



UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS - UFAM
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

ANTONIO DOS REIS DE FARIA NETO

**AVALIAÇÃO DE REJEITOS DE *PAULLINIA CUPANA* COMO
INIBIDOR DE CORROSÃO EM AÇO CARBONO APLICANDO
TÉCNICA GRAVIMÉTRICA E DE RUÍDO ELETROQUÍMICO**

MANAUS – AM
2017

ANTONIO DOS REIS DE FARIA NETO

**AVALIAÇÃO DE REJEITOS DE *PAULLINIA CUPANA* COMO
INIBIDOR DE CORROSÃO EM AÇO CARBONO APLICANDO
TÉCNICA GRAVIMÉTRICA E DE RUÍDO ELETROQUÍMICO**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal do Amazonas para obtenção do
título de Mestre em **Ciência e
Engenharia de Materiais.**

Orientador: Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka

Coorientador: Prof. Dr. Emerson da Costa Rios

**MANAUS - AM
2017**

Ficha Catalográfica

Ficha catalográfica elaborada automaticamente de acordo com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

F224a Faria Neto, Antonio dos Reis de
Avaliação de Rejeitos de Paullinia Cupana como Inibidor de Corrosão em Aço Carbono Aplicando Técnica Gravimétrica e de Ruído Eletroquímico / Antonio dos Reis de Faria Neto. 2017
93 f.: il.; 31 cm.

Orientador: Leandro Aparecido Pocrifka
Coorientador: Emerson da Costa Rios
Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Amazonas.

1. Inibidor. 2. Método de Taguchi. 3. Teste de Perda de Massa. 4. Ruído Eletroquímico. 5. Espectroscopia de Infravermelho. I. Pocrifka, Leandro Aparecido II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

ANTONIO DOS REIS DE FARIA NETO

**AVALIAÇÃO DE REJEITOS DE *PAULLINIA CUPANA* COMO
INIBIDOR DE CORROSÃO EM AÇO CARBONO APLICANDO
TÉCNICA GRAVIMÉTRICA E DE RUÍDO ELETROQUÍMICO**

Dissertação apresentada à Universidade
Federal do Amazonas para obtenção do
título de Mestre em **Ciência e
Engenharia de Materiais.**

Aprovado em 28 de julho de 2017

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Emerson da Costa Rios. Presidente
Universidade Federal do Amazonas

Prof. Dr. Rodrigo Fernando Brambilla de Souza
Universidade Federal do Amazonas

Prof. Dr. Adriano Alves Rabelo
Universidade Federal do Amazonas

DEDICATÓRIA

Primeiramente a Deus. À minha esposa Vaniele pela cumplicidade e apoio na trajetória da realização de mais um objetivo. À minha mãe, Cláudia, irmã, Maria Laura, pela confiança e à minha Vó Waldevina pelo carinho e amor. À memória de José Pedro da Silva Neto e Carlos Augusto de Faria que sempre se farão presentes.

AGRADECIMENTOS

A Deus, que se mostrou criador e criativo. Seu fôlego de vida em mim me foi sustento e me deu coragem para questionar realidades e propor sempre um novo mundo de possibilidades.

À minha esposa Vaniele, pela paciência, auxílio e apoio durante os últimos 12 anos que fizeram com que eu chegasse, hoje, aqui.

À minha família pela confiança e incentivo não só na carreira profissional e acadêmica.

Ao Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka por ter aceitado ser meu orientador.

Ao Prof. Dr. Emerson da Costa Rios por ser meu coorientador e ter tido paciência e me auxiliado na trajetória dos ensaios eletroquímicos e discussões de resultados que foram imperativos para conclusão deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Rodrigo Fernando Brambilla de Souza por compartilhar sua experiência, dicas, macetes e “pulos do gato” no convívio diário de laboratório, fazendo com que as teorias e conceitos de eletroquímica pareçam triviais.

A todos os colegas do Laboratório de Eletroquímica e Energia da UFAM.

Aos colegas de grupo: Abel, Daniel, Aluísio, Emilly, Ronny, João, Diogo, Marcus, Jéssica, Lianet e Tiago.

À ex-aluna de TCC e colega de laboratório Amanda Pires Nogueira por ter me ajudado ativamente na resolução de problemas e desenvolvimento de ensaios eletroquímicos essenciais a este trabalho.

Ao Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira (eterno orientador) pelos conselhos e motivação. À Prof. Dr. Cristina Sayuri Fukugauchi, pela intensiva ajuda, colaboração e apoio neste trabalho.

EPÍGRAFE

“Técnicamente, a Química é o estudo da matéria, mas prefiro vê-la como o estudo da mudança. Os elétrons mudam seus níveis de energia. Moléculas mudam suas ligações. Elementos se combinam e se transformam em compostos. Mas isso é tudo na vida, certo? É a constante, é o ciclo. É solução, dissolução, infinitamente. É o crescimento, então, a decadência, depois, a transformação. É fascinante, realmente.”

Walter White (Bryan Cranston)

Breaking Bad

RESUMO

Para diminuir ou evitar a corrosão é necessário buscar métodos que sejam econômica, tecnológica e ambientalmente viáveis. Desta forma os inibidores de corrosão à base de compostos orgânicos surgem como alternativa promitente por serem de fontes renováveis, biodegradáveis, de baixo custo e por não conterem metais pesados. Neste contexto, com o intuito de avaliar os rejeitos de *Paullinia Cupana* (guaraná) como inibidor anticorrosivo foram submetidos corpos de prova a ensaios de perda de massa e de ruído eletroquímico. No ensaio de perda de massa foi avaliada a eficiência do inibidor em meio de HCl 1,0 M e H₂SO₄ 0,5 M. Neste ensaio foi observado que a eficiência do inibidor aumenta conforme aumenta-se a sua concentração. Para avaliar os fatores influentes no processo de corrosão foi utilizado Planejamento de Experimentos, Método de Taguchi. Com esse método observou-se que o meio ácido, HCl e H₂SO₄, a temperatura e a presença de inibidor são os fatores que mais afetam a corrosão, além do tempo de ensaio e do tipo de aço utilizado. Além disso, este estudo indicou que não há interação entre os fatores analisados. O estudo da corrosão através da técnica de ruído eletroquímico demonstrou que esse inibidor é eficiente, pois diminui a intensidade do ruído de corrente, aumentando a resistência à corrosão, como observado através da R_N. Foi observado, também, que o inibidor de casquilho de guaraná atua mais efetivamente em meio de HCl, o que foi comprovado pela utilização da técnica de FTIR que alguns compostos orgânicos responsáveis pela inibição são oxidados em meio de H₂SO₄, sendo esse inibidor indicado para corrosão em meio de HCl.

PALAVRAS-CHAVE: Inibidor, Método de Taguchi, Teste de Perda de Massa, Ruído Eletroquímico, FTIR.

ABSTRACT

In order to reduce or avoid corrosion, it is necessary to pursue methods that are economically, technologically and environmentally viable. Thus, the corrosion inhibitors based on organic compounds appear as a promising alternative because they are renewable, biodegradable, low cost and don't contain heavy metals. In this context, with the intention of evaluating Paullinia Cupana (guaraná) leaves as anticorrosive inhibitor, test specimens were submitted to weight loss and electrochemical noise tests. In the weight loss test, with acidic medium, 1.0 M HCl and 0.5 M H₂SO₄. It was observed that the efficiency of the inhibitor increases as its concentration increased. In order to evaluate the influencing factors in the corrosion process, it was used Design of Experiments, Taguchi Method. With this method it was observed that the acid medium, HCl and H₂SO₄, the temperature and presence of inhibitor are the factors that most affect corrosion process, besides the test time and type of steel. In addition, this study indicated that there is no interaction between the factors analyzed. The study of corrosion by electrochemical noise technique has shown that this inhibitor is efficient because it reduces a current noise intensity, increasing a corrosion resistance, as observed through R_N . It was also observed that the guarana leaves inhibitor acts more effectively in the HCl medium, which was proved by the use of the FTIR technique that some organic compounds responsible for inhibition are oxidized in the H₂SO₄ medium, being that indicates inhibitor for corrosion in HCl medium.

KEYWORDS: Inhibitor, Taguchi Method, Weight Loss Test, Electrochemical Noise, FTIR.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ciclo dos metais – Metalurgia e corrosão	16
Figura 2 – Custos da corrosão em bilhões de dólares por ano nos Estados Unidos entre 1999 e 2001	17
Figura 3 – Gráfico da produção de ferro no mundo	18
Figura 4 – Paullinia Cupana (Guaraná)	20
Figura 5 – Corrosão eletroquímica e mecanismos de oxidação e redução ocorrendo na superfície do ferro na presença de gota de água e oxigênio.....	24
Figura 6 – Ocorrência do fenômeno de corrosão por pites através da quebra do filme passivo em ambiente rico em Cl-.....	26
Figura 7 – Ruído de corrente e potencial para o aço inoxidável em HCl 1,0 M na ausência e presença de diferentes concentrações de Thymus Vulgaris	28
Figura 8 – Ruído de corrente para o aço inoxidável em H ₂ SO ₄ 1,0 M na ausência e presença de diferentes concentrações de extrato de Aloe.....	29
Figura 9 - Interações entre os fatores.....	38
Figura 10 – Corpo de prova utilizado no ensaio de perda de massa.....	41
Figura 11 – Gráfico para determinação da massa final dos corpos de prova de ensaio de perda de massa	43
Figura 12 - Taxa de Corrosão instantânea	44
Figura 13 – Eletrodo utilizado para as medidas de Ruído Eletroquímico contendo em sua interface aço AISI 1045 com diâmetro de 0,7 cm ²	46
Figura 14 – Esquema para célula eletroquímica contendo dois eletrodos de trabalho e um de referência para medidas de ruído eletroquímico	46
Figura 15 – Micrografia do aço AISI 1010 após o ataque com Nital 2%.....	50

Figura 16 – Micrografia aço AISI 1045. Ataque com Nital 2%. Aumento de 100x	51
Figura 17 - Esquema ilustrativo das micropilhas formadas na perlita.....	52
Figura 18 – Gráfico comparando as eficiências em função da concentração de inibidor em meio de ácido clorídrico e sulfúrico	54
Figura 19 – Gráfico dos efeitos dos fatores na relação Sinal-Ruído – Utilizando Função Menor é Melhor	56
Figura 20 - Gráfico de porcentagem de contribuição dos fatores no ensaio de perda de massa.....	58
Figura 21 - Gráfico dos efeitos dos fatores sobre a média das medianas na taxa de corrosão	58
Figura 22 – Gráfico dos efeitos: Inibidor	59
Figura 23 – Gráfico dos efeitos: Temperatura	59
Figura 24 – Gráfico dos efeitos: Ácido.....	60
Figura 25 – Detalhe do corpo de prova com formação e evolução de bolhas de H ₂ em ensaio de perda de massa em H ₂ SO ₄ 0,5 M.....	61
Figura 26 – Gráfico dos efeitos: Tempo.....	62
Figura 27 – Gráfico dos efeitos: Material	63
Figura 28 – Interação Inibidor x Material	64
Figura 29 - Detalhe dos transientes para as medidas em triplicata de corrente e potencial para o HCl 1,0 M.....	65
Figura 30 – Curvas de ruído eletroquímico de corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) e potencial (V vs. Ag/AgClKCl(sat)) para as condições com e sem inibidor em meio de (a) H ₂ SO ₄ e (b) HCl	66
Figura 31 – Gráfico comparativo dos ruídos de corrente sem a tendência DC em função do tempo para o (a) H ₂ SO ₄ e (b) HCl, ambos com e sem inibidor	68

Figura 32 – Esquema para os mecanismos de corrosão e sua relação com os níveis de energia	70
Figura 33 – Diagramas de distribuição de energia obtidos a partir da análise de ruído de corrente utilizando ondaletas	71
Figura 34 – Micrografias do eletrodo após o ensaio de ruído eletroquímico (a) sem e (b) com a presença de inibidor para o meio de H ₂ SO ₄	73
Figura 35 – Micrografias do eletrodo após o ensaio de ruído eletroquímico com e sem a presença de inibidor para o meio de HCl.....	74
Figura 36 – Módulos do ruído de corrente para o meio ácido com e sem a presença de inibidor. (a) H ₂ SO ₄ e (b) HCl.....	74
Figura 37 – Comparação das curvas de carga em função do tempo para as soluções com e sem inibidor de (a) H ₂ SO ₄ e (b) HCl.....	75
Figura 38 – Espectros de absorção em função do tempo para avaliação das reações do inibidor com HCl realizadas com FTIR	78
Figura 39 – Detalhe do espectro de absorção em função do tempo para o HCl para comparação do tempo de 30 segundos e 60 minutos	78
Figura 40 – Espectros de absorção em função do tempo para avaliação das reações do inibidor com H ₂ SO ₄ realizadas com FTIR	80
Figura 41 – Detalhe do espectro de absorção em função do tempo para o H ₂ SO ₄ para comparação do tempo de 30 segundos e 60 minutos.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Parâmetros estatísticos para o aço inoxidável em HCl 1,0 M na ausência e presença de diferentes concentrações de Thymus Vulgaris	28
Tabela 2 - Parâmetros estatísticos para o aço inoxidável em H ₂ SO ₄ 1,0 M na ausência e presença de diferentes concentrações de extrato de Aloe	29
Tabela 3 – Composição química dos materiais utilizados.....	34
Tabela 4 – Fatores e níveis dos experimentos	37
Tabela 5 – Combinação de níveis e fatores.....	39
Tabela 6 – Parâmetros utilizados no ensaio de perda de massa para avaliação da eficiência do inibidor de casquilho de guaraná.....	41
Tabela 7 - Tempos de limpeza da amostra no ensaio de perda de massa	43
Tabela 8 – Decomposição do sinal de ruído de corrente eletroquímico	48
Tabela 9 – Fração volumétrica dos aços AISI 1010 e AISI 1045 obtidas com auxílio do software Image J	52
Tabela 10 – Resultados de eficiência do inibidor em meio de ácido sulfúrico 0,5 M e clorídrico 1,0 M.....	53
Tabela 11 – Resultado da taxa de corrosão obtida com o Arranjo Ortogonal de Taguchi L ₁₆	56
Tabela 12 – Análise da variância em relação à média das medianas da taxa de corrosão	57
Tabela 13 – Valores de resistência ao ruído eletroquímico para cada condição analisada.....	68
Tabela 14 – Parâmetros obtidos através das integrais do módulo do ruído de corrente eletroquímico.....	76

ABREVIações E SÍMBOLOS

HCl = Ácido clorídrico

H₂SO₄ = Ácido sulfúrico

Fe₂O₃ = Hematita

Fe₂O₃.nH₂O = Hematita hidratada

M = Molar

ZTA = Zona Termicamente Afetada

MnS = Sulfeto de Manganês

π = Segunda ou Terceira ligação em uma ligação dupla ou tripla, respectivamente

σ = Ligação Simples

L = Arranjo Ortogonal

dB = Decibel

S/R = Sinal - Ruído

ANOVA = Análise da Variância

SQ = Soma dos Quadrados

MQ = Variância

F = Taxa de Variância

SQ' = Soma Pura dos Quadrados

GL = Graus de Liberdade

%C = Porcentagem de Contribuição

-p = Probabilidade de Significância

ET = Eletrodo de Trabalho

R_N = Resistência ao Ruído

R_I = Ruído de Corrente

R_V = Ruído de Potencial

I_{CORR} = Corrente de Corrosão

I_{SI} = Densidade de Corrente da Solução Sem Inibidor

I_{CI} = Densidade de Corrente da Solução Com Inibidor

TRF = Transformada Rápida de Fourier

TF = Transformada de Fourier

NO = Número de Onda

IV = Infravermelho

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
1.1 Importância do Estudo da Corrosão	16
1.2 Inibidores de Corrosão – Nova Alternativa	19
1.3 Objetivos.....	22
1.3.1 Objetivo Geral.....	22
1.3.2 Objetivos Específicos	22
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	23
2.1 Processo Corrosivo - Mecanismo Eletroquímico	23
2.1.2 Corrosão Uniforme	24
2.1.3 Corrosão Localizada.....	25
2.2 Trabalhos correlatos.....	26
2.2.1 Ensaio de perda de massa	26
2.2.2 Ensaio de ruído eletroquímico para avaliação de inibidores de corrosão.....	27
3. TÉCNICAS APLICADAS.....	30
3.1 Caracterização Microestrutural.....	30
3.2 Ensaio de Perda de Massa (Técnica Gravimétrica)	30
3.3 Planejamento de Experimentos.....	31
3.4 Ruído Eletroquímico.....	32
3.5 Espectroscopia de Infravermelho	33

4. MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1 Material.....	34
4.2 Preparação de Amostras e Análise Metalográfica.....	34
4.2.1 Seccionamento.....	35
4.2.2 Embutimento	35
4.2.3 Lixamento	35
4.2.4 Polimento	35
4.3 Ataque Químico, Aquisição e Processamento das Micrografias	36
4.4 Planejamento Experimental.....	37
4.4.1 Escolha das Variáveis de Entrada e seus Níveis e da Variável Resposta	37
4.4.2 Arranjo Ortogonal	38
4.5 Preparação da Solução com o inibidor.....	39
4.6 Ensaio de Perda de Massa	40
4.6.1 Limpeza e Preparo Antes do Ensaio	41
4.6.2 Caracterização	42
4.6.3 Limpeza Após o Ensaio.....	42
4.7 Ensaio de Ruído Eletroquímico	45
4.7.1 Análise das medidas de Ruído Eletroquímico	47
4.8 Espectroscopia de Infravermelho	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	50

5.1 Caracterização Microestrutural dos Aços AISI 1010 e AISI 1045.....	50
5.2 Ensaio de perda de massa.....	53
5.2.1 Eficiência do Inibidor de casquilho de guaraná	53
5.2.2 Planejamento de experimentos – Método de Taguchi.....	55
5.2.3 Interação entre os fatores.....	64
5.3 Ensaio de Ruído Eletroquímico	65
5.4 Infravermelho	76
5.4.1 Ácido Clorídrico	77
5.4.2 Ácido Sulfúrico	79
6. CONCLUSÃO	81
7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	82
8. REFERÊNCIAS	83

1. INTRODUÇÃO

1.1 Importância do Estudo da Corrosão

A corrosão é definida como desgaste gradual proveniente de uma reação química ou eletroquímica entre um material, geralmente um metal, e o ambiente ao qual está exposto que produzindo sua deterioração e de suas propriedades (CICEK; AL-NUMAN, 2011). Sendo o ferro e suas ligas os materiais de construção mecânica mais empregados na engenharia, os estudos relacionados à corrosão destes materiais são comumente realizados e os fenômenos corrosivos precisam ser bem conhecidos. A corrosão desses materiais metálicos pode ser entendida como o processo inverso ao metalúrgico, cujo principal objetivo é a extração do metal a partir de seus minérios introduzindo energia enquanto a corrosão oxida o metal, liberando energia, como ilustra o esquema da **Figura 1**. Assim, o produto da corrosão de um metal muitas vezes, é semelhante ao minério do qual o metal é originalmente extraído. O óxido de ferro mais comumente encontrado na natureza é a hematita, Fe_2O_3 , e a ferrugem nada mais é que a hematita hidratada, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, isto é, o metal retornando a sua condição de estabilidade e menor energia. (CALLISTER JR, 2003; CHIAVERINI, 1982; GENTIL, 2007).

Figura 1 - Ciclo dos metais – Metalurgia e corrosão



Fonte: (CORROSÃO, 2016)

O interesse no estudo da corrosão e métodos para diminuir ou evitá-la não envolve apenas o campo científico, como por exemplo, desenvolvimento de novas ligas, novos projetos, etc. A importância do estudo da corrosão se dá, também, no campo econômico e ambiental.

Os custos da corrosão são enormes, consumindo mais de 5% do produto interno bruto de um país industrializado. A diminuição das reservas naturais de minério é causada pela necessidade de substituição de materiais devido à deterioração causada por este fenômeno (RUST, 2016).

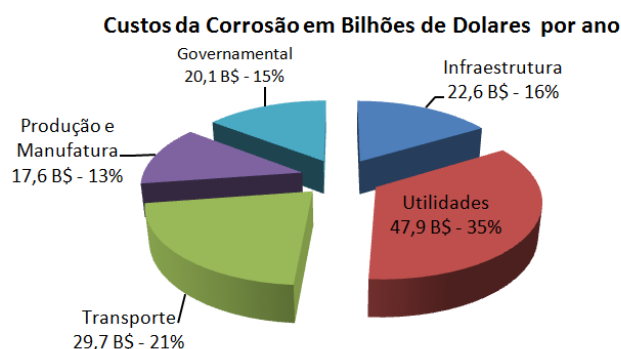
O governo dos Estados Unidos realizou um estudo entre 1999 e 2001 para quantificar o custo da corrosão (NACE, 2016). Para este estudo o setor econômico dos Estados Unidos foi dividido em cinco partes:

- Infraestrutura: Pontes, estradas, construções, etc.;
- Utilidades: Redes de energia, gás, telecomunicação e água;
- Transporte: Veículos, aviões, trens, navios, etc.;
- Produção e manufatura: Indústrias, principalmente petroquímicas e de alimentos;
- Governamental: Equipamentos militares e armazenagem de resíduo nuclear.

Este estudo abordou os prejuízos causados diretamente pela corrosão nestes setores, que foi de 137,9 bilhões de dólares, e os resultados foram extrapolados para o custo total anual da corrosão para a economia dos Estados Unidos. O valor estimado para o prejuízo causado pela corrosão foi de 276 bilhões de dólares.

O gráfico da **Figura 2** mostra os resultados dos custos diretos por setor obtidos com esse estudo:

Figura 2 – Custos da corrosão em bilhões de dólares por ano nos Estados Unidos entre 1999 e 2001



Fonte: Adaptado de (COST OF CORROSION, 2016)

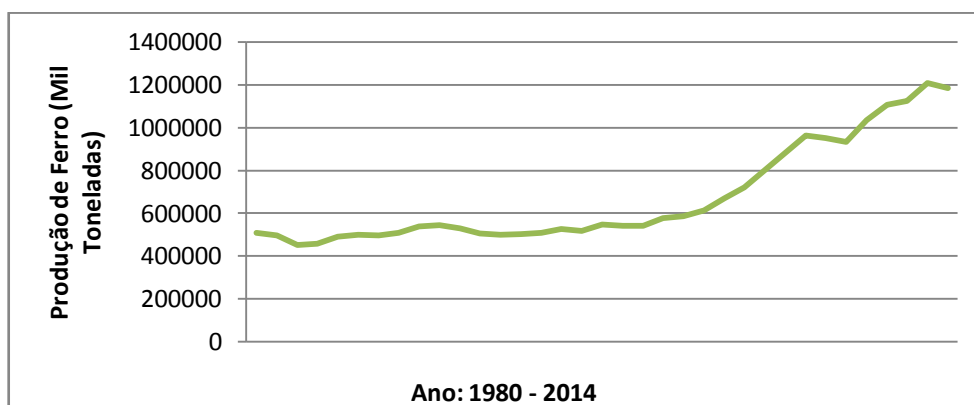
Os custos relacionados à corrosão são divididos em custos diretos e indiretos. Os custos diretos são aqueles atribuídos aos processos industriais, custos relacionados à prevenção, manutenção e perdas devido à corrosão. Os custos

indiretos são os custos ligados aos atrasos, multas, desgaste da imagem, danos ambientais e indenizações. Estes custos não foram abordados na pesquisa das indústrias americanas, mas a experiência revela que eles são tão grandes ou maiores que os custos diretos. Isto levou a estimativa de gastos com a corrosão alcançar \$552 bilhões de dólares por ano ou 6,2 % do PIB americano naquele período (ABRACO, 20--; NACE, 2016; G2MT LABORATORIES, 2016).

Olhando para estes dados, pode-se avaliar a importância do estudo e combate à corrosão. Estima-se que agora os custos relacionados à corrosão quebraram a barreira dos trilhões (G2MT LABORATORIES, 2016). O dinheiro investido nos danos causados por esse fenômeno é maior que para reparar danos causados por desastres ambientais, chuvas, furacões, terremotos etc.

Os investimentos no estudo dos fenômenos corrosivos também possuem viés sustentável, pois com a crescente demanda por ferro, como pode ser visto no gráfico da **Figura 3**, cresce, conseqüentemente, a exploração minerária, e a preocupação com o esgotamento deste recurso. Parte considerável desta produção, 20% segundo a Associação Brasileira de Corrosão, destina-se a substituir elementos corroídos e parte, também, irá se corroer fácil e rapidamente gerando a necessidade de mais material.

Figura 3 – Gráfico da produção de ferro no mundo



Fonte: Adaptado de (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2016)

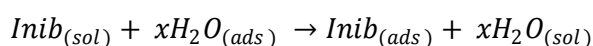
Para diminuir ou evitar a corrosão é necessário buscar métodos que sejam econômica, tecnológica e ambientalmente viáveis. Desta forma os inibidores de corrosão à base de compostos orgânicos surgem como alternativa promissora por serem de fontes renováveis, biodegradáveis, de baixo custo e por não conterem metais pesados. Atualmente o uso de inibidores de corrosão representa o método

mais utilizado no combate a este fenômeno (GENTIL, 2007). Eles diminuem ou evitam a reação do metal com o meio, diminuindo a taxa de corrosão principalmente por: adsorção de íons/moléculas na superfície do metal, diminuição da reação anódica e/ou catódica e diminuição da taxa de difusão das espécies até a superfície do metal (FELIPE et al., 2013).

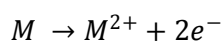
1.2 Inibidores de Corrosão – Nova Alternativa

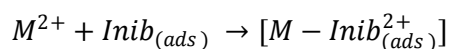
Muitos dos inibidores utilizados apresentam substâncias poluentes e nocivas ao meio-ambiente. Assim, a comunidade científica começou a pesquisar inibidores ambientalmente amigáveis, que têm como característica substâncias que não agredem o meio ambiente. Embora um número de plantas e os seus rejeitos tenham sido relatados como agentes anti-corrosivos, a grande maioria das plantas ainda não foram devidamente estudadas com relação a sua atividade inibidora. Por exemplo, das quase 400000 espécies de plantas que existem na terra, apenas algumas (menos de 1%) destas plantas foram completamente estudadas com relação à sua atividade anti-corrosiva (RBG KEW, 2016). Dessa forma, existem enormes oportunidades para descobrir novos, econômicos e não poluentes inibidores de corrosão a partir desta fonte de produtos naturais. (OBOT, OBI-EGBEDI, UMOREN, 2009; DARIVA, GALIO 2014; AL- OTAIBI et al., 2014).

De acordo com Khan (2015), o mecanismo de adsorção de inibidores orgânicos na interface metal/solução pode consistir em uma ou mais etapas para a conclusão. No primeiro passo, a adsorção de um inibidor orgânico numa superfície metálica envolve, normalmente, a substituição de uma ou mais moléculas de água inicialmente adsorvidas na superfície metálica:



Onde $Inib_{(sol)}$ e $Inib_{(ads)}$ são as moléculas de inibidor na solução que são adsorvidos na superfície do metal, $xH_2O_{(ads)}$ e $xH_2O_{(sol)}$ as moléculas de água que trocam de lugar com as de inibidor e x é o número de moléculas de água deslocadas pelo inibidor. Em sequência, o inibidor pode combinar-se com os íons metálicos M^{2+} recentemente gerados na superfície como resultado de um processo de oxidação ou dissolução de metal, formando um complexo metálico.





Dependendo da solubilidade relativa do complexo resultante, pode ainda inibir ou catalisar mais a dissolução do metal.

A nova corrida científica para estudar esses compostos orgânicos se fundamenta no poder anti-corrosivo destas substâncias e por elas não oferecerem risco ao meio ambiente. Em meio a esses inibidores, conhecidos como Inibidores de corrosão verdes, podem-se destacar os compostos orgânicos que atuam por adsorção na superfície do metal, como o ácido ascórbico, ácido succínico, triptamina, cafeína e substâncias de origem natural como extratos de folhas, flores, sementes e frutas. As frutas são fontes de vitaminas, minerais e compostos fenólicos e essas substâncias podem agir combatendo o processo corrosivo em metais expostos ao meio ácido (YARO, KHADON, WAEL, 2013).

Dentre as várias frutas com potencial para atividade anti-corrosiva, a *Paullinia Cupana*, popularmente conhecida como guaraná, **Figura 4**, é encontrada no Brasil na região de Maués na bacia Amazônica (CANICEIRO, 2012). Suas sementes têm sido usadas por tribos indígenas por causa das propriedades estimulantes, afrodisíacas e medicinais. Como reflexo disso, o guaraná tornou-se uma matéria-prima importante para as indústrias de cosméticos e refrigerantes. O Brasil é o maior produtor de guaraná do mundo, com uma área plantada de 15182 ha e uma produção de 3658 toneladas em 2015. Aproximadamente, 70% da produção são utilizadas na produção de refrigerantes e bebidas energéticas (CAMARGO et al., 2006; MARQUES et al., 2016).

Figura 4 – *Paullinia Cupana* (Guaraná)



Fonte: (CANICEIRO, 2012)

O primeiro exame químico de sementes de guaraná foi realizado no século 18 pelo botânico alemão Theodore Von Martius, que isolou uma substância cristalina branca amarga com notáveis propriedades fisiológicas. Esta substância foi chamada de guaranina, e mais tarde renomeada de cafeína (BASILE et al., 2005).

As propriedades antioxidantes e energéticas do guaraná estão ligadas, entre outros fatores, a porcentagem de cafeína – 2,5 a 6% - e de taninos – 5,47% encontrada em suas sementes (ÂNGELO et al., 2008; YAMAGUTI-SASAKI et al., 2007; CANICEIRO, 2012). Vale ressaltar que antioxidantes são substâncias que retardam as reações de degradação oxidativa, ou seja, reduzem a velocidade da oxidação por um ou mais mecanismos, como inibição de radicais livres e complexação de metais (NEPLAME, 2017). Além disso, a composição química do guaraná apresenta bases xantinas como cafeína (2,5 - 7,5%), teofilina (0,05 - 0,075%) e teobromina (0,03-0,05%), sendo estas duas últimas encontradas na casca, flores e rejeitos (BASILE et al., 2005). Uma característica importante dos taninos é o seu potencial antioxidante.

Com base nisso, a utilização dos rejeitos de guaraná, o casquilho que envolve o fruto e é descartado após a colheita, pode ser uma alternativa de combate à corrosão devido às propriedades antioxidantes encontradas na planta, sementes, frutos e rejeitos (casquilhos, folhas, etc.) e também uma ação sustentável, porque além de agregar valor a um produto descartado, também utiliza um material biodegradável.

A utilização do casquilho de guaraná sem a utilização de solventes orgânicos como etanol e metanol pode refletir como solução para alguns problemas que são enfrentados pela indústria atualmente:

- Agregar valor comercial e dar destino a um resíduo que é descartado após a colheita do fruto;
- Utilizar esse resíduo no combate à corrosão de tubulações e equipamentos industriais: misturado com água pode ser utilizado como fluido de lavagem ou de resfriamento em caldeiras, trocadores de calor e equipamentos em geral.
- Sem a utilização de solventes orgânicos, pode ser descartado sem maiores danos ao meio ambiente.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Geral

A proposta deste trabalho é estudar o extrato aquoso de casquilho de guaraná como potencial inibidor de corrosão.

1.3.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar microestruturalmente o aço carbono utilizado nos ensaios de corrosão;
- Estimar a taxa de corrosão através de ensaios de perda de massa;
- Utilizar de método estatístico para avaliar a influência de algumas variáveis no processo de corrosão por ensaio de perda de massa, dentre essas variáveis a presença do extarto aquoso de casquilho de guaraná;
- Realizar ensaio de ruído eletroquímico para avaliar a eficiência do inibidor de casquilho de guaraná;
- Comparar a técnica eletroquímica e de perda de massa na corrosão e eficiência do inibidor em aço carbono;
- Utilizar a Técnica de espectroscopia de infravermelho para identificar compostos do casquilho de guaraná na solução de ácido clorídrico e ácido sulfúrico.

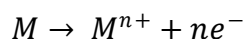
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Processo Corrosivo - Mecanismo Eletroquímico

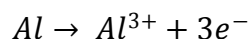
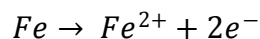
Neste mecanismo, ocorrem reações químicas que envolvem a transferência de cargas entre uma espécie química, como por exemplo, os átomos de ferro que constituem um eletrodo metálico, para outra que está contida no meio eletrolítico, por exemplo íons H^+ dissociados de uma espécie ácida em solução. Nesse caso há geração de uma corrente elétrica na reação (GENTIL, 2007; FONTANA, 1986; HAROLDO, 2003; ZIMER, 2010).

Pode-se dividir o processo de corrosão pelo mecanismo eletroquímico em três fases principais (CALLISTER, 2003; GENTIL, 2007):

- Processo anódico ou oxidação: passagem de íons para a solução; Os átomos dos metais por característica transferem elétrons para as espécies químicas na interface metal/solução, o que é conhecido como semi-reação de oxidação, formando íons carregados positivamente. Os locais onde ocorrem estas semi-reações são conhecidos como anodo. Como exemplo geral, uma das semi-reações possíveis que podem acontecer a um metal M que possui n elétrons de valência ao sofrer oxidação é exemplificada a seguir:

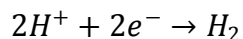


Como exemplos práticos, podem-se citar as semi-reações de oxidação que ocorrem com o ferro e com o alumínio:



- Deslocamento dos elétrons e íons: ocorre a transferência dos elétrons (oposto ao sentido da corrente) no próprio meio metálico, das regiões anódicas para as catódicas, ou seja, sentido da oxidação para redução.
- Processo catódico: recepção de elétrons provenientes da região anódica pelos cátions existentes na solução, próximo à interface com o metal, na região catódica. Este processo é conhecido como redução. Em soluções ácidas há uma alta concentração de íons de hidrogênio

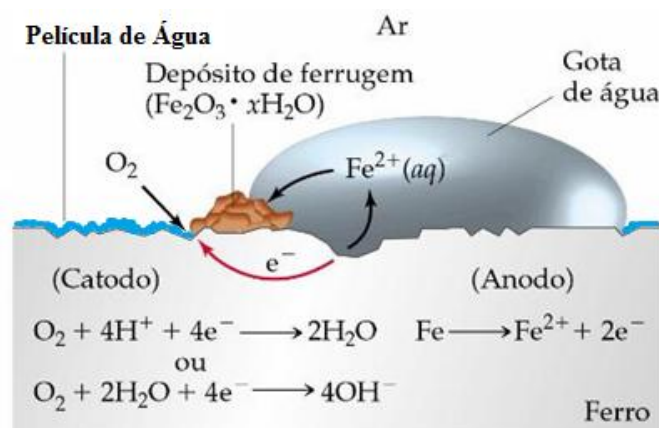
(H^+), meio onde alguns metais sofrem processo de corrosão, estes íons H^+ são reduzidos formando na solução gás hidrogênio (H_2), conforme a seguinte reação:



Na **Figura 5**, estão ilustradas as reações anódicas e catódicas no mecanismo eletroquímico que ocorre quando uma gota de água encontra-se sobre uma superfície de ferro com presença de oxigênio na atmosfera.

Estas reações de corrosão, anódica e catódica, ocorrem simultaneamente, ou seja, cada processo de oxidação é acompanhado de um processo de redução, não produz um acúmulo de carga. Esta particularidade do mecanismo eletroquímico - reação com transferência de elétrons - permite avaliar a intensidade da corrosão observando esta transferência de carga (CALLISTER, 2003; GENTIL, 2007)

Figura 5 – Corrosão eletroquímica e mecanismos de oxidação e redução ocorrendo na superfície do ferro na presença de gota de água e oxigênio



Fonte: Adaptado de (REACIONES REDOX, 2017)

2.1.2 Corrosão Uniforme

A corrosão uniforme é a forma mais comum e a que traz mais custos à sociedade. Ela provoca perda de massa uniforme por toda a superfície metálica e, também, perda uniforme na espessura. O metal corroído deve ter sua composição e microestrutura uniforme. Como não existem locais preferenciais nesse tipo de corrosão, tanto as regiões catódicas como as anódicas não apresentam uma localização fixa, resultando em corrosão uniforme. No entanto, apesar de ser a causa mais prejuízo monetário, não é uma forma perigosa de corrosão porque a predição da taxa de redução da espessura pode ser feita por meio de testes simples,

como técnicas eletroquímicas e gravimétricas. Este tipo de corrosão também é mais fácil de ser controlada pelo uso de inibidores de corrosão, revestimentos metálicos e orgânicos e proteção catódica (PANNONI, 2015; CICEK; AL-NUMAN, 2011; POPOV, 2015).

2.1.3 Corrosão Localizada

A corrosão por pites é uma forma de corrosão localizada que se dá sob finos filamentos. Diferentemente da uniforme, a corrosão localizada se dá em locais específicos da superfície do metal, como por exemplo, em descontinuidades tais como inclusões, e sob condições específicas do meio, como a presença de íons cloreto que age como catalisador nesse tipo de corrosão. Qualquer alteração neste meio promove o aumento ou diminuição da taxa de corrosão localizada (FRANKEL, 1998; FRANKEL, SRIDHAR, 2008; CICEK; AL-NUMAN, 2011; POPOV, 2015).

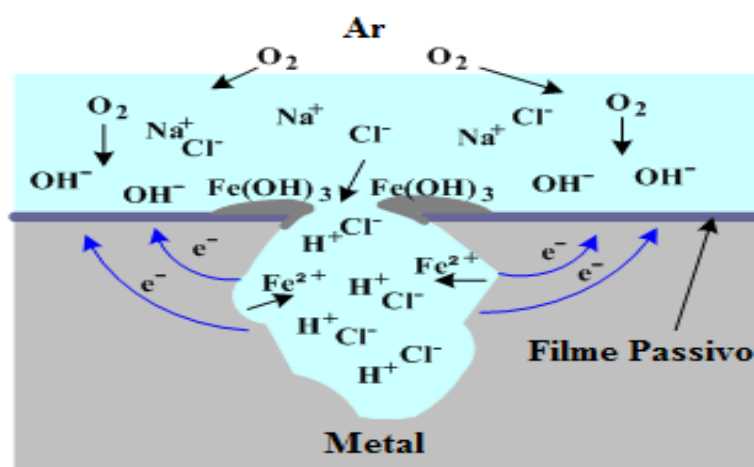
A corrosão por pites é uma das mais importantes dentre as formas de corrosão localizada e o seu processo pode ser dividido em quatro etapas distintas (FRANKEL, 1998; FRANKEL, SRIDHAR, 2008):

- **Início:** O pite tem início em defeitos e imperfeições na superfície do metal ou de revestimentos como filmes passivos. Quando iniciado a taxa de corrosão nessa região é rápida, o que torna este tipo de corrosão muito perigosa;
- **Propagação:** A corrosão se propaga pela diferença de potencial entre a região anódica, que é o interior do próprio pite, e a superfície externa do metal ao redor do pite, a qual funciona como região catódica;
- **Fim:** O pite é finalizado quando ele deixa de funcionar como ânodo, ou pelo seu preenchimento pelos próprios produtos de corrosão ou através da remoção do ambiente corrosivo;
- **Reinício:** O pite pode ser reiniciado pela volta do eletrólito em seu interior ou pela remoção dos produtos de corrosão.

De modo geral o mecanismo de desenvolvimento dos pites pode se dar por influência tanto do ambiente ao qual se encontra o material quanto das características do próprio material que pode conter defeitos ou inclusões, como por exemplo MnS que é o principal responsável pela iniciação de pites em aços. O ambiente pode configurar uma célula de aeração diferencial, como por exemplo em

uma gota de água na superfície de um aço, onde os pites podem ser iniciados no centro da gota de água (ânodo), região onde a concentração de oxigênio é escassa em relação as bordas (cátodo). Em um ambiente agressivo que contém espécies químicas agressivas, em relação a corrosão, como os íons cloreto (Cl^-), que são particularmente prejudiciais para o filme passivo de óxido formado na superfície do metal, os pites se iniciam quando esse filme é danificado por essas espécies de Cl^- , como está mostrado na **Figura 6** (WebCorr Corrosion Consulting Services, 2017).

Figura 6 – Ocorrência do fenômeno de corrosão por pites através da quebra do filme passivo em ambiente rico em Cl^-



Fonte: Adaptado de (KOPELIOVICK, 2015)

2.2 Trabalhos correlatos

2.2.1 Ensaio de perda de massa

Na maioria dos trabalhos que estudam inibidores de corrosão ambientalmente amigáveis o ensaio de perda de massa é sempre utilizado. No entanto, poucos trabalhos utilizam diferentes meios ácidos para testar a eficiência desses inibidores. Outro ponto importante é o meio aos quais os componentes orgânicos responsáveis pela inibição são extraídos do inibidor utilizado, visando uma maior eficiência no processo de corrosão, os estudos, de um modo geral, utilizam solventes alcoólicos para extração, contrariando o rótulo de inibidores verdes, já que esses compostos podem de alguma forma, prejudicar o meio ambiente.

Teixeira et al. (2015) estudaram a eficiência de inibição em processo de corrosão de aço carbono da *Camelia Sinesis* a partir de um extrato metanólico em meio de ácido clorídrico (HCl) 1,0 M. Utilizando concentração de inibidor de 0,3 g/L

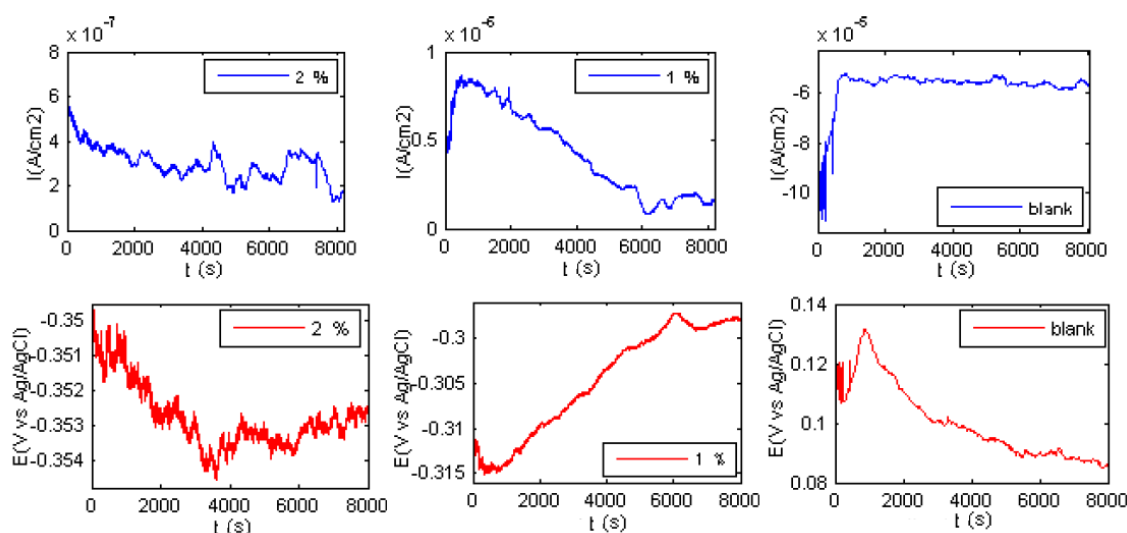
obtiveram eficiência em ensaio de perda de massa de 92,5%. Barros et al. (2015) analisaram a eficiência de inibição de corrosão em aço carbono da Casca Preciosa em meio de ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,5 M. O extrato etanólico da planta em concentração de 0,1 g/L apresentou eficiência de 63%. Mourya, Banerjee e Singh (2014) estudaram a eficiência da *Tagetes erecta* como inibidor de corrosão verde em aço carbono no meio de H_2SO_4 0,5 M, e obtiveram na concentração de 1 g/L utilizando etanol para extração dos compostos antioxidantes, uma eficiência de 96,3%. Muthukrishnan et al. (2015) pesquisaram a eficiência de inibição de corrosão em aço carbono da *Ficus Hispida*. Para isso, utilizaram etanol como solvente para extração dos compostos antioxidantes. Em concentração de 0,25 g/L o extrato da planta apresentou 87% de eficiência em meio de HCl 1,0 M. Oliveira e Cardoso (2014) analisaram o extrato aquoso, extração utilizando água como solvente, de chá branco como inibidor de corrosão em meio de HCl 1,0 M. Na concentração de 0,2 g/L o extrato aquoso de chá branco teve uma eficiência de 58%. Prabakaran et al. (2016) estudaram o extrato de *Ligularia Fischeri* a partir de metanol como inibidor de corrosão frente ao aço carbono em HCl 1,0 M. A eficiência de 92% foi obtida em ensaio de perda de massa na concentração de 0,5 g/L do extrato. Al-Sahlanee (2013) analisaram extrato etanólico de *Sesbania Sesban* em meio de HCl 1,0 M e obtiveram uma eficiência de 93,7% para uma concentração de 2,0 g/L. Deng e Li (2012) e Li, Deng e Fu (2012) analisaram inibidores verdes para ambos meios: HCl 1,0 M e H_2SO_4 0,5 M. Deng e Li (2012) estudaram o extrato etanólico dos rejeitos de *Ginkgo* como inibidor de corrosão para o aço carbono. Neste estudo comparativo, obtiveram para uma concentração de 0,1 g/L eficiência de 94,8 % para o HCl 1,0 M e de 82% para H_2SO_4 0,5 M. Li, Deng e Fu (2012) pesquisaram os efeitos na inibição de corrosão dos rejeitos de bambu. Utilizando extrato etanólico obtiveram para uma concentração de 0,2 g/L eficiência de 89% para HCl 1,0 M e eficiência de 79,4 para H_2SO_4 0,5 M.

2.2.2 Ensaio de ruído eletroquímico para avaliação de inibidores de corrosão

Ehsani et al. (2017) avaliaram o extrato da planta *Thymus Vulgaris* como inibidor verde de corrosão em diferentes concentrações para o aço inoxidável 304 em HCl 1,0 M utilizando entre outras técnicas, a de ruído eletroquímico. O ruído eletroquímico de potencial e corrente foram analisados utilizando-se a transformada rápida de Fourier (TRF). O tempo de duração do ensaio foi de 120 minutos e as

medidas começaram a ser feitas após 30 minutos para estabilização do potencial. Eles observaram que sem a presença de inibidor os sinais de ruído de corrente foram da ordem de 10^{-5} A. Ao se adicionar o inibidor em baixa concentração a corrente diminui para ordens de 10^{-6} A e em altas concentrações para 10^{-7} A. Também foi calculada a resistência ao ruído eletroquímico (R_N) e foi observado que ela aumenta conforme se aumenta a concentração de inibidor. A **Figura 7** apresenta os sinais de corrente e potencial e a **Tabela 1** os dados obtidos com a técnica de ruído eletroquímico.

Figura 7 – Ruído de corrente e potencial para o aço inoxidável em HCl 1,0 M na ausência e presença de diferentes concentrações de Thymus Vulgaris



Fonte (EHSANI et al., 2017)

Tabela 1 - Parâmetros estatísticos para o aço inoxidável em HCl 1,0 M na ausência e presença de diferentes concentrações de Thymus Vulgaris

Amostra	$E_{Média}$ (V vs Ag/AgCl)	$(\mu A cm^{-2})$	(mV)	$(\mu A cm^{-2})$	$(k\Omega cm^{-2})$
Branco	1	-228	46	30,8	0,15
0,25%	2,84	3,24	8,86	14,76	0,6
0,50%	3,02	-3,84	5,7	13,4	0,43
1%	2,04	1,72	5,92	0,98	6
1,50%	3,3	-3,52	6,07	0,6	10,12
2%	3,5	1,2	0,98	0,048	20,5

Fonte: (EHSANI et al., 2017)

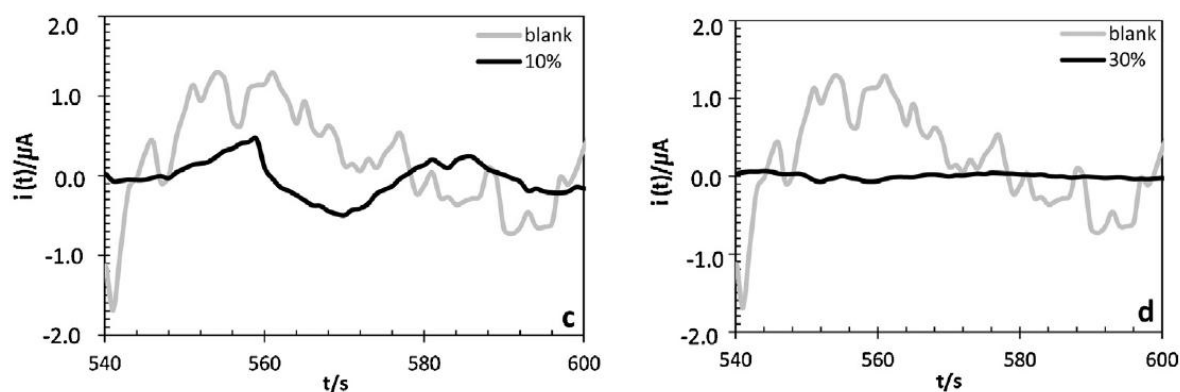
Mehdipour, Ramezanzadeh e Arman (2015) analisaram através da técnica de ruído eletroquímico o extrato de *Aloe* como inibidor verde de corrosão para o aço inoxidável em H_2SO_4 1,0 M. Foi observado que a R_N aumenta conforme aumenta-se a concentração de inibidor na solução. Foi calculado a eficiência através das R_N e constatou-se que para 10% de inibidor a eficiência é de 67% e aumenta para 96% para 30% de inibidor, conforme pode se verificar na **Tabela 2**. Através da **Figura 8** pode-se observar a diminuição da intensidade do ruído de corrente comparando as soluções com inibidor e sem inibidor. É visualizado ainda, que com o aumento da concentração de inibidor os transientes no ruído de corrente diminuem, comprovando a eficácia do composto como inibidor de corrosão.

Tabela 2 - Parâmetros estatísticos para o aço inoxidável em H_2SO_4 1,0 M na ausência e presença de diferentes concentrações de extrato de *Aloe*

Amostra	σ_i	σ_r	$R_N(\text{k}\Omega\text{cm}^{-2})$	$\eta\%$
Branco	$7,05 \times 10^{-7}$	$3,91 \times 10^{-5}$	55,4	-
10% v/v	$1,14 \times 10^{-7}$	$1,93 \times 10^{-5}$	169,3	67
15% v/v	$1,54 \times 10^{-7}$	$1,26 \times 10^{-4}$	818,2	93
20% v/v	$2,53 \times 10^{-7}$	$2,43 \times 10^{-4}$	960,5	94
30% v/v	$4,38 \times 10^{-7}$	$6,40 \times 10^{-5}$	1460,0	96

Fonte: Adaptado de (MEHDIPOUR; RAMEZANZADEH; ARMAN, 2015)

Figura 8 – Ruído de corrente para o aço inoxidável em H_2SO_4 1,0 M na ausência e presença de diferentes concentrações de extrato de *Aloe*



Fonte: Adaptado de (MEHDIPOUR; RAMEZANZADEH; ARMAN, 2015)

3. TÉCNICAS APLICADAS

A seguir será apresentada uma breve introdução sobre as técnicas utilizadas neste trabalho e a finalidade de aplicação no estudo da eficiência e aplicação do casquilho de guaraná como inibidor de corrosão, para mais informações pode-se consultar as bibliografias citadas nos subtópicos de cada técnica:

- Caracterização microestrutural;
- Perda de Massa;
- Planejamento de Experimentos;
- Ruído Eletroquímico;
- Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier.

3.1 Caracterização Microestrutural

O estudo das propriedades de materiais metálicos envolve, em geral, a determinação quantitativa de fração volumétrica, tamanho e distribuições de fases na microestrutura do material. A precisão de tais medidas é em grande parte governada pela nitidez dessa microestrutura revelada (RAY, 1996; FUKUGAUCHI, 2010). A microscopia óptica é a ferramenta comumente utilizada na investigação metalográfica das estruturas em ampliações que variam de 50 a 2000 vezes (BRAMFITT; LAWRENCE, 2004) e um dos reagentes comumente utilizados para a revelação das fases em aços são as soluções à base de ácido nítrico. O Nital (solução de ácido nítrico e etanol) é utilizado para revelar os contornos de grãos da ferrita e microconstituintes da estrutura dos metais (FUKUGAUCHI, 2010). Com intuito de avaliar a microestrutura dos aços com os quais foram feitos os corpos de prova para os ensaios de corrosão e correlacioná-la aos resultados de ensaio de corrosão, utilizou-se da técnica de caracterização com o reagente Nital.

3.2 Ensaio de Perda de Massa (Técnica Gravimétrica)

A gravimetria inclui todos os métodos analíticos em que o sinal analisado é uma medida ou uma variação de massa. A massa é a mais fundamental de todas as medidas analíticas, e a gravimetria é, sem dúvida, a técnica analítica quantitativa mais antiga (HARVEY, 1999).

A técnica não requer nenhum equipamento ou procedimento complexo, apenas um corpo de prova de forma apropriada, um suporte e um meio confiável de

remover o produto de corrosão. A determinação da perda de massa tem uma série de características atraentes que são responsáveis pela sua popularidade:

- Simples: Nenhuma instrumentação sofisticada é necessária para obter um resultado;
- Direto: É obtida uma medida direta, sem pressupostos teóricos ou aproximações;
- Versátil: É aplicável a todos os ambientes corrosivos e fornece informações sobre todas as formas de corrosão. (ALSPI, 2017).

A técnica de perda de massa será utilizada com intuito de avaliar a eficiência do inibidor proveniente do extrato aquoso de casquilho de guaraná, realizado-se ensaios variando-se a concentração de inibidor no meio corrosivo, e também, através de planejamento de experimentos, será avaliado a influência de algumas variáveis no processo de corrosão em ensaio de perda de massa.

3.3 Planejamento de Experimentos

Planejamento estatístico de experimentos refere-se ao processo de planejamento da experiência para seleção de dados apropriados a serem analisados por métodos estatísticos resultando em conclusões válidas e objetivas. (MONTEGOMERY, 2012; DEAN, VOSS, 1999; FUKUGAUCHI, 2016).

Segundo Silva (2015) e Fukugauchi (2016) planejamento de experimentos possibilita desvendar as variáveis-chave que influenciam nas características da qualidade de interesse no processo, além de possibilitar verificar se há ou não interação entre essas variáveis.

De acordo com Viana (2012) Taguchi propôs um método que simplificou e padronizou os experimentos fatoriais fracionados. Atualmente, este método é conhecido como Método de Taguchi ou Engenharia de Qualidade Taguchi e não é focado na resposta do sistema, mas sim nas interações entre o projeto, variáveis controláveis e variáveis incontroláveis. Ele possibilita a avaliação das variáveis de entrada do processo e suas interações com número reduzido de experimentos, tornando possível diminuir significativamente a quantidade de experimentos originalmente planejados, por se tratar de uma estrutura composta por matrizes fracionadas saturadas, que proporciona grande redução de custos relativos à

experimentação (VIANA, 2012; TAGUCHI, CHOWDHURY, WU, 2005; PIMENTA et al., 2012). Neste trabalho será aplicada a técnica de Taguchi para avaliação da influência dos fatores em ensaio de perda de massa. Para tanto, será utilizado tanto a Razão Sinal/Ruído quanto a Análise da Variância (ANOVA), para análise dos dados.

3.4 Ruído Eletroquímico

Ruído eletroquímico é o termo usado para descrever as flutuações espontâneas de corrente e/ou potencial que são geradas durante os processos de corrosão. O ruído do potencial eletroquímico (R_V) é medido como a flutuação no potencial de um eletrodo de trabalho em relação a um eletrodo de referência ou como a flutuação na diferença de potencial entre dois eletrodos de trabalho idênticos. O ruído de corrente eletroquímica (R_I) é medido como a corrente de acoplamento galvânico entre dois eletrodos de trabalho idênticos (COTTIS, 2001). Os estudos com ruído eletroquímico começaram em 1968 segundo Cottis (2001) e vêm aumentando desde então. Esses estudos têm mostrado que seu uso oferece valiosas informações sobre reações eletroquímicas complexas, como as de um sistema de oxi-redução (PLANINŠIČ; PETEK, 2011). A amplitude das flutuações nesses registros pode ser correlacionada com a intensidade do processo de corrosão e a forma de flutuação com o tipo de processo. A análise de dados pode ser realizada no domínio do tempo investigando a forma, o tamanho e a distribuição no tempo dos transientes de potencial e/ou corrente observados durante determinados processos de corrosão. No entanto, a maioria dos sistemas é caracterizada por um grande número de transientes sobrepostos. Nessas condições, a análise do sinal deve ser realizada usando ferramentas matemáticas adequadas (ABALLE et al., 1999). Este tipo de análise é relativamente recente, e tem ganhado cada vez mais espaços nos estudos sobre processos eletroquímicos, principalmente, processos de corrosão, conforme os trabalhos de Dong et al. (2001); Smulko ; Darowicki; Zielinski (2002); Cao et al. (2006); Zhang et al. (2007); Petek (2008); Li et al. (2009); Homborg et al. (2012); Chen et al. (2012); Rios et al. (2014); Moshrefi; Mahjani; Jafarian (2014); Rubio et al. (2016).

Uma das ferramentas para análise dos dados de Ruído Eletroquímico é a Transformada de Ondasletas (TO), uma técnica de processamento de dados robusta que pode ser empregada em sinais não estacionários, objetivando retirar informações importantes a respeito das oscilações em frequência, bem como localizar estruturas determinadas no espaço-tempo (RIOS, 2011). A análise por TO é semelhante à análise por TRF. A diferença é que enquanto a análise por TRF utiliza combinações de ondas senoidais para construir ou desconstruir o sinal original, a análise por TO utiliza uma série de funções aperiódicas e uniformes que permitem a coleta de informações de frequência em uma série de escalas e, ao mesmo tempo, mantêm informações sobre a ocorrência de transientes ou outros aspectos dados no domínio do tempo. (SMITH; MACDONALD, 2009).

A proposta neste estudo é utilizar a técnica de Ruído Eletroquímico com a ferramenta de TO para avaliar o casquilho de guaraná como inibidor de corrosão, observando as alterações, principalmente, no sinal do ruído de corrente, o parâmetro de Resistência ao Ruído (R_N), níveis de energia e uma abordagem em relação às cargas envolvidas durante o ensaio.

3.5 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho (IV) é a medida da absorção (ou transmissão) de radiação infravermelha por um material em função do comprimento de onda (ou frequência) (GAFNEY; MARLEY; JONES, 2012). Essa técnica é relativamente simples, não destrutiva e apenas pequenas quantidades de material (microgramas a nanogramas) com uma preparação mínima são necessários. Além disso, essa técnica também fornece informações de nível molecular que permitem a investigação de grupos funcionais, tipos de ligação e conformações moleculares fornecendo informações diretas sobre a composição bioquímica da amostra (MOVASAGHI; REHMAN; REHMAN, 2008). Nesta pesquisa, esta técnica é utilizada com o objetivo de avaliar o comportamento do casquilho de guaraná quando misturado ao ácido clorídrico e sulfúrico. O comportamento com relação aos compostos formados ou consumidos podem ser visualizados nos picos desenvolvidos nos espectros obtidos com o ensaio, e estão relacionados diretamente a eficiência do inibidor com relação à proteção da corrosão.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Material

Neste trabalho foram utilizados dois aços da classe AISI-SAE 10XX, aço-carbono comuns, com porcentagens de carbono diferentes, fornecidos pela empresa *Tubo Aços*, localizada em Manaus – AM. Esta classe de aço é a mais utilizada em aplicações industriais como fabricação de tanques de armazenamento de combustíveis, tubulações, estruturas metálicas, etc., por esta razão, há um grande interesse da comunidade científica em estudar a corrosão nestas ligas. A composição química (% em peso) dos materiais utilizados também foi fornecida pela empresa *Tubo Aços* e está representada na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Composição química dos materiais utilizados

Elementos de Liga	Aço 1010 [%p]	Aço 1045 [%p]
C	0,130	0,440
Mn	0,700	0,800
Si	0,214	0,230
P	0,019	0,010
S	0,010	0,002
Cr	0,020	0,350
Al	0,015	-
Ni	0,009	-

Fonte: TUBO AÇOS

4.2 Preparação de Amostras e Análise Metalográfica

Os procedimentos adotados neste trabalho para preparação de amostras metalográficas seguem os processos normatizados pela ASTM E 3-11 (2017) de seccionamento, embutimento, lixamento e polimento. As técnicas de preparação foram realizadas no Laboratório de Usinagem e no de Metalografia do Departamento de Materiais e Tecnologia FEG/UNESP e o ataque químico das amostras e a obtenção das micrografias no Laboratório de Corrosão

4.2.1 Seccionamento

As amostras para análise metalográfica foram extraídas das chapas laminadas de aço 1010 e aço 1045. Utilizou-se máquina de corte por serra de fita vertical, modelo RMF 400-S, fabricada pela ROMARFRA.

O seccionamento foi realizado em baixa velocidade de corte e utilizando-se fluido refrigerante para não ocorrer aquecimento excessivo nas amostras e, conseqüentemente, alterações em sua microestrutura. Foram extraídas amostras da seção longitudinal paralela à direção de laminação.

4.2.2 Embutimento

O embutimento das amostras visa à melhora do manuseio nas etapas posteriores de lixamento e polimento. Um volume mínimo de resina utilizada para o embutimento é de fundamental importância para, além da manuseabilidade, garantir a integridade física do operador, evitando pequenos acidentes que podem ocorrer ao manusear amostras muito pequenas em lixadeiras e politrizes. O embutimento foi realizado na máquina arotec PRE 30Mi, utilizando-se pressão de 100 kgf/cm².

4.2.3 Lixamento

O lixamento tem por objetivo eliminar os riscos e marcas obtidos, principalmente, no corte das amostras. Também deixa no mesmo plano a amostra metálica e o corpo obtido no embutimento. Em metalografia esse procedimento é um dos mais demorados e mais importantes, pois a boa preparação acarretará em boas micrografias. As amostras foram lixadas com lixas d' água, na seguinte sequência granulométrica: # 220, 320, 400, 600, 1000, 1200 e 1500 mesh. A condição necessária para a mudança de lixa é a amostra apresentar riscos gerados pelas lixas paralelos entre si; Observada esta condição, deve-se passar para a lixa seguinte sempre rotacionando a amostra em 90°.

4.2.4 Polimento

O polimento é processo final de preparação das amostras e tem por objetivo a retirada dos riscos e marcas mais finas que o processo de lixamento não consegue retirar. Foi utilizado pano para polimento OP-NAP, fabricação STRUERS, e a mistura de água destilada e suspensão de sílica coloidal para materiais ferrosos, OP-U Suspension (0,25 µm), fabricação STRUERS.

Neste processo utilizaram-se dois tipos de polimento, variando a rotação da politriz. Um primeiro polimento, com rotação mais alta e um segundo polimento, realizando sempre antes do ataque químico, que é um polimento mais fino, utilizando-se baixa rotação para garantir a retirada de todas as marcas e riscos e ter uma superfície plana com alta reflexibilidade. A máquina utilizada para o polimento foi a arotecAropol E.

4.3 Ataque Químico, Aquisição e Processamento das Micrografias

A superfície do metal polido reflete a luz de forma homogênea e não permite distinguir os microconstituintes de sua microestrutura. Esta estrutura é revelada somente por meio da aplicação de um ataque químico apropriado. Para o ataque químico foi utilizado reagente NITAL 2%, solução de ácido nítrico em concentração de 2% em álcool etílico. O reagente NITAL é utilizado com a finalidade de se realizar pré-ataque, removendo quaisquer pequenas deformações na amostra após o polimento. Para esse propósito, a concentração de 2% é empregada. Este reagente também é utilizado para revelar os contornos de grãos da ferrita e constituintes. Entretanto, conforme a composição do material ou constituição microestrutural, este reagente responde de maneira distinta em cada grão atacado, dependendo das diferentes orientações cristalográficas da estrutura (FUKUGAUCHI, 2016).

O ataque químico foi realizado em ambas as amostras utilizando o método de esfregamento. Este método consiste em saturar uma porção de algodão em um recipiente apropriado com o reagente e esfregar este algodão na superfície da amostra pelo tempo determinado. O tempo de ataque foi de aproximadamente 10 segundos.

Para análise qualitativa e quantitativa das micrografias, a amostra foi visualizada através de um microscópio óptico invertido com uma ampliação de 100 vezes. Para tanto, foram coletados 30 campos buscando visualizar toda a microestrutura superficial da amostra através do software Scan. Este procedimento foi realizado no Laboratório de Eletroquímica e Energia – seção de corrosão.

Após a captura das imagens, fez-se a análise da fração volumétrica da fase que se deseja, utilizando o software ImageJ. Neste trabalho, calculou-se a fração volumétrica da fase escura, perlita (microconstituente formado por ferrita eutetóide e cementita – Fe_3C).

4.4 Planejamento Experimental

O procedimento realizado no planejamento experimental foi dividido em duas etapas: Definição das variáveis, seus níveis e o arranjo ortogonal a se utilizar e depois realização dos experimentos e análise de resultados.

4.4.1 Escolha das Variáveis de Entrada e seus Níveis e da Variável Resposta

Com o intuito de avaliar não só o comportamento do aço em corrosão, mas também, a eficiência do inibidor feito a partir do casquilho de guaraná foi escolhido as seguintes variáveis e seus níveis, conforme **Tabela 4**:

Tabela 4 – Fatores e níveis dos experimentos

Fator	Descrição	Nível baixo	Nível Alto
A	Inibidor	Não	Sim
B	Temperatura	25°C	50°C
C	Meio ácido	HCl 1,0 M	H ₂ SO ₄ 0,5 M
D	Tempo	4 horas	24 horas
E	Material	1010	1045

- Inibidor: Foi estudado a corrosão na presença e ausência de inibidor de casquilho de guaraná em concentração de 20g/L em solução de ácido clorídrico 1,0 molar e em ácido sulfúrico 0,5 molar.
- Temperatura: Escolheu-se temperatura ambiente e uma temperatura superior, 25°C e 50°C, para avaliar a corrosão e ação do inibidor em condição ambiente e condições de processos, onde as temperaturas alcançam e até mesmo ultrapassam os 50°C;
- Meio ácido: Foram utilizados o ácido clorídrico 1,0 molar e sulfúrico 0,5 molar com intuito de avaliar o inibidor em meios que promovem diferentes tipos de corrosão ao aço carbono;
- Tempo: 4 horas e 24 horas, para estudar a taxa de corrosão no início do processo e depois de um tempo relativamente alto, visto que a dissolução do ferro no meio também é um fator que diminui a taxa de corrosão;

- **Material:** Para este trabalho foi utilizado dois tipos de aço carbono, 1010 e 1045, o objetivo é estudar o efeito da porcentagem de carbono na corrosão e no processo de inibição.

O volume de solução utilizado foi constante e igual a 50 ml para todos os ensaios.

Com o objetivo de avaliar a corrosão, variável teórica, foi escolhida a taxa de corrosão obtida em ensaio de perda de massa, variável operacional, como resposta do sistema.

4.4.2 Arranjo Ortogonal

A partir da escolha das variáveis pode-se então escolher o melhor Arranjo Ortogonal através do método da contagem do número de graus de liberdade. Para este trabalho o Arranjo Ortogonal L_{16} foi utilizado por contemplar não só as cinco variáveis controláveis, mas também interações entre elas. O Arranjo Ortogonal L_{16} é mostrado na **Tabela 5**, onde também é mostrada a combinação de níveis dos parâmetros: 1 para baixo (sem inibidor, 25°C, HCl 1,0 M, 4 horas e aço 1010) e 2 para alto (com inibidor, 50°C, H_2SO_4 0,5M, 24 horas e aço 1045) em cada experimento. Durante a execução, os experimentos foram aleatorizados.

Utilizando-se gráficos lineares, foi possível obter as interações entre os fatores que serão analisados, conforme **Figura 9**:

Figura 9 - Interações entre os fatores

Interações	
AB	Inibidor x Temperatura
AC	Inibidor x Ácido
BC	Temperatura x Ácido
DE	Tempo x Material
AD	Inibidor x Tempo
BD	Temperatura x Tempo
CE	Ácido x Material
CD	Ácido x Tempo
BE	Temperatura x Material
AE	Inibidor x Material

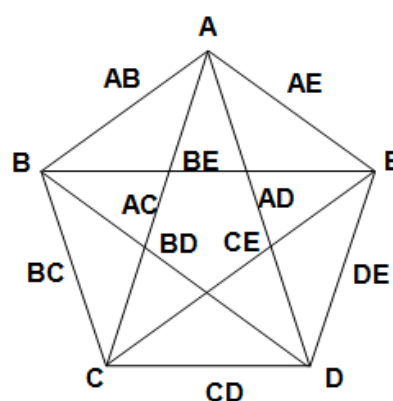


Tabela 5 – Combinação de níveis e fatores

Experimento	Fatores				
	A	B	C	D	E
1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2
3	1	1	2	1	2
4	1	1	2	2	1
5	1	2	1	1	2
6	1	2	1	2	1
7	1	2	2	1	1
8	1	2	2	2	2
9	2	1	1	1	2
10	2	1	1	2	1
11	2	1	2	1	1
12	2	1	2	2	2
13	2	2	1	1	1
14	2	2	1	2	2
15	2	2	2	1	2
16	2	2	2	2	1

Após a realização dos experimentos os dados foram tratados com auxílio do *software* STATISTICA. Na análise dos resultados através da razão Sinal-Ruído, utilizou-se a função Menor é Melhor. Após, também foi utilizado a ANOVA para o tratamento dos dados.

4.5 Preparação da Solução com o inibidor

O inibidor utilizado neste trabalho é preparado a partir do casquilho de guaraná (*Paullinia cupana*) fornecido por agricultores da região de Maués – AM. A preparação da solução de inibidor foi realizada conforme as etapas descritas abaixo, na forma de uma pré-preparação do casquilho, etapas de 1 a 4, e a preparação da solução com inibidor, etapas de 5 a 7.

- Recebimento do casquilho de guaraná. Após a colheita do guaraná o casquilho é separado do fruto por não possuir interesse comercial e é então armazenado para a realização dos testes.
- Estufa a 60 °C durante 24 horas para o combate a microorganismos e secagem do casquilho.
- Pulverização do casquilho de guaraná. Esta etapa tem por finalidade melhorar a solubilidade do casquilho nas soluções de ácido clorídrico e ácido sulfúrico.
- Pesagem da quantidade de pó de casquilho de Guaraná a ser utilizado. Esta etapa depende da concentração de inibidor. Neste trabalho foram testados as concentrações de 1 g/L, 2 g/L, 5 g/L, 10 g/L, 20 g/L, 50 g/L e 100 g/L.
- Mistura do pó na solução ácida e solubilização. Em um béquer contendo agitador magnético (peixe) mistura-se o casquilho de Guaraná pulverizado e a solução ácida. Utilizando um agitador magnético com aquecimento, mistura-se a solução por 45 minutos. A temperatura de aquecimento é aumentada gradualmente até atingir 95 °C ao final do processo.
- Espera-se a solução esfriar em temperatura ambiente.
- A solução é filtrada utilizando-se uma bomba a vácuo.
- A solução contendo inibidor está pronta para utilização.

4.6 Ensaio de Perda de Massa

O ensaio de perda de massa é um dos testes mais antigos e mais realizados para se obter a taxa de corrosão de um material imerso em uma determinada solução. Os testes de perda de massa realizados neste trabalho seguiram os procedimentos normatizados pela NBR 6210 (2008) de preparo dos corpos de prova, remoção dos produtos de corrosão e determinação da massa final e da taxa de corrosão e foram realizados no Laboratório de Eletroquímica e Energia da UFAM. Esse procedimento foi realizado tanto para o planejamento de experimentos utilizando o Método de Taguchi com intuito de analisar as variáveis mais influentes no processo (Seção 5.5) quanto no ensaio de perda de massa variando a concentração de inibidor para avaliar a eficiência do casquilho de guaraná no

combate a corrosão. Os parâmetros utilizados no ensaio de perda de massa para avaliação da eficiência do inibidor estão mostrados na **Tabela 6**.

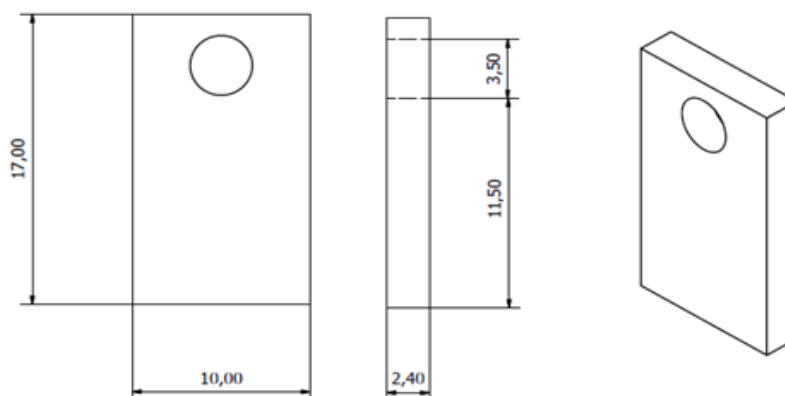
Tabela 6 – Parâmetros utilizados no ensaio de perda de massa para avaliação da eficiência do inibidor de casquilho de guaraná

Parâmetros	MEIO ÁCIDO	
	HCl	H ₂ SO ₄
Tempo [horas]	4	4
Material	AISI 1045	AISI 1045
Volume [ml]	50	50
Concentração de Inibidor [g/L]	1 – 2 – 5 – 10 – 20 – 50 – 100	1 – 2 – 5 – 10 – 20 – 50 – 100

Os ensaios de perda de massa para avaliação da eficiência de inibição do casquilho de guaraná foram realizados em tréplicas. O planejamento de experimentos utilizando o método de Taguchi foi feito em réplicas.

Os corpos de provas para o ensaio de perda de massa foram seccionados manualmente das chapas de aço carbono 1010 e 1045. A **Figura 10** mostra o desenho do corpo de prova utilizado e sua respectiva dimensão.

Figura 10 – Corpo de prova utilizado no ensaio de perda de massa



4.6.1 Limpeza e Preparo Antes do Ensaio

Os corpos de prova foram lixados com lixas d'água na seguinte sequência granulométrica: 100 – 220 – 320 – 400 e 600 mesh. Após o lixamento os corpos de provas foram lavados, escovados e desengraxados com detergente. Posteriormente

os mesmos foram deixados em banho ultrassônico em solução alcoólica por cinco minutos para finalizar a limpeza.

4.6.2 Caracterização

Após a limpeza, procedeu-se a caracterização das amostras pesando e medindo-as. A pesagem foi realizada em balança analítica com resolução de 100 mg, Figura. Esta medida foi realizada em triplicata e a média é considerada a massa inicial do corpo de prova (m_i). Após, os corpos de provas foram armazenados em locais secos e livres de agentes agressivos até o ensaio.

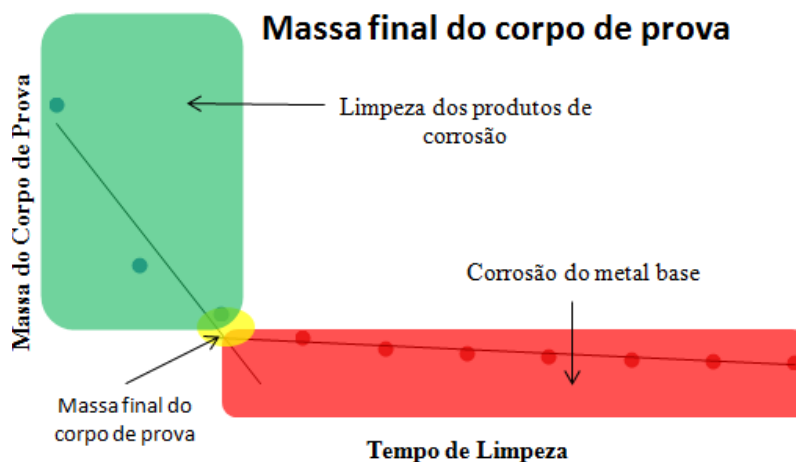
4.6.3 Limpeza Após o Ensaio

Primeiramente o corpo de prova é pesado, observando-se, então, a massa inicial, m_0 , do corpo de prova. A retirada do produto de corrosão dos corpos de provas do ensaio de perda de massa foi realizada com solução química de ácido clorídrico P.A., hexametileno de tetramina e água destilada, conforme norma NBR 6210. A seguir é descrito a sequência para limpeza:

- Imersão do corpo de prova na solução de limpeza. Quantidade de 10 ml por cm^2 de área de corpo de prova;
- Lavagem em água;
- Escovamento para retirada do produto de corrosão;
- Lavagem em água;
- Imersão em acetona;
- Secagem da amostra;
- Pesagem da amostra.

A massa final, m_f , do corpo de prova foi obtida através do gráfico Remoção dos produtos de corrosão x Ataque ao metal base, conforme **Figura 11**.

Figura 11 – Gráfico para determinação da massa final dos corpos de prova de ensaio de perda de massa



Fonte: Adaptado de (NBR 6210, 2008)

Os tempos de limpeza, amostra imersa na solução de limpeza, estão representados na **Tabela 7** abaixo.

Tabela 7 - Tempos de limpeza da amostra no ensaio de perda de massa

Tempo de limpeza por	Tempo de limpeza	Massa do corpo de
t0 = 0	0	m ₀
t1 = 20	20	m ₁
t2 = 20	40	m ₂
t3 = 20	60	m ₃
t4 = 60	120	m ₄
t5 = 60	180	m ₅
t6 = 60	240	m ₆
t7 = 60	300	m ₇
t8 = 300	600	m ₈
t9 = 300	900	m ₉

Determinada a massa final do corpo de prova, através da **Equação 13** pode-se determinar a taxa de corrosão:

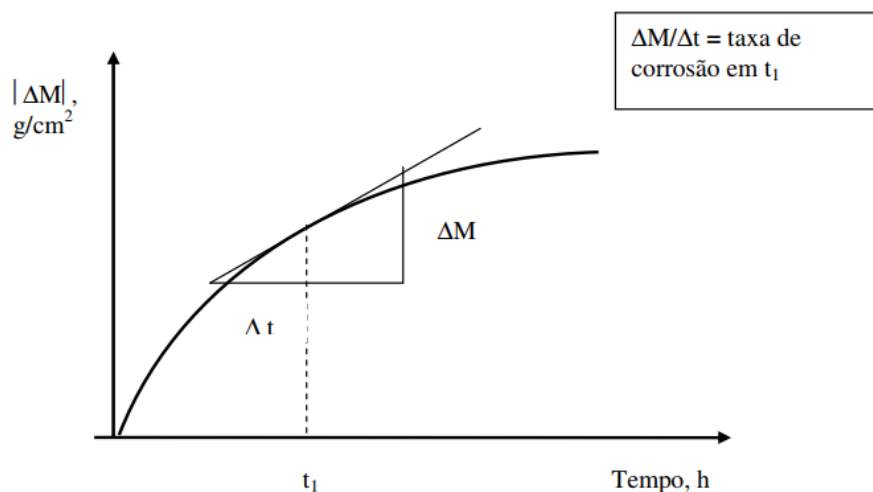
$$r_{corr} = \frac{k \times w}{A \times t \times d} \quad \text{Equação 1}$$

Onde:

- r_{corr} – Taxa de corrosão;
- k – Constante para obter r_{corr} na unidade desejada, $k = 8,76 \times 10^4$ para mm/ano;
- w – Perda de massa em gramas, $m_i - m_f$;
- A – Área do corpo de prova em cm^2 ;
- t – Tempo de duração do ensaio de perda de massa em horas;
- d – Densidade do corpo de prova, aço carbono igual a $7,87 \text{ kg/m}^3$.

Como o ensaio é realizado obtendo o valor em um tempo específico, é utilizada a medida de taxa de perda de massa (corrosão) instantânea, conforme **Figura 12**. É a medida mais utilizada em estudos de corrosão utilizando inibidores, pois diminui o tempo de ensaio em relação ao ensaio para obtenção da taxa de corrosão média, ao qual são necessárias várias medidas em vários tempos de imersão diferentes.

Figura 12 - Taxa de Corrosão instantânea



Fonte: (LAPEC, 2017)

4.7 Ensaio de Ruído Eletroquímico

Para realizar as medidas de Ruído Eletroquímico são utilizados três eletrodos:

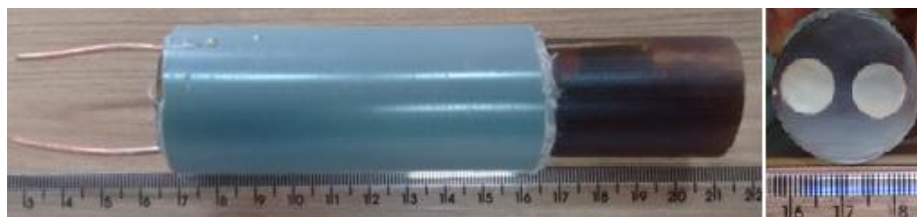
- Dois eletrodos de Trabalho: Eletrodos embutidos juntos de mesmo material, aço AISI 1045, e mesma área, 0,7 cm². Entre esses dois eletrodos mede-se o ruído de corrente em (A) com auxílio de um amperímetro com resistência baixa.
- Um eletrodo de Referência: Utilizou-se o eletrodo de Ag/AgCl. Com o eletrodo de referência pode-se medir o ruído de potencial (V) em relação aos eletrodos de trabalho.

Os procedimentos adotados neste trabalho para a preparação dos eletrodos seguem os processos normatizados pela ASTM E 3-11 (2011) de seccionamento, embutimento, lixamento e polimento conforme descrito na seção 5.2. As técnicas de preparação foram realizadas no Laboratório de Eletroquímica e Energia do Departamento de Química da UFAM.

As amostras para confecção dos eletrodos foram extraídas de tarugos de área transversal 0,7 cm² de aço AISI 1045. Utilizou-se serra manual e uma morsa de bancada para a realização do corte. Esta etapa foi realizada com bastante cautela para não ocorrer aquecimento excessivo durante a realização do corte provocando alterações na microestrutura das amostras.

Após as amostras serem seccionadas, realizou-se embutimento a frio com resina poliéster. Com esta etapa objetiva-se facilitar o manuseio no lixamento dos eletrodos, exposição apenas da área transversal de interesse, 0,7 cm², manter os eletrodos de mesma área e material paralelos a uma distância de 2,5 mm e manter fixo um fio de latão de diâmetro 1,5 mm que serve como condutor para as medidas eletroquímicas no ensaio de Ruído Eletroquímico, **Figura 13**. Foi adicionado catalisador a resina na proporção de 1% para diminuir o tempo de cura. Depois da homogeneização, a mistura foi introduzida nos moldes de PVC, contendo os eletrodos de aço. Os corpos de provas foram desmoldados após 24 horas.

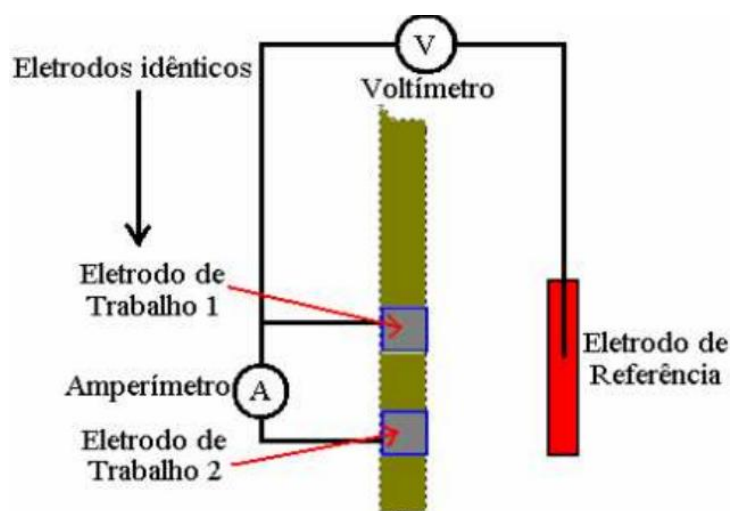
Figura 13 – Eletrodo utilizado para as medidas de Ruído Eletroquímico contendo em sua interface aço AISI 1045 com diâmetro de 0,7 cm²



A aquisição de dados de ruído de corrente e potencial foram realizadas simultaneamente utilizando equipamento Autolab PGSTAT302N através do software GPES.

A **Figura 14** a seguir mostra o esquema de uma célula eletroquímica contendo três eletrodos, sendo dois idênticos de trabalho e um de referência, para medidas de ruído eletroquímico.

Figura 14 – Esquema para célula eletroquímica contendo dois eletrodos de trabalho e um de referência para medidas de ruído eletroquímico



Fonte: (RIOS, 2011)

Os parâmetros utilizados neste ensaio foram:

- Quatro condições: HCl 1,0 M e H₂SO₄ 0,5 M com e sem a presença de inibidor em concentração de 20g/L;
- Medidas realizadas em potencial de circuito aberto, E_{ca} ;
- Medidas realizadas em temperatura ambiente, 25 °C;
- Tempo de duração das medidas: 1380 segundos;
- Range de corrente: 100 μ A 100 η A;

- Antes de cada medida esperou-se 300 segundos para estabilização do potencial;
- Frequência de aquisição: 6 Hz;
- As medidas foram realizadas em triplicata para todas as condições.

Para complemento dos resultados foram feitas micrografias da superfície dos eletrodos de trabalho antes e após os ensaios de ruído eletroquímico para as quatro condições.

4.7.1 Análise das medidas de Ruído Eletroquímico

A análise das medidas de ruído eletroquímico foi feita utilizando-se duas abordagens diferentes:

- Análise espectral utilizando ondaletas: Análise no domínio da frequência para caracterização do processo corrosivo e observação se esse processo se altera na presença do inibidor de corrosão. E tratamento do sinal dos ruídos de corrente e potencial. Com a função de ondaletas é possível remover a tendência DC através da função ortogonal *Dabechies* – db4 aplicada em oito níveis de decomposição. Para esta análise espectral e tratamento do sinal foi utilizado o software MATLAB.
- Estatística: com a remoção da tendência do sinal calcula-se a resistência ao ruído, R_N , para avaliação do efeito do inibidor de corrosão sobre os sinais de potencial e corrente, podendo assim, estimar sua eficiência.

Com os dados de ruído de corrente e potencial primeiramente faz-se a remoção da tendência DC do sinal. Após a remoção da tendência dos sinais, no *software* MATLAB realiza-se o procedimento de análise espectral no domínio da frequência para obtenção dos gráficos de energia. Para esse procedimento utiliza-se a transformada de ondaletas e o sinal é decomposto 8 vezes, com a frequência de ensaio de 6 Hz e a frequência da última decomposição igual a 0,023 Hz, conforme **Tabela 8**.

Tabela 8 – Decomposição do sinal de ruído de corrente eletroquímico

	Sinal	D1	D2	D3	D4	D5	D6	D7	D8
Frequência (Hz)	6,000	3,000	1,500	0,750	0,375	0,188	0,094	0,047	0,023
Período (s)	0,17	0,33	0,67	1,33	2,67	5,33	10,67	21,33	42,67

Após a realização destes procedimentos têm-se os gráficos de energia e os gráficos de ruído normalizados. Através dos gráficos de ruído normalizados é possível obter gráficos de carga que fornecem outra visão a respeito da eficiência do inibidor. Para esses gráficos é necessário colocar em módulo os dados de ruído de corrente e em seguida integrar a curva. Partindo da definição que quantidade de carga acumulada nos eletrodos é função do quociente da corrente pelo tempo. Quanto maior a quantidade de carga – área sobre o gráfico de corrente x tempo – maior a taxa de corrosão.

Por último, com os gráficos de ruído de potencial e corrente normalizados obtém-se a Resistência ao Ruído - R_N - dividindo o desvio padrão do potencial pelo desvio padrão da corrente, conforme já comentado anteriormente. Esse valor da resistência ao ruído reflete a resistência à corrosão dos eletrodos.

4.8 Espectroscopia de Infravermelho

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR - Fourier Transform Infrared) foi utilizada para o estudo do comportamento do casquilho de guaraná pulverizado quando em contato com os ácidos utilizados para extração do inibidor – Ácido clorídrico e ácido sulfúrico. A técnica de FTIR é uma técnica muito simples e rápida, ela permite a análise qualitativa de compostos orgânicos, pois os modos característicos de vibração de cada grupo provocam o aparecimento de bandas no espectro infravermelho em frequências específicas.

Para a realização do ensaio foi utilizado o espectrofotômetro de FTIR – IRTracer – 100 localizado no Laboratório de Eletroquímica e Energia da UFAM. Todas as medidas foram feitas utilizando-se Absorbância.

Primeiramente foi feita uma análise no ácido puro, HCl 1,0 M. Essa medida foi utilizada para zerar o equipamento, sendo a condição padrão do experimento. Com isso, o primeiro espectro obtido, do ácido sem inibidor, aparece como uma linha

horizontal, podendo, na sequência do experimento, observar as alterações com a adição de inibidor. Adicionando o casquilho de guaraná, podem ser visualizados picos nos espectros que retratam as variações na solução, os picos positivos, acima do espectro padrão, refletem formação de compostos e os picos negativos, abaixo do espectro padrão, consumo (oxidação) de compostos.

O volume de solução utilizado nesse ensaio foi de 10 ml. Após a análise do ácido puro foi adicionado ao porta amostras contendo o ácido, 2 gramas de casquilho de guaraná pulverizado e agitou-se com uma pequena pá (própria para o equipamento) para misturar a solução ácido/inibidor. Após isso, fez-se análises em 30 segundos, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 20, 30, 40, 50 e 60 minutos para acompanhar a reação do ácido com o casquilho de guaraná.

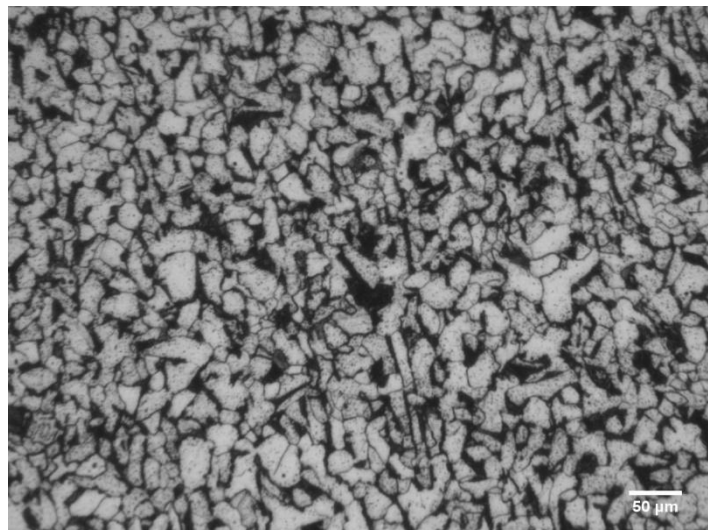
O procedimento foi repetido para o H_2SO_4 e assim que os ensaios foram realizados os espectros foram analisados.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização Microestrutural dos Aços AISI 1010 e AISI 1045

O ataque químico com reagente nital 2% proporciona um contraste na microestrutura dos aços. Ele revela em tons de cinza claro a fase ferrítica e em tons mais escuros os outros microconstituintes, como por exemplo, a perlita. Como o material não passou por nenhum tratamento térmico, termomecânico ou termoquímico a microestrutura é composta por ferrita em tons mais claros e perlita em tons mais escuros. A **Figura 15** mostra a microestrutura do aço AISI 1010 utilizada nesse trabalho, nela pode se observar que a microestrutura é composta por uma matriz de ferrita com grãos perlíticos espalhados uniformemente por toda a estrutura. A perlita é um microconstituente, pois é formada pelas fases ferrita e cementita dispostas em lamelas alternadas. Devido à diferença de potencial existente entre essas fases, como apresentado anteriormente, esse microconstituente atua como uma micropilha galvânica com a ferrita contida na perlita funcionando como ânodo e a cementita como cátodo (CALLISTER, 2012). Com isso em aços de baixo carbono tem-se a corrosão galvânica da ferrita contida na cementita quando o material se encontra em ambiente corrosivo.

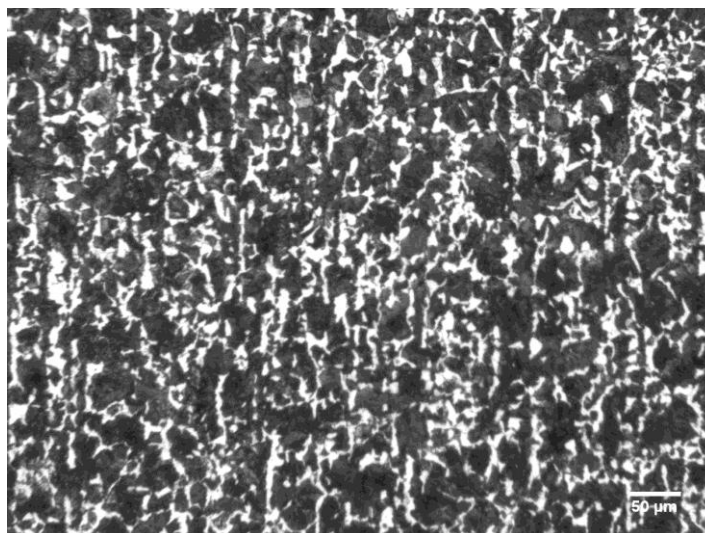
Figura 15 – Micrografia do aço AISI 1010 após o ataque com Nital 2%



Para o aço AISI 1045 utilizado nesse trabalho, a maior quantidade de carbono presente em sua estrutura é refletida como maior quantidade de perlita como pode ser observado na **Figura 16**. Com a maior quantidade, visualmente, de microconstituintes perlíticos, espera-se que a corrosão nesse material seja mais acentuada devido ao maior número de micropilhas galvânicas formadas quando o material for solicitado em ambiente corrosivo. Essa característica, em relação a influência da microestrutura e da tendência à corrosão também é observada em outros trabalhos , onde o aços com carbono em maior quantidade presente em sua microestrutura tendem a ser menos resistente à corrosão em relação ao aços com menor quantidade (SUN; LI; CHENG, 2014; PANOSSIAN et al., 2012).

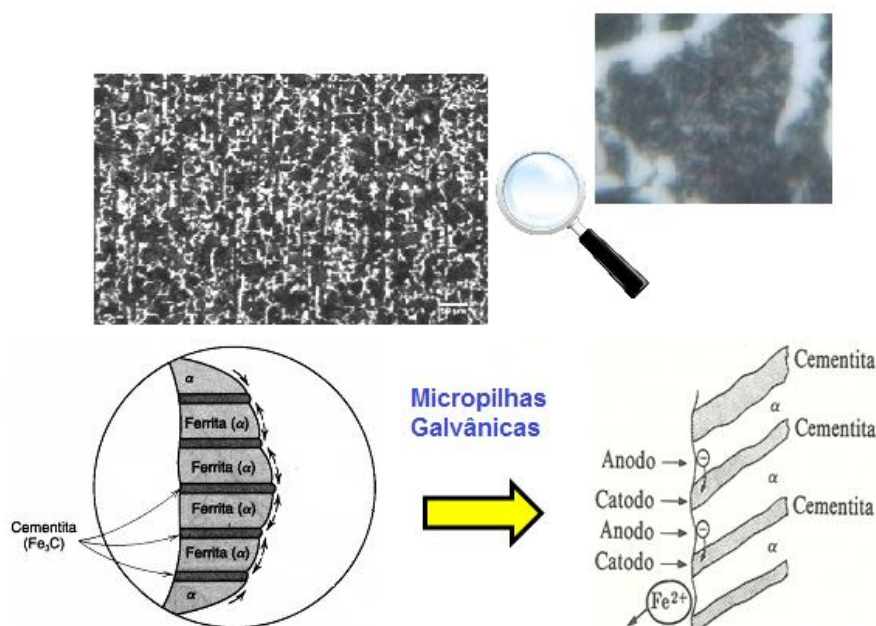
. A micrografia permite observar também que o aço AISI 1045 possui uma granulação mais fina que o aço AISI 1010, esse fato também influencia na corrosão devido à formação de micropilhas de tensão que ocorrem devido aos contornos de fases presentes na microestrutura, conforme foi discutido anteriormente na seção introdutória deste trabalho.

Figura 16 – Micrografia aço AISI 1045. Ataque com Nital 2%. Aumento de 100x



A **Figura 17** mostra em detalhe a perlita e a sua formação lamelar, encontrada no aço AISI 1045. Também nessa figura, é mostrado o esquema da formação de micropilhas galvânicas devido à diferença de potencial existente entre as fases ferrita, que funciona como anodo, e a cementita, que funciona como catodo.

Figura 17 - Esquema ilustrativo das micropilhas formadas na perlita



Fonte: Adaptado de (CALLISTER, 2012) e (CORROSÃO E DESGASTE, 2017)

Para quantificar as frações volumétricas e certificar a maior quantidade de perlita visualizada na micrografia do aço AISI 1045 em relação ao aço AISI 1010 foi utilizado o *software* Image J. Os resultados são apresentados na **Tabela 9**. Como podem ser observados, os resultados mostram que o aço AISI 1045 possui fração volumétrica de perlita quatro vezes maior que o aço AISI 1010. Em reflexo disso, a formação de micropilhas galvânicas é maior em aços AISI 1045 que em aços AISI 1010. Como a fração volumétrica de perlita é função da porcentagem de carbono dos aços, pode-se dizer que quanto maior a porcentagem de carbono nos aços mais suscetível o material se torna a corrosão galvânica devido à formação de micropilhas em sua microestrutura. Este resultado é interpretado para aços da categoria AISI 10xx, aços carbono comuns, que não apresentam elemento de liga em sua composição química.

Tabela 9 – Fração volumétrica dos aços AISI 1010 e AISI 1045 obtidas com auxílio do *software* Image J

Aço	Fração Volumétrica Ferrita (%)	Fração Volumétrica Perlita (%)	Desvio Padrão
AISI 1010	83,85	16,15	1,242
AISI 1045	34,92	65,08	2,492

5.2 Ensaio de perda de massa

Nesse trabalho foi utilizada a técnica de perda de massa em duas etapas experimentais. A primeira etapa tem como objetivo avaliar a eficiência do inibidor de casquilho de guaraná em meio de ácido clorídrico e sulfúrico. A segunda etapa, utilizando planejamento de experimentos visa avaliar a influência dos fatores: presença de inibidor, temperatura, meio ácido, tempo e material na corrosão.

5.2.1 Eficiência do Inibidor de casquilho de guaraná

Os ensaios de perda de massa foram realizados a temperatura ambiente em diferentes concentrações de inibidores de casquilho de guaraná extraídos em ácido clorídrico e em ácido sulfúrico, conforme descrito na seção experimental. O corpo de prova utilizado foi de aço AISI 1045 e o volume de solução de 50 ml em um tempo de 4 horas de imersão. Através da diferença do valor das massas dos corpos de prova antes e após o ensaio foi possível quantificar a taxa de corrosão utilizando a **Equação 13** e comparar os valores obtidos com inibidor e sem inibidor a fim de se obter a eficiência de inibição da corrosão. Os resultados das eficiências para cada concentração de inibidor utilizado estão mostrados na **Tabela 10**, para os dois ácidos utilizados.

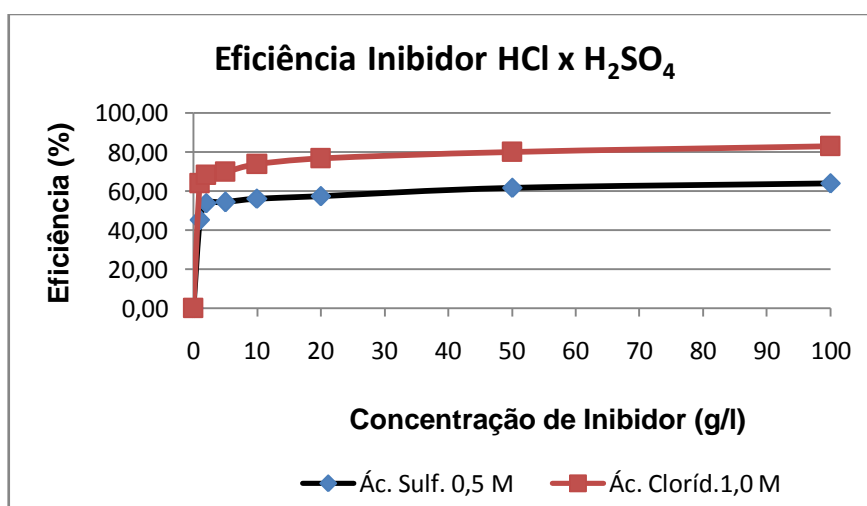
Tabela 10 – Resultados de eficiência do inibidor em meio de ácido sulfúrio 0,5 M e clorídrico 1,0 M

Concentração Inibidor [g/L]	HCl 1,0 M			H ₂ SO ₄ 0,5 M		
	Eficiência Média [%]	Desvio Padrão [%]	Taxa %/(g/L)	Eficiência Média [%]	Desvio Padrão	Taxa %/(g/L)
1,00	64,10	4,62	67,90	45,20	2,05	45,20
2,00	68,45	3,82	36,10	54,00	0,28	27,00
5,00	69,90	3,67	14,72	54,40	4,38	10,88
10,00	73,80	4,22	7,75	56,10	1,98	5,61
20,00	76,80	1,00	3,88	57,40	3,11	2,87
50,00	80,21	1,96	1,63	61,70	3,74	1,23
100,00	82,99	1,22	0,83	64,11	4,12	0,64

Os resultados de eficiência de inibição mostrados na tabela 10 foram dispostos em um gráfico, conforme mostra a **Figura 18**. Através do gráfico fica evidente que a eficiência para o inibidor de casquilho de guaraná em ensaio de perda de massa utilizando como meio corrosivo o HCl são mais satisfatórios visto que a partir de uma concentração de 1 g/L a eficiência já se apresenta superior a 60% enquanto que para o H_2SO_4 só a partir da concentração de 50 g/L supera essa porcentagem. A eficiência máxima encontrada para o inibidor foi de 82,99% em meio de HCl, porém, para o a segunda etapa do ensaio de perda de massa – Utilizando Planejamento de Experimentos – optar-se-á pela concentração de 20 g/L. A escolha dessa concentração segue o critério estabelecido de que para ambos os meios, nessa concentração, a taxa de eficiência (eficiência dividida pela concentração de inibidor) é menor que 5%.

Vale ressaltar que o inibidor de casquilho de guaraná foi extraído diretamente com a solução ácida utilizada nos ensaios. Muitos trabalhos (MOURYA; BANERJEE; SINGH, 2014; ANSARI; QURAIISHI, 2015; FATTAH-ALHOSSEINI; NOORI, 2016; TORRES; CISNEROS; RODRÍGUEZ, 2016; FOUUDA; ELMORSI, 2017; FOUUDA; FAKIH, 2013; ADEJO et al., 2014), utilizam solventes orgânicos para a extração, como por exemplo, metanol e etanol, que devido às características químicas conseguem extrair mais substâncias antioxidantes para o extrato aumentando sua eficiência de inibição, porém, estes possuem complicações em relação ao descarte, que quando inapropriado pode resultar em danos ao ambiente.

Figura 18 – Gráfico comparando as eficiências em função da concentração de inibidor em meio de ácido clorídrico e sulfúrico



Com relação ao inibidor em solução de ácido sulfúrico, para a concentração de 20 g/L a eficiência não chegou a 60%. Este resultado mostra que o inibidor de casquilho de guaraná é pouco eficiente para a solução de ácido sulfúrico. Em soluções aquosas de ácidos, a superfície de metais e ligas é coberta com filme passivo altamente protetor (SINGH; RAY, 2007). O ácido sulfúrico concentrado ataca o aço, formando sulfato de ferro, que fica aderido na superfície metálica em contato com o meio ácido, e como este sal é insolúvel em ácido H_2SO_4 , protege o aço contra novos ataques; já no ácido diluído, ocorre uma pequena dissolução do sal, mantendo-se a corrosão (ROSSI, 2017). Uma das hipóteses dessa baixa eficiência é que as substâncias inibidoras não conseguem se adsorver na superfície metálica devido à presença desse filme na superfície do metal e/ou o sulfato de ferro dissolvido no ácido sulfúrico dificulta a movimentação na solução dos compostos orgânicos responsáveis pela inibição.

5.2.2 Planejamento de experimentos – Método de Taguchi

Após realizar os experimentos de perda de massa, conforme Planejamento Experimental – seção 5.5, Materiais e Métodos – foram calculadas as taxas de corrosão para cada condição experimental utilizando a **Equação 1** – explicitada na seção 5.7, Ensaio de Perda de Massa. Os resultados obtidos são apresentados na **Tabela 11**, onde são mostradas as medianas da taxa de corrosão em milímetros por ano para cada experimento e o respectivo desvio padrão. É possível observar que os resultados obtidos de taxa de corrosão variam muito conforme se variam os fatores. Esta variação da taxa de corrosão já nos indica que os fatores escolhidos para o experimento são relevantes na corrosão dos corpos de prova por ensaio de perda de massa. Para quantificar e garantir que esses fatores influem no processo realizou-se análise estatística utilizando a análise da variância - ANOVA. O resultado obtido, com nível de confiança de 95%, mostra que todos os fatores, exceto interação temperatura x material, são significativos neste ensaio de corrosão utilizando o inibidor de casquilho de guaraná, como pode ser visto no gráfico dos efeitos dos fatores na relação Sinal – Ruído da **Figura 19** e na **Tabela 12**, onde SQ é a soma dos quadrados, GL Graus de Liberdade, MQ a média quadrática, SQ' a soma pura dos quadrados e $(1-p) \times 100\%$ é a probabilidade de significância.

Tabela 11 – Resultado da taxa de corrosão obtida com o Arranjo Ortogonal de Taguchi L₁₆

Exp	Inibidor	Temperatura [°C]	Ácido	Tempo [horas]	Material	Taxa de Corrosão [mm/ano]	Desvio Padrão [mm/ano]
1	Não	25	HCl	4	1010	18,9	0,95
2	Não	25	HCl	24	1045	3,19	0,00
3	Não	25	H ₂ SO ₄	4	1045	82,49	2,45
4	Não	25	H ₂ SO ₄	24	1010	69,84	4,31
5	Não	50	HCl	4	1045	15,49	1,34
6	Não	50	HCl	24	1010	156,43	8,82
7	Não	50	H ₂ SO ₄	4	1010	244,1	7,3
8	Não	50	H ₂ SO ₄	24	1045	141,28	10,13
9	Sim	25	HCl	4	1045	1,01	0,01
10	Sim	25	HCl	24	1010	1,57	0,15
11	Sim	25	H ₂ SO ₄	4	1010	2,12	0,02
12	Sim	25	H ₂ SO ₄	24	1045	107,81	1,54
13	Sim	50	HCl	4	1010	6,29	0,85
14	Sim	50	HCl	24	1045	43,96	2,87
15	Sim	50	H ₂ SO ₄	4	1045	679,78	40,03
16	Sim	50	H ₂ SO ₄	24	1010	45,32	2,67

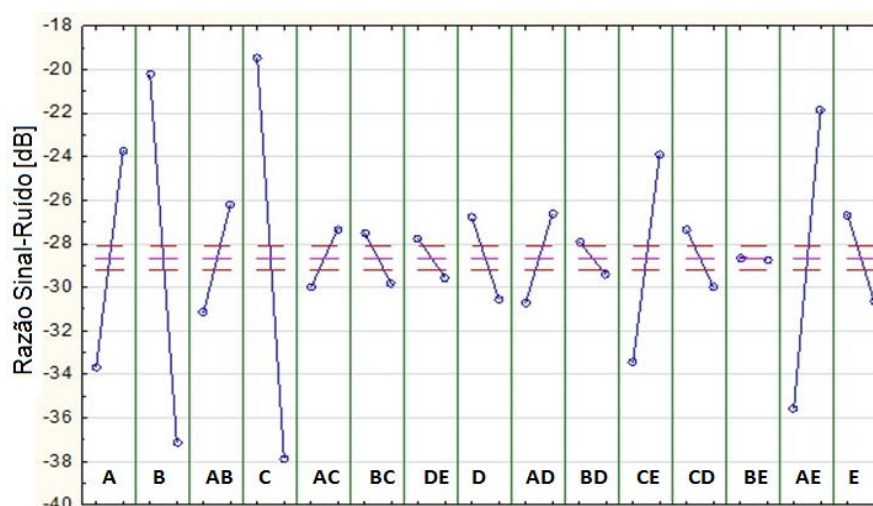
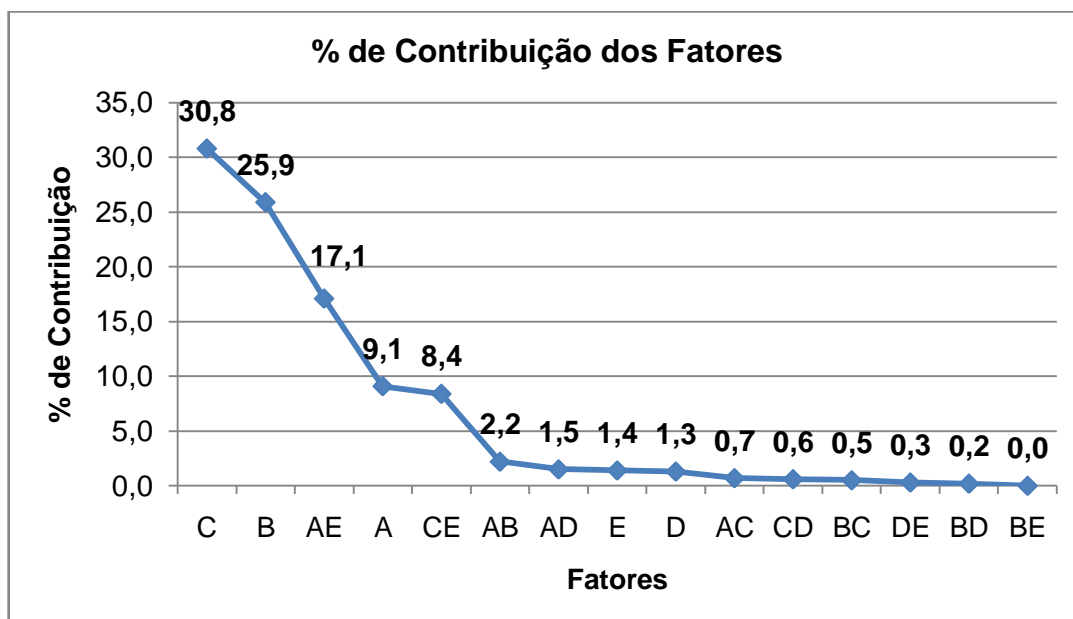
Figura 19 – Gráfico dos efeitos dos fatores na relação Sinal-Ruído – Utilizando Função Menor é Melhor

Tabela 12 – Análise da variância em relação à média das medianas da taxa de corrosão

	Fator	SQ	GL	MQ	F	SQ`	(1-p) x 100%
A	Inibidor	790,84	1	790,84	1338,14	790,84	100,00
B	Temperatura	2276,78	1	2276,78	3852,44	2276,78	100,00
AB	InibXTemp	197,60	1	197,60	334,35	197,60	100,00
C	Ácido	2699,01	1	2699,01	4566,89	2699,01	100,00
AC	InibXÁcido	58,06	1	58,06	98,23	58,06	100,00
BC	TempXÁcido	43,98	1	43,98	74,41	43,98	100,00
DE	TempoXMat	25,54	1	25,54	43,21	25,54	100,00
D	Tempo	110,57	1	110,57	187,09	110,57	100,00
AD	InibiXTempo	135,27	1	135,27	228,88	135,27	100,00
BD	TempXTempo	18,66	1	18,66	31,57	18,66	100,00
CE	ÁcidoXMat	735,64	1	735,64	1244,74	735,64	100,00
CD	ÁcidoXTempo	55,07	1	55,07	93,19	55,07	100,00
BE	TempXMat	0,07	1	0,07	0,12	0,07	27,05
AE	InibXMat	1504,20	1	1504,20	2545,19	1504,20	100,00
E	Material	127,70	1	127,70	216,07	127,70	100,00
Resíduo		9,46	16	0,59			

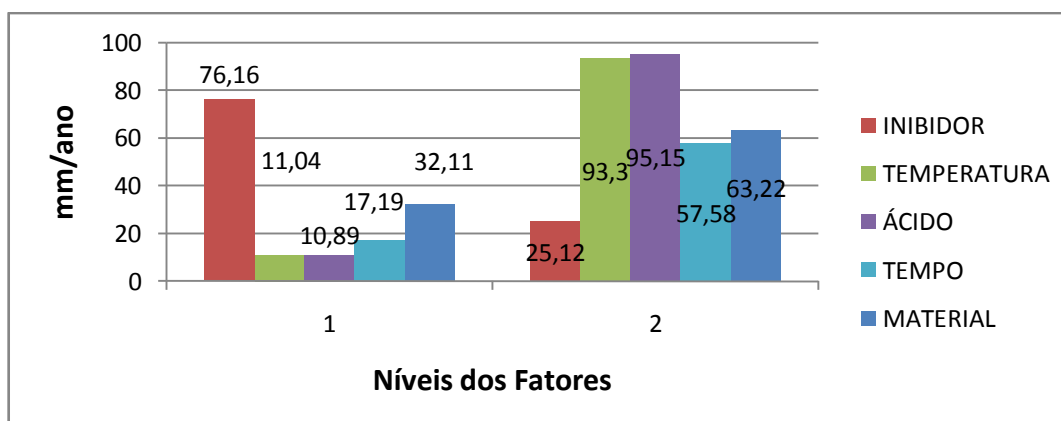
Como apenas um fator não se mostrou influente no processo de corrosão por ensaio de perda de massa, a interação BE – Temperatura x Material - de acordo com a coluna $(1 - p) \times 100$ da **Tabela 12**, calculou-se a porcentagem de contribuição de cada fator para análise de qual fator possui a maior contribuição na variação da taxa de corrosão no ensaio de perda de massa. A **Figura 20** mostra a porcentagem de contribuição no ensaio de perda de massa de cada fator.

Figura 20 - Gráfico de porcentagem de contribuição dos fatores no ensaio de perda de massa



Com os resultados do gráfico da **Figura 20** observa-se que os fatores mais significantes na inibição de corrosão, utilizando-se ensaio gravimétrico são o tipo de ácido (Fator C), temperatura (Fator B), inibidor (Fator A), interação inibidor material (Fator AE) e interação ácido material (Fator CE). O Gráfico da **Figura 21** mostra os efeitos dos fatores sobre a média das medianas da taxa de corrosão dos cinco fatores analisados: Inibidor, temperatura, ácido, tempo e material.

Figura 21 - Gráfico dos efeitos dos fatores sobre a média das medianas na taxa de corrosão



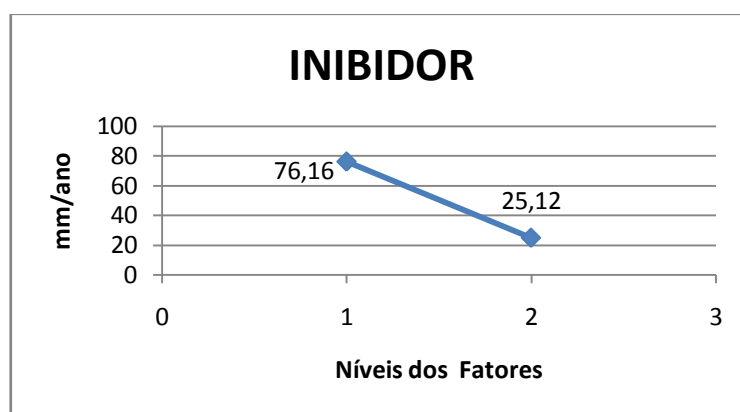
Este gráfico fornece uma visão global de como os fatores se comportam no ensaio analisado. Se o trabalho objetivasse a simples identificação dos fatores e seus níveis para reduzir a taxa de corrosão a um mínimo, a escolha seria realiza um

ensaio de perda de massa contendo inibidor, em temperatura de 25°C, ácido clorídrico 1,0 M como meio ácido, tempo de 4 horas e corpos de provas fabricados de aço carbono AISI 1010. Para uma análise mais detalhada de cada fator, foi discutido em particular cada variável. Os níveis de cada fator foram calculados pela mediana da taxa de corrosão dos experimentos que contém esses fatores.

- **INIBIDOR**

A taxa de corrosão decresce de 76,16 mm/ano, nível 1 – Sem inibidor, para 25,12 mm/ano, nível 2 – Com inibidor, uma diminuição de 33% na taxa de corrosão, como pode ser visto no Gráfico da **Figura 22**.

Figura 22 – Gráfico dos efeitos: Inibidor

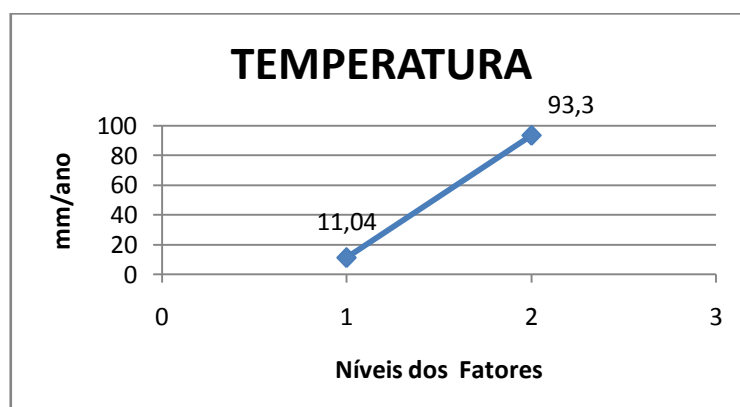


Esse resultado mostra que o inibidor de casquilho de guaraná tem potencial para ser aplicado como inibidor de corrosão de aço carbono em meios ácidos.

- **TEMPERATURA**

A temperatura quando aumentada de 25°C para 50°C eleva a taxa de corrosão de 11,04 mm/ano para 93,3 mm/ano de acordo com a **Figura 23**.

Figura 23 – Gráfico dos efeitos: Temperatura

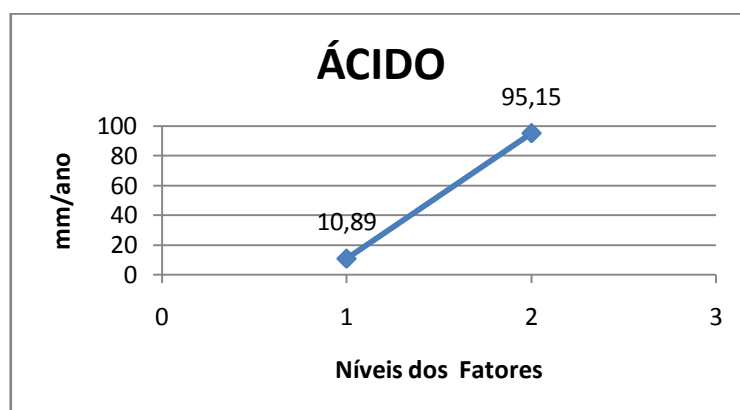


De uma maneira geral, segundo FONTANA (1987) e ROBERGE (2008) o aumento da temperatura eleva, em praticamente todas as reações químicas, a taxa de reação. Então, na reação de corrosão a elevação da temperatura tende a aumentar a taxa de corrosão, tanto utilizando meio de ácido clorídrico, quanto utilizando meio de ácido sulfúrico conforme estudos de HUSSEIN *et al.* (2016) e KHADON *et al.* (2009). De modo geral, trabalhos na literatura (CHANDRABHAN VERMA *et al.* (2015); DE BARROS *et al.* (2015); ANSARI *et al.* (2015); MUTHUKRISHAN *et al.*(2015) e PRIYANKA SINGH *et al.* (2015) onde foram estudados o efeito de diferentes inibidores de origem natural em aços carbono imersos em soluções de ácidos inorgânicos fortes mostraram uma perda na eficiência do inibidor quando a temperatura é elevada tanto pelo aumento da reação de corrosão quanto pela degradação e dessorção dos compostos orgânicos da superfície do metal.

- **ÁCIDO**

Quando se altera o meio ácido na qual o ensaio é realizado e o inibidor é extraído, altera-se a taxa de corrosão de 10,89 mm/ano utilizando ácido clorídrico para 95,15 mm/ano utilizando ácido sulfúrico conforme mostrado na **Figura 24**.

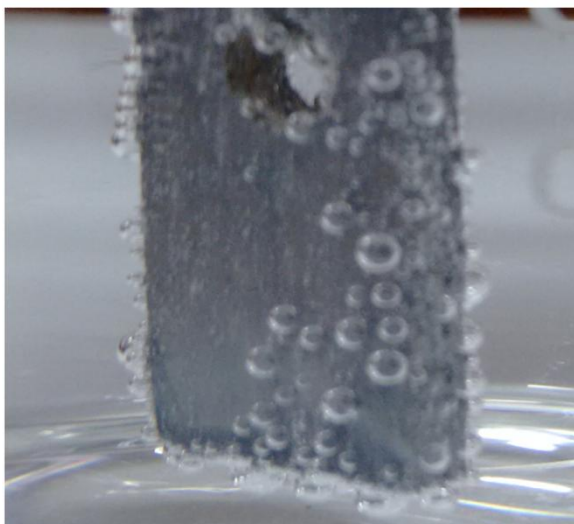
Figura 24 – Gráfico dos efeitos: Ácido



Em acordo com este resultado, trabalhos de Behpour *et al.* (2016), Li *et al.* (2012) e Deng *et al.* (2011) demonstram não só que a taxa de corrosão do aço carbono em ácido sulfúrico é maior do que em ácido clorídrico em ensaios de perda de massa, mas também uma maior eficiência do inibidor utilizado em meio de ácido clorídrico. Uma explicação para a inibição ser menos eficiente em ácido sulfúrico é que a adsorção do inibidor pode depender da natureza dos ânions, e a inibição da corrosão em meio de HCl, utilizando inibidores vegetais, tende a ser maior, pois os

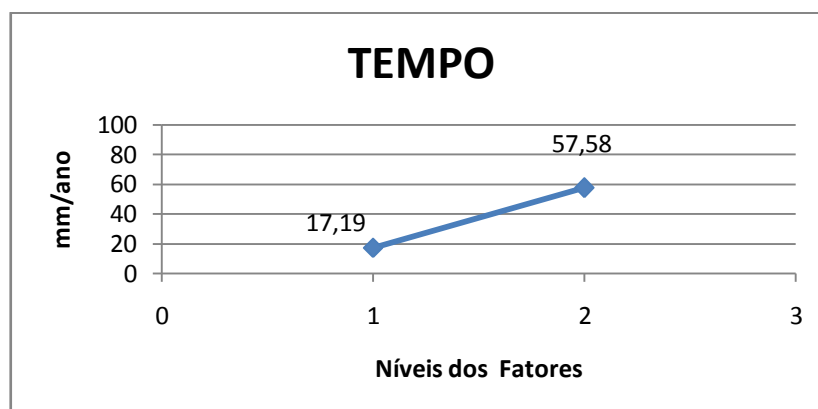
íons Cl^- têm maior tendência a adsorver na superfície exposta do metal do que os íons SO_4^{2-} e a influência eletrostática na adsorção do inibidor pode ser o motivo de um efeito protetor aumentado na solução que contém Cl^- (DENG et al., 2011). Outra hipótese para a maior taxa de corrosão em ácido sulfúrico é devido às bolhas de hidrogênio formadas na superfície do corpo de prova. Segundo PANOSSIAN et al. (2012) o aumento das bolhas de hidrogênio cria turbulência, aumenta a transferência de massa e remove a camada protetora de FeSO_4 , que expõe continuamente o metal ao ácido. A ruptura do filme não é uniforme, mas ocorre ao longo de caminhos preferenciais que são geralmente paralelos entre si. Este fenômeno pode estar ocorrendo nos ensaios de perda de massa em ácido sulfúrico, conforme pode ser visto na **Figura 25**.

Figura 25 – Detalhe do corpo de prova com formação e evolução de bolhas de H_2 em ensaio de perda de massa em H_2SO_4 0,5 M



- **TEMPO**

A taxa de corrosão média, ou seja, não é um valor instantâneo, aumenta quando se aumenta o tempo do ensaio de imersão. Para 4 horas a taxa de corrosão é de 17,19 mm/ano e para 24 horas 57,58 mm/ano conforme mostrado na **Figura 26**.

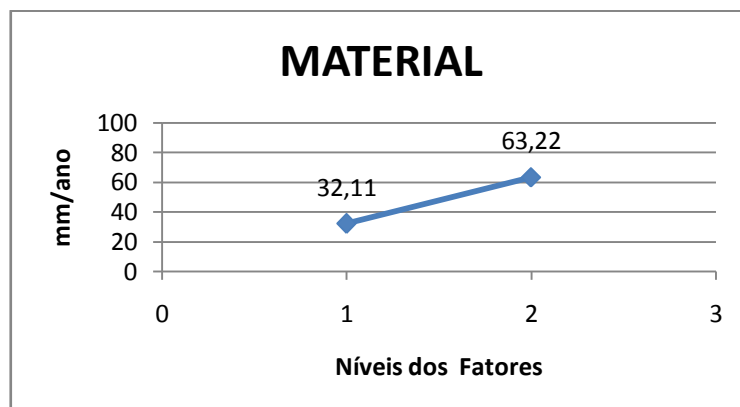
Figura 26 – Gráfico dos efeitos: Tempo

Analisando o experimento sem a presença de inibidor, o aumento da taxa de corrosão com aumento do tempo de duração do ensaio de perda de massa em meio ácido parece ser habitual nos estudos de inibidores e corrosão em aço carbono em meio ácido. O comportamento do inibidor em relação ao tempo varia de acordo com o inibidor utilizado, neste trabalho o inibidor vegetal de casquilho de guaraná não foi eficiente com o tempo maior de ensaio. UMOREN *et al.* (2011) estudou a corrosão de um aço carbono SAE 1010 na presença e ausência de inibidor, extrato de *Sida Acuta*, em meio de ácido sulfúrico 1,0 M. Variando o tempo de imersão nos ensaios gravimétricos de 2 até 10 horas, realizou 4 ensaios em diferentes temperaturas, em todos os experimentos a taxa de corrosão aumentou linearmente com o aumento do tempo de imersão. De maneira inversa, a eficiência do inibidor utilizado neste estudo, *Sida Acuta*, diminuiu linearmente. AL-SAHLANEE *et al.* (2013) realizou um estudo utilizando extrato de *Sesbania Sesban*, aço carbono SAE 1040 e ácido clorídrico 1,0 M variando o tempo de imersão de 1 a 48 horas, onde sem a presença de inibidor a taxa de corrosão cresceu linearmente com o aumento do tempo do ensaio gravimétrico e com a presença do inibidor a taxa de corrosão diminuiu com o passar do tempo, mostrando que esse inibidor tem sua eficiência aumentada conforme aumenta-se o tempo do ensaio.

- **MATERIAL**

A taxa de corrosão, utilizando-se o aço carbono SAE 1010, é de 32,11 mm/ano. Ao se alterar o material para SAE 1045, a taxa de corrosão aumenta para 63,22 mm/ano como mostrado na **Figura 27**.

Figura 27 – Gráfico dos efeitos: Material



O aço carbono em contato com meio ácido acarreta, de forma rápida, a oxidação do metal, segundo a reação anódica: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ e evolução de hidrogênio de acordo com a reação catódica: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$. Conforme GENTIL (2007), a corrosão de aço carbono em ácidos diluídos é extremamente dependente da composição química do material, em especial a quantidade de carbono presente em sua microestrutura.

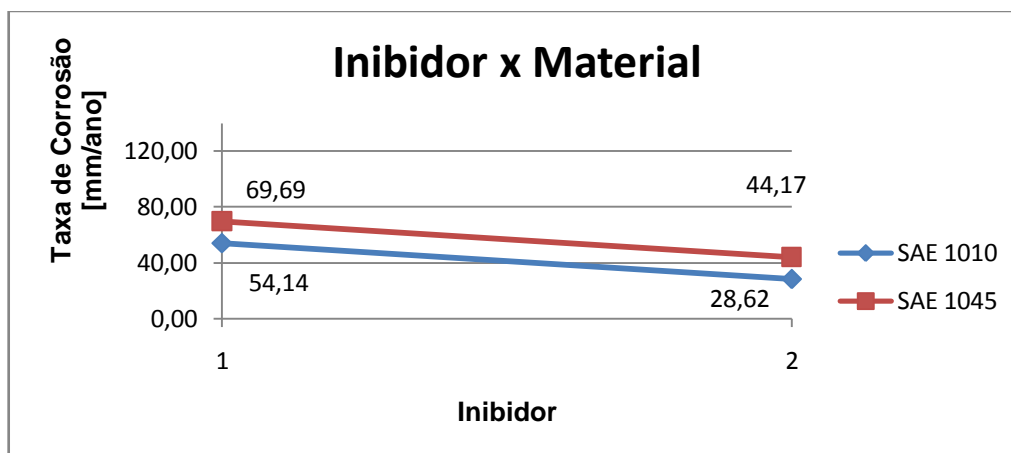
A reação anódica, oxidação do ferro, ocorre nas lamelas de fase ferrítica enquanto a reação catódica, formação de hidrogênio, nas lamelas de cementita, carboneto de ferro, ambas pertencentes ao microconstituente perlita (PANOSSIAN et al., 2012). Em temperatura ambiente a microestrutura presente em aços hipoeutetóides, com porcentagem em peso de carbono inferior a 0,77%, é formada por ferrita e perlita, onde a perlita é constituída de lamelas alternadas de ferrita e cementita. À medida que se aumenta a quantidade de carbono nestes aços, aumenta a fração volumétrica de perlita, com isso forma-se uma maior quantidade de micropilhas galvânicas devido a diferença de potencial entre estas fases, segundo ANGELI et al. (2006) a cementita possui potencial de +75,3 mV em relação a ferrita. Isso pode explicar o aumento da taxa de corrosão em aços com maior quantidade de carbono presente em sua microestrutura. Um estudo sobre corrosão de aço carbono em meio de H_2SO_4 realizado por PANOSSIAN et al (2012) mostra que para um aço carbono AISI 1010 imerso por 24 horas em ácido sulfúrico 6,5 M em temperatura ambiente apresentou taxa de corrosão de aproximadamente $17 \text{ g dm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$, enquanto o aço carbono AISI 1045 apresentou taxa de corrosão de cerca de $40 \text{ g dm}^{-2} \text{ dia}^{-1}$.

5.2.3 Interação entre os fatores

De acordo com a **Figura 20**, – Porcentagem de contribuição dos fatores – Ácido x Material e Inibidor x Material se mostraram influentes no processo e esse resultado mostra uma possível interação entre as variáveis. Contudo, ao se analisar os gráficos de interação das variáveis propostas neste estudo, **Figura 9**, todos os resultados mostraram que não existe relação entre as variáveis analisadas, ou seja, todas as curvas formaram retas paralelas, conforme bibliografia (RUMSEY, 2014). Para ilustrar esse comportamento será mostrado o gráfico da interação Inibidor x Material, **Figura 28**, que obteve maior porcentagem de contribuição.

Uma observação a se fazer é que as retas paralelas são decrescentes, ou seja, independente do material o inibidor age de forma a diminuir a taxa de corrosão. E a reta que representa o AISI 1045 obteve uma taxa de corrosão superior ao AISI 1010 mesmo na presença de inibidor, esse resultado está de acordo com o apresentado no gráfico da **Figura 27**, onde o aço AISI 1045 possui maior tendência a corrosão devido à formação de micropilhas galvânicas.

Figura 28 – Interação Inibidor x Material



Após os ensaios de perda de massa realizaram-se ensaios de ruído eletroquímico para estudo do comportamento do potencial e corrente através de um método não intrusivo e que reflete as características reais de aplicação para comparar os resultados das duas técnicas.

5.3 Ensaio de Ruído Eletroquímico

Após a realização do ensaio de ruído eletroquímico obtêm-se curvas de potencial e corrente em função do tempo. O experimento foi executado três vezes e observou-se o mesmo padrão de comportamento - em termos de amplitude e perfil dos transientes - do ruído de corrente (R_I) e de potencial (R_V). Como se pode verificar no gráfico da **Figura 29** que mostra em detalhe os transientes da medida em triplicata para o HCl 1,0 M. Portanto, será apresentado uma curva para cada condição do ensaio. A **Figura 30** mostra os gráficos obtidos do R_I em μA e do R_V em mV em função do tempo dado em segundos para as quatro condições dos ensaios:

- i) Solução aquosa 0,5 M H_2SO_4 sem o inibidor;
- ii) Solução aquosa 0,5 M H_2SO_4 com o inibidor de casquilho de guaraná em concentração de 20 g/L;
- iii) Solução aquosa 1,0 M HCl sem o inibidor;
- i) Solução aquosa 1,0 M HCl com o inibidor de casquilho de guaraná em concentração de 20g/L.

Figura 29 - Detalhe dos transientes para as medidas em triplicata de corrente e potencial para o HCl 1,0 M

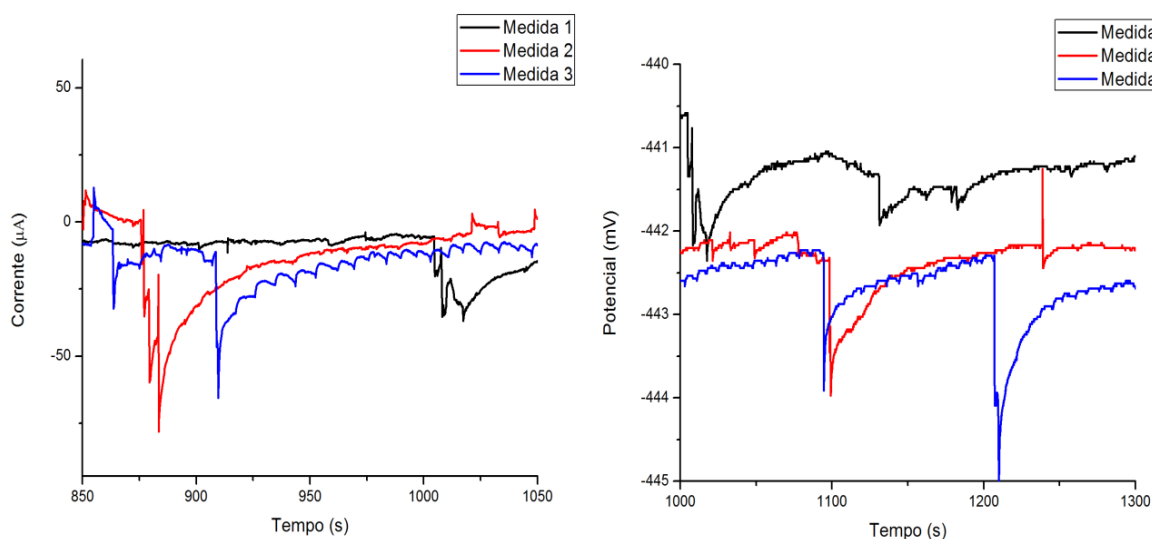
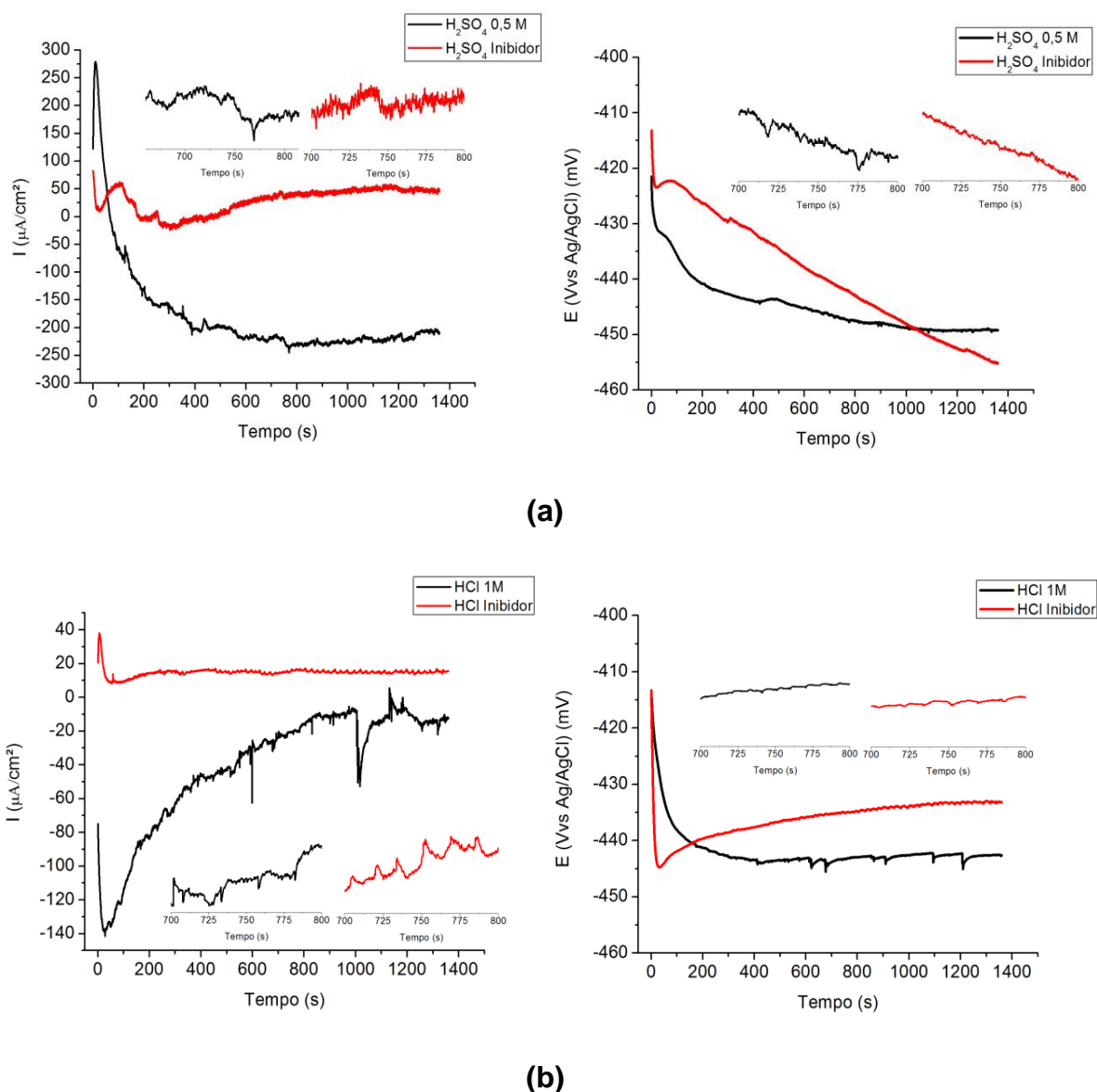


Figura 30 – Curvas de ruído eletroquímico de corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) e potencial (V vs. Ag/AgCl/KCl sat) para as condições com e sem inibidor em meio de **(a)** H_2SO_4 e **(b)** HCl



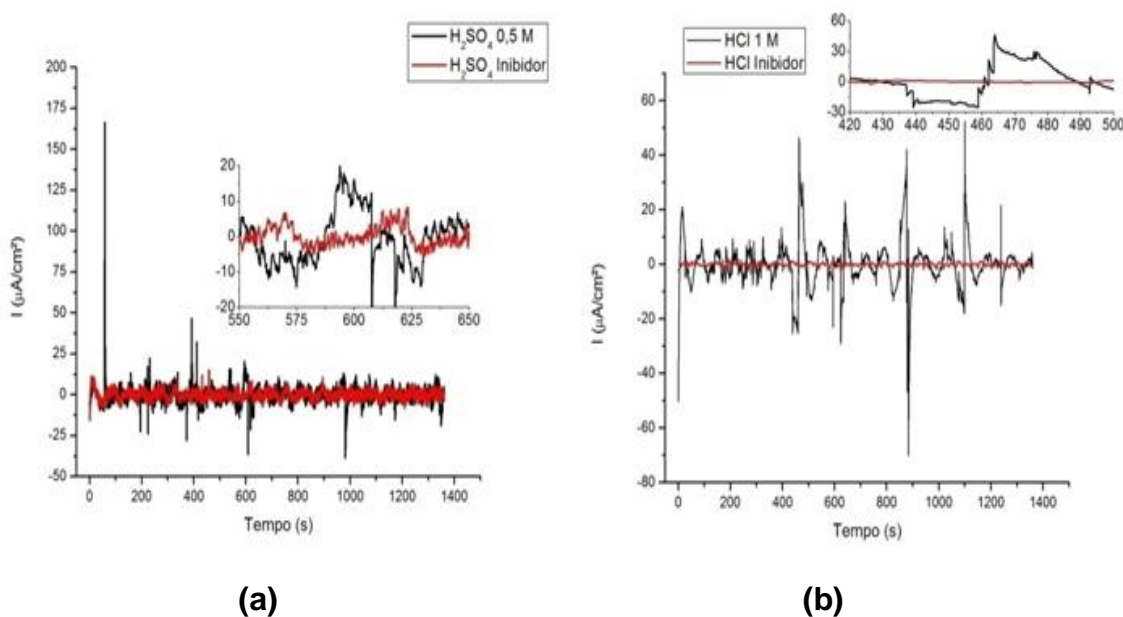
Sobre as curvas de potencial, para ambas as condições sem a presença de inibidor, o potencial após 1000 s tende a se tornar estável, oscilando em torno do valor de -445 mV, coerente com muitos trabalhos encontrados na bibliografia, como por exemplo, Srivastava et al. (2017), Mobin e Rizvi (2016), El-Etre e Ali (2016), Torres, Cisneros e Rodríguez (2016), Muthukrishnan et al. (2015) e Singh, Gupta e Gupta (2015) que tiveram como resultado valores de potencial próximos a este. Outra característica observada na curva de ruído de potencial no meio de HCl sem o inibidor é a formação de pequenos transientes, os quais podem estar relacionados ao tipo de corrosão predominante no meio, sendo que na presença de íons Cl^- é esperado a formação de corrosão localizada, como tem sido bastante discutido na

literatura por Noor e Al-Moubaraki (2008), Popov (2015) e Volkan e Al Numan (2011).

Entretanto, quando observamos no detalhe ampliado das curvas, é possível verificar também pequenos transientes na curva de ruído de potencial e corrente para o meio de H_2SO_4 , o que faz pensar que esses transientes também sejam o efeito do desprendimento das bolhas de hidrogênio da superfície do eletrodo de trabalho, pois segundo Gabrielli, Huet e Nogueira (2002), Cottis (2001) e Zhang et al. (2007) os sinais de potencial, corrente e resistência do eletrólito apresentam perfil de dente de serra – transientes periódicos - para a evolução do hidrogênio.

Embora a medida de ruído eletroquímico nos forneça as medidas de ruído de potencial que é uma medida muito importante e imprescindível para o cálculo da Resistência ao Ruído Eletroquímico (R_N) que ainda será abordado neste trabalho, a análise do sinal de ruído de corrente que sempre pode ser relacionada com a taxa de corrosão – pois carrega as informações cinéticas das reações de oxi-redução envolvidas no sistema – é utilizada neste trabalho não só para o cálculo da distribuição de energia que fornece informações mecanicistas sobre os processos físicos: indicando o processo dominante no fenômeno de corrosão e/ou sua evolução (XIA; SONG; BEHNAMIAN, 2016), mas também para comparação, entre os ensaios com e sem a presença de inibidor, de sua intensidade para verificar a eficiência do inibidor. Para a avaliação das curvas de ruído de corrente em função do tempo é necessário antes a retirada da tendência DC da curva, que ocorre devido às alternâncias de potencial entre os dois eletrodos idênticos (ET_1 e ET_2) onde é medido o ruído de corrente. Para esse processo é utilizado a decomposição do sinal original (**Figura 30 - b**) utilizando a transformada de ondaletas, como descrito na metodologia. Os gráficos da **Figura 31** mostram a comparação do ruído de corrente em função do tempo para a solução de (a) H_2SO_4 e (b) HCl com e sem inibidor, respectivamente.

Figura 31 – Gráfico comparativo dos ruídos de corrente sem a tendência DC em função do tempo para o (a) H₂SO₄ e (b) HCl, ambos com e sem inibidor



Os sinais de ruído de corrente obtidos logo após a imersão dos eletrodos nas soluções ácidas mostrados na **Figura 31** evidenciam que a presença do inibidor de casquilho de guaraná em ambas as soluções, de HCl e H₂SO₄, diminui a intensidade do ruído de corrente, em termos de amplitude, sendo que essa diminuição chega a uma ordem de grandeza, sendo mais evidente no meio de HCl. Isso indica uma maior eficiência do inibidor em meio de HCl, uma vez que a intensidade dessas flutuações está relacionada à taxa de corrosão.

Outra forma de mostrar a efetividade do inibidor na prevenção à corrosão é pela resistência ao ruído (R_N). Foi calculado o desvio padrão do ruído de potencial e de corrente para cada medida da triplicata, e a partir do valor médio desses desvios padrão calculou-se a R_N . Os valores das R_N estão mostrados na **Tabela 13**.

Tabela 13 – Valores de resistência ao ruído eletroquímico para cada condição analisada

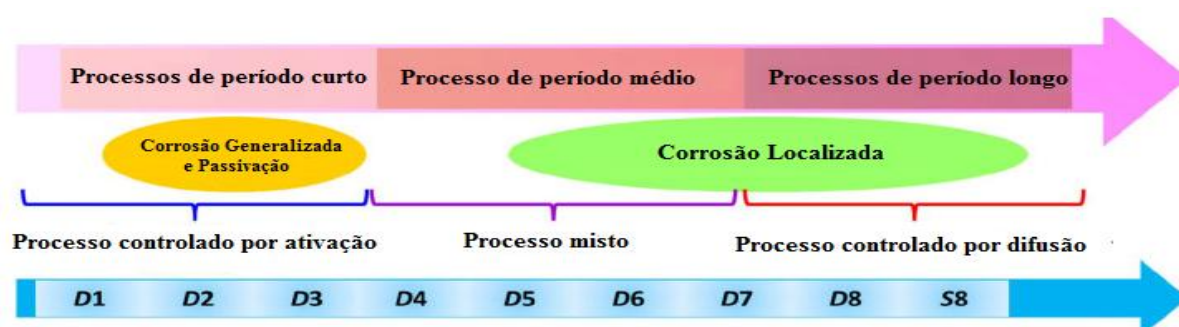
Solução	Resistência ao Ruído ($\Omega \text{ cm}^2$)
H ₂ SO ₄ 0,5 M	58,49
H ₂ SO ₄ Inibidor	542,83
HCl 1,0 M	106,45
HCl Inibidor	1203,53

Os valores da R_N para as soluções sem inibidor mostram que a corrosão em solução de HCl apresenta maior resistência que em H_2SO_4 , ou seja, a corrosão do material em meio de ácido sulfúrico é mais acentuada. Este resultado está de acordo com os resultados encontrados nos ensaios de perda de massa utilizando planejamento de experimentos, onde as taxas de corrosão para os experimentos com H_2SO_4 foram maiores que para HCl, ambas sem inibidor. A adição de inibidor às soluções promoveu um aumento da R_N tanto para o HCl como para o H_2SO_4 . Porém, na solução de HCl a ação do inibidor é mais acentuada, sendo de 11,3 vezes maior, contra 9,3 vezes para H_2SO_4 . O resultado da R_N para a solução de H_2SO_4 se equipara aos resultados encontrados por Mehdipour, Ramezanzadeh e Arman (2015) que estudaram extrato de babosa como inibidor de corrosão vegetal utilizando aço inoxidável em meio de H_2SO_4 1,0 M a partir da técnica de ruído eletroquímico e encontraram valores de R_N para de $55,40 \Omega \text{ cm}^2$ para a solução sem o inibidor e para soluções contendo o inibidor na concentração de 10 a 30% a R_N variou de 169,3 a $1460,0 \Omega \text{ cm}^2$, respectivamente, com tempo de ensaio de 1,0 hora. Ehsani et al. (2017) também utilizaram a técnica de ruído eletroquímico para avaliar o extrato de tomilho como inibidor de corrosão vegetal frente ao aço inoxidável em solução de HCl 1,0 M. Os resultados encontrados por eles para a R_N na solução de HCl sem a presença de inibidor foi de $150 \Omega \text{ cm}^2$. Quando a concentração de inibidor foi de 0,25 e 2% a R_N variou de 600 a $20500 \Omega \text{ cm}^2$, respectivamente, com tempo de ensaio de 2 horas. Apesar de esses trabalhos tratarem do uso de aço inoxidável, ainda assim fica claro o resultado do efeito de inibição quando analisado através do valor de resistência ao ruído.

Outro dado que as curvas de ruído de corrente podem fornecer é com relação ao processo dominante no fenômeno de corrosão, por exemplo, corrosão por pites. Esta informação pode ser obtida analisando-se as frequências dos transientes contidos nos sinais de ruído de corrente, após o tratamento matemático utilizando a transformada de ondaletas (TO) descrito na seção de metodologia. O resultado desse tratamento pode ser disposto em um diagrama da intensidade das energias, as quais são dispostas em função de seus níveis (D_1 a D_8). Uma vez que o sinal analisado é de corrente (A) em função do tempo (s), após utilizar a transformada de ondaletas teremos as energias análogas às cargas (C) envolvida no processo. Xia, Song e Behnamian (2016) ilustram a relação dos processos de corrosão com os

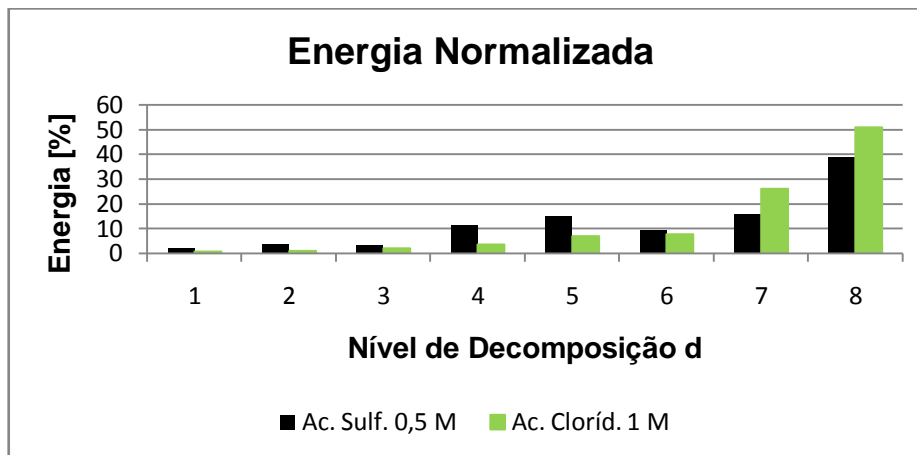
níveis de energia conforme **Figura 32**. Zang et al. (2007) e Cao et al. (2006) propõem que os níveis D1 correspondem a formação de pites metaestáveis pois é amplamente aceito que a iniciação, o crescimento e a morte de pites metaestáveis sempre ocorrem antes dos outros tipos de corrosão localizada e é muito mais rápido do que aqueles processos como a difusão de íons agressivos, remoção de produtos de corrosão e evolução de bolhas. Dessa forma, pode ser realizado um estudo das parcelas dessas energias envolvidas em cada nível de decomposição conforme apresentado na **Figura 33**, onde as energias dos níveis D₁ a D₄ (frequências mais altas – maior que 0,375 Hz) estão relacionadas a corrosão generalizada e as energias dos níveis restantes, D₅ a D₈ (frequências mais baixas – menor que 0,375 Hz), a corrosão localizada (ABALLE et al., 1999, RIOS, 2012;).

Figura 32 – Esquema para os mecanismos de corrosão e sua relação com os níveis de energia

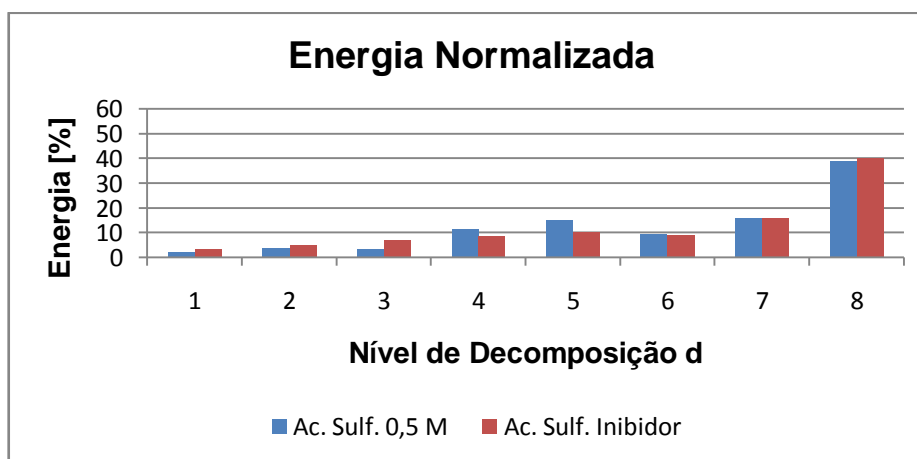


Fonte: Adaptado de XIA, SONG e BENHNAMIAN (2016)

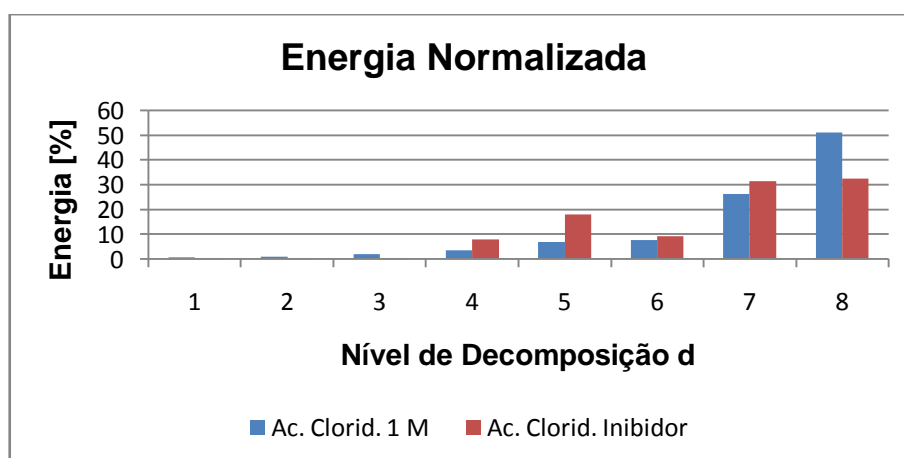
Figura 33 – Diagramas de distribuição de energia obtidos a partir da análise de ruído de corrente utilizando ondaletas



(a)



(b)

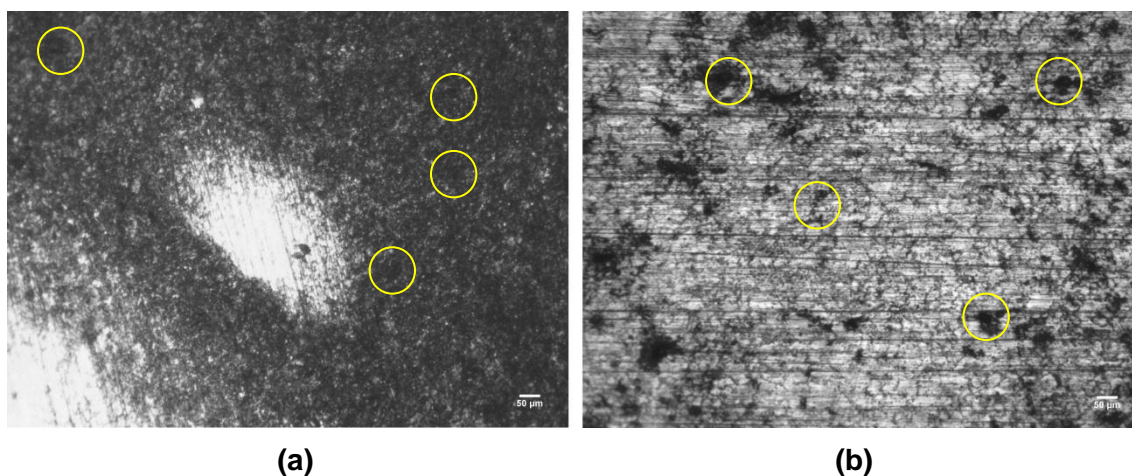


(c)

Pode-se observar na **Figura 33 (a)**, comparação dos dois meios ácidos sem a presença do inibidor, que para o HCl as maiores energias estão nos níveis D7 e D8 (quase 80%), caracterizando o processo de corrosão localizada devido à presença de íons Cl^- em acordo com Noor e Al-Moubaraki (2008), Popov (2015) e Volkan e Al Numan (2011). Porém, essa energia também pode ser associada à formação e ao desprendimento de bolhas de hidrogênio da superfície do eletrodo conforme Cottis (2001) e Gabrielli et al. (2002) descrevem que em meios ácidos esse fenômeno reflete no perfil do sinal de ruído eletroquímico, de forma que os transientes apresentem um perfil semelhante ao da corrosão localizada, sendo este com intensidade de corrente e tempo de duração maiores que aqueles relacionados aos processos de corrosão uniforme. Para o meio de H_2SO_4 os níveis D7 e D8 também são predominantes, porém observa-se uma tendência maior que em HCl a um processo misto com níveis de energia superiores a 10% em D4 e D5 e energias nos primeiros níveis também maiores que o HCl porém ainda assim muito baixas.

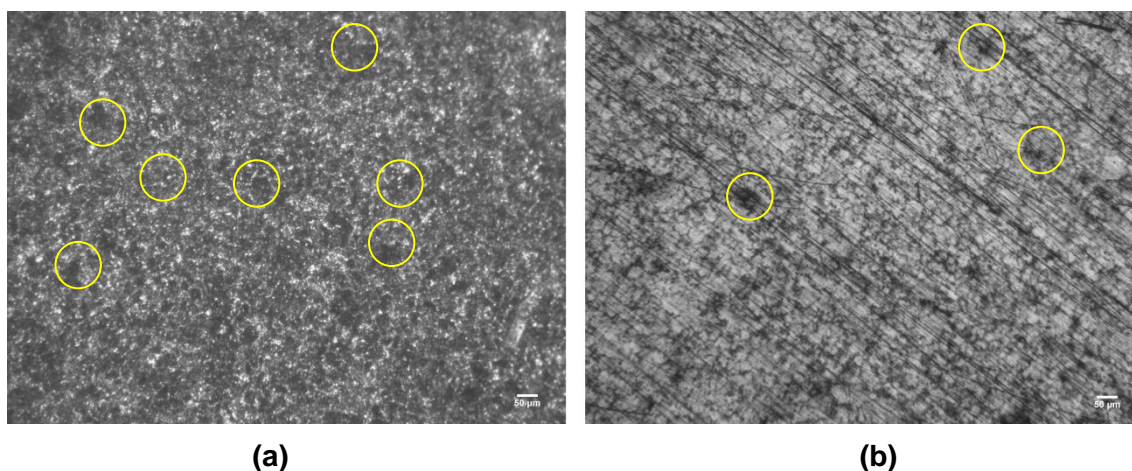
A predominância da energia nos níveis mais altos em relação aos mais baixos em meio de H_2SO_4 , **Figura 33 (b)**, pode estar ligada principalmente a formação de bolhas de H_2 na solução, visto que a corrosão esperada nesse tipo de ácido é a corrosão uniforme, conforme Perez (2004). Esse efeito no perfil de corrosão é observado na micrografia da superfície do eletrodo após o ensaio, **Figura 34 (a)**, onde uma camada de produto de corrosão parece recobrir a superfície do eletrodo. A adição de inibidor a solução não alterou o mecanismo de corrosão, as energias continuaram distribuídas praticamente da mesma forma como na solução sem inibidor. Portanto, o inibidor de casquilho de guaraná não age modificando a forma da corrosão, ele apenas inibi esses mecanismos atenuando a intensidade do ataque, conforme se vê na micrografia da **Figura 34 (b)**.

Figura 34 – Micrografias do eletrodo após o ensaio de ruído eletroquímico (a) sem e (b) com a presença de inibidor para o meio de H_2SO_4



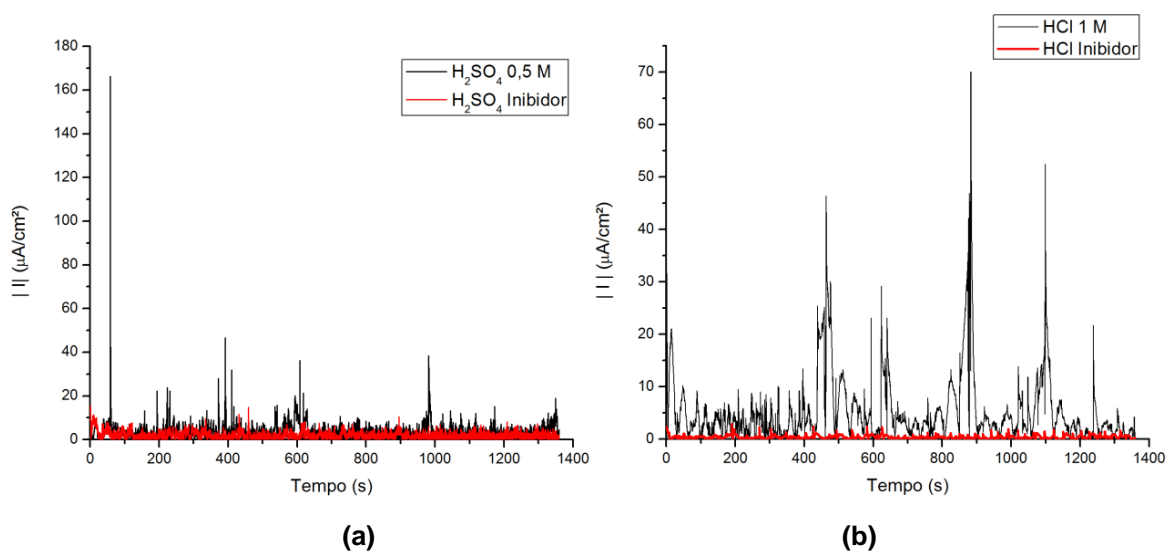
Ao adicionar inibidor na solução de HCl, percebe-se uma sutil mudança no perfil da distribuição de frequências de energia, tendendo a ir de baixas frequências para altas frequências. Isso está relacionado provavelmente à mudança do tipo de corrosão predominante (localizada para uniforme). Percebe-se uma diminuição no nível D_8 que pode ser relacionada, nesse caso, tanto a diminuição de despreendimento de hidrogênio, quanto à diminuição de corrosão localizada. Portanto o casquilho de guaraná altera sutilmente o tipo de corrosão do aço no ácido clorídrico, como pode ser observado pelas micrografias da **Figura 35**, obtidas da superfície do ET logo após o ensaio. Na **Figura 35 (a)**, onde não havia o inibidor, o perfil da corrosão é mais intenso e é possível observar uma corrosão completa da superfície da amostra com diversos pontos escuros que podem ser pontos de pites. Na **Figura 35 (b)** consegue-se observar a superfície do eletrodo (partes mais claras) indicando uma diminuição do produto de corrosão e pontos escuros, porém em menor quantidade.

Figura 35 – Micrografias do eletrodo após o ensaio de ruído eletroquímico com e sem a presença de inibidor para o meio de HCl



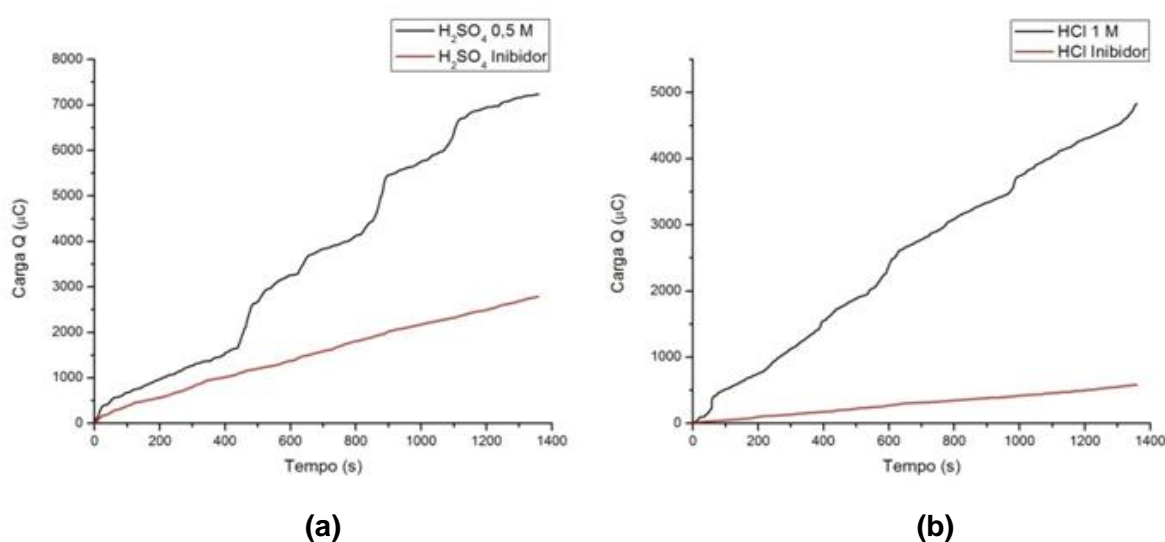
Um parâmetro importante a se analisar em estudos de corrosão é a taxa de corrosão, ou a corrente de corrosão (I_{corr}) para um determinado sistema. Neste trabalho foi possível estimar uma corrente proporcional a essa taxa para avaliação da eficiência do inibidor, a partir das curvas de R_i . Para isso, consideramos que os transientes de corrente contidos no sinal são provenientes dos dois eletrodos de trabalho, ET_1 e ET_2 , e, portanto como ambos são idênticos e estão no mesmo meio corrosivo, podemos construir um gráfico do módulo de corrente total em função do tempo, **Figura 36**.

Figura 36 – Módulos do ruído de corrente para o meio ácido com e sem a presença de inibidor. (a) H_2SO_4 e (b) HCl



Aplicando-se a integral no sinal da **Figura 36**, é possível obter a curva de carga em função do tempo para o aço em processo de corrosão. A partir da área sob a curva da carga é possível obter a quantidade de carga transferida durante a corrosão no tempo de medida (1380 s). A **Figura 37** mostra a tendência na variação da carga em função do tempo para o aço em ambos meios, de **(a)** H₂SO₄ e **(b)** HCl. É observado claramente que a presença de inibidor diminui a taxa de aumento da carga envolvida no processo, sendo que essa característica é mais evidente para o HCl.

Figura 37 – Comparação das curvas de carga em função do tempo para as soluções com e sem inibidor de **(a)** H₂SO₄ e **(b)** HCl



Os valores calculados a partir dessa integral representam as cargas envolvidas no processo e são apresentadas na **Tabela 14**. Nessa tabela também é mostrado o coeficiente angular dessas curvas, valor que nos fornece uma medida de corrente que podemos relacionar com a corrente de corrosão na comparação para avaliar a eficiência do inibidor. Através dessa corrente mediu-se a eficiência do inibidor em relação aos meios ácidos de HCl e H₂SO₄, de acordo com a seguinte equação:

$$\eta (\%) = \frac{I_{SI} - I_{CI}}{I_{SI}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde I_{SI} indica a densidade de corrente obtida na solução sem inibidor e I_{CI} a densidade de corrente obtida na solução com inibidor.

Tabela 14 – Parâmetros obtidos através das integrais do módulo do ruído de corrente eletroquímico

Curva	Carga ($\mu\text{C}/\text{cm}^2$)	Corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Eficiência (%)
H₂SO₄ 0,5 M	7595,97 ± 503,63	4,16 ± 0,11	66,47
H₂SO₄ Inibidor	3460,65 ± 256,88	1,40 ± 0,05	
HCl 1,0 M	5248,57 ± 257,25	2,37 ± 0,13	89,03
HCl Inibidor	610,23 ± 60,27	0,26 ± 0,01	

Os valores de eficiência e densidade de corrente indicam que para o meio de HCl o inibidor de casquilho de guaraná é eficiente enquanto que para o meio de ácido sulfúrico a eficiência encontrada através do método de ruído eletroquímico e perda de massa é baixa, indicando que o casquilho de guaraná não atua como bom inibidor em meio de ácido sulfúrico. Os resultados obtidos pelo ensaio de ruído eletroquímico vão ao encontro dos obtidos no ensaio de perda de massa.

O estudo realizado com o inibidor de casquilho de guaraná através dos ensaios de perda de massa e ruído eletroquímico demonstrou que esse inibidor possui baixa eficiência em meio de H₂SO₄, então se realizou um estudo através de espectroscopia de infravermelho com intuito de avaliar o porquê dessa baixa eficiência nesse meio ácido e comparar com o meio de HCl.

5.4 Infravermelho

A análise de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em função do tempo adicionando o casquilho de guaraná em pó nos meios ácidos, HCl e H₂SO₄, utilizados como meio corrosivo nos ensaios de corrosão. A utilização dessa técnica tem como objetivo identificar diferenças nos compostos formados em cada ácido visto a diferença nos resultados de eficiência de inibição de corrosão, mostrados anteriormente, entre o meio de HCl e H₂SO₄ e tentar mostrar o efeito que cada ácido exerce sobre o casquilho de guaraná. A técnica de FTIR vem sendo muito utilizada para identificação de compostos orgânicos de inibidores vegetais utilizados na prevenção a corrosão, pode-se citar os trabalhos de (JOKAR; FARAHANI; RAMEZANZADEH, 2016), (EL-ETRE; ALI, 2016), (KUMAR; PILLAI; THUSNAVIS, 2011), (LI; DENG; FU, 2012) e (ODEWUNMI; UMOREN; GASEM, 2014) que utilizaram essa técnica para identificar os compostos, porém não

realizaram um estudo em função do tempo para avaliação do comportamento do composto orgânico utilizado como inibidor em meio ácido.

Na interpretação e identificação de compostos orgânicos em medidas de FTIR as regiões de 4000 - 1300 e 900 - 650 cm^{-1} são muito importantes para uma avaliação preliminar. As frequências de alongamento para grupos importantes, como OH, NH e C = O ocorrem na região de frequência mais alta enquanto que para a região de frequência mais baixa são encontradas estruturas não aromáticas, ácido carboxílico, aminas e amidas (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005).

Os espectros apresentados neste trabalho apresentam um *break* no eixo x, número de onda (cm^{-1}), entre os números 2400 a 1300 cm^{-1} , tanto para o HCl quanto para o H_2SO_4 , onde só se observava absorção de CO_2 e variação da umidade. Portanto, essa região foi retirada da análise para uma melhor interpretação e mais destaque nas bandas de interesse.

5.4.1 Ácido Clorídrico

As 13 medidas de FTIR com HCl e inibidor em função do tempo, onde a primeira medida, tempo 0, é a medida com HCl sem inibidor, foram colocadas em um mesmo gráfico para comparar e analisar as variações nos espectros. A **Figura 38** mostra esses espectros lado a lado e as análises são apresentadas em seguida. Já a **Figura 39** mostra em detalhe o espectro de 30 segundos e 60 minutos evidenciando as mudanças na solução formada com a adição de inibidor.

Primeiramente pode-se observar uma variação no espectro em função do tempo, tanto na intensidade como na aparição de novos picos no espectro em função do tempo, mostrando a reação do inibidor com o ácido clorídrico. Na direção indicada pela flecha (a), entorno do número de onda (NO) 3650 cm^{-1} , pode-se ter a vibração da ligação O – H em alcoóis, fenóis, enóis e/ou ácidos carboxílicos. No pico formado em 2990 cm^{-1} , seta (b), é um indicativo da presença de C – H comum em compostos orgânicos. Entre os NO 2000 e 1000 cm^{-1} se concentram os picos mais bem definidos, indicados pelas setas (c), (d),(e) e (f) . Segundo a literatura, essa região pode apresentar sinais de ligações C – O em ácidos carboxílicos e alcoóis, CH_2Cl e íons Cl^- . Já nos NO 970 e 720 cm^{-1} , representados pelas setas (g) e (h), nota-se um diminuto consumo de álcool e C – H, respectivamente.

Figura 38 – Espectros de absorção em função do tempo para avaliação das reações do inibidor com HCl realizadas com FTIR

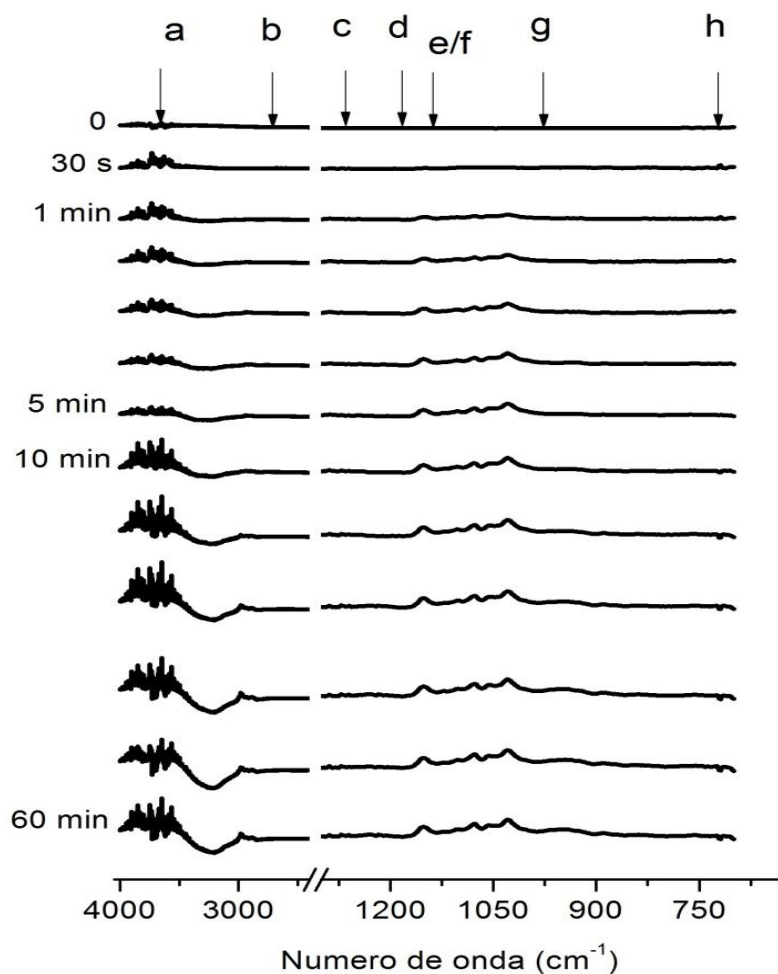
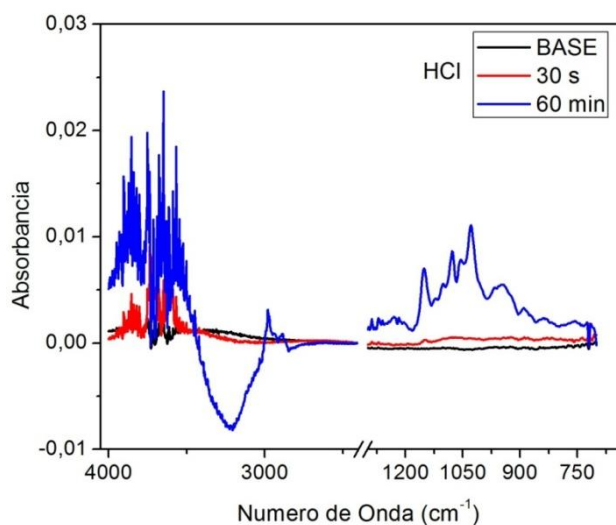


Figura 39 – Detalhe do espectro de absorção em função do tempo para o HCl para comparação do tempo de 30 segundos e 60 minutos



5.4.2 Ácido Sulfúrico

As 13 medidas de FTIR com H_2SO_4 e inibidor em função do tempo foram dispostas da mesma forma que as de HCl. A

Figura 40 mostra esses espectros e pode-se observar que há diferença comparando com os espectros de HCl. Essa primeira observação já demonstra o comportamento distinto do inibidor em relação aos meios ácidos e que o meio influencia no seu poder de inibição. O detalhe da **Figura 41** mostra que para 60 minutos em ácido sulfúrico ocorre uma maior oxidação dos compostos de acordo com os picos formados em baixo da linha base.

A principal diferença é que nos espectros do H_2SO_4 as espécies aparecem sendo consumidas, ao longo do tempo, ou seja, o meio H_2SO_4 oxida os compostos orgânicos, teoricamente, responsáveis pela inibição. A seta (a), NO 3650 cm^{-1} , indica ligação de $O-H$ de compostos álcool, fenol, enol e/ou ácido carboxílico sendo consumidos. O pico bem definido em 2990 cm^{-1} , seta (b), indica a ligação $C-H$ e o consumo deste composto. Em 1250 cm^{-1} , seta (c), pode representar a ligação de $C-O$ de ácidos carboxílicos sendo consumidos, visto que essa ligação aparece entre as os NO 1300 e 1000 cm^{-1} . A seta (d) indica vários processos acontecendo, como por exemplo, a possibilidade de uma pequena formação de sulfato, sulfonato e/ou ácido sulfônico, que geralmente ocorre entre 1200 e 1150 cm^{-1} , e o consumo de ácido carboxílico representado pela ligação $C-O$ ao redor de 1110 cm^{-1} . Em 950 cm^{-1} percebe-se um consumo de álcool acentuado, maior que o observado no HCl, representado pela seta (e). E em 720 cm^{-1} uma pequena formação de $C-H$, seta (f).

Esse resultado encontrado com a técnica de infravermelho mostra que nesse tipo de ácido o inibidor de guaraná tem alguns de seus compostos orgânicos, que teoricamente são responsáveis pela inibição, oxidados, explicando a baixa eficiência do inibidor nesse meio ácido nos ensaios de perda de massa e ruído eletroquímico. Esse resultado pode explicar o porquê o fator meio ácido foi a variável mais influente no processo, visto que em H_2SO_4 os compostos orgânicos são mais consumidos que em HCl. Portanto, com os resultados apresentados pode-se dizer que os inibidor de casquilho de guaraná é um bom inibidor para o meio de HCl, não sendo recomendado sua utilização como inibidor de corrosão em outros meios ácidos.

Figura 40 – Espectros de absorção em função do tempo para avaliação das reações do inibidor com H₂SO₄ realizadas com FTIR

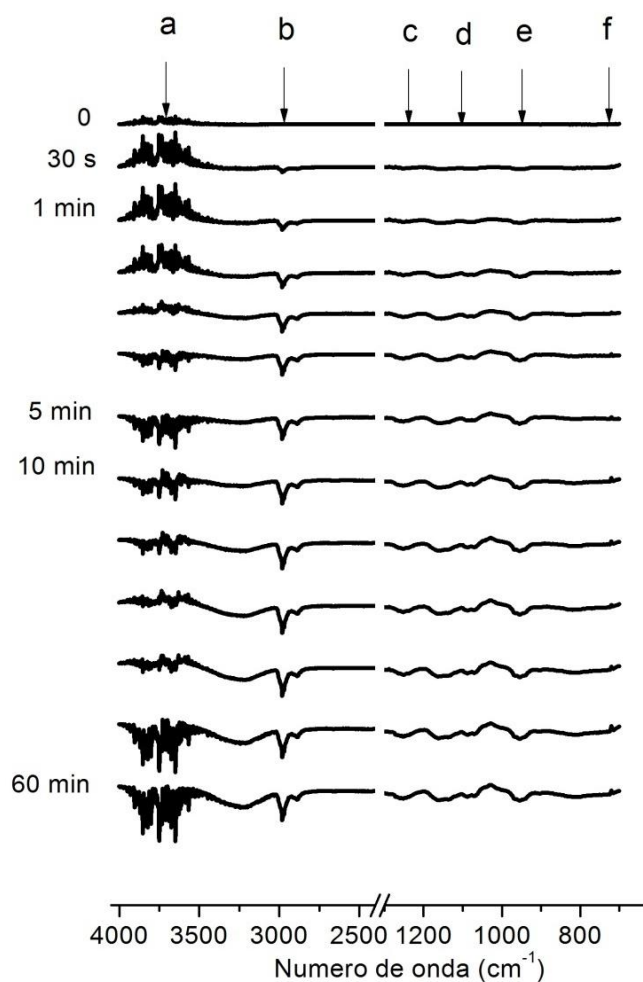
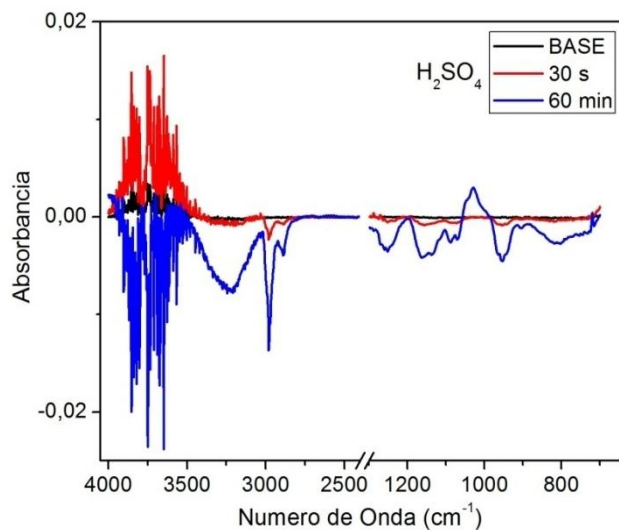


Figura 41 – Detalhe do espectro de absorção em função do tempo para o H₂SO₄ para comparação do tempo de 30 segundos e 60 minutos



6. CONCLUSÃO

O estudo do inibidor de casquilho de guaraná realizado através do ensaio de perda de massa, ruído eletroquímico e espectroscopia de infravermelho revelou que este inibidor pode ser aplicado em meio de ácido clorídrico como inibidor de corrosão. Além disso, pode-se concluir que:

- a) O aço AISI 1045 apresenta mais regiões perlíticas, evidenciadas pelo reagente Nital 2%, que o aço AISI 1010, conseqüentemente há uma maior formação de micropilhas galvânicas, contribuindo para sua deterioração mais rápida.
- b) O ensaio de perda de massa é uma técnica simples, porém eficaz para estimar a taxa de corrosão. Esta técnica reproduz o ambiente de certas aplicações na engenharia em que os materiais são aplicados e sofrem processo de corrosão.
- c) O Método de Taguchi se mostrou uma ferramenta eficiente, com um número menor de ensaios. Todos os fatores se mostraram influentes no processo de corrosão sendo que, o tipo de ácido, a temperatura e o inibidor foram os mais influentes.
- d) A técnica de ruído eletroquímico com análise por transformada de ondaletas é uma técnica relativamente recente, porém muita promissora na avaliação de inibidores de corrosão. É uma técnica rápida, não intrusiva e que pode ser adaptada facilmente para acompanhamento de corrosão *in situ*. As medidas encontradas com essa técnica foram ao encontro das encontradas por ensaio de perda de massa, sendo o inibidor de casquilho de guaraná mais eficiente em meio de HCl.
- e) A técnica de espectroscopia de infravermelho se mostrou muito eficaz na avaliação do comportamento do inibidor em HCl e H₂SO₄. Esta técnica mostrou, também, que o inibidor tem alguns de seus compostos responsáveis pela inibição da corrosão oxidados quando em contato com H₂SO₄, podendo ser atribuído a isso a baixa eficiência do inibidor neste meio ácido.

7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Avaliar a eficiência do inibidor de casquilho de guaraná em outros meios, como ácido nítrico, NaCl, diesel, etc. e em outros materiais, como alumínio, cobre e aço inoxidável.

Caracterizar os componentes do casquilho de guaraná e avaliar qual componente orgânico é o que mais contribui para o processo de inibição.

Utilizar outros fatores, como umidade, volume de solução e/ou ampliar os níveis dos fatores utilizados neste trabalho para um estudo estatístico mais aprofundado.

Utilizar outras técnicas para estimar a taxa de corrosão, como impedância e polarização e comparar outras análises matemáticas na técnica de ruído eletroquímico como análise por transformada rápida de Fourier, *shot noise* e densidade espectral de potência, por exemplo.

8. REFERÊNCIAS

- ABALLE, A. et al. Use of wavelets to study electrochemical noise transient. **Electrochimica Acta** v, 46, p. 2353 – 2361, 2001.
- ABALLE, A. et al. Using wavelets transform in the analysis of electrochemical noise data. **Electrochimica Acta**, v. 44, n. 26, p. 4805–4816, 1999.
- ADEJO, S. O. et al. Modeling of adsorption isotherm for methanol leaf extract of *Manihot esculentum* as green corrosion inhibitor of corrosion of mild steel in HCL medium. **The Journal of corrosion science and Engineering**, v. 17, n. 46, p. 13, 2014.
- AL-OTAIBI, M. S. et al. Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 3, p. 340–346, 2014.
- AL-SAHLANEE, H. H. Corrosion Inhibition of Carbon Steel in 1M HCl Solution Using *Sesbania Sesban* Extract. **Aquatic Science and Technology**, v. 1, n. 2, p. 135–151, 2013.
- AL-SAHLANEE, H. H.; SULTAN, A. A.; AL-FAIZE, M. M. Corrosion inhibition of carbon steel in 1 M HCl solution using *Sesbania Sesban* extract. **Aquatic Science and Technology**, v. 1, n. 2, jul. 2013.
- ALSPI - Alabama Specialty Products, Inc.** Corrosion Coupons & Weigth Loss Analysis. Disponível em: <[http://www.alspi.com/coupons\(intro\).pdf](http://www.alspi.com/coupons(intro).pdf)>. Acesso em 03 de agosto de 2017.
- ANGELI, J.; FÜREDER, E; KNEISS, A. C. Etching Techniques for Characterizing the Phases of Low-Alloy Dual-Phase and TRIP Steels. *Prakt. Metallogr, München*, v.43, n.4, p.127-142, fev.2006.
- ÂNGELO, P. C. S. et al. Guarana (*Paullinia cupana* var. *sorbilis*), an anciently consumed stimulant from the Amazon rain forest: The seeded-fruit transcriptome. **Plant Cell Reports**, v. 27, n. 1, p. 117–124, 2008.
- ANSARI, K. R.; QURAIISHI, M. A. Experimental and quantum chemical evaluation of Schiff bases of isatin as a new and green corrosion inhibitors for mild steel in 20 % H₂SO₄. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 0, p. 1–10, 2015.
- ANTONELLI, U. T. M. et al. Chemical and microbiological study of extract from seeds of Guarana (*Paullinia cupana* var. *sorbilis*). **Latin American Journal of Pharmacy**, v. 26, n. 1, p. 5–9, 2007.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 3-10**: Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. 2007.

BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 4.ed. Bookman Editora, 2010. 414p.

BARROS, D. et al. Casca Preciosa (Aniba canelilla) como Inibidor de Corrosão do Aço-Carbono. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 5, p. 1743–1755, 2015.

BASILE, A. et al. Antibacterial and antioxidant activities of ethanol extract from *Paullinia cupana* Mart. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 102, n. 1, p. 32–36, 2005.

BEHPOUR, M. et al. Green approach to corrosion inhibition of mild steel in two acidic solutions by the extract of *Punica granatum* peel and main constituents. **Materials Chemistry and Physics**, pag 164 – 173. 2016.

CALLISTER JR., William D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 6.ed. New York: John Wiley & Sons, 2003.

CAMARGO, M. C. R. et al. Determinação de Hidrocarbonetos Policíclicos aromáticos (HPAS) em Guaraná em pó. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, v. 26, n. 1, p. 230–234, 2006.

CANICEIRO, B. D. **Efeitos da Paullinia Cupana e de seus principais compostos ativos na modulação da resposta imune**. USP: SP, 2012.

CAO, F. H. et al. Electrochemical noise analysis of LY12-T3 in EXCO solution by discrete wavelet transform technique. **Electrochimica Acta**, v. 51, n. 7, p. 1359–1364, 2006.

CHEN, R. et al. Wavelet analysis of chlorine bubble evolution on electrodes with different surface morphologies. **Electrochemistry Communications**, v. 22, n. 1, p. 16–20, 2012.

CICEK, V.; AL-NUMAN, B. **Corrosion Chemistry**. 1^a ed. New Jersey: Wiley-Scrivener, 2011.

COLPAERT, Hubertus. **Metalografia dos produtos siderúrgicos comuns**. Edgard Blucher, 2008.

COTTIS, R. A. Interpretation of electrochemical noise data. **Corrosion**, v. 57, n. 3, p. 265–284, 2001.

DARIVA, C. G.; GALIO, A. F. **Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications, Developments in Corrosion Protection**. 2014.

DE BARROS, I. B. et al. Casca Preciosa (*Aniba canelilla*) como inibidor de corrosão do aço carbono. **Revista Virtual de Química**, jul. 2015.

DENG, S.; LI, X. Inhibition by Ginkgo leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions. **Corrosion Science**, v. 55, p. 407–415, 2012.

DENG, S.; LI, X.; FU, H. Alizarin violet 3B as a novel corrosion inhibitor for steel in HCl, H₂SO₄ solutions. **Corrosion Science**, vol. 53, pag 3596–3602. 2011.

DENG, S.; LI, X. Inhibition by *Ginkgo* leaves extract of the corrosion of steel in HCl and H₂SO₄ solutions. **Corrosion Science**, vol. 55, pag. 407–415. 2012.

DONG, Z. et al. Calculation of noise resistance by use of the discrete wavelets transform. **Electrochemistry Communications**, v. 3, n. 10, p. 561–565, 2001.

EHSANI, A. et al. Evaluation of *Thymus vulgaris* plant extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for stainless steel 304 in acidic solution by means of electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical noise analysis and density functional theory. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 490, p. 444–451, 2017.

EL-ETRE, A. Y.; ALI, A. I. A Novel Green Inhibitor for C- Steel Corrosion in 2.0Mol·L⁻¹ Hydrochloric Acid Solution. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 22, n. 7, 2016.

FATTAH-ALHOSSEINI, A.; NOORI, M. Corrosion inhibition of SAE 1018 carbon steel in H₂S and HCl solutions by lemon verbena leaves extract. **Measurement**, 2016.

FELIPE, M. B. M. C. et al. Aspectos Gerais Sobre Corrosão e Inibidores Vegetais. **Química Nova**, v. 5, n. 4, 2013.

FONTANA, M. G.; **Corrosion Engineering**. 3 ed. New York: McGraw-Hill: 1987.

FOUDA, A. S.; ELMORSI, M. A. Adsorption and inhibitive properties of methanol extract of *Euphorbia Heterophylla* for the corrosion of copper in 0.5 M nitric acid solutions. v. 19, n. 1, 2017.

FOUDA, A. S.; FAKIH, M. Methanolic extract of curcum plant as a green corrosion inhibitor for steel in nacl polluted solutions. **Indian Journal of Scientific Research**, v. 4, n. 2, p. 219–227, 2013.

FRANKEL, G. S. Pitting Corrosion of Metals. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 145, n. 6, p. 2186, 1998.

FRANKEL, G. S.; SRIDHAR, N. Understanding localized corrosion. **Materials Today**, v. 11, n. 10, p. 38–44, 2008.

FUKUGAUCHI, Cristina Sayuri. **Caracterização microestrutural de aços avançados de alta resistência**. UNESP – SP, 2016.

FUKUGAUCHI, Cristina Sayuri. **Metodologia para caracterização metalográfica de um aço TRIP por microscopia óptica**. UNESP – SP, 2010.

GABRIELLI, C.; HUET, F.; NOGUEIRA, R. P. Electrochemical Noise Measurements of Coalescence and Gas-Oscillator Phenomena on Gas-Evolving Electrodes. 2002.

GAFNEY, J. S.; MARLEY, N. A.; JONES, D. E. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy. In: **Characterization of Materials**. Arkansas: John Wiley & Sons, 2012. p. 1104–1134.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. [s.l.] LTC, 2007.

HAROLDO; A. P. **Fundamentos da Corrosão**; Universidade Federal do Paraná - setor de tecnologia - Departamento de Engenharia Química; Curitiba, 2003.

HARVEY, D. Gravimetric Methods. In_____. **Analytical Chemistry 2.0**. McGraw-Hill, 1999, 355 – 410.

HOMBORG, A. M. et al. Time-frequency methods for trend removal in electrochemical noise data. **Electrochimica Acta**, v. 70, p. 199–209, 2012.

HOMBORG, A. M.; COTTIS, R. A.; MOL, J. M. C. An integrated approach in the time, frequency and time-frequency domain for the identification of corrosion using electrochemical noise. **Electrochimica Acta**, 2016.

HUSSEIN, S. S.; AI, N. A.; HASAN, B. O. Corrosion of Carbon Steel in Flowing Sulfuric Acid. **International Journal of Current Engineering and Technology**, Vol.6, N°1. Feb 2016

JAMALI, S. S. et al. Analysis of electrochemical noise measurement on an organically coated metal. **Progress in Organic Coatings**, p. 1–6, 2016.

JAMALI, S. S.; MILLS, D. J. A critical review on electrochemical noise measurement as a tool for evaluation of organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 95, p. 13–17, 2016a.

JAMALI, S. S.; MILLS, D. J. Progress in Organic Coatings A critical review of electrochemical noise measurement as a tool for evaluation of organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, v. 95, p. 26–37, 2016b.

KHADOM, A. A. et al. The Effect of Temperature and Acid Concentration on Corrosion of Low Carbon Steel in Hydrochloric Acid Media. **American Journal of Applied Sciences**. 2009.

KHAN, G. et al. Application of natural product extracts as green corrosion inhibitors for metals and alloys in acid pickling processes- A review. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, n. 8, p. 6120–6134, 2015.

KLOK, S. M. **Aplicação da técnica de ruído eletroquímico no estudo da corrosão do aço carbono em meio de bicarbonato de sódio saturado com dióxido de carbono**. 2013. Dissertação – Universidade Federal do Paraná. Curitiba. 2013.

KOPELIOVICK, D. **Pitting Corrosion**. Disponível em: <http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=pitting_corrosion>. Acesso em 30 de maio de 2017.

LAPEC. Laboratório de Pesquisa em Corrosão. Disponível em <<http://www.ufrgs.br/lapec/>>. Acesso em 04 de agosto de 2017.

LI, X.; DENG, S.; FU, H. Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by *bamboo* leaf extract. **Corrosion Science**, vol 62, pag 163–175. 2012.

LI, X.; DENG, S.; FU, H. Inhibition of the corrosion of steel in HCl , H₂SO₄ solutions by *bamboo* leaf extract. **Corrosion Science**, v. 62, p. 163–175, 2012.

LI, Y. et al. Corrosion initiation of stainless steel in HCl solution studied using electrochemical noise and in-situ atomic force microscope. **Electrochimica Acta**, v. 54, n. 27, p. 7134–7140, 2009.

LOTO, C. A. . B. Electrochemical noise measurement technique in corrosion research. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 10, p. 9248–9270, 2012.

MAKSOUUD, S. A. A. EL. The effect of Organic Compounds on the Electrochemical Behaviour of Steel in Acidic Media. A review. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 3, p. 528-555, 2008.

MARQUES, L. L. M. et al. Guaraná (*Paullinia cupana*) seeds: Selective supercritical extraction of phenolic compounds. **Food Chemistry**, v. 212, p. 703–711, 2016.

MEHDIPOUR, M.; RAMEZANZADEH, B.; ARMAN, S. Y. Electrochemical noise investigation of Aloe plant extract as green inhibitor on the corrosion of stainless steel in 1M H₂SO₄. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 318–327, 2015.

MOBIN, M.; RIZVI, M. Polysaccharide from *Plantago* as a Green Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in 1M HCl Solution Mohammad Mobin *, Marziya Rizvi. **Carbohydrate Polymers**, 2016.

MOSHREFI, R.; MAHJANI, M. G.; JAFARIAN, M. Application of wavelet entropy in analysis of electrochemical noise for corrosion type identification. **Electrochemistry Communications**, v. 48, p. 49–51, 2014.

MOURYA, P.; BANERJEE, S.; SINGH, M. M. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor. **CORROSION SCIENCE**, 2014.

MOURYA, P.; BANERJEE, S.; SINGH, M. M. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor. **CORROSION SCIENCE**, 2014.

MOVASAGHI, Z.; REHMAN, S.; REHMAN, I. Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy of Biological Tissues. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 43, p. 37–41, 2008.

MUTHUKRISHNAN, P. et al. Stigmasterol extracted from *Ficus hispida* leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1 M HCl solution. **ARABIAN JOURNAL OF CHEMISTRY**, 2015.

MUTHUKRISHNAN, P. et al. Stigmasterol extracted from *Ficus hispida* leaves as a green inhibitor for the mild steel corrosion in 1 M HCl solution. **ARABIAN JOURNAL OF CHEMISTRY**, 2015.

NEGM, N. A. et al. Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1 M HCl. **Corrosion Science**, v. 65, p. 94–103, 2012.

NEPLAME - Núcleo de Estudos e Pesquisas em Plantas Medicinais. Atividade Antioxidante. Disponível em: <(http://www.neplame.univasf.edu.br/atividade-antioxidante.html)>. Acesso em 02 de agosto de 2017.

NOOR, E. A.; AL-MOUBARAKI, A. H. Corrosion behavior of mild steel in hydrochloric acid solutions. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 3, n. 7, p. 806–818, 2008.

OBOT, I. B. B.; OBI-EGBEDI, N. O. O.; UMOREN, S. A. A. Antifungal drugs as corrosion inhibitors for aluminium in 0.1 M HCl. **Corrosion Science**, v. 51, n. 8, p. 1868–1875, ago. 2009.

ODEWUNMI, N. A.; UMOREN, S. A.; GASEM, Z. M. Watermelon waste products as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 286–296, mar. 2015.

OLIVEIRA, T. M. DE; CARDOSO, S. P. Extrato de *Camellia sinensis* (L.) Kuntze (THEACEAE) Como Inibidor Vegetal. **Perspectivas de Ciência e Tecnologia**, v. 6, n. 1/2, p. 46–53, 2014.

PALOU, R. M.; OLIVARES-XOMELT, O.; LIKHANOVA, N. V. Environmentally friendly corrosion inhibitors. **Green corrosion inhibitors: theory and practice**, p. 257–303, 2011.

PANNONI, F. D. **Princípios da Proteção de Estruturas Metálicas em Situação de Corrosão e Incêndio**. GERDAU, 6ª Edição, 2015.

PERDOMO, J.; SINGH, P. A Review and Application of Electrochemical Noise (ECN) Measurements As a Corrosion Monitoring Tool. **Institute of Paper Science and Technology**, n. 950, p. 36, 2002.

PETEK, P. P. AND A. Characterization of corrosion processes by current noise wavelet-based fractal and correlation analysis. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 16, p. 5206–5214, 2008.

PETRÓLEO E CONSTRUÇÃO NAVAL. Corrosão - Maior inimigo da indústria do petróleo. Disponível em: < http://petrogasenaval.blogspot.com.br/2016/07/corrosao-maior-inimigo-da-industria-do.html>. Acesso em 30 maio de 2017.

PLANINŠIČ, P. PETEK, A. Wavelets in Electrochemical Noise Analysis, Discrete Wavelet Transforms - Biomedical Applications. **InTech**, 2011.

PLANINŠIČ, P.; PETEK, A. Wavelets in Electrochemical Noise Analysis. In: **Discrete Wavelet Transforms - Biomedical Applications**. [s.l: s.n.].

POPOV, Branko. N. **Corrosion Engineering Principles and Problems**. USA: Elsevier: 2015.

PRABAKARAN, M. et al. Highly efficient Ligularia fischeri green extract for the protection against corrosion of mild steel in acidic medium: Electrochemical and spectroscopic investigations. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 59, p. 553–562, 2016.

RAMANANDA SINGH, M.; GUPTA, P.; GUPTA, K. The litchi (Litchi Chinensis) peels extract as a potential green inhibitor in prevention of corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution. **Arabian Journal of Chemistry**, jan. 2015.

RAY, A.; DHUA, S. K. Microstructural Manifestations in Color: Some Applications for Steels. **Materials Characterization**, v. 37, p. 1-8, 1996.

RBG KEW. **The State of the World's Plants Report**. Royal Botanic Gardens, Kew. 2016.

REACIONES REDOX. Disponível em: <<https://colegiomater.edu.ar/quimica/reacciones-redox>>. Acesso em 29 maio de 2017.

RIOS, E. C. **Estudo da corrosão de aço AISI 1020 em meio de petróleo**. 2011. Tese – Universidade Federal de São Carlos. São Carlos. 2011.

RIOS, E. C. et al. Analysis of AISI 1020 steel corrosion in seawater by coupling electrochemical noise and optical microscopy. **Electrochimica Acta**, v. 124, n. June 2015, p. 211–217, 2014.

ROBERGUE, Pierre. R. **Corrosion Engineering – Principles and Practice**. McGraw-Hill: 2008.

ROSS, P. J. **Aplicações das Técnicas de Taguchi na Engenharia da Qualidade**, Mac. Graw Hill-1988.

ROSSI, D. Tipos de Corrosão. Disponível em: <
http://professordanielrossi.yolasite.com/resources/Formas_de_Corros%C3%A3o_1.pdf>.
Acesso em 01/07/2017.

RUBIO, M. A. et al. ScienceDirect Proton exchange membrane fuel cell failure mode early diagnosis with wavelet analysis of electrochemical noise. **International Journal of Hydrogen Energy**, p. 1–11, 2016.

RUMSEY, D. **Estatística II para Leigos**, Alta Books Editora, 2014.

SANYAL, B. Organic compounds as corrosion inhibitors in different environments — A review. **Progress in Organic Coatings**, v. 9, n. 2, p. 165–236, ago. 1981.

SHAI, Y. Biochimica et Biophysica Acta ATR-FTIR studies in pore forming and membrane induced fusion peptides. **Biochimica et Biophysica Acta**, v. 1828, n. 10, p. 2306–2313, 2013.

SILVA, M. B. DOE – **Design of Experiments applied to Metrology**. In: XI SEMINÁRIO DE METROLOGIA AEROESPACIAL, 2015, São José dos Campos: XI SEMETRA, 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7 ed. ed. United States: [s.n.].

SINGH, M. R.; GUPTA, P.; GUPTA, K. The litchi (*Litchi Chinensis*) peels extract as a potential green inhibitor in prevention of corrosion of mild steel in 0 . 5 M H 2 SO 4 solution. **ARABIAN JOURNAL OF CHEMISTRY**, p. 0–6, 2015.

SINGH, P.; SRIVASTAVA, V.; QURAIISHI, M.A. Novel *quinoline* derivatives as green corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium: Electrochemical, SEM, AFM, and XPS studies. **Journal of Molecular Liquids** **216**, pag.164–173. 2016.

SINGH, V. B.; RAY, M. Effect of H 2 SO 4 addition on the corrosion behaviour of AISI 304 austenitic stainless steel in methanol-HCl solution. v. 2, p. 329–340, 2007.

SMITH, M. T.; MACDONALD, D. D. Wavelet analysis of electrochemical noise data. **Corrosion**, v. 65, n. 7, p. 438–448, 2009.

SMULKO, J.; DAROWICKI, K.; ZIELINSKI, A. Pitting corrosion in steel and electrochemical noise intensity. **Electrochemistry Communications**, v. 4, n. 5, p. 388–391, 2002.

SRIVASTAVA, M. et al. Electrochemical investigation of Irbesartan drug molecules as an inhibitor of mild steel corrosion in 1M HCl and 0.5M H₂SO₄ solutions. **Journal of Molecular Liquids**, 2017.

SUN, F.; LI, X.; CHENG, X. Effects of Carbon Content and Microstructure on Corrosion Property of New Developed Steels in Acidic Salt Solutions. v. 27, n. 1, p. 115–123, 2014.

TAGUCHI, G.; CHOWDHURY, S.; WU, Y. **Taguchi's Quality Engineering Handbook**. John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2005.

TÉCNICAS, A.-A. B. D. E. N. **NBR 6210: preparo, limpeza e avaliação da taxa de corrosão de corpos-de-prova em ensaios de corrosão**. Brasil, 2008.

TEIXEIRA, V. M. et al. Estudo da Ação Inibidora do Extrato de *Camellia sinensis* na Corrosão do Aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 5, p. 1780–1794, 2015.

TORRES, A. R.; CISNEROS, M. G. V.; RODRÍGUEZ, J. G. G. Green Chemistry Letters and Reviews Medicago sativa as a green corrosion inhibitor for 1018 carbon steel in 0.5 M H₂SO₄ solution. v. 8253, n. June, 2016.

UMOREN, S.A.; EDUOK, U.M.; SOLOMON, M.M.; UDOH, A.P. Corrosion inhibition by leaves and stem extracts of *Sida acuta* for mild steel in 1 M H₂SO₄ solutions investigated by chemical and spectroscopic techniques. **Arabian Journal of Chemistry**, vol 9, pag 209 – 224. 2016.

VANDER VOORT, G. F. Metallography: Principles and Practice. **ASM International, 1984**.

VERMA, C.; SINGH, P.; QURAIISHI, M. A. A thermodynamical, electrochemical and surface investigation of Bis (indolyl) methanes as Green corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution. **Journal of the Association of Arab Universities of Basic and Applied Sciences**. 2015.

VIANA, Denilson José. **Aplicação do Método de Taguchi para redução de porosidade de peças fundidas sob pressão**. Universidade de Taubaté – SP, 2012.

WebCorr Corrosion Consulting Services. Different Types of Corrosion - Recognition, Mechanisms & Prevention - Pitting Corrosion. Disponível em: <http://www.corrosionclinic.com/types_of_corrosion/pitting_corrosion.htm>. Acesso em 30 de maio de 2017

World Steel Association. Disponível em: <www.worldsteel.org>. Acesso em 13 jun. de 2016.

XIA, D. et al. Detection of corrosion degradation using electrochemical noise (EN): review of signal processing methods for identifying corrosion forms. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 2782, n. March, 2016.

YAMAGUTI-SASAKI, E. et al. Antioxidant Capacity and in Vitro Prevention of Dental Plaque Formation by Extracts and Condensed Tannins of *Paullinia Cupana*. **Molecules**, v. 12, n. 8, p. 1950–1963, 2007.

YARO, A. S.; KHADOM, A. A.; WAEL, R. K. Apricot juice as green corrosion inhibitor of mild steel in phosphoric acid. **Alexandria Engineering Journal**, v. 52, n. 1, p. 129–135, mar. 2013.

ZAFERANI, S. H. et al. Application of eco-friendly products as corrosion inhibitors for metals in acid pickling processes – A review. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, 2013.

ZHANG, T. et al. Electrochemical noise analysis of the corrosion of AZ91D magnesium alloy in alkaline chloride solution. v. 53, p. 561–568, 2007.

ZIMER, Alexandro Mendes. **Estudo da corrosão do aço ao carbono em meio de sulfeto**. UFSCAR, 2010.