferro-Carbono, contendo geralmente de 0,008% até aproximadamente 2,11% de carbono, além de elementos secundários como Silício, Manganês, Fósforo e Enxofre, devido aos processos de fabricação”. (CHIAVERINI, 2002)

Segundo PANONNI (2014), o aço carbono pode ser subdividido em três grupos:

- Aços de baixo teor de carbono, com $[C] < 0,3\%$ - Possuem grande ductibilidade, bons para trabalhos mecânicos e soldagem;
- Aços de médio carbono, com $0,3 < [C] < 0,7\%$ - Utilizados em engrenagens, bielas. São aços que, temperados e revenidos, atingem boa tenacidade e resistência;
- Aços de alto teor de carbono, com $[C] > 0,7\%$ - Possuem elevada dureza e resistência após a tempera e são mais utilizados em molas, engrenagens, componentes agrícolas sujeitos ao desgaste e pequenas ferramentas.

3.2.1. Aço-carbono 1020

O aço-carbono 1020, material utilizado neste trabalho, está inserido no primeiro grupo de aço carbono citado acima.

Este aço é indicado para trefilados, porcas, parafusos, longarinas, chassis, discos de roda, peças em geral para máquinas e veículos submetidos a esforços pequenos e médios. É um aço altamente tenaz, particularmente indicado para fabricação de peças que devam receber tratamento superficial para aumento de dureza, principalmente cimentação. Utilizado ainda para eixos em geral, forjados. (MANUAL AÇOTUBO).

Além disso, o aço-carbono 1020 possui composição química similar à maioria dos tanques utilizados nas indústrias, especialmente nas indústrias de petróleo, (RIOS, 2011) justificando a escolha deste material para este estudo.

A tabela 3.1 mostra, em porcentagem, a composição química do aço-carbono 1020, segundo Rios (2011).

Tabela 3.1 - Composição química do aço SAE 1020.

COMPOSIÇÃO QUÍMICA	
% (m/m)	
Carbono	0,186
Manganês	0,509
Fósforo	0,003
Enxofre	0,030

3.3. Reações Anódicas e Catódicas

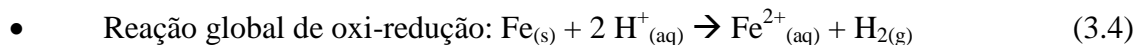
Como já falado, o material usado neste estudo é o aço-carbono 1020 e como o ferro é um dos principais componentes deste material, as reações anódicas e catódicas que provavelmente ocorrem no meio corrosivo são, respectivamente, a oxidação do ferro metálico e a redução do íon H^+ , quando em meio ácido, conforme equação 3.1.



A reação 3.1 é composta por duas semi-reações: anódica (3.2) e catódica (3.3), representadas da seguinte forma:

- Reação Anódica – oxidação do Ferro: $Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^-$ (3.2)
- Reação Catódica - Redução do íon H^+ (meio ácido): $2 H^+_{(aq)} + 2 e^- \rightarrow H_{2(g)}$ (3.3)

Resultando na reação global (equação 3.4):



3.4. Inibidores de corrosão

Para Gentil (2011), um inibidor de corrosão é definido como uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão.

O método mais usado atualmente contra à deterioração de materiais pela corrosão é a utilização de inibidores. Esses compostos diminuem ou evitam a reação do metal com o meio circundante diminuindo a taxa de corrosão. (FELIPE et. al., 2013)

A eficiência de proteção oferecida pelos inibidores depende de fatores fundamentais como:

- As causas da corrosão no meio;
- O custo da sua utilização, avaliando se esta excede as perdas ocorridas durante o processo;
- As propriedades do inibidor, verificando previamente a utilização deste de acordo com o material a ser utilizado como meio corrosivo;
- Os mecanismos de ação dos inibidores a serem usados, a fim de verificar sua compatibilidade com o processo em operação e com os materiais metálicos usados.

Estas substâncias são utilizadas em diversos segmentos industriais como em oleodutos, gasodutos e caldeiras das indústrias petrolíferas, nas áreas de decapagem ácida, fosfatização, geração de vapor e sistemas de refrigeração das indústrias metalúrgicas e mecânicas. (MAINER, 2004)

Existem diferentes classificações para os inibidores de corrosão, de acordo com sua composição e comportamento. Quanto à composição, estão os inibidores orgânicos e inorgânicos e quanto ao comportamento, existem os inibidores anódicos, catódicos e de adsorção. (GENTIL, 2011)

Neste trabalho, estudaremos os inibidores anódicos, catódicos e de adsorção.

3.4.1. Inibidores de corrosão anódicos

Os inibidores de corrosão anódicos são substâncias que geralmente, reagem com o produto formado pela corrosão, formando um filme aderente e insolúvel na superfície do metal e assim eliminam ou reduzem a reação de oxidação. Estes inibidores quando adicionados são capazes de deslocar o potencial de corrosão para valores mais elevados e diminuem a densidade de corrente de corrosão, conhecida como polarização anódica, como mostra a figura 3.1. (GENTIL, 2011)

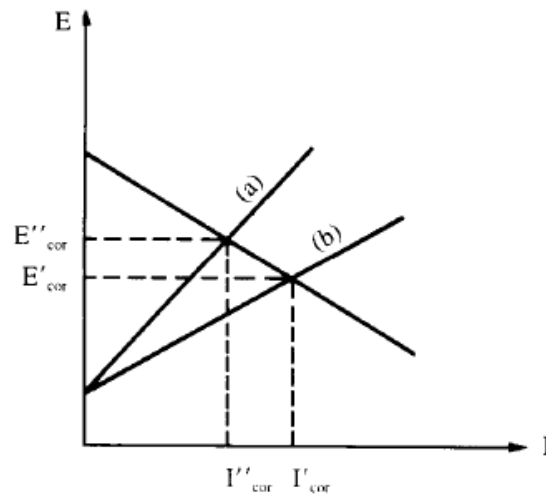
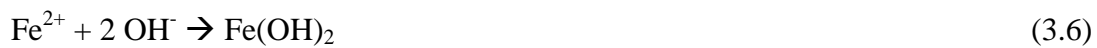


Figura 3.1 - Diagrama de polarização: ação de inibidor anódico, (a) com inibidor; (b) sem inibidor. (GENTIL, 2011)

Substâncias como os carbonatos são inibidores anódicos porque reagem com os íons Fe^{2+} produzidos no anodo. O produto formado são, na maioria das vezes, hidróxidos, resultando no íon OH^- da hidrólise do inibidor, como mostra a reação (3.5) a seguir:



O íon OH^- formado reage com o íon proveniente do metal, Fe^{2+} , que foi formado inicialmente na oxidação do anodo, conforme mostra a reação 3.6.



É importante que o controle da quantidade destes inibidores seja feito, pois se a concentração do inibidor apresentar valor mais baixo do que a concentração máxima, o produto insolúvel e protetor não se forma em toda a extensão da superfície, acarretando uma corrosão localizada nas áreas não protegidas. É necessário que se mantenha a concentração do inibidor acima do valor máximo, em todas as partes do sistema. (GENTIL, 2011)

3.4.2. Inibidores de corrosão catódicos

Como o próprio nome sugere, os inibidores de corrosão catódicos são substâncias que atuam impedindo ou reduzindo a velocidade das reações catódicas. Estes inibidores diminuem o desprendimento de oxigênio e/ou hidrogênio e a condução de elétrons. O potencial de corrosão das reações catódicas diminuem, diminuindo também a densidade de corrente de corrosão, como mostra a figura 3.2. (GENTIL, 2011)

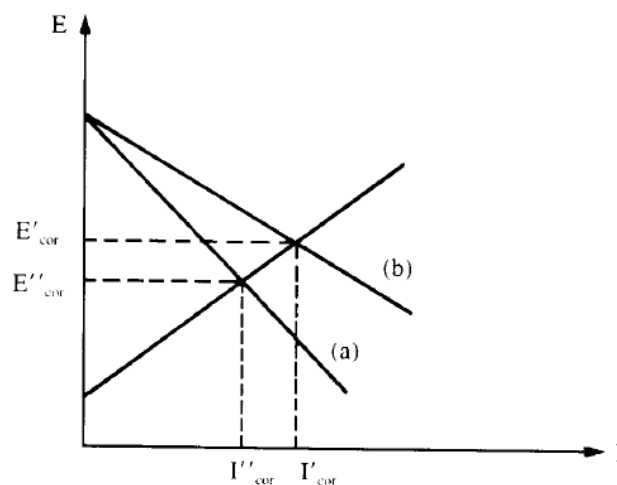


Figura 3.2 - Diagrama de polarização: ação de inibidor catódico. (a) Com inibidor; (b) sem inibidor. (GENTIL, 2011)

Sais contendo metais como zinco, magnésio e níquel são usados como inibidores catódicos, pois a redução da água com liberação de H_2 deixa o meio básico e formam precipitados insolúveis com o íon OH^- , bloqueando a superfície.

Essa inibição provoca uma diferença no potencial de corrosão do metal, deslocando-o para valores mais negativos, diminuindo também a densidade de corrente de corrosão.

Os inibidores catódicos atuam realizando uma polarização catódica e como o metal, no catodo, não entra em solução mesmo que este não esteja totalmente coberto, não haverá corrosão localizada nessas áreas, fazendo com que esses inibidores sejam considerados mais seguros, em qualquer concentração. (GENTIL, 2011)

3.4.3. Inibidores de adsorção

Os inibidores de adsorção são caracterizados por formarem uma camada protetora sobre as superfícies anódicas e catódicas, interferindo na ação eletroquímica. Nesse grupo estão incluídas substâncias orgânicas com grupos fortemente polares que dão lugar à formação de películas por adsorção. (GENTIL, 2011)

As películas de proteção ocasionadas pelos inibidores de adsorção são afetadas por diversos fatores, tais como velocidade do fluido, volume e concentração do inibidor usado para tratamento, temperatura do sistema, tipo de substrato eficaz para adsorção do inibidor, tempo de contato entre o inibidor e a superfície metálica e a composição do fluido do sistema. (GENTIL, 2011)

3.4.4. Inibidores de corrosão naturais

Apesar de alguns inibidores possuírem alta eficiência de inibição, muitos são tóxicos ao meio ambiente e aos seres vivos, pouco disponíveis ou de alto custo. Com isso, há um grande incentivo às pesquisas a fim de descobrir inibidores de corrosão naturais, sendo chamados também de inibidores verdes.

Extratos provenientes de vegetais são alternativas promissoras por serem de fontes renováveis, biodegradáveis, de fácil aquisição, baixos custo e principalmente por não conterem metais pesados. Estes inibidores têm se mostrado eficazes em diferentes metais e têm sido expostos a diversos meios corrosivos. Na maioria das vezes, os extratos naturais consistem em misturas orgânicas complexas e ricas em uma composição química favorável para inibição à corrosão. (FELIPE et. al., 2013)

Produtos naturais como óleos essenciais de plantas, folhas, sementes e cascas de frutas estão sendo reaproveitadas para uso como inibidor de corrosão de diversos materiais e em diversas soluções.

A tabela 3.2 mostra os resultados de alguns trabalhos já produzidos com inibidores de corrosão naturais em diferentes metais e meios corrosivos.

Tabela 3.2 - Trabalhos produzidos com inibidores de corrosão naturais.

Inibidor	Metal	Meio corrosivo	Experimentos	Referência
Mel natural	Cobre	Solução 0,5 mol L ⁻¹ de HCl	Ensaio de perda de massa e Polarização eletroquímica	EL-ETRE, 1998
Mel natural	Aço-carbono	Água altamente salina	Ensaio de perda de massa e curvas de Polarização	EL-ETRE e ABDALLAH, 2000
Bagaço da uva	Aço-carbono 1020	Solução 1 mol L ⁻¹ de HCl	Ensaio de perda de massa e Impedância Eletroquímica	DA ROCHA et. al., 2012
Folhas de <i>Justicia Gendarussa</i>	Aço macio	Solução 1 mol L ⁻¹ de HCl	Polarização e Impedância	SATAPATHY et. al., 2009
Folhas de Henna (<i>Lawsonia</i>)	Aço-carbono	Soluções 0,1 mol L ⁻¹ de HCl, 3,5% (m/v) de NaCl e 0,1 mol L ⁻¹ de NaOH	Curvas de polarização	EL-ETRE et. al., 2004
Borra de café	Aço-carbono 1020	Solução 1 mol L ⁻¹ de HCl	Perda de massa, EIS e Curvas de polarização	TORRES et. al., 2011
Folhas e sementes de <i>Gossypium hirsutum</i> L.	Alumínio	Solução 2 mol L ⁻¹ de NaOH	Perda de massa	ABIOLA et. al., 2009
Casca do alho	Aço-carbono 1020	Solução 1 mol L ⁻¹ de HCl	Ensaio de perda de massa e Impedância Eletroquímica	PEREIRA et. al., 2012

El-Etre (1998) testou o efeito anti corrosivo do mel natural como inibidor de corrosão do cobre em solução ácida e obteve 85% de eficiência de inibição para o ensaio de perda de massa, contendo 800 mg L⁻¹ do inibidor em 4 dias de imersão. Já nos ensaios de polarização

eletroquímica, a eficiência de inibição apresentou valores de até 94,4%, também contendo 800 mg L⁻¹ do inibidor.

O mel natural também foi testado como inibidor de corrosão do aço-carbono em meio aquoso e altamente salino, apresentando, aproximadamente 88% de eficiência de inibição para 2 dias do ensaio de perda de massa, contendo 400 mg L⁻¹ do extrato. Para os ensaios de polarização eletroquímica, a eficiência não apresentou grandes variações, quando comparada aos ensaios de perda de massa, apresentando como valor, 87%. (EL-ETRE e ABDALLAH, 2000)

O bagaço da uva foi testado por Da Rocha e colaboradores (2012) como inibidor de corrosão do aço-carbono 1020 em solução ácida. Nos ensaios de perda de massa foi observado um aumento da eficiência de inibição com a concentração e o tempo de imersão. O mesmo comportamento foi observado nos ensaios de impedância eletroquímica, onde se obteve eficiência de inibição máxima de 83%, contendo 3% (v/v) do extrato. Além disso, foi revelado que o mecanismo de adsorção seguiu a Isoterma de Langmuir.

O extrato das folhas da planta *Justicia Gendarussa* apresentaram bons resultados de eficiência de inibição nos ensaios de impedância e polarização eletroquímica, onde para o primeiro se obteve eficiência de inibição de 91%, contendo 200 ppm (m/v) do extrato da planta, enquanto para o segundo ensaio, se obteve 86% de eficiência, contendo 150 ppm (m/v) do extrato da planta. (SATAPATHY et. al., 2009)

O extrato aquoso das folhas de Henna (*Lawsonia*) foi testado como inibidor de corrosão do aço-carbono em soluções ácida, neutra e alcalina, utilizando a técnica de polarização eletroquímica. Foi observado que a eficiência de inibição aumenta na seguinte ordem: alcalino, neutro e ácido. A eficiência de inibição aumentou com a concentração nos três meios corrosivos. (EL-ETRE, et. al., 2004)

Torres e colaboradores (2011) estudaram a inibição à corrosão de extratos aquosos obtidos da borra de café (uma mistura das espécies *Coffea arabic* e *Coffea canéfora*) utilizando técnicas eletroquímicas e gravimétricas no monitoramento do processo corrosivo em aço carbono, em solução de HCl 1 mol L⁻¹. A eficiência de inibição desses extratos variou proporcionalmente ao aumento das suas concentrações, bem como com o aumento da temperatura.

Gossypium hirsutum L., conhecida como algodoeiro, também foi eficaz na inibição da corrosão do alumínio em meio alcalino. A eficiência de inibição aumentou com a concentração dos extratos. O extrato da folha (GLE) foi mais eficaz do que o extrato da semente (GSE), obtendo 97 % de eficiência de inibição, enquanto o GSE obteve 94% na maior concentração. A eficácia da espécie *G. hirsutum* foi atribuída à presença de taninos, de aminoácidos e do composto fenólico gossipol. (ABIOLA, 2009)

Pereira e colaboradores (2012) estudaram a ação inibidora do extrato aquoso da casca do alho na corrosão do aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L⁻¹ e obtiveram, nos ensaios de impedância eletroquímica, uma eficiência de inibição máxima de 98% na presença de 400 mg L⁻¹ do extrato. Observou-se também, uma diminuição da energia de ativação nos ensaios gravimétricos com variação de temperatura, caracterizando uma adsorção química.

3.5. Carqueja

A carqueja, que tem como nome científico *Baccharis Trimeria* (Less) DC, é uma planta pertencente ao gênero *Baccharis* que é o mais numeroso da família *Asteraceae*, sendo representada por mais de 400 espécies, que podem ser encontradas no sul dos Estados Unidos, Argentina, Chile e no sul e sudeste do Brasil. (POCÁ, 2005)

As espécies do gênero *Baccharis* têm porte arbustivo, com altura entre 0,5 e 4,0 metros. Seus arbustos são bastante ramificados na base. Possui caules e ramos verdes com expansões trialadas, como pode ser visto na figura 3.3.



Figura 3.3 - Ramos da espécie *Baccharis Trimeria*.

A fitoquímica deste gênero tem sido extensivamente estudada desde o início do século vinte e, atualmente, mais de 150 compostos já foram isolados e identificados. Embora o gênero compreenda mais de 400 espécies, há relatos de que apenas cerca de 120 espécies de *Baccharis* foram estudadas quimicamente. (KARAM, 2013)

Segundo Lorenzi e Matos (2002), o primeiro registro escrito do uso da carqueja no Brasil data de 1931, informando o emprego da infusão das folhas e ramos para tratamento da esterilidade feminina e da impotência masculina e atribuindo a planta propriedades tônicas, febrífugas e estomáticas.

A espécie é muito usada na medicina popular para tratar doenças gastrointestinais, hepáticas (MENEZES et. al., 2015), processos inflamatórios, diabetes (GARCIA et. al., 2014), reumatismo e obesidade mórbida (OLIVEIRA et. al., 2014). Estudos recentes têm demonstrado outras propriedades, tais como antissecretora, antiinflamatória e antioxidante. Estas atividades biológicas têm sido atribuídas à presença dos componentes de diterpenos como fitoquímicos, flavonóides e ácidos fenólicos. (MENEZES et. al, 2015)

Segundo Pocá (2005), *Baccharis Trimeris* possui atividade antiinflamatória e analgésica atribuída principalmente à presença de saponinas, enquanto que a ação contra diarreias provocadas por inflamações, ação antiulceral e cicatrizante, atribuída aos compostos tânicos.

Além do uso medicinal, a carqueja é uma planta utilizada na indústria de bebidas, onde pode ser substituída do lúpulo nas cervejarias e aromatizante de refrigerantes e licores, devido a presença de substâncias resinosas e do óleo essencial. (POCÁ, 2005).

3.6. Técnicas Eletroquímicas

A corrosão é um fenômeno ocorrido em diferentes tipos de meio, mas ocorre com maior frequência no meio aquoso, onde o mecanismo do processo é o eletroquímico. Com isso, técnicas eletroquímicas são usadas para que se possa estudar e controlar este fenômeno em materiais como o estudado neste trabalho.

3.6.1. Determinação do potencial de corrosão e medidas de polarização

Quando um metal é imerso em uma solução iônica, imediatamente ocorre a reação de dissolução do metal, com formação de íons na solução e permanência de elétrons no mesmo. Os elétrons, então, criam um campo elétrico na solução e os íons positivos ficam retidos na interface metal-solução. Rapidamente, o equilíbrio entre os íons positivos e os elétrons é alcançado, formando então a dupla camada elétrica. Aos metais que são capazes de criar uma dupla camada elétrica quando mergulhados em uma solução iônica, dá-se o nome de eletrodo. (WOLYNEC, 2003)

Como já foi descrito no item 3.3, ocorrem duas reações no meio reacional estudado, onde uma é a dissolução do metal e a outra é a redução dos íons H^+ presentes na solução. Para que a corrosão ocorra, o potencial de equilíbrio da reação catódica tem que superar o potencial de equilíbrio da reação anódica.

A velocidade da reação anódica é idêntica à velocidade da reação catódica em valor absoluto. Com isso, a densidade de corrente anódica (j_a) e catódica (j_c) também são iguais, resultando numa densidade de corrente nula. As mesmas também são iguais a densidade de corrente de corrosão (j_{corr}). (WOLYNEC, 2003)

$$j_{corr} = j_a = -j_c \quad (3.7)$$

Depois de um curto espaço de tempo, o sistema adquire um potencial intermediário entre os potenciais de equilíbrio associados às respectivas reações, conhecido como potencial de corrosão (E_{corr}). Quando este potencial é alterado por qualquer processo, como por exemplo, por imposição de um novo potencial, significa que o mesmo sofreu uma polarização. (WOLYNEC, 2003)

A polarização do potencial de corrosão resulta em um novo potencial e a diferença entre eles é chamada de sobretensão (η).

$$\eta = E - E_{\text{corr}} \quad (3.8)$$

Onde E é o potencial adquirido após a polarização.

Se η for positivo, significa que ocorreu uma polarização anódica e se for negativo, ocorreu uma polarização catódica. A figura 3.4, mostra graficamente os dois tipos de polarização que podem acontecer quando se aplica uma sobretensão positiva ou negativa.

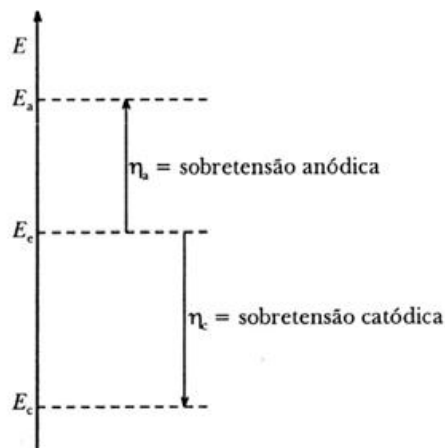


Figura 3.4 - Polarização anódica e catódica. (WOLYNEC, 2003)

Neste estudo, foram realizados ensaios de polarização que permitiu avaliar o comportamento que o inibidor assumiu quando submetidos a perturbações no potencial ou nas densidades de corrente.

Para uma melhor visualização da influência da polarização sobre a densidade de corrente, é possível obter através de representação gráfica em diagramas de potencial de eletrodo (E) versus densidade de corrente (j). As curvas obtidas são chamadas de curvas de polarização, onde pode ser anódica ou catódica, como mostra a figura 3.5.

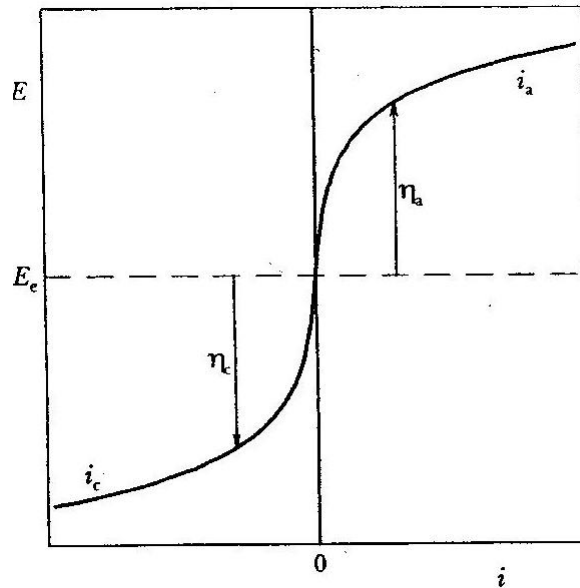


Figura 3.5 - Curvas de polarização anódica (j_a) e catódica (j_c). (WOLYNEC, 2003)

A figura 3.5 mostra as curvas de polarização anódica e catódica num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos, isto é, j_a assume valores positivos e j_c , valores negativos e a densidade de corrente é nula no potencial de equilíbrio.

A densidade de corrente resultante e a sobre-tensão aplicada é relacionada pela equação geral da cinética de eletrodo, também conhecida como equação de Butler-Volmer (3.9).

$$j = j_{corr} \left[\exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right] \quad (3.9)$$

Onde α é o coeficiente de transferência de carga, F é a constante de Faraday, z é a carga do íon, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura em Kelvin.

Como pode ser visto, a equação acima é bastante complexa, então o químico e metalúrgico suíço, Julius Tafel foi o responsável por simplificar a equação de Butler-Volmer, quando esta fosse utilizada para valores de sobretensão, em valor absoluto, superior a 0,03 volts.

A equação simplificada é conhecida como equação de Tafel e é representada pela equação 3.10, da seguinte forma:

$$\eta = a + b \log j \quad (3.10)$$

Quando ocorrem as polarizações anódica e catódica, as expressões são representadas conforme mostram as equações 3.11 e 3.12, respectivamente:

$$\eta_a = a_a + b_a \log j_a \quad (3.11)$$

$$\eta_c = a_c - b_c \log j_c \quad (3.12)$$

onde os coeficientes a_a e b_a são expressos para a reação anódica pelas equações 3.13 e 3.14, respectivamente.

$$a_a = \left(\frac{-2,3RT}{\beta nF} \right) \log j_{corr} \quad (3.13)$$

$$b_a = \frac{2,3RT}{\beta nF} \quad (3.14)$$

E para a reação catódica, conforme as equações 3.15 e 3.16:

$$a_c = \left(\frac{-2,3RT}{(1-\beta)nF} \right) \log j_{corr} \quad (3.15)$$

$$b_c = \frac{2,3RT}{(1-\beta)nF} \quad (3.16)$$

Os coeficientes a e b são conhecidos como constantes de Tafel, sendo β o coeficiente de transferência de carga da reação anódica e $(1-\beta)$ o coeficiente de transferência de carga da reação catódica.

O efeito da densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) sobre a sobretensão (η) também pode ser representado graficamente, como pode ser visto na figura 3.6:

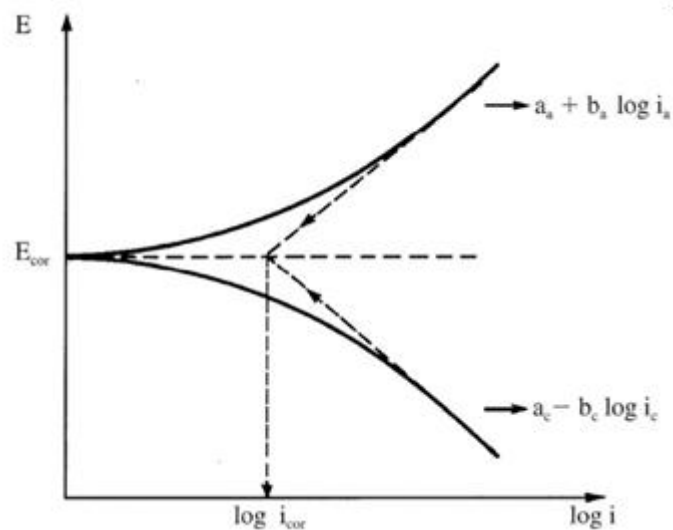


Figura 3.6 - Curvas de polarização anódica (j_a) e catódica (j_c) com extrapolação das retas de Tafel. (WOLYNEC, 2003)

Pode-se perceber neste gráfico que, a extrapolação das retas de Tafel determina o potencial de corrosão, o valor da densidade de corrente de corrosão, além dos parâmetros β_a e β_c , que são obtidos pelas inclinações das retas anódica e catódica, respectivamente.

3.6.2. Impedância Eletroquímica

A impedância eletroquímica consiste em um método no qual se aplica um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência e pode ser chamado também de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. (WOLYNEC, 2003)

Este método apresenta vantagens em sua utilização, quando comparado às técnicas de corrente contínua, como:

- Utilização de pequenos sinais que não perturbem as propriedades do eletrodo;
- A possibilidade de estudar as reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- É possível obter a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada elétrica numa mesma medida.

Porém, o método possui a desvantagem de determinar apenas a resistência de polarização; as inclinações das retas de Tafel têm que ser determinadas por polarização. (WOLYNEC, 2003)

Em um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo t , conforme a equação 3.17:

$$E(t) = A \cos \omega t \quad (3.17)$$

Onde ω é a frequência angular, que é representada por $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila.

A resposta da corrente elétrica $I(t)$ à oscilação do potencial pode ser representada pela equação 3.18:

$$I(t) = B \sin (\omega t + \phi) \quad (3.18)$$

Onde ϕ é o ângulo de fase.

O potencial e a corrente podem ser relacionados pela seguinte equação:

$$E(t) = ZI(t) \quad (3.19)$$

Onde Z é chamado de impedância e utilizando arranjos matemáticos, pode ser representado pela equação (3.20).

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (3.20)$$

Onde Z_r representa a parte real e Z_i , a parte imaginária do número complexo Z .

As figuras 3.7 e 3.8 representam, respectivamente, o arranjo experimental utilizado nos sistemas eletroquímicos para a realização de medidas de impedância e o circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito.

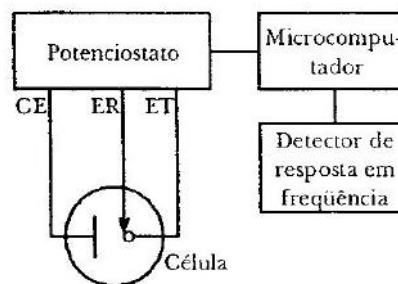


Figura 3.7 - Arranjo experimental utilizado para realizar medidas de impedância.

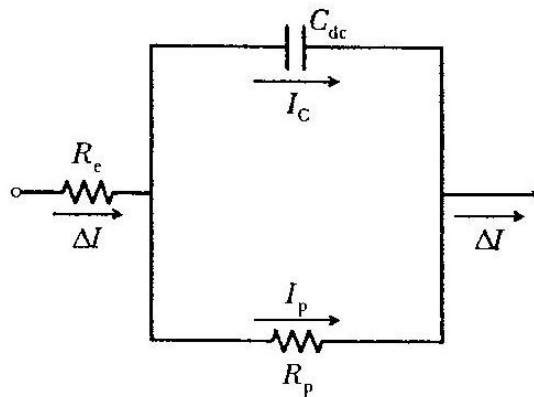


Figura 3.8 - Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito. (WOLYNEC, 2003)

Os resultados dos ensaios de impedância eletroquímica realizados podem ser representados de algumas formas, porém neste estudo, os mesmos foram representados por diagramas de Nyquist. Nestes diagramas, os valores experimentais de $Z_r(\omega)$ e $Z_i(\omega)$ são representados diretamente num gráfico $-Z_i$ versus Z_r .

Se o processo corrosivo corresponder ao circuito elétrico mostrado na figura 3.8, o diagrama de Nyquist será representado por um único semicírculo de raio $0,5R_p$ e centro em $R_e + 0,5R_p$, onde R_p é a resistência de polarização e R_e é a resistência do eletrólito.

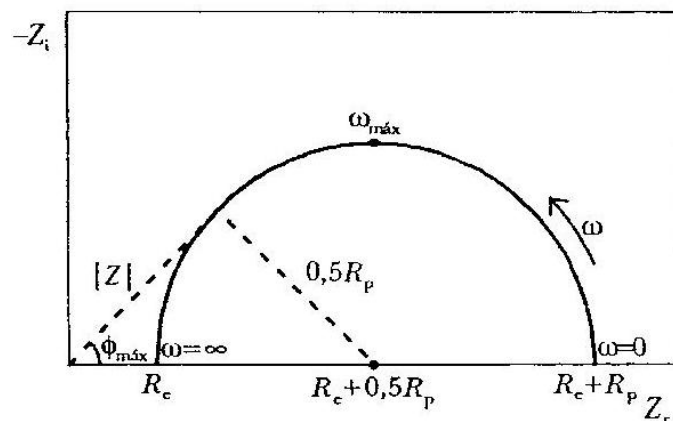


Figura 3.9 - Diagrama de Nyquist correspondente ao circuito elétrico mostrado acima.

Como visto na figura 3.9, os valores correspondentes a baixas frequências estão no final do semi-círculo, onde se encontra o valor de $R_e + R_p$. A frequência ω passa pelo ponto representado como $\omega_{m\acute{a}x}$ e volta a se aproximar do eixo Z, no ponto indicado por R_e , onde a frequência tende ao infinito.

Em um processo eletroquímico simplificado, existe apenas um arco capacitivo, logo somente uma constante de transferência de carga (R_{ct}), que coincide com o valor de R_p . (WOLYNEC, 2003). Com isso, é possível determinar o valor da capacitância da dupla camada elétrica formada na interface metal-solução, pela equação 3.21:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi R_{ct} f_{m\acute{a}x}} \quad (3.21)$$

Onde $f_{m\acute{a}x}$ é o valor da frequência correspondente ao valor máximo da impedância imaginária.

3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia óptica é a metodologia mais clássica para se obter informações sobre as características da superfície de um material, no qual objeto é iluminado através de uma luz visível ou luz ultravioleta. Porém, o limite máximo de resolução dos microscópios ópticos é limitado devido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente. Então, os microscópios ópticos convencionais ficam, então, limitados a um aumento máximo de 2000 vezes, porque acima deste valor, detalhes menores são imperceptíveis. Para aumentar a resolução pode-se utilizar uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível como fonte de iluminação. (DEDAVID, 2007)

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. (DEDAVID, 2007)

O MEV é um dos aparelhos mais versáteis disponíveis para a observação e análise de características microestruturais de objetos sólidos. Este instrumento é capaz de fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida. Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia. (DEDAVID, 2007)

Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. (DEDAVID, 2007)

3.8. Teste de Fenóis Totais

Os compostos fenólicos são definidos como substâncias que possuem um anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo seus grupos funcionais. Devidos à sua ampla variedade, enquadram-se em diversas categorias, como fenóis simples, ácidos fenólicos (derivados de ácidos benzóico e cinâmico), cumarinas, flavonóides, estilbenos, taninos condensados e hidrolisáveis, lignanas e ligninas. (NETO et. al., 2013)

As substâncias fenólicas podem aparecer livres ou na forma de glicosídeos. Poliglicosídeos são muito solúveis em água e pouco solúveis em solventes orgânicos apolares. A posição do açúcar na estrutura fenólica influi na solubilidade e em outras propriedades físico-químicas. As agliconas apresentam uma grande variedade de solubilidade e estabilidade. Estas diferenças podem ser usadas para separá-los, quantificá-los e desenvolver estudos de suas atividades fisiológicas. (NETO, et. al., 2013)

O ensaio Folin-Ciocalteu (FCR), também conhecido como teste de fenóis totais, é um dos mais antigos métodos de quantificação de fenóis em uma amostra, portanto. Em 1965, este ensaio foi inicialmente desenvolvido por Singleton e colaboradores e 1999, o ensaio foi padronizado para a quantificação de fenóis. (SALVADOR et. al., 2007)

O ensaio de fenóis totais por FCR é conveniente, simples e reprodutivo. Cada vez mais este ensaio é realizado nos estudos de compostos fenólicos antioxidantes, gerando um grande número de resultados, uma vez que se estabeleceu uma correlação entre o conteúdo fenólico e a capacidade antioxidante de produtos naturais. (SALVADOR et. al., 2007)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os ensaios utilizados para o estudo do comportamento do extrato aquoso de carqueja como inibidor de corrosão do aço-carbono 1020, em meio ácido foram:

- Análise gravimétrica com variações de tempo, concentração e temperatura;
- Ensaios eletroquímicos, obtendo potenciais de circuito aberto, curvas de polarização anódica e catódica e diagramas de impedância eletroquímica;
- Análise morfológica da superfície do aço-carbono por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) após imersão no meio corrosivo com e sem o inibidor;
- Teste de fenóis totais, utilizando a metodologia proposta por SINGLETON et. al. (1999).

4.1. Análise Gravimétrica

4.1.1. Infusão da amostra

As folhas da erva carqueja (*Baccharis Trimeria (Less) DC; Asteraceae*, da marca *Estrella da Terra* (figura 4.1) foram utilizadas como amostra para os experimentos gravimétricos.

Pesaram-se 60,0 gramas das folhas de carqueja em balança analítica e estas foram colocadas em 600 mL de água bidestilada previamente fervida para que a infusão ocorresse. Após 1h, fora de aquecimento, realizou-se a filtração e o filtrado foi estocado em recipientes de vidro, que foram postos em um freezer a -4 °C.



Figura 4.1 - Folhas de carqueja.

4.1.2. Liofilização da amostra

Os recipientes contendo o filtrado congelado foram colocados em um liofilizador da marca Liotop, modelo L101 (figura 4.2) a uma temperatura média de $-52\text{ }^{\circ}\text{C}$, para que toda a água contida na amostra fosse retirada sem que sua estrutura fosse modificada.



Figura 4.2 - Liofilizador utilizado para a obtenção do extrato de carqueja.

4.1.3. Preparo das soluções

Foi preparada uma solução 1 mol L^{-1} de HCl, a partir do reagente HCl 37% (m/m) da marca *Merck*, no qual foi submetido sem nenhuma purificação ou tratamento prévio.

A partir da solução preparada, foram feitas quatro soluções do extrato liofilizado com as respectivas concentrações: 100 mg L^{-1} , 200 mg L^{-1} , 400 mg L^{-1} e 800 mg L^{-1} .

4.1.4. Ensaio Gravimétricos com variação de tempo e concentração

Os ensaios gravimétricos têm o objetivo de determinar a taxa de corrosão na presença e ausência do extrato de carqueja. Para isto, foram utilizadas placas de aço-carbono 1020, com área de aproximadamente 13 cm^2 , que foram lixadas utilizando uma polítrix Aropol 2V (Arotec) e lixas d'água de granulometrias de 100, 320, 600, 1200 e 2000 mesh, lavadas com água bidestilada, secas e então, submetidas a jatos de micro esferas de vidro. As mesmas foram pesadas e com a utilização de um paquímetro digital, foram feitas as medidas de largura, comprimento e espessura para o cálculo da área superficial.

Nos ensaios com variação de tempo, três placas foram dispostas nos recipientes de vidro, de forma adequada, conforme mostra a figura 4.3, para que toda a superfície da placa estivesse em contato com a solução. As soluções, na ausência e na presença do inibidor, foram despejadas nos recipientes e deixadas nos intervalos de tempo de 2, 24 e 48 h.



Figura 4.3 - Ensaio gravimétrico com variação de tempo e concentração.

Após o tempo decorrido, as placas foram retiradas das soluções, lavadas com água bidestilada e acetona, secas e pesadas novamente.

Cada ensaio, contendo três placas, foi realizado em duplicata e a eficiência de inibição foi obtida pela média das eficiências obtidas nos dois ensaios.

A eficiência de inibição (EI%) foi calculada a partir da equação 4.1.:

$$EI\% = \frac{W_{corr,0} - W_{corr}}{W_{corr,0}} \times 100 \text{ ou } \frac{\Delta m_0 - \Delta m}{\Delta m_0} \times 100 \quad (4.1)$$

Onde:

W_{corr} e $W_{corr,0}$ são as taxas de corrosão do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹, na presença e ausência do extrato, respectivamente, em g cm⁻² h⁻¹;

Δm e Δm_0 são as perdas de massa do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹, na presença e ausência do extrato, respectivamente em g cm⁻²;

4.1.5. Ensaios gravimétricos com variação de temperatura

Os ensaios com variação de temperatura foram realizados nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C por 2 h, na presença e ausência de 200 mg L⁻¹ do extrato de carqueja. Para este experimento, foram utilizadas duas cubas de vidro encamisadas por uma jaqueta, na qual circulava água vinda de um banho acoplado a um termostato, onde a temperatura era controlada, como mostrado na figura 4.4.



Figura 4.4 - Banho com sistema de aquecimento.

Após o tempo decorrido, as placas foram retiradas das soluções, lavadas com água bidestilada e acetona e secas e então, novamente pesadas.

Estes ensaios também foram realizados, cada um com três placas em duplicata, onde a eficiência de inibição foi obtida por meio da média entre as eficiências calculadas para os dois ensaios.

A energia de ativação (E_a) associada ao processo de corrosão foi determinada pela equação de Arrhenius (4.2), pela seguinte equação:

$$\log W_{corr} = \log A - \frac{E_a}{RT} \quad (4.2)$$

Onde:

A é o fator pré-exponencial;

Ea é a energia de ativação;

R é a constante universal dos gases ideais;

T é a temperatura absoluta.

4.2. Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com as mesmas soluções, das mesmas concentrações já citadas no item 4.1.3, incluindo o branco.

Em uma gaiola de Faraday, foi montado um sistema composto por uma célula eletroquímica de vidro contendo uma placa de aço-carbono 1020 previamente lixada – da mesma forma citada no item 4.1.4. – como eletrodo de trabalho, um eletrodo de calomelano saturado – $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ – como referência e um fio de platina como contra eletrodo, como mostra a figura 4.5.

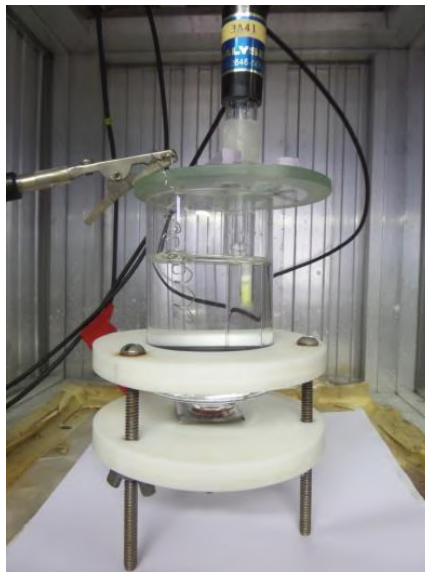


Figura 4.5 - Sistema composto pela célula eletroquímica e os eletrodos.

As medidas eletroquímicas foram realizadas com um potenciostato/galvanostato modelo AUTOLAB - PGSTAT 128 N com módulo de impedância da Metrohm e os softwares utilizados foram o FRA (Frequency Response Analyser) para medidas de impedância eletroquímica e o GPES (General Purpose Electrochemical System) para a obtenção de curvas de polarização e potencial de circuito aberto, como mostra a figura 4.6.



Figura 4.6 - Potenciostato acoplado a um computador e à célula eletroquímica.

4.2.1. Medidas de potencial de circuito aberto

Para todas as análises eletroquímicas, o potencial de circuito aberto foi monitorado, estipulando o tempo de 4000 segundos até que este se tornasse constante.

4.2.2. Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Este ensaio foi realizado com a utilização do programa FRA, como foi mencionado no item 4.2, onde este realiza medidas de impedância, aplicando 10 mV (rms) como perturbação em uma faixa de frequência que variou de 10 KHz a 10 mHz, com o eletrodo de trabalho polarizado no potencial de circuito aberto.

Com esta técnica, parâmetros eletroquímicos foram determinados, como os valores de resistência de transferência de carga (R_{ct}). Com este valor atribuído é possível calcular o grau de recobrimento da superfície (θ) e a eficiência de inibição, $EI\%$, que é dado pelas equações 4.3 e 4.4:

$$\theta = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \quad (4.3)$$

$$EI\% = \theta \times 100 \quad (4.4)$$

Onde:

R_{ct} é a resistência de transferência de carga na presença do extrato;

R_{ct}^0 é a resistência de transferência de carga na ausência do extrato.

Com a obtenção dos valores de θ foi possível construir um gráfico ($C \times C/\theta$), utilizando a isoterma de Langmuir, dada pela equação 4.5:

$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K} \quad (4.5)$$

Onde,

C é a concentração do extrato;

θ é o grau de recobrimento do inibidor;

K é a constante de adsorção.

4.2.3. Ensaio de Polarização Eletroquímica

As curvas de polarização potenciodinâmicas anódica e catódica das soluções na presença e ausência do extrato foram obtidas, variando o potencial de -300 mV a $+300$ mV em relação ao potencial de circuito aberto com velocidade de 1 mV s^{-1} .

Com a obtenção das curvas de polarização, utilizou-se a técnica de extrapolação das retas de Tafel, onde as densidades de corrente de corrosão, j_{corr} , foram obtidas e também os valores de eficiência de inibição conforme a equação 4.6.

$$EI\% = \frac{j_{corr,0} - j_{corr}}{j_{corr}} \times 100 \quad (4.6)$$

Onde:

$j_{corr,0}$ é a densidade de corrente na ausência do inibidor;

j_{corr} é a densidade de corrente na presença do inibidor.

4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para analisar a morfologia da superfície do aço-carbono 1020, duas placas foram preparadas como corpos de prova, sendo polidas com lixas de 100 a 2000 mesh, como foi descrito nos ensaios eletroquímicos. Após o lixamento, as placas foram lavadas com água bidestilada e acetona e secas naturalmente.

Cada corpo de prova foi imerso nas soluções de HCl 1 mol L⁻¹ por 2 h, na ausência e na presença de 400 mg L⁻¹ do extrato de carqueja e após este tempo, foram retirados das soluções, lavados com água bidestilada e acetona e postos para secar.

Após este procedimento, as placas foram levadas ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM) do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM), localizado no Centro de Tecnologia da UFRJ (CT-UFRJ), onde foi feita a análise morfológica das placas com um microscópio eletrônico de varredura, da marca JEOL, modelo JSM – 6460LV (Figura 4.7). A imagem foi ampliada 2000x.



Figura 4.7 - Microscópio eletrônico de varredura do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM) utilizado para análise da superfície do aço-carbono 1020 em meio ácido.

4.4. Teste de fenóis totais

A quantificação de fenóis totais foi realizada pela metodologia utilizada por SINGLETON et. al (1999), pela reação da amostra com o reagente de Folin e traçando uma curva analítica do ácido gálico.

O procedimento sugerido contou com o preparo de algumas soluções da forma descrita abaixo:

- Solução de Na_2CO_3 20% (m/v) – Esta solução foi preparada em água Mili – Q e a mesma foi levada à fervura em placa de aquecimento e deixada em repouso por 24h. Após o tempo decorrido, a solução foi filtrada e avolumada também com água Mili – Q para um balão de 100 mL.
- Solução estoque de ácido gálico – Esta solução também foi preparada em água Mili – Q e a partir desta, prepararam-se cinco soluções padrões de distintas concentrações (10, 25, 50, 75 e 100 mg L^{-1}), utilizando o mesmo solvente.
- Amostra contendo o extrato de carqueja – Esta solução foi preparada solubilizando 0,05 g do extrato de carqueja em água Mili – Q e depois avolumada para um balão volumétrico de 10 mL.

Procedimento Experimental do ensaio:

Pipetaram-se 200 μL das soluções padrões e da amostra e adicionaram-se em tubos de ensaio, onde também foram acrescentados 1400 μL de água Mili – Q e 100 μL do reagente de Folin.

Os tubos contendo as soluções e a amostra foram agitados em um vortex e então esperou-se um tempo de no mínimo 30 segundos e no máximo 8 minutos, para que fossem adicionados 300 μL da solução de Na_2CO_3 20% (m/v). Os tubos foram levados a banho-maria a 40 °C por 30 minutos.

Utilizando um espectrofotômetro, modelo Lambda XLS+, marca Perkin Elmer, realizaram-se as medidas de absorvância das soluções e da amostra contendo o extrato (que precisou ser diluída 10 vezes), no comprimento de onda de 765 nm.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Ensaio gravimétrico na presença e ausência do extrato de carqueja com variação de tempo e concentração

Os resultados dos ensaios gravimétricos para o aço carbono 1020 com variação de tempo e concentração podem ser vistos na tabela 5.1.

Tabela 5.1 - Resultados dos ensaios gravimétricos para o aço-carbono 1020 com variação de tempo e concentração.

Tempo de imersão (h)	Inibidor (mg L⁻¹)	Δm (g cm⁻²)	W_{corr} (g cm⁻² h⁻¹)	EI (%)
2	Branco	0,0064	0,003202	-
	100	0,0031	0,001537	52
	200	0,0025	0,001276	60
	400	0,0019	0,000946	70
	800	0,0018	0,000880	72
24	Branco	0,0453	0,001890	-
	100	0,0156	0,000651	65
	200	0,0067	0,000281	85
	400	0,0047	0,000198	89
	800	0,0037	0,000156	91
48	Branco	0,0569	0,001186	-
	100	0,0176	0,000369	70
	200	0,0056	0,000117	90
	400	0,0043	0,000090	92
	800	0,0035	0,000073	94

Como pode ser visto na tabela 5.1, a taxa de corrosão diminui com o aumento da concentração e com o tempo de imersão e consequentemente, a eficiência de inibição aumenta com a concentração e o tempo de imersão.

Os resultados mostram que o extrato de carqueja apresentaram uma eficiência de inibição de 89% em 24 horas e 92% em 48 horas de imersão total, na presença de 400 mg L⁻¹ do extrato.

SOUZA et al. (2015) analisaram o comportamento do aço-carbono 1020, também em HCl 1 mol L⁻¹, na presença de 400 mg L⁻¹ do extrato aquoso da erva mate, obtido por infusão e tiveram como resultado 89% de EI em 24 horas de imersão total.

5.2. Ensaio gravimétrico na presença e ausência do extrato de carqueja com variação de temperatura

Na tabela 5.2 estão apresentados os resultados obtidos para o ensaio de perda de massa realizado durante 2 horas de imersão total do aço-carbono 1020, na ausência e presença de 200 mg L⁻¹ do extrato de carqueja em temperaturas que variavam de 25 a 55 °C.

Como podem ser vistos, os resultados indicam que houve um aumento da taxa de corrosão e da eficiência de inibição com o aumento da temperatura.

Tabela 5.2 - Resultados dos ensaios gravimétricos na presença e ausência de 200 mg L⁻¹ do extrato de carqueja, durante 2 horas com variação de temperatura.

Temperatura (°C)	Branco		Carqueja		EI %
	Δm (g cm ⁻²)	Wcorr (g cm ⁻² h ⁻¹)	Δm (g cm ⁻²)	Wcorr (g cm ⁻² h ⁻¹)	
25	0,007756	0,003878	0,003122	0,001561	60
35	0,010614	0,005308	0,004270	0,002135	60
45	0,015952	0,007976	0,005289	0,002645	67
55	0,024900	0,016462	0,007078	0,004707	72

A figura 5.1 apresenta o gráfico de Arrhenius para o aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de 200 mg L⁻¹ de extrato.

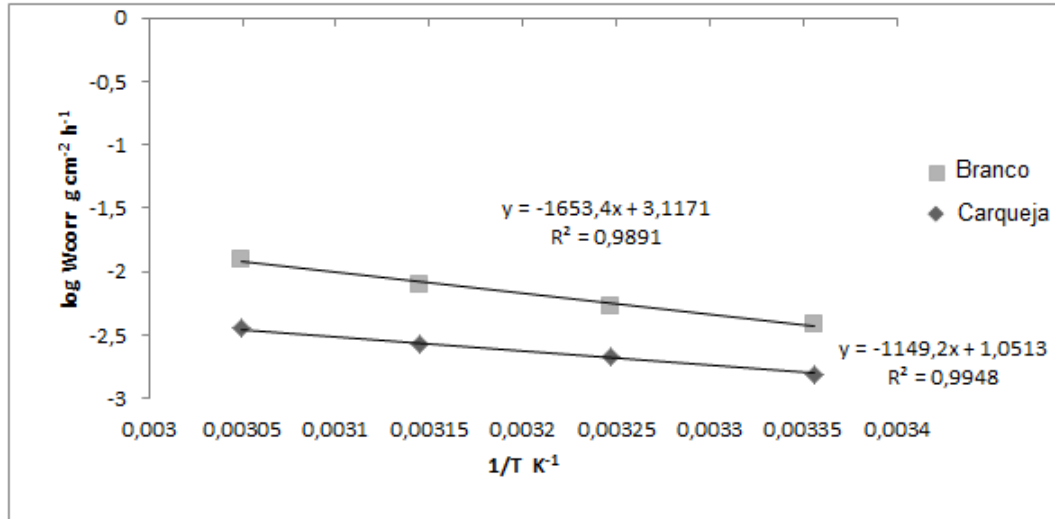


Figura 5.1 - Curva log W_{corr} x 1/T para o cálculo da energia de ativação aparente associada ao processo de corrosão realizado na presença e ausência do extrato de carqueja.

A partir dos valores de coeficiente angular das retas e através da equação de Arrhenius (4.2), a energia de ativação aparente associada ao processo de corrosão foi determinada, obtendo os valores mostrados na tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Valores de energia de ativação aparente associada ao processo de corrosão ocorrido na presença e ausência do extrato de carqueja.

Energia de ativação (kJ mol ⁻¹)	
Branco	31,6
200 ppm	22,0

Como mostrado na tabela 5.3, houve uma diminuição da energia de ativação no ensaio feito na presença do extrato de carqueja em relação ao ensaio na ausência do mesmo, caracterizando assim, que o inibidor se adsorveu quimicamente ao aço-carbono 1020.

SOUZA et al. (2014) também avaliaram o efeito da temperatura com a corrosão do aço-carbono 1020, na ausência e presença de 200 mg L⁻¹ do extrato de erva mate, tendo como resultado um aumento da eficiência de inibição com o aumento da temperatura. Houve uma diminuição da energia de ativação, que tinha como valor 38,7 kJ mol⁻¹ para o ensaio em branco e 37,3 kJ mol⁻¹ para o ensaio contendo o inibidor, também caracterizando uma adsorção química.

5.3. Ensaio Eletroquímico

5.3.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A tabela 5.4 mostra os parâmetros obtidos através dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica na ausência e presença do extrato de carqueja em diferentes concentrações.

Tabela 5.4 - Parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

Carqueja (mg L⁻¹)	f_{máx} (Hz)	C_{dl} (μF cm⁻²)	R_{ct} (Ω cm²)	EI (%)
Branco	71,6	288	14	-
100	35,5	146	55	74
200	35,5	108	85	84
400	28,1	86	130	86
800	28,1	84	151	92

Como pôde ser visto na tabela 5.4, o aumento da concentração do extrato de carqueja fez com que houvesse uma significativa diminuição na capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) e um significativo aumento na resistência de transferência de carga (R_{ct}), cujo valor é a medida de transferência de elétron através da superfície e é inversamente proporcional a velocidade de corrosão. Estes resultados podem ser explicados pela adsorção de moléculas presentes no extrato, mostrando a eficiência da carqueja como inibidor de corrosão.

SOUZA et al. (2014) realizaram estudos com extrato da erva mate e do chá branco, respectivamente. Os autores obtiveram eficiências de inibição de 91% na presença de 1000 mg L⁻¹, enquanto o ensaio realizado na presença de 800 mg L⁻¹ do extrato de carqueja obteve 92% de eficiência, mostrando um maior efeito de inibição.

O diagrama de impedância eletroquímica, também conhecido como diagrama de Nyquist, obtido no potencial de circuito aberto para o aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato de carqueja está representado na figura 5.2. Neste diagrama é possível ver que para cada concentração, obtém-se apenas um arco capacitivo que pode ser relacionado à capacitância da dupla camada elétrica e a uma constante de transferência de carga. Nota-se também que o valor da impedância aumenta com o aumento da concentração do inibidor, comportamento este atribuído à adsorção de substâncias do extrato na superfície do metal.

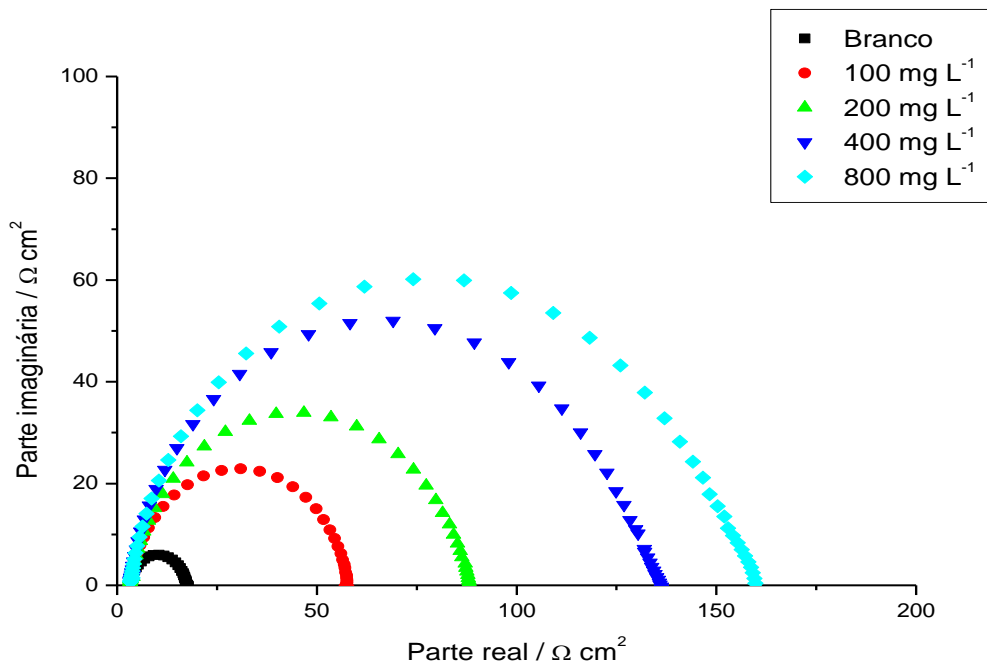


Figura 5.2 - Diagramas de impedância eletroquímica para o aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato de carqueja.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica, pôde-se determinar o grau de recobrimento da superfície metálica (Θ) em relação à

concentração do inibidor (equação 4.6) e, com isso, propor a isoterma de Langmuir como possível mecanismo de adsorção, como mostra o gráfico abaixo:

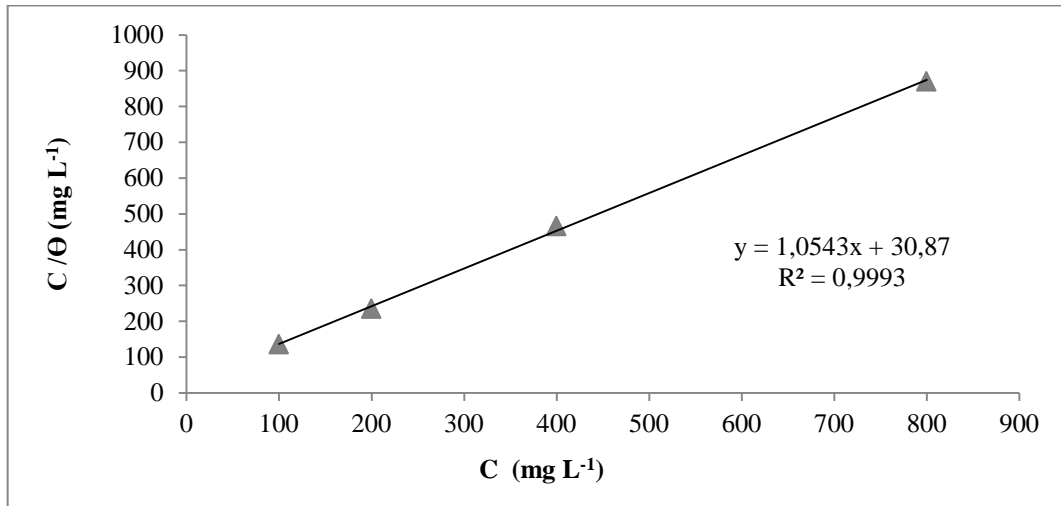


Figura 5.3 - Isoterma de Langmuir obtida a partir dos resultados dos ensaios de Espectroscopia e Impedância Eletroquímica para o extrato de carqueja.

A isoterma de Langmuir apresentou boa linearidade, obtendo coeficiente de correlação linear igual a 0,9993 e coeficiente angular igual a 1,05. A partir do coeficiente linear, a constante de equilíbrio de adsorção (K_{ads}) foi calculada e teve como valor $0,032 \text{ L mg}^{-1}$.

Nota-se que a curva se adequou bem à isoterma de Langmuir, confirmando a existência de uma monocamada na superfície do aço-carbono 1020, logo uma adsorção química.

5.3.2. Polarização Eletroquímica

Na figura 5.4, encontram-se as curvas de polarização anódica e catódica para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, obtidas na ausência e presença do extrato de carqueja, nas concentrações mostradas abaixo.

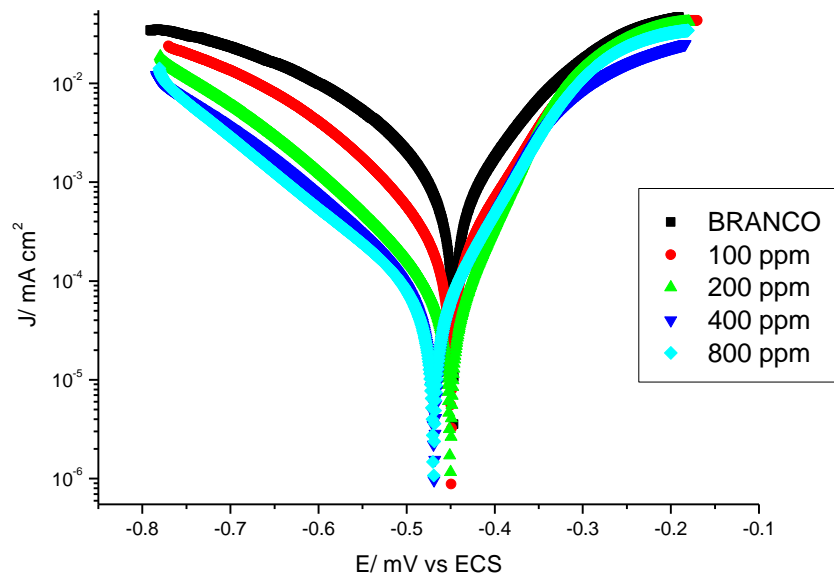


Figura 5.4 - Curvas de polarização anódica e catódica, obtidas na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato de carqueja.

Conforme pode ser visto na Figura 5.4, a presença do extrato diminuiu tanto as densidades de corrente anódica quanto catódica. A partir destas curvas, como o sistema estudado está sob controle de transferência de carga, foi aplicada a técnica de extrapolação das retas de Tafel para que parâmetros eletroquímicos mostrados na Tabela 5.5 fossem obtidos.

Tabela 5.5 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas, obtidas na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato de carqueja.

Carqueja	E_{CA}	E_{corr}	β_a	$-\beta_c$	j_{corr}	EI
----------	----------	------------	-----------	------------	------------	----

(mg L ⁻¹)	(mV)	(mV)	(mV dec ⁻¹)	(mV dec ⁻¹)	(mA cm ⁻²)	%
Branco	-476	-433	82	131	0,926	-
100	-470	-442	70	106	0,216	77
200	-480	-441	51	115	0,070	92
400	-484	-457	62	128	0,071	90
800	-484	-462	68	137	0,073	92

Como pode ser visto na Tabela 5.5, não ocorreram mudanças significativas nos valores das inclinações da reta de Tafel, tanto para a curva anódica (β_a), quanto para a curva catódica (β_c), indicando que o inibidor não modifica as reações anódica e catódica, responsáveis pela dissolução do metal e pela redução do hidrogênio, respectivamente.

Houve uma diminuição nas densidades de corrente de corrosão (j_{corr}) na presença do inibidor, em relação ao branco, sendo que a partir de 200 mg L⁻¹, os valores de densidade de corrente quase não variam, ocorrendo o mesmo efeito nas eficiências de inibição.

Os valores de EI chegaram até 92% para as soluções contendo 200 mg L⁻¹ e 800 mg L⁻¹ do extrato de carqueja. SOUZA et al. (2014) observaram um comportamento semelhante, utilizando o extrato da erva mate e obtiveram como eficiência de inibição até 79% para uma solução contendo 1000 mg L⁻¹ do respectivo extrato.

5.4. Microscopia Eletrônica de Varredura

As figuras 5.5 e 5.6 mostram os resultados da análise da superfície do aço-carbono 1020, na ausência e presença de 400 mg L^{-1} do extrato de carqueja, respectivamente, por 2 horas de imersão.

É possível notar que na Figura 5.5, a superfície se encontra mais rugosa, ou seja, esta superfície sofreu mais o ataque da corrosão devido à imersão na solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$. Já na Figura 5.6, nota-se uma superfície mais lisa, inclusive, mostrando as linhas formadas devido ao lixamento da placa. Isto evidencia uma proteção do inibidor ao aço-carbono 1020, quando mergulhado em uma solução de $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ contendo o inibidor.

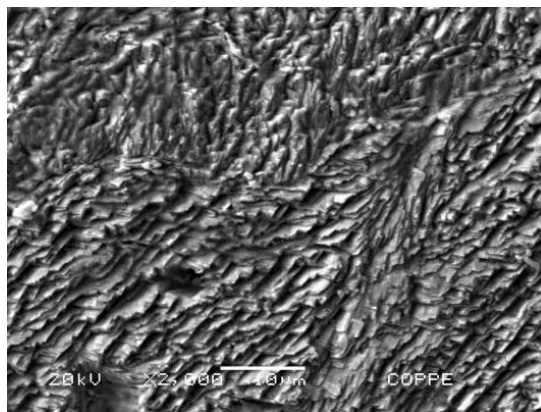


Figura 5.5 - Análise da morfologia da superfície do aço-carbono 1020 em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência de 400 mg L^{-1} do extrato de carqueja.

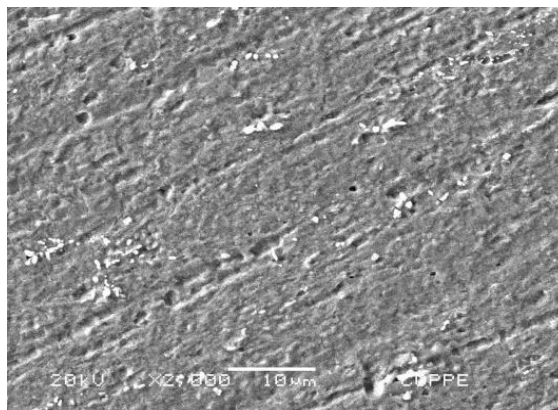


Figura 5.6 - Análise da morfologia da superfície do aço-carbono 1020 em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de 400 mg L^{-1} do extrato de carqueja.

5.5. Teste de Fenóis totais utilizando reagente de Folin

O ensaio para a quantificação de fenóis totais no extrato de carqueja foi feito utilizando a metodologia proposta por SINGLETON et. al. (1999), como foi descrito no item 4.4.

O procedimento realizado teve como resultados, a curva analítica do ácido gálico, como mostrado no gráfico abaixo e os valores de absorvância obtidos através da técnica de espectrofotometria, como mostra a figura 5.7.

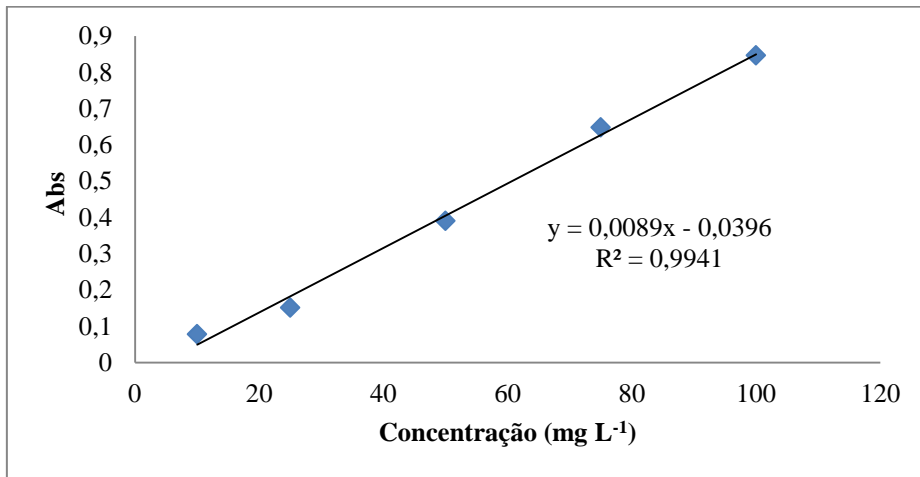


Figura 5.7 - Gráfico Concentração de Ácido Gálico (mg L-1) x Absorvância.

A leitura das absorvâncias da amostra foi realizada em triplicata e obtiveram os valores representados na Tabela 5.6:

Tabela 5.6 - Valores de absorvâncias obtidas para a amostra contendo o extrato de carqueja.

Amostra contendo o extrato de carqueja	
Abs1	0,473
Abs2	0,470
Abs3	0,472
Média	0,472

Através da curva analítica do ácido gálico e da média dos valores de absorvância obtidas foi possível calcular o teor de fenóis totais contido na amostra de carqueja, obtendo o valor de 115,0 mg EAG g⁻¹ do extrato, onde EAG é equivalente de Ácido Gálico.

O teste realizado mostra que o valor dos fenóis totais não pode ser o único responsável pela inibição da corrosão no aço-carbono 1020, já que estudos realizados por TORRES et. al. (2011) descobriram a quantidade de fenóis totais contidos na borra de café, seguindo a mesma metodologia e obtiveram como resultado 64,2 mg EAG g⁻¹. Comparando os resultados de eficiência de inibição obtidos para os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, pôde-se perceber que para a solução contendo 400 mg L⁻¹ do extrato da borra de café, foram obtidos 93% de eficiência de inibição, enquanto que para o mesmo ensaio utilizando o extrato de carqueja, foram obtidos 86% de eficiência de inibição, mostrando que os compostos fenólicos não são os únicos responsáveis pela ação inibidora da corrosão.

6. CONCLUSÕES

Os ensaios realizados neste estudo mostraram que o extrato aquoso de carqueja atuou como um eficiente inibidor na prevenção da corrosão do aço-carbono 1020 quando presente em uma solução 1 mol L⁻¹ de HCl.

Nos ensaios gravimétricos com variação de tempo e concentração foi observada uma diminuição da taxa de corrosão com o aumento desses parâmetros, levando a uma crescente eficiência de inibição. O extrato atingiu até 94% de eficiência em um ensaio realizado durante 48 horas de imersão total do aço-carbono 1020 em uma solução contendo 800 mg L⁻¹ do inibidor.

Já os resultados dos ensaios gravimétricos com variação de temperatura na presença de 200 mg L⁻¹ do extrato de carqueja, durante 2 horas de imersão total, tiveram um aumento da taxa de corrosão e da eficiência de inibição a partir de 45 °C, já que de 25 °C para 35 °C, a eficiência se manteve constante. Este ensaio também mostrou uma diminuição da energia de ativação, em relação aos ensaios realizados na ausência e presença do inibidor, caracterizando assim uma adsorção química.

Nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, o aumento da concentração acarretou em um aumento da resistência de polarização e uma diminuição da capacitância da dupla camada elétrica. A partir deste ensaio, também foi capaz de verificar que o processo de adsorção das substâncias presentes na carqueja se adequou à isoterma de Langmuir.

As curvas de polarização indicaram uma diminuição da densidade de corrente de corrosão em relação ao ensaio em branco e que o inibidor não modificou as reações anódica e catódica, já que não ocorreram mudanças significativas nos valores destes parâmetros.

O teste de quantificação de fenóis revelou a presença de 115,0 mg de compostos fenólicos em 1,0 g da amostra analisada. A obtenção destes resultados não foi capaz de afirmar que estes compostos foram os únicos responsáveis pela ação inibidora, já que estudos feitos recentemente com a borra do café mostraram um maior teor destes compostos, porém uma maior eficiência de inibição.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOLA, O. K.; OTAIGBE, J. O. E.; KIO, O. J. ***Gossipium hirsutum L. extracts as green corrosion inhibitor for aluminum in NaOH solution.*** Corrosion Science, v. 51, n. 8, p. 1879-1881, 2009.

de ALENCAR, M. F. A.; de OLIVEIRA, L. R. F.; GOMES, R. da S.; GOMES, F. F. S.; NETO, J. A. M. de A.; JÚNIOR, J. M. F.; da SILVA, R. C. B. **Extratos de planta da Caatinga como inibidor de corrosão.** 5º Congresso Norte-Nordeste de Química. Natal, 2013.

BARDAL, E. **Corrosion and Protection.** Springer-Verlag, 1ª ed., Londres, 2003.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos.** Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 7ª ed., São Paulo, 2002.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores.** EdIPUCRS, 2007.

EL-ETRE, A. Y.. **Natural Honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. I. copper in neutral aqueous solution.** Corrosion Science, v. 40, n. 11, p. 1845-1850, 1998.

EL-ETRE, A. Y., ABDALLAH, M., EL-TANTAWWY, Z. E. **Corrosion Inhibition of Metals Using Lawsonia Extract.** Corrosion Science, n. 47, p. 385-395, 2004.

EL-ETRE, A.Y., ABDALLAH, M., **Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C-steel in high saline water.** Corrosion Science, n. 42, p. 731-738, 2000.

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 de Química, v. 5, n. 4, p. 746-759, 2013.

KARAM, T. K.; DALPOSSO, L. M.; CASA, D. M.; DE FREITAS, G. B. L. **Carqueja (*Baccharis trimera*): utilização terapêutica e biossíntese.** Revista Brasileira de Plantas Mediciniais, v. 15, n. 2, p. 280-286, 2013.

KOCH, G. H.; BRONGERS, M. P. H.; THOMPSON, N. G. **Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States.** Material Performance, 2002.

GARCIA, F. A. de O.; TANAE, M. M.; TORRES, L. M. B.; LAPA, A. J.; de LIMA-LANDMAN, M. T. R.; SOUCCAR, C. **A comparative study of two clerodane diterpenes from *Baccharis trimera* (Less.) DC. on the influx and mobilization of intracellular calcium in rat cardiomyocytes.** Phytomedicine, v. 21, n. 8, p. 1021-1025, 2014.

GENTIL, V. **Corrosão.** 6ª ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e Científicos Editora, 2011.

LORENZI, H.; MATOS, F.J.A. **Plantas medicinais do Brasil: nativas e exóticas cultivadas.** 1ª ed. São Paulo: Instituto Plantarum, Nova Odessa, p.512, 2002.

MAINIER, F. B.; SILVA, R. R. C. M., **Formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente.** Engevista, v. 6, n. 3, p 106-112, 2004.

MANUAL AÇOTUBO. Gerdau. Disponível em: <http://www.industriahoje.com.br/wp-content/uploads/downloads/2013/04/acos.pdf>. Acessado em 20/06/2015.

de OLIVEIRA, R.N.; REHDER, V.L.G.; OLIVEIRA, A.S.S.; JERALDO, V. de L. S.; LINHARES, A.X.; ALLEGRETTI, S.M. **Antelmintic activity in vitro and in vivo of *Baccharis Trimera* (Less) DC against immature and adult worms of *Schistosoma mansoni*.** Experimental Parasitology. v. 139, p. 63-72, 2014.

PANNONI, F. **Aços Estruturais**, 2007 .Disponível em <http://www.gerdau.com.br/arquivos-tecnicos/12.brasil.es-ES.force.axd>. Acessado em 06/06/15.

POCÁ, A.M.P.C. **Biomassa, Óleo essencial, perfil fitoquímico e nutrientes da carqueja sob influência de fontes e doses de nitrogênio**. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo, Setor de Ciências Agrárias, UFPR, 2005.

PORTELLA, K.F.; GARCIA, C.M.; VERGÉS, G.R.; JOUKOSKI, A.; FREIRE, K.R.R. **Desempenho físico-químico de metais e Esetructuras de concenreto de redes de distribuição de energia: estudo de caso na região de Manaus**. Química Nova, v. 29, n. 4, p. 724-734, 2006.

da ROCHA, J.C.; GOMES, J.A.C.P.; D'ELIA, E.; CRUZ, A.P.G.; CABRAL, L.M.C.; TORRES, A.G.; MONTEIRO, M.V.C. **Grape Pomace Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solutions**. International Journal of Electrochemical Science, v. 7, p. 11941 – 11956, 2012.

TOMEI, R. R.; SALVADOR, M. J. **Metodologias Analíticas Atuais para Avaliação da Atividade Antioxidante de Produtos Naturais**. XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação. São José dos Campos, 2007.

MENEZES, A. P. S.; da SILVA, J.; ROSSATO, R. R.; SANTOS, M. S.; DECKER, N.; da SILVA F. R., CRUZ, C.; DIHL, R. R.; LEHMANN, M.; FERRAZ, A. B. F. **Genotoxic and biochemical changes in *Baccharis Trimera* induced by coal contamination**. Ecotoxicology and Environmental Safety. v. 114, p. 9-16, 2015.

SINGLETON, V.L., ORTHOFER, R., LAMUELA-RAVENTOS, R.M. **Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent**. Methods Enzymol.v. 299, p. 152-178, 1999.

SOUZA, T. F.; MAGALHÃES, M.; TORRES, V. V.; D'ELIA, E. **Inhibitory Action of *Ilex paraguariensis* Extracts on the Corrosion of Carbon Steel in HCl Solution**. International Journal of Electrochemical Science. v. 10, p. 22-33, 2015.

TORRES, V.V.; AMADO, R.S.; de SÁ, C.F.; FERNANDEZ, T.L.; RIEHL, C.A.S.; TORRES, A.G.; D'ELIA, E. **Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution**. Corrosion Science. v. 53, p. 2385–2392, 2011.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

RIOS, E. da C. **Estudo da corrosão de aço AISI 1020 em meio de petróleo**. Dissertação (Doutorado) – Departamento de Química, UFSCAR, 2011.