

EXTRATOS DE MATE VERDE E CARQUEJA COMO INIBIDORES DE CORROSÃO
DO AÇO-CARBONO 1020 EM MEIO DE ÁCIDO CLORÍDRICO

Camila Faia de Sá

Tese submetida ao corpo docente do Programa de Pós-graduação em Química do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro - UFRJ, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Ciências.


Aprovada por:



prof^a. D.Sc. Eliane D'Elia - IQ / UFRJ



prof^o D.Sc. Roberto de Barros Faria – IQ / UFRJ



prof^a D.Sc. Lilian Ferreira de Senna – IQ / UERJ

Rio de Janeiro

2011

EXTRATOS DE MATE VERDE E CARQUEJA COMO INIBIDORES DE
CORROSÃO DO AÇO-CARBONO 1020 EM MEIO DE ÁCIDO CLORÍDRICO

Camila Faia de Sá

Departamento de Química Inorgânica – Instituto de Química
Mestrado

Orientador:
Eliane D'Elia

Rio de Janeiro

2011

FICHA CATALOGRÁFICA

S111 Sá, Camila Faia de.

Extratos de mate verde e carqueja como inibidores de corrosão do aço-carbono 1020 em meio de ácido clorídrico / Camila Faia de Sá. – Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2011. xxv, 126 f.: 62.

Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Química, Rio de Janeiro, 2011.

Orientador: Eliane D'Elia

1. Corrosão. 2. Inibidores naturais de corrosão. 3. Química - Dissertações. I. D'Elia, Eliane (Orient.). II. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

CDD: 620.19

Aos meus pais

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho. Em especial:

A Deus, por não ter permitido que eu desanimasse diante dos percalços e pela fé e perseverança;

Aos meus pais, Mauro e Mariane, minha irmã Beatriz e minha tia Iracema, pelo apoio incessante e presença marcante, mesmo nos momentos mais difíceis;

A minha orientadora Eliane D'Elia, pela orientação e fundamentos sem os quais o caminho seria impossível, pela oportunidade e, principalmente, por acreditar e confiar em mim diante das circunstâncias pela quais cheguei;

A professora Lilian Senna pelos comentários valiosos sem os quais certamente não teria chegado até aqui e por ter me ajudado num momento muito complicado.

A todos os professores do Instituto de Química, em especial, ao professor Roberto Faria pelas orientações e conselhos, pela ajuda e amizade e principalmente por ser um professor memorável;

A todos os alunos do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica do IQ – UFRJ: Ismael Roxo, Higor Valdez, Michelle Pegas, Rosana dos Santos e Tiago Rittmeyer. E a todos os outros alunos que compõe este laboratório e que de alguma forma ajudaram na minha formação: Amanda Carvalho, Carlos Andrade, Carolina Braga, Cláudia Nascimento, Felipe Santiago, Fernanda Silva, Leila Costa, Raphael Cyriaco, Sanair Massafra, Simone Assunção, Vanessa Torres e William Oliveira.

Aos funcionários do Instituto de Química: Ana Paula, Ary Hélio, Clara, Marcílio e Yolanda, do departamento de Química Inorgânica, Marcelo, da secretaria de pós-graduação, Sidney e Jairo, da oficina mecânica do IQ – UFRJ, e Levi e Nelson, da oficina de hialotecnica do IQ – UFRJ, pela ajuda a todo momento;

Ao professor Jefferson Fabrício, do Departamento de Metalurgia da Universidade Federal Fluminense de Volta Redonda pelas microscopias eletrônica de varredura.

Ao funcionário Flávio do laboratório de corrosão da COPPE pela confecção dos corpos de prova.

A Carla Woyames Gabriel do Laboratório de Microscopia eletrônica da COPPE pela metalização em ouro dos corpos de provas utilizados na presente dissertação.

Ao professor e amigo José Marcio Siqueira Júnior do Instituto de Química da UFF pelos seus comentários valiosos sobre Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao professor e amigo João Célio Gervásio da Silva do Instituto de Química da UFF pelas contribuições, comentários, amizade, pelo carinho e atenção nas horas difíceis e por acreditar em mim.

Aos amigos e colegas de trabalho da Fiocruz Izabel, Lauro, Melissa, Denise, Gláucia Magda e Márcio pelo apoio e ajuda para o término desta dissertação.

Ao amigo Roberto Amado por suas inúmeras contribuições e por ser uma pessoa maravilhosa com quem aprendi muito sobre ser honesto correto e aplicado e, sobretudo aprendi a viver sempre com sorriso estampado no rosto. Amizade sincera e eterna.

Aos amigos que fiz no Instituto: Elizabeth Teixeira, Hugo Orofino, Flávia Souza, Rodrigo Bonfim e Thiago Crispim pelas palavras de apoio e atenção;

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

“Não é o mais forte que sobrevive nem o mais inteligente, mas o que melhor se adapta às mudanças”.
Charles Darwin

RESUMO

Sá, Camila Faia de. **Extratos de mate verde e carqueja como inibidores de corrosão do aço-carbono 1020 em meio de ácido clorídrico**. Orientador: Eliane D'Elia. Rio de Janeiro: UFRJ/IQ; 2010. Dissertação (Mestrado em Química).

O objetivo deste trabalho consiste em avaliar extratos de mate verde (*Ilexparaguariensis*) e carqueja (*Baccharis Ginistelloides*) como inibidores de corrosão para o sistema aço carbono 1020 em meio corrosivo de HCl 1 mol L⁻¹.

O estudo compreendeu a exposição do metal no meio supracitado na ausência e presença de concentrações crescentes dos extratos. Os ensaios realizados foram: medidas de potencial de corrosão, de espectroscopia de impedância eletroquímica e de curvas de polarização anódica e catódica e ensaios de imersão com medidas de perda de massa em diferentes temperaturas. As técnicas analíticas utilizadas foram: microscopia eletrônica de varredura (MEV); espectroscopia de absorção no Infravermelho com transformada de Fourier (IV) e cromatografia a gás acoplada à espectrometria de massas (CG-MS).

Os resultados referentes às medidas de impedância eletroquímica e de curvas de polarização mostraram inibição significativa, promovendo a mitigação tanto do processo de dissolução do metal quanto do processo catódico de evolução de hidrogênio pela formação de um filme adsorvido à superfície do metal que foi comprovado por MEV. As análises de IV e CG-MS dos extratos obtidos apontaram a existência de compostos fenólicos, oxigenados e carboxilatos.

Das extrações realizadas: infusão; sonicação aquosa, ácida e básica, os extratos que apresentaram as mais altas eficiências de inibição (EI%) foram os de sonicação ácida. Neste caso, a EI% obtida para o extrato de carqueja variou de 85 a 96% nas temperaturas de 25 e 45°C, respectivamente. Já para o mate verde a eficiência ficou em torno de 95%.

O cálculo da energia de ativação do processo de inibição, na ausência e presença (Ea) dos inibidores de carqueja e mate verde, comprovou que os mesmos atuam no processo adsorvido por quimissorção, sendo a inibição favorecida com o aumento da temperatura. O mecanismo de adsorção proposto nesse trabalho considera o fenômeno adsorvido do inibidor sobre a superfície do metal tomando por base a isoterma de Langmuir cujo ajuste apresentou um coeficiente de correlação (R) em torno de 0,999 e um coeficiente angular próximo de um.

ABSTRACT

Sá, Camila Faia de. **Extratos de mate verde e carqueja como inibidores de corrosão do aço-carbono 1020 em meio de ácido clorídrico**. Orientador: Eliane D'Elia. Rio de Janeiro: UFRJ/IQ; 2010. Dissertação (Mestrado em Química).

The aim of this work is to evaluate the green mate (*Ilexparaguariensis*) and gorse (*Baccharis ginistelloides*) extracts as corrosion inhibitors for 1020 carbon steel system in of HCl 1 mol L⁻¹ solution).

The study involved the exposure of the metal to the HCl 1 mol L⁻¹ solution in the absence and presence of increasing concentrations of the extracts. The following electrochemical measurements were performed: immersion tests with weight loss measurements quantification at different temperatures, and corrosion potential, measurements electrochemical impedance spectroscopy, and anodic and cathodic polarization curves. The analytical techniques used were: scanning electron microscopy (SEM), Fourier transforms infrared (FTIR) absorption spectroscopy, and gas chromatography with mass spectrometry (GC-MS).

The results of electrochemical impedance measurements and polarization curves showed a significant inhibition, promoting the mitigation of both the metal dissolution and the hydrogen cathodic evolution through the development of a film adsorbed on the metallic surface, which was confirmed by MEV. Analyses of the obtained extracts through IR and GC-MS showed the presence of phenolic, oxygenated and carboxylated compounds

Among the performed extractions, such as infusion and aqueous, acidic or alkaline sonication, the extracts which exhibited the highest corrosion efficiencies (EI%) where those obtained by acidic sonication. In this case, the EI% obtained for the carqueja extract ranged from 85 to 96% at the temperatures of 25°C and 45°C, respectively. The green mate, the efficiency was around 95%.

The inhibition process activation energy (E_a) calculation for the corrosion process in absence and presence of green mate and carqueja inhibitors proved that they act in the adsorptive process through chemisorption, with the inhibition being favored by an increase of temperature. The adsorption mechanism proposed in this study considers the adsorptive phenomenon of the inhibitor on the metal surface based on the Langmuir isotherm. Its adjustment showed a correlation coefficient (R) near 0.999 and a slope of around one.

Índice

1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	3
2.1. Objetivos Gerais.....	3
2.2. Objetivos Específicos.....	3
3. Revisão Bibliográfica.....	4
3.1. Características do Aço carbono.....	4
3.2. Corrosão.....	5
3.2.1. Corrosão em Meios Contendo Cloreto.....	7
3.3. Controle da corrosão pelo uso de inibidores de corrosão.....	9
3.4. Mecanismos dos Processos de Adsorção dos Inibidores.....	10
3.4.1. Adsorção Física.....	11
3.4.2. Adsorção Química.....	12
3.5. Inibidores de Corrosão.....	13
3.5.1. Inibidores Naturais.....	15
3.6. Técnicas Eletroquímicas.....	22
3.6.1. Polarização Anódica e Catódica.....	22
3.6.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	26
3.6.2.1. Caracterização do Circuito Equivalente.....	27
3.6.2.2. Apresentação e Interpretação dos Resultados.....	29
3.7. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
3.8. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho.....	31
4. Materiais e Métodos.....	32
4.1. Materiais.....	32
4.1.1. Célula Eletroquímica.....	32
4.1.2. Eletrodos Utilizados.....	32
4.1.2.1. Eletrodo de Trabalho.....	32
4.1.2.2. Eletrodo de Referência.....	33
4.1.2.3. Contra-eletrodo.....	33
4.1.3. Reagentes.....	33

4.1.4. Inibidores.....	34
4.1.4.1. Preparação dos extratos de mate verde e carqueja.....	34
4.2. Metodologia.....	37
4.2.1. Técnicas empregadas para o desenvolvimento deste estudo.....	37
4.2.2. Ensaio de imersão total (perda de massa).....	37
4.2.3. Ensaio eletroquímico.....	39
4.2.4. Medidas de potencial de circuito aberto.....	39
4.2.5. Curvas de polarização.....	39
4.2.6. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	40
4.2.7. Isotermas de adsorção.....	41
4.2.8. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	41
4.2.9. Espectroscopia de Absorção na região do Infravermelho.....	43
4.2.10. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectroscopia de Massas.....	43
5. Resultados e Discussões.....	44
5.1. Caracterização dos inibidores e do sistema metal/inibidor.....	44
5.2. Caracterização dos extratos de carqueja e mate verde.....	44
5.2.1. Espectroscopia IV e Cromatografia Gasosa.....	44
5.3. Ensaio eletroquímico: Caracterização da atuação dos extratos de carqueja e mate verde.....	48
5.3.1. Extrato de carqueja.....	48
5.3.2. Extrato de mate verde.....	56
5.3.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para os ensaios com os inibidores carqueja e mate verde e simulação dos dados experimentais a partir de circuito equivalente.....	64
5.3.3.1. Extrato de carqueja.....	65
5.3.3.2. Extrato de mate verde.....	78
5.4. Ensaio gravimétrico.....	90
5.5. Morfologia.....	95

5.6. Mecanismo de adsorção.....	105
6. Conclusões.....	112
7. Sugestões para trabalhos futuros.....	116
8. Referências.....	117

Índice de Figuras

Figura 3.1: Região de corrosão, de imunidade e de passivação do ferro a 25°C. (a) passivação por película de Fe_2O_3 , (b) passivação por película de Fe_3O_4	6
Figura 3.2: Formação das lacunas de oxigênio e as lacunas metálicas durante a corrosão.....	8
Figura 3.3: Representação esquemática da dupla camada elétrica.....	12
Figura 3.4: Estruturas químicas das Bases Schiff.....	17
Figura 3.5: Circuitos equivalentes propostos para as bases de Schiff.....	18
Figura 3.6: Processo de dissolução do Fe em meio ácido	22
Figura 3.7: Representação da lei de Tafel	25
Figura 3.8: Circuito equivalente proposto por Randles	27
Figura 3.9: Diagrama de Nyquist e circuito equivalente característico do efeito da impedância difusional	28
Figura 4.1: Diagrama do procedimento experimental para obtenção dos extratos.....	36
Figura 4.2: Diagrama do procedimento experimental para obtenção dos extratos de carqueja.....	36
Figura 4.3: Sistema montado para realização dos ensaios de perda de massa com variação de temperatura. (a) Vista frontal; (b) Realização de dois ensaios ao mesmo tempo, inibidor e branco.....	38
Figura 4.4: Fotografia do microscópio eletrônico digital de varredura EVO MA10 do LMME da EEIMVR/PUVR/UFF.....	42
Figura 5.1: Espectro FT-IR do extrato de mate verde liofilizado na faixa 400 a 4000 cm^{-1}	45
Figura 5.2: Espectro FT-IR do extrato de carqueja verde liofilizado na faixa 400 a 4000 cm^{-1}	46
Figura 5.3: Cromatogramas CG obtidos com ionização por impacto de elétrons a 70 eV.(a) Extração de compostos do extrato do inibidor de carqueja com diclorometano e (b) Extração de compostos do extrato do inibidor de mate verde com diclorometano.....	47
Figura 5.4: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl na ausência (●) e presença de extrato	

de carqueja obtido por infusão aquosa nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L ⁻¹ (□).....	49
Figura 5.5: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de carqueja obtido por sonicação aquosa nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L ⁻¹ (□).....	51
Figura 5.6: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de carqueja obtido por sonicação ácida nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L ⁻¹ (□).....	53
Figura 5.7: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de carqueja obtido por sonicação básica nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L ⁻¹ (□).....	55
Figura 5.8: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de mate verde obtido por infusão aquosa nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L ⁻¹ (□).....	57
Figura 5.9: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de mate verde obtido por infusão aquosa nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L ⁻¹ (□).....	59
Figura 5.10: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de mate verde obtido por sonicação ácida nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L ⁻¹ (□).....	61
Figura 5.11: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de mate verde obtido por sonicação básica nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L ⁻¹ (□).....	63
Figura 5.12: Circuito elétrico equivalente usado para a simulação dos dados experimentais dos inibidores de extrato de mate verde e carqueja por infusão aquosa, sonicação aquosa, sonicação ácida e sonicação básica [43].....	65

Figura 5.13: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de carqueja obtido por infusão aquosa nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L ⁻¹ (□).....	66
Figura 5.14: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de carqueja obtido por sonicação aquosa nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L ⁻¹ (□).....	70
Figura 5.15: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de carqueja obtido por sonicação ácida nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L ⁻¹ (□).....	73
Figura 5.16: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de carqueja obtido por sonicação básica nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L ⁻¹ (□).....	76
Figura 5.17: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de mate verde obtido por infusão aquosa nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L ⁻¹ (□).....	79
Figura 5.18: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de mate verde obtido por sonicação aquosa nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L ⁻¹ (□).....	82
Figura 5.19: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de mate verde obtido por sonicação ácida nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L ⁻¹ (□).....	85
Figura 5.20: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de mate verde obtido por sonicação básica nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L ⁻¹ (□).....	88

Figura 5.21: Análise superficial por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície por polimento . a) magnificação de 2000X; b) magnificação de 500X.....	96
Figura 5.22: Análise superficial por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão em HCl 1 mol L ⁻¹ na ausência de inibidor de corrosão.....	97
Figura 5.23: Análise superficial por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão por 2 horas em HCl 1 mol L ⁻¹ na presença de 2,5 g L ⁻¹ de extrato de carqueja obtido por infusão aquosa..	98
Figura 5.24: Análise superficial por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão por 2 horas em HCl 1 mol L ⁻¹ na presença de 2,5 g L ⁻¹ de extrato de carqueja obtido por sonicação aquosa.....	99
Figura 5.25: Análise superficial por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão em HCl 1 mol L ⁻¹ na presença de 2,5 g L ⁻¹ de extrato de carqueja obtido por sonicação ácida.....	100
Figura 5.26: Análise superficial por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão em HCl 1 mol L ⁻¹ na presença de 2,5 g L ⁻¹ de extrato de carqueja obtido por sonicação básica.....	101
Figura 5.27: Análise superficial por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão em HCl 1 mol L ⁻¹ na presença de 2,5 g L ⁻¹ de extrato de mate verde obtido por infusão aquosa.....	102
Figura 5.28: Análise superficial por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão em HCl 1 mol L ⁻¹ na presença de 5,0 g L ⁻¹ de extrato de mate verde obtido por sonicação aquosa.....	103
Figura 5.29: Análise superficial por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão em HCl 1 mol L ⁻¹ na presença de 5,0 g L ⁻¹ de extrato de mate verde obtido por sonicação ácida.....	104

Figura 5.30: Análise superficial por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão em HCl 1 mol L ⁻¹ na presença de 5,0 g L ⁻¹ de extrato de mate verde obtido por sonicação básica.....	105
Figura 5.31: Isoterma de Langmuir para o extrato de carqueja obtido por infusão (a), sonicação aquosa (b), sonicação ácida (c) e básica (d) na concentração de 2,5 g L ⁻¹ em meio corrosivo de HCl 1 mol L ⁻¹	107
Figura 5.32: Isoterma de Langmuir para o extrato de mate verde obtido por infusão (a), sonicação aquosa (b), sonicação ácida (c) e básica (d) na concentração de 2,5 g L ⁻¹ em meio corrosivo de HCl 1 mol L ⁻¹	108
Figura 5.33: Curva log W x 1/T para cálculo da energia de ativação do processo de inibição na ausência e presença do inibidor carqueja.....	115
Figura 5.34: Curva log W x 1/T para cálculo da energia de ativação do processo de inibição na ausência e presença do inibidor mate verde.....	116

Índice de Tabelas

Tabela 3.1: Reações que podem ocorrer durante a varredura de potencial.....	26
Tabela 3.2: Elementos de um circuito equivalente.....	29
Tabela 4.1: Composição química do aço carbono ASTM 1020.....	32
Tabela 4.2: Equação das isotermas avaliadas.....	41
Tabela 5.1: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço carbono 2010 na ausência e presença do inibidor extrato de carqueja obtido por infusão após 1 hora de imersão em solução de HCl 1mol L ⁻¹ em circuito aberto, na temperatura de 25 °C.....	50
Tabela 5.2: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço carbono 2010 na ausência e presença do inibidor extrato de carqueja obtido por sonicação aquosa após 1 hora de imersão em solução de HCl 1mol L ⁻¹ em circuito aberto, na temperatura de 25°C.....	52
Tabela 5.3: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço carbono 2010 na ausência e presença do inibidor extrato de carqueja obtido por sonicação ácida após 1 hora de imersão em solução de HCl 1mol L ⁻¹ em circuito aberto, na temperatura de 25°C.....	54
Tabela 5.4: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço carbono 2010 na ausência e presença do inibidor extrato de carqueja obtido por sonicação básica após 1 hora de imersão em solução de HCl 1mol L ⁻¹ em circuito aberto, na temperatura de 25°C.....	56
Tabela 5.5: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço carbono 2010 na ausência e presença do inibidor extrato de mate verde obtido por infusão após 1 hora de imersão em solução de HCl 1mol L ⁻¹ em circuito aberto, na temperatura de 25°C.....	58
Tabela 5.6: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço carbono 2010 na ausência e presença do inibidor extrato de mate verde obtido por sonicação aquosa após 1 hora de	

imersão em solução de HCl 1mol L ⁻¹ em circuito aberto, na temperatura de 25°C.....	60
Tabela 5.7: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço carbono 2010 na ausência e presença do inibidor extrato de mate verde obtido por sonicação ácida após 1 hora de imersão em solução de HCl 1mol L ⁻¹ em circuito aberto, na temperatura de 25°C.....	62
Tabela 5.8: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço carbono 2010 na ausência e presença do inibidor extrato de mate verde obtido por sonicação básica após 1 hora de imersão em solução de HCl 1mol L ⁻¹ em circuito aberto, na temperatura de 25°C.....	64
Tabela 5.9: Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono em meio de HCl 1 mol L ⁻¹ na ausência e presença de extrato de carqueja como inibidor de corrosão obtido por infusão aquosa (Ca _{inf}) nas seguintes concentrações (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L ⁻¹).....	68
Tabela 5.10: Resultados teóricos propostos pelo modelo da Figura 5.9 para os parâmetros de resistência da solução (R _S), resistência a transferência de Carga (=polarização, R _{ct}) e elemento de fase constante(CPE), para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCL na ausência e presença de extrato de carqueja obtido infusão aquosa nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L ⁻¹	69
Tabela 5.11: Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono em meio de HCl 1 mol L ⁻¹ na ausência e presença de extrato de carqueja como inibidor de corrosão obtido por sonicação aquosa (Ca _{H20}) nas seguintes concentrações (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L ⁻¹).....	71
Tabela 5.12: Resultados teóricos propostos pelo modelo da Figura 5.9 para os parâmetros de resistência da solução (R _S), resistência a transferência de carga (= polarização, R _{ct}) e elemento de fase constante (CPE), para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência e presença de extrato de carqueja obtido sonicação aquosa nas concentrações de 1,0 g L ⁻¹ ; 2,5 g L ⁻¹ ; 5,0 g L ⁻¹ ; 10,0 g L ⁻¹	72
Tabela 5.13: Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono em meio de HCl 1 mol L ⁻¹ na ausência e presença de extrato de carqueja como inibidor de	

corrosão obtido por sonicação ácida ($C_{a_{HCl}}$) nas seguintes concentrações (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L ⁻¹).....	74
Tabela 5.14: Resultados teóricos propostos pelo modelo da Figura 5.9 para os parâmetros de resistência da solução (R_S), resistência a transferência de carga (= polarização, R_{ct}) e elemento de fase constante (CPE), para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência e presença de extrato de carqueja obtido sonicação ácida nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L ⁻¹	75
Tabela 5.15: Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono em meio de HCl 1 mol L ⁻¹ na ausência e presença de extrato de carqueja como inibidor de corrosão obtido por sonicação básica ($C_{a_{Na_2CO_3}}$) nas seguintes concentrações (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L ⁻¹).....	77
Tabela 5.16: Resultados teóricos propostos pelo modelo da Figura 5.12 para os parâmetros de resistência da solução (R_S), resistência a transferência de carga (= polarização, R_{ct}) e elemento de fase constante (CPE), para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência e presença de extrato de carqueja obtido sonicação básica nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L ⁻¹	78
Tabela 5.17: Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono em meio de HCl 1 mol L ⁻¹ na ausência e presença de extrato de mate verde como inibidor de corrosão obtido por infusão aquosa (MV_{inf}) nas seguintes concentrações (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L ⁻¹).....	80
Tabela 5.18: Resultados teóricos propostos pelo modelo da Figura 5.12 para os parâmetros de resistência da solução (R_S), resistência a transferência de carga (= polarização, R_{ct}) e elemento de fase constante (CPE), para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência e presença de extrato de mate verde obtido infusão aquosa nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L ⁻¹	81
Tabela 5.19: Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono em meio de HCl 1 mol L ⁻¹ na ausência e presença de extrato de mate verde como inibidor de corrosão obtido por sonicação aquosa (MV_{H_2O}) nas seguintes concentrações (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L ⁻¹).....	83
Tabela 5.20: Resultados teóricos propostos pelo modelo da Figura 5.12 para os parâmetros de resistência da solução (R_S), resistência a transferência de carga (= polarização, R_{ct}) e elemento de fase constante (CPE), para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência e presença de extrato de mate	

verde obtido sonicação aquosa nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L ⁻¹	84
Tabela 5.21: Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono em meio de HCl 1 mol L ⁻¹ na ausência e presença de extrato de mate verde como inibidor de corrosão obtido por sonicação ácida (MV _{HCl}) nas seguintes concentrações (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L ⁻¹).....	86
Tabela 5.22: Resultados teóricos propostos pelo modelo da Figura 5.12 para os parâmetros de resistência da solução (R _S), resistência à transferência de carga (= polarização, R _{ct}) e elemento de fase constante (CPE), para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência e presença de extrato de mate verde obtido sonicação ácida nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L ⁻¹	87
Tabela 5.23 Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono em meio de HCl 1 mol L ⁻¹ na ausência e presença de extrato de mate verde como inibidor de corrosão obtido por sonicação básica (MV _{Na₂CO₃}) nas seguintes concentrações (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L ⁻¹).....	89
Tabela 5.24: Resultados teóricos propostos pelo modelo da Figura 5.12 para os parâmetros de resistência da solução (R _S), resistência à transferência de carga (= polarização, R _{ct}) e elemento de fase constante (CPE), para o aço carbono em solução de 1 mol L ⁻¹ de HCl na ausência e presença de extrato de mate verde obtido sonicação básica nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L ⁻¹	90
Tabela 5.25 Ensaio de perda de massa do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ contendo 5,0 g L ⁻¹ de extrato de carqueja obtido por sonicação ácida na ausência do mesmo (ensaio branco) em diferentes tempo de imersão 6, 12, 24, 48 e 72 h.....	91
Tabela 5.26 Ensaio de perda de massa do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ contendo 5,0 g L ⁻¹ de extrato de mate verde obtido por sonicação ácida na ausência do mesmo (ensaio branco) em diferentes tempo de imersão 6, 12, 24, 48 e 72 h.....	92
Tabela 5.27 Ensaio de perda de massa do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ contendo 5,0 g L ⁻¹ de extrato de carqueja obtido por sonicação ácida na ausência do mesmo (ensaio branco) em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e 55°C) por um período de 2 horas.....	94

Tabela 5.28 Ensaio de perda de massa do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ contendo 5,0 g L⁻¹ de extrato de mate verde obtido por sonicação ácida na ausência do mesmo (ensaio branco) em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e 55°C) por um período de 2 horas.....95

Lista de siglas, símbolos e abreviaturas

XPS - espectroscopia de fotoelétrons de raios X

ATR-FTIR - espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada

EDS - espectroscopia de energia dispersiva

EFM - modulação da frequência eletroquímica

EDX - espectroscopia dispersiva de energia de raios X

ICP-AES - espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado

MEV - microscopia eletrônica de varredura

R_s - resistência da solução

CPE - elemento de fase constante

Cdl - capacitância da dupla camada

L - indutância

R_p - resistência de polarização

Ca_{inf} - extrato de carqueja obtido por infusão

Ca_{H_2O} - extrato de carqueja obtido por sonicação aquosa

Ca_{HCl} - extrato de carqueja obtido por sonicação ácida

$\text{Ca}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ - extrato de carqueja obtido por sonicação básica

MV_{inf} - extrato de mate verde obtido por infusão

$\text{MV}_{\text{H}_2\text{O}}$ - extrato de mate verde obtido por sonicação aquosa

MV_{HCl} - extrato de mate verde obtido por sonicação ácida

$\text{MV}_{\text{Na}_2\text{CO}_3}$ - extrato de mate verde obtido por sonicação básica

$\text{EI}\%$ - eficiência de inibição

E_{corr} - potencial de corrosão

Z' - parte real da impedância

Z'' - parte imaginária da impedância

Z_{AC} - impedância eletroquímica

$\text{lim } Z_f$ - limite da impedância faradáica

ECS - eletrodo de calomelano saturado

ω - frequência

θ - grau de recobrimento

R - fator de correlação

W - perda de massa

η - sobretensão

1. Introdução

O aço é uma liga metálica formada essencialmente por ferro e carbono. Variações nas propriedades, e conseqüentemente nas aplicações, podem ocorrer pela adição apropriada de certos elementos à liga como cromo, níquel e vanádio. O aço tem grande aplicação industrial e, em especial, apresenta importância estratégica no processo de produção e distribuição de energia do País, pois é largamente empregado na fabricação de diversos componentes para hidrelétricas, termelétricas e nucleares, torres de transmissão, transformadores, plataformas e tubulações, e demais equipamentos para prospecção e extração de petróleo [1].

Os gastos devido ao processo de corrosão do aço representam até 0,5% de perda do PIB de alguns países. No Brasil, os gastos em 2006 foram de US\$ 30 bilhões, ou seja, mais de 3% do PIB, englobando custos de proteção, manutenção, recuperação e pesquisa [2].

Dentre os tipos de aços existentes, destaca-se o aço-carbono, que é uma liga de Fe-C contendo geralmente de 0,008% até 2,11% de carbono, além de elementos residuais resultantes dos processos de fabricação (Si, Mn, P, S e Al). O aço-carbono é amplamente usado devido ao seu baixo custo e excelentes propriedades mecânicas, tais como, baixa dureza, alta ductibilidade e facilidade na conformação e soldagem [1].

Vários estudos vêm sendo realizados no sentido de conter ou reduzir o processo de deterioração da liga de aço-carbono por processos de dissolução anódica do metal em ambiente industrial e marinho, que são altamente corrosivos. Dentre esses estudos destaca-se o uso de inibidores de corrosão naturais, uma vez que a preocupação ambiental tem aumentado devido a maior restrição ao uso de substâncias tóxicas imposta por leis ambientais cada vez mais rígidas. Por esse motivo, é grande o interesse dos pesquisadores em conhecer as formas de mitigação do processo corrosivo e o processo de inibição da corrosão com o uso de extratos de produtos naturais, cujo mecanismo de inibição é na sua maioria por adsorção de moléculas orgânicas presentes nos mesmos. Em geral, os inibidores naturais mais estudados, e com maior potencial para inibição de corrosão do

aço-carbono, possuem na sua composição química flavonóides, tiouréias, aminas, bases de Schiff, ácidos sulfônicos, álcoois acetilênicos, piridinas, quinoleínas, ácidos clorogênicos, compostos fenólicos e organofosforados, entre outros. Outra característica interessante dos inibidores naturais é que essas espécies podem atuar como inibidores mistos de adsorção. Ou seja, inibidor de corrosão e de incrustação, característica especialmente importante para região do Pré-Sal que possuem águas extremamente salinas e carbonatadas [3-8].

Dentre os inibidores que podem atuar por mecanismo de adsorção, incluem-se os extratos do mate verde (*Ilex paraguariensis*) e da carqueja (*Baccharis genistelloides*). Esses extratos apresentam como principais constituintes químicos: saponinas, flavonóides, xantinas, aldeídos, glicosódeos hemiterpenos, triterpenos e alquenos, antocianinas, pentil-ésteres, hexil-ésteres, ácidos clorogênicos, e outros compostos lipofílicos [9-11].

O processo de inibição via adsorção pode ser descrito por dois mecanismos de interação: fisissorção e quimissorção. A adsorção de compostos orgânicos depende principalmente dos seguintes aspectos: propriedades físico-químicas destes compostos, grupos funcionais presentes, fatores estéreos, aromaticidade, densidade eletrônica dos átomos doadores, características dos elétrons do orbital π dos átomos doadores e estrutura eletrônica das moléculas. O mecanismo de atuação desses extratos não é totalmente conhecido, a escolha de um inibidor adequado é muito difícil, pois a especificidade de um inibidor e a variedade de sistemas é uma situação de difícil convergência [12]. Portanto, são imprescindíveis os estudos sobre o processo de adsorção desses inibidores naturais, das propriedades adequadas para proporcionar maior eficiência, assim como o isolamento de substâncias que estão presentes na composição química dos extratos desses produtos naturais, pois estas características conferem ao produto final propriedades químicas, físico-químicas e estruturais desejáveis para sua utilização.

Por tratar-se de uma área promissora, mas ainda pouco explorada, é estratégico o estudo de inibidores que sejam viáveis para a aplicação industrial, de fácil produção e de baixo custo.

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O objetivo principal deste trabalho foi investigar o efeito inibidor de corrosão do aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹, promovido pelos extratos aquosos do mate verde (*Ilex paraguariensis*) e da carqueja (*Baccharis genistelloides*) obtidos em meio ácido, básico e neutro empregando extração por infusão e sonicação para a obtenção dos extratos.

2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste trabalho incluem:

- Avaliação dos métodos de extração para escolha do inibidor mais eficiente ao meio corrosivo estudado;
- Estudo da ação inibidora para diferentes concentrações dos extratos: 1,0 g L⁻¹, 2,5 g L⁻¹, 5,0 g L⁻¹ e 10,0 g L⁻¹, e avaliação da concentração adequada de extrato para potencializar seu uso como inibidor. Este estudo foi realizado por espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), curvas de polarização anódica e catódica, ensaios de perda de massa;
- Investigação da estabilidade dos extratos a partir da realização de análises em diferentes tempos de imersão do metal no meio corrosivo contendo o inibidor;
- Caracterização da morfologia dos filmes formados por adsorção dos compostos orgânicos na superfície do metal;
- Modelagem de um circuito equivalente, que simule o comportamento da interface aço-carbono/solução na ausência e presença dos extratos a partir dos dados obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica. O circuito equivalente descrito para os sistemas estudados segue o modelo proposto por Lebrini e Randles que descreve por meio de elementos físicos os fenômenos físico-químicos que ocorrem na interface eletrodo/solução.

3. Revisão Bibliográfica

3.1. Características do Aço carbono

O aço carbono é uma liga constituída de Fe-C e é a mais amplamente empregada em qualquer âmbito da vida moderna seja industrial, comercial ou urbana, por apresentar uma combinação de propriedades úteis para as mais diversas aplicações da engenharia, além de custo relativamente baixo.

No aço carbono os dois principais elementos de liga são o ferro e o carbono. Outros elementos residuais podem estar presentes na forma de impurezas, tais como enxofre, fósforo, silício e manganês. Portanto o aço carbono pode ser definido como uma liga de ferro-carbono (Fe-C) contendo geralmente de 0,008% até 2,0% de carbono. O limite inferior 0,008% corresponde à máxima solubilidade do carbono no ferro à temperatura ambiente e o limite superior de 2,0% é a quantidade máxima de carbono que se dissolve no ferro à temperatura de 1130°C [13].

As ligas do tipo ferro-carbono podem ser classificadas em quatro grupos: (1) aço doce, ligas que contêm menos de 0,06% de carbono; (2) aços ligas com carbono na faixa de 0,06% e 2% (%m/m) e se subdividem em aços carbono, aços ligas e aços especiais ou aços finos; (3) ferro fundido, liga com mais de 2% de carbono, em geral com reduzida dutibilidade e maleabilidade, utilizada na fabricação de peças moldadas e tubos; (4) aços inoxidáveis obtidos pela adição de no mínimo 12% em massa de cromo com o objetivo de conferir maior resistência à corrosão entre outras propriedades que os tornam mais nobres.

Outra classificação que define a quantidade de carbono no aço é: aços de baixo carbono que possuem no máximo 0,30% de carbono; os de médio carbono que possuem de 0,30 a 0,60% e os de alto carbono que possuem de 0,60 a 1,00% de carbono [13-15].

Tendo em vista a ampla aplicação industrial do aço carbono os estudos de corrosão têm uma importância relevante, embora os aços e suas ligas tenham propriedades físicas e químicas como ductilidade, maleabilidade, condutividade térmica, condutividade elétrica e resistência

aos diversos tipos de esforços mecânicos, quase todos os materiais metálicos são deteriorados ao reagirem com o ambiente por apresentarem uma condição termodinamicamente instável e, por esse motivo tendem a passar espontaneamente para uma condição de maior estabilidade, formando óxidos, hidróxidos e sais. Assim o aço carbono, quando exposto ao meio ambiente transforma-se em óxidos de ferro, que são mais estáveis que o próprio aço [16]. Estes filmes de óxidos/ hidróxidos ou sais são pouco aderentes e apresentam pouca capacidade de proteger a superfície contra o ataque de meios potencialmente corrosivos. Isso implica na necessidade de um processo adicional ou de vários processos adicionais como, por exemplo, a aplicação de tintas ou revestimentos para garantir a proteção do material de trabalho no meio corrosivo ou ainda a adição de inibidores de corrosão [15].

3.2. Corrosão

O fenômeno da corrosão pode então ser caracterizado como a destruição do metal através de uma ação mecânica, química ou eletroquímica, que, uma vez iniciada, tende a continuar progressivamente, levando a rápida deterioração do metal. A interação entre o metal e o meio pode ser de natureza química ou eletroquímica e estar associada ou não a esforços mecânicos. O processo é espontâneo e irreversível [16].

É importante prever as condições de pH e de potencial em que ocorrerá a oxidação do ferro nas quais podem-se obter produtos solúveis (íons ferroso Fe^{2+} , íons férricos Fe^{3+} , íons hipoferroso (HFeO_2^-) ou produtos insolúveis como hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) instável frente a magnetita (Fe_3O_4) e óxido férrico (Fe_2O_3), com distintos graus de hidratação, que é o principal componente da ferrugem [15,17].

A Figura 3.1 mostra as regiões de corrosão, imunidade e passivação do ferro a 25°C. Observando esses comportamentos, S águes concluiu que, à baixa velocidade de corrosão, em condições em que são estáveis os produtos insolúveis Fe_2O_3 , e Fe_3O_4 , estes óxidos são aderentes e impermeáveis o suficiente para bloquear a corrosão do metal já que o mesmo encontra-se passivado [18].

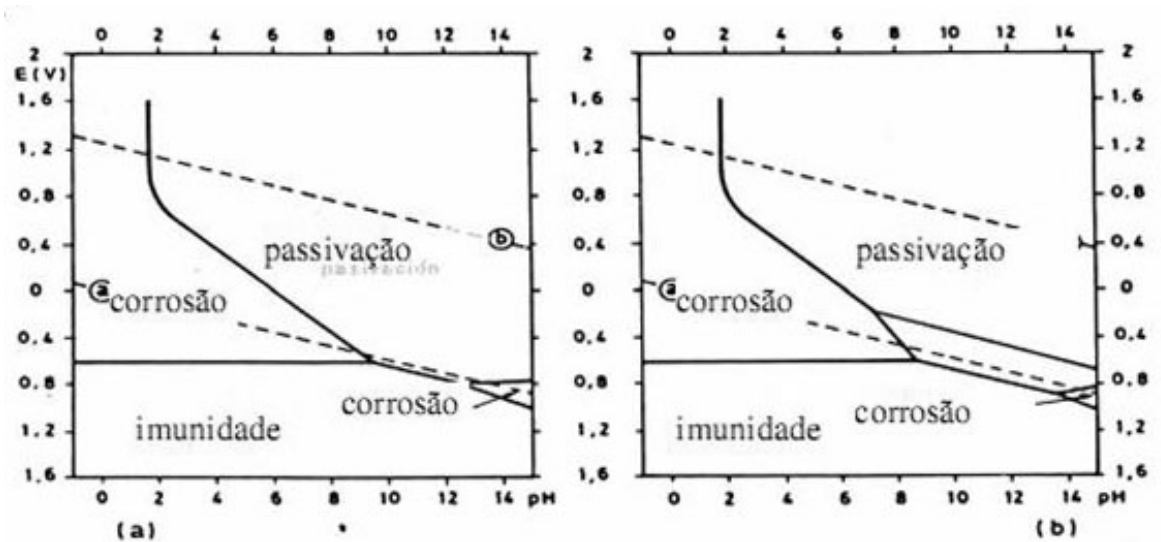


Figura 3.1: Região de corrosão, de imunidade e de passivação do ferro a 25°C. (a) passivação por película de Fe_2O_3 , (b) passivação por película de Fe_3O_4 [18].

No caso do ferro, que é o principal constituinte do aço carbono as alterações que ocorrem na superfície devido à corrosão podem ser explicitadas por meio das seguintes equações gerais:



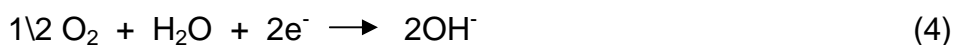
O ferro sofre oxidação gerando o íon Fe^{2+} , processo conhecido como reação anódica.

Em meio aquoso ácido ocorre a redução dos íons H^+ com caráter não oxidante ou a redução do oxigênio, processo denominado reação catódica, conforme disposto nas reações 2 e 3:



Nos processos corrosivos, as reações (1) e (2) ou (3) ocorrem simultaneamente em diferentes regiões da superfície metálica. Portanto, o processo corrosivo pode ser descrito combinando estas equações.

Em meio aquoso neutro e aerado a reação catódica seria a disposta na equação (4):



Portanto, o ferro na presença de água com oxigênio dissolvido, forma hidróxido de ferro e posteriormente o oxigênio dissolvido em excesso reage rapidamente com o hidróxido de ferro para produzir óxido hidratado de ferro conforme a equação abaixo:



Assim para que ocorra o processo corrosivo, os íons metálicos necessitam da presença de um meio oxidante, geralmente a água, além da presença de oxigênio..O produto de corrosão formado pode novamente reagir ou formar uma camada protetora na superfície do metal, conhecida como camada de passivação [19,20].

Dentre as substâncias que, mesmo em pequenas concentrações (ppm), podem danificar a película protetora, pode ser citado, o íon cloreto (Cl^-), que em combinação com a temperatura, pH, tensões mecânicas, fluxo do fluido, frestas, áreas de estagnação, tempo de contato e concentração de tensões, reduz muito a vida útil de um equipamento [20].

O íon cloreto é suprido ao meio por diversas fontes, como: água do mar, atmosfera marinha, água de rios, havendo ainda mecanismo de concentração de cloretos, como mãos suadas, dejetos humanos, comidas salgadas e contaminantes contendo cloro, lubrificantes, selantes e produtos de decomposição do PVC em incêndios [19].

3.2.1. Corrosão em meios contendo cloretos

As principais propriedades da água do mar que influenciam na corrosão de estruturas e equipamentos expostos a este meio são: pH relativamente alto e constante, solubilidade de gases como O_2 e CO_2 que

são de grande importância no processo de corrosão, alta concentração de sais, principalmente NaCl, e alta condutividade elétrica [21].

Estas propriedades sofrem variações com a profundidade, No Brasil, nas regiões com profundidade em torno de 3.000 m, onde se concentram as reservas de petróleo, é possível verificar valores mínimos em relação à superfície, no que diz respeito aos níveis de Cl^- , O_2 e pH [21].

A adsorção do íon cloreto (Cl^-) na película protetora e conseqüente nucleação de uma trinca por pite funciona como um ânodo, para uma grande área catódica, gerando alta densidade de corrente elétrica na ponta da trinca. Como pode ser visto na Figura 3.2, o processo corrosivo através da hidrólise de íons metálicos, causa decréscimo de pH, impedindo a passivação da película e acelerando o ataque corrosivo. É importante salientar que em meios contendo cloretos (Cl^-), o potencial necessário para que o metal sofra corrosão é conhecido por potencial de pite e quanto maior este potencial, maior é a resistência do material à corrosão por pites e esse processo só é possível se houver um filme protetor sobre a superfície do metal.

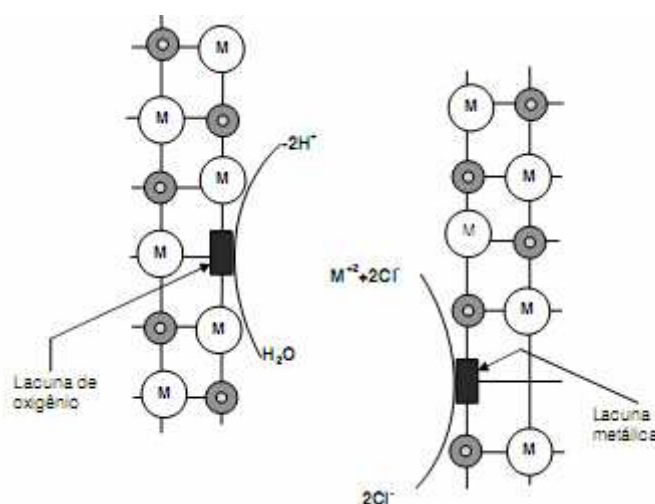


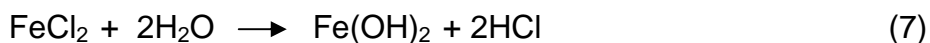
Figura 3.2: Formação das lacunas de oxigênio e as lacunas metálicas durante a corrosão [22].

Em meio neutro, o íon cloreto leva à formação de pites sobre a superfície do aço carbono, cujo processo é inicialmente lento, mas aumentando em função do tempo pelo seu poder autocatalítico.

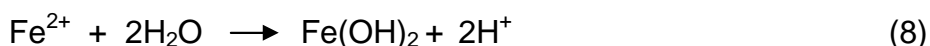
Em meio aquoso, a ação catalítica do Cl^- no interior do pite pode ser explicado pelas reações químicas que se iniciam com a reação anódica do pite:



No primeiro instante, após o Cl^- migrar para o interior do pite devido ao excesso de cargas positivas produzidas pela reação (6) a concentração de FeCl_2 aumenta, ocorrendo nova hidrólise, formando o HCl (reação 7):



Também pode ocorrer a hidrólise do íon Fe^{2+} :



Nesta etapa o processo corrosivo é acelerado pela presença dos íons H^+ devido ao decréscimo de pH e conseqüentemente ataque pelo HCl formado:



ou



Ou seja, formará o FeCl_2 que sofrerá nova hidrólise, mantendo o processo corrosivo.

3.3. Controle da corrosão pelo uso de inibidores de corrosão

A água é uma das substâncias mais usadas em plantas químicas e o seu contato com equipamentos constituídos de aço carbono, como por exemplo, os equipamentos dos sistemas de refrigeração, bombas e tubulações é um processo comum.

A presença de sais, principalmente Cl^- , acaba por acelerar a corrosão do aço carbono, por aumentarem a condutividade da água e influenciarem nas características da camada de óxidos e/ou hidróxidos formados, tornando-a menos protetora. Assim o uso do aço carbono deve estar vinculado a algum tipo de controle da corrosão. Controlar a corrosão significa controlar a degradação do metal constituinte de um equipamento no meio no qual está inserido, de forma que as propriedades físicas e mecânicas do metal sejam preservadas durante a vida útil do equipamento. Além disso, a redução da geração em suspensão e o controle da poluição ambiental proveniente de danos nas tubulações e vazamentos são outros motivos pelos quais o controle da corrosão se torna necessário [22].

Podem ser empregadas algumas maneiras para prevenir ou atenuar o processo corrosivo, sendo as mais utilizadas: revestimento da superfície do metal com tintas e vernizes, galvanização, proteção catódica, modificação do meio corrosivo através do uso de biocidas, seqüestrantes de O_2 e inibidores de corrosão, sendo este último processo de grande vantagem econômica. Na indústria petrolífera o uso de inibidores de corrosão proporciona boa proteção contra a corrosão tanto na produção como no refino do petróleo, favorecendo a proteção dos equipamentos e evitando prejuízos operacionais [23]. Deste modo, este processo será destacado no presente trabalho.

3.4. Mecanismos dos processos de adsorção dos inibidores

Os processos de adsorção dos inibidores são influenciados pela natureza da carga disposta na superfície, pela estrutura química do inibidor, além da agressividade do meio, o que irá influenciar principalmente nas características da superfície do metal.

Em meios ácidos, o inibidor é adsorvido na superfície metálica livre de óxidos, impedindo as reações de evolução de hidrogênio nos sítios catódicos. Em meios neutros, o inibidor aumenta a camada passiva (filme de óxido) impedindo a ação dos íons agressivos. Segundo Guedes (1996), as principais interações entre o adsorbato (inibidor) e o adsorvente (superfície metálica) são a fisissorção (adsorção física) e a quimissorção (adsorção química) [24].

3.4.1. Adsorção física

A adsorção física, que pode ser uma interação do tipo Van der Waals ou interação eletrostática, é um processo rápido que decorre da ação de forças de atração intermoleculares fracas entre o adsorvente e o adsorbato, sendo a ordem de grandeza da entalpia de reação de 20 kJ mol^{-1} [38]. Esse inibidor adsorvido fisicamente pode ser facilmente removido da superfície por ter interações fracas.

Na adsorção física não ocorre a quebra ou a realização de nenhuma ligação química, e assim a natureza química do adsorbato é inalterada [39].

A adsorção eletrostática depende das características elétricas dos inibidores orgânicos, do valor do potencial ou carga do eletrodo e do tipo de ânion adsorvido presente no meio corrosivo. Além disso, o poder de inibição pode ter graus variáveis, de acordo com o tamanho da cadeia carbônica, a natureza e a posição dos anéis aromáticos substituintes (promovendo na molécula maiores centros de adsorção), elétrons π em triplas ligações ou duplas ligações conjugadas, grupos funcionais eletronegativos e a presença de heteroátomos como N, S e O [40-45].

Quando o inibidor de corrosão é adicionado ao sistema metal/eletrólito ocorre à adsorção de suas moléculas, gerando uma alteração na diferença de potencial entre o metal e a solução, em razão da não uniformidade na redistribuição de cargas elétricas na dupla camada elétrica. A representação esquemática da dupla camada elétrica modificada após a adsorção é mostrada na Figura 3.3 disposta abaixo:

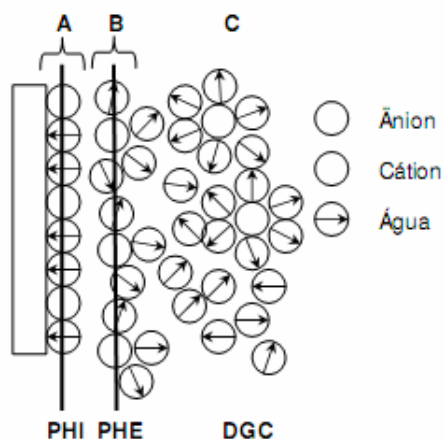


Figura 3.3: Representação esquemática da dupla camada elétrica [12].

A região A é formada por íons adsorvidos na superfície metálica e o lugar geométrico localizado no centro dessas cargas é denominado plano interno de Helmholtz (PHI) da dupla camada elétrica. As cargas são balanceadas em parte pelos íons hidratados de cargas opostas oriundos do plano externo de Helmholtz (PHE) localizado na região B. Na região C localiza-se a camada difusa de Guoy-Chapman (DGC) onde as concentrações dos íons hidratados diminuem em relação ao centro do eletrólito e assim dá-se o balanço final das cargas na superfície metálica [12].

3.4.2. Adsorção Química

A adsorção química, também conhecida como quimissorção ou adsorção ativada, resulta de uma interação muito mais intensa entre a substância adsorvida e o adsorbato. Está relacionada com a capacidade de formação de ligações covalentes entre o átomo do inibidor e os orbitais disponíveis na rede cristalina do metal. As forças de valência têm participação nesse processo e a ordem de grandeza da energia de entalpia de reação é de 25 a 500 kJ mol⁻¹. Este fato permite concluir que a quimissorção é geralmente um processo caracteristicamente lento a baixas temperaturas, como por exemplo, a temperatura ambiente, apresentando alta energia de ativação por envolver transferência e compartilhamento de cargas [38].

Uma determinada substância pode ser adsorvida fisicamente a baixas temperaturas e adsorvida quimicamente a temperaturas mais elevadas. Em temperaturas intermediárias, poderão ocorrer os dois processos simultaneamente. Logo a variação da energia livre do sistema é uma das maneiras de se diferenciar se o processo é de fisissorção ou de quimissorção [39].

3.5. Inibidores de corrosão

Vários autores concordam em definir os inibidores de corrosão como substâncias químicas ou a mistura destas que ao serem adicionadas, em pequenas concentrações, ao meio onde o metal está exposto, conseguem diminuir ou até deter a velocidade de corrosão ou de dissolução do metal [20,24-26]. Essas substâncias capazes de agir como inibidores de corrosão, participam das reações de interface metal/meio (solução), podendo inibir as reações de dissolução do metal, ou ainda reações de redução das espécies oxidantes presentes no meio corrosivo [25]. Logo, inibidores são substâncias que quando adicionadas em pequenas concentrações a um meio diminuem a taxa de corrosão. Os inibidores afetam a reação anódica, catódicas ou ambas, de acordo com a sua atuação.

A ação dos inibidores de corrosão está sempre associada a mudanças na superfície metálica a ser protegida, devido à adsorção ou formação de compostos pouco solúveis ou insolúveis que contêm cátions do metal. Tais compostos agem diminuindo as áreas eletricamente ativas na superfície do metal, dificultando as reações eletroquímicas associadas aos processos corrosivos que incidem sobre a superfície metálica [26-29].

Estas substâncias têm a vantagem de ser de fácil aplicação "*in situ*" e de não necessitar da interrupção do processo. Alguns fatores devem ser levados em conta na hora de escolher o inibidor de corrosão, tais como: custo do inibidor, que não pode ser alto em relação ao metal a ser protegido, a quantidade utilizada e a toxicidade do inibidor em relação ao meio ambiente e aos seres vivos [26-29].

Este último fator torna-se de grande importância na atualidade, onde uma das maiores preocupações ambientais que o mundo enfrenta é a

diminuição de fontes de água doce. Assim, como o consumo de água na indústria é significativo, faz-se necessário o controle da corrosão nos processos industriais com o uso de inibidores à base de substâncias de baixa toxicidade, diminuindo assim a poluição de mananciais [30].

Até a década de 1980, as substâncias usadas para o controle da corrosão tinham na sua composição sais de cromato (cromo hexavalente). O uso destas substâncias estava atrelado à excelente relação custo/benefício observado à preservação de diferentes superfícies metálicas em meios corrosivos aquosos. Os efeitos do cromato e outros inibidores inorgânicos, como o nitrito e o arsenato, na inibição da corrosão do ferro e suas ligas são atribuídos ao forte poder oxidante dessas espécies resultando na sua ampla aplicação em inúmeros processos industriais e a um custo relativamente baixo. Porém estes compostos são extremamente tóxicos, e, com o aumento das restrições ao seu uso impostas pelas legislações ambientais esses inibidores têm sido cada vez menos usados [31-33]. Desta maneira, é importante a investigação de inibidores com o mesmo desempenho daqueles supracitados, mas com características ambientais menos nocivas, sendo, portanto de grande interesse a sua aplicabilidade.

Existe uma variedade de inibidores de corrosão aplicáveis ao uso industrial e estes têm sido classificados usando-se muitos critérios, contudo, duas classificações são as mais aceitas, a primeira leva em consideração a natureza química, na qual os inibidores de corrosão são identificados como orgânicos e inorgânicos e a segunda os diferenciam pela forma com que agem na interface metal/eletrólito, classificando-os como inibidores catódicos, anódicos e mistos [34, 25,20].

A utilização de compostos orgânicos, que constituem os chamados inibidores de adsorção é um procedimento muito estudado já que os fenômenos clássicos de proteção estão associados ao processo de adsorção.

Os processos de adsorção podem estar combinados com oxidação ou complexação na superfície metálica. Portanto, o estudo da interface metal/eletrólito é de vital importância para a compreensão do processo de mitigação da corrosão [35, 36, 28,37].

3.5.1. Inibidores naturais

Embora o uso de inibidores de corrosão seja uma prática comumente empregada no controle da deterioração de instalações industriais, equipamentos e estrutura de diversos tipos, a utilização destas substâncias para o controle da corrosão deve estar baseada numa avaliação particular do sistema a ser empregado. Para isso, devem ser levados em consideração os parâmetros de operação, as características do sistema corrosivo, a compatibilidade do inibidor e a possibilidade de aplicação.

Diante do conhecimento dos efeitos nocivos e tóxicos da maioria dos inibidores sintéticos e regulamentações ambientais cada vez mais restritivas, inúmeras pesquisas para o desenvolvimento de inibidores de corrosão são desenvolvidas com o propósito de que as fórmulas dos inibidores tenham características não tóxicas e de menos custo, além de serem ambientalmente adequadas. Para isso, compostos orgânicos têm sido sintetizados ou extraídos de plantas medicinais, ervas aromáticas e especiarias. Extratos de plantas possuem em sua composição química uma variedade de compostos químicos com grande potencialidade de inibição da corrosão. Esses extratos são conhecidos como inibidores naturais de corrosão, inibidores verdes ou “*ecofriendly*”. Os procedimentos de extração são geralmente de baixo custo e os produtos obtidos são biodegradáveis.

A eficiência de tais compostos orgânicos é relatada na literatura devido à presença de grupos funcionais polares (como O, S ou N) na molécula, compostos heterocíclicos, elétrons π na estrutura, ligações triplas e duplas conjugadas [40-45]. O efeito do inibidor estabiliza quimicamente a superfície ativa do metal promovendo um aumento na energia de ativação da reação de dissolução do metal e diminui a superfície disponível à corrosão. O aumento da energia de ativação (E_a) na presença do inibidor de corrosão, se comparado com os resultados obtidos na ausência do inibidor, associada à diminuição da eficiência de inibição com aumento da temperatura sugere a formação de um filme por adsorção física, o efeito inverso corresponde a uma diminuição da energia de ativação devido à

presença do inibidor associada ao aumento da eficiência de inibição com a temperatura, sugerindo um mecanismo de adsorção química. Portanto um inibidor que atua por adsorção física é mais eficiente a baixas temperaturas enquanto que um inibidor que atua por adsorção química tem sua eficiência aumentada com o aumento da temperatura [43, 44,46].

O uso de inibidores de corrosão naturais tem sido estudado e difundido na literatura como um método prático e eficiente de proteção do metal, principalmente em meios ácidos, para evitar a dissolução do metal e o consumo de ácido.

Satapathy e colaboradores estudaram a aplicação do extrato metanólico de *Justicia gendarussa*, planta natural do litoral da Índia, como inibidor da corrosão para o aço-carbono em meio de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. Esta espécie tem em sua composição química dímeros fenólicos, alcalóides, ligninas, flavonóides, aminas orto substituídas e óleo essencial, alguns desses compostos são conhecidos na literatura por suas propriedades antioxidantes geralmente estes são bons inibidores de corrosão [41,45,46,50]. A eficiência de inibição máxima encontrada para o aço carbono foi superior a 93% para o extrato a 150 ppm na temperatura de 25°C e estudos com técnicas eletroquímicas mostraram que esses extratos são inibidores mistos e não alteram o mecanismo de evolução de hidrogênio. O processo de adsorção do inibidor dá-se por adsorção química, com formação do complexo metal-extrato por interações doador-receptor entre os elétrons π e os átomos de N das espécies neutras, assim como entre os elétrons π das espécies catiônicas e as vacâncias dos orbitais d do ferro. O mecanismo de adsorção obedece à isoterma de adsorção de Langmuir [46].

Extratos aquosos de folhas de oliveira em meio de HCl 2 mol L⁻¹ também foram estudados por El-Etre, mostrando-se bons inibidores de corrosão do aço carbono sendo observado um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos com o aumento da concentração e diminuição da densidade de corrente, ao se adicionar os extratos. A eficiência de inibição aumenta com a concentração do extrato e o mecanismo de adsorção proposto pelo autor é o de adsorção física de compostos fenólicos, principalmente oleuropein e hidroxitirosol, sobre a superfície do metal, formando um filme [47].

Alguns compostos denominados bases de Schiff, que podem ser sintéticos ou extraídos de plantas, são descritos na literatura como inibidores eficientes de corrosão para cobre, alumínio, aço carbono e zinco em meio ácido devido à presença do grupo $-C=N-$, nitrogênio eletronegativo e átomos de S/ ou O na molécula. A ação como inibidor depende da interação entre os grupos funcionais específicos e a superfície do metal. As grandes vantagens do uso das bases de Schiff são a facilidade na sua síntese e o custo relativamente baixo [48].

Três bases de Schiff (Figura 3.4) foram sintetizadas por diferentes métodos, por Belpour e colaboradores, como potenciais inibidores de corrosão para o aço carbono em meio corrosivo de HCl 15 % (m/v) [41].

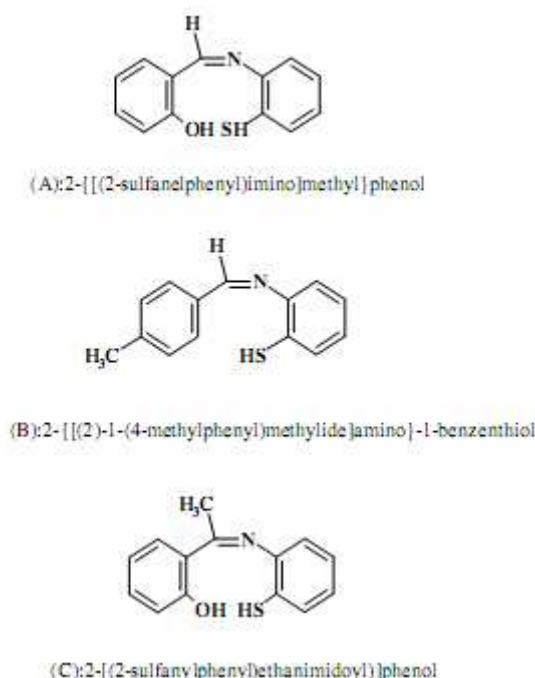


Figura 3.4: Estruturas químicas das Bases Schiff [41].

As bases de Schiff A e B foram consideradas ótimos inibidores de corrosão com eficiência de inibição na ordem de 99% para a concentração de 200 mg/L dos inibidores sendo o efeito de inibição atribuído à adsorção das moléculas bases de Schiff no eletrodo de trabalho de aço carbono. Há uma tendência dos valores da capacitância da dupla camada (C_{dl}) diminuir devido ao decréscimo da constante dielétrica local e /ou pelo aumento da espessura da dupla camada elétrica. O parâmetro termodinâmico calculado, energia livre de Gibbs de adsorção (ΔG_{ads}), mostrou valores negativos na

faixa de 30-40 kJ mol⁻¹ confirmando a espontaneidade das reações e ainda que o processo de adsorção segue um mecanismo de adsorção física a baixas temperaturas e quimissorção a temperaturas elevadas [41].

Os autores ainda propuseram um mecanismo de adsorção para essas substâncias no aço, bem como um modelo de circuito elétrico equivalente (Figura 3.7 a e b), aplicado ao comportamento das mesmas frente à análise do sistema por caracterização por espectroscopia de impedância eletroquímica, caracterizando por elementos físicos, os processos físico-químicos envolvidos durante a adsorção das espécies no aço.

O circuito elétrico da Figura 3.5a é aplicado as bases de Schiff das estruturas A e B e o circuito da Figura 3.5b é aplicado ao composto C, onde: R_s é a resistência ôhmica do filme do produto de corrosão e da solução entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência; R_{ct} é a resistência a transferência de carga, L é a indutância e CPE é um elemento de fase constante introduzido ao sistema para melhor ajuste dos dados de impedância, ao invés do simples uso do capacitor que representa a capacitância da dupla camada.

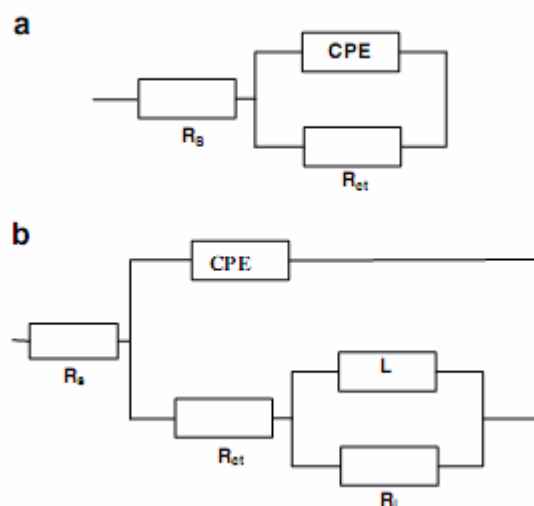


Figura 3.5: Circuitos equivalentes propostos para as bases de Schiff [41].

Mohammed propôs o mesmo circuito equivalente mostrado na Figura 3.5a para a adsorção física da molécula de glicina na superfície do aço carbono usando HCl 0,5 mol L⁻¹ como meio corrosivo. Estudos de microscopia eletrônica de varredura (MEV), Espectroscopia dispersiva de

energia de Raios X (EDX) revelaram a existência de um filme adsorvido fisicamente, a partir de interações eletrostáticas via ligação de hidrogênio. A espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES) mostrou-se uma técnica efetiva para o monitoramento da inibição da corrosão para uma faixa de concentração do inibidor e em diferentes temperaturas. O processo de adsorção seguiu a isoterma de Temkin [49].

Hassan e colaboradores estudaram a inibição promovida por derivados de triazol como inibidores em solução de HCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Todos os azóis investigados funcionaram como inibidores mistos e os dados de impedância eletroquímica foram ajustados a partir de um circuito equivalente que em frequências elevadas possuía um arco capacitivo e em baixas frequências um arco indutivo. O composto 5-amino-3-mercapto-1, 2,4 triazol teve a maior eficiência de inibição (94-96%) na concentração de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Esta alta eficiência foi atribuída a grande capacidade de fazer ligação de hidrogênio e alta polarizabilidade da ligação C=S. O arco capacitivo (R_{ct} - CPE) foi atribuído a reação de transferência de carga e a presença do arco indutivo atribuído ao processo de relaxação promovido pela adsorção de espécies como cloretos adsorvidos e íons de hidrogênio adsorvidos na superfície metálica. O circuito característico desse processo é o mesmo visto na Figura 3.5a. O crescimento do filme adsorvido na superfície metálica retarda o processo de transferência de carga em mais baixas frequências [50].

O extrato de henna em meio de HCl 1 mol L^{-1} é um inibidor misto. Os componentes mais abundantes encontrados nos extratos de henna são lawsone (2-hidroxi-1,4-naftilquinona), taninos, dextrose e ácido gálico. Osvatori e colaboradores (2009) observaram que os taninos têm inibição limitada em meio ácido. A eficiência de inibição encontrada para os compostos foi lawsone > ácido gálico > dextrose > ácido tânico. O mecanismo de inibição proposto foi via quimissorção dessas moléculas sobre a superfície do metal, enquanto que a ação inibidora é via eliminação de oxigênio [45].

Estudos de Raman feito com ácido cafeico como inibidor de corrosão para o aço em meio corrosivo de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 mostraram que houve uma mudança química do inibidor após este ter sido adsorvido

quimicamente ao metal. As bandas entre 1643 e 1535 cm^{-1} desapareceram, enquanto que as bandas entre 1358 e 1100 cm^{-1} foram substituídas por uma banda larga em 1304 cm^{-1} mostrando que parte da estrutura do ácido foi preservada. Ainda houve o aparecimento de duas novas bandas em 609 e 406 cm^{-1} sugerindo que se formaram novas espécies. A banda proeminente em 687 cm^{-1} e a banda fraca em 486 cm^{-1} são características da espécie Fe_3O_4 , as bandas 288 e 220 cm^{-1} são referentes $\alpha\text{-FeOOH}$ e $\gamma\text{-FeOOH}$ respectivamente. A molécula do ácido atua bloqueando os sítios catódicos e modificando a energia de ativação da reação anódica [44].

Okafor e colaboradores estudaram o mecanismo de adsorção e a eficiência do extrato de *Phyllanthus amarus* como inibidor de corrosão para o aço carbono em meio de H_2SO_4 2 mol L^{-1} e HCl 2 mol L^{-1} . O mecanismo proposto foi adsorção química e o processo de corrosão obedece à isoterma de Temkin. Dois mecanismos de inibição foram propostos, o primeiro envolveu a adsorção de uma espécie intermediária no processo de eletrodissolução do ferro, o segundo mecanismo envolveu adsorção de duas espécies intermediárias, o que resultou no retardo da dissolução do ferro na presença do inibidor [51].

O extrato de *Phyllanthus amarus* também foi estudado, por outros pesquisadores, como inibidor para a superfície do alumínio usando na como meio de corrosão NaOH 2 mol L^{-1} . Verificou-se que o processo de adsorção obedece à isoterma de Langmuir e que o efeito de inibição é proveniente da presença de compostos orgânicos que possuem elétrons π e grupos funcionais como: $-\text{C}=\text{C}-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{OR}$, $-\text{NR}_2$ e /ou $-\text{SR}$ [3].

Algumas moléculas orgânicas também atuam no aço carbono em meio de H_2SO_4 como inibidores de corrosão por fisissorção, Sayed observou a ocorrência deste tipo de processo usando adenina, uma purina que possui uma grande variedade de papéis em bioquímica participando da respiração celular, e constatou que esta é um inibidor misto. Através de análises de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) verificou a presença de um filme, sendo confirmada pela comparação com dados de perda de massa, modulação da frequência eletroquímica (EFM), de corrente alternada e corrente contínua [52].

Torres estudou extratos da borra de café e do coentro e obteve bons resultados na aplicação dessas materiais como inibidores naturais de corrosão para o aço carbono 1020, em meio aquoso aerado contendo cloreto de sódio a 70.000 ppm, também em meio de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , sendo que os extratos exibiram eficiência de inibição (EI%) máxima de 90% nesse último meio. Os resultados de polarização mostraram uma inibição significativa tanto do processo catódico quanto do anódico, em meio de HCl 1 mol L^{-1} enquanto que em meio de cloreto de sódio 70.000 ppm houve inibição apenas da reação anódica. Outro fato importante foi que houve aumento da eficiência inibidora com a concentração do extrato somente em meio ácido [53].

Lebrini e colaboradores estudaram a proteção do aço galvanizado (99,8 % (m/m) Zn e 0.2 % (m/m) Al) e aço galvanizado (100 % (m/m) Zn) aplicando ácido decanóico como inibidor e como meio corrosivo sintético uma solução de $148 \text{ mg L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $165 \text{ mg L}^{-1} \text{ NaCl}$ e $138 \text{ mg L}^{-1} \text{ NaHCO}_3$. Por meio da técnica de Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) observou a formação de um filme quimissorvido na superfície, o que foi comprovado pelo espectro de Infravermelho com transformada de Fourier e refletância total atenuada (ATR-FTIR) [43]. O modelo de circuito equivalente aplicado pôde ser descrito por uma resistência R_t (resistência a transferência de carga) em paralelo ao capacitor representado pelo CPE (elemento de fase constante) em série com uma resistência R_s (resistência da solução) [42, 43,54,55]. A capacitância da dupla camada (Cdl) é representada pelo CPE porque existem heterogeneidades na superfície devido à rugosidade, impurezas, desorganização, estruturas fractais e camada de poros [54,55].

O tipo de interação adsorviva dependerá de alguns fatores intrínsecos, tais como: existência de uma superfície eletricamente carregada no metal e espécies carregadas no seio da solução (caso seja um processo físico), ou compartilhamento e transferência de cargas das moléculas do inibidor para a superfície do metal, formando ligações coordenadas (no caso de um processo químico). A presença de metais de transição, tendo vacâncias, orbitais com elétrons de baixa energia e moléculas do inibidor com elétrons fracamente ligados ou heteroátomos com pares de elétrons livres, também se faz necessário.

3.6. Técnicas Eletroquímicas

3.6.1. Polarização anódica e catódica

Quando um metal (liga aço carbono) é imerso em um meio de condução iônica, há condições suficientes para que ocorra oxidação deste metal ou redução sobre o metal.

Há dois processos reacionais simultâneos envolvidos. No sítio anódico, o metal está passando da superfície sólida para a solução adjacente, deixando elétrons na superfície, os elétrons em excesso fluem para o lado vizinho, denominado sítio catódico, onde são consumidos pela reação de redução de alguma espécie presente no meio corrosivo.

Na Figura 3.6 está disposta uma visão simplificada do processo de dissolução do Fe, é importante observar que todo metal possui um potencial (E) e se uma corrente circular por esse eletrodo ocorrerá variação no potencial, e um novo valor de E' será verificado e este dependerá da corrente aplicada.

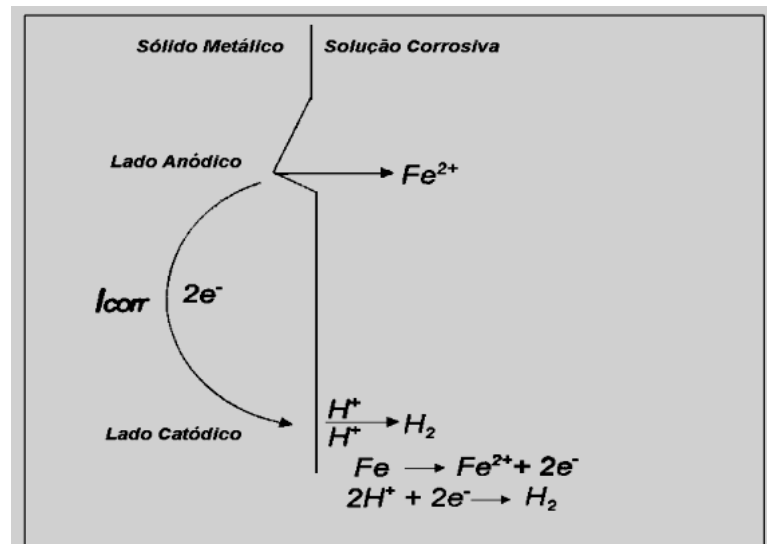


Figura 3.6: Processo de dissolução do Fe em meio ácido [57]

Esta diferença de potencial é denominada sobrepotencial ou sobretensão e é calculada pela equação 11 abaixo :

$$\eta = E' - E \quad (11)$$

Dentre os três tipos de polarização temos: (1) polarização por concentração, (2) por ativação e (3) por queda ôhmica, faz-se necessário o estudo mais aprofundado do segundo caso.

A polarização por ativação é causada pela energia de ativação requerida pelo reagente (átomos do retículo do metal, no caso das reações de dissolução) para vencer a barreira energética existente entre o estado de energia do reagente e do produto.

A relação entre corrente e sobretensão de ativação foi deduzida por Butler-Volmer [56] para os casos de equilíbrio eletroquímico. Nos casos de corrosão, uma analogia a essas equações, foi verificada empiricamente por Tafel, demonstrada na equação 12.

$$\eta = a + b \times \log i \quad \text{Lei de Tafel} \quad (12)$$

para a polarização anódica tem-se o seguinte significado:

$$\eta_a = a_a + b_a \times \log i \quad (13)$$

Onde: a e b são respectivamente os coeficientes linear e angular das retas de Tafel, como mostra as equações em (14).

$$a_a = - \frac{2,3 \times R \times T}{\beta \times n \times F} \times \log i_{corr} \quad e \quad b_a = \frac{2,3 \times R \times T}{\beta \times n \times F} \quad (14)$$

Para a polarização catódica tem-se:

$$\eta_c = a_c + b_c \times \log i_l \quad (15)$$

Logo: a e b são dadas pela equação (16) e (17)

$$a_c = \frac{2,3 \times R \times T}{(1 - \beta) \times n \times F} \times \log i_{corr} \quad (16) \quad \text{e} \quad b_c = - \frac{2,3 \times R \times T}{(1 - \beta) \times n \times F} \quad (17)$$

Nessas expressões:

a e b são constantes de Tafel;

n= número de elétrons envolvidos na reação;

R= constante dos gases ideais;

T= temperatura;

η = sobretensão em relação ao potencial de corrosão;

β = coeficiente de transferência de carga;

F= constante de Faraday;

i= intensidade de corrente média;

i_{corr} = corrente de corrosão.

A lei de Tafel pode ser representada graficamente pelo diagrama E versus log i mostrado na Figura 3.7 [58].

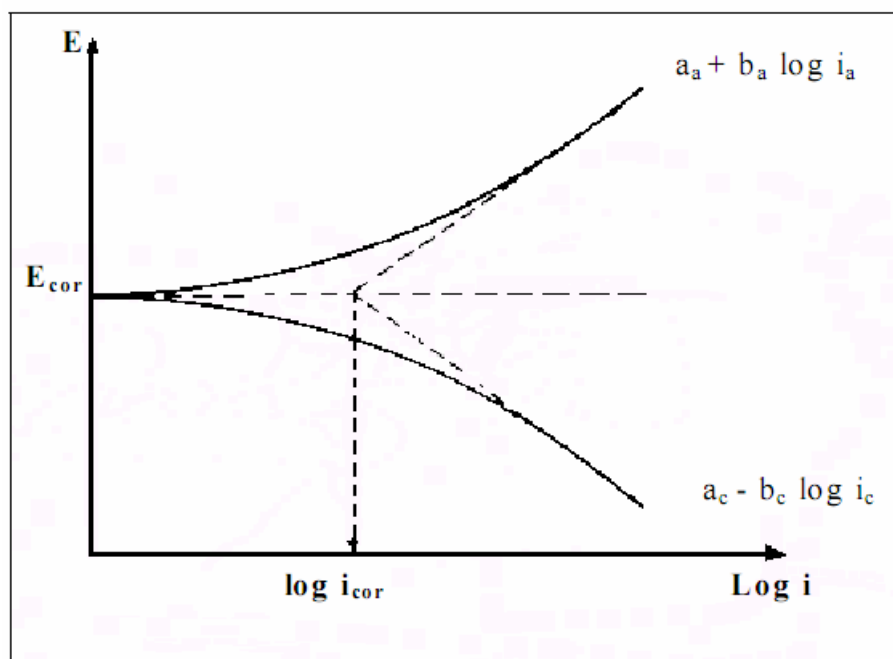


Figura 3.7: Representação da lei de Tafel [58]

A partir do potencial de corrosão, inicia-se a polarização catódica ou anódica, medindo para cada sobrepotencial a corrente característica. À medida que a polarização avança em um dado sentido, um dos fenômenos (catódico e anódico) tornam-se independentes e se aproximam das retas de Tafel. A extrapolação dessas retas possibilita a obtenção da corrente de corrosão.

$$\text{No } E_{\text{corr}} : i_a = |i_c| = i_{\text{corr}}$$

Durante uma varredura de potencial, as reações dispostas na Tabela 3.1 são possíveis de ocorrer no aço. É importante observar que nesses potenciais os aços não sofrem corrosão apesar de seus principais constituintes se oxidarem em potenciais relativamente baixos.

Tabela 3.1: Reações que podem ocorrer durante a varredura de potencial.

Reação	Potencial de equilíbrio (E)
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	$E = -0,440 + 0,0295 \log [\text{Fe}^{2+}]$
$3\text{Fe}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2e^-$	$E = -0,980 - 0,236\text{pH} + 0,089 \log [\text{Fe}^{2+}]$
$\text{Fe} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{FeO} + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$E = -0,047 - 0,059\text{pH}$
$2\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^-$	$E = 0,221 - 0,059\text{pH}$
$2\text{Fe} + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Fe}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6e^-$	$E = -0,051 - 0,059\text{pH}$

Observando-se a Tabela 3.1 é possível entender a complexidade do sistema e compreender como o fenômeno de passivação contribui para aumentar a resistência à corrosão, uma vez que forma um filme fino superficial, denominada camada passiva majoritariamente constituída de óxidos e hidróxidos dos principais metais constituintes da liga aço carbono.

3.6.2 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma técnica poderosa para a caracterização de uma grande variedade de sistemas eletroquímicos e para a determinação da contribuição de processos individuais de eletrodo ou eletrólitos nesses sistemas. Pode ser usada para investigar a dinâmica de cargas ligadas ou móveis nas regiões de volume ou de interface de qualquer tipo de material líquido ou sólido [59]. Qualquer propriedade intrínseca ou estímulo externo que influencie a condutividade de um sistema/material pode ser estudada por espectroscopia de impedância. Os parâmetros provenientes de um espectro de impedância são pertinentes ao próprio eletrólito, tais como, condutividade, constante dielétrica, mobilidade de cargas, concentrações de equilíbrio das espécies carregadas, velocidade de geração/recombinação das mesmas e a uma interface eletrodo/eletrólito, tais como constantes de velocidade da reação de adsorção, capacitância da região de interface e coeficientes de difusão de espécies neutras no próprio eletrodo [59,60].

A impedância de um circuito elétrico representa o nível de dificuldade que um sinal elétrico (potencial ou corrente) enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo. Pode ser representado por elementos de um circuito elétrico: resistência, capacitância e indutância [60].

O princípio dessa técnica consiste em aplicar um sinal alternado de pequena amplitude (5 a 20 mV) a um eletrodo inserido em um eletrólito [59-61]. Compara-se então a perturbação aplicada com a resposta do eletrodo, pela medida da mudança de fase dos componentes de corrente e voltagem e pela medida de suas amplitudes. Isso pode ser feito nos domínios de tempo ou nos domínios de frequência, utilizando-se um analisador de espectro ou um analisador de resposta de frequência respectivamente.

As principais vantagens dessa técnica são: fornecer informações sobre a cinética do processo, pela velocidade de corrosão, sendo a técnica precisa e reprodutiva, apropriada para ambientes de alta resistividade; fornece dados a respeito do mecanismo do processo eletroquímico, indicando se o processo corrosivo se dá por ativação, concentração ou difusão; caracteriza o estado do metal e a morfologia da corrosão; é uma técnica não destrutiva e não perturbativa, uma vez que sinais aplicados são de baixa amplitude, de forma que o potencial de corrosão não é alterado;

permite o acompanhamento da evolução do estado passivo ou ativo ao longo do tempo.

3.6.2.1. Caracterização do circuito equivalente

A fim de apreciar a variação da impedância da célula eletroquímica com a frequência é conveniente considerar um circuito equivalente hipotético, ou seja, uma combinação de elementos de um circuito elétrico que se comporte de maneira similar ao eletrodo estudado [50,63]. O circuito equivalente proposto por Randles (Figura 3.8) tem uma larga aplicação em sistemas eletroquímicos, onde, R_s representa a resistência da solução e o filme do produto de corrosão, que também é conhecido como resistência ôhmica do eletrólito, entre o ponto sensível de voltagem do eletrodo de referência e a interface eletrodo/eletrólito; R_p e C_{dl} representam a interface da corrosão, C_{dl} é a capacitância da dupla camada elétrica resultante de íons e moléculas de água adsorvida, devido a diferença de potencial entre o eletrodo que sofre a corrosão e a solução vizinha (eletrólito); R_{ct} ou R_p é a resistência a transferência de carga, no caso de um arco capacitivo, que determina a velocidade de reação de corrosão.

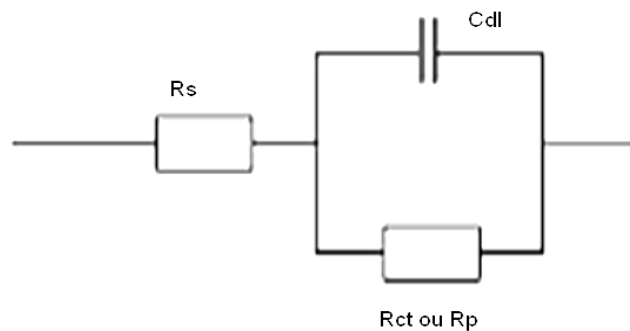


Figura 3.8: Circuito equivalente proposto por Randles [50]

Em alguns casos, aparece no circuito o elemento de impedância de Warburg, o qual é utilizado quando o processo corrosivo é controlado pelo transporte de massa, em virtude da difusão de alguma substância envolvida nas reações. Na Figura 3.9 é mostrado um diagrama de Nyquist com o efeito de impedância de Warburg e o correspondente circuito equivalente [62,63].

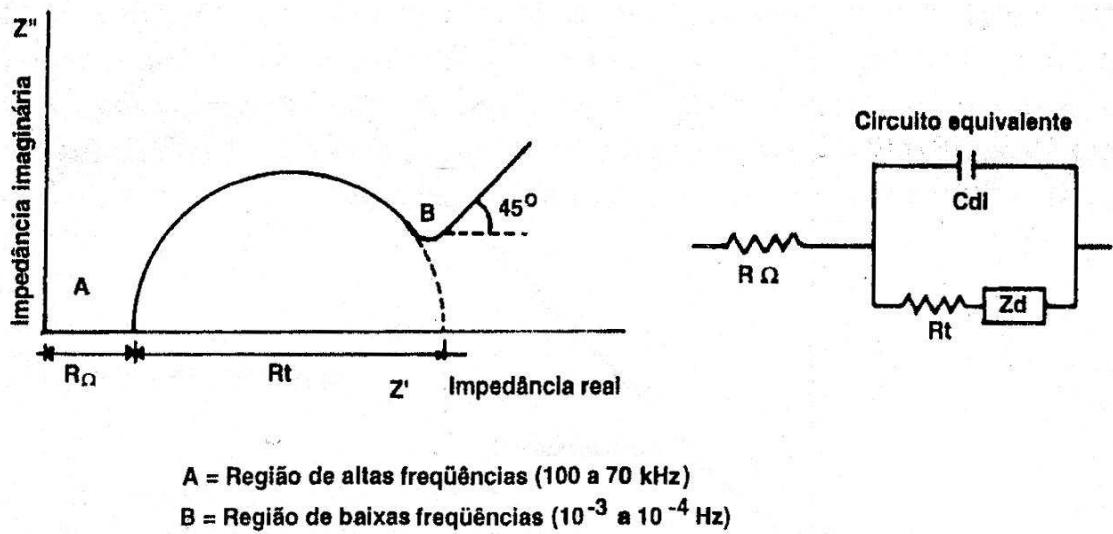


Figura 3.9: Diagrama de Nyquist e circuito equivalente característico do efeito da impedância difusional [62].

Existe outro componente utilizado na modelagem do circuito equivalente, conhecido como elemento de fase constante (CPE). Este é usado em substituição ao capacitor para compensar a não homogeneidade do sistema. Na Tabela 3.2 são apresentados os possíveis elementos de um circuito e suas respectivas expressões de impedância [62].

Tabela 3.2: Elementos de um circuito equivalente.

Elemento equivalente	Admitância	Impedância
R	$1/R$	R
C	$j\omega C$	$\frac{1}{j\omega C}$
L	$\frac{1}{j\omega L}$	$j\omega L$
W (Warburg infinito)	$Y_o \sqrt{j\omega}$	$\frac{1}{Y_o \sqrt{j\omega}}$
O (Warburg finito)	$[Y_o \sqrt{j\omega}] \coth(B\sqrt{j\omega})$	$\frac{\tanh(B\sqrt{j\omega})}{[Y_o \sqrt{j\omega}]}$

Q (CPE)	$j\omega C^n$	$1/Y_0(j\omega)^n$
---------	---------------	--------------------

O parâmetro “n” representa as dispersões relacionadas a não homogeneidade do sistema, representa o grau de perfeição do capacitor. No circuito elétrico n varia de 0 a 1 e quanto menor o valor de “n” menos homogênea é a superfície. Em um capacitor ideal, o valor de n é igual a 1.

3.6.2.2. Apresentação e interpretação dos resultados

A interpretação das medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica geralmente é feita pela correlação dos dados de impedância com um circuito elétrico equivalente, que represente os processos físico-químicos que estão ocorrendo no sistema em investigação. O gráfico Z' (parte real) *versus* Z'' (parte imaginária), medido a diferentes frequências é chamado de diagrama de Nyquist, diagrama de impedância ou espectro de impedância. Uma outra representação gráfica é o diagrama de Bode, que apresenta o logaritmo do módulo da impedância ($\log |Z|$) e o ângulo de fase como função do logaritmo da frequência [62,63].

O presente estudo usou o diagrama de Nyquist como forma de apresentação dos resultados espectroscopia de impedância eletroquímica. O diagrama de Nyquist consiste numa série de pontos, cada um representando a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma frequência particular. O diagrama é um plano complexo de coordenadas cartesianas, onde se tem, na abscissa, a parte real que representa os termos resistivos, e na coordenada a parte imaginária representando os termos capacitivos ou indutivos.

3.7. Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) baseia-se na varredura de uma região da superfície da amostra por um feixe de elétrons, e a posterior detecção dos elétrons que podem ser re-emitidos pela amostra, conhecidos como elétrons secundários (< 50 eV), de energia muito menor

que a do feixe incidente, e outros que podem ser retro-espalhados com energia igual a do feixe. O sinal obtido pelos detectores é lido em varredura sincronizada com a do feixe, gerando-se uma imagem. Devido ao pequeno ângulo de incidência e pequeno comprimento de onda utilizado esta técnica permite grandes profundidades de campo e excelentes definições.

A imagem por elétrons secundários é extremamente sensível ao relevo e tem alta resolução, permitindo aumentos de até cerca de 30.000X. A imagem por elétrons retroespalhados tem menor definição, mas é especialmente sensível à diferença de composição química ou estrutura cristalina, sendo muito útil para diferenciar fases [66].

3.8. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho

Alguns átomos ou grupos de átomos ligados entre si absorvem radiação situada na região do infravermelho, a partir desse momento ocorre um aumento da energia de vibração destes. A vibração será ativa no espectro do infravermelho se o momento dipolar da molécula for alterado durante este feito. As ligações e grupos de ligações apresentam modos vibracionais característicos que podem ser observados, como um espectro na região do infravermelho, com o auxílio de técnicas espectroscópicas.

4. Materiais e Métodos

4.1. Materiais

O material utilizado para este estudo foi a liga aço carbono ASTM 1020. A Tabela 4.1 apresenta a composição química do aço carbono estudado.

Tabela 4.1: Composição química do aço carbono ASTM 1020.

Aço carbono	C	Mn	P	S	Fe
% em massa	0.18	0.30	0.04	0.05	97-99

4.1.1. Célula Eletroquímica

Para todos os ensaios eletroquímicos foi empregada uma célula eletroquímica convencional de 3 eletrodos: corpo de prova de aço carbono ASTM 1020 embutido em resina, como eletrodo de trabalho; eletrodo de calomelano saturado (ECS), como eletrodo de referencia; e um fio de platina de grande área superficial (0,5 mm de espessura) como contra-eletrodo. O volume da célula foi de aproximadamente 100,00 mL.

4.1.2. Eletrodos utilizados

4.1.2.1. Eletrodo de trabalho

Os corpos de prova do aço carbono ASTM 1020 foram cortados com uma área de aproximadamente 1cm^2 . Para obter contato elétrico, foi necessário fazer abrasagem de um fio de cobre ao aço. O metal de abrasagem utilizado foi um fio de Pb-Sn. Após tal procedimento a amostra foi embutida em resina epóxi. O embutimento foi feito de modo a só se expor a superfície frontal do metal. A superfície foi preparada por abrasão com

lixas de carbetto de silício com diferentes granulometrias: 320, 600, 1000, 1500 e 2000 mesh, utilizando-se uma polítrix Aropol 2V(Arotec).

Para evitar a formação de frestas entre o metal e o epóxi, aplicou-se uma fina camada de esmalte sintético.

Antes da execução de cada procedimento de análise os corpos de prova foram lavados com água deionizada, etanol e acetona, no intuito de desengordurar a superfície metálica, e secos com ar quente.

4.1.2.2. Eletrodo de referência

Como eletrodo de referência empregou-se um eletrodo de calomelano saturado (ECS) confeccionado no próprio laboratório, com o potencial previamente aferido.

4.1.2.3. Contra-eletrodo

Foi utilizado como contra-eletrodo um fio de platina de grande área superficial (0,5 mm de espessura).

4.1.3. Reagentes

Todos os reagentes utilizados nesse trabalho são de pureza analítica. As soluções foram preparadas a partir de água deionizada.

O meio corrosivo foi preparado a partir do ácido clorídrico P.A (Merck). A solução aquosa de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} foi utilizada uma vez que o meio ácido é utilizado em banhos de decapagem ácida no setor industrial. Esta solução também foi empregada na extração ácida da carqueja e mate verde a fim de produzir os respectivos extratos sem que houvesse a introdução no meio de íons diferentes aos contidos no eletrólito.

A extração básica dos extratos de carqueja e mate verde foi realizada com uma solução a 2,5% (% m/v) de Na_2CO_3 a partir carbonato de sódio P.A (Merck).

4.1.4. Inibidores

As substâncias utilizadas como inibidores de corrosão foram folhas de carqueja e mate verde em pó, esses materiais foram pré-lavados e secos em estufa, com recirculação de ar, a temperatura constante de 60°C; depois foram feitas extrações por sonicação e infusão para obtenção dos respectivos extratos.

4.1.4.1. Preparação dos extratos de mate verde e carqueja

Foi utilizado mate verde em pó produzido por Leão Junior, na região do Paraná (Brasil). Antes da pré-lavagem o pó foi pesado em balança analítica com precisão de 0,0001 mg. Após pré-lavagem, o pó de mate verde foi seco em estufa com recirculação de ar, a temperatura de 60°C por aproximadamente 24 horas, e em seguida pesado novamente, a fim de verificar se o material estava seco.

Para a preparação do extrato de carqueja foram utilizadas folhas de carqueja produzidas na região do Rio de Janeiro (Brasil). As folhas separadas dos caules e pesadas em balança analítica com precisão de 0,0001 mg. Após pesagem, essas folhas foram pré-lavadas, trituradas e secas em estufa com recirculação de ar a temperatura de 60°C, por aproximadamente 24 horas, e em seguida pesados novamente a fim de verificar se o material estava seco.

Para ambos os extratos foram realizadas extrações por infusão em meio aquoso (A) e por sonicação. A extração por sonicação foi feita em meio ácido (B), básico (C) e aquoso (D).

(A) A extração por infusão foi realizada com massas variando de 1,00 a 10,00 g desse pó em 1,00 L de H₂O deionizada para obtenção das concentrações desejadas: 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L⁻¹. O material permaneceu em infusão por 30 minutos. Após obtenção dos extratos (filtrado), em um balão volumétrico com volume de 100,00 mL, foram adicionados 8,30 mL de HCl P.A (MERCK) a cada um dos extratos de modo a produzir um meio eletrolítico com concentração de 1 mol L⁻¹ de HCl, mais o inibidor de corrosão nas respectivas concentrações descritas acima.

(B) A extração por sonicação em meio ácido foi realizada com massas variando de 1,00 a 10,00 g desse pó para obtenção das concentrações desejadas: 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L⁻¹ diretamente no meio de HCl 1 mol L⁻¹. O material foi mantido em banho de ultrassom por 1 hora. Após esse procedimento, obteve-se o filtrado dos extratos.

(C) A extração por sonicação em meio básico foi realizada em banho com ultrassom por 1 hora, variando a massas de 1,00 a 10,00 g desse pó para obtenção das concentrações desejadas: 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L⁻¹ em solução a 2,5% (% m/v) de Na₂CO₃. Posteriormente, esse extrato foi neutralizado com HCl até pH 7,0. Essa solução foi levada a um balão volumétrico de 100,00 mL e 8,30 mL de HCl P.A (MERCK) foram adicionados a cada um dos extratos (filtrado), de modo a ter o meio eletrolítico com concentração de 1 mol L⁻¹ em HCl ,mais o inibidor de corrosão nas respectivas concentrações anteriormente descritas acima.

(D) A extração aquosa por sonicação foi realizada em banho de ultrassom por 1 hora, variando as massas de 1,00 a 10,00 g desse pó em 1,00 L de H₂O deionizada para obtenção das concentrações desejadas: 1,0; 2,5 ; 5,0 e 10,0 g L⁻¹. O material permaneceu em infusão por 30 minutos. Após obtenção dos extratos (filtrado), em um balão volumétrico com volume de 100,00 ml, foram adicionados 8,30 ml de HCl P.A (MERCK) a cada um dos extratos, de modo a ter um meio eletrolítico com concentração de 1 mol L⁻¹ em HCl, mais o inibidor de corrosão nas respectivas concentrações descritas acima.

Os fluxogramas 4.1e 4.2 apresentam os procedimentos experimentais usados para obtenção dos extratos de mate verde e carqueja, respectivamente, utilizando as extrações descritas anteriormente.

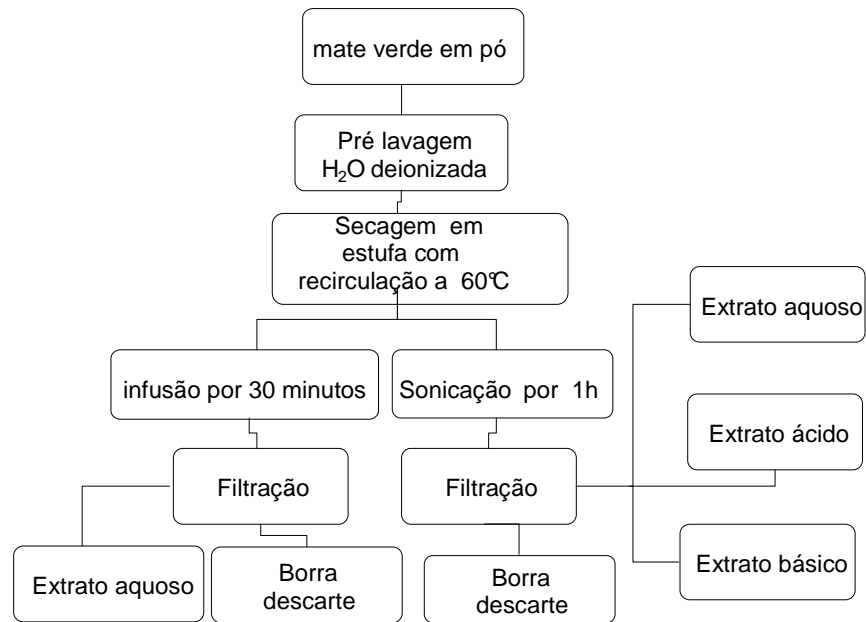


Figura 4.1: Diagrama do procedimento experimental para obtenção dos extratos.

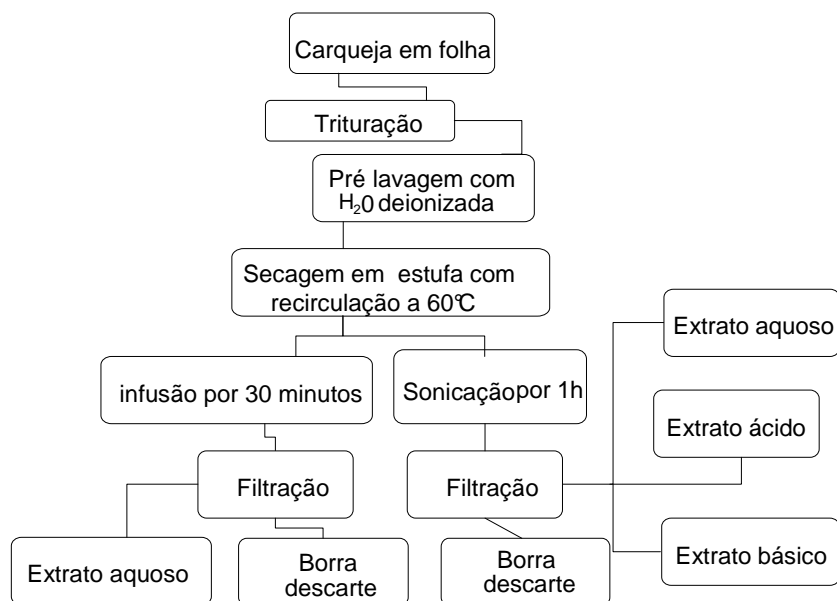


Figura 4.2: Diagrama do procedimento experimental para obtenção dos extratos de carqueja.

4.2. Metodologia

4.2.1. Técnicas empregadas para o desenvolvimento deste estudo

Medidas de potencial de corrosão (E_{corr});
Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE);
Curvas de polarização anódicas e catódicas;
Ensaio de perda de massa;
Microscopia eletrônica de varredura;
Espectroscopia de vibração no infravermelho com transformada de Fourier;
Cromatografia Gasosa.

4.2.2. Ensaio de imersão total (perda de massa)

Para os ensaios de perda de massa foram preparados corpos de prova retangulares com dimensões de 20 mm de comprimento, 20 mm de largura por 6 mm de espessura.

Os ensaios de imersão com medidas de perda de massa foram realizados em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na presença (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L⁻¹) e ausência dos extratos de carqueja e mate verde, que foram estudados como potenciais inibidores naturais de corrosão. As peças metálicas foram imersas de forma estática, sem agitação ou substituição da solução ao longo do tempo. Antes da pesagem da massa inicial em balança analítica com precisão de 0,0001 mg, mediu-se a área dos corpos de prova, que foram imediatamente tratados superficialmente com lixas de carvão de silício com diferentes granulometrias: 320, 600, 1000, 1500 e 2000 mesh, utilizando-se uma polítrix Aropol 2V (Arotec) e, em seguida, lavados com água deionizada, desengraxados com álcool e acetona e secos em corrente de ar quente.

Os ensaios foram realizados em triplicata e o tempo de imersão foi de 6, 24, 48 e 72 horas em temperatura ambiente. Posteriormente, também foram realizados ensaios em diferentes temperaturas (25°C, 35°C, 45°C e

55°C) por 2 horas. A massa final foi obtida nos respectivos tempos de imersão após os corpos de prova serem lavados com água deionizada, álcool e acetona e secos em jato de ar quente. Na Figura 4.3 (a) e (b) encontram-se os sistemas montados para a análise de perda de massa em temperaturas variadas.



Figura 4.3: Sistema montado para realização dos ensaios de perda de massa com variação de temperatura. (a) Vista frontal; (b) Realização de dois ensaios ao mesmo tempo, inibidor e branco.

A eficiência de inibição pode ser calculada (EI%) a partir da resistência a partir dos resultados dos ensaios de perda de massa, equação (18).

$$EI \% = \frac{T_o - T}{T_o} \times 100 \quad \text{ou} \quad \frac{\Delta m_o - \Delta m}{\Delta m_o} \times 100 \quad (18)$$

Onde:

T_o é a velocidade de corrosão na ausência do extrato;

T é a velocidade de corrosão na presença do extrato;

Δm_0 é a média aritmética da triplicata dos valores de perda de massa na ausência do extrato;

Δm é a média aritmética da triplicata dos valores de perda de massa na presença do extrato.

A velocidade do processo corrosivo foi expressa a partir do cálculo da taxa de corrosão apresentadas na unidade de milímetro por ano (mm/ano) segundo a equação [58]:

$$\text{Velocidade de corrosão} = \frac{K \times W}{A \times t \times \rho} \quad (19)$$

Onde:

K representa uma constante igual a $8,76 \times 10^4$ para mm/ano;

W representa a perda de massa, em gramas;

A é a área exposta em cm^2 ;

t é o tempo de exposição, em horas;

ρ é a massa específica do material, em g/cm^3 .

4.2.3. Ensaios eletroquímicos

Todas as análises foram realizadas à temperatura ambiente e em meio naturalmente aerado. Os ensaios eletroquímicos foram realizados com auxílio do potenciostato Autolab PGSTAT 128 da Eco Chemie com módulo de impedância. Os softwares utilizados foram: FRA para as análises de impedância eletroquímica e GPES para a obtenção das curvas de polarização e determinação do E_{corr} . Cada um dos experimentos foram repetidos 3 vezes para garantir a reprodutibilidade.

4.2.4. Medidas de potencial de circuito aberto

Após o tratamento superficial do corpo de prova, descrito anteriormente, o aço foi imerso na solução do meio corrosivo, com e sem os extratos inibidores, e o potencial de circuito aberto foi obtido em função do tempo. Admitiu-se como potencial de corrosão, o potencial obtido após

permanecer em valor quase constante, com variação de ± 5 mV após cerca de 1 hora.

4.2.5. Curvas de polarização

As curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas do substrato no aço foram obtidas na célula eletroquímica previamente descrita, variando-se o potencial de -500 mV a + 250 mV em relação ao potencial de circuito aberto com uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

4.2.6. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Os espectros de impedância eletroquímica foram obtidos no meio corrosivo com e sem a presença dos inibidores.

Aplicou-se uma perturbação senoidal de potencial com amplitude de 10 mV numa faixa de frequência de 100 kHz a 4 MHz após 1 hora de imersão do eletrodo na solução. A eficiência de inibição foi calculada (EI%) a partir da resistência de polarização (R_p), conforme pode ser visto na equação (20).

$$EI \% = \frac{R_p - R_p^\circ}{R_p} \times 100 \quad (20)$$

Onde:

R_p é a resistência de polarização na presença do extrato;

R_p° é a resistência de polarização na ausência do extrato;

4.2.7. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção testadas estão na Tabela 4.2, sendo referentes aos processos de interação entre os inibidores e a superfície metálica. Curvas relacionando o grau de recobrimento da superfície (θ), em função da concentração do inibidor, foram traçadas, calculando-se os valores de θ a partir dos valores de R_p obtidos nos diagramas de impedância eletroquímica segundo a equação (21). Os ajustes destas curvas foram testados empregando-se as isotermas de adsorção apresentadas na Tabela 4.2

$$\theta = \frac{R_p - R_p^\circ}{R_p} \quad (21)$$

Tabela 4.2: Equação das isotermas avaliadas.

Isoterma	Equação	Eixos do gráfico
Langmuir	$C/\theta = (1/k_{ads} + C)$	C/θ versus C
Temkim	$\exp(f \times \theta) = k_{ads} \times C$	θ versus $\ln C$
Frumkin	$\ln \theta/(1-\theta) \times C = (\ln k_{ads}) + f \times \theta$	$\ln \theta/(1-\theta) \times C$ versus θ

Onde:

θ é o grau de recobrimento;

C é a concentração do inibidor;

k_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção;

f é o grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas.

A partir da equação da isoterma que melhor simule as condições reais do sistema é possível obter o valor da constante de adsorção (k_{ads}),

4.2.8. Microscopia eletrônica de varredura

Os corpos de prova foram levados ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) para a caracterização do filme formado após a imersão destes na solução contendo os extratos naturais de mate verde e carqueja em diferentes concentrações que atuaram como inibidores de corrosão. As amostras foram dispostas em fita auto-adesiva de carbono sobre o porta-amostras. A seguir, recobriu-se a amostra com uma camada de ouro, depositada sob vácuo.

Com a finalidade de caracterizar tais filmes adsorvidos na superfície do metal e sua homogeneidade, os corpos de prova foram observados na posição superficial, utilizando elétrons secundários e de elétrons retroespalhados. A observação do filme adsorvido na superfície do aço carbono foi realizada com um aumento de 10000X.

As medidas foram realizadas no do microscópio EVO MA10 da Zeiss, com detector do tipo Everhart Thornley padrão (elétrons secundários).O equipamento pode ser visto na Figura 4.4.



Figura 4.4: Fotografia do microscópio eletrônico digital de varredura EVO MA10 do LMME da EEIMVR/PUVR/UFF.

4.2.9. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

A fim de verificar ligações e grupos de ligações com modo de vibração característicos dos supostos componentes com ação inibidora, os espectros de absorção na região de infravermelho foram obtidos para as amostras liofilizadas em pastilha de KBr (0,2 % de amostra, em massa) em equipamento VARIAN 2000 FT-IR SCIMITAR SERIES na faixa entre 400 a 4000 cm^{-1} .

4.2.10. Cromatografia Gasosa acoplada a Espectroscopia de Massas

Os cromatogramas dos extratos de mate verde e carqueja, estudados como potenciais inibidores de corrosão, e que foram obtidos como amostras liofilizadas extraídas com solvente diclorometano, foram adquiridos em equipamento VARIAN 3800 com detector de massas VARIAN 1200L triplo quadrupolo. As condições utilizadas estão especificadas abaixo:

Condições utilizadas na cromatografia gasosa

Coluna: VF5-MS Varian 30 m x 0,25 mm, 0,25 μm

(comprimento x diâmetro x espessura de filme)

Temperatura do injetor: 250 $^{\circ}\text{C}$

Modo de injeção: sem divisão de fluxo

Gás de arraste: He

Fluxo do gás de arraste: 1 mL min^{-1}

Temperatura inicial da coluna: 30 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Taxa de aquecimento: 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$

Temperatura final: 310 $^{\circ}\text{C}$ por 5 min

Massas: ionização por impacto de elétrons a 70 eV

Faixa de varredura: 40 a 700 m/z

Volume de injeção: 1 μL

5. Resultados e Discussões

Nesta parte do trabalho são apresentados os resultados provenientes da obtenção e caracterização dos inibidores e sua atuação no processo da corrosão do aço-carbono em meio de HCL 1 mol L⁻¹. Para isso, foram realizados ensaios eletroquímicos e gravimétricos para avaliação da ação inibidora dos diferentes extratos obtidos e modelagem dos sistemas estudados.

5.1. Caracterização dos Inibidores e do sistema metal/inibidor

A caracterização dos inibidores abrangeu técnicas necessárias a investigação dos seguintes aspectos:

- Mecanismo de adsorção, aspectos cinéticos, caracterização da interface: EIE e polarização anódica e catódica.
- Taxa de corrosão, eficiência: ensaios gravimétricos.
- Ligações químicas e composição: IV e CG-MS.
- Aspectos texturais e morfológicos: MEV.

5.2. Caracterização dos extratos de carqueja e mate verde

5.2.1. Espectroscopia IV e Cromatografia Gasosa

As Figuras 5.1 e 5.2 apresentam a caracterização por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier aplicando a técnica de refletância difusa na região de 600 - 4000 cm⁻¹ de algumas funções orgânicas de substâncias presentes no extrato de mate verde e carqueja obtido por sonicação ácida.

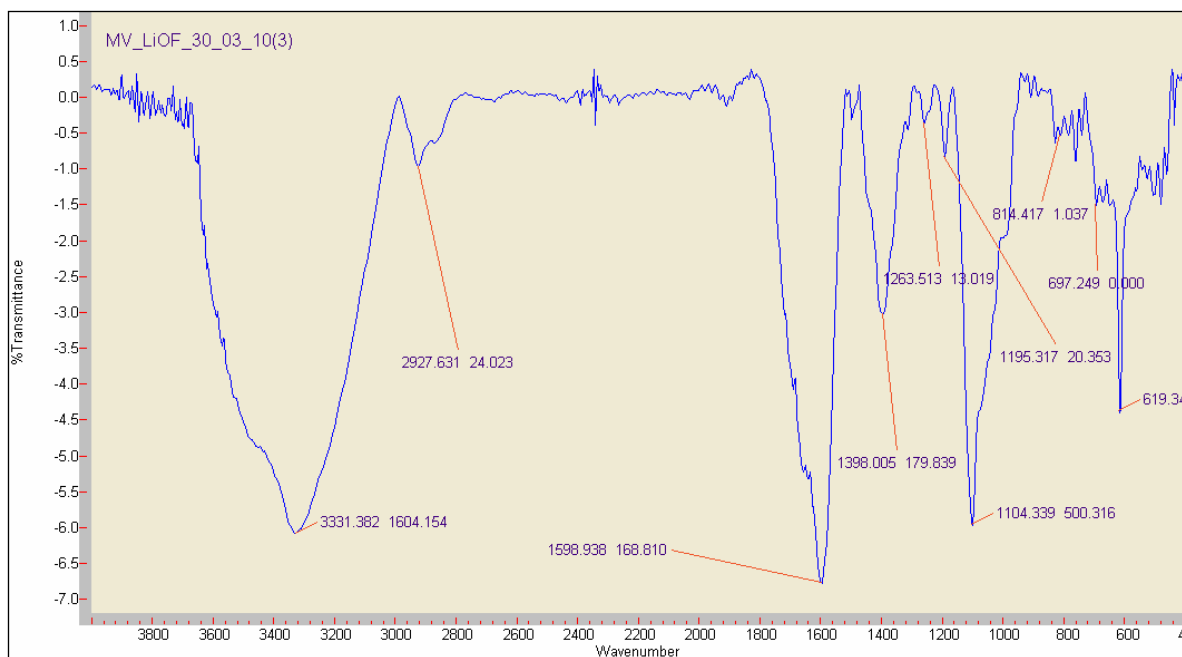


Figura 5.1: Espectro FT-IR do extrato de mate verde liofilizado na faixa 400 a 4000 cm^{-1} .

O espectro de absorção do inibidor mate verde apresenta uma banda larga que pode corresponder a uma vibração de estiramento N-H localizada na faixa de 3500-3400 cm^{-1} podendo provavelmente ser associada à cafeína, cujo pico foi identificado no cromatograma CG-MS, mostrado na Figura 5.3. As bandas de absorção em 3331; 2928 e 1599 cm^{-1} podem ser atribuídos ao estiramento de OH em associação polimérica ao estiramento C-H de alceno e estiramento de ânion carboxilato derivado de ácido carboxílico, respectivamente. A banda de absorção em 1398 cm^{-1} também está associada ao ânion carboxilato

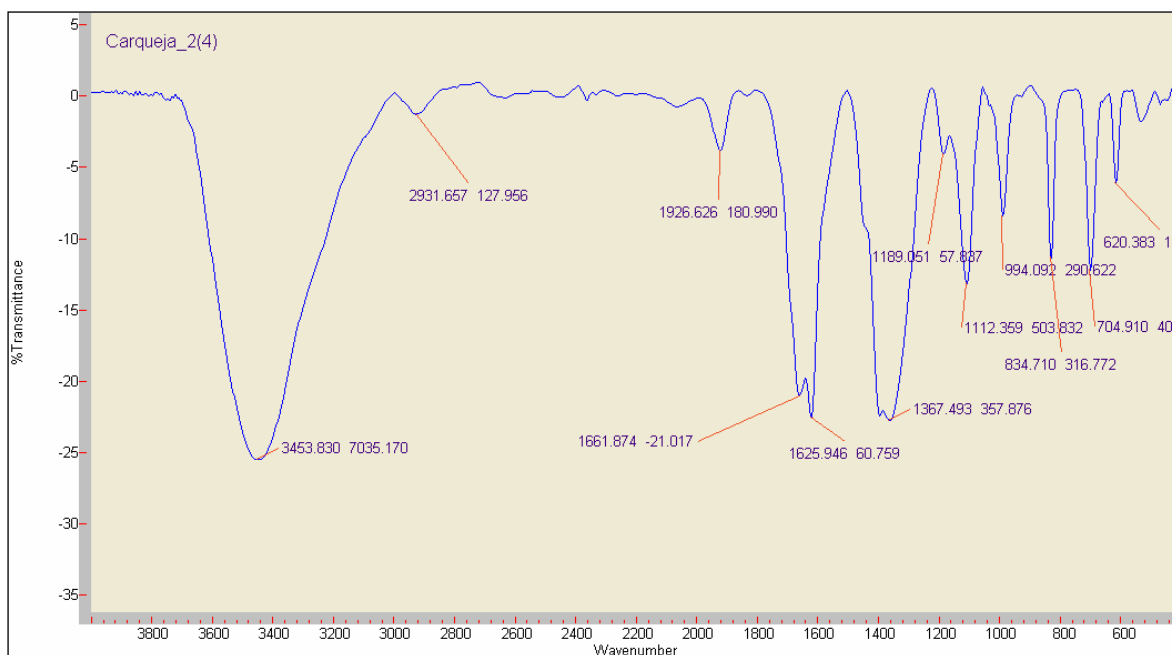


Figura 5.2: Espectro FT-IR do extrato de carqueja liofilizado na faixa 400 a 4000 cm^{-1} .

O espectro de absorção desse inibidor carqueja apresenta bandas de média intensidade de absorção em 3453 cm^{-1} referente a vibrações de estiramento O-H em associações; 1625 cm^{-1} estiramento de cetonas enólicas e 1661 cm^{-1} ao estiramento de 1,4- quinona. As bandas em 1189 e 1367 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento C-O de fenóis. As bandas de absorção localizadas em 834 e 704 cm^{-1} são atribuídas a aromáticos, sendo a primeira relativa a aromáticos monossubstituídos e a outra a aromáticos com 2 carbonos adjacentes. As bandas em 1661 e 1625 cm^{-1} refere-se à vibração do estiramento de carboxila e deformação de grupamento NH_2 , respectivamente.

A Figura 5.3 (a) e (b) apresenta os cromatogramas dos extratos de mate verde carqueja e, obtidos por sonicação ácida, onde é possível observar a presença de uma mistura complexa de hidrocarbonetos, compostos oxigenados e nitrogenados, que estão presentes na composição de outros inibidores naturais de corrosão, conforme dados da literatura [43-47]. Os cromatogramas da Figura 5.3 mostram a presença de uma mistura complexa de hidrocarbonetos, compostos oxigenados nitrogenados. Dentre eles estão 2,6,7-trimetil-decano; 3,6-dimetil-undecano; ácido decanóico; 1,2-benzoisotriazol-3(2H)-one; cafeína; ácido pentadecanóico e ácido 9,12-

octadecadienóico. Apenas a cafeína não foi encontrada no cromatograma da carqueja.

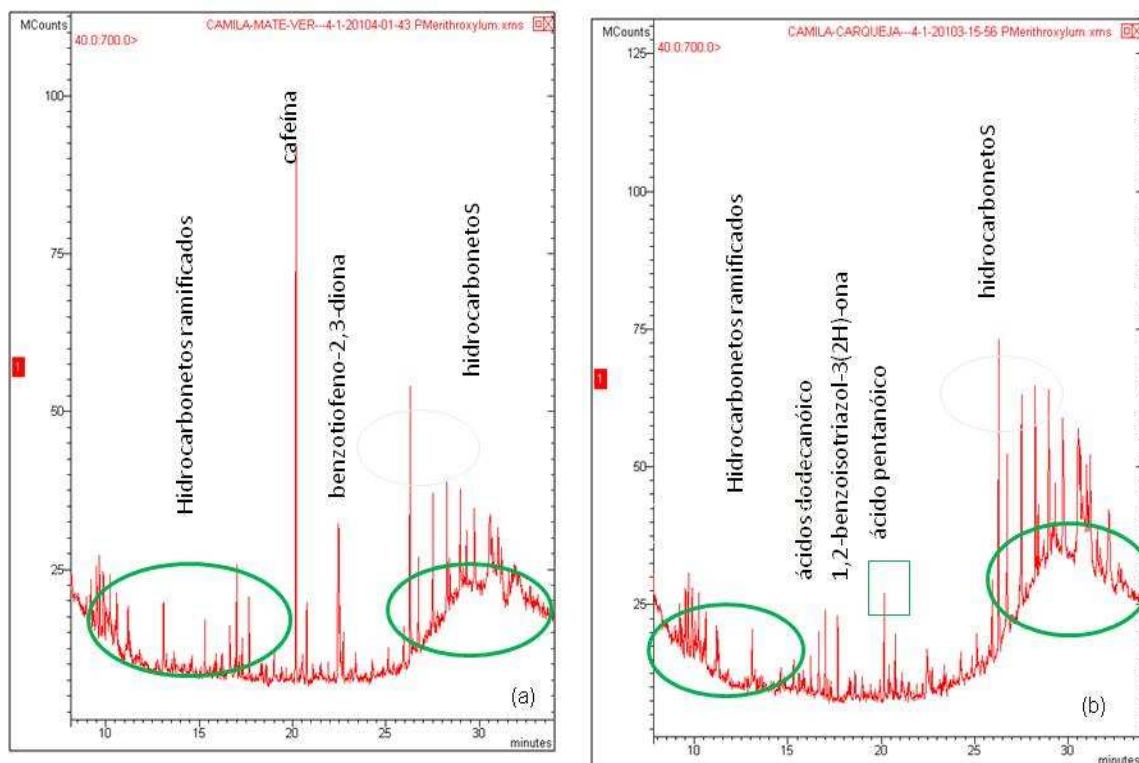


Figura 5.3: Cromatogramas obtidos por ionização por impacto de elétrons a 70eV.(a) Extração de compostos do extrato do inibidor de carqueja com diclorometano e (b) Extração de compostos do extrato do inibidor de mate verde com diclorometano.

A composição química dos extratos é fortemente influenciada pelos parâmetros de extração. Assim sendo, têm-se constituintes químicos diferentes que serão extraídos para cada solvente utilizado.

Pode-se de forma qualitativa através dos resultados de CG e IV apontar a existência de compostos fenólicos, oxigenados e carboxilatos. Estes mesmos compostos também foram identificados em outros extratos conforme já apresentado na revisão bibliográfica. [40-45]

5.3. Ensaios Eletroquímicos: Caracterização da atuação dos extratos de carqueja e mate verde

Os ensaios eletroquímicos foram realizados após uma hora de imersão do corpo de prova na solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença dos inibidores estudados, no intuito de atingir a estabilização do potencial de circuito aberto.

5.3.1. Extrato de Carqueja

A Figura 5.4 apresenta os resultados obtidos das curvas de polarização anódica e catódica e mostra que o extrato de carqueja, obtido por infusão aquosa, comporta-se como inibidor misto, pois inibiu ambas as reações, reduzindo a dissolução metálica. É importante destacar que este extrato inibiu mais significativamente a reação catódica.

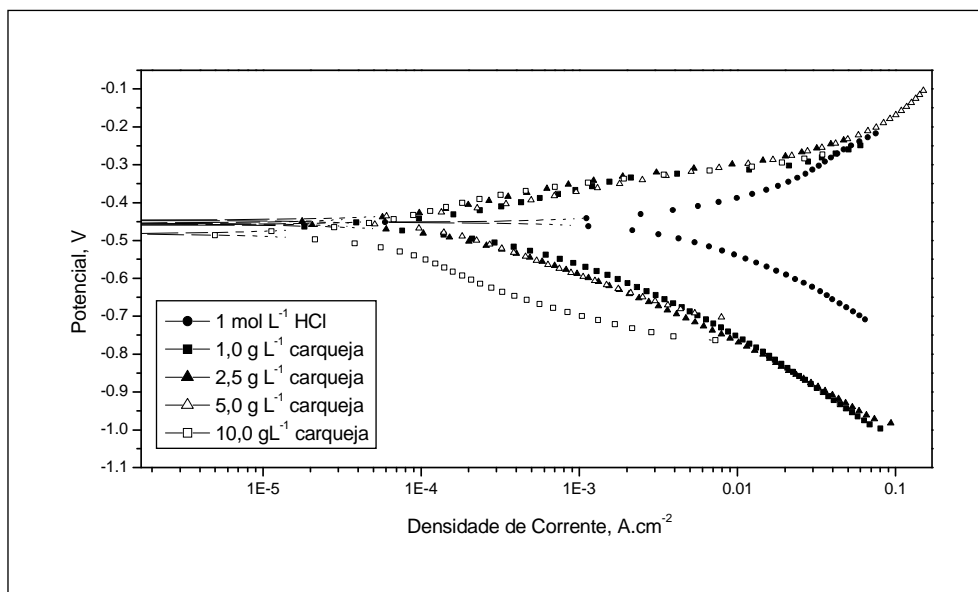


Figura 5.4: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de carqueja obtido por infusão aquosa nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (△) e 10,0 g L⁻¹(□).

A Tabela 5.1 descreve os parâmetros eletroquímicos como, potencial de corrosão, a constante de Tafel anódica (β_a) e catódica ($-\beta_c$) e densidade de corrente de corrosão, obtida pela extrapolação das retas de Tafel nas mesmas condições descritas anteriormente. A inibição das curvas anódicas e catódicas vista na Figura 5.4 é comprovada na Tabela 5.1 pelo decréscimo da densidade de corrosão para todas as concentrações do inibidor estudadas. Outro fator importante é a diminuição do E_{corr} com a presença do inibidor, corroborando que a ação inibidora deste inibidor é um pouco maior no processo catódico. Com relação às constantes de Tafel, é possível constatar, de um modo geral, uma pequena diminuição de β_a e um pequeno aumento de β_c .

Tabela 5.1: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço carbono 1020 na ausência e presença do inibidor extrato de carqueja obtido por infusão após 1 hora de imersão em solução de HCl 1 mol L⁻¹ em circuito aberto, na temperatura de 25°C.

Meio	[Inibidor] (g.L ⁻¹)	E _{corr} (mV)	j _{corr} (mA cm ⁻²)	β _a (mVdec ⁻¹)	-β _c (mVdec ⁻¹)	EI%
Branco	-	-454	2,01	158	95	
Extrato Ca _{inf}						
	1,0	-499	0,12	109	106	94,0
	2,5	-494	0,08	124	127	96,0
	5,0	-497	0,05	184	114	97,5
	10,0	-495	0,05	143	151	97,5

A inibição de ambos os processos anódico e catódico sugere que moléculas do extrato possam estar adsorvidas tanto em sítios anódicos como catódicos sobre a superfície metálica.

A Figura 5.5 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmicas do inibidor carqueja, obtido por sonicação aquosa, nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 g L⁻¹ e a Tabela 5.2 mostra os parâmetros eletroquímicos calculados a partir destas curvas. Na Figura observa-se que aparentemente houve uma maior inibição do processo catódico. Além disso, em altas sobretensões anódicas, o comportamento eletroquímico do inibidor torna-se similar ao do processo sem inibidor.

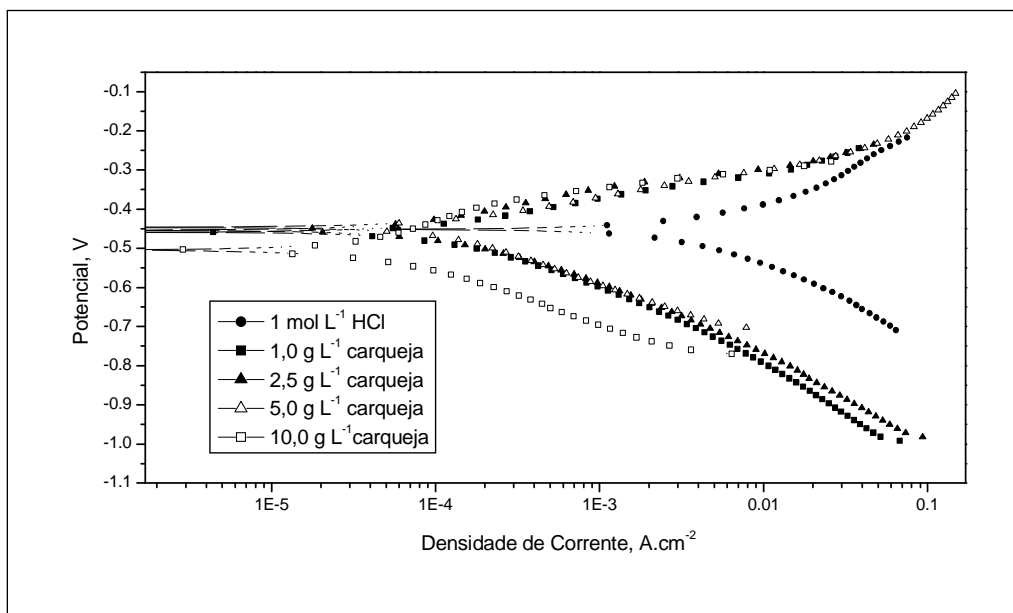


Figura 5.5: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl na ausência (\bullet) e presença de extrato de carqueja obtido por sonicação aquosa nas concentrações de $1,0$ (\blacksquare); $2,5$ (\blacktriangle); $5,0$ (\triangle) e $10,0 \text{ g L}^{-1}$ (\square).

O comportamento do extrato de carqueja obtido por sonicação aquosa foi um pouco diferente daquele obtido por infusão. A densidade de corrente de corrosão permaneceu em torno de $0,09 \text{ mA cm}^{-2}$ (Tabela 5.2) e não houve variação significativa na eficiência de inibição com a concentração do inibidor. Novamente, houve uma pequena diminuição de β_a e um pequeno aumento de β_c na presença do inibidor.

Observando a Figura 5.5 e a Tabela 5.2 é possível verificar que o potencial de corrosão foi deslocado para valores mais negativos com o aumento da concentração. Estes resultados sugerem que a presença do extrato de carqueja afeta mais a reação de redução dos íons hidrogênio do que o processo anódico. Porém, não houve mudança significativa no processo de inibição com o aumento da concentração visto que a densidade de corrente de corrosão permaneceu praticamente inalterada, apesar do aumento da inibição da reação catódica, este extrato também mostrou comportamento de um inibidor misto.

Tabela 5.2: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço carbono 1020 na ausência e presença do inibidor extrato de carqueja obtido por sonicação aquosa após 1 hora de imersão em solução de HCl 1 mol L⁻¹ em circuito aberto, na temperatura de 25°C.

Meio	[Inibidor] (g.L ⁻¹)	E _{corr} (mV)	j _{corr} (mA cm ⁻²)	β _a (mVdec ⁻¹)	-β _c (mVdec ⁻¹)	EI%
Branco	----	-454	2,01	158	95	
Extrato Ca _{H20}						
	1,0	- 494	0,08	133	113	96,0
	2,5	-483	0,09	169	120	95,5
	5,0	-447	0,11	172	149	94,5
	10,0	-519	0,09	142	125	95,5

As curvas potenciodinâmicas levantadas com extrato obtido por sonicação ácida, nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L⁻¹ e os parâmetros eletroquímicos calculados a partir destas são apresentadas na Figura 5.6 e na Tabela 5.3 respectivamente.

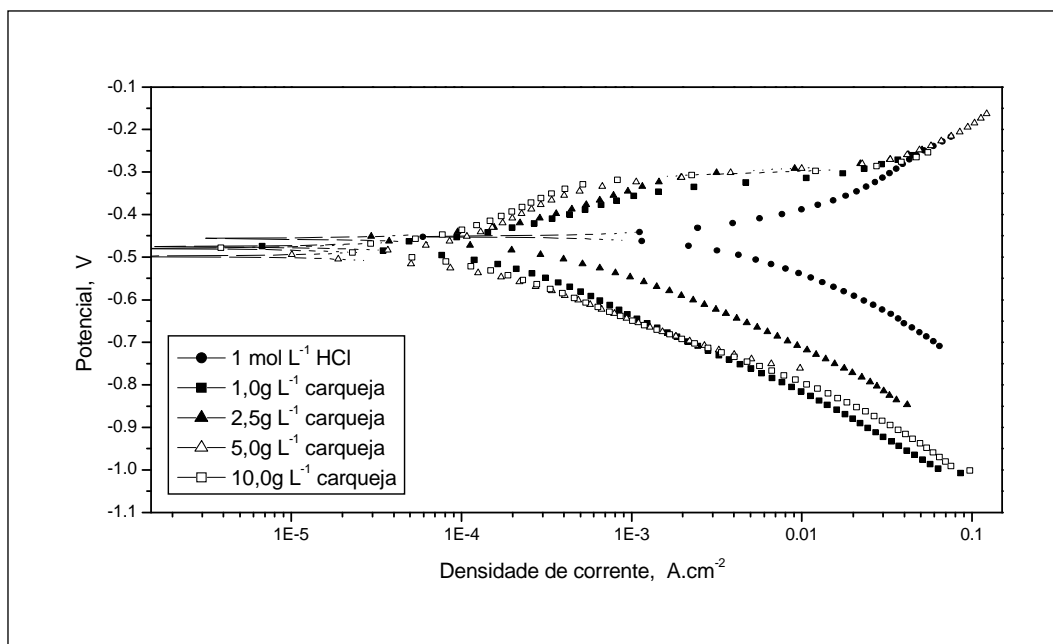


Figura 5.6: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de carqueja obtido por sonicação ácida nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (△) e 10,0 g L⁻¹(□).

As curvas de polarização potenciodinâmicas mostram a inibição de ambos os processos anódico e catódico, mais uma vez, em altas sobretensões, os processos anódicos e catódicos com e sem o inibidor se sobrepõem.

Observa-se na Tabela 5.3, que o potencial de corrosão foi deslocado para valores bem mais negativos indicando que a ação inibidora é maior no processo de redução dos íons H⁺ do que na reação de dissolução do metal. O aumento da concentração do inibidor diminuiu drasticamente a densidade de corrente de corrosão, mas não modificou significativamente a constante anódica da reta de Tafel para as concentrações de 1,0 e 2,5 g L⁻¹, embora tenha aumentado expressivamente a constante catódica indicando que a reação de evolução de hidrogênio realmente diminuiu.

Tabela 5.3: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço carbono 1020 na ausência e presença do inibidor extrato de carqueja obtido por sonicação ácida após 1 hora de imersão em solução de HCl 1 mol L⁻¹ em circuito aberto, na temperatura de 25 °C.

Meio	[Inibidor] (g.L ⁻¹)	E _{corr} (mV)	J _{corr} (mA cm ⁻²)	β _a (mVdec ⁻¹)	-β _c (mVdec ⁻¹)	EI%
Branco	----	-454	2,01	158	95	
Extrato Ca _{HCl}						
	1,0	-489	0,13	150	173	93,5
	2,5	-499	0,18	167	123	91,0
	5,0	-506	0,12	176	158	94,0
	10,0	-502	0,15	182	178	92,5

Os valores de EI para todas as concentrações estudadas são um pouco mais baixos se comparado ao extrato obtido por infusão Na parte anódica, não houve uma variação expressiva da constante anódica (β_a)

A Figura 5.7 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmicas para o inibidor carqueja obtido por sonicação básica, nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0; 10,0 g L⁻¹ e os resultados obtidos a partir dessas curvas são apresentados na Tabela 5.4.

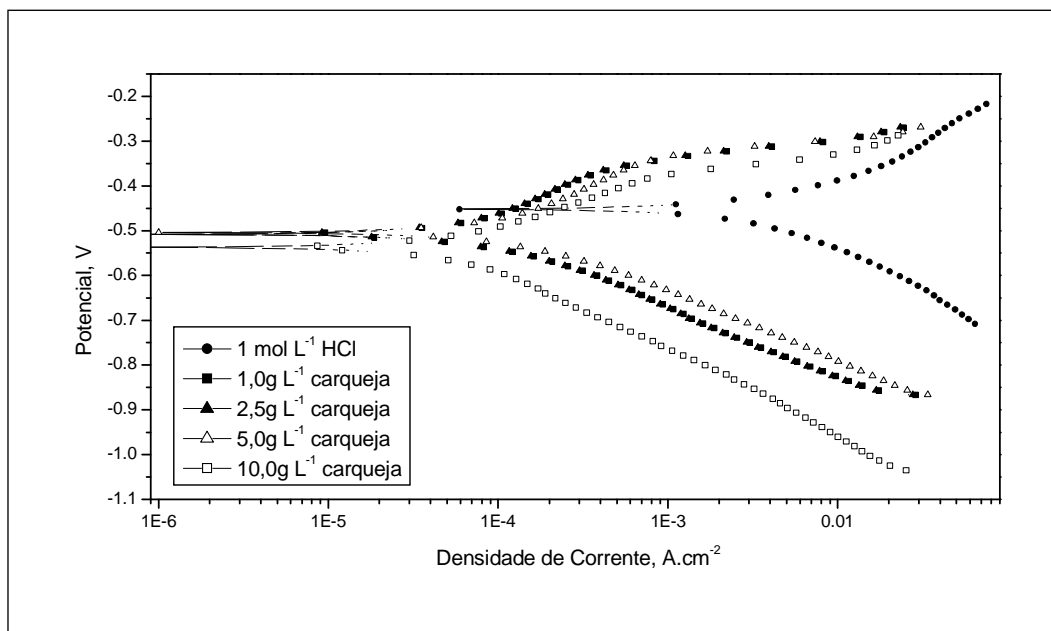


Figura 5.7: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl na ausência (\bullet) e presença de extrato de carqueja obtido por sonicação básica nas concentrações de $1,0$ (\blacksquare); $2,5$ (\blacktriangle); $5,0$ (\triangle) e $10,0 \text{ g L}^{-1}$ (\square).

Apesar de mostrar diferenças nas curvas anódicas e catódicas com e sem inibidor a Figura 5.7 indica que o extrato possui um comportamento mais eficiente como inibidor catódico.

Observou-se, na Tabela 5.4, que houve um decréscimo na densidade de corrente a partir da concentração de $2,5 \text{ g L}^{-1}$ do inibidor e que a concentração de $10,0 \text{ g L}^{-1}$ é provavelmente a concentração máxima, ou seja, uma concentração de saturação do inibidor (Figura 5.7).

Tabela 5.4: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço carbono 1020 na ausência e presença do inibidor extrato de carqueja obtido por sonicação básica após 1 hora de imersão em solução de HCl 1 mol L⁻¹ em circuito aberto, na temperatura de 25 °C.

Meio	[Inibidor] (g.L ⁻¹)	E _{corr} (mV)	j _{corr} (mA cm ⁻²)	β _a (mVdec ⁻¹)	-β _c (mVdec ⁻¹)	EI%
Branco	----	-454	2,01	158	95	
Extrato CaNa ₂ CO ₃						
	1,0	-502	1,14	265	161	43,3
	2,5	-514	0,43	350	158	78,6
	5,0	-506	0,34	237	146	83,1
	10,0	-535	0,28	188	279	86,1

5.3.2. Extrato de Mate verde

As curvas de polarização potenciostáticas obtidas para o aço carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de diferentes concentrações do inibidor mate verde obtido por infusão, são mostradas na Figura 5.8. Nota-se que a presença deste inibidor provoca uma diminuição tanto da densidade de corrente anódica quanto catódica e que a concentração ótima parece ser 5,0 g L⁻¹.

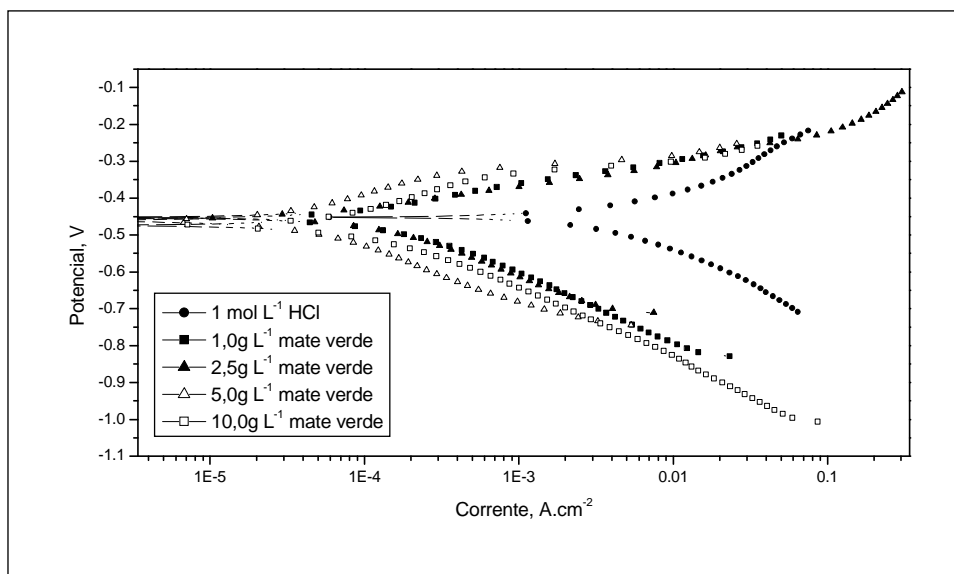


Figura 5.8: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl na ausência (\bullet) e presença de extrato de mate verde obtido por infusão aquosa nas concentrações de $1,0$ (\blacksquare); $2,5$ (\blacktriangle); $5,0$ (\triangle) e $10,0 \text{ g L}^{-1}$ (\square).

De maneira similar ao que foi visto para os extrato de carqueja, a Tabela 5.5 descreve os parâmetros eletroquímicos obtidos pela extrapolação da reta de Tafel, na ausência e presença do extrato de mate verde obtido por infusão, nas mesmas condições descritas anteriormente. Observa-se nesta Tabela que houve uma diminuição nas densidades de corrente de corrosão com a presença do inibidor. Contudo, nota-se que ainda na concentração de $5,0 \text{ g L}^{-1}$ houve a maior eficiência do inibidor, o que pode ser verificado pela menor densidade de corrente de corrosão.

Tabela 5.5: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço carbono 1020 na ausência e presença do inibidor extrato de mate verde obtido por infusão após 1 hora de imersão em solução de HCl 1 mol L⁻¹ em circuito aberto, na temperatura de 25°C.

Meio	[Inibidor] (g.L ⁻¹)	E _{corr} (mV)	j _{corr} (mA cm ⁻²)	β _a mVdec ⁻¹	-β _c mVdec ⁻¹	EI%
Branco	-----	-454	2,01	158	95	
Extrato MV _{inf}						
	1,0	-477	0,11	116	142	94,5
	2,5	-460	0,15	480	215	92,5
	5,0	-471	0,06	234	193	97,0
	10,0	-510	0,10	175	203	95,0

Na Tabela 5.5 observa-se que o valor do parâmetro β_c variou substancialmente a partir da concentração de 2,5 g L⁻¹, sugerindo que os componentes extraídos do extrato de mate verde por infusão aquosa podem influenciar a cinética de reação de redução dos íons hidrogênio. Além disso, houve um aumento significativo no valor do parâmetro β_a nesta concentração, sugerindo que esses compostos possam contribuir para uma alteração no mecanismo de dissolução do metal [41].

A Figura 5.9 apresenta os resultados obtidos das curvas de polarização anódica e catódica na ausência e presença de diferentes concentrações do inibidor mate verde obtido por sonicação aquosa e a Tabela 5.6 descreve os parâmetros obtido pela extrapolação da reta de Tafel, na ausência e presença do inibidor mate verde nas mesmas condições anteriormente descritas.

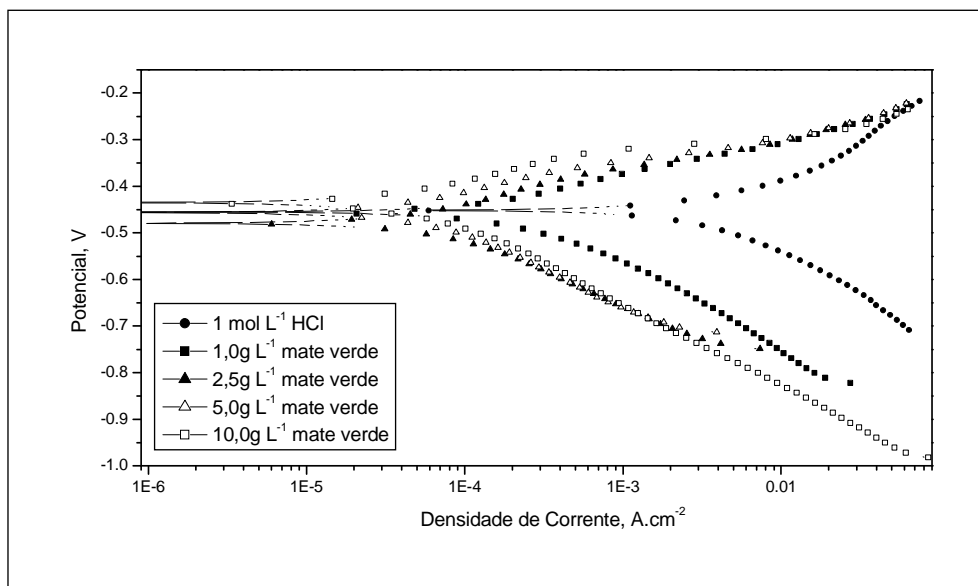


Figura 5.9: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de mate verde obtido por sonicação aquosa nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (△) e 10,0 g L⁻¹(□).

Como pode ser visto na Figura 5.9, ambas as curvas, anódica e catódica são inibidas na presença do inibidor em todas as concentrações, o que pode ser comprovado pelo decréscimo da densidade de corrente de corrosão (Tabela 5.6). Comparando os resultados dos inibidores obtidos por modos diferentes: infusão e sonicação aquosa, verifica-se que a eficiência de inibição é maior no inibidor obtido por sonicação aquosa. Ambas as densidade de corrente, anódica e catódica, foram diminuídas substancialmente com o aumento da concentração para uma dada condição de potencial. Mais uma vez foi observado claramente que o potencial de corrosão foi deslocado para valores mais negativos com o aumento da concentração do inibidor (Tabela 5.6). Esse efeito pode ser atribuído à adsorção do inibidor nos sítios ativos do metal retardando o processo de corrosão [41,47-48].

Tabela 5.6: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço carbono 1020 na ausência e presença do inibidor extrato de mate verde obtido por sonicação aquosa após 1 hora de imersão em solução de HCl 1 mol L⁻¹ em circuito aberto, na temperatura de 25 °C.

Meio	[Inibidor] (g.L ⁻¹)	E _{corr} (mV)	j _{corr} (mA cm ⁻²)	β _a mVdec ⁻¹	-β _c mVdec ⁻¹	EI%
Branco	-----	-454	2,01	158	95	
Extrato MV _{H2O}						
	1,0	-470	0,15	106	118	92,5
	2,5	-489	0,08	147	153	96,0
	5,0	-456	0,06	142	165	97,0
	10,0	-508	0,03	90	109	98,5

As curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de diferentes concentrações do inibidor mate verde obtido por sonicação ácida e os parâmetros eletroquímicos extraídos dessas curvas são mostradas na Figura 5.10 e Tabela 5.7, respectivamente. Este inibidor comportou-se como um inibidor misto eficiente, retardando tanto o processo de dissolução do metal, quanto o processo de evolução de hidrogênio. Na concentração de 10,0 g.L⁻¹ houve uma diminuição acentuada na corrente de corrosão e apresentou EI de 99,5%.

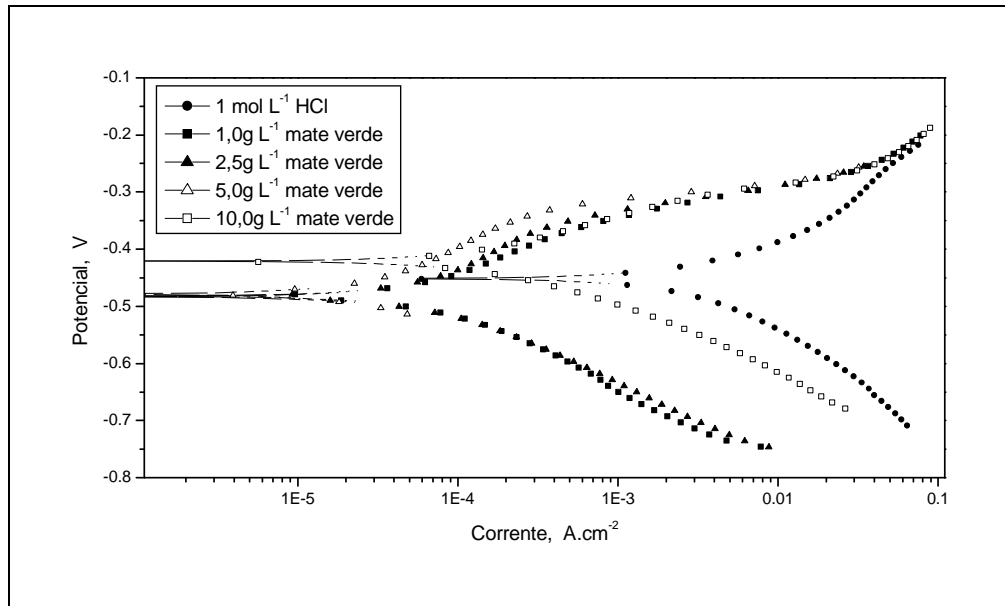


Figura 5.10: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl na ausência (\bullet) e presença de extrato de mate verde obtido por sonicação ácida nas concentrações de $1,0$ (\blacksquare); $2,5$ (\blacktriangle); $5,0$ (\triangle) e $10,0 \text{ g L}^{-1}$ (\square).

Ao comparar com o inibidor carqueja obtido pelas diferentes formas de extração, assim como, as demais formas de extração do inibidor mate verde, a extração por sonicação ácida apresentou a maior EI entre os inibidores avaliados, resultado comprovado pela Tabela 5.7 e Figura 5.10.

Tabela 5.7: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço carbono 1020 na ausência e presença do inibidor extrato de mate verde obtido por sonicação ácida após 1 hora de imersão em solução de HCl 1 mol L⁻¹ em circuito aberto, na temperatura de 25 °C.

Meio	[Inibidor] (g.L ⁻¹)	E _{corr} (mV)	j _{corr} (mA cm ⁻²)	β _a mVdec ⁻¹	-β _c mVdec ⁻¹	EI(%)
Branco	-----	-454	2,01	158	95	
Extrato MV _{HCl}						
	1,0	-499	0,05	90	323	97,5
	2,5	-489	0,04	100	291	98,0
	5,0	-503	0,02	130	309	99,0
	10,0	-452	0,01	110	114	99,5

As curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato de mate verde, obtido por sonicação básica, são mostradas na Figura 5.11. Embora possa ser notado que houve uma inibição em ambas as reações, a inibição catódica é visualmente mais expressiva.

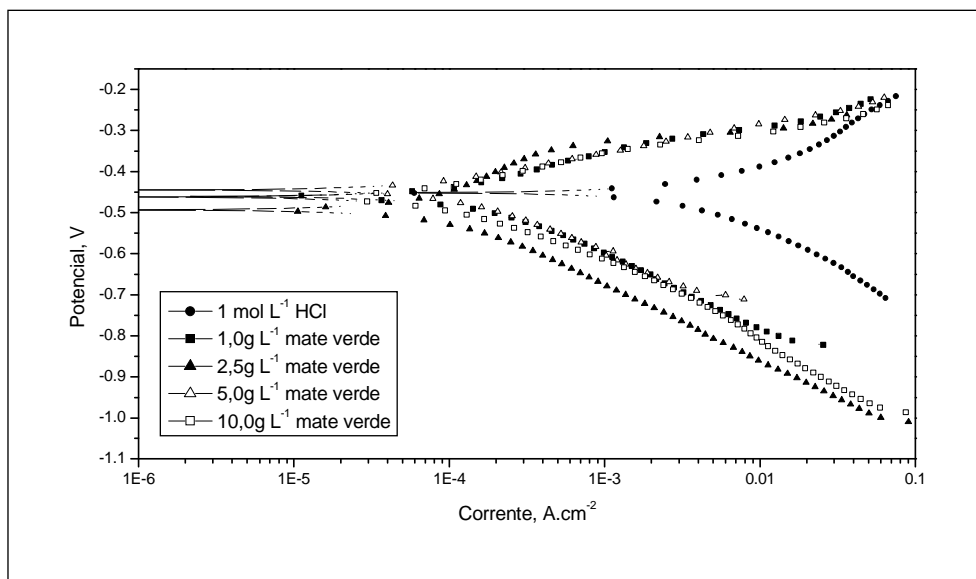


Figura 5.11: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de mate verde obtido por sonicação básica nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (△) e 10,0 g L⁻¹(□).

A Tabela 5.8 descreve os mesmos parâmetros eletroquímicos anteriormente mencionados, para o extrato de mate verde obtido por sonicação básica, houve uma alteração visível no parâmetro β_c da reta de Tafel e nos valores de E_i , uma possível explicação para o fato é que os componentes extraídos na sonicação básica têm propriedades diferentes dos componentes extraídos na extração ácida quanto à inibição da corrosão do aço- carbono.

Tabela 5.8: Parâmetros eletroquímicos calculados pelas medidas de polarização anódica e catódica do aço carbono 2010 na ausência e presença do inibidor extrato de mate verde obtido por sonicação básica após 1 hora de imersão em solução de HCl 1 mol L⁻¹ em circuito aberto, na temperatura de 25 °C.

Meio	[Inibidor] (g.L ⁻¹)	E _{corr} (mV)	j _{corr} (mA cm ⁻²)	β _a mVdec ⁻¹	-β _c mVdec ⁻¹	EI%
Branco	-----	-454	2,01	158	95	
Extrato MV _{Na2CO3}						
	1,0	-474	1,04	147	145	48,3
	2,5	-507	0,47	271	223	76,6
	5,0	-458	0,39	191	220	80,6
	10,0	-485	0,20	182	212	90,0

5.3.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica para os ensaios com os inibidores carqueja e mate verde e simulação dos dados experimentais a partir de circuito equivalente

Os resultados experimentais de espectroscopia de impedância eletroquímica foram modelados por simulação a partir do circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 5.12 [43]. A interface metal/ eletrólito de um eletrodo pode ser representada por um circuito elétrico equivalente, assumindo-se, neste trabalho, que as reações envolvidas são de natureza simples, o que na maioria das vezes não se constata na prática.

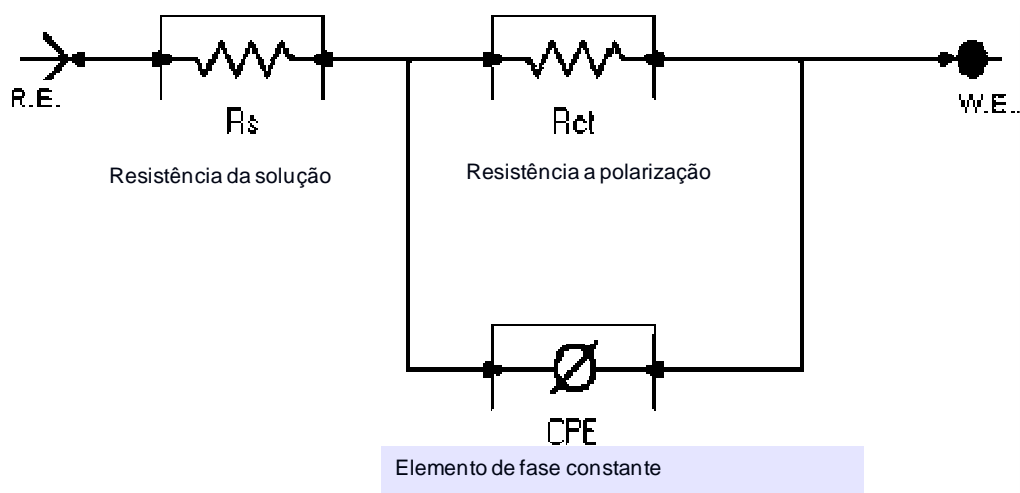


Figura 5.12: Circuito elétrico equivalente usado para a simulação dos dados experimentais dos inibidores de extrato de mate verde e carqueja por infusão aquosa, sonicação aquosa, sonicação ácida e sonicação básica, adaptado de [43].

Onde:

R.E representa o eletrodo de referência calomelano (ECS)

W.E representa o eletrodo de trabalho aço carbono 1020

R_s representa a resistência da solução

R_{ct} representa a resistência a transferência de carga e também em alguns casos, a resistência de polarização (R_p)

CPE representa o elemento de fase constante, sendo usado no lugar do capacitor (C_{dl} = capacitância da dupla camada elétrica), para compensar a heterogeneidade do sistema atribuída à rugosidade da superfície, impurezas, deslocamentos, distribuição de centros ativos, adsorção do inibidor ou a formação de camadas de poros ($n = 1$, $CPE = C_{dl}$) [43].

O modelo de circuito equivalente foi montado após analisar os dados obtidos pela espectroscopia de impedância eletroquímica, cujos resultados mostram a presença de um único arco capacitivo no diagrama de Nyquist. Observando os resultados teóricos de cada Tabela, nota-se que ao introduzir o CPE os diagramas de impedância simulados ficaram muito próximos do diagrama obtido experimentalmente, pois agora foram considerados os efeitos promovidos pela heterogeneidade da superfície.

5.3.3.1. Extrato de Carqueja

A Figura 5.13 apresenta os diagramas de impedância para o aço carbono 1020 na ausência e presença do extrato de carqueja obtido por infusão aquosa nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L⁻¹ e em solução de HCl 1 mol L⁻¹ como meio corrosivo. Observa-se o aumento dos valores de resistência de polarização (R_p), com o aumento da concentração do inibidor.

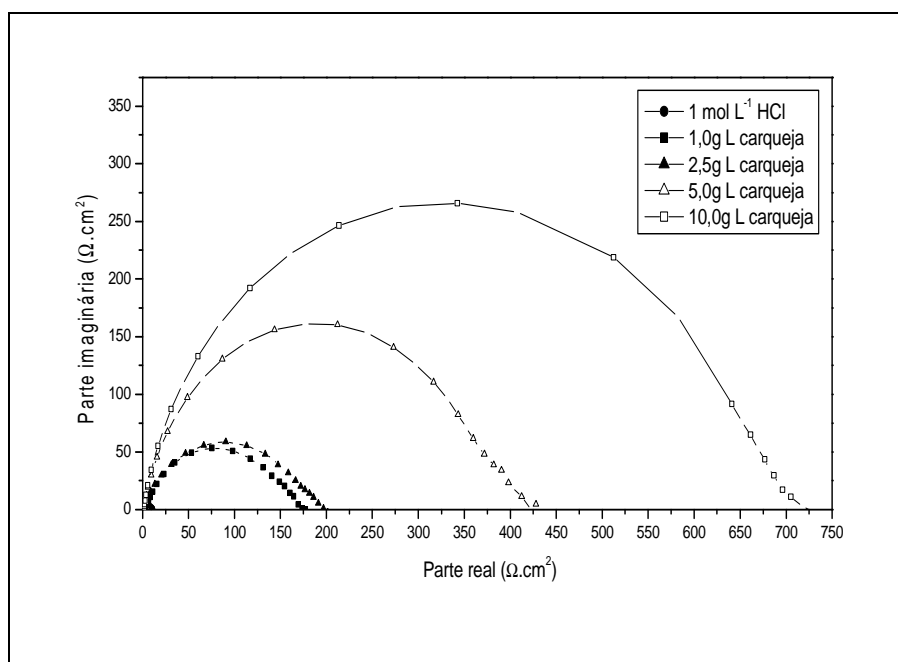


Figura 5.13: Diagrama de Nyquist obtido para o aço carbono em solução de 1 mol L⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de carqueja obtido por infusão aquosa nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (△) e 10,0 g L⁻¹(□).

Os valores de potencial de corrosão medidos na presença e ausência do extrato de carqueja encontram-se na Tabela 5.9. Nota-se que estes valores tendem a ser mais negativos na presença do inibidor do que no ensaio em branco, mantendo-se praticamente constante em toda a faixa de concentração medida. Este resultado mostra que, no intervalo de concentração de 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L⁻¹, mesmo com o aumento da concentração do inibidor carqueja extraído por infusão aquosa, o mesmo comporta-se como um inibidor mais catódico do que anódico, conforme já havia sido relatado anteriormente.

Os resultados obtidos experimentalmente dos parâmetros característicos da interface metal/solução são apresentados também na Tabela 5.9, nas condições anteriormente explicitadas e em temperatura ambiente. Conforme pode ser visto na Tabela, o valor da resistência de polarização aumenta com o aumento da concentração. Este parâmetro é o valor limite da impedância faradaica quando a frequência de perturbação

tende a zero ($\lim Z_f = R_p, \omega \rightarrow 0$), e pode representar o valor medido da transferência de carga através da superfície do metal, se houver de fato um único arco capacitivo. O valor de R_p é obtido, portanto, pela interseção do arco capacitivo com o eixo real e representa a resistência à polarização do eletrodo. Por outro lado, a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) diminui na presença do inibidor. Esse efeito é explicado baseado no fato que quanto mais densa a camada do filme formado pelo inibidor na superfície do metal a ser protegido menor será a carga da interface metal/solução. A adsorção do filme na superfície do aço carbono diminui a capacidade elétrica porque desloca as moléculas de água e outros íons inicialmente adsorvidos na superfície, formando uma camada protetora sobre o metal. Esse efeito é visível, se compararmos os valores de eficiência de inibição (E.I%) na presença do inibidor que atinge o valor máximo de 98,5 % na concentração de 10,0 g L⁻¹. A eficiência de inibição apresentada na Tabela 5.9 foi calculada a partir da equação 20 (pag.40). É interessante ainda observar que a frequência de relaxação do arco capacitivo diminui na presença do inibidor para 7,3 Hz na concentração de 10,0 g L⁻¹, se comparado com a frequência de 57,8 Hz obtida, na ausência do inibidor, indicando que na presença do mesmo, a relaxação da dupla camada elétrica fica mais lenta. Além disso, o semicírculo apresenta o centro achatado na direção do eixo real, o que é característica de eletrodo sólido. Este achatamento pode ser atribuído a heterogeneidades devido às rugosidades na superfície, impurezas, deslocamentos, distribuição de centros ativos, adsorção do inibidor ou a formação de camadas porosa [43] e a capacitância da dupla camada elétrica é substituída pelo elemento de fase constante (CPE), porque melhor representa as transformações ocorridas.

Tabela 5.9: Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de extrato de carqueja como inibidor de corrosão obtido por infusão aquosa (Ca_{inf}) nas seguintes concentrações (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L⁻¹).

Meio	[Inibidor] (g L ⁻¹)	E _{corr} (mV)	R _p (Ω cm ²)	f _{max} (Hz)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	I.E. %
Branco	-----	-454	10,9	57,8	252,6	
Extrato						
Ca _{inf}						
	1,0	-499	173,7	16	49,28	94,6
	2,5	-494	201,2	9,6	94,20	93,8
	5,0	-497	426,6	12,4	30,09	97,4
	10,0	-495	703,7	7,3	30,98	98,5

Na Tabela 5.10 foram apresentados os resultados teóricos propostos pelo modelo mostrado na Figura 5.12, os quais possuem excelente ajuste em relação aos dados experimentais apresentados tanto na Figura 5.13, quanto na Tabela 5.10. É importante ressaltar que, para o sistema aço-carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ o valor de n é bem baixo (0,54), mostrando que nestas condições a rugosidade da superfície afasta-se muito do valor de n = 1.

Tabela 5.10: Resultados teóricos propostos pelo modelo da Figura 5.9 para os parâmetros de resistência da solução (R_s), resistência a transferência de carga (=polarização, R_{ct}) e elemento de fase constante (CPE), para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl na ausência e presença de extrato de carqueja obtido infusão aquosa nas concentrações de 1,0 ; 2,5 ; 5,0 e $10,0 \text{ g L}^{-1}$.

$[\text{Ca}_{\text{inf}}](\text{g L}^{-1})$	$R_s(\Omega \text{ cm}^2)$	$R_p(\Omega \text{ cm}^2)$	CPE($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n
0	1,24	11,09	82,35	0,54
1,0	0,85	174,18	78,96	0,73
2,5	1,01	212,70	71,50	0,82
5,0	1,64	375,21	65,34	0,87
10,0	1,20	651,50	50,29	0,87

A Figura 5.14 apresenta os diagramas de impedância eletroquímica do aço carbono 1020, realizado na ausência e presença de extrato de carqueja obtido por sonicação aquosa, no intervalo de concentração de 1,0; 2,5; 5,0 a 10,0 g L⁻¹. Como pode ser visto a presença do inibidor nas concentrações estudadas faz aumentar de forma significativa a resistência de polarização, mostrando uma dependência crescente deste parâmetro com a concentração.

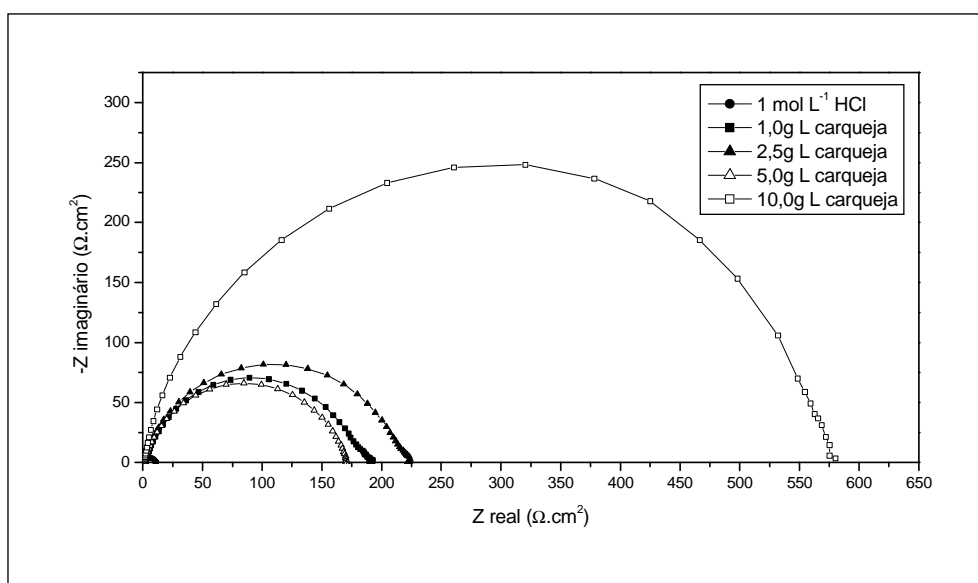


Figura 5.14: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de carqueja obtido por sonicação aquosa nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L⁻¹(□).

Os resultados obtidos do potencial de corrosão para o aço carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de extrato de carqueja como inibidor de corrosão, obtido por sonicação aquosa, são apresentados na Tabela 5.11.e o correspondente diagrama de impedância eletroquímico é mostrado na Figura 5.14. Comportamentos bastante similares, quanto ao deslocamento do potencial de corrosão, foram evidenciados havendo, na maioria dos casos, um deslocamento para valores mais negativos em relação ao potencial de corrosão obtido em meio de HCl 1 mol L⁻¹, mostrando uma possível ação inibidora mista, confirmando o que foi visto pelas curvas de polarização anódica e catódica. Conforme pode ser

observado na Tabela 5.11, na concentração de $5,0 \text{ g L}^{-1}$ houve um aumento da capacitância da dupla camada que e um decréscimo da R_p . Este comportamento é melhor evidenciado na Figura 5.14 e pode estar relacionado a uma possível dessorção do filme protetor, com conseqüente diminuição da resistência de polarização. Desse modo verifica-se um aumento da probabilidade de ocorrer uma corrosão localizada no metal. Quanto à eficiência de inibição é possível constatar valores altos para todas as concentrações conforme também foi visto para o extrato de carqueja obtido por infusão.

Tabela 5.11: Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono em meio de HCl 1 mol L^{-1} na ausência e presença de extrato de carqueja como inibidor de corrosão obtido por sonicação aquosa ($\text{Ca}_{\text{H}_2\text{O}}$) nas seguintes concentrações ($1,0$; $2,5$; $5,0$ e $10,0 \text{ g L}^{-1}$)

Meio	[Inibidor] (g L^{-1})	E_{corr} (mV)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	f_{max} (Hz)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	I.E. %
Branco	-----	454	10,9	57,8	252,6	
Extrato $\text{Ca}_{\text{H}_2\text{O}}$						
	1,0	-494	174,1	20,7	57,25	91,9
	2,5	-483	225,7	20,7	34,83	95,1
	5,0	-447	196,9	16	58,89	93,5
	10,0	-520	578,8	9,7	28,35	98,1

Nos dados obtidos por simulação não foi evidenciado na concentração de $5,0 \text{ g L}^{-1}$ o aumento da capacitância da dupla camada nem um decréscimo da R_p , como pode ser visto na Tabela 5.12, uma possível explicação para o fato é que o circuito usado na simulação não foi adequado para descrever o sistema.

Tabela 5.12: Resultados teóricos propostos pelo modelo da Figura 5.9 para os parâmetros de resistência da solução (R_s), resistência a transferência de Carga (=polarização, R_{ct}) e elemento de fase constante (CPE), para o aço carbono em solução de 1 mol L⁻¹ de HCl na ausência e presença de extrato de carqueja obtido sonicação aquosa nas concentrações de 1,0 g L⁻¹; 2,5 g L⁻¹; 5,0 g L⁻¹; 10,0 g L⁻¹.

[Ca H ₂ O] (g L ⁻¹)	R_s (Ω cm ²)	R_p (Ω cm ²)	CPE (μ F cm ⁻²)	n
0	1,24	11,09	82,35	0,54
1,0	1,54	154,84	117,97	0,83
2,5	1,01	215,62	83,01	0,74
5,0	1,09	377,44	66,27	0,86
10,0	1,62	649,97	49,75	0,88

Os diagramas de impedância eletroquímica do aço carbono 1020 apresentados na Figura 5.15 foram obtidos na ausência e presença de extrato de carqueja por sonicação ácida nas concentrações 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L⁻¹. A presença do inibidor nas concentrações estudadas faz aumentar de forma significativa a resistência de polarização. É importante observar a inversão que ocorre entre as concentrações de 1,0 e 2,5 g L⁻¹ com relação à R_p.

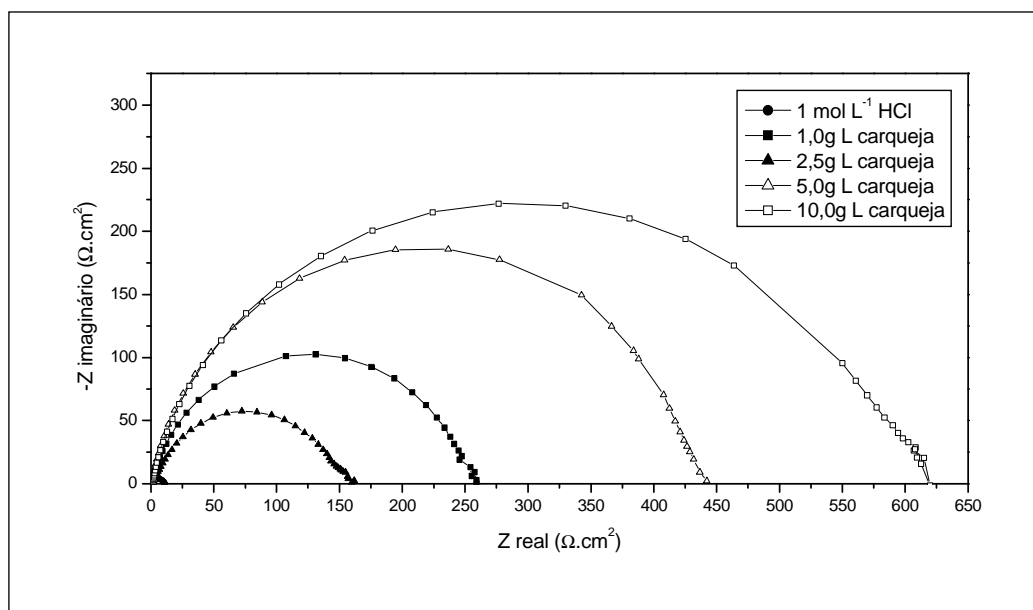


Figura 5.15: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de carqueja obtido por sonicação ácida nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L⁻¹(□).

Na Tabela 5.13 também são apresentados os resultados de potencial de corrosão para aço carbono 1020 nas mesmas condições anteriormente estabelecidas, bem como os parâmetros do diagrama de Nyquist que caracterizam o sistema. Novamente constata-se o deslocamento do E_{corr} para valores mais negativos na presença do inibidor. O efeito da heterogeneidade da superfície manteve-se igual a dos outros sistemas. Esse comportamento pode ser comprovado através dos valores de n apresentados na Tabela 5.14.

Tabela 5.13: Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de extrato de carqueja como inibidor de corrosão obtido por sonicação ácida (Ca_{HCl}) nas seguintes concentrações (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L⁻¹).

Meio	[Inibidor] (g L ⁻¹)	E _{corr} (mV)	R _p (Ω cm ²)	f _{max} (Hz)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	I.E. %
Branco	-----	-454	10,9	57,8	252,6	
Extrato Ca _{HCl}						
	1,0	-589	246,16	12,4	52,14	95,6
	2,5	-499	160,72	7,4	133,82	93,2
	5,0	-506	440,7	7,4	48,80	97,5
	10,0	-502	618,4	7,4	34,78	98,2

É importante observar a inversão que ocorre entre as concentração de 1,0 e 2,5 g L⁻¹ quanto à a resistência de polarização e a capacitância. Esse aumento da capacitância pode estar relacionado à dessorção do filme protetor em uma parte da superfície do metal, aumentando a reação de oxidação do metal.

Outro fato importante é destacar que para a concentração de 2,5 g L⁻¹ a simulação utilizando o circuito equivalente (Figura 5.12) não gerou resultados de R_p e CPE compatíveis com os dados obtidos experimentalmente. Talvez este sistema não seja tão simples quanto o circuito escolhido.

Tabela 5.14: Resultados teóricos propostos pelo modelo da Figura 5.9 para os parâmetros de resistência da solução (R_s), resistência a transferência de Carga (=polarização, R_{ct}) e elemento de fase constante(CPE), para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl na ausência e presença de extrato de carqueja obtido sonicação ácida nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e $10,0 \text{ g L}^{-1}$.

[Ca _{HCl}] (g L^{-1})	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n
0	1,24	11,09	82,35	0,54
1,0	1,54	154,84	105,18	0,86
2,5	0,91	220,48	88,69	0,83
5,0	0,89	434,16	69,43	0,88
10,0	1,09	610,41	72,85	0,84

A Figura 5.16 apresenta os diagramas de impedância para o aço carbono 1020, na ausência e presença do extrato de carqueja obtido por sonicação básica, e meio corrosivo simulado por solução de HCl 1 mol L^{-1} . A Tabela 5.15 apresenta os resultados dos parâmetros característicos da interface metal/solução estudada à temperatura ambiente e obtidos experimentalmente para esta condição.

O experimento em meio básico, teve como objetivo principal, observar se haveria alguma alteração no sistema devido à formação e/ou extração de algum material ou componente que inexistia no meio aquoso ou ácido. Não houve uma diferença acentuada nos valores de potencial de corrosão com a concentração do inibidor, bem como nos valores de R_p , exceto para a concentração de $10,0 \text{ g L}^{-1}$. Observou-se ainda achatamento pronunciado do arco capacitivo nesta concentração (Figura 5.16), possivelmente devido a um deslocamento ou formação de poros oriundos da maior heterogeneidade da superfície do metal nas condições deste experimento.

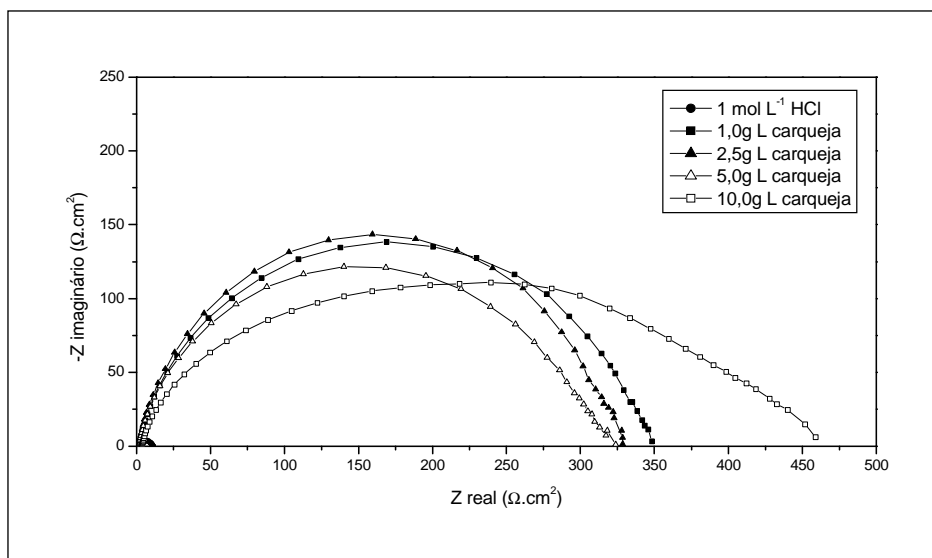


Figura 5.16: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl na ausência (\bullet) e presença de extrato de carqueja obtido por sonicação básica nas concentrações de 1,0 (\blacksquare); 2,5 (\blacktriangle); 5,0 (\triangle) e 10,0 g L^{-1} (\square).

A eficiência de inibição não foi modificada de forma substancial com o aumento da concentração permanecendo em torno de 97%. Isso indica que, neste caso, o aumento da concentração praticamente não influencia a proteção deste sistema e que a extração das substâncias que são responsáveis pelo efeito inibidor do extrato de carqueja não foi proporcional ao aumento da concentração sob condições de circuito aberto

Na Tabela 5.15 são apresentados os parâmetros do diagrama de Nyquist (Figura 5.16) e os valores descritos na Tabela 5.16 são calculados a partir da simulação do circuito elétrico que representaria as reações ocorridas na interface metal/solução e estes resultados estão coerentes com os resultados obtidos pelo diagrama de impedância

Tabela 5.15: Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de extrato de carqueja como inibidor de corrosão obtido por sonicação básica (Ca Na₂CO₃) nas seguintes concentrações (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0g L⁻¹).

Meio	[Inibidor] (g L ⁻¹)	E _{corr} (mV)	R _p (Ω cm ²)	f _{max} (Hz)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	I.E. %
Branco	-----	-454	10,9	57,8	252,6	
Extrato CaNa ₂ CO ₃						
	1,0	-502	346,43	11,2	41,02	96,9
	2,5	-514	326,73	12,4	39,28	96,7
	5,0	-506	322,25	12,3	40,15	96,6
	10,0	-535	455,33	12,4	28,19	97,6

Tabela 5.16: Resultados teóricos propostos pelo modelo da Figura 5.12 para os parâmetros de resistência da solução (R_s), resistência a transferência de Carga (=polarização, R_{ct}) e elemento de fase constante (CPE), para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl na ausência e presença de extrato de carqueja obtido sonicação básica nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e $10,0 \text{ g L}^{-1}$.

[Ca Na ₂ CO ₃] (g L ⁻¹)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n
0	1,24	11,09	82,35	0,54
1,0	1,02	390,01	69,45	0,62
2,5	1,09	321,02	73,06	0,65
5,0	1,64	300,71	79,36	0,66
10,0	1,41	440,84	67,35	0,68

5.3.3.2. Extrato de Mate verde

A Figura 5.17 apresenta os diagramas de impedância eletroquímica do aço carbono 1020 obtidos na ausência e presença de extrato de mate verde por infusão aquosa nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L⁻¹. A Tabela 5.17 apresenta os parâmetros característicos do sistema estudado na interface metal/solução nas mesmas condições. A presença do inibidor nas concentrações estudadas faz aumentar de forma significativa a resistência de polarização, mostrando uma dependência crescente com a concentração. Entretanto foi verificada que a concentração de 5,0 g L⁻¹ foi a concentração limite para que o efeito do aumento da concentração do inibidor influísse de forma positiva a resistência de polarização do sistema.

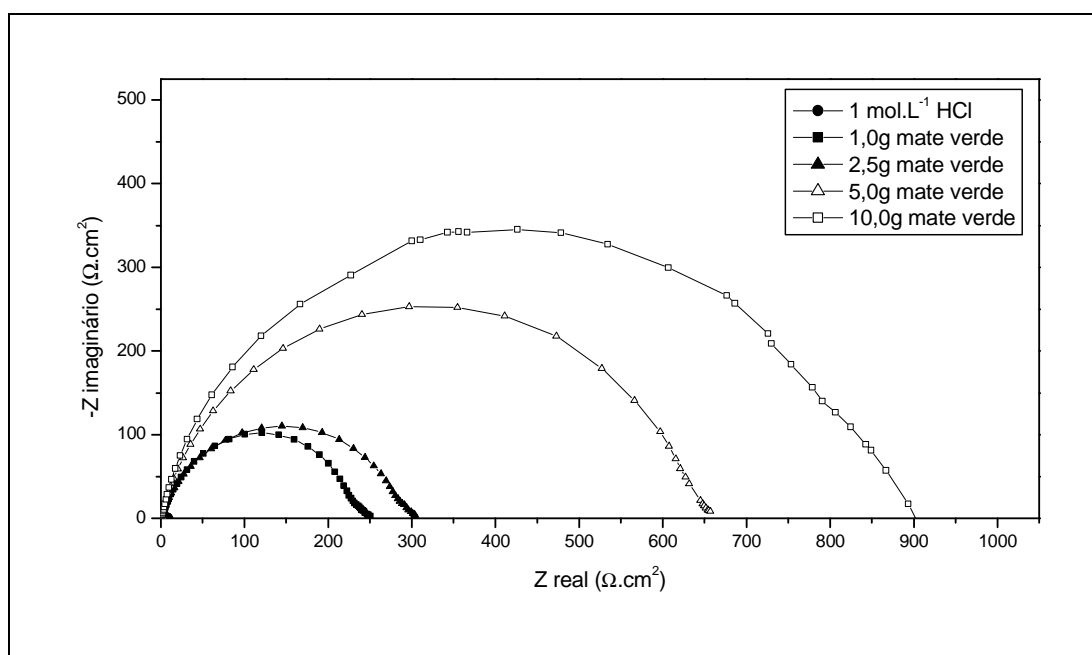


Figura 5.17: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L⁻¹ de HCl na ausência (●) e presença de extrato de mate verde obtido por infusão aquosa nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L⁻¹(□).

Tabela 5.17: Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de extrato de mate verde como inibidor de corrosão obtido por infusão aquosa (MV_{inf}) nas seguintes concentrações (1,0;2,5;5,0 e 10,0 g L⁻¹).

Meio	[Inibidor] (g L ⁻¹)	E _{corr} (mV)	R _p (Ω cm ²)	f _{max} (Hz)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	I.E. %
Branco	-----	-454	10,9	57,8	252,6	
Extrato MV _{inf}						
	1,0	-477	246,6	16,0	40,34	95,6
	2,5	-460	301,7	12,4	42,54	96,4
	5,0	-471	654,0	10,3	23,63	98,3
	10,0	-510	893,7	12,8	13,91	98,8

Os potenciais de corrosão apresentados na Tabela 5.17 são mais negativos na presença do inibidor do que no ensaio em branco, mantendo-se praticamente constante em toda a faixa de concentração medida. Esse resultado mostra que com a adição do inibidor extrato de mate verde, por infusão aquosa, no intervalo de concentração estabelecido o mesmo tende a comportar-se mais como um inibidor catódico, embora as curvas de polarização (Figura 5.8) mostrassem inibição de ambos processos, anódico e catódico.

Como já apresentado, o valor da resistência a polarização (R_p) aumenta com a concentração, ao passo que a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) diminui. Esse efeito é explicado baseado no fato de que quanto mais densa a camada do filme originado pelo inibidor na

superfície do metal a ser protegido, menor será a carga na superfície do eletrodo. Esse processo é mais acentuado no extrato de mate verde do que na carqueja conforme pode ser observado anteriormente, possivelmente, porque a concentração de substâncias provenientes de ácidos clorogênicos e flavonóides podem ser um pouco maiores no extrato de mate verde [11].

A adsorção do filme na superfície do aço carbono diminui a capacidade elétrica porque desloca as moléculas de água e outros íons inicialmente adsorvidos na superfície, formando uma camada protetora sobre o metal. A caracterização da adsorção e dessorção e a formação do filme protetor na superfície do metal é determinada pela capacitância de dupla camada. O decréscimo da mesma é promovido pela adsorção do inibidor na superfície, a adsorção pode ocorrer diretamente pela interação doador-receptor entre os elétrons π do inibidor e os orbitais d vazios do metal [46,47].

Os valores descritos na Tabela 5.18 foram calculados a partir da simulação do circuito elétrico que representaria as reações ocorridas na interface metal/solução. O resultado obtido pela modelagem do circuito equivalente mostrou o mesmo comportamento observado na impedância e não houve variação no valor de n , indicando que o fator heterogeneidade da superfície não se altera com o aumento da concentração do inibidor.

Tabela 5.18: Resultados teóricos propostos pelo modelo da Figura 5.12 para os parâmetros de resistência da solução (R_s), resistência a transferência de Carga (=polarização, R_{ct}) e elemento de fase constante (CPE), para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl na ausência e presença de extrato de mate verde obtido infusão aquosa nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e $10,0 \text{ g L}^{-1}$.

$[MV_{inf}]$ (g L^{-1})	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n
0	1,24	11,09	82,35	0,54
1,0	1,35	243,20	96,91	0,81
2,5	1,39	332,3	64,41	0,85
5,0	1,20	798,00	57,71	0,88
10,0	1,53	895,85	43,34	0,88

A Figura 5.18 apresenta os diagramas de impedância eletroquímica do aço carbono 1020, obtidos na ausência e presença de extrato de mate verde extraído por sonicação aquosa, nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L⁻¹. A Tabela 5.19 apresenta os parâmetros característicos do sistema estudado, na interface metal/solução deste sistema.

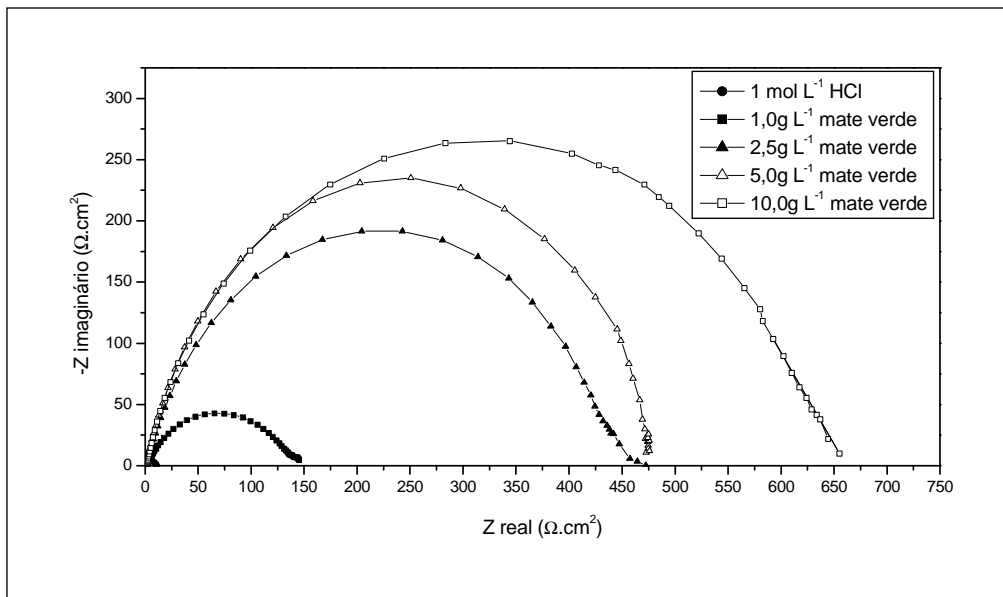


Figura 5.18: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L⁻¹ de HCL na ausência (●) e presença de extrato de mate verde obtido por sonicação aquosa nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L⁻¹(□).

Tabela 5.19: Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de extrato de mate verde como inibidor de corrosão obtido por sonicação aquosa (MV_{H2O}) nas seguintes concentrações (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L⁻¹).

Meio	[Inibidor] (g L ⁻¹)	E _{corr} (mV)	R _p (Ω cm ²)	f _{max} (Hz)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	I.E. %
Branco	-----	-454	10,9	57,8	252,6	
Extrato MV _{H2O}						
	1,0	-470	143,8	16,0	69,17	92,4
	2,5	-489	471,4	9,6	35,17	97,7
	5,0	-456	473,3	7,3	46,06	97,7
	10,0	-508	642,4	5,7	43,47	98,3

Os potenciais de corrosão são mais negativos na presença do inibidor do que no ensaio em branco, mantendo-se praticamente constante na faixa de concentração entre 1,0 a 5,0 g L⁻¹. É interessante observar que a frequência de relaxação do arco capacitivo diminui na presença do inibidor para de 5,7 Hz na concentração de 10,0 g L⁻¹, se comparado a frequência de 58,7 Hz na ausência do inibidor, indicando que na presença do mesmo a relaxação da dupla camada elétrica fica mais lenta. Se comparado à carqueja, nas mesmas condições de extração, efeito foi ainda mais acentuado. A eficiência de inibição não variou significativamente com o aumento da concentração, ficando em torno de 98 %.

Os valores descritos na Tabela 5.20 foram calculados a partir da simulação do circuito elétrico que representaria as reações ocorridas na

interface metal/solução. O resultado obtido pela modelagem do circuito equivalente mostrou o mesmo comportamento observado na impedância e novamente não houve variação significativa no valor de n , que representa a heterogeneidade da superfície.

Tabela 5.20: Resultados teóricos propostos pelo modelo da Figura 5.12 para os parâmetros de resistência da solução (R_s), resistência a transferência de Carga (=polarização, R_{ct}) e elemento de fase constante (CPE), para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl na ausência e presença de extrato de mate verde obtido sonicação aquosa nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e $10,0 \text{ g L}^{-1}$.

[MV _{H2O}] (g L ⁻¹)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n
0	1,24	11,09	82,35	0,54
1,0	2,09	132,77	241,61	0,76
2,5	2,58	449,21	84,51	0,83
5,0	2,60	498,20	79,40	0,85
10,0	1,74	649,23	64,30	0,87

A Figura 5.19 apresenta os diagramas de impedância eletroquímica do aço carbono 1020, obtido na ausência e presença de extrato de mate verde por sonicação ácida, nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L⁻¹. A Tabela 5.21 apresenta os parâmetros característicos da interface metal/solução deste sistema.

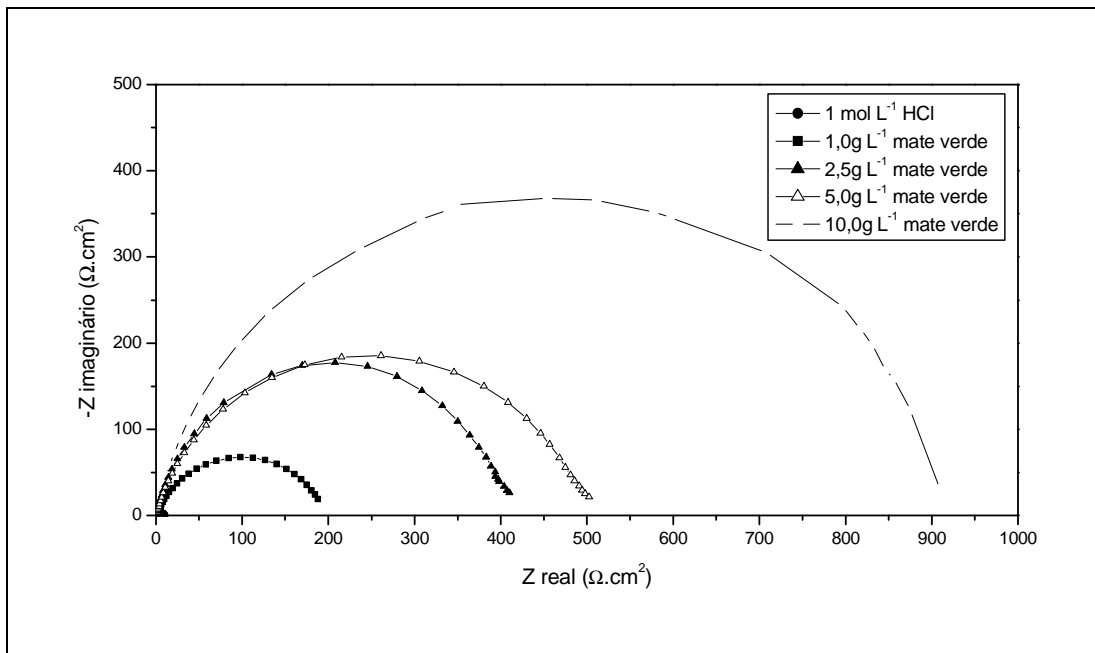


Figura 5.19: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L⁻¹ de HCL na ausência (●) e presença de extrato de mate verde obtido por sonicação ácida nas concentrações de 1,0 (■); 2,5 (▲); 5,0 (Δ) e 10,0 g L⁻¹(□).

Tabela 5.21: Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de extrato de mate verde como inibidor de corrosão obtido por sonicação ácida (MV_{HCl}) nas seguintes concentrações (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0g L⁻¹).

Meio	[Inibidor] (g L ⁻¹)	E _{corr} (mV)	R _p (Ω cm ²)	f _{max} (Hz)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	I.E. %
Branco	-----	-454	10,9	57,8	252,6	
Extrato MV _{HCl}						
	1,0	-499	187,8	8,0	105,9	94,4
	2,5	-489	410,1	9,6	40,4	97,3
	5,0	-503	502,4	9,6	33,0	97,8
	10,0	-452	909,2	9,4	18,6	98,8

A eficiência de inibição do extrato de mate verde em meio ácido é um pouco maior que a do inibidor extrato de carqueja nas mesmas condições. Os potenciais de corrosão são mais negativos na presença do inibidor do que no ensaio em branco, mantendo-se praticamente constantes na faixa de concentração entre 1,0 e 5,0 g L⁻¹. A eficiência máxima de 99 % de inibição ocorre na concentração de 5,0 g L⁻¹. A obtenção do inibidor na concentração de 10,0 g L⁻¹ não foi muito eficiente porque houve a precipitação excessiva de material e após a filtração é possível que se tenha perdido algumas substâncias responsáveis pela inibição da corrosão, e pode ser explicado pela diminuição dos valores de R_p e aumento de C_{dl} em quase 10 vezes, se comparado ao inibidor na concentração de 5,0 g L⁻¹ (Tabela 5.21)

Os valores descritos na Tabela 5.22 foram calculados a partir da simulação do circuito elétrico que representa as reações ocorridas na interface

metal/solução e que foram representadas no diagrama de impedância eletroquímico (Figura 5.19).

Tabela 5.22: Resultados teóricos propostos pelo modelo da Figura 5.12 para os parâmetros de resistência da solução (R_s), resistência à transferência de Carga (=polarização, R_{ct}) e elemento de fase constante (CPE), para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl na ausência e presença de extrato de mate verde obtido sonicação ácida nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e $10,0 \text{ g L}^{-1}$.

$[MV_{HCl}]$ (g L^{-1})	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n
0	1,24	11,09	82,35	0,54
1,0	1,82	220,3	125,5	0,82
2,5	1,99	401,6	50,4	0,84
5,0	2,60	532,8	42,8	0,86
10,0	1,70	952,4	13,8	0,88

A Figura 5.20 apresenta os diagramas de impedância eletroquímica do aço carbono 1020 obtidos na ausência e presença de extrato de mate verde obtido por sonicação básica, nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e $10,0 \text{ g L}^{-1}$, A Tabela 5.23 apresenta os parâmetros eletroquímicos para o aço carbono nas mesmas condições anteriormente estudadas.

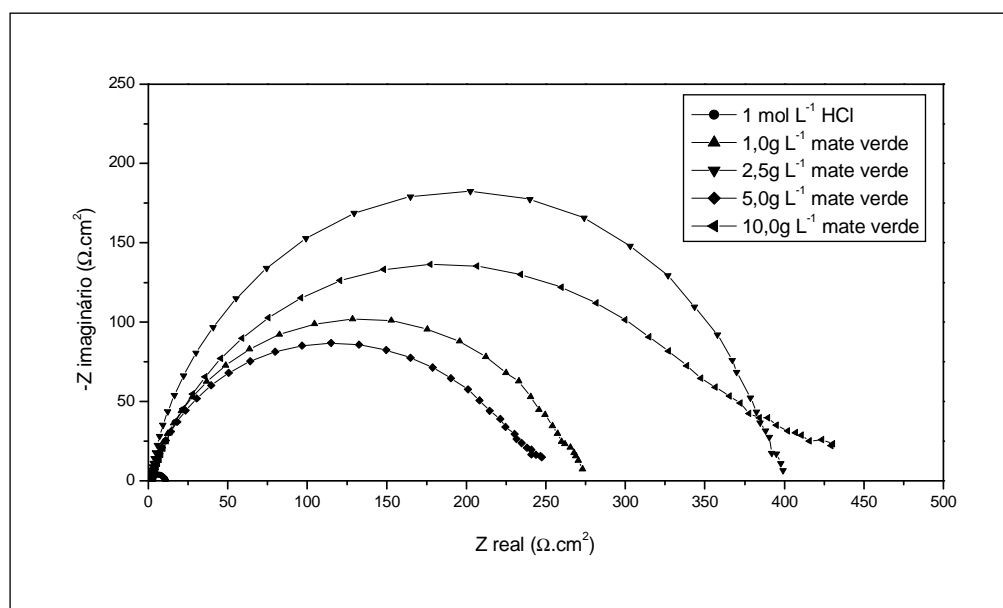


Figura 5.20: Diagrama de Nyquist obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl na ausência (\bullet) e presença de extrato de mate verde obtido por sonicação básica nas concentrações de $1,0$ (\blacksquare); $2,5$ (\blacktriangle); $5,0$ (\blacklozenge) e $10,0$ g L^{-1} (\blacktriangleleft).

O aumento da concentração do inibidor não promoveu uma variação significativa no E_{corr} tendo, de um modo geral, deslocado este parâmetro para valores mais negativos, se comparado ao sistema sem inibidor. Houve um aumento da R_{ct} com a conseqüente diminuição da C_{dl} provavelmente pela adsorção de algumas moléculas presentes no extrato.

A eficiência de inibição em todas as concentrações estudadas permaneceu em torno de 96% e a frequência de relaxação diminuiu consideravelmente, se comparada ao ensaio sem o inibidor, variando de $57,8 \text{ Hz}$ para o mínimo de $9,6 \text{ Hz}$ na concentração de $2,5 \text{ g L}^{-1}$ como pode ser observado na Tabela 5.23.

Tabela 5.23 Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de extrato de mate verde como inibidor de corrosão obtido por sonicação básica (MV_{Na2CO3}) nas seguintes concentrações (1,0; 2,5; 5,0 e 10,0 g L⁻¹).

Meio	[Inibidor] (g L ⁻¹)	E _{corr} (mV)	R _p (Ω cm ²)	f _{max} (Hz)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	I.E. %
Branco	-----	-454	10,9	57,8	252,6	
Extrato MV _{Na2CO3}						
	1,0	-474	271,6	16	36,62	96,0
	2,5	-507	397,7	9,6	41,69	97,3
	5,0	-458	246,2	12,4	52,13	95,6
	10,0	-485	428,1	12,8	29,04	97,5

O efeito da heterogeneidade da superfície foi mais significativo que na sonicação aquosa, obtendo-se valores menores de n. Não foi possível analisar o comportamento do extrato de mate verde em meio básico, uma vez que não obedeceu nenhuma tendência quanto aos parâmetros R_p e C_{dl}.

Tabela 5.24: Resultados teóricos propostos pelo modelo da Figura 5.12 para os parâmetros de resistência da solução (R_s), resistência à transferência de Carga (=polarização, R_{ct}) e elemento de fase constante (CPE), para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl na ausência e presença de extrato de mate verde obtido sonicação básica nas concentrações de 1,0; 2,5; 5,0 e $10,0 \text{ g L}^{-1}$.

[MV Na_2CO_3] (g L^{-1})	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	n
0	1,24	11,09	82,35	0,54
1,0	0,89	409,12	67,76	0,67
2,5	0,90	502,05	57,50	0,75
5,0	1,09	400,11	62,01	0,78
10,0	0,73	383,50	173,60	0,76

O comportamento, dos inibidores carqueja e mate verde obtidos pelos diferentes processos de extração, foi modelado pelo mesmo circuito equivalente. Comprovou-se que o menor valor de n pode estar relacionado a uma superfície metálica parcialmente coberta pelo inibidor, ocasionando corrosão localizada, uma vez que valores baixos deste parâmetro são resultados da não homogeneidade da superfície. Além disso, os resultados mostraram que o processo de adsorção foi desfavorecido para ambos os extratos obtidos por sonicação básica.

5.4. Ensaio gravimétricos

Primeiramente, foram avaliados os inibidores carqueja e mate verde por extração por infusão aquosa, sonicação aquosa, sonicação ácida e sonicação básica, variando-se os parâmetros tempo e concentração. Observou-se que os resultados de EI foram ligeiramente maiores para os extratos obtidos por sonicação ácida. Deste modo, escolheu-se trabalhar com os extratos de carqueja e mate verde obtidos por este método de extração. A concentração de $2,5 \text{ g L}^{-1}$ foi escolhida para estes ensaios, pois obteve os melhores resultados nas medidas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica e de curvas de polarização anódica e catódica. A faixa de tempo de tempo de imersão foi 6, 12, 24, 48 e 72 h. Estes resultados de perda de massa para os extratos de carqueja e mate verde obtidos por sonicação ácida para o ensaio na ausência dos inibidores, e as respectivas eficiências de inibição são apresentados nas Tabelas 5.25 e 5.26 para as mesmas condições anteriormente descritas.

Os resultados de eficiência de inibição, para ambos extratos, mostraram que não houve uma alteração significativa no processo de corrosão do aço-carbono após os tempos de imersão avaliados. Portanto é possível concluir que o tempo de imersão não influenciou na estabilidade dos inibidores, permanecendo a eficiência em torno de 99,8% para o mate verde e 99,5 % para a carqueja.

Tabela 5.25 Ensaio de perda de massa do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ contendo 5,0 g L⁻¹ de extrato de carqueja obtido por sonicação ácida na ausência do mesmo (ensaio branco) em diferentes tempos de imersão 6, 12, 24, 48 e 72 h.

Meio	Perda de massa (mg cm ⁻² h ⁻¹)	Eficiência de inibição (%)
Branco, 6h	1,194± 0,009	----
Inibidor, 6h	0,7315± 0,007	99,3
Branco, 12h	1,577 ± 0,009	----
Inibidor, 12h	1,473 ± 0,011	99,4
Branco, 24h	2,862 ± 0,009	----
Inibidor, 24h	0,827 ± 0,007	99,6
Branco, 48h	3,187 ± 0,009	----
Inibidor, 48h	0,568 ± 0,004	99,7
Branco, 72h	3,546 ± 0,009	----
Inibidor, 72h	0,635 ± 0,007	99,9

Tabela 5.26 Ensaio de perda de massa do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ contendo 5,0 g L⁻¹ de extrato de mate verde obtido por sonicação ácida na ausência do mesmo (ensaio branco) em diferentes tempos de imersão 6, 12, 24, 48 e 72 h.

Meio	Perda de massa (mg cm ⁻² h ⁻¹)	Eficiência de inibição (%)
Branco, 6h	1,194 ± 0,009	----
Inibidor, 6h	0,310 ± 0,008	99,5
Branco, 12h	1,577 ± 0,009	----
Inibidor, 12h	0,332 ± 0,003	99,7
Branco, 24h	2,862 ± 0,009	----
Inibidor, 24h	0,028 ± 0,006	99,9
Branco, 48h	3,187 ± 0,009	----
Inibidor, 48h	0,156 ± 0,005	99,9
Branco, 72h	3,546 ± 0,009	----
Inibidor, 72h	0,213 ± 0,013	99,9

Nas Tabelas 5.27 e 5.28 são apresentados os resultados obtidos para os ensaios de perda de massa na ausência e presença dos extratos de carqueja e mate verde obtidos por sonicação ácida em diferentes temperaturas. O tempo de imersão foi de 2 horas e a concentração avaliada foi de $5,0 \text{ g L}^{-1}$ para manter as mesmas condições utilizadas na análise por microscopia eletrônica de varredura.

Pode ser verificado que com o aumento da temperatura houve aumento da EI, isto sugere que a ação inibidora dos extratos seja por quimissorção [46,49].

Comparando-se a eficiência de inibição entre os inibidores carqueja e mate verde, pode-se observar que para os ensaios com extrato de carqueja houve uma variação mais acentuada na eficiência de inibição, variando de 65,7% na temperatura de 25°C a 96,0% a 45°C. Já para o mate verde, a eficiência variou de 82,9 % na temperatura de 25°C a 98,9% a 45°C. Portanto, pode-se afirmar que o extrato de mate verde, obtido por sonicação ácida apresentou um melhor efeito inibidor na corrosão do aço carbono 1020, visto que ambos foram testados nas mesmas condições. Foi avaliada a perda de massa do metal na presença e na ausência dos inibidores e pode ser observado um decréscimo acentuado da mesma na presença dos inibidores. Permite-se concluir que com o aumento da temperatura houve uma diminuição da perda de massa e conseqüente aumento da eficiência de inibição.

Tabela 5.27 Ensaio de perda de massa do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ contendo 5,0 g L⁻¹ de extrato de carqueja obtido por sonicação ácida na ausência do mesmo (ensaio branco) em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e 55°C) por um período de 2 horas.

Meio	Perda de massa (mg cm ⁻²)	Eficiência de inibição (%)
Branco, 25°C	0,0941 ± 0,009	----
inibidor ,25°C	0,0323 ± 0,022	65,7
Branco, 35°C	0,1166 ± 0,012	----
inibidor ,35°C	0,0196 ± 0,002	83,2
Branco, 45°C	0,3483 ± 0,008	----
inibidor ,45°C	0,0183 ± 0,004	94,7
Branco, 55°	0,3523± 0,008	----
inibidor,55°C	0,0143 ± 0,003	96,0

Tabela 5.28 Ensaio de perda de massa do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ contendo 5,0 g L⁻¹ de extrato de mate verde obtido por sonicação ácida na ausência do mesmo (ensaio branco) em diferentes temperaturas (25, 35, 45 e 55°C) por um período de 2 horas.

Meio	Perda de massa (mg cm ⁻²)	Eficiência de inibição (%)
Branco, 25°C	0, 0941± 0, 009	----
Inibidor,25°C	0, 0161± 0, 001	82,9
Branco, 35°C	0, 1166 ± 0, 012	----
inibidor,35°C	0, 0146 ± 0, 004	87,5
Branco, 45°C	0, 3483 ± 0, 008	----
Inibidor,45°C	0, 0082 ± 0, 004	97,6
Branco, 55°	0, 3523 ± 0, 008	----
inibidor,55°C	0, 0037 ± 0, 001	98,9

5.5. Morfologia

A Figura 5.21 apresenta a fotomicrografia da superfície do aço carbono 1020 após tratamento da superfície por polimento.

A fotomicrografia da superfície do metal apresenta ranhuras devido ao processo de polimento, promovendo maior homogeneidade ao material, permitindo que a posterior cobertura da superfície com o inibidor seja feita de modo a cobrir a maior área superficial possível. Pode-se verificar a existência de algumas partículas cuja atribuição é dada ao próprio processo de tratamento (limpeza e polimento).

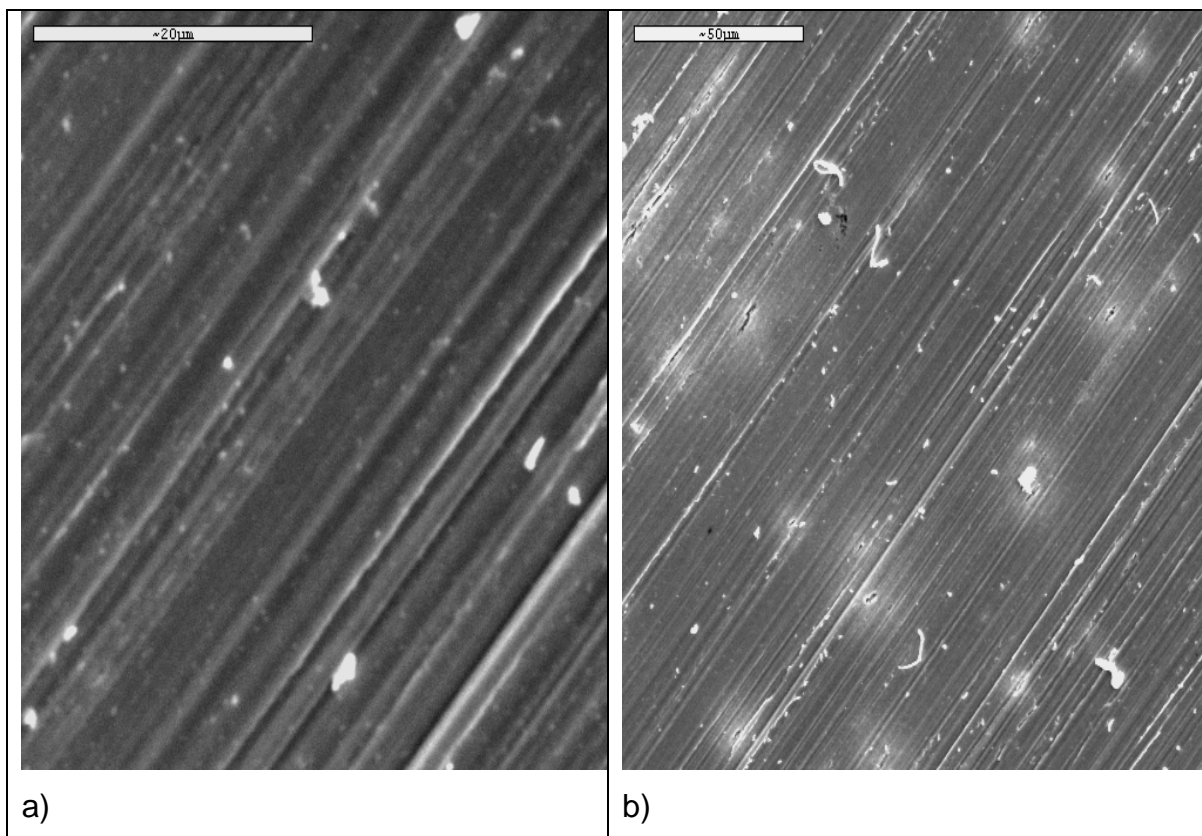


Figura 5.21: Análise superficial por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície por polimento. a) magnificação de 2000X; b) magnificação de 500X.

A Figura 5.22 apresenta a fotomicrografia da superfície do aço carbono 1020 após oxidação da superfície em 2 horas de imersão em solução de HCl 1 mol L⁻¹.

A fotomicrografia mostra que o aço carbono 1020, na ausência do inibidor, sofre uma corrosão uniforme da superfície. Também é possível observar a existência de micro grânulos de morfologias diversas, sem qualquer definição. Na superfície há a formação de diversos óxidos e hidróxidos com estruturas diferentes [20], o que poderia ser comprovado por uma análise de DRX. Este resultado explica o baixo valor de n encontrado na simulação dos resultados de impedância eletroquímica utilizando-se o circuito equivalente apresentado na Figura 5.12.

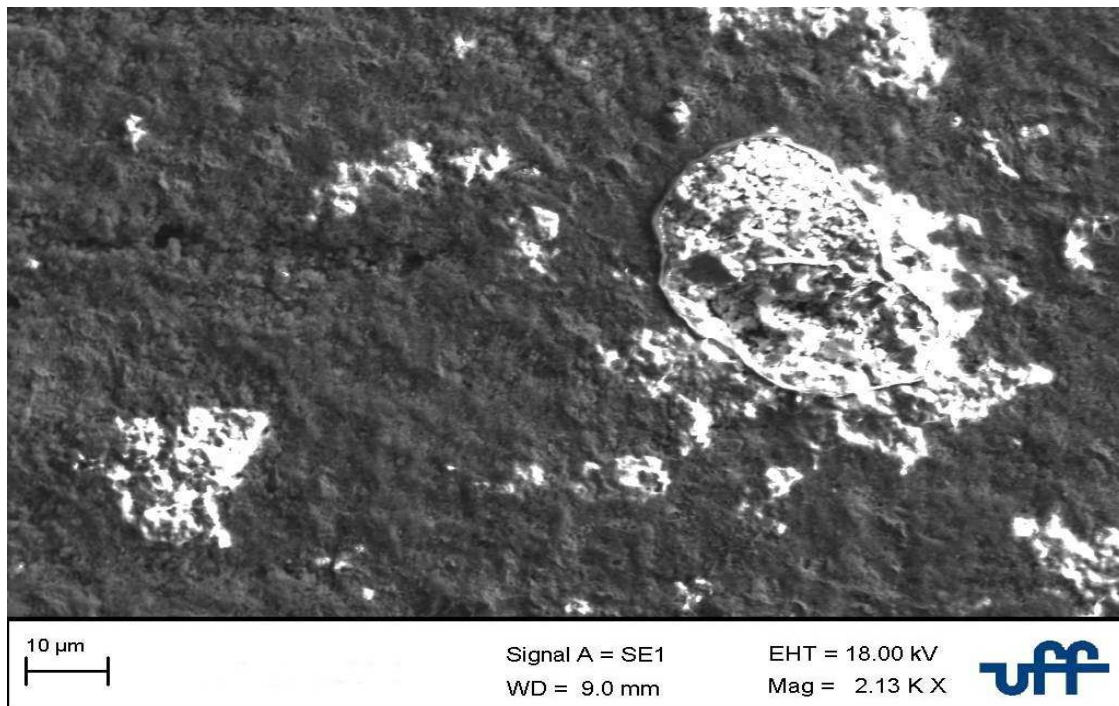


Figura 5.22: Análise superficial por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão em HCl 1 mol L⁻¹ na ausência de inibidor de corrosão.

A Figura 5.23 apresenta a fotomicrografia superfície do aço carbono 1020 na presença do inibidor extrato de carqueja obtido por infusão aquosa durante 2 horas de imersão em HCl 1 mol L⁻¹.

A fotomicrografia mostra um filme de textura irregular e amorfa com a presença de placas e grânulos. Portanto, pode-se comprovar a existência de um filme formado provavelmente por substâncias ativas do inibidor.

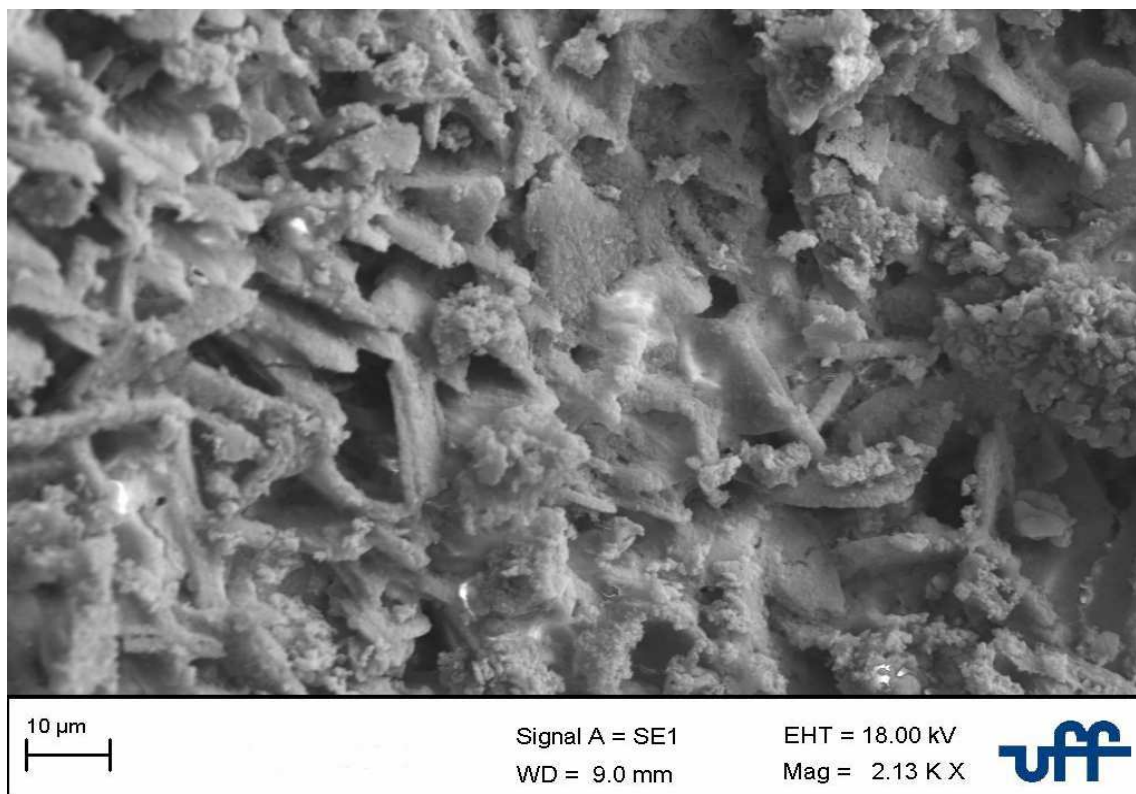


Figura 5.23: Análise superficial por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão por 2 horas em HCl 1 mol L⁻¹ na presença de 5,0 g L⁻¹ de extrato de carqueja obtido por infusão aquosa.

A Figura 5.24 apresenta a fotomicrografia da superfície do aço carbono 1020 na presença do extrato de carqueja obtido por sonicação aquosa durante 2 horas de imersão em HCl 1 mol L⁻¹.

É possível verificar através da fotomicrografia a formação de um filme com morfologia de múltiplas formas, variando de bastonetes a placas e aglomerados. Os pontos visivelmente mais brilhantes são referentes a topologias distintas.

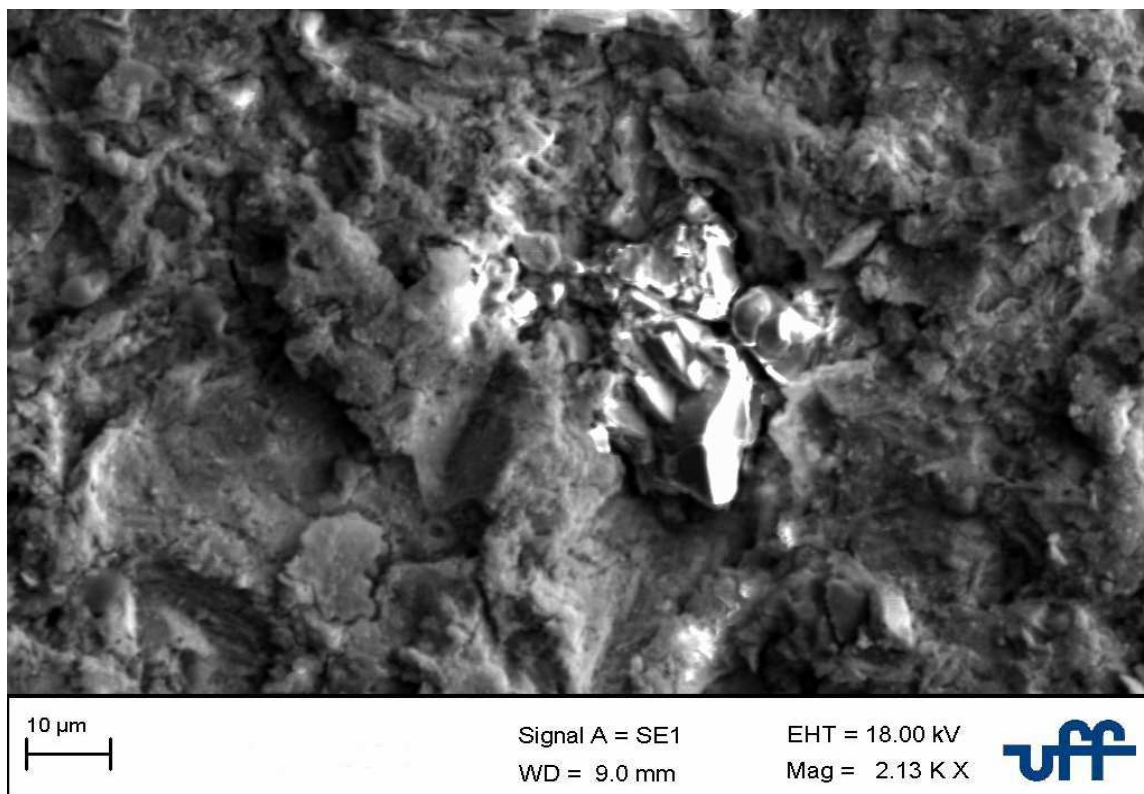


Figura 5.24: Análise superficial por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão por 2 horas em HCl 1 mol L⁻¹ na presença de 5,0 g L⁻¹ de extrato de carqueja obtido por sonicação aquosa.

A Figura 5.25 apresenta a fotomicrografia da superfície do aço carbono 1020 na presença do inibidor extrato de carqueja obtido por sonicação ácida durante 2 horas de imersão em HCl 1 mol L⁻¹.

Na fotomicrografia verifica-se a existência de um filme de várias morfologias de esferas irregulares, formando aglomerados esféricos sem regularidade na cobertura da superfície metálica. Apesar da cobertura irregular, o extrato de carqueja obtido por sonicação ácida apresentou os melhores resultados de polarização anódica e catódica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

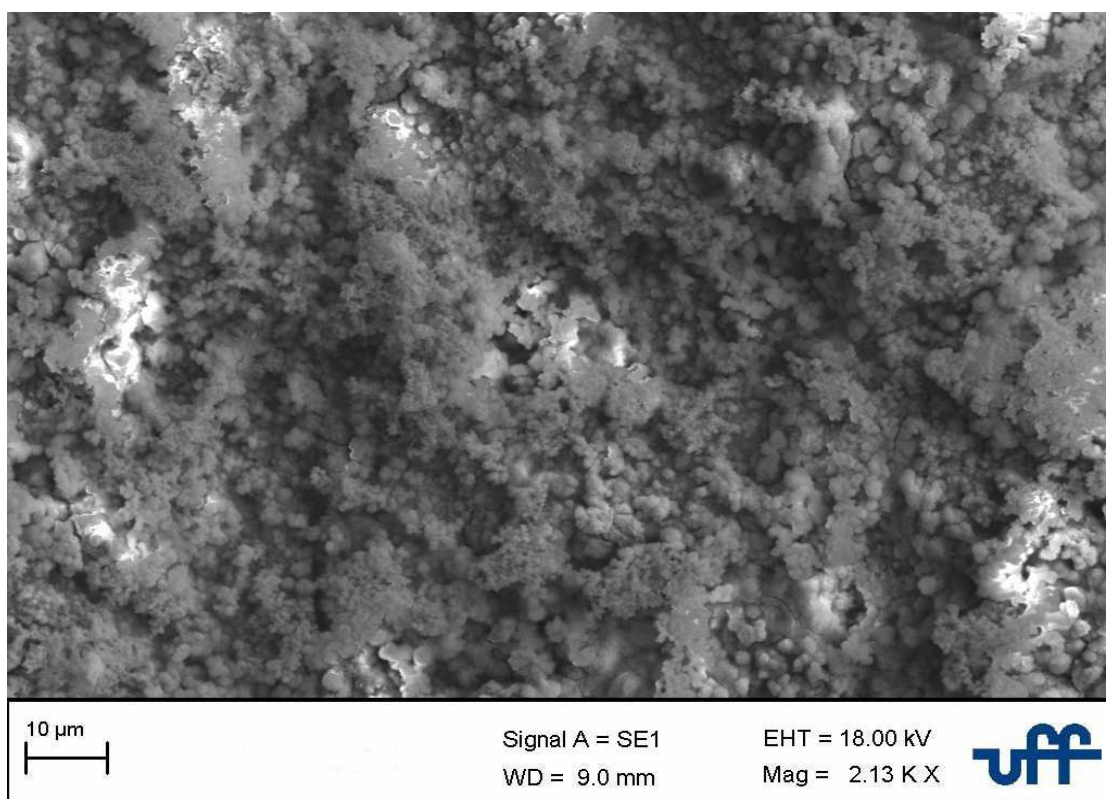


Figura 5.25: Análise superficial por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão em HCl 1 mol L⁻¹ na presença de 5,0 g L⁻¹ de extrato de carqueja obtido por sonicação ácida.

A Figura 5.26 apresenta a fotomicrografia da superfície do aço carbono 1020 na presença do inibidor extrato de carqueja obtido por sonicação básica durante 2 horas de imersão em HCl 1 mol L⁻¹.

A superfície do filme encontra-se fragmentada e existem partes irregulares com várias ranhuras. Ainda é possível ver alguns grânulos não uniformes dispersos sobre a superfície do filme. O extrato obtido pela sonicação básica não conseguiu extrair com eficiência os compostos responsáveis pela inibição da corrosão e esse fato é constatado pela formação do filme quebradiço e a possível formação de óxidos e hidróxidos, produtos de corrosão, com características morfológicas amorfas. Os resultados de EI obtido pelas curvas de polarização mostraram valores baixos em torno de 43%

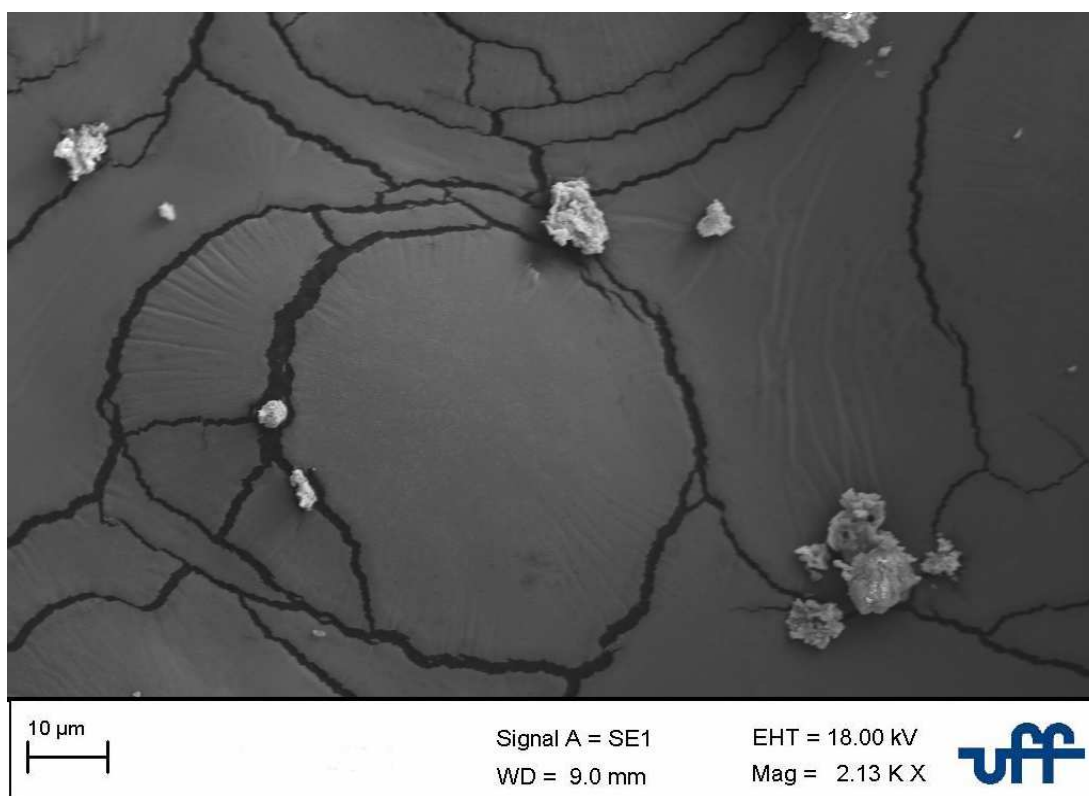


Figura 5.26: Análise superficial por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão em HCl 1 mol L⁻¹ na presença de 5,0 g L⁻¹ de extrato de carqueja obtido por sonicação básica.

A Figura 5.27 apresenta a fotomicrografia da superfície do aço carbono 1020 na presença do extrato de mate verde obtido por infusão aquosa durante 2 horas de imersão em HCl 1 mol L⁻¹. Diferentemente do aspecto encontrado no extrato de carqueja nas mesmas condições, o inibidor mate verde não apresenta placas ou grânulos. A superfície apresenta poros e irregularidades tais que é inviável sugerir quaisquer formas morfológicas.

Na fotomicrografia é possível observar que a superfície do metal está coberta por um filme irregular e amorfo sem a possibilidade de definição de tamanho de grão ou morfologia, é possível verificar ainda a existência de fraturas ao longo da superfície que possivelmente pode ter sido causada pela formação de bolhas.

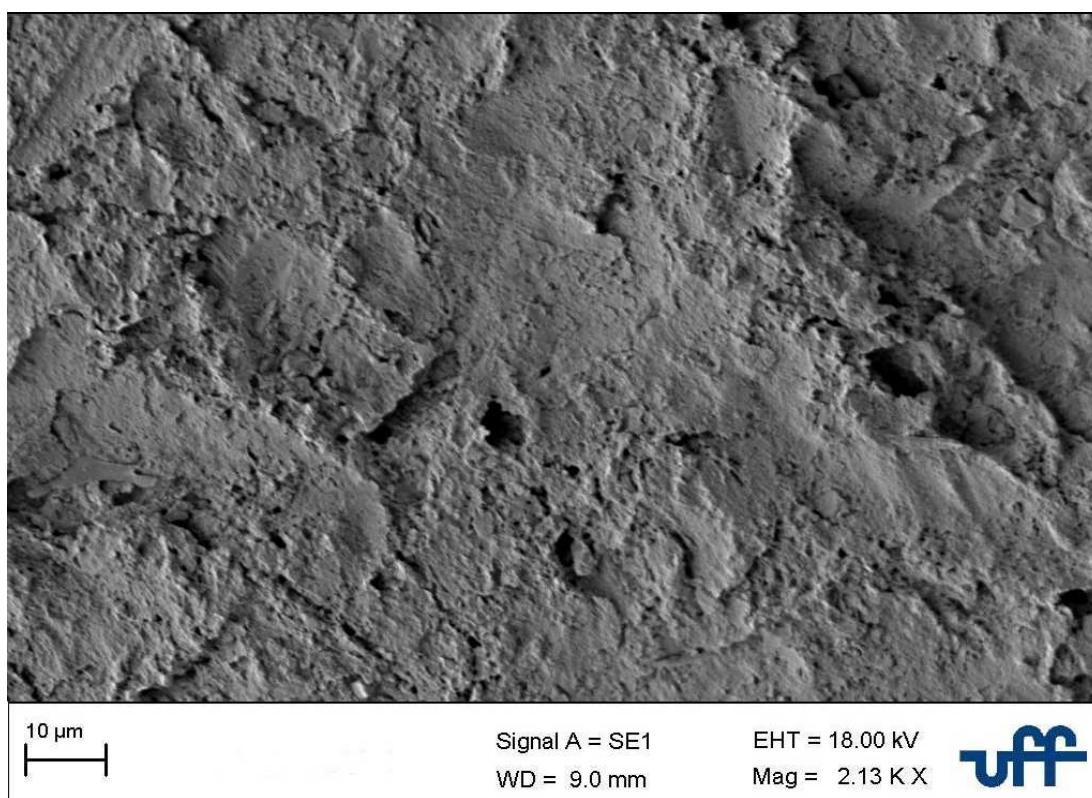


Figura 5.27: Análise superficial por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão em HCl 1 mol L⁻¹ na presença de 5,0 g L⁻¹ de extrato de mate verde obtido por infusão aquosa.

A Figura 5.28 apresenta a fotomicrografia da superfície do aço carbono 1020 na presença do inibidor extrato de mate verde obtido por sonicação aquosa durante 2 horas de imersão em HCl 1 mol L⁻¹. O extrato de mate verde obtido em meio aquoso por sonicação forma um filme com rachaduras na superfície, característica muito similar ao comportamento do extrato de carqueja em meio básico, como pode ser observado na Figura 5.26. E ainda pode-se observar na fotomicrografia, a existência de aglomerado de grânulos com tamanhos variados.

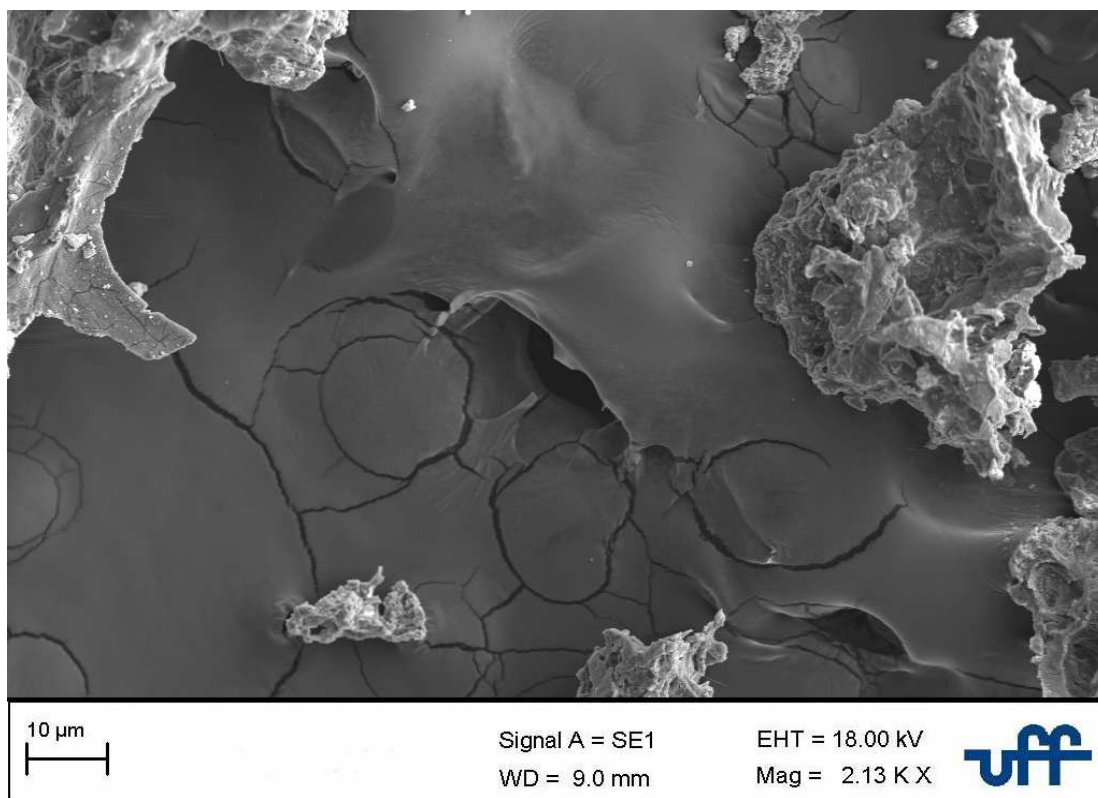


Figura 5.28: Análise superficial por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão em HCl 1 mol L⁻¹ na presença de 5,0 g L⁻¹ de extrato de mate verde obtido por sonicação aquosa.

A Figura 5.29 apresenta a fotomicrografia da superfície do aço carbono 1020 na presença do inibidor extrato de mate verde obtido por sonicação ácida durante 2 horas de imersão em HCl 1 mol L⁻¹. O extrato de mate verde obtido em meio ácido por sonicação exibe um filme com aglomerados dispersos com tamanho variando

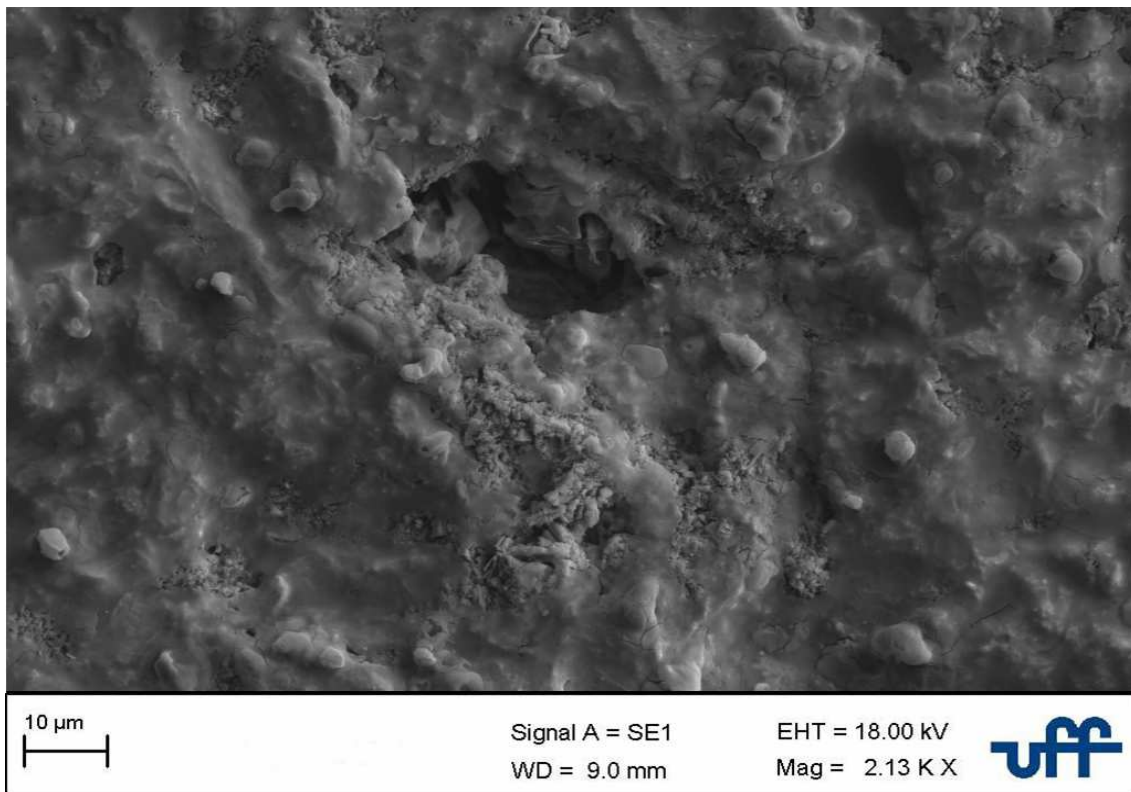


Figura 5.29: Análise superficial por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão em HCl 1 mol L⁻¹ na presença de 5,0 g L⁻¹ de extrato de mate verde obtido por sonicação ácida.

A Figura 5.30 apresenta a fotomicrografia superfície do aço carbono 1020 na presença do extrato de mate verde obtido por sonicação básica durante 2 horas de imersão em HCl 1 mol L⁻¹.

A fotomicrografia revelou a formação de placas na superfície, aglomerados e partículas de forma e tamanhos variados. Ainda é possível observar pequenas rachaduras na superfície.

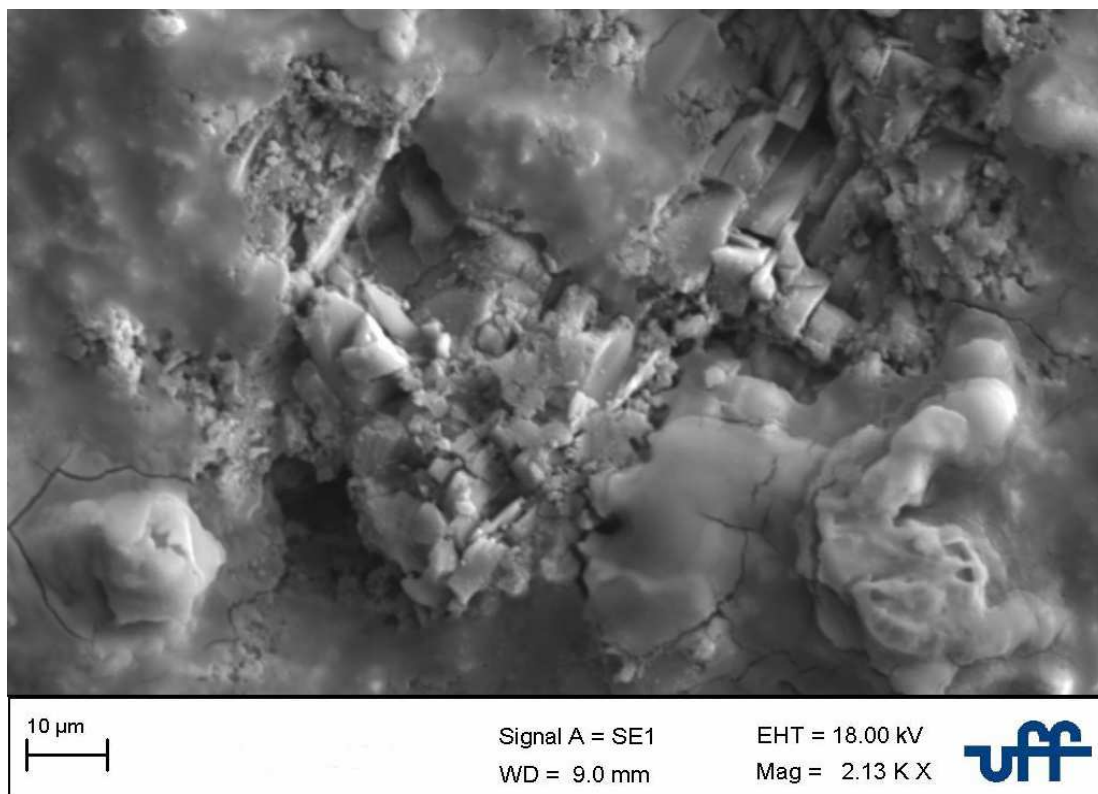


Figura 5.30: Análise superficial por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para o aço carbono 1020 após tratamento da superfície e imersão em HCl 1 mol L⁻¹ na presença de 5,0 g L⁻¹ de extrato de mate verde obtido por sonicação básica.

Todas as fotomicrografias atestam a formação de uma camada protetora sobre a superfície metálica na presença e ausência dos extratos estudados neste trabalho.

5.6. Mecanismo de adsorção

Os resultados do presente trabalho sugerem que ocorre a adsorção das moléculas presentes nos extratos na superfície do aço carbono, diminuindo os processos catódicos e anódicos e, conseqüentemente, o processo de liberação de hidrogênio e dissolução do metal. A inibição por adsorção do inibidor explicaria os resultados experimentais apresentados pela espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas potenciodinâmicas, que mostraram pouco deslocamento do potencial de corrosão e uma inibição das densidades de corrente anódica e catódica, o que indica a ação destes inibidores como inibidores mistos.

Podemos definir o tipo de adsorção a partir dos resultados de perda de massa nas temperaturas estudadas e do grau de recobrimento da superfície. Para isso, o mecanismo de adsorção proposto nesse trabalho considera o fenômeno adsortivo do inibidor sobre a superfície do metal tomando por base a isoterma de Langmuir, que descreve a interação do inibidor com o metal.

A isoterma de Langmuir apresentou uma boa linearidade com coeficiente de correlação de 0,9999 para todos os extratos estudados e foi usada para descrever o processo adsortivo, o qual relaciona o grau de adsorção do inibidor (C, θ) e sua concentração em contato com o adsorvente ($C, \text{g/L}$) [24, 47,49].

A Isoterma de Langmuir tem como base os seguintes fatores: a adsorção ocorrer em sítios uniformes, em monocamadas; não há forças de interação entre as moléculas adsorvidas; não há dependência entre a energia de adsorção e o grau de recobrimento da superfície. A isoterma de Langmuir é representada pela Equação (23).

$$C/\theta = 1/k_{\text{ads}} + C \quad (23)$$

Onde:

C é a concentração do inibidor;

θ é o grau de recobrimento da superfície;

k_{ads} é a constante de adsorção

As Isotermas de Langmuir para o extrato de carqueja obtido por infusão (a), sonicação aquosa(b), sonicação ácida (c) e básica (d) podem ser observadas na Figura 5.31.

É possível observar um excelente ajuste linear com coeficiente de correlação (R) em torno de 0,9999 e um coeficiente angular muito próximo da unidade, o que confirma a adequação da isoterma para a descrição do processo adsorptivo do inibidor carqueja em todos os processos de extração.

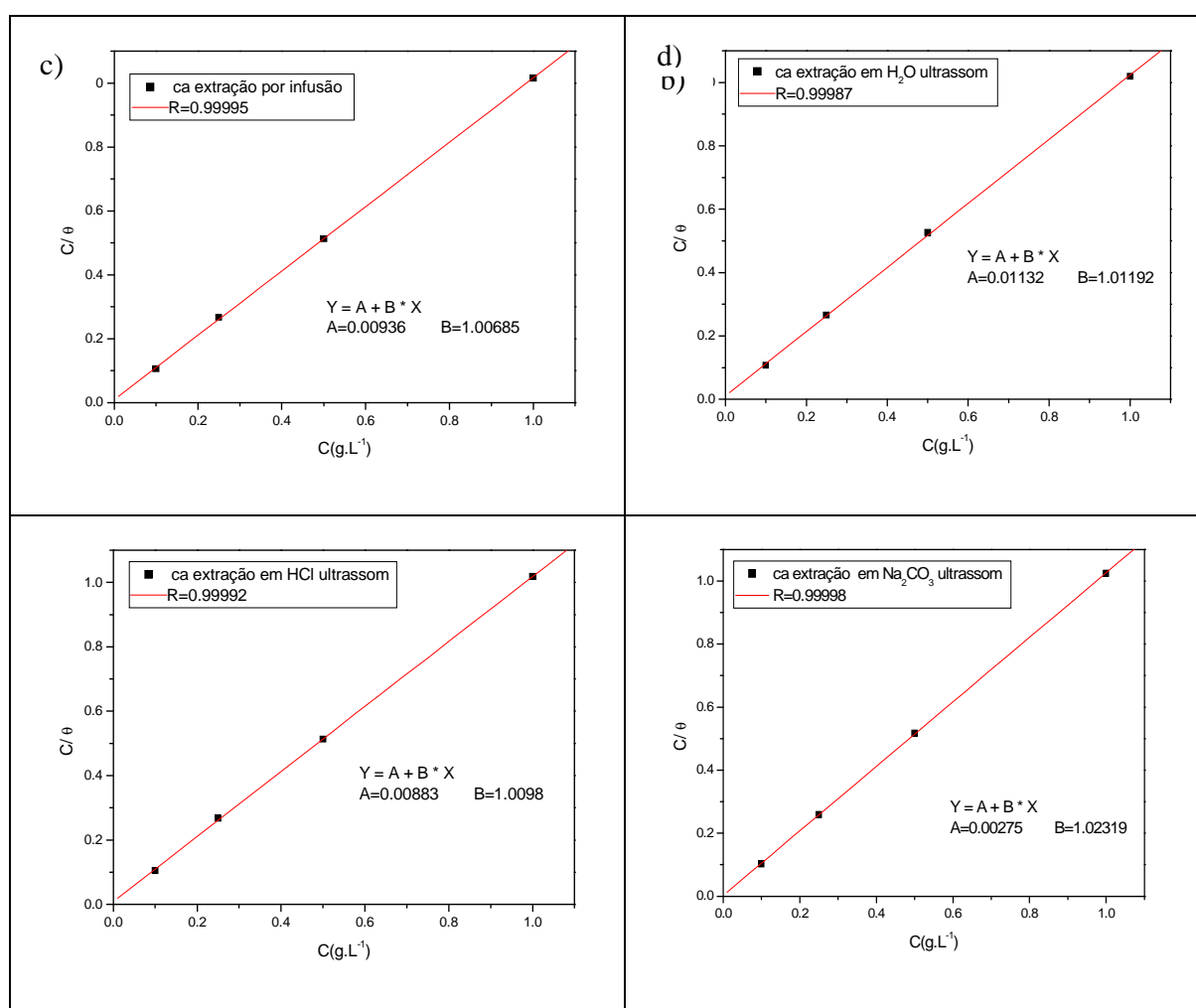


Figura 5.31: Isoterma de Langmuir para o extrato de carqueja obtido por infusão (a), sonicação aquosa(b), sonicação ácida (c) e básica (d) na concentração de 2,5 g L⁻¹ em meio corrosivo de HCl 1 mol L⁻¹.

As Isotermas de Langmuir para o extrato de mate verde obtido por infusão (a), sonicação aquosa (b), sonicação ácida (c) e básica (d) podem ser observadas na Figura 5.32. O excelente ajuste linear com coeficiente de correlação (R) em torno de 0,999 e um coeficiente angular muito próximo da unidade também confirma a descrição do processo adsorptivo do inibidor mate verde em todos os processos de extração.

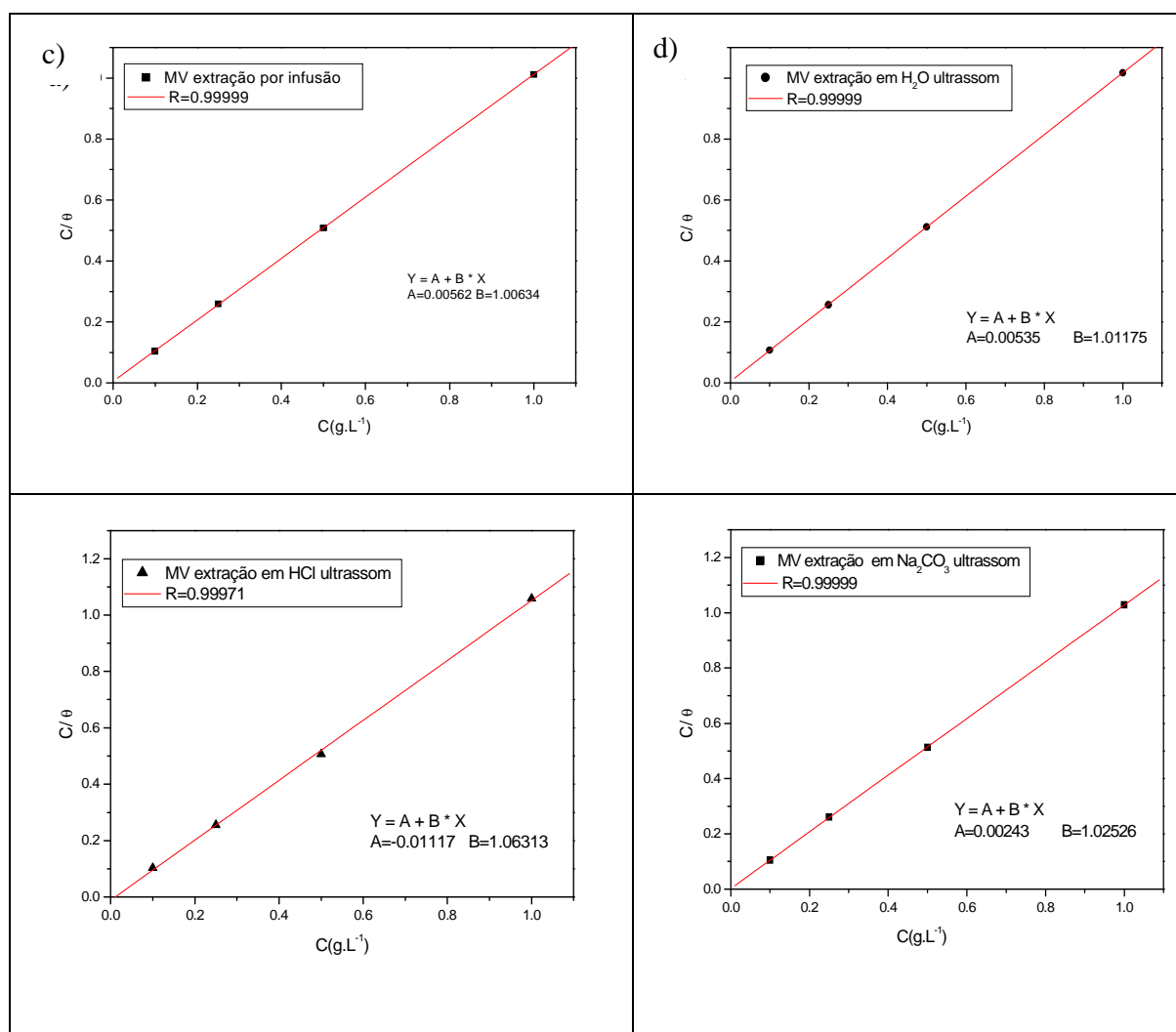


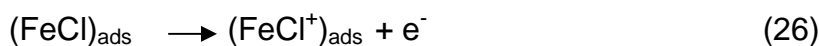
Figura 5.32: Isoterma de Langmuir para o extrato de mate verde obtido por infusão (a), sonicação aquosa (b), sonicação ácida (c) e básica (d) na concentração de 2,5 g L⁻¹ em meio corrosivo de HCl 1 mol L⁻¹.

O processo adsortivo possui uma relação de dependência com a estrutura química do inibidor e a atuação do mesmo pode suprimir algumas etapas do mecanismo abaixo, que propõe a corrosão do aço carbono em solução de ácido clorídrico [41]. A inibição do processo corrosivo para o aço carbono pode ser atribuída à forte adsorção da ligação de natureza química envolvendo a transferência de carga através de ligações coordenadas entre as moléculas do inibidor e a superfície do metal que possui orbitais vazios de baixa energia.

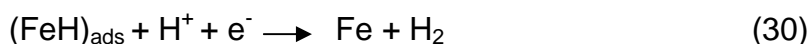
A inibição da etapa 25, promovida pela adsorção do inibidor em partes ou em toda a superfície do metal, tende a retardar as demais etapas do processo de dissolução ou até mesmo impedir que a etapa 27 ocorra. O mesmo atuaria como um inibidor anódico.

Da mesma forma, se o inibidor atuasse na etapa 29, impediria a reação de redução dos íons hidrogênio, e conseqüentemente que ocorresse a etapa 30 e evitando que o metal ficasse exposto ao ataque do meio corrosivo.

- Processo de dissolução anódico do ferro



- Processo catódico de despreendimento de hidrogênio



É importante ressaltar que para que estas etapas do mecanismo sejam aceitas, há a necessidade que as etapas de transferência de carga

relaxem rapidamente junto com a dupla camada elétrica, já que foi constatado um único arco capacitivo.

A energia de ativação do processo de adsorção foi obtida através da equação de Arrhenius.

$$W = A \exp (-E_a/RT) \quad (31)$$

A relação entre $\log W$ e o inverso da temperatura, retirada a partir da equação de Arrhenius (equação 31), foi empregada para a determinação da energia de ativação (E_a) do processo de inibição promovido pelos inibidores carqueja e mate verde, Figuras 5.33 e 5.34, respectivamente. Foi possível verificar que os inibidores de carqueja e mate verde comportam-se como inibidores por quimissorção, pois a inibição foi favorecida com o aumento da temperatura (Tabelas 5.27 e 5.28). Ao comparar E_a do processo, na presença e na ausência dos inibidores de corrosão, pode-se observar claramente que com o aumento da temperatura houve um aumento da eficiência de inibição e diminuição da energia de ativação em relação ao branco, o que é característico de um processo controlado por quimissorção.

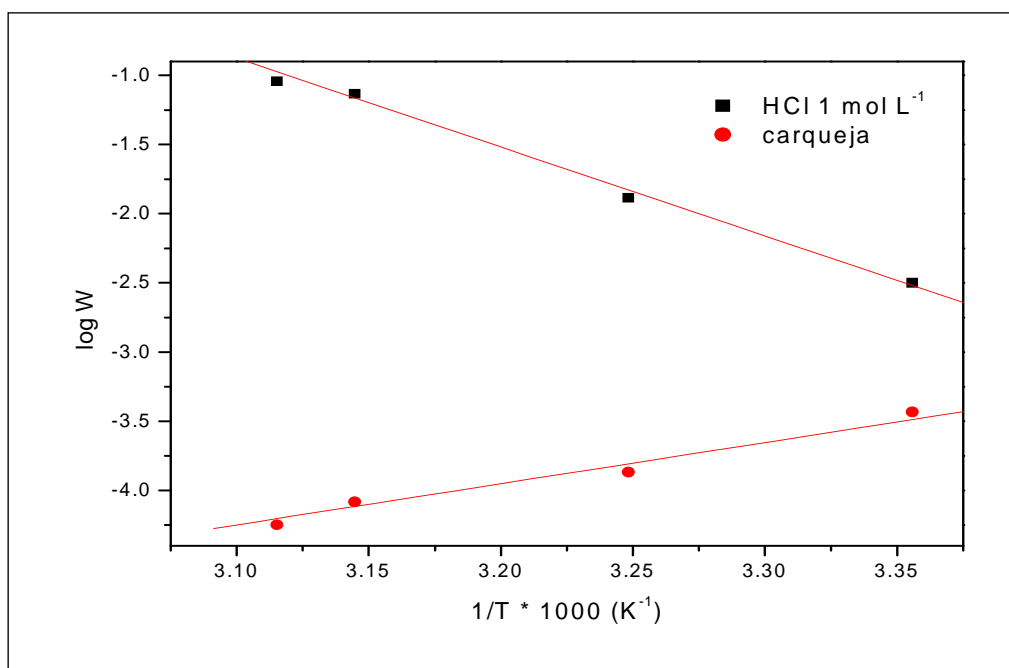


Figura 5.33 Curva $\log W \times 1/T$ para cálculo da energia de ativação do processo de inibição na ausência e presença do inibidor carqueja.

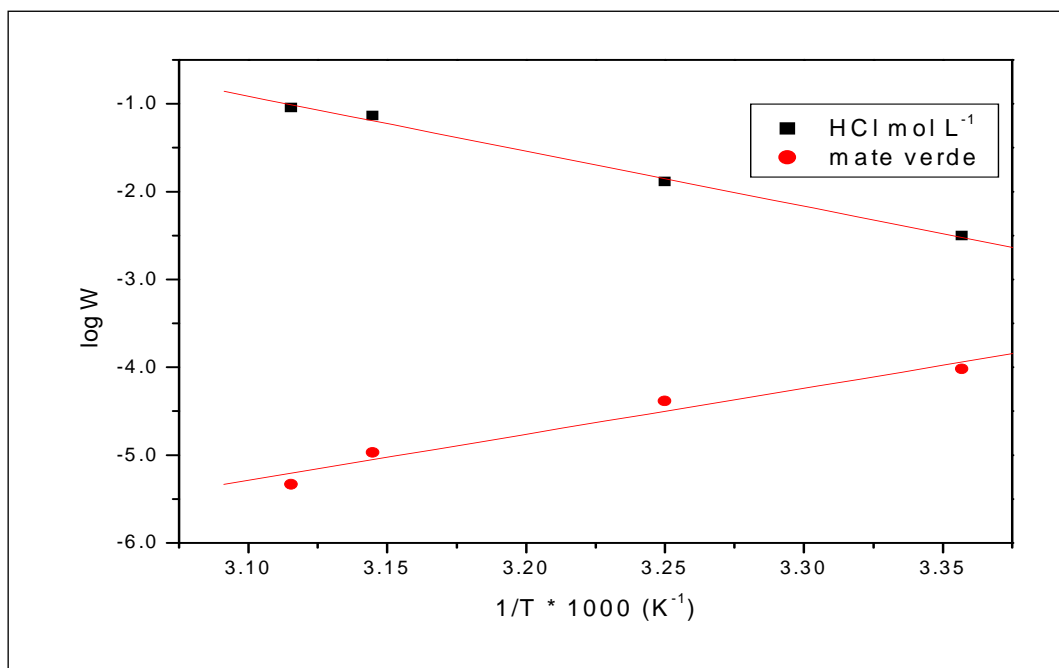


Figura 5.34 Curva $\log W \times 1/T$ para cálculo da energia de ativação do processo de inibição na ausência e presença do inibidor mate verde.

A E_a obtida a partir da equação de Arrhenius corresponde a 49,84 kJ na ausência dos inibidores passando a -24,28 kJ e a -43,86 kJ na presença do inibidor carqueja e mate verde, respectivamente. Estes resultados mostram que a ação inibidora dos extratos deve ser por quimissorção, sugerindo que a presença dos extratos afeta o mecanismo de dissolução do metal, assim como a redução dos íons hidrogênio. Este fato mostra que as moléculas dos extratos são provavelmente adsorvidas em sítios anódicos e catódicos e, portanto, os inibidores de carqueja e mate verde atuam como inibidores mistos, cujo mecanismo de adsorção dá-se via quimissorção.

6. Conclusão

Os ensaios eletroquímicos mostram que para os extratos de carqueja e mate verde em todos os processos de obtenção (sonicação ácida, básica e aquosa; infusão aquosa) houve deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos mostrando uma ação inibidora maior no processo catódico do que no anódico, conforme também foi visto nas curvas potenciodinâmicas.

Nos ensaios de impedância observou-se apenas um único arco capacitivo, e a partir dos dados experimentais obtidos foi proposto um modelo de circuito equivalente bem simples.

O comportamento dos inibidores carqueja e mate verde obtido pelos diferentes processos foram modelados pelo mesmo circuito equivalente

Os resultados relativos às curvas potenciométricas para os extratos de mate verde e carqueja mostraram que houve inibição tanto catódica quanto anódica para todos os processos de obtenção dos extratos. Os menores valores de EI para os extratos de carqueja e mate verde obtido por sonicação básica são atribuídos a extração em menor quantidade dos componentes responsáveis pela inibição.

Comparando-se a eficiência de inibição, em diferentes temperaturas, entre os inibidores carqueja e mate verde, pode-se observar que para os ensaios com extrato de carqueja houve uma variação mais acentuada na eficiência de inibição variando de 65,7% na temperatura de 25 °C a 96% a 45°C. Já para o mate verde a variação da eficiência foi menos acentuada variando de 82,9 na temperatura de 25 °C a 98,9% a 45 °C. Pode-se afirmar que o extrato de mate verde obtido por sonicação ácida apresentou um melhor efeito inibidor na corrosão do aço carbono 1020 em relação à carqueja, testados nas mesmas condições.

Dentre todos os inibidores avaliados o inibidor mate verde obtido por sonicação ácida foi o que possuiu maior eficiência, resultados comprovados pelo diagrama de impedância eletroquímico, pelas curvas de polarização e pelo ensaio de perda de massa em diferentes temperaturas. Comportou-se como inibidor misto, inibindo tanto o processo anódico quanto catódico.

A microscopia eletrônica de varredura comprovou, de forma qualitativa, a formação do filme adsorvido na superfície do aço carbono 1020.

A partir dos resultados de perda de massa é possível concluir que os inibidores naturais de extrato de carqueja e mate verde obtidos por sonicação ácida mostraram-se promissores para aplicações industriais.

A adsorção das moléculas presentes nos extratos na superfície do aço carbono diminui os processos catódicos e anódicos e conseqüentemente o processo de liberação de hidrogênio e dissolução do metal. A inibição por adsorção do inibidor explicaria os resultados experimentais apresentados pela espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização anódica e catódica, que mostraram pouco deslocamento do potencial de corrosão e uma inibição da densidade de corrente anódica e catódica, resultados que corroboram para atuação dos extratos de carqueja e mate verde como inibidores mistos.

O tipo de adsorção foi definido a partir dos resultados de perda de massa nas temperaturas estudadas, taxa de corrosão e grau de recobrimento da superfície. Para isso o mecanismo de adsorção proposto nesse trabalho considera o fenômeno adsorativo do inibidor sobre a superfície do metal tomando por base a isoterma de Langmuir cujo ajuste linear com coeficiente de correlação (R) em torno de 0,999 para os dois inibidores estudados.

A E_a obtida a partir da equação de Arrhenius corresponde a 49,84 kJ na ausência dos inibidores a -24,28 kJ e a -43,86 kJ na presença do inibidor carqueja e mate verde, respectivamente.

O cálculo da energia de ativação do processo de inibição para os inibidores de carqueja e mate verde comprovaram que os mesmos atuam no processo adsorativo por mecanismo de quimissorção, sendo a inibição favorecida com o aumento da temperatura.

7. Sugestões para trabalhos futuros

Utilização da espectroscopia Raman *in situ* para a indicação de possíveis estruturas químicas dos compostos adsorvidos na superfície do aço carbono.

A análise química pode ser complementada pelo uso da espectroscopia de Infravermelho por refletância difusa por transformada de Fourier, permitindo a visualização de grupos funcionais, auxiliando na elucidação das estruturas químicas das moléculas

Acoplar a Espectrometria de Massas a Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, utilizando a biblioteca do software de massas para a elucidação das moléculas orgânicas adsorvidas.

A análise por Microscopia Eletrônica de Varredura possibilita a análise qualitativa através visualização da morfologia do filme adsorvido e ao acoplar a espectroscopia por energia dispersiva pode-se quantificar o ferro, carbono e metais presentes em pequenas quantidades, como o cobre, mas que façam parte da estrutura do aço carbono, distribuídos na superfície, a fim de comprovar a adsorção dos inibidores estudados e também para caracterizar as superfícies dos depósitos em relação as suas propriedades e composição.

Uso da técnica de difração de raios X pode revelar as estruturas dos óxidos formados pelo ferro e ainda possibilita a complementação das informações relativas ao filme formado pelo inibidor usando-se a espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS).

. Referências

1. ANDRÉ LUIZ V. DA COSTA E SILVA; PAULO ROBERTO MEI; Aços e Ligas Especiais; 3a ed. revista e ampliada, Editora Edgard Blucher, 2010.
2. Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração. www.abmbrasil.com.br (acessado em 20 de janeiro de 2010).
3. ABIOLA, K. O; OTAIGBE, J. O. E. The effects of *phyllanthus amarus* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of aluminum in alkaline solution. Corrosion Science 51, 2790-2793. 2009.
4. LOWMUNKLONG, P.; UNGTHARARAK, D; SUTTHIVAIYAKIT, P. Tryptamine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acid solution. Corrosion Science 52, 30-35. 2010.
5. RADOJĚIĆ, I; BERKOVIĆ. K; KOVAČ, S; VORKAPIĆ-FURAČ J. Natural honey and black radish juice as tin corrosion inhibitors. Corrosion Science 50, 1498-1504. 2008.
6. DE SOUZA, F. S; SPINELLI, A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. Corrosion Science 51 642-649. 2009.
7. ROLIZA, R; WAN NIK, W. B. Improvement of corrosion resistance of AA6061 alloy by tapioca starch in seawater. Current Applied Physics, 10, 221-229. 2010.
8. JACQUES, R. A.; SANTOS, J. G.; DARIVA, C.; OLIVEIRA, J. V; CARAMÃO, E. B. CG/MS characterization of mate tea leaves extracts obtained from high-pressure CO₂ extraction. The Journal of Supercritical Fluids 40, 354-359. 2007.
9. BASTOS, D. H. M.; ISHIMOTO, E. Y.; MARQUES, M. O. M; FERRI, A. F.; TORRES, E. A. F. S. Essential oil and antioxidant activity of green mate and mate

tea (*Ilex paraguariensis*) infusions. Journal of Food Composition and Analysis 19, 538-543. 2006.

10. LEBRINI, M.; LAGRENÉE, M.; VEZIN, H.; TRAISNEL, M.; BENTISS, F. Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in normal hydrochloric acid solution by some new macrocyclic polyether compounds. Corrosion science 49, 2254-2269, 2007.

11. MARQUES, V.; FARAH, A. Chlorogenic acids and related compounds in medicinal plants and infusions. Food Chemistry 113, 1370-1376, 2009.

12. SASTRI, V. S. Corrosion inhibitors: principles and applications. Chichester. New York; Wiley, 03 p. 1998

13. CHIAVERINI, VICENTE. Aços carbono e Aços Liga: Características Gerais, Tratamentos Térmicos, Principais Tipos. Publicação da Associação Brasileira de Metais. São Paulo, SP, 1999.

14. PANOSSIAN, ZEBHOUR. Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas. Vol 1; 1a ed. Publicação Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT). 106, 110 p. São Paulo, SP, 1993.

15. STREIT, N.M; HECKTHEUER, L.H.R; CANTO, M.W; MALLMANN, C.A; STRECK, L; PARODI, T.V; CANTERLE, L.P. Relation among taste-related compounds (phenolics and caffeine) and sensory profile of erva-mate (*Ilex paraguariensis*), Food Chemistry 102, 560-564 p. 2007.

16. GENTIL, V. Corrosão. 3a ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. Editora S.A (LTC)- RJ, 45-49p. 114-116p. 1996

17. POURBAIX, M. Atlas d'équilibres électrochimiques a 25°C. Editora Cauthier- Villars & Cie. Paris. 1963, 307-321 p.

18. SAGUÉS, A. A. Technical note: equivalent circuits representing the impedance of corroding interface. *Corrosion science* 44, 555-557, 1987.
19. MARIN-CRUZ, L.; CABRERA-SIERRA, R.; PECH-CANUL, M. A.; GONZALES, I. EIS study on corrosion and scales process and their inhibition in cooling system media, *Electrochimica Acta*, Vol. 51 N° 8-9, 1847-1854. 2004.
20. GENTIL, V. *Corrosão*. Rio de Janeiro, Editora LCT-Livros Técnicos e Científicos S.A. 5a ed. 11p. 2007
21. DEXTER, S. O. Seawater. In *metals handbook*, 19th ed. Vol.13. Corrosion. 893-902 p.1998.
22. ACESITA. www.acesita.com.br. (Acessado em 28 de agosto de 2009).
23. MAINIER, F. E; SILVA, R. R. As Formulações Inibidoras de Corrosão e o Meio Ambiente. *Engevista*. vol.5. 106-112, 2004.
24. GUEDES, I. C.; Eficiência dos inibidores de corrosão benzotriazol,N-feniltiouréia e cloreto de hexadeciltrimetil amônio quaternário para o ferro puro, aço carbono e aço ARBL em meio de ácido sulfúrico. Tese de doutorado - Escola Politécnica. Universidade de São Paulo. São Paulo. 178, 1996.
25. SASTRI, V. S. *Corrosion Inhibitors, Principles and applications*; John Wiley and Sons Ltd.; Cap.3, 6 e 8. 2001.
26. KUZNETSOV, YURII I. *Organic inhibitors of corrosion of metals*; Plenus Press. New York and London; cap.5, 1996.
27. FUCHS-GUDEK, R. Inhibitory effect of non-ionics surfactants of the TRITON-X series on the corrosion of carbon steel in sulfuric acid. *Electrochimica acta* 52,. 4974-4981, 2007.

28. WANG, D.; TANG XIAO, QIU, Y.;GAN, F.; ZHENG, C.G. A study of the film formation kinetics on zinc in different acidic corrosion inhibitor solutions by quartz crystal microbalance. *Corrosion Science*.47, 2157-2172, 2005.
29. EMEREGUL, K. C; AKSUT, A. A. The effect of sodium molybdate on the pitting corrosion of aluminium. *Corrosion Science* 45, 2425-2463, 2003.
30. HJERESSEN, D. L. Green Chemistry and the global crisis; *Pure Applied Chemistry*, vol. 73. n°8, 1237-1241 p. 2001.
31. SCHAFTINGHEN, T.; LE PEN, C.;TERRYN, H.;HORZENBERGER, F. Investigation of the barrier properties of silanos on cold rolled Stell. *Electrochimica acta*. 49, 2997-3004, 2004.
32. ALENTEJANO, C. R.; AOKI. I. V. Localized corrosion inhibitor of 304 stainless stell in pure water by oxyanions tungstate and molybdate. *Eletrichimica acta*. 49, 2779-2785, 2004.
33. ROZENFELD, I. L. Corrosion Inhibitors. Mac Graw Hill. Cap.2, 27-68p., Cap.5 155-157, 1981.
34. MARIN-CRUZ, L.; CABRERA-SIERRA, R.; PECH-CANUL, M. A.;GONZALES, I. EIS study on corrosion and scales processes and their inhibition in cooling system media. *Electrochimica Acta*. 51, n°8-9. 1847-1854, 2004.
35. MANSFELD, F.; KENDEIG, M. W; TSAI, S. Corrosion kinetics in low conductivity media iron in naturals waters.*Corrosion Science*.22,. n5. 465-471, 1982.
36. KUZNETSOV, YURII I. Physicochemical aspects of metal corrosion inhibition in aqueous solutions. *Russian Chemical Reviews* 73, 75-78, 2004.
37. ZHANG, R.; SOMASUDARAM, P. Advances in adsorption of surfactants and their mixtures at solid solution interfaces. *Advances in colloid and Interface Science*.123-126, 213-216, 2006.

38. AIROLDI, C.; FARIAS R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. *Química Nova*, São Paulo, 23, n.4, 2000.
39. TRABNELLI, G. Fundamental and general aspects of inhibition science. In: Raman, *Reviews on corrosion inhibitor science and technology*. Houston; Nace, 122-125, 128 e 129. 1993.
40. RAJA, P. B.; SETHURAMAN, M. G. Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel. *Materials Letters*, 62, 2977-2979, 2008.
41. BEHPOUR, M.; GHOREISHI, S. N. ; SOLTANI, M.; SALAVATI-NIASARI, M.; HAMADANIAN, M.; GANDOMI, A. Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibition of mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science* 50, 2172-2181, 2008.
42. CRUZ, J.; PANDIYAN, T.; GARCÍA-OCHOA, E. A new inhibitor for mild carbon steel: Electrochemical and DFT studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 583, 8-15, 2005.
43. LEBRINI, M.; FONTAINE, G.; GENGEMBRE, L.; TRAINSNEL, M.; LERASLE, O.; GENET, N. Corrosion protection of galvanized steel and electroplating steel by decanoic acid in aqueous solution: Electrochemical impedance spectroscopy, XPS and ATR-FTIR. *Corrosion Science* 51, 1201-1206, 2009.
44. SPINELLI, A.; de SOUZA, F. S. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion Science* 51, 642-649, 2009.
45. OSVATORI, A.; HOSEINIEH, S. M.; PEIKARI, M.; SHADIZADEH, S.R.; HASHEMI, S. J. Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsone, Gallic acid, α -D-Glucose and Tannic acid). *Corrosion Science* 51, 1935-1949, 2009.

46. SATAPATHY, A. K.; GUNASEKARAN, G.; SAHOO, S. C.; KUMAR AMIT; RODRIGUES, P. V., Corrosion inhibition by *justicia gendarussa* plant extract hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 51, 2848-2856, 2009.
47. EI-ETRE, A. Y. Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. *Journal of Colloid and Interface Science* 314, 578-583, 2007.
48. ROCHA, J. C.; GOMES, J. A. C. P.; D'ELIA, E. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts. *Corrosion Science*, 52, 2341-2348, 2010
49. MOHAMMED, A. AMIN.; SAYED, S.; ABDEL REHIM; HESHAM, T. M.; ABDEL-FATAH. Electrochemical frequency modulation and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy methods for monitoring corrosion rates and inhibition of low alloy steel corrosion in HCl solutions and a test for validity of the Tafel extrapolation method. *Corrosion Science* 51, 882-894, 2009.
50. HASSAN, H. H.; ABDELGHANI, E.; MOHAMMED, A. AMIN, Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by triazole derivatives Part I. Polarization and EIS studies. *Electrochimica Acta* 52, 6359-6366, 2007.
51. OKAFOR, P. C.; IKPI, M. E.; EBENSO, E. E.; EKPE, U. J.; UMOREN, S. A. Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acid media. *Corrosion Science* 50, 2310-2317, 2008.
52. SAYED, S. ABDEL REHIM; HAZZAZI, O. A.; MOHAMMED, A. AMIN; KHALED, K. F. On the corrosion inhibition of low carbon steel in concentrated sulphuric acid solutions. Part I: Chemical and electrochemical (AC and DC) studies. *Corrosion Science*, 5a, 2258-2271, 2008.
53. TORRES, V. V. Extratos de produtos naturais como inibidores de corrosão para aço-carbono 1020. Dissertação. (Mestrado em Química) Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), 2008.

54. KHALED, K. F., Experimental and theoretical study for corrosion inhibition of mild steel in mild steel in hydrochloric acid solution by some new hydrazine carbodithioic acid derivatives. *Applied Surface Science* 252, 4120-4128, 2006.
55. ASHASSI-SORKHABI, H., SEIFZADEH, D.; HOSSEINI, M. G., EN, EIS and polarization studies to evaluate the inhibition effect of 3H-phenothiazin-3-one, 7-dimethylamin on mild steel corrosion in 1 M HCl solution. *Corrosion Science* 50, 3363-3370, 2008.
56. BUTLER, M.; VOLMER, G. *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Southampton Electrochemistry Group. Ellis Harwood Limited, 1985.
57. RAMANATHAN, V LALGUDI, *Corrosão e seu Controle*, Ed. Hemus, São Paulo, 34 p., 1983.
58. TAFEL, J, *Zeitschrift fur physikalische Chemie*, 641, 50 p., 1904.
59. MCDONALD, J. *Impedance Spectroscopy: Emphasizing solid materials and systems*, New York, U.S.A, John Wiley & Sons, 1987.
60. MONTEMOR, M. F., SIMÕES, A. M. P., FERREIRA, M. G. S. chloride- induced corrosion on reinforcing steel : from the fundamentals to the monitoring techniques, *Cement & Concrete Composites* 25, 1-12, 2003.
61. LASIA, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its applications*. New York, 1999.
62. SILVERMANEL, D. C. *Primer on the AC impedance technique*. *Electrochemical Techniques*, National Association of Corrosion Engineers, Houston, 73-79, 1986.

63. KEDDAM, M. AND ET AL. An equivalent electrical circuit of macrocell activity in facing electrodes embedded in cement mortar. *Corrosion Science* 36, nº7, 1155-1166 1994.
64. BOUKAMP, B. A., *Electrochemical Impedance Spectroscopy in solid state ionics: recent advances*, *Solid States Ionics* 169, 65-73, 2004.
65. ANA MARIA MALISKA, *Apostila de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*. Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Santa Catarina, 2008.
66. BRETT, A. M; O, BRETT, C. M. A. *Eletroquímica – Princípios, Métodos e Aplicações*. Livraria Almedina, Coimbra, 1a ed., 1996.