

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

USO DO EXTRATO DO JUCÁ (*Caesalpinia férrea*) COMO INIBIDOR
VERDE DE CORROSÃO FRENTE AO AÇO 1020 EM MEIO ÁCIDO.

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

RONNY ARAUJO MARTINS

MANAUS

2017

RONNY ARAUJO MARTINS

**USO DO EXTRATO DO JUCÁ (*Caesalpinia férrea*) COMO INIBIDOR
VERDE DE CORROSÃO FRENTE AO AÇO 1020 EM MEIO ÁCIDO.**

Dissertação de Mestrado, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Amazonas, para obtenção de título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka

**MANAUS
MARÇO – 2017**

Ficha Catalográfica

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

M386u Martins, Ronny Araujo
Uso do extrato do jucá (Caesalpinia férrea) como inibidor verde de corrosão frente ao aço 1020 em meio ácido. / Ronny Araujo Martins. 2017
72 f.: il. color; 31 cm.

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

1. Jucá. 2. Caesalpinia ferrea. 3. Inibidor verde. 4. Corrosão. 5. Aço 1020. I. Pocrifka, Leandro Aparecido II. Universidade Federal do Amazonas III. Título

RONNY ARAUJO MARTINS

USO DO EXTRATO DO JUCÁ (*Caesalpinia férrea*) COMO INIBIDOR VERDE DE CORROSÃO FRENTE AO AÇO 1020 EM MEIO ÁCIDO.

Dissertação de Mestrado, apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade Federal do Amazonas, para obtenção de título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Aprovado em: 28 / 03 / 2017.

BANCA EXAMINADORA:

Leandro Aparecido Pocrifka, Doutor

Raimundo Ribeiro Passos, Doutor

Emerson da Costa Rios, Doutor

Conceito: _____

**Manaus – AM
2017**

AGRADECIMENTOS

É com muita emoção, após anos de dedicação, os agradecimentos que ofereço às pessoas que se encontram ao meu redor e fizeram com que eu permanecesse e enfrentasse qualquer obstáculo:

À Deus, por ter me proporcionado essa oportunidade.

Aos meus pais Edgar Martins e Josefa Martins, *in memoria*, e irmãos Raimundo Martins e Maria Eleusa Martins, que confiaram no meu potencial apesar de toda dificuldade por qual passamos nesses últimos anos.

Ao meu grande amigo e parceiro Victor Pereira, por ter me acompanhado, suportado e apoiado integralmente, durante essa jornada.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Leandro Aparecido Pocrifka, e a todos os meus colegas do grupo de pesquisa GEMatA, que me ensinaram, apoiaram e contribuíram para o meu crescimento profissional.

Aos professores: Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza, Dra. Lucia Helena Mascaro Sales e Dr. Emerson da Costa Rios, por me receberem no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), da Universidade Federal de São Carlos, para um intercâmbio entre laboratórios, o que me proporcionou uma grande experiência e aprendizado.

E a todos os meus amigos, aos quais me ausentei por diversas vezes, mas sempre me compreenderam e me deram toda força.

RESUMO

O aço AISI 1020 é um dos mais utilizados na indústria para fabricação de máquinas e equipamentos. No entanto, este aço apresenta baixa resistência a corrosão em meio ácido. Os inibidores naturais não emitem componentes tóxicos ou nocivos ao meio ambiente, são renováveis, podem ter menor custo, além de garantir a sustentabilidade ambiental e a utilização de resíduos naturais. Estudos revelam que o Jucá (*Caesalpinia férrea*) encontrado na Amazônia possui excelente capacidade antioxidante. Para o estudo de inibidor verde de corrosão foi utilizado o extrato da casca do Jucá, em diferentes concentrações (0,1 a 2,0 g.L⁻¹). As análises eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica no qual o eletrodo de trabalho foi o aço AISI 1020. Medidas de Potencial de Circuito Aberto (E_{ca}), Resistência à Polarização Linear (RPL) e de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizadas. Os métodos eletroquímicos utilizados apresentam resultados próximos, para efeito de comparação. Os resultados comprovam que o extrato de Jucá atua como inibidor misto de corrosão em aços AISI 1020, onde a eficiência de inibição foi de 94,8% na concentração de 2,0 g.L⁻¹. A adsorção foi descrita e caracterizada pela Isoterma de Adsorção de Langmuir e o valor de ΔG°_{ads} , que revelaram a ocorrência de adsorção por fisissorção. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Elétrons por Emissão de Campo (MEV-FEG) indicaram que a morfologia da superfície do substrato na presença do extrato de Jucá é composta por um filme compacto, uniforme e amorfo, após os ensaios eletroquímicos. A análise de UV-Vis confirma a redução de transferência de íons de ferro para a solução à medida que se aumenta a concentração do inibidor, comprovando a eficácia do inibidor.

Palavras-Chave: Jucá; Inibidor verde; Corrosão; AISI 1020.

ABSTRACT

The AISI 1020 steel is one of the most used in industry for manufacturing of metal machines and equipment. However, this steel has low corrosion resistance in acid medium. Natural inhibitors do not emit toxic or harmful components to the environment, they are renewable, may have a lower cost, besides guaranteeing environmental sustainability and the use of natural residues. Studies reveal that the Juca (*Caesalpinia ferrea*) found in the Amazon has excellent antioxidant capacity. Juca extract in different concentrations (0.1 to 2.0 g.L⁻¹) was used on the study of green corrosion inhibitor. Electrochemical analyzes were performed in an electrochemical cell composed of a working electrode of AISI 1020 steel. Measurements of Open Circuit Potential (OCP), Resistance to Linear Polarization (RLP) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) were performed. Electrochemical methods have equivalent results for comparison purposes. Results confirm that the Juca extract acts as a mixed inhibitor of corrosion in AISI 1020 steels, where the inhibition efficiency was 94.8% in the concentration of 2.0 g.L⁻¹. The adsorption was described and characterized by the Isotherm of Langmuir's Adsorption and the value of ΔG°_{ads} , which revealed the occurrence of adsorption by physisorption. SEM and FEG-SEM indicated that the surface morphology of the substrate, in the presence of the Juca extract is composed of a compact, uniform and amorphous film, after the electrochemical tests. UV-Vis analyzes confirm the reduction of iron ions transfer to the solution as the inhibitor concentration is increased, proving the effectiveness of the inhibitor.

Keywords: Juca; Green Inhibitor; Corrosion; AISI 1020.

LISTA DE FIGURAS

Figura 01 – Jucá: (a) Árvore do Jucá. (b) Vagem do Jucá.	16
Figura 02 - Estruturas moleculares dos principais compostos químicos do Jucá: (a) Ácido Gálico; (b) Galato de Metila; e (c) Ácido Elágico.	18
Figura 03 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos: i_a é positivo e i_c é negativo. E_e = potencial de equilíbrio.....	20
Figura 04 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico. E_e = potencial de equilíbrio, que é igual a E_{corr} ; i_0 = corrente de troca da parte catiônica para aniônica, que é igual a i_{corr}	21
Figura 05 - Diagrama de Nyquist com seu circuito equivalente	22
Figura 06 - Diagrama de Bode representando a impedância de um sistema eletroquímico.	24
Figura 07 - Fluxograma da preparação do extrato de jucá.....	26
Figura 08 - Fluxograma da preparação das soluções de inibidores de jucá.	27
Figura 09 – Preparação do Eletrodo de Trabalho.	28
Figura 10 - Politriz elétrica – marca Arotec, modelo Aropol E, e Eletrodo com a superfície polida.....	29
Figura 11 - Célula eletroquímica para ensaios de corrosão.	30
Figura 12 - Potenciostato AutoLab modelo PGSTAT 302N.	31
Figura 13 - Potenciostato VersaSTAT4.....	31
Figura 14 - Curva de Potencial de Circuito Abertos (OCP) na presença e ausência de inibidor verde de corrosão de Jucá em diversas concentrações.	35
Figura 15 – Curva de Polarização de Tafel na presença e ausência de inibidor verde de corrosão de Jucá.	36
Figura 16 - Relação de Concentração de Inibidor e o Potencial de Corrosão.....	37
Figura 17 - Relação Concentração do Inibidor e a Densidade de Corrente.....	39
Figura 18 - Relação Concentração do Inibidor e Eficiência de Inibição	40
Figura 19 - MEV da superfície polida do aço AISI 1020, com aumento de 5000 X...41	
Figura 20 - MEV da superfície polida do aço AISI 1020, após Teste de RLP em HCL 1mol.L-1, com aumento de: (a) 200 X; (b) 5.000 X; (c) 10.000 X; (d) 20.000 X..42	

Figura 21 - MEV da superfície polida do aço AISI 1020, antes do Teste de RLP na presença de inibidor de Juca a 2g.L ⁻¹ , com aumento de: (a) 5.000 X; (b) 10.000 X; e (c) 50.000 X.....	43
Figura 22 - MEV da superfície polida do aço AISI 1020, após o Teste de RLP na presença de inibidor de Juca a 2g.L ⁻¹ , com aumento de: (a) 500 X; (b) 3.000 X; (c) 5.000 X; e (d) 20.000 X.....	44
Figura 23 - Esquema da amostra prepara para o exame em MEV-FEG e interpretação da imagem.	46
Figura 24 – MEV-FEG da superfície polida do aço AISI 1020, cortada transversalmente, após imersão em HCl 1 mol.L ⁻¹ , com aumento de: (a) 1.000 X; (b) 2.500 X; e (c) 10.000 X.....	46
Figura 25 – MEV-FEG da superfície polida do aço AISI 1020, cortada transversalmente, após imersão em extrato de Jucá 2,0 g.L ⁻¹ , com aumento de 1.300 X; 2.500 X; e 10.000 X.....	47
Figura 26 – Diagrama de Nyquist na presença e ausência de inibidor de corrosão verde de Jucá.	49
Figura 27 – Diagrama de Módulo de Bode e Angulo de Fase na presença e ausência de inibidor de corrosão verde de Jucá.	50
Figura 28 - Circuito equivalente para ajustes de dados do EIE.....	51
Figura 29 - Relação entre a Concentração e a Resistência de Transferência de Carga.....	52
Figura 30 - Relação entre a Concentração do Inibidor e a Eficiência de Inibição no Ensaio de EIE.....	53
Figura 31 - Comparação de Eficiência de Inibição de Corrosão pelo Juca pelos métodos de RPL e EIE.	54
Figura 32 - Isoterma de Adsorção de Langmuir para o extrato de Jucá em HCl 1 mol.L ⁻¹ frente ao aço AISI 1020.	57
Figura 33 - Classificação das isotermas de adsorção pela IUPAC.	59
Figura 34 - Isoterma de Adsorção de Langmuir ($\theta \times C$) para o extrato de Jucá no aço AISI 1020.....	60
Figura 35 - Espectros de absorbância por UV/Vis das soluções de extratos de Jucá e HCl 1 mol.L ⁻¹ , na presença e ausência do aço AISI 1020.....	62

Figura 36 - Espectros de absorvância por UV/Vis das soluções de extratos de Jucá e HCl 1 mol.L ⁻¹ , na presença e ausência do aço AISI 1020 , na faixa de 300 a 400 nm.....	63
Figura 37 - Comparação de Eficiência de Inibição de Corrosão pelo Juca pelos métodos de RPL, EIE e UV-Vis.	64

LISTA DE TABELAS

Tabela 01 - Resultados dos Testes Fitoquímicos realizados por PINHEIRO (2010).	17
Tabela 02 - Programação de ensaios eletroquímicos para o inibidor de Jucá em diversas concentrações.	32
Tabela 03 - Dados da Curva de Polarização de Tafel.....	38
Tabela 04 - Dados dos Diagramas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.	52
Tabela 5 - Comparação de Eficiência entre os Métodos de RPL e EIE.	53
Tabela 06 - Dados da Isotherma de Adsorção de Langmuir na presença do inibidor frente ao aço AISI 1020.	58
Tabela 07 - Dados de absorbância a 340 nm para cálculo da Eficiência de Inibição (E), antes e após o Ensaio de Resistência à Polarização Linear.	64

LISTA DE SÍMBOLOS

% - Porcentagem

°C – Grau Celsius

μA – microampère

μg – microgramas

μmol – micromol

AC – Corrente alternada

AFM - Atomic Force Microscopy – Microscópio de Força Atômica

Ag – Prata

AgCl – Cloreto de prata

AISI – American Iron and Steel Institute.

ATR-FTIR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

C_{inib} – Concentração de inibidor

cm – centímetro

CPE – Constant Element Phase (Elemento Constante de Fase).

DFT - Density Functional Theory Study – Estudo da Teoria Funcional da Densidade

DPPH – 2,2-difenil-1-picrihidrazil

E – Potencial de um eletrodo

EC₅₀ – Effective Concentration at half-maximal response.

E_{CA} – Potencial de Circuito Aberto

E_{corr} – Potencial de corrosão

E_e – Potencial de equilíbrio

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

f – Frequência

Fe₂SO₄ – Sulfato de Ferro II ou Sulfato ferroso

FEG – Field Emission Gun (Canhão de emissão de campo).

FRAP – Ferric Reducing Antioxidant Power (Poder Antioxidante de Redução do Ferro)

g – grama

GAE – Gallic Acid Equivalente (Equivalente a Ácido Gálico).

GEMatA – Grupo de Estudos de Materiais Avançados

h – hora

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

H₃PO₄ – Ácido Fosfórico

HCl – Ácido Clorídrico

Hz – Hertz

i – corrente elétrica

i₀ – corrente no intercepto das retas catiônica e aniônicas na curva de polarização.

i_a – corrente anódica

i_c – corrente catódica

i_{corr} – Corrente de corrosão

INPA – Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia

IUPAC – União Internacional de Química Pura e Aplicada.

j – densidade de corrente

K_{ads} – Constante de equilíbrio de adsorção-dessorção

kHz – Quilohertz

L – Litro

LAEQ - Laboratório de Ensaio Químicos e Abertura de Amostras

LEEN – Laboratório de Eletroquímica e Energia

LIEC – Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica

Ln – logaritmo natural

Log – logaritmo

M – concentração molar

m – metro

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

mg – miligramas

MHz – Megahertz

mHz – miliHertz

mL – mililitros

mm – milímetros

mV – milivolts

N – Nitrogênio

NEQuima - Núcleo de Estudos em Química de Micromoléculas da Amazônia

nm - nanometro

O – Oxigênio

R – Constante dos gases molar

R^2 – Coeficiente de correlação
rad – radianos
 R_{ct} – Resistência à transferência de carga
 R_p – Resistência à Polarização
RPL – Resistência à Polarização Linear
 R_s – Resistência a solução (RPL)
S – Enxofre
s – segundos
SAE – SAE International (Antiga: Society of Automotive Engineers).
T – Temperatura
TPC – Total Phenolic Content (Contagem de Fenólicos Totais).
UFAM – Universidade Federal do Amazonas
UFSCar – Universidade Federal de São Carlos
UV/Vis – Ultra Violeta Visível.
V – Volts
vs. – versus
XPS – Espectroscopia de Fotoeletrons Excitados por Raio X
Z – Impedância
 β_a – Constante de Tafel anódica
 β_c – Constante de Tafel catódica
 ΔG – Energia Livre de Gibbs
 η_a = Sobrepotencial anódico
 η_c = Sobrepotencial catódico
 θ – Grau de cobertura de superfície.
 Φ – Ângulo de fase
 ω – Frequência angular
 Ω – ohms
 ε – Eficiência de inibição de corrosão

SUMÁRIO

1. Introdução	7
2. Objetivos	9
2.1 Objetivo geral.....	9
2.2 Objetivos específicos.....	9
3. Justificativa	10
4. Revisão teórica	11
4.1 Corrosão.....	11
4.2 Inibidores de Corrosão.....	12
4.3 Jucá (Caesalpinia férrea).....	15
4.4 Técnicas aplicadas no estudo de corrosão.....	18
4.4.1 Potencial de Circuito Aberto.....	19
4.4.2 Resistência à Polarização Linear (Curvas de Polarização de Tafel).....	19
4.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	21
4.5 Cálculo da eficiência de inibição.....	24
5. Metodologia	26
5.1 Preparação do Extrato de Jucá.....	26
5.2 Preparação das soluções de inibidor de corrosão.....	27
5.3 Preparação dos eletrodos de trabalho.....	27
5.4 Ensaios eletroquímicos.....	29
5.5 Ensaios de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de MEV com Canhão de Elétrons por Emissão de Campo (MEV-FEG).....	33
5.6 Ensaios de Espectroscopia de Ultravioleta Visível (UV/Vis).....	33
6. Resultados e Discussão	34
6.1 Potenciais de Circuito Aberto.....	34
6.2 Resistência à Polarização Linear (Curva de Polarização de Tafel).....	36
6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG).....	45
6.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	48
6.6 Isoterma de Adsorção.....	54
6.7 Espectroscopia de Ultravioleta Visível (UV/Vis).....	60

7. Conclusão	66
7.1 Trabalhos futuros	67
8. Referências	68

1. Introdução

A cada ano, a metalurgia desenvolve novos materiais metálicos para suprir um mercado cada vez mais exigente, principalmente quando se trata de ligas metálicas. No entanto, estes novos materiais acabam por ter um alto valor, o que limitam os seus usos nos diversos ramos. A indústria, visando redução de custos, ainda opta por utilizar em seus processos ligas economicamente acessíveis e de fácil produção, como o aço AISI 1020.

O aço AISI 1020 (ou SAE 1020) é uma liga metálica de aço carbono com um teor médio de 0,20% de carbono. Possui uma boa resistência a ruptura, grande ductilidade, maleabilidade, soldabilidade e não adquire têmpera. É utilizado para a produção de peças mecânicas, na construção de pontes, edifícios, navios, caldeiras e peças de grandes dimensões em geral.

Um dos problemas associados ao uso de ligas metálicas, em especial, o aço AISI 1020, é sua deterioração por corrosão. Segundo GENTIL (2007), esta deterioração pode representar alterações indesejáveis, tais como desgastes, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado ao uso.

Afim de prevenir o fenômeno da corrosão são utilizados diversos métodos de combate, entre eles, o uso de inibidores, que auxiliam na redução ou eliminação da corrosão. Inibidores verdes de corrosão podem ser substâncias naturais, proveniente de vegetais, em geral, de cascas, folhas, sementes ou frutos, que possuem atividades antioxidantes, não emitem componentes tóxicos ou nocivos ao meio ambiente e são renováveis, ou qualquer outra substância (inorgânica, orgânica, natural ou sintética) que sejam ambientalmente amigáveis.

O estado do Amazonas, por abranger 37% da região Amazônica brasileira, uma das mais ricas em diversidade vegetal do planeta, possui diversas espécies que podem fornecer substâncias naturais para a produção de inibidores de corrosão verde, como o Jucá (*Caesalpinia férrea*). CORDEIRO *et al.* (2013) revelam que o Jucá encontrado na Amazônia possui excelente atividade antioxidante, principalmente na casca dos frutos. Identificar e caracterizar espécies vegetais da região Amazônicas como inibidores verdes de corrosão, podem favorecer a sociedade, que exerceriam

papel fundamental na produção desses inibidores, gerando oportunidade econômica e social, alinhado a sustentabilidade ambiental.

2. Objetivos

2.1 Objetivo geral

Caracterizar o Jucá, oriundo do Estado do Amazonas, como inibidor verde de corrosão frente ao aço AISI 1020 em meio ácido, utilizando Técnicas Eletroquímicas, de Microscopia Eletrônica de Varredura e de Espectroscopia de Ultravioleta Visível.

2.2 Objetivos específicos

- Aplicar as técnicas eletroquímicas de Resistência à Polarização Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para definir a eficiência do extrato de Jucá como inibidor verde de corrosão;
 - Classificar o tipo de inibidor verde de corrosão;
 - Comparar o uso das técnicas eletroquímicas e seus resultados frente a eficiência de inibição;
 - Avaliar o efeito de adsorção por meio de Isotermas de Adsorção;
 - Caracterizar a morfologia do aço 1020 após exposição ao inibidor em meio ácido por meio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
 - Caracterizar o efeito de inibição por meio da espectroscopia de ultravioleta visível (UV/Vis).
-

3. Justificativa

Inibidores de corrosão têm sido utilizados nos diversos meios de produção com a finalidade de evitar o processo natural de corrosão. No entanto, alguns inibidores industriais possuem altas concentrações de contaminantes, como os compostos à base de cromatos e arseniatos, que possuem alta toxicidade, podendo contaminar o meio ambiente e a vida humana (SAJI, 2010).

O uso de inibidores verdes de corrosão vem despertando tanto o interesse científico como o industrial, pois não emitem componentes tóxicos ou nocivos ao meio ambiente, além de serem renováveis. Sua aplicação pode auxiliar na prevenção ou eliminação da corrosão nos diversos tipos de ligas metálicas, amplamente utilizadas nos diversos meios industriais.

A seleção do aço AISI 1020 deve-se, primeiramente, a falta de qualquer tratamento anticorrosivo nesta liga, eliminando assim outras influências ou interferências no estudo da eficiência do inibidor verde frente ao aço e nos possíveis mecanismos de reação. As propriedades mecânicas também corroboram em seu uso, além do custo deste ser mais acessível para o desenvolvimento desta pesquisa.

O Jucá é encontrado na região Amazônica, no Nordeste e no Sudeste do país. Seu fruto (vagem) é não comestível e possui diversas aplicações medicinais nas culturas locais, algumas com estudos comprovados. A boa atividade antioxidante encontrada na casca da vagem do Jucá pode indicar que o mesmo possa ser usado como um eficiente inibidor verde de corrosão.

Portanto, este trabalho propõe desenvolver uma nova alternativa de utilização para a casca do Jucá, além de contribuir com o desenvolvimento sustentável e a destinação destes rejeitos.

4. Revisão teórica

4.1 Corrosão

A corrosão é um dos principais problemas enfrentados pelas indústrias. Produtos e equipamentos metálicos são suscetíveis aos diversos meios aos quais são submetidos, favorecendo assim a corrosão. Portanto, é importante manter o controle sobre a corrosão para prevenir perdas substanciais nos processos.

A corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, em geral metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, associado ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2007). Os processos eletroquímicos apresentam mecanismos idênticos sempre constituídos por regiões anódicas e catódicas, entre as quais há a circulação de elétrons, e no meio líquido, a circulação de íons. Porém, a perda de massa do material e a maneira pela qual se dá seu ataque se processará de diferentes maneiras e evoluções.

Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam. No seu todo esse fenômeno assume grande importância na vida moderna, que não pode prescindir dos metais e suas ligas (GENTIL, 2007).

Estas ligas estão presentes nos mais diversos processos, como: estruturas metálicas, gasodutos, cabos de comunicação elétrica, embarcações, tanques de armazenamentos, nos meios de transportes, nas industriais, nos reatores químicos, trocadores de calor, caldeiras, além de áreas como medicina, odontologia e artes.

Todos estes processos são suscetíveis ao fenômeno de corrosão. Grandes perdas econômicas são contabilizadas por empresas, sejam elas de matérias primas, produtos, de eficiência de processos, de contaminação de produtos, na segurança dos processos e a vida humana. Em termos econômicos, estima-se que cerca de 5% do lucro de uma nação industrializada é gasto em prevenção de corrosão, e na manutenção ou substituição de produtos perdidos ou contaminados como resultado de reações de corrosão (CALLISTER; RETHWISCH, 2013).

Segundo WOLYNEC (2003), os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos que, no entanto, podem ser resumidos em quatro grupos, a saber:

- Corrosão em meios aquosos (90%)
- Oxidação e corrosão quente (8%)
- Corrosão em meios orgânicos (1,8%)
- Corrosão por metais líquidos (0,2%)

Entre parêntesis está indicada, de forma estimada, a incidência de cada um dos tipos de corrosão. Nota-se que, de longe, a corrosão em meios aquosos é a mais comum, e isto é esperado, uma vez que a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, no qual a água é o principal solvente. A própria corrosão atmosférica, que é uma das de maior incidência, ocorre pela condensação da umidade na superfície do metal (WOLYNEC, 2003).

4.2 Inibidores de Corrosão

Inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que, em baixas concentrações e em meios agressivos, inibem, previnem ou minimizam a corrosão (OBOT *et al.* 2009). Inibidores têm sido usados como um dos melhores métodos de combate à corrosão. Muitas pesquisas, visando novos produtos, estão surgindo com apoio de indústrias interessadas, principalmente por serem ambientalmente corretos e de baixo custo.

Conforme GENTIL (2007), JU *et al.* (2008) e RAMANATHAN (1988), em geral, a inibição pode ocorrer por um dos mecanismos descritos abaixo ou pela ação de dois ou mais:

- O inibidor é quimicamente adsorvido (quimissorção) sobre a superfície do metal e forma uma fina película protetora com efeito inibidor ou pela combinação entre íons da superfície metálica e do inibidor.
 - O inibidor leva a formação de uma película de proteção do óxido do metal de base;
-

- O inibidor reage por meio de um potencial, e o produto é um complexo.

Segundo GENTIL (2007) inibidores podem ser classificados quanto a sua composição química: inorgânicos e orgânicos; e quanto ao seu comportamento: oxidante, não oxidante, anódicos, catódicos e de adsorção.

Compostos orgânicos utilizados como inibidores, ocasionalmente, agem como inibidores catódicos, anódicos ou em conjunto, como inibidores mistos (anódicos e catódicos), no entanto, como regra geral, atuam através de um processo de adsorção de superfície, por meio da formação de uma película. Naturalmente, a ocorrência de moléculas que exibem uma forte afinidade com as superfícies metálicas mostram uma boa eficiência de inibição e baixo risco ambiental (YARO *et al.* 2013).

Os inibidores de adsorção funcionam como películas protetoras hidrofóbicas, principalmente as substâncias orgânicas com grupos fortemente polares, em especial, os grupos funcionais com S, O ou N, que proporcionam uma barreira para a dissolução do metal no eletrólito. Este grupo polar terá maior interação com o metal que com a meio líquido que estará exposto, proporcionando a adsorção do inibidor no substrato metálico. A função polar é geralmente considerada como o centro de reação para o estabelecimento do processo de adsorção (YARO *et al.* 2013). Estes inibidores são afetados por diversos fatores, tais como velocidade do fluido, temperatura, volume e concentração do inibidor, tipo de substrato, o tempo de contato e a sua composição.

Segundo (SANYAL, 1981), a eficiência de um inibidor orgânico depende da:

- Estrutura química, como o tamanho da molécula orgânica;
 - Aromaticidade e/ou conjugado de ligação, como o comprimento da cadeia de carbono;
 - Tipo e o número de átomos de ligação ou grupos na molécula (ou π ou σ);
 - Natureza e das cargas da superfície do metal a ser adsorvido, como a força de ligação inibidor-metal;
 - Capacidade para se tornar uma camada compacta ou com ligações cruzadas;
 - Capacidade de formar um complexo com um átomo da estrutura do metal;
 - Tipo de solução de eletrólito.
-

Pesquisadores vem estudando diversos tipos de plantas ou seus componentes, como folhas, caules, frutos, cascas ou sementes, para aplicação como uso de inibidor de corrosão. ODEWUNMI *et al.* (2015) estudaram os rejeitos da melancia (semente, casca e pele) frente ao aço AISI 1020 em 1 mol.L⁻¹ de HCl, utilizando as técnicas de Potencial de Circuito Aberto, Resistência à Polarização Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, obtendo resultados de eficiências de inibição de 85,96%, 83,35% e 79,35%, respectivamente. A adsorção do inibidor foi caracterizada pela Isoterma de Langmuir. Análises complementares de MEV, UV-Vis e ATR-FTIR foram realizadas. O MEV exhibe a morfologia da superfície e comprova a existência de um filme na superfície do metal. Por UV-Vis foi possível identificarem a redução dos íons de ferro na presença do inibidor. E por meio de ATR-FTIR foram identificados grupos funcionais existentes no inibidor.

MOURYA *et al.* (2014) estudaram a eficiência de inibição e os mecanismos de adsorção do cravo de defunto frente ao aço AISI 1020 em 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄, utilizando métodos gravimétrico e eletroquímicos, como Potencial de Circuito Aberto, Resistência à Polarização Linear, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, obtendo resultados de eficiência média de 96,1% nos métodos aplicados. A adsorção do inibidor foi caracterizada pela Isoterma de Langmuir em diversas temperaturas. Análises de MEV, AFM e um Estudo da Teoria do Funcional da Densidade (DFT) foram realizadas. O MEV e o AFM comprovam a existência de um filme na superfície do metal na presença do inibidor. O Estudo por DFT analisa a interação entre o inibidor e a superfície do metal, e indica que a inibição é mais eficiente quando o inibidor está protonado.

RAMANANDA SINGH *et al.* (2015) utilizaram o extrato da pele de lichia para determinar a eficiência de inibição de corrosão frente ao aço AISI 1020 em 0,5 mol.L⁻¹ H₂SO₄, utilizando métodos gravimétrico e eletroquímicos, como Potencial de Circuito Aberto, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, obtendo resultados de eficiência média de 97,4% nos métodos aplicados. A adsorção do inibidor foi caracterizada pela Isoterma de Langmuir. Análises de MEV, UV-Vis e FT-IR foram realizadas. As micrografias comprovam a existência de um filme na superfície do metal na presença do inibidor. UV-Vis identificou uma transição do n-π* no C=O do carboidrato. FT-IR identificou os grupos funcionais existentes no inibidor.

JOKAR *et al.*, (2016) utilizaram o extrato da folha de *Morus alba pendula* para determinar a eficiência de inibição de corrosão frente ao aço em HCl 1,0 mol.L⁻¹, utilizando os métodos de Resistência à Polarização Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, obtendo resultados de eficiência média de 93% nos métodos aplicados. A adsorção do inibidor foi caracterizada pela Isoterma de Lungmuir (fisissorção). Análises de FT-IR e AFM foram realizadas, comprovando a existência do extrato na superfície do metal.

BOUMHARA *et al.* (2015) utilizaram óleo essencial de *Artemisia Mesatlantica* para determinar a eficiência de inibição de corrosão frente ao aço em HCl 1,0 mol.L⁻¹ a 30 °C, utilizando métodos gravimétrico e eletroquímicos, como Resistência à Polarização Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, obtendo resultados de eficiência média de 92% nos métodos aplicados. A adsorção do inibidor foi caracterizada pela Isoterma de Lungmuir (fisissorção). Análises de MEV e XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio X) foram realizadas. As micrografias comprovam a existência de um filme na superfície do metal na presença do inibidor. O XPS confirma que a adsorção do inibidor na superfície do metal é composta por uma camada de óxido/hidróxido de ferro com moléculas do inibidor incorporadas.

Todos estes produtos naturais possuem em sua composição compostos químicos, caracterizados como antioxidantes, dos mais variados tipos, entre eles compostos fenólicos, flavonóides e taninos.

A *Caesalpinia férrea*, popularmente conhecida como Jucá, é um exemplo de planta encontrada na Amazônia, que apresenta uma excelente atividade antioxidante e grupos de compostos fenólicos e de flavonóides, identificados pelo grupo de Pesquisa NEQuima (Núcleo de Estudos em Química de Micromoléculas da Amazônia) do Laboratório de Ensaio Químico e Abertura de Amostras (LAEQ) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM).

4.3 Jucá (*Caesalpinia férrea*)

O Jucá (Figura 01) é uma planta encontrada em quase toda a extensão do Brasil, principalmente nas regiões Amazônica, Nordeste e Sudeste. Caracteriza-se por

possuir pequenas flores amarelas e em cachos; frutos de cor marrom escura, do tipo legume (vagem), com sementes escuras; folhas tipo composta; com tronco curto de 60 cm de diâmetro e 10 a 15 m de comprimento. A Figura 05 mostra um espécime de árvore de Jucá e sua vagem.

Figura 01 – Jucá: (a) Árvore do Jucá. (b) Vagem do Jucá.



Fonte: Arivalter (2012).

A região Amazônica é fonte de uma variedade de plantas medicinais. O Jucá está entre as espécies de plantas que são reconhecidas as atividades biológicas, como anti-inflamatório e analgésico (CARVALHO *et al.* 1996). Suas folhas, na forma de decocto, são utilizadas externamente no combate contra hemorroidas, enquanto o uso interno dessa decocção é indicado contra amebíase e problemas hepáticos, além de ser empregado como fortificante para crianças. Os sumos das folhas são usados internamente para problemas cardíacos. A infusão conjunta das folhas e frutos é útil para tratar inflamações do fígado e tuberculose, enquanto a decocção da casca é usada internamente como antidisentérico. A casca é utilizada contra asma e bronquite. A infusão conjunta da raspa da casca com folhas de manga é útil como antigripal e antitussígeno, ao passo que o preparado de casca de jucá, casca de jatobá, folhas de manga, açúcar e água, após aquecimento, é utilizado como anticatarral. A vagem crua é útil contra tosse, inflamações do fígado e baço, bem como contra desarranjo menstrual e problemas renais e pulmonares (STASI *et al.*, 2002).

Em estudos realizados por CORDEIRO *et al.* (2013), o Jucá apresentou valores de Conteúdo de Fenólicos Totais (TPC) de 147,37 (\pm 1.99) mg GAE/g de extrato, posteriormente, confirmando a excelente capacidade antioxidante pelos método de

sequestro de radicais livres (DPPH), de EC₅₀ de 3.09 (\pm 0,89) μ g/mL, e o método de redução de ferro (FRAP) com 343,88 μ mol Fe₂SO₄/g de extrato.

Na casca da fava do Jucá, a concentração para que essas amostras capturem 50% de radicais DPPH 0,2 mg/mL é tão pequena que chega a ser comparável com o controle positivo utilizado. Considerando que são extratos, essa atividade é bastante significativa (NUNOMURA; BITTENCOURT, 2011).

A presença de uma maior concentração de substâncias antioxidantes na casca é devido à presença de compostos fenólicos e flavonóides. Quanto maior a quantidade de compostos fenólicos maior será atividade antioxidante (NUNOMURA; BITTENCOURT, 2011).

Dos resultados obtidos no estudo da atividade antioxidante do fruto de jucá por NUNOMURA e BITTENCOURT (2011) pode-se dizer que o fruto encontrado na cidade de Manaus apresenta grande capacidade de captura de radicais livres afirmando seu potencial grande como antioxidante.

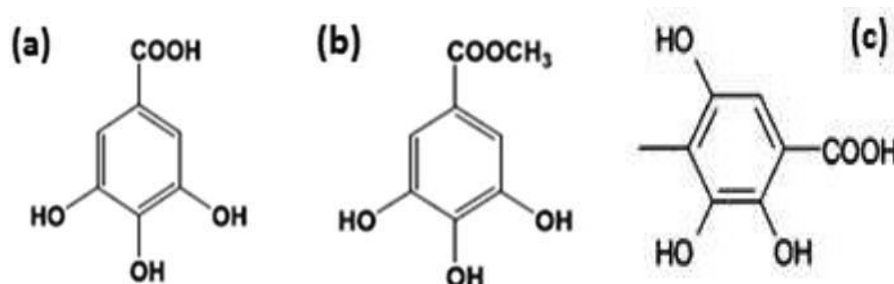
PINHEIRO (2010) identificou a presença dos metabólitos secundários encontrados no Jucá, conforme descritos na Tabela 01.

Tabela 01 - Resultados dos Testes Fitoquímicos realizados por PINHEIRO (2010).

Metabólitos Secundários	Grau de Intensidade	Resultados
Fenóis	3	Forte
Resinas	3	Forte
Flavonóides	3	Forte
Taninos hidrolisáveis	3	Forte
Flavononas	2	Moderado

As caracterizações dos componentes antioxidantes estão sendo realizados pelo grupo de Pesquisa NEQuima (Núcleo de Estudos em Química de Micromoléculas da Amazônia) do Laboratório de Ensaios Químicos e Abertura de Amostras (LAEQ) da Universidade Federal do Amazonas (UFAM), onde foram identificados os principais componentes, que são: o ácido gálico, o galato de metila e o ácido elágico. A Figura 02 apresenta as estruturas moleculares destes compostos.

Figura 02 - Estruturas moleculares dos principais compostos químicos do Jucá: (a) Ácido Gálico; (b) Galato de Metila; e (c) Ácido Elágico.



O ácido gálico ($C_6H_2(OH)_3COOH$) é um ácido orgânico, também conhecido como ácido 3,4,5-triidroxibenzóico, encontrado em frutas, folhas, caules e outras partes de plantas (DE CRISTO SOARES ALVES; MAINARDES; KHALIL, 2016). É encontrado na forma livre e também como parte de taninos, sais e ésteres de ácido gálico, denominados galatos. Estudos biológicos mostram que o Ácido Gálico possui várias propriedades, incluindo, antifúngica, antiviral, antioxidante e anticancerígena. É empregado industrialmente em tintas, como antioxidante em alimentos, cosméticos e na indústria farmacêutica (TEKALE; PANGRIKAR, 2011). Do ponto de vista medicinal, antioxidantes, em geral, são utilizados para prevenir os danos por oxidação que ocorrem em biomoléculas por eliminação das espécies reativas de oxigênio (EMBUSCADO, 2015).

4.4 Técnicas aplicadas no estudo de corrosão

A corrosão pode ser investigada ou monitorada por diversas técnicas, sejam elas destrutivas ou não, por meios físicos ou químicos, de forma direta ou indireta, com medições em tempo real ou não, e aplicando técnicas complexas ou simples. Independente da técnica utilizada, a mesma deve ser compatível e aplicada ao material e o meio ao qual ele está exposto. As técnicas mais utilizadas para determinar a eficiência de um inibidor são as medidas eletroquímicas, como as de Potencial de Circuito Aberto, Resistência à Polarização Linear (Curva de Polarização de Tafel) e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

4.4.1 Potencial de Circuito Aberto

Quando um metal é imerso em uma solução eletrolítica, estabelece-se uma interface condutor metálico-condutor iônico, caracterizada por uma distribuição não homogênea de cargas. Em consequência, existe uma diferença de potencial entre o metal e a solução, conhecida como potencial de eletrodo que, medido em relação a um eletrodo de referência, recebe o nome de potencial de circuito aberto (E_{CA}). Na interface, além dos processos de transferência de elétrons, ocorrem fenômenos de superfície, definidos pela adsorção de moléculas do solvente, íons do eletrólito e de outras moléculas presentes no mesmo. A uma temperatura constante, o E_{CA} depende da natureza das reações de corrosão envolvidas, bem como da natureza e composição do eletrólito.

4.4.2 Resistência à Polarização Linear (Curvas de Polarização de Tafel)

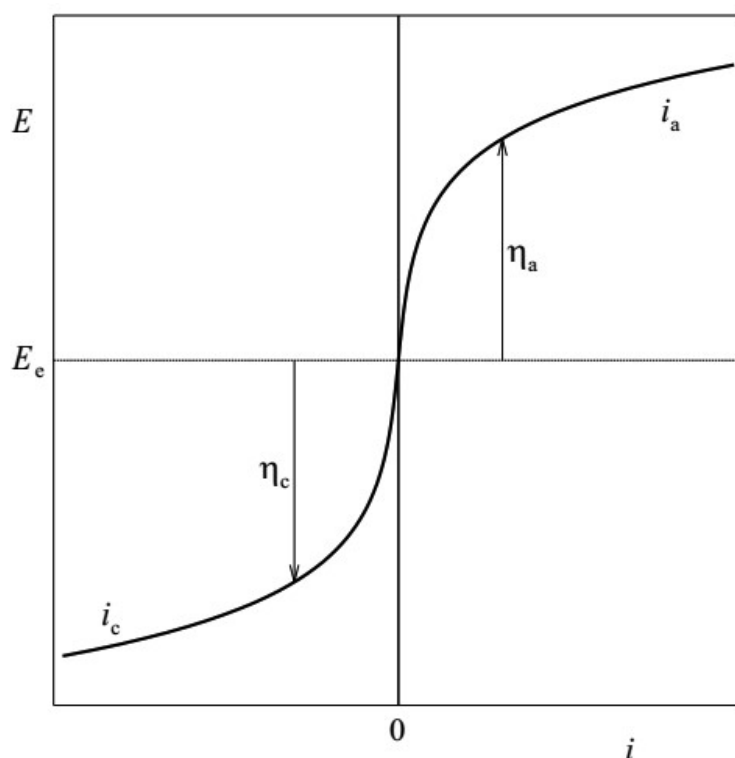
A determinação da curva de polarização é um método que utiliza uma grande amplitude de perturbação. É um método destrutivo que causa um dano permanente no espécime testado. Devido ao seu efeito significativo no espécime, a determinação da curva de polarização é útil no estudo das interações naturais do metal-solução. As curvas de polarização podem ser utilizadas para se determinar as inclinações de Tafel (e o coeficiente de Stern-Geary)(COTTIS, 2006).

As curvas de polarização são obtidas quando se impõe a um metal um potencial diferente do potencial de corrosão. A imposição de um potencial diferente ao metal pode ser feita através de um potenciostato. O potenciostato permite impor ao eletrodo qualquer valor de potencial desejado com relação a um eletrodo de referência, permite também medir a corrente de polarização e registrá-la em função do potencial. Através desse procedimento, obtém-se as curvas de polarização experimentais, as quais mostram a relação entre o potencial aplicado ao eletrodo e a corrente medida no potenciostato (DOMINGUES, 2010).

Uma melhor visualização da influência da polarização sobre a densidade de corrente é obtida através da representação gráfica em diagramas de potencial de

eletrodo (E) versus densidade de corrente (j). As curvas que se obtêm são chamadas de curvas de polarização. A Figura 03 ilustra as curvas de polarização anódica e catódica num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos, isto é, i_a assume valores positivos, e i_c , valores negativos. Observa-se que no potencial de equilíbrio (E_e) e a densidade de corrente (j) assumem valor nulo (WOLYNEC, 2003).

Figura 03 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos: i_a é positivo e i_c é negativo. E_e = potencial de equilíbrio.

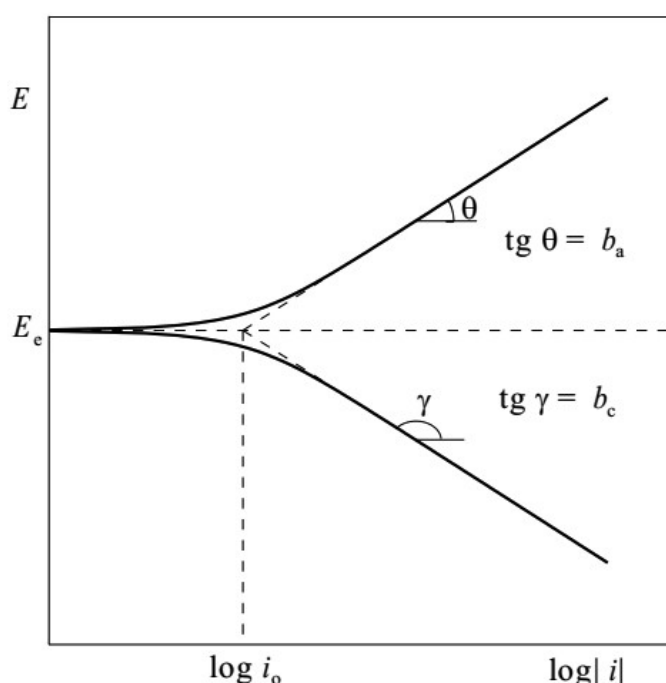


Fonte: WOLYNEC (2003).

Contudo, a equação de Tafel é de natureza logarítmica, uma das maneiras mais convenientes de apresentar as curvas de polarização é num diagrama E vs. $\text{Log}|i|$ (Figura 04). A vantagem desse diagrama está em que a parte das curvas em que é válida a equação de Tafel, é uma reta. Além disso, aparecem no diagrama todos os coeficientes da equação: os coeficientes ou constantes de Tafel são os declives das retas, enquanto a densidade de corrente de troca (da parte catiônica para a aniônica) i_0 é o intercepto das retas com o eixo de $\text{log}|i|$ passando pelo potencial de equilíbrio E_e (WOLYNEC, 2003).

Na obtenção de dados, as constantes de Tafel, β_a e β_c , são obtidas a partir dos dados experimentais, utilizando o software do potenciostato, que possibilitam o ajuste da curva e de valores para obtenção de resultados, onde também é possível medir a resistência à polarização (R_p) agindo sobre o metal, indicando assim, quanto ele é capaz de resistir em um meio corrosivo.

Figura 04 - Curvas de polarização anódica (i_a) e catódica (i_c) num diagrama monologarítmico. E_e = potencial de equilíbrio, que é igual a E_{corr} ; i_o = corrente de troca da parte catiônica para aniônica, que é igual a i_{corr} .



Fonte: WOLYNEC (2003).

Portanto, destas medidas serão avaliados as correntes e os potenciais de corrosão, assim como as constantes de Tafel, que serão aplicadas para a medida de eficiência do inibidor verde de corrosão e a resistência de polarização.

4.4.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

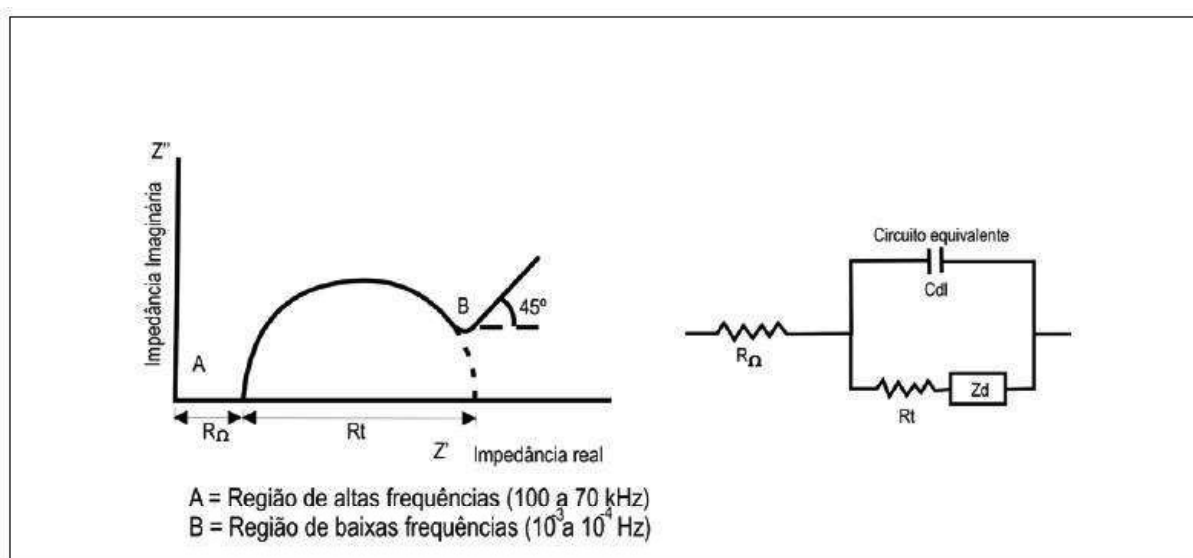
A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) fornece uma visão completa e detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução,

e estas informações são de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica. A técnica de EIE é uma técnica não destrutiva de caracterização elétrica, que permite estudar o comportamento geral de um sistema quando um número grande de processos interrelacionados ocorrem em diferentes velocidades. Atualmente, a EIE é utilizada em ampla gama de estudos, abrangendo desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até o estudo de processos cinéticos eletroquímicos das mais diferentes naturezas, ou seja, processos que ocorrem em baterias de íons lítio, células fotovoltaicas, sistemas de corrosão e/ou processos eletrocatalíticos (CARVALHO *et al.* 2006).

Essa técnica consiste em obter uma resposta aplicando-se de um pequeno sinal de corrente alternada (AC), feita em uma ampla faixa de frequências e em vários potenciais, possibilitando diferenciar processos com tempos característicos distintos, que na maioria das técnicas tradicionais eletroquímicas seriam vistos como contribuições simultâneas à resposta total (CARVALHO *et al.* 2006).

A interpretação das medidas de EIE geralmente é feita pela correlação dos dados de impedância com um circuito elétrico equivalente que representa os processos físicos que estão ocorrendo no sistema em investigação ou por meio de gráficos. O gráfico $Z = Z' + jZ''$, parte real e parte imaginária, respectivamente, medido a diferentes frequências, é chamado de diagrama de “Nyquist”, diagrama de impedância ou espectro de impedância (Figura 05).

Figura 05 - Diagrama de Nyquist com seu circuito equivalente



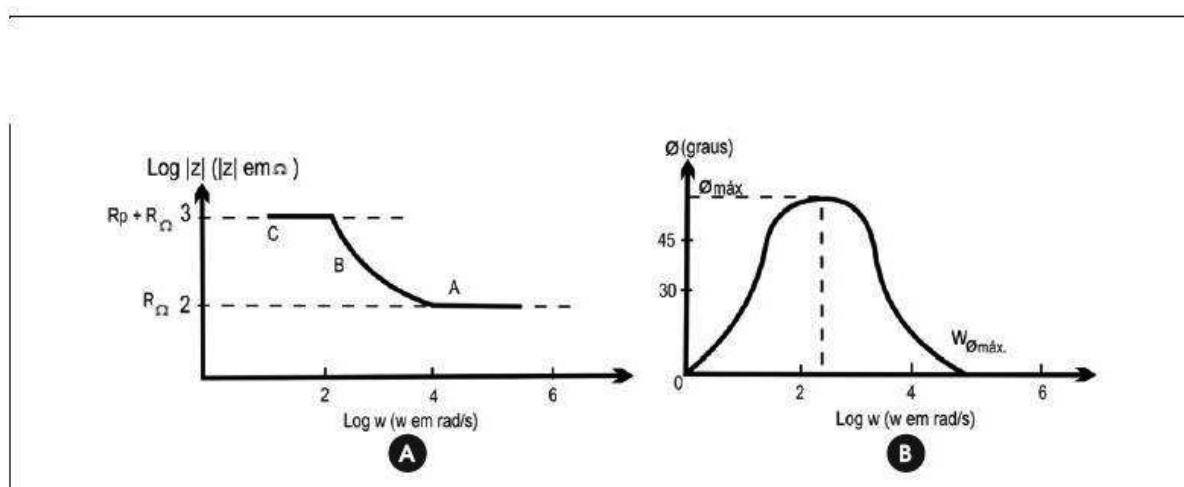
Fonte: (RIBEIRO *et al.* 2015)

O diagrama de Nyquist, também conhecido como representação de Argand ou Colo-Cole, consiste em uma série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência em particular. O diagrama é um plano complexo (real e imaginário) de coordenadas cartesianas, em que se tem na abscissa a parte real (termos resistivos) e na ordenada, a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Os dados de impedância são representados no plano cartesiano sob uma larga variação de frequência (100 KHz a 10 mHz; em geral 10 KHz a 10^{-4} Hz) gera configurações típicas, de acordo com o mecanismo eletroquímico predominante.

Uma vez construído o diagrama de Nyquist, faz-se a extrapolação da parte direita do semicírculo até encontrar o eixo horizontal. O diâmetro do semicírculo é a resistência à transferência de carga (R_{ct}), equivalente à resistência de polarização (R_p). Assim, quanto maior o diâmetro deste semicírculo, maior a R_p e, conseqüentemente, menor a taxa de corrosão (RIBEIRO *et al.* 2015). Lembrando que a presença de semicírculos abaulados, no diagrama de Nyquist, sugere um comportamento não ideal do capacitor, conduzindo à introdução do elemento de fase constante (CPE) nos circuitos equivalentes, estando o mais próximo do capacitor perfeito.

A outra representação é chamada de “Bode”, que apresenta o logaritmo do módulo da impedância ($\log|Z|$) e o deslocamento de fase como função do logaritmo da frequência (Figura 06). O diagrama de Bode consiste em um plano de eixos ortogonais, nos quais se têm, no eixo das ordenadas, duas grandezas: o logaritmo da impedância ($\log|Z|$) em ohms (Ω) e o ângulo de fase (Φ) em graus; e no eixo das abscissas, tem-se o logaritmo da frequência angular ($\log\omega$), com ω em radianos por segundo (rad/s). Pode-se também representar as abscissas pelo logaritmo da frequência ($\log f$), com f em Hertz. Com a configuração $\log\omega$ versus $|Z|$ pode-se determinar R_Ω e R_{ct} , de acordo com a Figura 06. No diagrama de Bode distingue-se claramente a região de alta frequência (Figura 6a, região A), da região de frequência média (Figura 6a, região B), que reflete a mudança de condutividade elétrica do revestimento durante exposição em meio corrosivo e, finalmente, a região de baixa frequência (Figura 6a, região C), onde a reação de corrosão na interface metal/solução pode ser estudada. (RIBEIRO *et al.* 2015).

Figura 06 - Diagrama de Bode representando a impedância de um sistema eletroquímico.

Fonte: (RIBEIRO *et al.* 2015)

Segundo WOLYNEC (2003), o método de impedância eletroquímica apresenta diversas vantagens com relação às técnicas de corrente contínua, entre elas a utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo; a possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade; e a resistência de polarização e a capacitância de dupla camada podem ser determinadas numa mesma medida.

4.5 Cálculo da eficiência de inibição

A eficiência é a característica de conseguir o melhor rendimento (ou resultado) com o mínimo de erros ou dispêndios. Quanto mais resultados obtidos para uma determinada quantidade de recursos disponíveis maior a eficiência. A eficiência de inibição compara o que foi protegido, na presença do inibidor, com o que poderia ter sido protegido, na ausência do inibidor.

Utilizando o método de RPL, o parâmetro que varia durante a medida e que pode ser utilizado para a medida de eficiência é a densidade de corrente de corrosão, que diminui à medida que a eficiência aumenta. Portanto, para estudar a eficiência de inibição de corrosão do material estudado é necessário fazer uso da Equação 1:

$$\varepsilon = \frac{j_{corr0} - j_{corr}}{j_{corr0}} \times 100 \quad (1)$$

Onde, a eficiência de inibição (ε) é calculada dos valores de densidade de corrosão na ausência (j_{corr0}) e presença do inibidor (j_{corr}), nas medidas da Curva de Polarização de Tafel.

Utilizando o método de EIE, o parâmetro que varia durante a medida e que pode ser utilizado para a medida de eficiência é a Resistência de Transferência de Carga, que aumenta à medida que a eficiência aumenta. Portanto, para estudar a eficiência de inibição de corrosão do material estudado é necessário fazer uso da Equação 2:

$$\varepsilon = \frac{R_{ct} - R_{ct0}}{R_{ct}} \times 100 \quad (2)$$

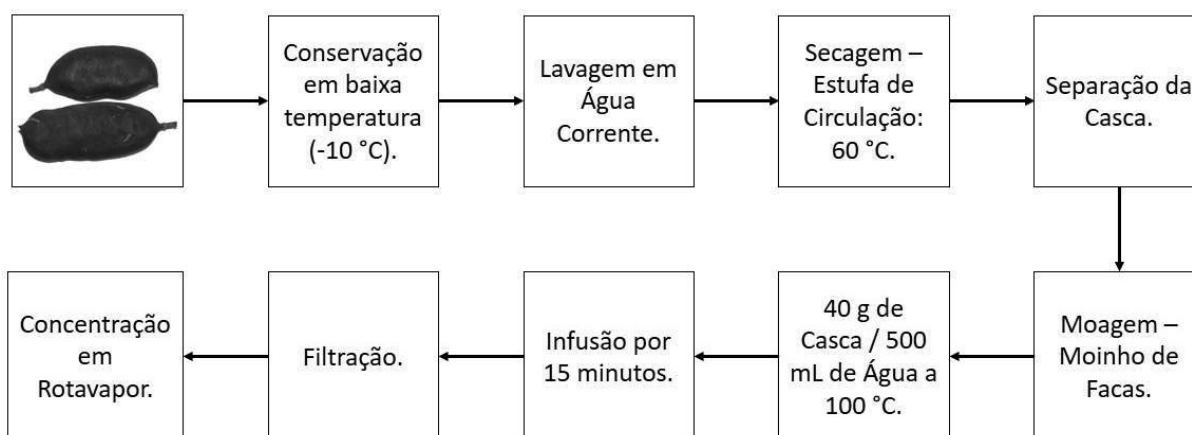
Onde, a eficiência de inibição (ε) é estimada pela comparação das resistências de transferência de carga com (R_{ct}) e sem (R_{ct0}) inibidor, nas medidas de EIE (SASTRI, 2012).

5. Metodologia

5.1 Preparação do Extrato de Jucá

O extrato de Jucá foi cedido pelo Laboratório de Ensaios Químicos e Abertura de Amostras (LAEQ) do Departamento de Química. É proveniente da casca da fava do Jucá, onde foi identificado alta capacidade antioxidante. A Figura 07 apresenta o fluxograma da preparação do Extrato do Jucá.

Figura 07 - Fluxograma da preparação do extrato de jucá.



As cascas das vagens do Jucá são provenientes das regiões centro sul e centro oeste da cidade de Manaus e foram classificadas pelo herbário do Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia (INPA) e conservadas em baixa temperatura, aproximadamente a -10 °C.

Para a obtenção do extrato, as cascas foram previamente secas em uma estufa de circulação a 60 °C, limpas e moídas em um moinho de facas. Um extrato aquoso foi preparado.

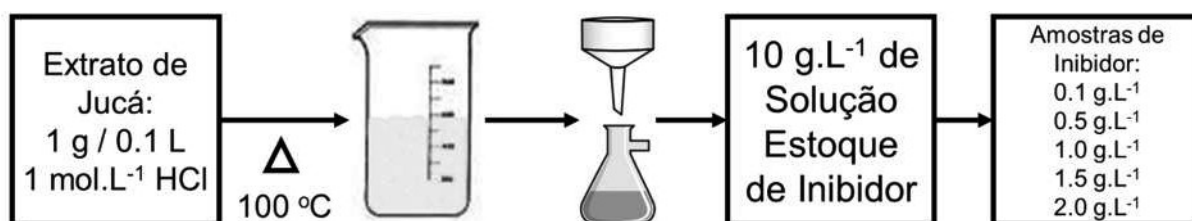
Para o extrato aquoso foram pesadas 40 g de casca do fruto, já seca. Logo após foi adicionado 500 mL de água destilada aproximadamente a 100 °C. A extração ocorreu pelo método de infusão. Após 15 minutos, a solução contendo o extrato foi filtrada e em seguida concentrada em um rotaevaporador adicionando pequenas quantidades de metanol afim de facilitar a evaporação da água da solução. O extrato

foi armazenado refrigerado (aproximadamente a 5 °C), para prevenir o ataque de fungos.

5.2 Preparação das soluções de inibidor de corrosão

Para preparar a solução inibidora foram pesados 1,0 g da amostra do extrato de Jucá, que foi posteriormente diluída em 0,1 L de Ácido Clorídrico (HCl) a 1 mol.L⁻¹. Esta solução foi aquecida até ebulição e resfriada em seguida, para a maior infusão do extrato na solução ácida. A solução foi filtrada a vácuo e o resíduo encontrado no papel de filtro foi mínimo, portanto sua massa foi desprezada. A solução filtrada foi denominada Solução Estoque, com concentração de 10 g.L⁻¹. A Figura 08 apresenta o fluxograma da preparação das soluções de inibidores de Jucá.

Figura 08 - Fluxograma da preparação das soluções de inibidores de jucá.



A partir da Solução Estoque foram preparadas 5 amostras nas seguintes concentrações: 0,1, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g.L⁻¹. Estas soluções foram testadas por meio de ensaios eletroquímicos de Potencial de Circuito Aberto, Resistência à Polarização Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica; utilizadas para os ensaios de Espectroscopia de Ultravioleta Visível; e na preparação das amostras para obtenção das micrografias de MEV.

5.3 Preparação dos eletrodos de trabalho

Uma barra de aço AISI 1020, adquirida no mercado local, em formato cilíndrico de 1 cm de diâmetro, foi cortada em tamanho médio de 2 cm de altura em uma máquina serra de fita. As faces foram usinadas em um torno e posteriormente furada

em uma das faces com uma broca de 1,6 mm por meio de uma furadeira vertical. Todos os processos de corte, usinagem e furo foram realizados no Laboratório de Usinagem do Departamento de Engenharia Mecânica.

Um fio de cobre com 1,6 mm de diâmetro e em média de 13 cm de altura foi utilizado como contato elétrico. O mesmo foi inserido no furo realizado no aço. Antes de sua inserção o mesmo foi lixado para a remoção do óxido superficial.

Para manter a estabilidade do aço e do cobre no contato elétrico, o eletrodo foi revestido com uma resina poliéster. Utilizou-se uma superfície plana como base e tubos de PVC de ½ polegada como molde. Uma camada de cera de carnaúba foi aplicada na base e nos moldes para facilitar a posterior remoção do eletrodo.

Os eletrodos foram revestidos com um verniz incolor antes de serem postos no molde. Este revestimento tem a função proteger o metal e o contato elétrico de possíveis ações corrosivas. Os eletrodos revestidos foram centralizados nos moldes e preenchidos com a resina poliéster preparada. Após um período de 24 h foram realizados os desmoldes dos eletrodos. Finalizada a cura, foram removidos os eletrodos dos moldes. A Figura 09 mostra o esquema de preparação do eletrodo de trabalho.

Figura 09 – Preparação do Eletrodo de Trabalho.

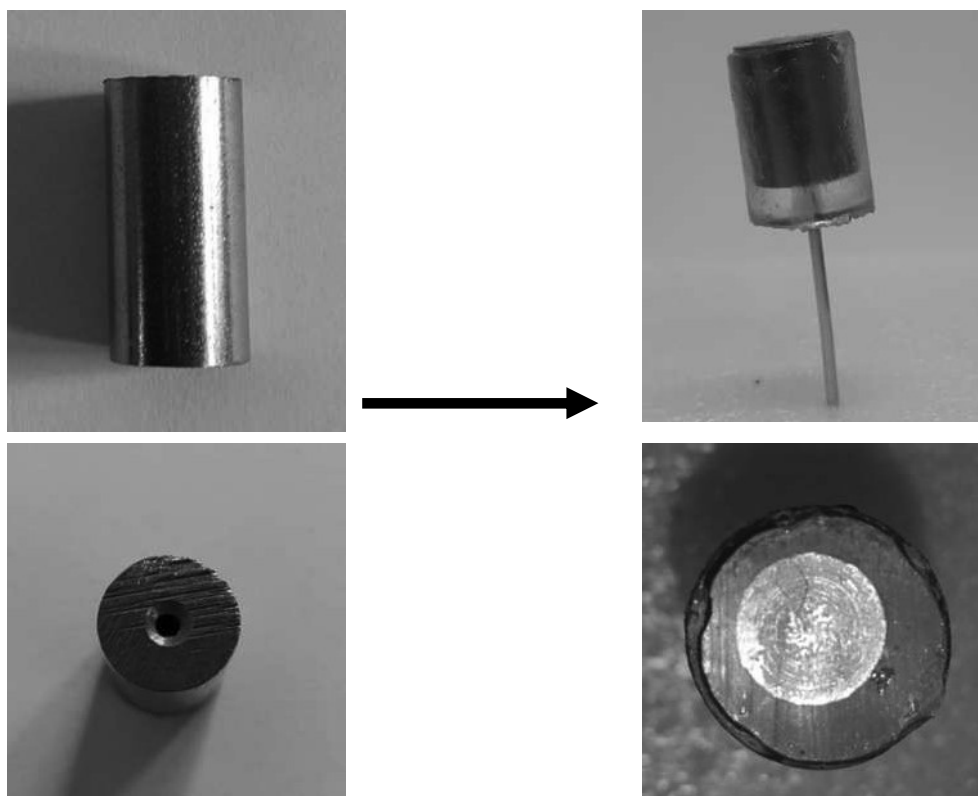
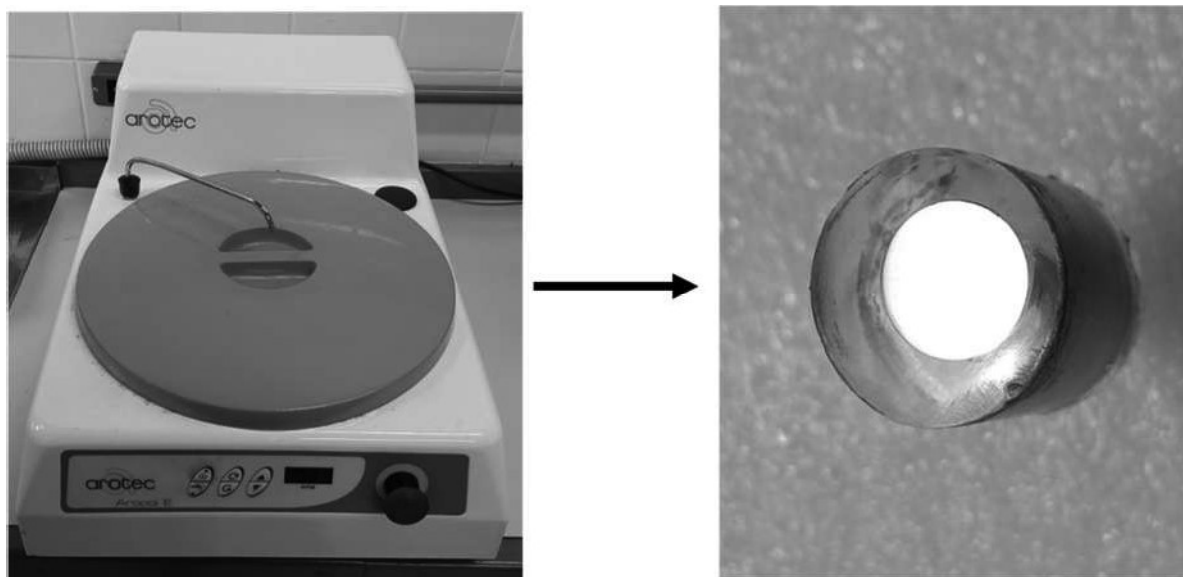


Figura 10 - Politriz elétrica – marca Arotec, modelo Aropol E, e Eletrodo com a superfície polida.

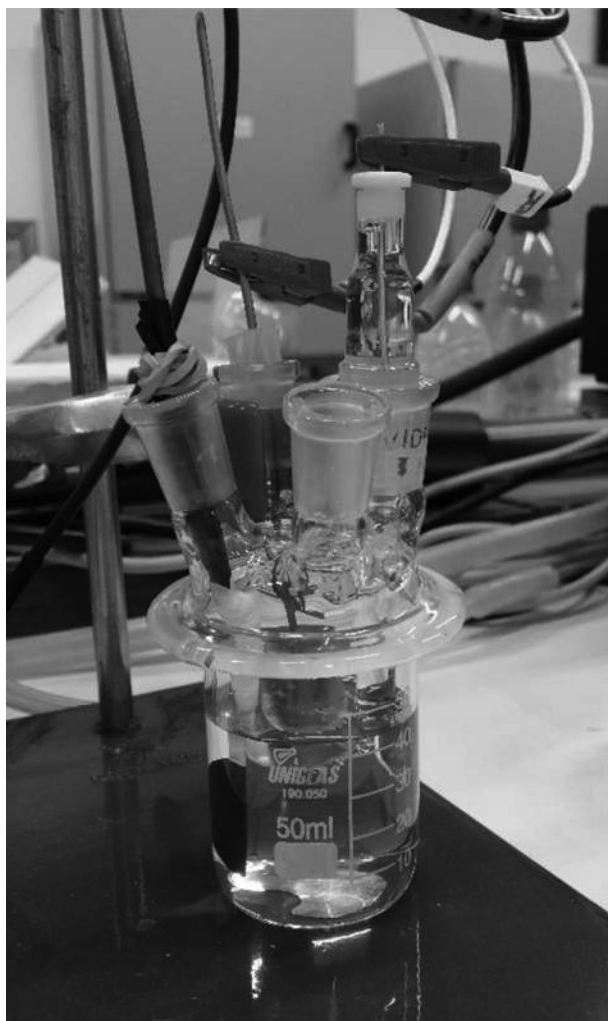


A face oposta ao contato elétrico foi lixada com lixas comerciais de granulometrias de 240 a 1500, utilizando uma Politriz Elétrica (Figura 10). Por fim, um acabamento com alumina 0,5 mm, até que se obtivesse uma superfície espelhada (Figura 10). A superfície foi limpa com acetona PA para a remoção de qualquer possível resíduo orgânico ou de lixamento, na superfície do aço.

5.4 Ensaios eletroquímicos

Para execução dos ensaios eletroquímicos, uma célula eletroquímica (Figura 11) foi montada. A célula é composta por um eletrodo de trabalho (aço previamente preparado), que é o substrato a ser analisado; um contra eletrodo de platina, que serve de auxiliar para a passagem de corrente elétrica; um eletrodo de referência – Ag/AgCl saturado com KCl; o eletrólito – inibidor de Jucá (Extrato de Jucá + HCl 0,1 mol.L⁻¹) preparado nas diversas concentrações, que é o objeto de estudo, e a própria célula eletroquímica, estrutura física para acoplamento dos eletrodos e armazenamento do eletrólito.

Figura 11 - Célula eletroquímica para ensaios de corrosão.



Os seguintes ensaios eletroquímicos foram realizados usando dois potenciostatos: um AutoLab (Figura 12), modelo PGSTAT 302N, e outro VersaSTAT 4 (Figura 13), ambos conectados a um microcomputador para controle e aquisição de dados. Para as medidas de Potencial de Circuito Aberto e de Resistência à Polarização Linear (LPR) foi utilizado o programa VersaStudio, e para as medidas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), o programa FRA.

O Potencial de Circuito Aberto é realizado com o objetivo de definir o Potencial de Corrosão. A célula eletroquímica é preparada, e ao se adicionar o eletrólito na célula, inicia-se o teste. Ensaio foi realizado com um tempo mínimo de 30 minutos (1800 s) até a estabilização do potencial. Este potencial servirá de base para os testes de RPL e de EIE.

Figura 12 - Potenciostato AutoLab modelo PGSTAT 302N.



Figura 13 - Potenciostato VersaSTAT4.



O método de RPL (ou Curva de Polarização de Tafel) fornece como resposta as correntes de corrosão, as constantes de Tafel (catódicas e anódicas) e a resistência de polarização do eletrodo de trabalho. Por meio das correntes de corrosão é possível medir a eficiência do inibidor utilizado e o tipo de inibição realizada pelo inibidor (catódica, anódica ou mista). O teste se dá após a medida do Potencial de Circuito

Aberto. O potencial de corrosão encontrado é utilizado para definir a faixa de potencial, que será de ± 250 mV em relação do Potencial de Circuito Aberto, com a velocidade de 0,125 mV/s.

O método de EIE nos fornece dados como as Resistências da Solução e de Transferência de Carga, a Capacitância de Dupla Camada Elétrica, a Resistência de Polarização do eletrodo de trabalho e algumas constantes (angular e de capacitância de elementos de fase) que poderão ser utilizadas para definir um circuito elétrico, além da eficiência do inibidor. O teste foi realizado nas frequências de 1 MHz a 10 mHz, com 10 pontos por décadas, usando uma amplitude de 5 mV, a partir do Potencial de Circuito Aberto, definido anteriormente. Por meio da Curva de Bode foi possível avaliar e comparar possíveis mecanismos de reação entre as diferentes concentrações de inibidor. E a partir da eficiência, podemos caracterizar e determinar o tipo de isoterma de adsorção e suas variáveis: Constante de equilíbrio, ângulo de fase e energia livre de Gibbs;

Todos os ensaios foram executados em triplicatas, conforme especificados na Tabela 02.

Tabela 02 - Programação de ensaios eletroquímicos para o inibidor de Jucá em diversas concentrações.

Amostras Ensaio	Potencial de Circuito Aberto			Resistência à Polarização Linear (Tafel)			Espectroscopia de Impedância Eletroquímica		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Branco	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,1 g.L ⁻¹	1	1	1	1	1	1	1	1	1
0,5 g.L ⁻¹	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1,0 g.L ⁻¹	1	1	1	1	1	1	1	1	1
1,5 g.L ⁻¹	1	1	1	1	1	1	1	1	1
2,0 g.L ⁻¹	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Total	6	6	6	6	6	6	6	6	6
							Total Geral	54	

Por fim, comparar as eficiências encontradas nos dois (02) métodos descritos: Resistência à Polarização Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

5.5 Ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e de MEV com Canhão de Elétrons por Emissão de Campo (MEV-FEG)

Após ensaios eletroquímicos de RPL, as amostras foram cortadas para reduzir a altura, lavadas em água destilada, secas e armazenadas em dessecador antes do exame no MEV.

Para a análise de MEV-FEG, a superfície do substrato foi limpa com acetona PA para a remoção de qualquer possível resíduo orgânico ou de lixamento. As amostras foram imersas durante 1800 segundos, na ausência e presença do extrato de Jucá com concentração de 2 g.L⁻¹, para obtenção do Potencial de Circuito Aberto. As amostras foram cortadas transversalmente, polidos na área cortada, lavados em água destilada, secos e armazenados em dessecador antes do exame MEV-FEG.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada no equipamento Zeiss, modelo DSM 940-A, do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

5.6 Ensaio de Espectroscopia de Ultravioleta Visível (UV/Vis)

Os ensaios de Espectroscopia UV/Vis foram realizados nas soluções de extrato de Jucá, nas concentrações de 0,1, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g.L⁻¹, em temperatura ambiente, assim como em solução de HCl 1 mol.L⁻¹, antes e após os ensaios de RPL. Uma solução de HCl 1 mol.L⁻¹ foi usado como branco em todos os ensaios de UV-Vis. Os espectros foram obtidos usando o equipamento Thermo Scientific Evolution 220, no intervalo entre 190–450 nm.

6. Resultados e Discussão

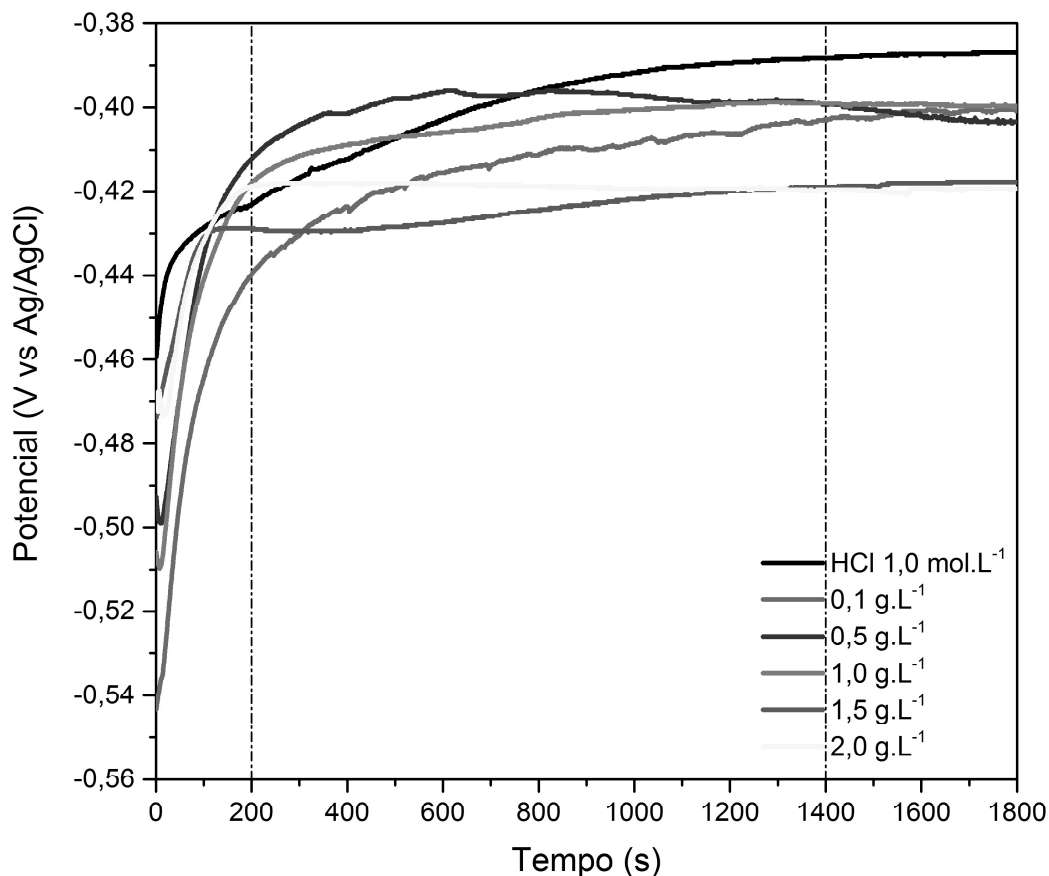
Estudos para o aço AISI 1020 foram realizados em meio de HCl 1 mol.L⁻¹ na presença e ausência de inibidor de Jucá em concentrações de 0,1, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g.L⁻¹. Foram utilizadas como técnicas as medidas de Potencial de Circuito Aberto (OCP), Resistência à Polarização Linear, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, análise para caracterização da superfície, utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e MEV com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) e o efeito da concentração na inibição de corrosão por Espectroscopia de Ultra Vermelho Visível.

6.1 Potenciais de Circuito Aberto

O aço AISI 1020 foi imerso em uma solução de HCl 1 mol.L⁻¹ na presença e ausência de inibidor durante 1800 s para atingir a estabilização do potencial de circuito aberto, ou potencial de corrosão. A Figura 14 mostra os resultados de potencial versus tempos.

Pode ser observado que a estabilização do potencial nas baixas concentrações do inibidor (0,1, 0,5 e 1,0 g.L⁻¹), e também na ausência do inibidor, foi alcançada a partir de 1400 s. Enquanto nas concentrações maiores (1,5 e 2,0 g.L⁻¹), a estabilização do potencial ocorreu muito mais rápido, em torno de 800 e 200 s, respectivamente. Esta maior estabilização se deve a maior concentração de espécies do inibidor presente na solução, que por sua vez, ocupa muito mais rápido os sítios ativos do substrato. Na ausência de inibidor, a semi estabilização só é atingida após o ataque mais agressivo do HCl sobre a superfície do substrato. O ataque pelo ácido permanece, até que todas as espécies químicas sejam consumidas, neste intervalo, o potencial tende a aumentar gradativamente, porém muito lentamente. Por isso considera-se a estabilização do potencial a partir dos 1400 s.

Figura 14 - Curva de Potencial de Circuito Abertos (OCP) na presença e ausência de inibidor verde de corrosão de Jucá em diversas concentrações.

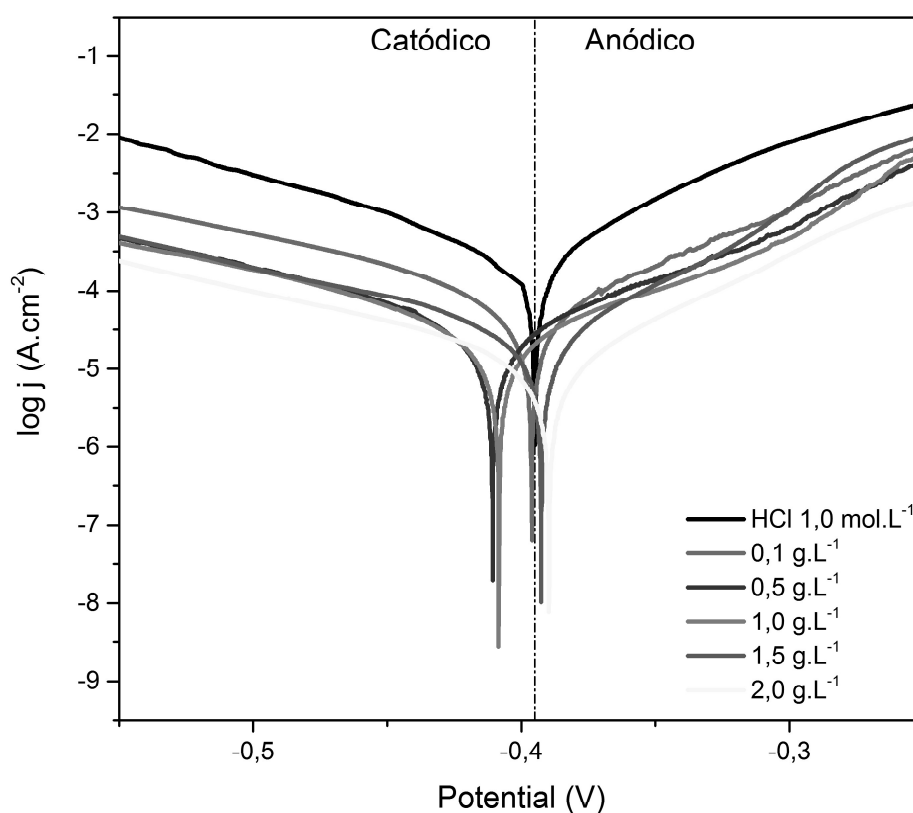


Observa-se também que com o aumento da concentração de inibidor, a evolução do potencial de corrosão tende a valores mais negativos de potencial em relação ao potencial na ausência de inibidor. Os resultados sugerem que o Jucá seja um inibidor catódico para o aço AISI 1020 nestes meios. As concentrações de 0,1, 0,5 e 1,0 g.L⁻¹, estabilizaram no potencial de corrosão em torno de -0,40 V, não apresentando diferenças significativas entre si. Já as concentrações de 1,5 e 2,0 g.L⁻¹ estabilizaram no potencial de corrosão próximo de -0,42 V. Estes deslocamentos podem ser atribuídos a formação de filmes mais uniformes na superfície do eletrodo, resultado da adsorção dos componentes do extrato na superfície.

6.2 Resistência à Polarização Linear (Curva de Polarização de Tafel)

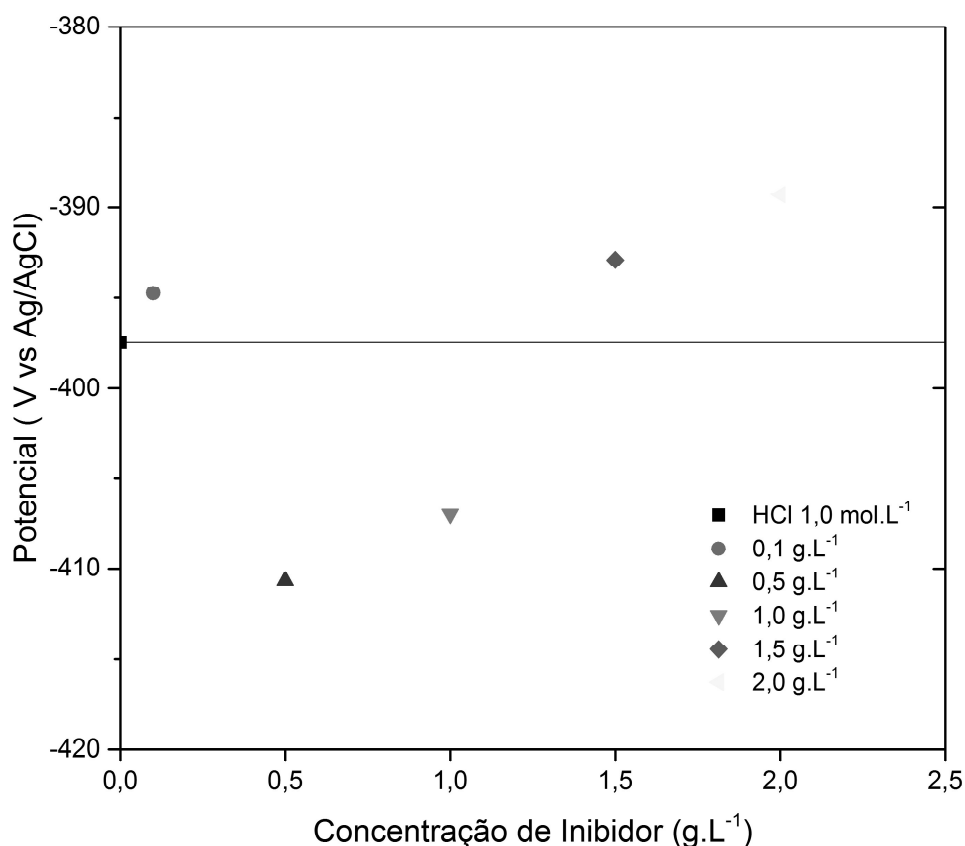
A Figura 15 mostra os resultados para as Curvas de Polarização de Tafel na presença e ausência do inibidor verde de corrosão de Jucá em meio ácido, e em diversas concentrações.

Figura 15 – Curva de Polarização de Tafel na presença e ausência de inibidor verde de corrosão de Jucá.



As curvas de Tafel revelaram regiões de polarização catódica e anódica bem definidas. Observou-se que os potenciais de corrosão (E_{corr}) para o aço AISI 1020, na presença do inibidor nas concentrações de 0,5 e 1,0 g.L⁻¹ são deslocados para os potenciais mais negativos em relação ao potencial de corrosão (E_{corr}) na ausência de inibidor, enquanto os potenciais de corrosão (E_{corr}) para o aço AISI 1020, na presença do inibidor nas concentrações de 1,5 e 2,0 g.L⁻¹ são deslocados para os potenciais positivos, comparados com o aço AISI 1020 na ausência de inibidor, conforme visualizamos na Figura 16.

Figura 16 - Relação de Concentração de Inibidor e o Potencial de Corrosão



Em relação aos potenciais de corrosão encontrados nas medidas de RPL, em comparação com os potenciais encontrados nas medidas de Potencial de Circuito Aberto, observa-se que a medida que se aumenta a concentração do inibidor, o potencial de corrosão tende a descolar-se para valores mais positivos, principalmente nas concentrações de 1,5 e 2,0 g.L⁻¹, que passaram da zona catódica para a zona anódica. Nas concentrações de 0,1, 0,5 e 1,0 g.L⁻¹ observa-se o mesmo comportamento, porém, permaneceram na mesma zona catódica, com os valores mais positivos. Isso se deve a polarização do eletrodo de trabalho, que por consequência tende a atrair as espécies do inibidor para a superfície do substrato, contribuindo na adsorção do mesmo.

As densidades de corrente (j_{corr}) anódicas e catódicas foram reduzidas na presença do inibidor, evidenciando a redução da troca iônica, e por apresentarem densidades de correntes em ambas regiões (catódica e anódica), sugere um comportamento de inibidor de tipo misto, conforme a referência de LI *et al.* (2009).

As constantes anódicas (β_a) e catódicas (β_c) de Tafel foram obtidas a partir da extrapolação das regiões lineares de Tafel das curvas, na ausência e presença de inibidor. Estas constantes são utilizadas para normalizar a curva e obter os resultados corrigidos de densidade de corrente corrosão (j_{corr}) e potencial de corrosão (E_{corr}). Os resultados das constantes de Tafel são apresentados na Tabela 03.

Tabela 03 – Dados obtidos a partir da Curva de Polarização de Tafel.

Amostras (g.L ⁻¹)	E_{corr} (mV)	j_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)	β_a (mV.dec ⁻¹)	β_c (mV.dec ⁻¹)	ϵ (%)
Branco	-397,48	236,46	66,59	104,90	-
0,1	-394,73	61,32	91,19	118,69	74,07
0,5	-410,68	34,08	109,82	131,57	85,59
1,0	-406,98	28,46	110,84	129,73	87,96
1,5	-392,88	24,08	65,07	120,67	89,82
2,0	-389,30	12,27	75,76	137,74	94,81

Fonte: Elaborado pelo Autor.

Para pequenos sobrepotenciais, pode-se usar um método de aproximação de baixo potencial para a medida da velocidade de corrosão. Para um potencial aplicado muito próximo do potencial de corrosão, a razão sobrepotencial/inclinação tipo Tafel é muito pequeno e pode seguir uma série convergente. Como resultado dessa série convergente foi estabelecido o coeficiente de Stern & Geary (STERN; GEARY, 1957), que correlaciona a corrente de corrosão e a resistência à polarização ao coeficiente de Stern & Geary (NACE et al., 1983). Essa correlação foi provada através da comparação entre a resistência de polarização calculada e medidas de perda de massa para amostras de aço (ALBERTI, 2004).

O coeficiente de Stern & Geary ou constante de Tafel pode ser determinado através das rampas anódicas e catódicas representadas pela razão “produto/soma” das inclinações de Tafel anódica e catódica.

As constantes de Tafel estão relacionadas com o coeficiente de simetria da reação, que é um parâmetro que mede a simetria da barreira de energia (VETTER, 2008). O coeficiente de simetria está relacionado com a facilidade com que os

processos de oxidação/redução ocorrem. Se for considerada a relação existente entre a variação da energia livre padrão e o avanço da reação. Uma reta a esquerda pode representar o processo de redução e uma reta a direita pode representar o processo de oxidação. Os sistemas comerciais adotam valor de 26 mV/década para o coeficiente de Stern-Geary, para avaliação de corrosão em aço carbono. Este valor é obtido partindo-se do princípio de que foram utilizados valores de 120 mV/década para as inclinações de Tafel anódica e catódica. O coeficiente de simetria está relacionado com o coeficiente de transferência de carga da reação (ALBERTI, 2004).

Os valores de j_{corr} encontrados para as medidas diminuem à medida que a concentração do inibidor aumenta, o que significa que menos corrente está passando no eletrodo, conforme podemos observar na Figura 17. A eficiência de inibição (E) foi calculada a partir dos valores de densidade de corrente de corrosão na ausência ($j_{\text{corr}0}$) e na presença (j_{corr}) dos inibidores usando a Eq. (1) e o valor obtido são apresentadas na Tabela 03.

Figura 17 - Relação Concentração do Inibidor e a Densidade de Corrente

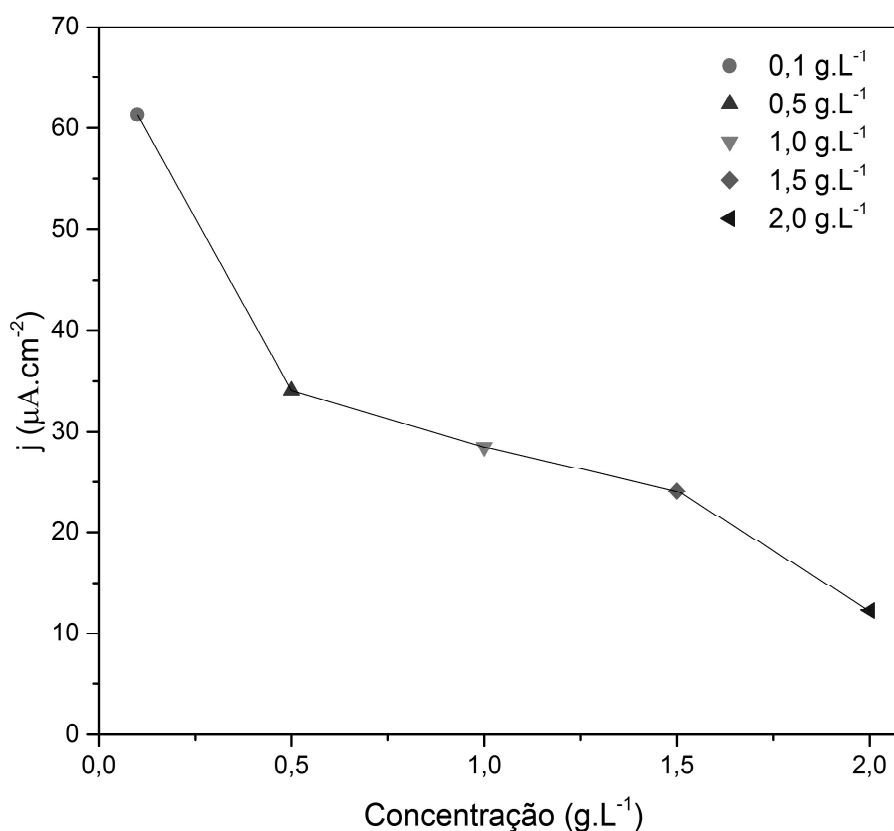
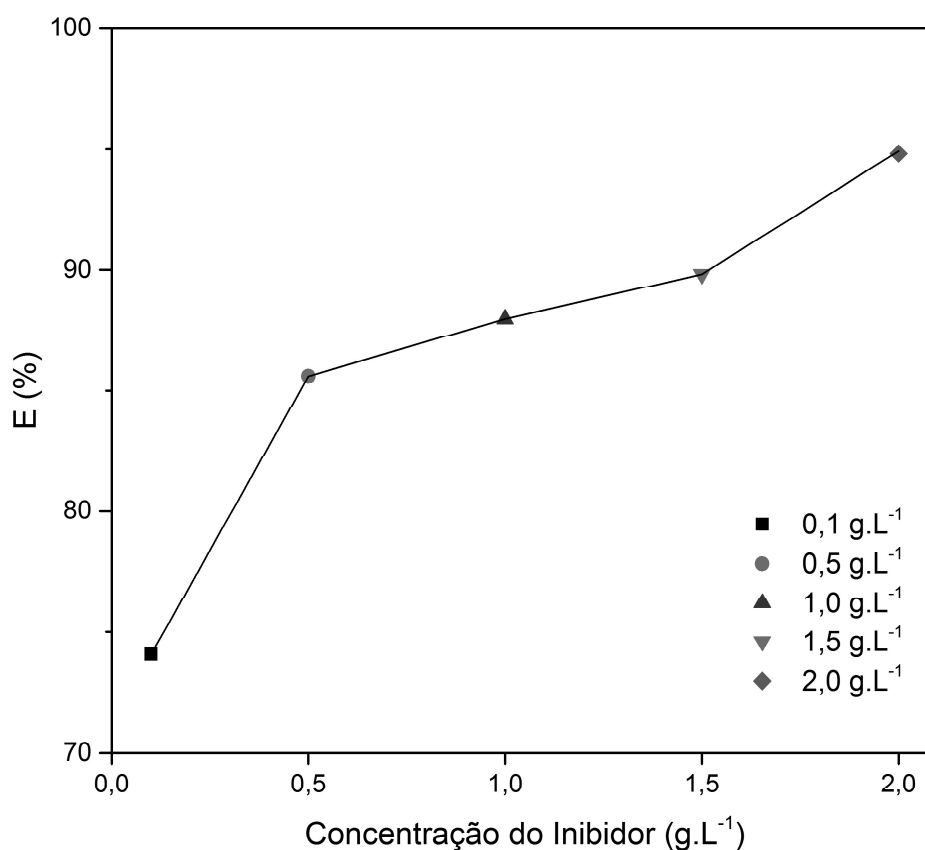


Figura 18 - Relação Concentração do Inibidor e Eficiência de Inibição



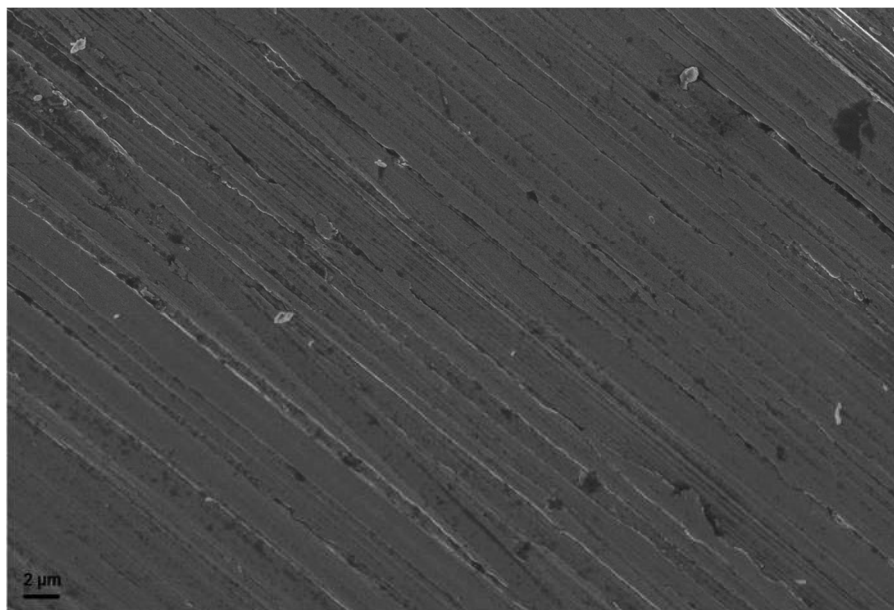
A eficiência do inibidor aumenta com o aumento de sua concentração (Figura 18), porém devemos observar que o inibidor atua de forma mista, tanto na região catódica, quanto na anódica, e dependendo de sua aplicação, deve-se levar em conta a concentração ideal, uma vez que a eficiência não muda consideravelmente em relação a sua concentração.

6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas sobre a superfície polida do aço AISI 1020 antes (imersão em meio, até o potencial de estabilização, por 30 minutos, temperatura ambiente) e após os ensaios de Resistência à Polarização Linear, na concentração de 2,0 g.L⁻¹ de inibidor e na sua ausência (ensaio em branco, só com HCl 1,0 mol.L⁻¹).

Na Figura 19, observa-se a superfície do aço AISI 1020 após polimento com lixas comerciais de granulometrias de 240 a 1500, antes da imersão em solução com ou sem inibidor. Observa-se as ranhuras geradas pelo processo de lixamento e poucas inclusões, além de fragmentos contaminantes.

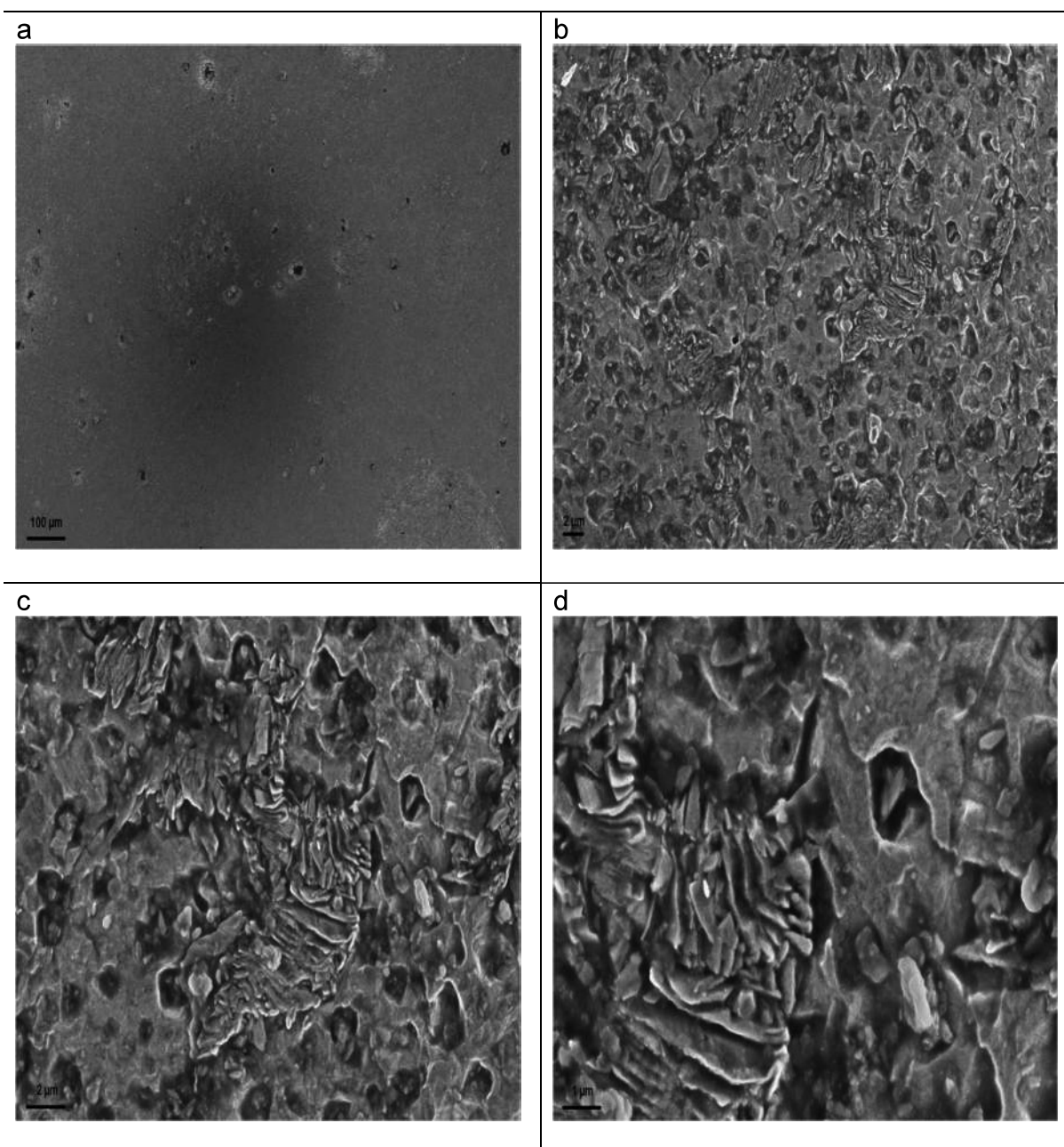
Figura 19 - MEV da superfície polida do aço AISI 1020, com aumento de 5000 X.



A Figura 20 mostra a superfície do aço AISI 1020 após o teste de Resistência à Polarização Linear com $\text{HCl } 1 \text{ mol.L}^{-1}$, com aumento de 200, 5.000, 10.000 e 20.000 vezes. Observa-se na Figura 20.a, vários pontos de inclusão, pites, e oxidação característica na presença de íons cloro. Os pites são generalizados e dispersos na superfície do metal. Possuem diferentes tamanhos e profundidades.

Ao aumentar a resolução para 5.000 X (Figura 20.b), observa-se melhor a morfologia da superfície, que agora se apresenta com regiões amorfas, com várias cavidades alveolares e outras formas do tipo folhado. É possível observar também a formação de um novo pite. As Figuras 20.c e 20.d, com resolução de 10.000 e 20.000 vezes, respectivamente, enfatizam a forma do tipo folhado, onde a corrosão em meio de ácido clorídrico propicia a formação de "folhas" de carbono, após o consumo do carboneto de ferro e da ferrita, presentes na perlita, que eventualmente irão se desprender do corpo da amostra, à medida que são consumidos pelo ácido, formando novas cavidades.

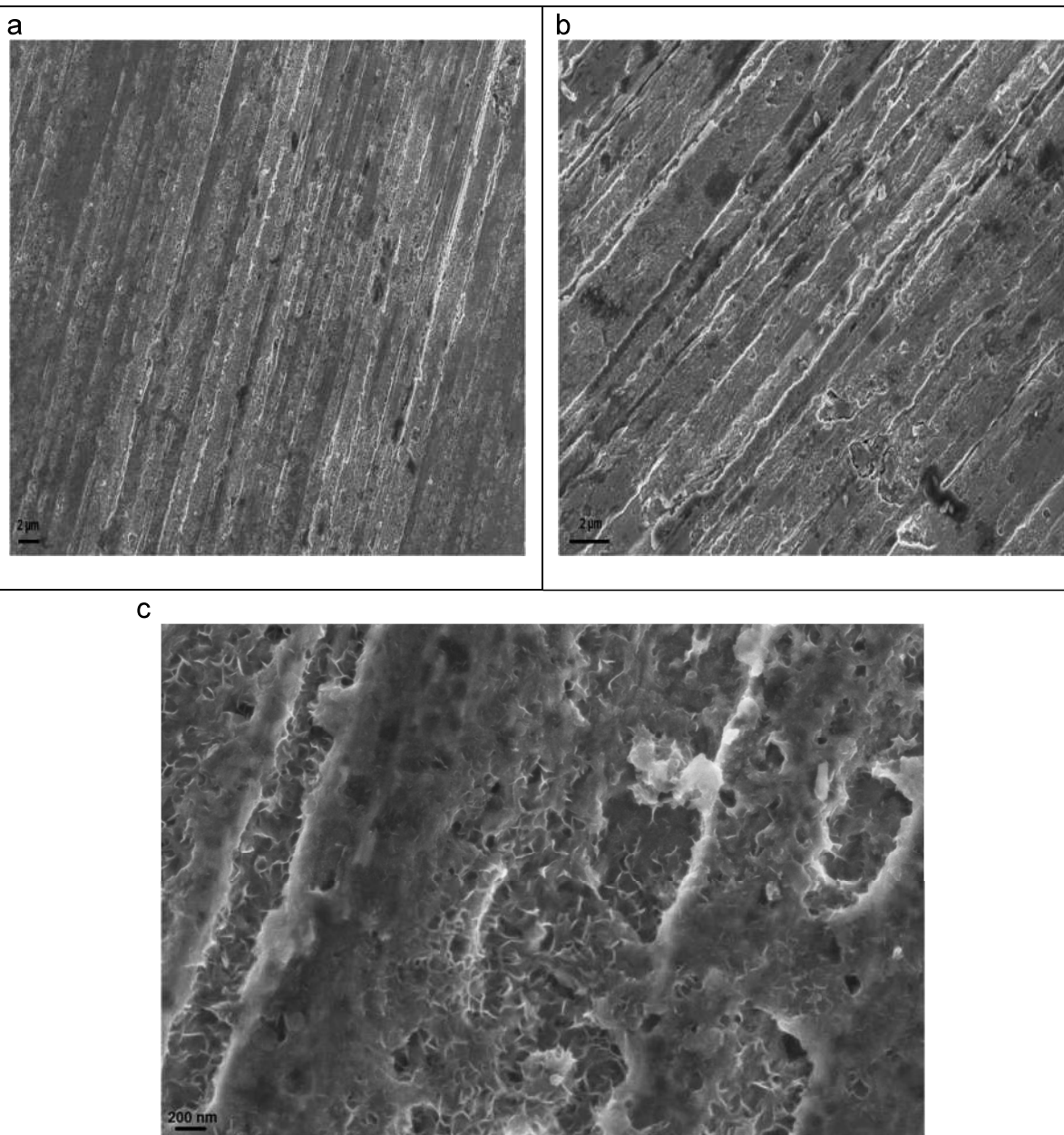
Figura 20 - MEV da superfície polida do aço AISI 1020, após Teste de RLP em HCL 1mol.L⁻¹, com aumento de: (a) 200 X; (b) 5.000 X; (c) 10.000 X; (d) 20.000 X.



A Figura 21 mostra a superfície do aço AISI 1020 antes do teste de Resistência à Polarização Linear com o inibidor de corrosão na concentração de 2 g.L⁻¹, com aumento de 5.000, 10.000 e 50.000 vezes. O substrato foi submetido ao Teste de Potencial de Circuito Aberto, permanecendo imerso na solução inibidora por 1800 s. As figuras mostram a adsorção do Jucá em toda a extensão da superfície do aço AISI 1020, sem a presença de pites, evidenciando a ação inibidora do extrato antes do teste. Nota-se alguns pontos escuros na superfície da amostra, característico de

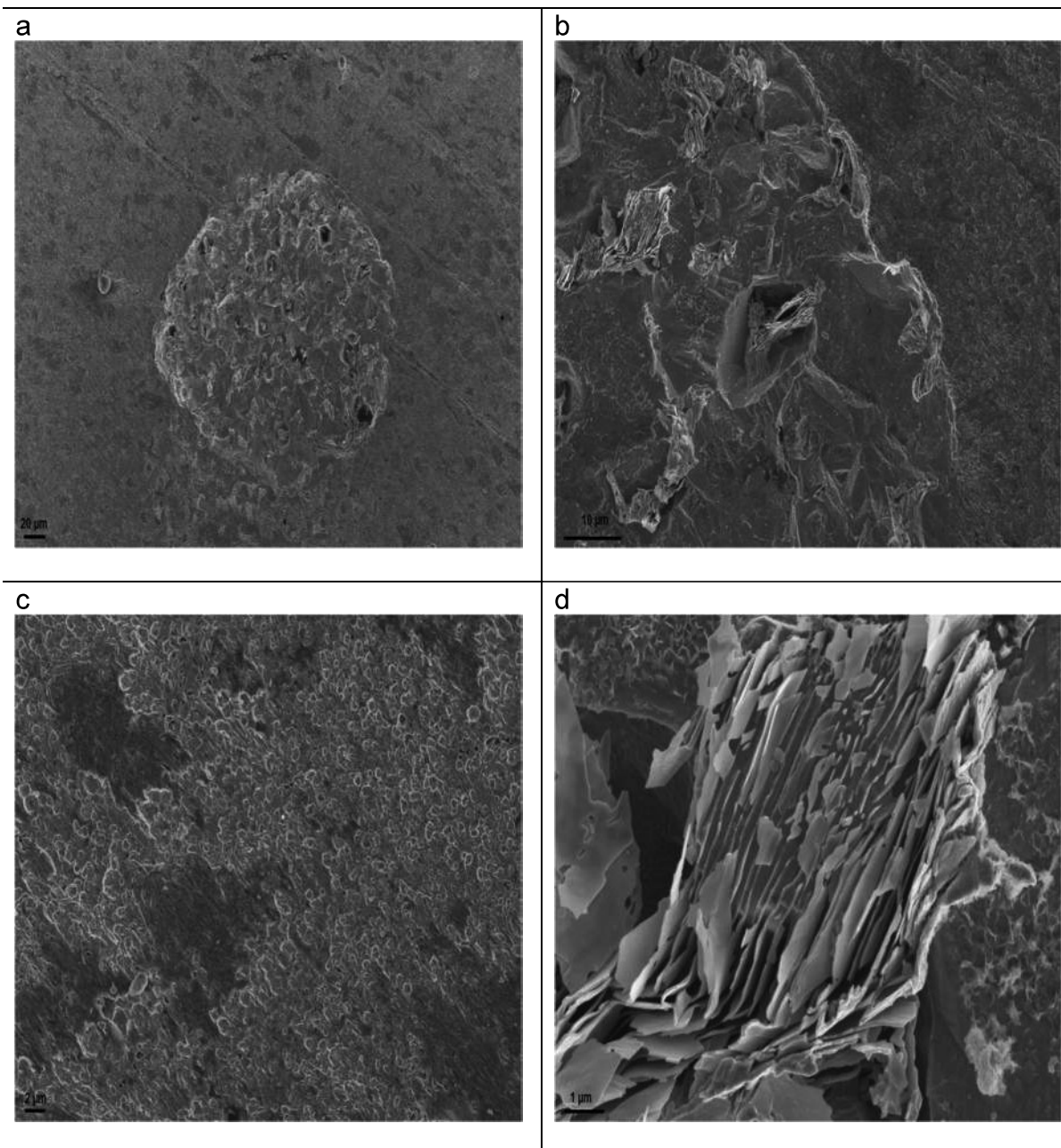
corrosão ou baixa adsorção do extrato no local, devido a prováveis prévias inclusões existentes na superfície do metal antes do efeito de inibição. Observa-se na Figura 21.c, que a morfologia da superfície é compacta, uniforme e amorfa, e, apesar de estar adsorvida em toda a superfície do substrato, por se tratar de composto orgânico, possui cavidades internas, que podem permitir a percolação da solução até o substrato, o ocasionando pontos de corrosão.

Figura 21 - MEV da superfície polida do aço AISI 1020, antes do Teste de RLP na presença de inibidor de Juca a 2g.L-1, com aumento de: (a) 5.000 X; (b) 10.000 X; e (c) 50.000 X.



A Figura 22 mostra a superfície do aço AISI 1020 após o teste de Resistência à Polarização Linear com o inibidor de corrosão na concentração de 2 g.L^{-1} , com aumento de 500, 3.000, 5.000 e 20.000 vezes

Figura 22 - MEV da superfície polida do aço AISI 1020, após o Teste de RLP na presença de inibidor de Juca a 2 g.L^{-1} , com aumento de: (a) 500 X; (b) 3.000 X; (c) 5.000 X; e (d) 20.000 X.



A Figura 22.a mostra uma área, de baixo relevo, onde ocorreu corrosão após o ensaio, circunvizinhado por uma área protegida pelo inibidor. É visível na área atacada, a presença de pites, não existentes na região ainda protegida. A Figura 22.c, apresenta a área ainda protegida pelo inibidor, nota-se a ausência de pites e processos de corrosão aparentes, que evidenciam a eficácia de inibição do extrato. Observa-se também que parte da camada adsorvida no substrato foi consumida, evidenciado pelos espaços mais escuros.

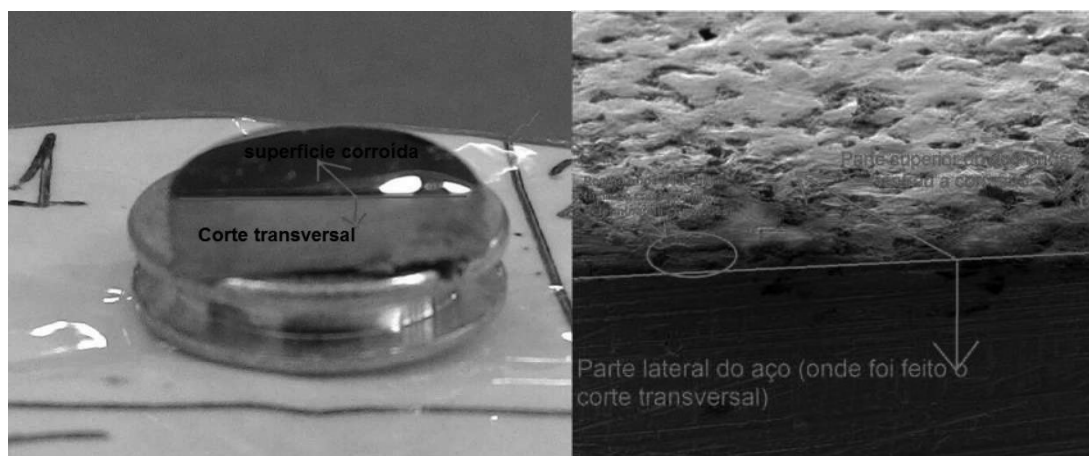
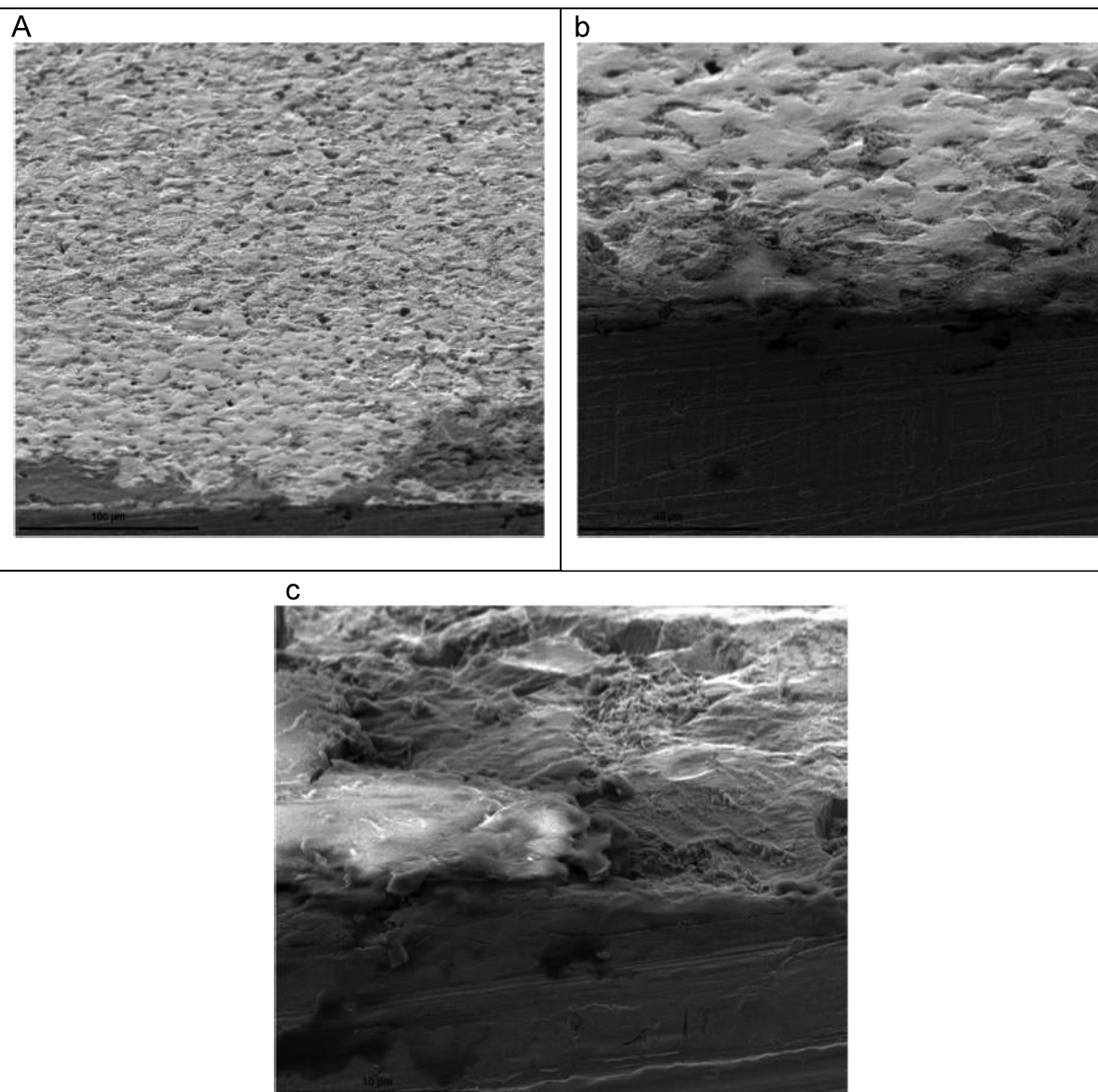
As Figuras 22.b e 22.d mostram detalhes do ataque do meio ao substrato. A região é aparentemente mais profunda que a área circunvizinha. Observa-se em alguns pontos a característica morfológica na forma de folhados, do substrato com a presença ainda do inibidor, em especial, próximos a pites, com algumas partes soltas, como num processo de descascamento ou esfoliamento.

6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG)

As análises de Microscopia Eletrônica de Varredura com canhão de elétrons por emissão de campo foram realizadas sobre a superfície polida do aço AISI 1020 após a imersão no meio, na presença e ausência de inibidor, na concentração de 2,0 g.L⁻¹, até a obtenção do Potencial de Circuito Aberto, durante 1800 segundos, em temperatura ambiente. As amostras foram cortadas transversalmente, polidas na área cortada, lavados em água destilada, secos e armazenados em dessecador antes do exame MEV-FEG. A Figura 23 apresenta o esquema da amostra preparada para o exame e posterior interpretação da imagem.

A Figura 24 mostra a superfície do aço AISI 1020 e sua seção transversal após imersão em HCl 1 mol.L⁻¹, com aumento de 1.000, 2.500 e 10.000 vezes. Na Figura 24.c é possível observar três camadas ou fases distintas: 1) uma camada formada pelo produto da corrosão; 2) uma camada de interface entre a camada externa do produto da corrosão e o substrato; 3) uma camada formada pelo próprio substrato.

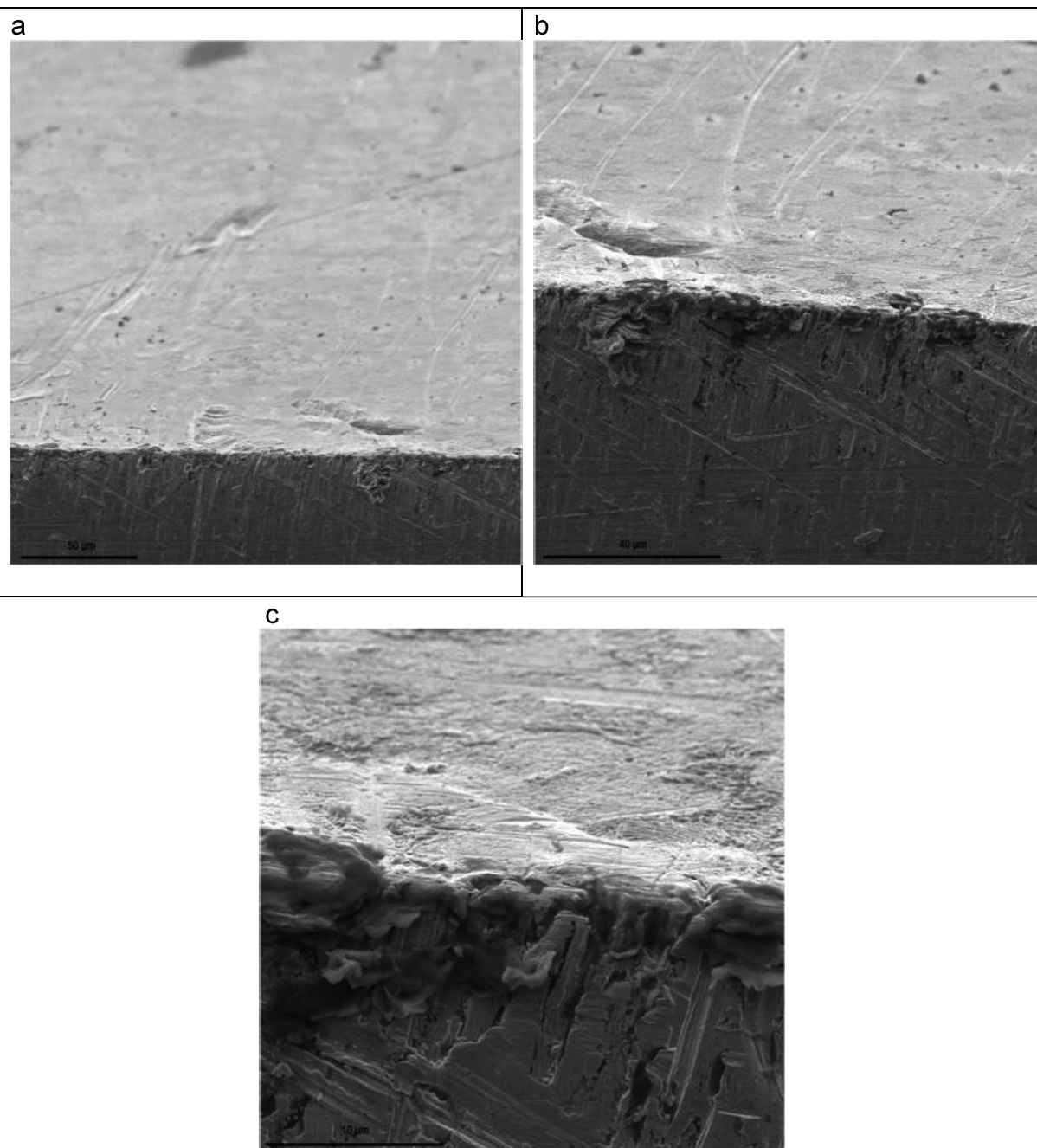
Figura 23 - Esquema da amostra prepara para o exame em MEV-FEG e interpretação da imagem.

Figura 24 – MEV-FEG da superfície polida do aço AISI 1020, cortada transversalmente, após imersão em HCl 1 mol.L⁻¹, com aumento de: (a) 1.000 X; (b) 2.500 X; e (c) 10.000 X.

A Figura 24.b mostra a superfície irregular do AISI 1020 após o processo de corrosão pelo HCl 1 mol.L⁻¹. Na seção transversal é possível observar processos internos de corrosão revelados, logo abaixo da camada externa, provavelmente oriundos do processo de formação de pite.

A Figura 24.a destaca a parte superior da amostra, onde observa-se uma grande quantidade de pites formados e uma morfologia completamente irregular, ocasionada pelo ataque severo e generalizado ao aço em meio ácido.

Figura 25 – MEV-FEG da superfície polida do aço AISI 1020, cortada transversalmente, após imersão em extrato de Jucá 2,0 g.L⁻¹, com aumento de 1.300 X; 2.500 X; e 10.000 X.



A Figura 25 mostra a superfície do aço AISI 1020 e sua seção transversal após imersão em solução de inibidor de Jucá $2,0 \text{ g.L}^{-1}$, com aumento de 1.300, 2.500 e 10.000 vezes. Na Figura 25.c é possível observar três camadas ou fases distintas: 1) uma camada provavelmente formada pelo extrato de Jucá adsorvido; 2) uma camada de interface entre a camada externa de extrato de Jucá adsorvido e o substrato; 3) uma camada formada pelo próprio substrato. O mesmo comportamento foi observado no ensaio em branco.

As Figuras 25.a e 25.b mostram uma superfície mais regular do AISI 1020, com a adsorção do extrato de Jucá após a imersão, apresentando uma morfologia mais uniforme. Na seção transversal não se observa processos internos de corrosão, como visualizado no ensaio em branco. E, não são observados a formação de pites em toda a extensão da superfície do metal, o que comprova a ação inibitória do extrato de Jucá no aço AISI 1020.

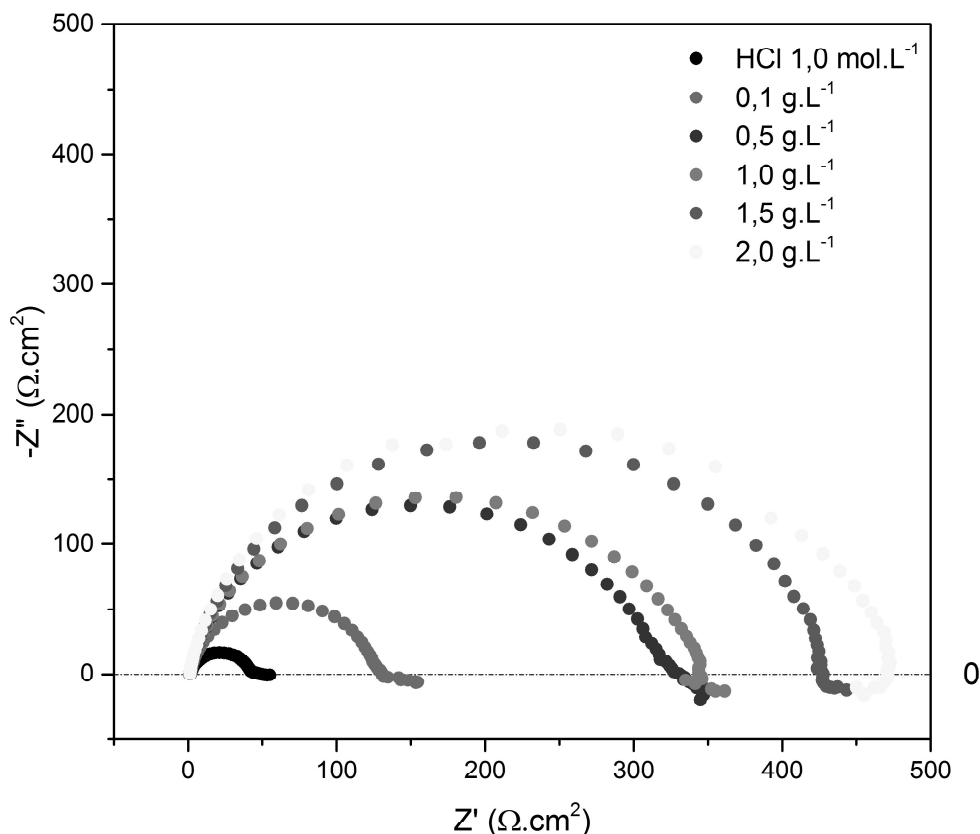
6.5 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A cinética dos processos eletroquímicos e os comportamentos capacitivos na interface aço AISI 1020/HCl 1 mol.L^{-1} na ausência e presença do inibidor foram caracterizados com medidas EIE. As Figuras 26 e 27 mostram os diagramas de Nyquist, Módulo Bode e Ângulo de fase, respectivamente, para as concentrações de inibidor. Observa-se que a forma dos diagramas de impedância permanece a mesma, apesar da adição de diferentes concentrações de inibidores, o que indica que o mecanismo de corrosão é similar no aço AISI 1020 em meio de ácido clorídrico na ausência e na presença do inibidor.

Nota-se, um arco capacitivo correspondente a um semicírculo não perfeito, sugerindo a presença de uma constante de tempo, correspondente à relaxação da dupla camada elétrica e à presença de um intermediário adsorvido. O diâmetro do semicírculo no Diagrama de Nyquist aumenta à medida que a concentração do inibidor aumenta, o que comprova o aumento da Resistência de Transferência de Carga (R_{ct}). Logo quanto maior a concentração, menos espécies químicas (íons H^+) contidas no eletrólito estarão reagindo com o substrato. As resistências são dadas pela a intercepção do semicírculo no eixo real nas regiões de alta e baixa frequência, que

são referentes as resistências da solução (R_s) e de polarização (R_p), respectivamente. A resistência de transferência de carga (R_{ct}) se dá pela diferença da R_p pela R_s .

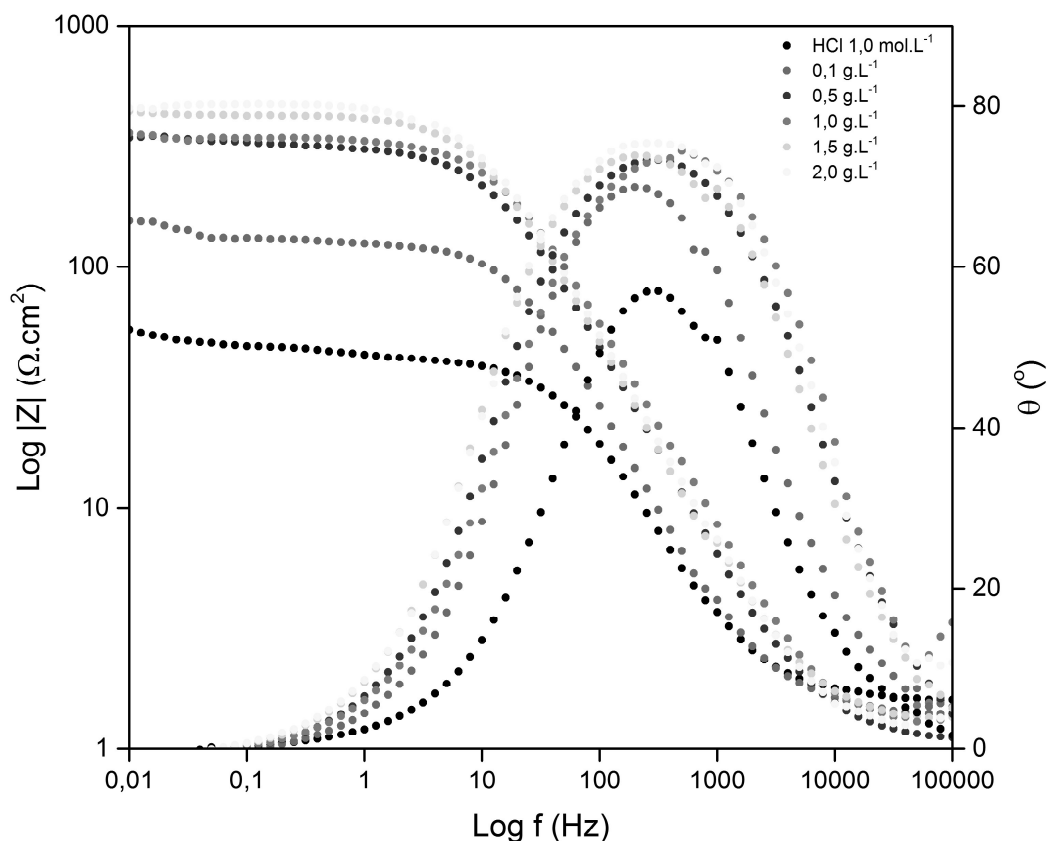
Figura 26 – Diagrama de Nyquist na presença e ausência de inibidor de corrosão verde de Jucá.



As *loops* de alta frequência com a aparência semicircular deprimida são frequentemente referidas como dispersão de frequência devido à falta de homogeneidade da superfície ou à sua rugosidade (HUSSIN et al., 2016). Além disso, os padrões de impedância mostram a formação de um arco na extremidade de baixa frequência, que é atribuído ao processo de relaxamento obtido pela espécie adsorvida ou redissolução da superfície passivada em frequências mais baixas (SINGH; QURASHI, 2010).

No Diagrama de Ângulo de Fase de Bode, todas as curvas apresentam apenas um processo de relaxamento, que correspondem a um circuito capacitivo do semicírculo nas curvas de Nyquist, em toda a gama das frequências estudadas. Pode-se observar também nas parcelas de Ângulo de Fase, que o ângulo máximo de todas as concentrações dos extratos, bem como a solução em branco, é menor que 90° .

Figura 27 – Diagrama de Módulo de Bode e Angulo de Fase na presença e ausência de inibidor de corrosão verde de Jucá.



Os valores de Capacitância de Dupla Camada (C_{dl}) foram obtidos através do Diagramas de Nyquist para a capacitância a um valor de alta frequência e para o componente real da impedância no limite de baixa frequência, referente ao fechamento do arco. Estes valores definem, respectivamente a capacitância da dupla camada elétrica e o efeito inibidor sobre a reação de transferência de carga.

Os dados de capacitância foram calculados a partir da equação (3)

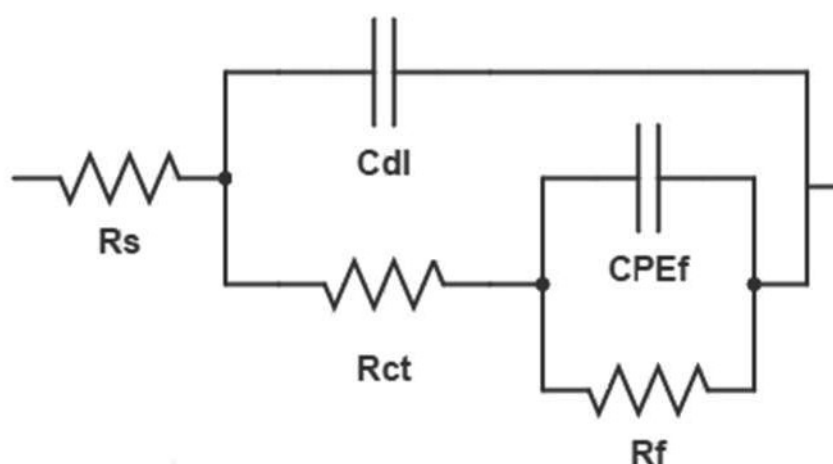
$$C_{dl} = \frac{1}{(2\pi f_{max} Z_{imag})} \quad (3)$$

Onde, C_{dl} é Capacitância de Dupla Camada; f é a frequência máxima encontrada; e, Z_{imag} , a impedância no eixo imaginário.

As parcelas de Nyquist foram modeladas com um circuito equivalente elétrico (Figura 28) composto por três resistências e dois elementos de fase constante (CPE)

que foram usados para modelar o sistema de dissolução. A presença de semicírculo deprimido é atribuída à não uniformidade e rugosidade da superfície do eletrodo de metal, daí CPE foram usados em vez de capacitores ideais. Um CPE pode ser considerado uma combinação paralela de um capacitor puro e um resistor que é inversamente proporcional à frequência angular. Quando o padrão de impedância apresenta um semicírculo deprimido, a interface metal-solução é considerada como atuando como um capacitor com superfície irregular, que é uma condição explicada pelo CPE (VICTORIA; PRASAD; MANIVANNAN, 2015). Este modelo físico também está baseado no estudo por MEV-FEG, onde foi observado a formação de uma camada uniforme sobre o substrato de aço. O modelo de circuito equivalente mostrado na Figura 28, foi proposto (ORAZEM *et al.*, 2008).

Figura 28 - Circuito equivalente para ajustes de dados do EIE.



No circuito mostrado na Figura 28, R_s representa a resistência à solução do sistema, R_{ct} é a resistência de transferência de carga para a reação de corrosão, C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica na camada metal-solução, R_f e CPE_f representam a pseudo resistência e a pseudo capacitância da camada adsorvida (TOURABI *et al.*, 2013).

Todos os parâmetros de interesse das parcelas de EIE para eletrodo de aço AISI 1020 em HCl 1 mol.L⁻¹, na ausência e presença de inibidor, foram calculados por meio do programa Nova, versão 1.11, e estão listados na Tabela 04.

A eficiência de inibição (\mathcal{E}) foi calculada a partir dos valores de resistência de transferência de carga na ausência (R_{ct0}) e na presença (R_{ct}) dos inibidores usando a Eq. (2) e os valores obtidos são apresentadas na Tabela 04.

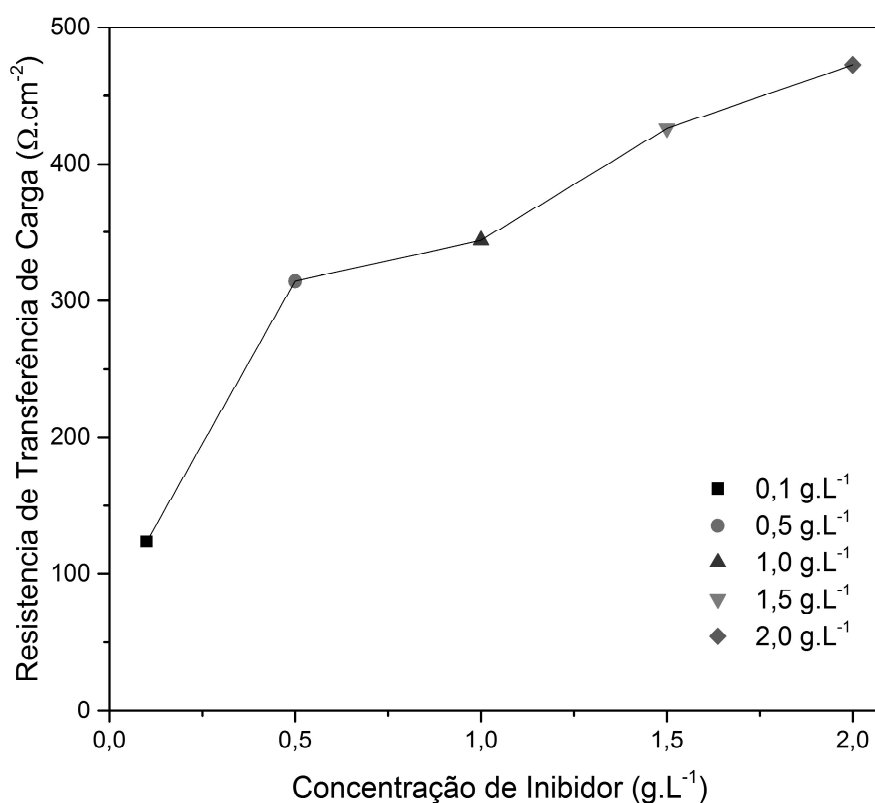
Tabela 04 - Dados dos Diagramas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

Amostras	R_s	R_p	R_{ct}	C_{dl}	CPE	Θ	ε
(g.L ⁻¹)	(Ω.cm ²)	(Ω.cm ²)	(Ω.cm ²)	(μF.cm ⁻²)	(μF.cm ⁻²)	(°)	(%)
Branco	1,58	41,21	39,63	194,12	188,98	57,04	-
0,1	1,38	125,03	123,65	64,51	102,44	69,94	67,95
0,5	1,09	315,49	314,40	40,21	73,60	73,30	87,39
1,0	1,49	345,77	344,28	36,72	66,60	74,45	88,49
1,5	1,33	427,40	426,07	37,35	66,01	73,84	90,70
2,0	1,22	473,73	472,50	42,40	70,34	75,48	91,61

Fonte: O Autor. Θ é o Ângulo de Bode.

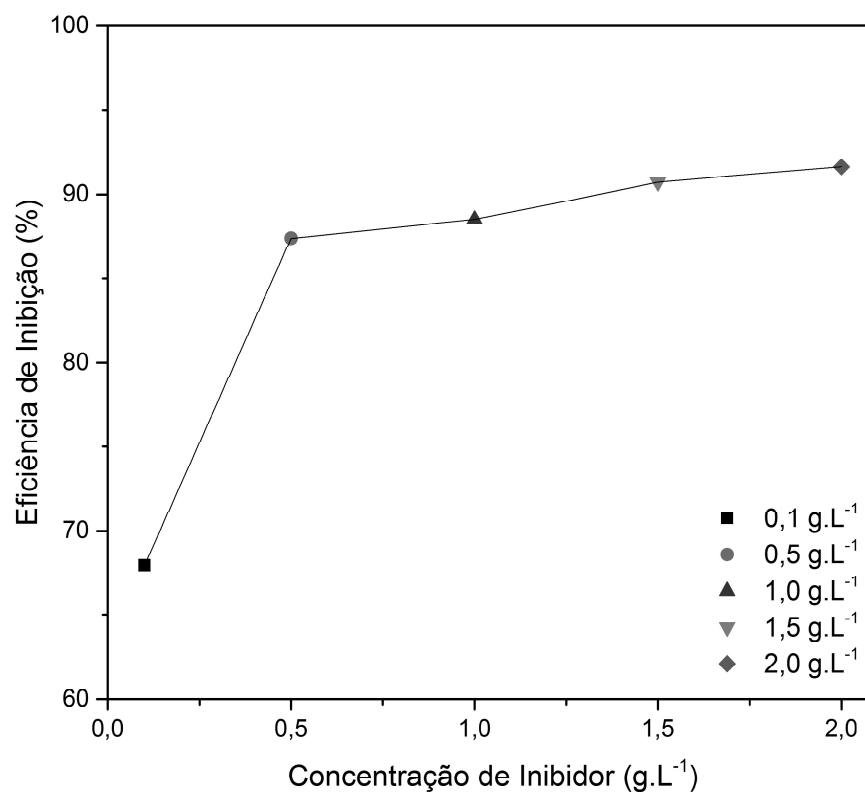
Os valores de capacitância diminuem com o aumento da concentração do extrato de Jucá, provavelmente devido ao afastamento da solução do corpo do substrato em virtude da camada formada pela adsorção do material em sua superfície, da mesma forma que aumenta a Resistência de Transferência de Carga, conforme podemos observar nas Figuras 29.

Figura 29 - Relação entre a Concentração e a Resistência de Transferência de Carga.



Logo, observa-se que a eficiência do inibidor aumenta com o aumento de sua concentração do extrato de Jucá, conforme observa-se na Figura 30.

Figura 30 - Relação entre a Concentração do Inibidor e a Eficiência de Inibição no Ensaio de EIE.



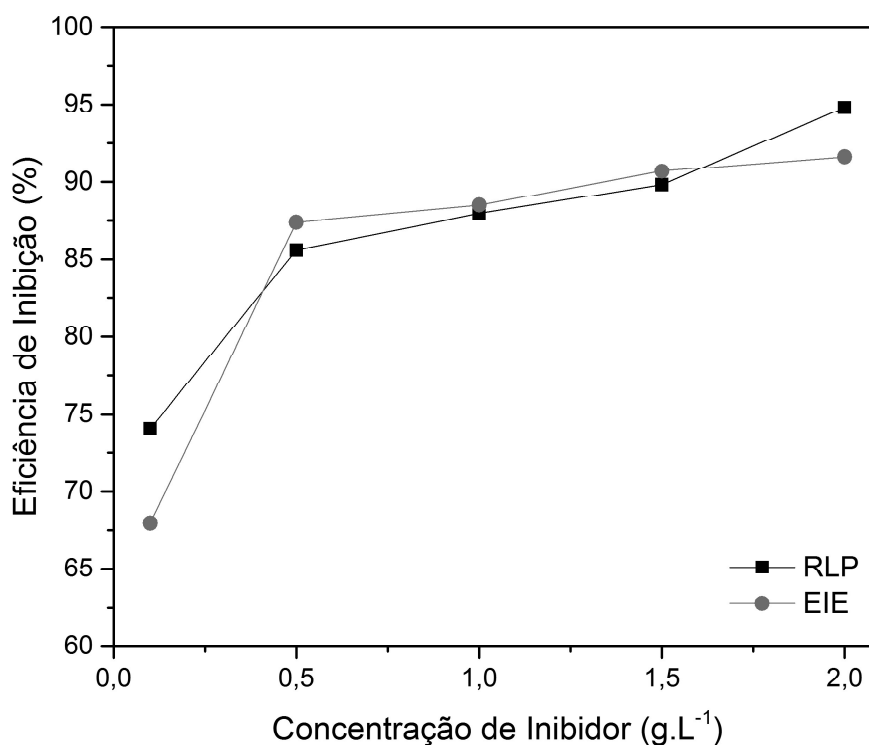
O mesmo comportamento foi observado nos ensaios de RPL. Os valores de eficiência encontrados na EIE são próximos aos valores de Resistência à Polarização Linear. Na Tabela 05 e na Figura 31, é possível comparar as eficiências encontradas pelos métodos empregados.

Tabela 5 - Comparação de Eficiência entre os Métodos de RPL e EIE.

Amostras (g.L ⁻¹)	E (%) (RPL)	E (%) (EIE)
0,1	74,07	67,95
0,5	85,59	87,39
1,0	87,96	88,49
1,5	89,82	90,70
2,0	94,81	91,61

Fonte: O Autor.

Figura 31 - Comparação de Eficiência de Inibição de Corrosão pelo Juca pelos métodos de RPL e EIE.



Portanto, os métodos eletroquímicos utilizados apresentaram resultados aproximados de Eficiência de Inibição de Corrosão, utilizando o Jucá, frente ao Ácido Clorídrico 1 mol.L⁻¹, podendo ambos serem empregados para esta avaliação. No entanto, o método de EIE possui vantagens sobre o de RPL, por ser um método não destrutivo, preservando as características físicas do substrato (ausência de pites e outros tipos de corrosão), além de ser de rápida execução. Uma vantagem do método de RPL, seria o estudo da morfologia da superfície do substrato após a realização do ensaio, na presença e ausência do inibidor, além da influência da polarização nas moléculas do inibidor sobre o substrato, que auxiliam na adsorção do material, por consequência, em um melhor resultado de eficiência de inibição.

6.6 Isotherma de Adsorção

Para o estudo da adsorção do inibidor sobre o substrato, assume-se uma relação direta entre a cobertura de superfície (θ) e a eficiência de inibição (\mathcal{E}), como

$\theta = \varepsilon / 100$. Considerando os valores de eficiência de inibição obtidos a partir dos dados de EIE, foi determinado a Isoterma de Adsorção através do grau de cobertura de superfície (θ) do aço. O modelo de isoterma de adsorção testado foi a de Langmuir.

O modelo de Langmuir foi desenvolvido inicialmente para adsorção de moléculas de um gás nobre sobre uma superfície sólida (ATKINS; PAULA, 2009; VETTER, 1967). O referido modelo considera que:

- Ocorre a formação de uma monocamada;
- Não existe interação lateral entre espécies vizinhas adsorvidas;
- Cada sítio acomoda uma única espécie adsorvida;
- As moléculas são adsorvidas em sítios definidos e localizados;
- A energia de adsorção é a mesma em todos os sítios;
- No equilíbrio, as velocidades dos processos de adsorção e dessorção são iguais (RUTHVEN, 1984).

Para o processo de adsorção de um gás “X” sobre a superfície de um metal “M”, tem-se:



A velocidade de adsorção do gás, V_{ads} , é proporcional à sua pressão e ao número de sítios disponíveis na superfícies, portanto, a velocidade de adsorção V_{ads} é dada pela equação 4 (RIBAS, 2005):

$$V_{\text{ads}} = k_{\text{ads}} \cdot P_X \cdot N(1-\Theta) \quad (4)$$

Onde: k_{ads} é a constante de velocidade de adsorção; P_X é a pressão parcial da espécie gasosa X; N é o número total de sítios disponíveis para adsorção; Θ é a fração da superfície recoberta.

Como a velocidade de dessorção, V_{des} é proporcional ao número de espécies adsorvidas, $N\Theta$, tem-se pela equação 5:

$$V_{\text{des}} = k_{\text{des}} \cdot N\Theta \quad (5)$$

Onde: k_{des} é a constante da velocidade de dessorção; N é o número total de sítios disponíveis para adsorção; Θ é a fração da superfície recoberta.

Sabendo que no equilíbrio a velocidade dos processos de adsorção e dessorção são iguais:

$$V_{ads} = V_{des} \quad (6)$$

$$k_{ads} \cdot P_X \cdot N(1-\Theta) = k_{des} \cdot N\Theta \quad (7)$$

Rearranjando, obtemos a equação 8:

$$\frac{\Theta}{(1-\Theta)} = \frac{k_{ads}}{k_{des}} P_X \quad (8)$$

Onde, $k_{ads}/k_{des} = K_{ads}$, que é a constante de equilíbrio de adsorção para a distribuição das espécies entre a superfície e a fase gasosa.

O modelo pode ser estendido a sistemas onde ocorre a adsorção de uma molécula ou íon presente em solução, sobre uma superfície sólida. Neste caso a pressão " P_X " do gás é substituída pela concentração " C " da espécie em solução (RIBAS, 2005). Assim, o modelo de Langmuir pode ser representado pela Equação 9 ou 10:

$$\frac{\Theta}{(1-\Theta)} = K_{ads} \cdot C \quad (9)$$

Ou

$$\Theta = K_{ads} \cdot C - K_{ads} \cdot C \cdot \Theta \quad (10)$$

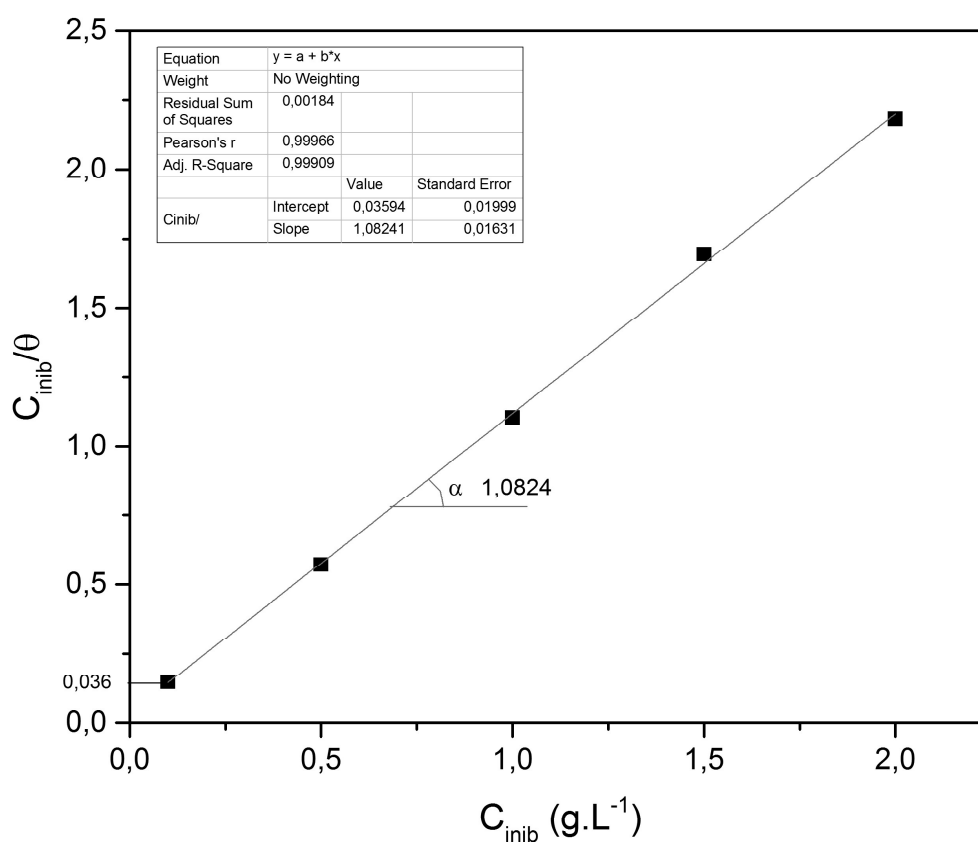
Dividindo a Equação 10 por $K_{ads} \cdot \Theta$, e rearranjando os termos, obtemos a Equação 11, tida como o melhor ajuste a partir de todas as isotérmicas testadas.

$$\frac{C_{inib}}{\Theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inib} \quad (11)$$

Onde (C_{inib}) é a concentração do extrato inibidor, θ é o grau de cobertura da superfície e K_{ads} é a constante de equilíbrio do processo de adsorção-dessorção.

Um gráfico C_{inib}/θ versus C_{inib} foi traçado (Figura 32). O valor do coeficiente de correlação (R^2) foi usado como um indicador para determinar o melhor ajuste da Isoterma de Adsorção.

Figura 32 - Isoterma de Adsorção de Langmuir para o extrato de Jucá em HCl 1 mol.L⁻¹ frente ao aço AISI 1020.



A Figura 32 mostra a Isoterma de Adsorção de Langmuir como C_{inib}/θ versus (C_{inib}). Uma linha reta foi obtida no gráfico, obtendo-se assim o coeficiente angular (*slope*), coeficiente linear (*intercept*) e o coeficiente de correlação (R^2) que é aproximadamente 1, obtendo a Equação 12:

$$\frac{C_{inib}}{\theta} = 0,03594 + 1,08241 \cdot C_{inib} \quad (12)$$

O inverso do coeficiente linear obtido no gráfico corresponde ao valor de K_{ads} para o sistema estudado. Os outros parâmetros de adsorção derivados da Isotérmica de Langmuir estão listados na Tabela 06.

Tabela 06 - Dados da Isoterma de Adsorção de Langmuir na presença do inibidor frente ao aço AISI 1020.

Extrato	Coeficiente Angular	Coeficiente Linear	R²	K_{ads}	ΔG^o_{ads} (kJ/mol)
Jucá	1,0824	0,03594	0,9991	27,82	-18,20

A Isotérmica de Langmuir postula adsorção de uma monocamada de um adsorbato (inibidor) em um adsorvente (superfície de metal) não leva em consideração as interações entre as espécies adsorvidas. Extratos de plantas são compostos de muitos compostos orgânicos que podem ser adsorvidos de forma diferente na superfície do metal. Tais espécies adsorvidas podem interagir por repulsão mútua ou atração. É também possível que alguns componentes dos extratos possam ser adsorvidos sobre os locais anódicos e catódicos, resultando no desvio do gradiente unidade.

A constante de equilíbrio para o processo de adsorção-dessorção (K_{ads}) mostrada na Tabela 06 foi usado para calcular o padrão de Energia Livre de Gibbs do processo de adsorção com base nas relações dadas na Equação (13):

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55.5 \times K_{ads}) \quad (13)$$

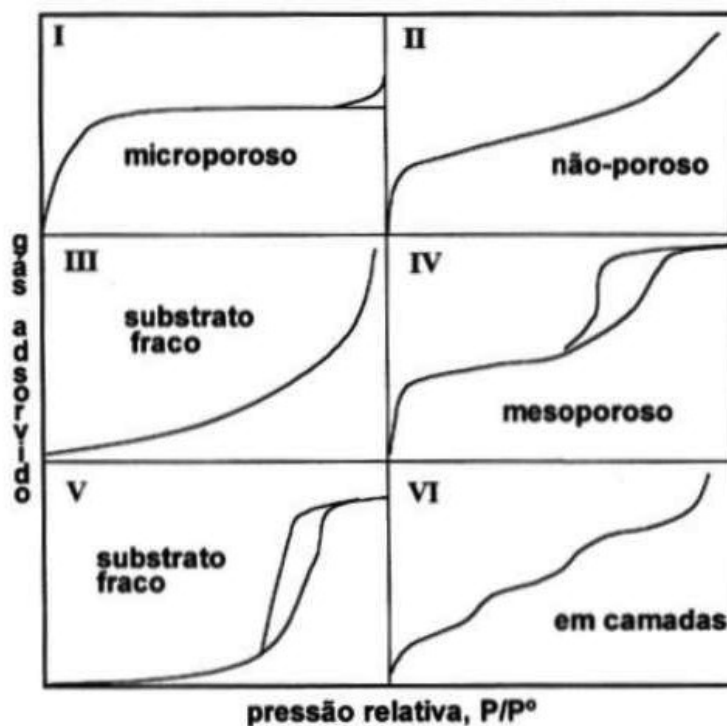
onde R é a constante dos gases molar (8,3145 J.K⁻¹.mol⁻¹), T é a temperatura (298,15) e 55,5 é a concentração de água expressa em mol.L⁻¹, por se tratar de uma solução aquosa.

Pode ser visto na Tabela 06 que o valor da Energia Livre de Gibbs para o processo é negativo, o que indica a estabilidade e a espontaneidade do processo de adsorção. Segundo a termodinâmica, para um processo ser espontâneo, é necessário que a diferença entre a energia livre de Gibbs do estado final e a do estado energia seja negativa.

Este valor também é consistente com a fisissorção (adsorção física) dos componentes dos extratos sobre a superfície de aço, pois apresentam valor médio próximo de -20 kJ.mol^{-1} (EBENSO *et al.*, 1999; KANDEMIRLI; SAGDINC, 2007; PAUL SCHWEINSBERG *et al.*, 1988), resultante da interação eletrostática entre as moléculas carregadas e uma superfície de metal carregada.

Uma outra forma de classificar a adsorção é representá-la na forma de isoterma pelo grau de cobertura versus concentração ($\theta \times C$), onde associa-se a partir do gráfico formado o tipo de adsorção. Segundo a IUPAC, existem seis tipos de isotermas, a Figura 33 relaciona elas.

Figura 33 - Classificação das isotermas de adsorção pela IUPAC.

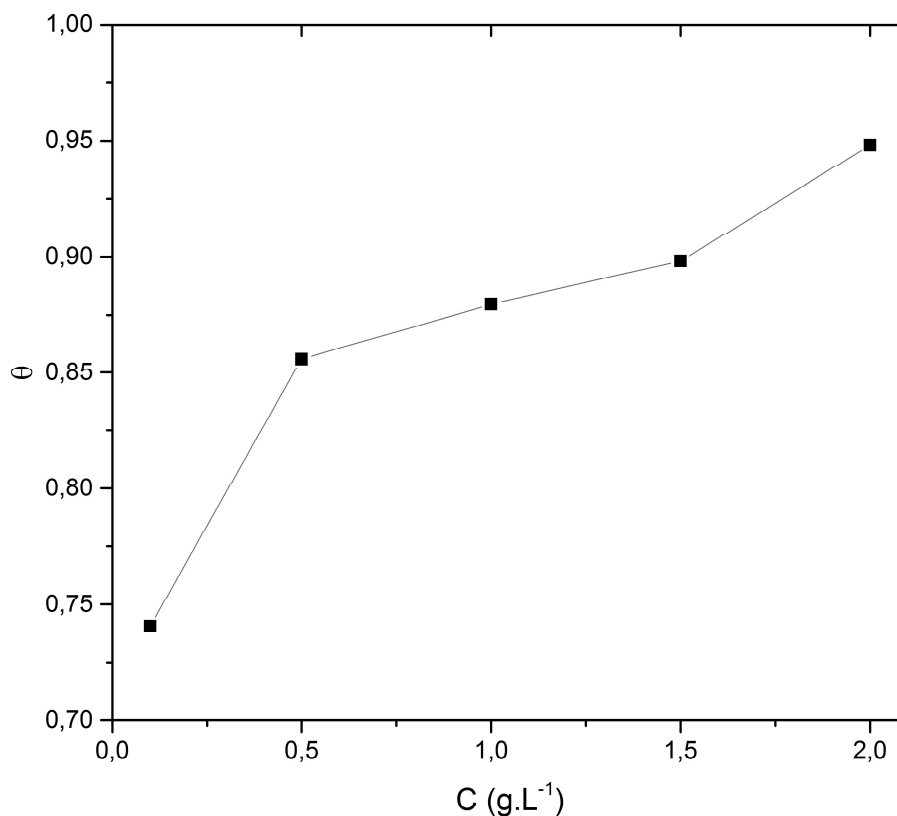


Fonte: (SCHEER, 2002)

A isoterma do tipo I representa a adsorção em monocamada de materiais micro porosos. A do tipo II mostra como seria a adsorção sobre um material não poroso. Quando as moléculas do meio têm uma força coesiva muito forte, isotermas do tipo III e V são esperadas para matérias não porosos e porosos, respectivamente. A isoterma do tipo IV representa uma isoterma com histerese. Já a isoterma do tipo VI mostra uma adsorção com formação de multicamada (SCHEER, 2002).

A Figura 34 apresenta a Isoterma de adsorção formada pelo extrato de Jucá no aço AISI 1020.

Figura 34 - Isoterma de Adsorção de Langmuir ($\theta \times C$) para o extrato de Jucá no aço AISI 1020.



Portanto, a Isoterma de Adsorção de Langmuir apresenta um comportamento próximo a do Tipo II, onde postula que o adsorbato cobre o adsorvente até a formação de uma monocamada e o processo continua com adsorção de multicamadas. Esse perfil é frequente nos processos de adsorção física (fisissorção), que normalmente ocorrem em baixas temperaturas, rapidamente e é reversível (RUTHVEN, 1984).

6.7 Espectroscopia de Ultravioleta Visível (UV/Vis)

Os ensaios de Espectroscopia UV/Vis foram realizados nas soluções de extrato de Jucá, nas concentrações de 0,1, 0,5, 1,0, 1,5 e 2,0 g.L⁻¹, em temperatura ambiente, assim como em solução de HCl 1 mol.L⁻¹ (ensaio em branco), antes e após os ensaios de Resistência à Polarização Linear. Uma solução de HCl 1 mol.L⁻¹ foi usado como

branco em todos os ensaios. Os espectros foram obtidos no intervalo entre 190 a 450 nm, faixa em que o espectro é viável para a amostra em estudo.

A Figura 35 apresenta os espectros obtidos por UV/Vis. O íon Ferro é o maior componente do aço AISI 1020 e pode ser estudado pela reação de complexação dos íons de ferro e as espécies ativas do inibidor de corrosão (ODEWUNMI; UMOREN; GASEM, 2015a). A presença do íon de Ferro pode ser observada por meio do pico de absorvância próximo de 340 nm na solução de HCl 1 mol.L⁻¹ após o ensaio de Resistência à Polarização Linear (Figura 35.a). Antes do ensaio de RLP, observamos a ausência de picos.

Nos demais espectros, na presença do extrato de Jucá, nas concentrações de 0,1 (Figura 35-b), 0,5 (Figura 35-c), 1,0 (Figura 35-d), 1,5 (Figura 35-e) e 2,0 g.L⁻¹ (Figura 35-f), foram observados o mesmo pico, na região de 340 nm, contudo, com uma absorvância maior à medida que se aumenta a concentração do extrato, devido a concentração de íon de ferro existente no próprio extrato (antes do ensaio de Resistência à Polarização Linear) e os íons de ferro provenientes da corrosão do aço (após ensaio de Resistência à Polarização Linear). Nas demais faixas do espectro, não houveram mudanças significativas.

Comparando o efeito de inibição do extrato de Jucá nos espectros de (b) a (f) da Figura 35, observa-se que, ao aumentar a concentração de inibidor, a diferença de absorvância, antes e após o ensaio de Resistência à Polarização Linear, diminui, isto é, menos íons de ferro estão sendo liberado para o meio, comprovando a ação do inibidor. Isso se deve a formação do filme formado na superfície do aço AISI 1020, que reduz a transferência de íons de Ferro para a solução. Na Figura 36, podemos avaliar estas variações, analisando somente a faixa onde ocorreram mudanças significativas no espectro, faixa de 300 a 400 nm, na ausência (Figura 36.a) e presença do inibidor, para as concentrações de 0,1 (Figura 36.b), 0,5 (Figura 36.c), 1,0 (Figura 36.d), 1,5 (Figura 36.e) e 2,0 g.L⁻¹ (Figura 36.f).

Analisando a absorvância no pico de 340 nm, pode-se estimar uma Eficiência de inibição do extrato de Jucá por meio da Equação (14):

$$\varepsilon = 100 - \left(\frac{A_n - A_0}{A_n} \right) \times 100 \quad (14)$$

Onde: ε é a eficiência de inibição; A_n é a absorvância na amostra após o ensaio de RPL; A_0 é a absorvância na amostra antes do ensaio de RPL.

Figura 35 - Espectros de absorvância por UV/Vis das soluções de extratos de Jucá e HCl 1 mol.L⁻¹, na presença e ausência do aço AISI 1020.

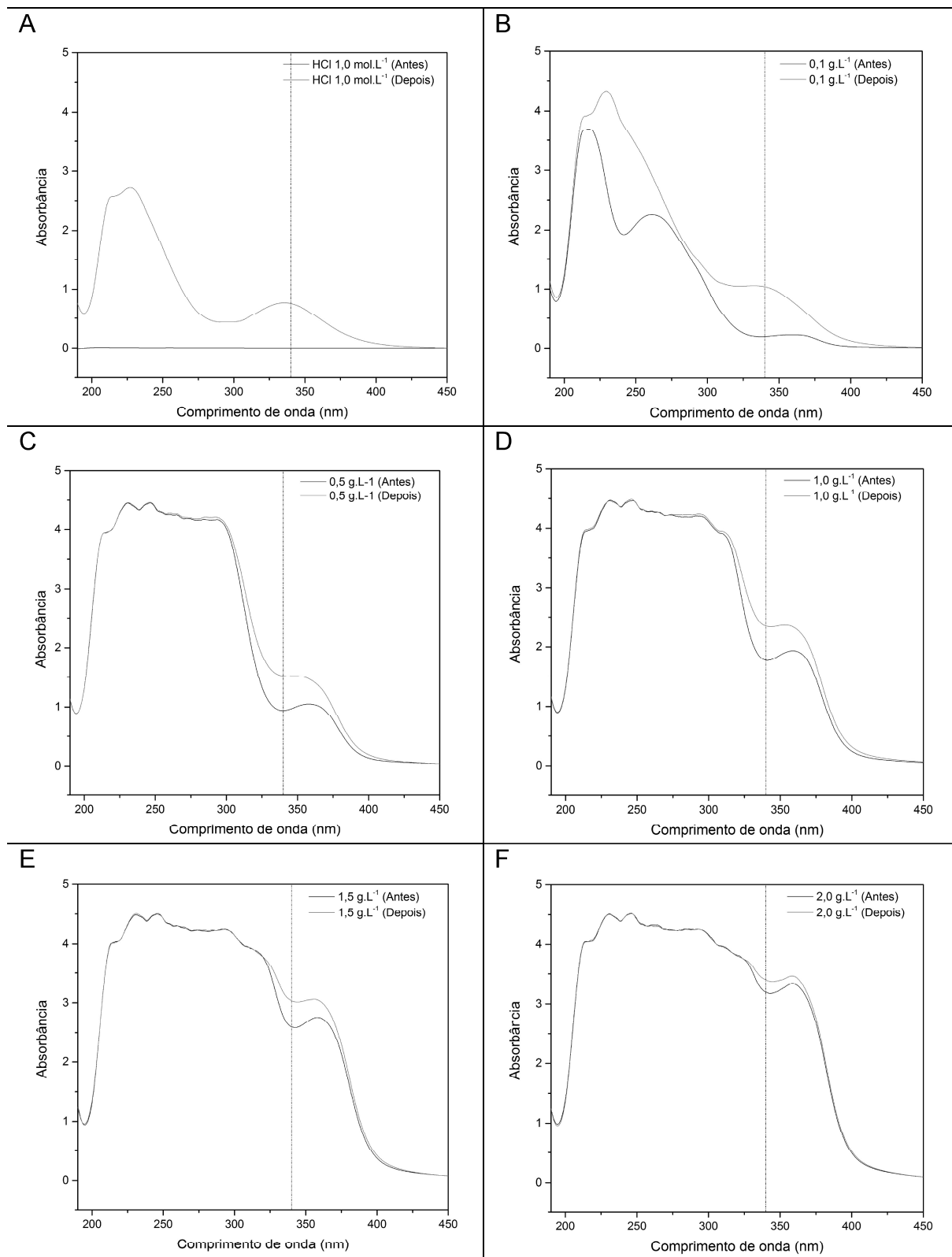
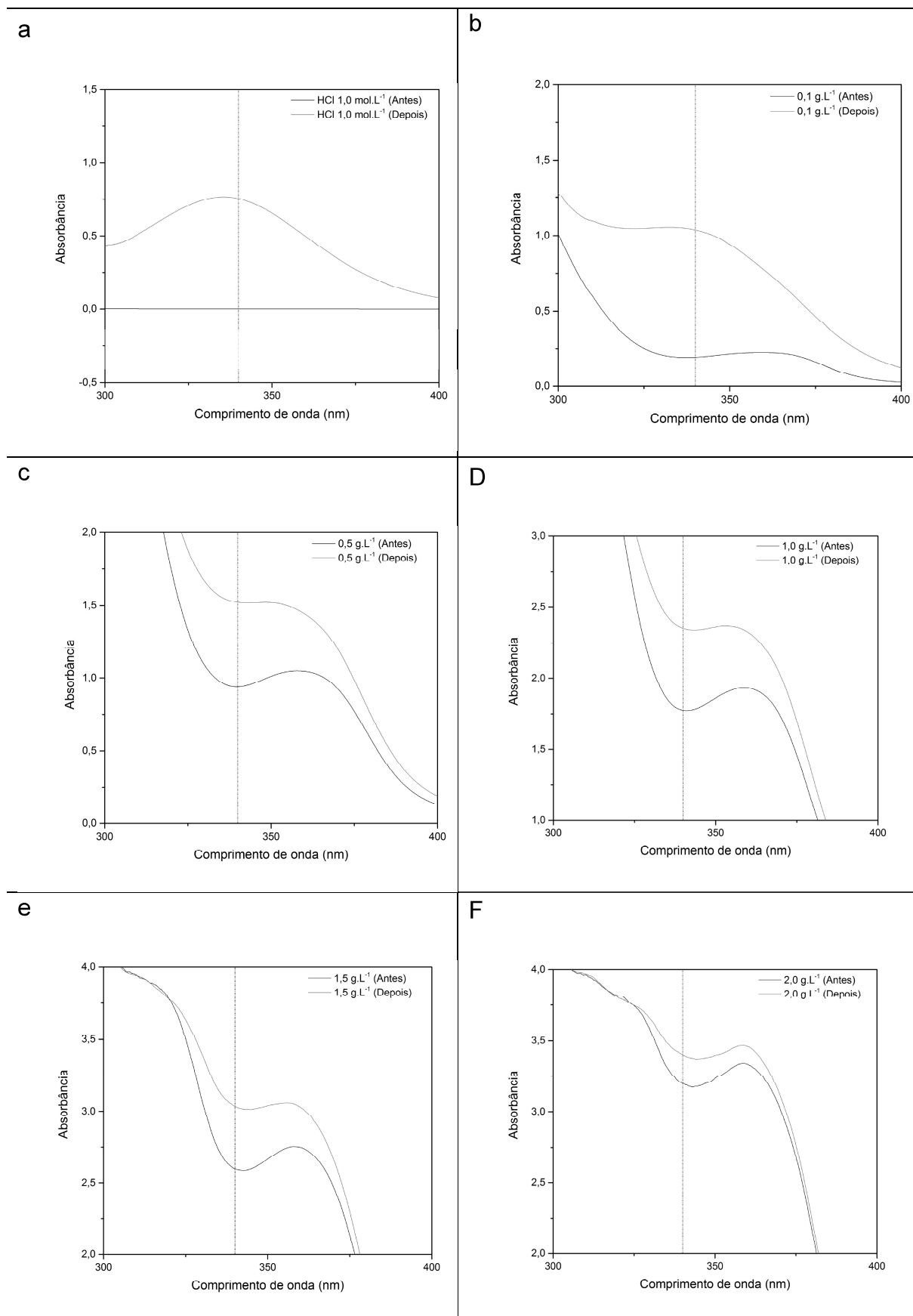


Figura 36 - Espectros de absorvância por UV/Vis das soluções de extratos de Jucá e HCl 1 mol.L⁻¹, na presença e ausência do aço AISI 1020 , na faixa de 300 a 400 nm.

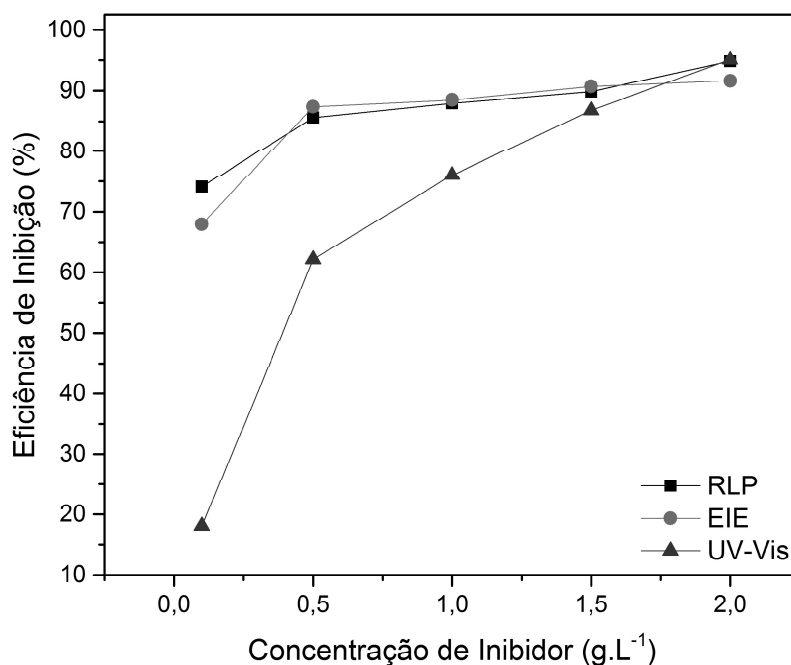


Os resultados calculados para a Eficiência de Inibição de Corrosão, utilizando o método proposto de Espectroscopia de Ultravioleta Visível, estão dispostos na Tabela 07.

Tabela 07 - Dados de absorvância a 340 nm para cálculo da Eficiência de Inibição (ϵ), antes e após o Ensaio de Resistência à Polarização Linear.

Amostras (g.L ⁻¹)	Absorbância antes do RPL	Absorbância após o RPL	ϵ (%)
Branco	0	0,76688	-
0,1	0,1914	1,05441	18,15
0,5	0,96908	1,55917	62,15
1,0	1,85404	2,43778	76,05
1,5	2,73186	3,14655	86,82
2,0	3,31937	3,49023	95,10

Figura 37 - Comparação de Eficiência de Inibição de Corrosão pelo Juca pelos métodos de RPL, EIE e UV-Vis.



Os resultados apresentados na Tabela 07 e na Figura 37 são uma estimativa e servem apenas para comparação. No entanto, os valores estão próximos aos encontrados em RPL e EIE, nas concentrações de 1,5 e 2,0 g.L⁻¹.

O método de Espectroscopia de Ultravioleta Visível deve ser aperfeiçoado para cálculos de eficiência de inibição. Uma curva de calibração para íons de ferro deve ser adicionada para tornar os cálculos mais efetivos. O quantitativo de ferro presente na solução inibidora pode ter alguma influência sobre o cálculo. Observa-se também que na concentração de $0,1 \text{ g.L}^{-1}$ de inibidor, o espectro (Figura 35.b), não apresenta o mesmo perfil dos demais espectros, portanto, possivelmente alguns compostos do inibidor são visíveis no UV em concentrações maiores, o que pode influenciar na formação do filme sobre o substrato, logo na eficiência de inibição.

Apesar do método de UV-Vis não ter apresentado resultados calculados de eficiência tão próximo aos métodos de RPL e de EIE, o método pode ser utilizado como um método de rápido reconhecimento de inibidores de corrosão, por análise do espectro gerado, onde se observa a redução da diferença de absorbância antes e após o processo de corrosão. Neste caso, um teste simples de imersão poderia ser aplicado.

7. Conclusão

- O extrato de Jucá apresenta-se como um inibidor verde de corrosão, do tipo misto, atuando nas regiões catódicas e anódicas, com eficiência máxima de 94,8%, utilizando a técnica de Resistência à Polarização Linear (RPL);
 - O Jucá, encontrado na Amazônia, pode, portanto, ser utilizado como inibidor verde de corrosão nos processos em meio ácido, para a proteção do aço AISI 1020;
 - A morfologia do filme formado pela adsorção do extrato de Jucá foi avaliada por MEV e MEV-FEG, sendo um filme compacto, uniforme e amorfo, com micro cavidades, pouco alterando sua morfologia antes e após os ensaios, comprovando a sua eficiência como inibidor de corrosão;
 - Os resultados de eficiência encontrados pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) apresentam proximidade com os de Resistência à Polarização Linear, comprovando que ambas as técnicas podem ser utilizadas para a determinação da eficiência de inibição de um determinado extrato, sendo que este, possui vantagens sobre o RPL, por ser um método não destrutivo, preservando as características físicas do substrato (ausência de pites e outros tipos de corrosão), além de ser de rápida execução;
 - Por meio das Isotermas de Adsorção de Langmuir, o processo de adsorção do Jucá sobre o metal foi caracterizado como fisissorção, por meio da Energia Livre de Gibbs e do perfil da isoterma ($\theta \times C$).
 - Pela técnica de Espectroscopia de Ultravioleta Visível observou-se que a transferência de íons de ferro provenientes do aço AISI 1020 para a solução, diminui com a formação do filme formado pela adsorção do extrato, principalmente na concentração de 2,0 g.L⁻¹, comprovando a ação do inibidor.
 - O método de cálculo de eficiência de inibição por Espectroscopia de UV-Vis precisa ser melhorado, no entanto, a técnica pode ser utilizada como um método de rápido reconhecimento de inibidores de corrosão, pela análise
-

da redução da transferência de íons de ferro para a solução, antes e após os ensaios de corrosão.

7.1 Trabalhos futuros

- Aprimorar a aplicação de Espectroscopia de Ultravioleta Visível, adicionando uma curva de calibração e quantificando os íons de ferro;
 - Utilizar a técnica de Espectroscopia de Infravermelho acoplado ao potenciostato, acompanhando em tempo real, os produtos formados e as modificações no processo de corrosão;
 - Avaliar o efeito da temperatura no processo de inibição e sua eficiência.
-

8. Referências

ALBERTI, E. L. **Desenvolvimento de técnicas de Diagnóstico da corrosão em pés de torres de linhas de transmissão, por meio de aplicação de técnicas eletroquímicas.** [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2004.

ARIVALTER, J. Plantas Medicinais - Pau de Ferro. Viver a vida e o meio ambiente. Blog. [<http://viveravidaeomeioambiente.blogspot.com.br/2012/07/plantas-medicinais-pau-ferro.html>]. Postado em 17 de julho de 2012.

ATKINS, P.; PAULA, J. DE. **Atkins' physical chemistry.** [s.l.] W. H. Freeman, 2009.

BOUMHARA, K. et al. Artemisia Mesatlantica essential oil as green inhibitor for carbon steel corrosion in 1M HCl solution: Electrochemical and XPS investigations. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 29, p. 146–155, set. 2015.

CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction.** 9. ed. [s.l.] Wiley, 2013.

CARVALHO, J. T. et al. Preliminary studies of analgesic and anti-inflammatory properties of *Caesalpinia ferrea* crude extract. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 53, n. 3, p. 175–178, set. 1996.

CORDEIRO, A. M. T. DE M.; SOUZA, A. G. DE; SOUZA, A. L. DE. **Desenvolvimento de bioaditivos antioxidantes para otimização da estabilidade oxidativa de óleos comestíveis.** [s.l.] Universidade Federal da Paraíba, 2013.

COTTIS, R. A. An evaluation of electrochemical noise for the estimation of corrosion rate and type. **NACE - International Corrosion Conference Series**, p. 64321–643211, 2006.

DE CRISTO SOARES ALVES, A.; MAINARDES, R. M.; KHALIL, N. M. Nanoencapsulation of gallic acid and evaluation of its cytotoxicity and antioxidant activity. **Materials Science and Engineering: C**, v. 60, p. 126–134, mar. 2016.

DOMINGUES, H. C. N. **Estudo do comportamento eletroquímico do aço**

carbono, em meio de bicarbonato de sódio e gás carbônico, utilizando a técnica de ruído eletroquímico. [s.l.] Universidade do Paraná, 2010.

EBENSO, E. E. et al. Effect of molecular structure on the efficiency of amides and thiosemicarbazones used for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid. **Materials Chemistry and Physics**, v. 60, n. 1, p. 79–90, 1999.

EMBUSCADO, M. E. Spices and herbs: Natural sources of antioxidants - A mini review. **Journal of Functional Foods**, v. 18, p. 811–819, 2015.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

HUSSIN, M. H. et al. The effect of *Tinospora crispa* extracts as a natural mild steel corrosion inhibitor in 1 M HCl solution. **Arabian Journal of Chemistry**, [s.d.].

JOKAR, M.; FARAHANI, T. S.; RAMEZANZADEH, B. Electrochemical and surface characterizations of morus alba pendula leaves extract (MAPLE) as a green corrosion inhibitor for steel in 1M HCl. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 63, p. 436–452, jun. 2016.

JU, H.; KAI, Z.-P.; LI, Y. Aminic nitrogen-bearing polydentate Schiff base compounds as corrosion inhibitors for iron in acidic media: A quantum chemical calculation. **Corrosion Science**, v. 50, n. 3, p. 865–871, mar. 2008.

KANDEMIRLI, F.; SAGDINC, S. Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones. **Corrosion Science**, v. 49, n. 5, p. 2118–2130, 2007.

LI, X. et al. Inhibition effect of 6-benzylaminopurine on the corrosion of cold rolled steel in H₂SO₄ solution. **Corrosion Science**, v. 51, n. 3, p. 620–634, mar. 2009.

MOURYA, P.; BANERJEE, S.; SINGH, M. M. M. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor. **Corrosion Science**, v. 85, p. 352–363, ago. 2014.

NUNOMURA, R. DE C. S.; BITTENCOURT, P. S. T. **Variabilidade química e atividade antioxidante dos frutos de *Caesalpinia ferrea* Mart.** Manaus: [s.n.].

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. A.; UMOREN, S. A. A.; GASEM, Z. M. M. Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 239–247, 25 jan. 2015a.

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. 2015b.

ORAZEM, M. E. et al. Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Annual review of analytical chemistry Palo Alto Calif**, v. 3, n. 1, p. 207–29, 2008.

PAUL SCHWEINSBERG, D. et al. The protective action of epoxy resins and curing agents—inhibitive effects on the aqueous acid corrosion of iron and steel. **Corrosion Science**, v. 28, n. 1, p. 33–42, jan. 1988.

PINHEIRO, E. M. **Estudo fitoquímico, citotóxicológico e avaliação da atividade antibacteriana do extrato do fruto completo do jucá (caesalpinia ferrea mart), frente algumas espécies de bactérias gram positivas e negativas.** [s.l.] Unifersidade Federal do Maranhão, 2010.

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.

RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu controle.** [s.l.] Ryoki Inoue Produções, 1988.

RIBAS, G. C. B. **Efeito do Benzotriazol (BTAH) como inibidor de corrosão para o aço carbono 1008 empregando como solventes água e misturas água/álcool.** São Paulo: [s.n.].

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, n. 4, p. 529–546, ago. 2015.

RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Processes**. [s.l.] Wiley, 1984.

SAJI, V. S. A Review on Recent Patents in Corrosion Inhibitors. **Recent Pat. Corros. Sci**, v. 2, p. 6–12, 2010.

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.

SASTRI, V. S. Green corrosion inhibitors: theory and practice. Vol. 10. 2012.

SCHEER, A. D. P. **Desenvolvimento de um Sistema para Simulação e Otimização do Processo de Adsorção para Avaliação da Separação de Misturas Líquidas**. [s.l.] UNICAMP, 2002.

SINGH, A. K.; QURAIISHI, M. A. Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 52, n. 1, p. 152–160, jan. 2010.

STASI, L. C. DI; HIRUMA-LIMA, C. A. **Plantas medicinais na Amazônia e na Mata Atlântica**. [s.l.: s.n.].

STERN, M.; GEARY, A. L. A Theoretical Analysis of the Shape of Polarization Curves. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 104, n. 9, p. 56–63, 1957.

TEKALE, V.; PANGRIKAR, P. Gallic Acid in Ayurvedic Herbs and Formulations. **Recent Research in Science and technology**, v. 3, n. 7, p. 51–54, 2011.

TOURABI, M. et al. Electrochemical and XPS studies of the corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid pickling solutions by 3,5-bis(2-thienylmethyl)-4-amino-1,2,4-triazole. **Corrosion Science**, v. 75, p. 123–133, out. 2013.

VETTER, K. J. **Electrochemical kinetics : theoretical and experimental aspects**. [s.l.] Academic Press, 1967.

VETTER, K. J. Electrochemical Kinetics 6. **Electrochemical Kinetics**, v. 41, n. 3, p. CR-Copyright © 2008 Leonardo, 2008.

VICTORIA, S. N.; PRASAD, R.; MANIVANNAN, R. Psidium Guajava Leaf Extract as Green Corrosion Inhibitor for Mild steel in Phosphoric Acid. v. 10, p. 2220–2238,

2015.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49.** [s.l.] EDUSP, 2003.

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.
