



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



AMANDA DE MOURA PETERSEN

**COMPORTAMENTO INIBIDOR DA CORROSÃO DE ANTOCIANINAS
NA LIGA DE ALUMÍNIO 2024-T3**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PORTO ALEGRE, 2016

AMANDA DE MOURA PETERSEN

**COMPORTAMENTO INIBIDOR DA CORROSÃO DE ANTOCIANINAS
NA LIGA DE ALUMÍNIO 2024-T3**

Dissertação de Mestrado apresentada ao programa de Pós - Graduação em Química (PPGQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do Título de Mestre em Química.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Sílvia Margonei Mesquita Tamborim

PORTO ALEGRE, 2016

Petersen, Amanda de Moura.

Comportamento inibidor da corrosão de antocianinas na liga de alumínio 2024-T3.

75 f.: 26 figs., 3 tabs., 7 quad.

Dissertação de Mestrado em Química, Área de concentração: Eletroquímica, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2016.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Sílvia Margonei Mesquita Tamborim.

1. Antocianinas. 2. Corrosão. 3. Ligas de alumínio.

AMANDA DE MOURA PETERSEN

**COMPORTAMENTO INIBIDOR DA CORROSÃO DE ANTOCIANINAS
NA LIGA DE ALUMÍNIO 2024-T3**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós - Graduação *Stricto Sensu* em Química (PPGQ) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Eletroquímica

Aprovado pela banca examinadora em Novembro de 2016

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. Denise Schermann Azambuja
Examinador/UFRGS

Prof. Dr. Tiago Falcade
Examinador/ UFRGS

Prof. Dr. Alexandre Hahn Englert
Examinador/ UFRGS

Prof. Dr. Leliz Ticona Arenas
Examinador suplente / UFRGS

Prof. Dr. Katia Regina Lemos Castagno
Examinador suplente/ IF-Sul Pelotas

AGRADECIMENTOS

A Deus, por dar força todos os dias na concretização deste sonho.

A Prof^a. Dra. Sílvia Tamborim pela oportunidade, disposição e auxílio durante o trabalho, também pela sua amizade e confiança.

A minha mãe (*in memoriam*) que de longe enviou forças para nunca desistir dos meus objetivos.

Ao meu pai por estar sempre ao meu lado e acreditar em mim.

A minha irmã Alexsandra, que apesar da distância está sempre presente.

A toda minha família que sempre me apoiou nas minhas decisões.

Ao meu namorado Allan pela paciência e incentivo na realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alexandre Englert e sua aluna Marina Mac Ginity pelas análises de Microscopia de Força Atômica.

Ao Prof. Dr. Tiago Falcade e ao LAMEF pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

A todos colegas do K125 que ajudaram com conhecimentos.

Aos que direta ou indiretamente contribuíram nesse trabalho.

A CAPES pelo investimento na pesquisa.

A UFRGS e ao Instituto de Química pela oportunidade.

*“Cada pessoa deve trabalhar
para o seu aperfeiçoamento e, ao
mesmo tempo, participar da responsabilidade
coletiva por toda a humanidade”.*

Marie Curie

RESUMO

A eficiência de antocianinas como inibidores de corrosão da liga de alumínio 2024-T3 foi avaliada através de medidas eletroquímicas como a espectroscopia de impedância eletroquímica e polarizações anódica e catódica. Soluções de NaCl $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ contendo diferentes concentrações (800, 1000, 2000, 3000, 5000 e 7200 ppm) de antocianinas extraídas da uva foram preparadas para analisar o efeito da presença destas substâncias quando em contato com a liga de alumínio 2024-T3. Medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica apresentaram uma diminuição sobre a dispersão dos pontos nas regiões de baixas frequências com o acréscimo do tempo de contato das antocianinas com a superfície da liga de alumínio 2024-T3 de 1 hora para 3 dias de imersão. Além disso, o comportamento indutivo nestas regiões decresceu após 3 dias de imersão com uma elevação considerável da resistência à polarização e da eficiência de inibição em 1000 ppm de antocianinas. Sob polarizações anódica e catódica, também foi verificado um melhoramento generalizado das propriedades anticorrosivas como potencial de corrosão, corrente de corrosão e eficiência de proteção contra a corrosão, para a concentração de 1000 ppm de antocianinas. Análises de microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e espectroscopia por dispersão de energia, confirmam a adsorção de antocianinas na superfície da liga, assim como medidas de absorvância após 3 dias de imersão.

Palavras-chave: Antocianinas. Inibição de corrosão. Liga de alumínio.

ABSTRACT

The efficiency of anthocyanins as corrosion inhibitor of the 2024-T3 aluminum alloy was evaluated by electrochemical measurements such as electrochemical impedance spectroscopy and anodic and cathodic polarizations. NaCl solutions 0.025 mol.L^{-1} containing different concentrations (800, 1000, 2000, 3000, 5000 and 7200 ppm) of anthocyanins extracted from grape were prepared to examine the effect of the presence of these substances when in contact with the 2024-T3 aluminum alloy. Electrochemical impedance spectroscopy measurements showed a decrease on the dispersion of points in the lower frequency regions with an increase of contact time of anthocyanins with the surface of the 2024-T3 aluminum alloy from 1 hour to 3 days of immersion. In addition, the inductive behavior in these regions decreased after 3 days of immersion with a considerable increase of the polarization resistance and inhibition efficiency of 1000 ppm of anthocyanins. Under cathodic and anodic polarizations, it was noted a general improvement in the anticorrosive properties such as corrosion potential, corrosion current and efficiency of protection against corrosion for the concentration of 1000 ppm of anthocyanins. Analyses of scanning electron microscopy, atomic force microscopy and energy dispersive spectroscopy confirm anthocyanins adsorption on to the surface alloy, as well as absorbance measurements in a spectrophotometer after 3 days of immersion.

Keywords: Anthocyanins. Corrosion inhibition. Aluminium alloy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de equilíbrio potencial (vs EPH) - pH para o sistema alumínio - água a 25°C.....	21
Figura 2 - Classificação das ligas de alumínio e seus principais elementos.....	22
Figura 3 - Esquema do mecanismo de redistribuição de cobre por dissolução dos intermetálicos Al ₂ CuMg na liga de alumínio 2024-T3	24
Figura 4 - Esquema do mecanismo de corrosão da liga de alumínio 2024-T3 em meio contendo íons cloretos.....	25
Figura 5 - Diagrama de polarização: ação de inibidor anódico.....	29
Figura 6 - Diagrama de polarização : ação de inibidor catódico.....	31
Figura 7 - Estrutura geral das antocianinas.....	34
Figura 8 - Estruturas químicas das antocianinas em função do pH	37
Figura 9 - Reação de degradação das antocianinas.....	37
Figura 10 - Mecanismo proposto para a estabilização do radical Cy semiquinona (ressonância).....	39
Figura 11 - Diagramas de Nyquist da liga de alumínio 2024-T3 para 1 hora de imersão em 0,025 mol.L ⁻¹ de NaCl na ausência e na presença de 1000 ppm de antocianinas.....	45
Figura 12 - Diagramas de Bode da liga de alumínio 2024-T3 para 1 hora de imersão em 0,025 mol.L ⁻¹ de NaCl com diferentes concentrações de antocianinas.....	46
Figura 13 - Diagramas de Nyquist da liga de alumínio 2024-T3 após 3 dias de imersão em 0,025 mol.L ⁻¹ de NaCl com diferentes concentrações de antocianinas.....	48
Figura 14 - Diagramas de Bode da liga de alumínio 2024-T3 para 3 dias de imersão em 0,025 mol.L ⁻¹ de NaCl com diferentes concentrações de antocianinas.....	50
Figura 15 - Diagramas de Bode da liga de alumínio 2024-T3 imersa em 0,05 mol.L ⁻¹ de NaCl após 1 hora de imersão	51

Figura 16 - Diagramas de Bode da liga de alumínio 2024-T3 imersa em 0,05 mol.L ⁻¹ de NaCl após 3 dias de imersão.....	52
Figura 17 - Polarizações potenciodinâmicas da liga de alumínio 2024-T3 em 0,025 mol.L ⁻¹ de NaCl com diferentes concentrações de antocianinas para 1 hora de imersão a 2 mV. s ⁻¹	53
Figura 18 - Polarizações potenciodinâmicas da liga de alumínio 2024-T3 em 0,025 mol.L ⁻¹ de NaCl com diferentes concentrações de antocianinas para 3 dias de imersão a 2 mV. s ⁻¹	53
Figura 19 - MEV da liga de alumínio 2024-T3 com 1500x de aumento após 3 dias de imersão em 0,025 mol.L ⁻¹ de NaCl.....	54
Figura 20 - MEV da liga de alumínio 2024-T3 com 5000x de aumento após 3 dias de imersão em 0,025 mol.L ⁻¹ de NaCl.....	55
Figura 21 - MEV da liga de alumínio 2024-T3 após imersão por 3 dias em NaCl 0,025mol.L ⁻¹ na presença de 1000 ppm de antocianinas com 1500 x de aumento...56	56
Figura 22 - MEV da liga de alumínio 2024-T3 após imersão por 3 dias em NaCl 0,025 mol.L ⁻¹ na presença de 1000 ppm de antocianinas com 1500x de aumento.....	56
Figura 23 - EDS da liga de alumínio 2024-T3 previamente imersa por 3 dias em NaCl 0,025 mol.L ⁻¹ na presença de 1000 ppm de antocianinas com <i>insert</i> da imagem obtida por MEV.....	58
Figura 24 - EDS da liga de alumínio 2024-T3 previamente imersa por 3 dias em NaCl 0,025 mol.L ⁻¹ com <i>insert</i> da imagem obtida por MEV.....	59
Figura 25 - Imagens topográficas obtidas por AFM em placa de alumínio 2024-T3 previamente imersa em NaCl 0,025 mol.L ⁻¹ por 3 dias.....	60
Figura 26 - Imagens topográficas obtidas por AFM em placa de alumínio 2024-T3 previamente imersa em 1000 ppm de antocianinas com NaCl 0,025 mol.L ⁻¹ por 3 dias.....	61

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Sistema de designação das ligas de alumínio trabalhadas	22
Quadro 2 - Soluções utilizadas nos estudos de corrosão.....	40
Quadro 3 - Valores de potencial de circuito aberto (E_{OCP}) e resistência à polarização a 10 mHz (R_{P10mHz}), referentes aos diagramas de Bode da Figura 12.	47
Quadro 4- Valores de potencial de circuito aberto (E_{OCP}), resistência à polarização a 10 mHz (R_{P10mHz}), resistência à polarização (R_P) e eficiência de inibição referentes aos diagramas de Nyquist da Figura 13.....	50
Quadro 5 - Absorbâncias das soluções contendo antocianinas após 1 hora do preparo destas soluções.....	62
Quadro 6 - Absorbâncias das soluções contendo antocianinas após 3 dias da imersão da placa da liga de alumínio 2024-T3.....	62
Quadro 7 - Valores de Q, $1/Q$, $1/C$, $\ln Q_e$ e $\ln C_e$ utilizados para análise do ajuste linear como método de comparação do processo de adsorção	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição da liga de alumínio 2024-T3.....	23
Tabela 2 - Identificação estrutural das antocianidinas que compõem as antocianinas.....	35
Tabela 3 - Composição da liga de alumínio 2024 - T3 utilizada.....	40

LISTA DE ABREVIATURAS

AA2024-T3 – Liga de Alumínio 2024-T3

ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas

AFM – *Atomic Force Microscopy* (Microscopia de Força Atômica)

Al – Alumínio

E_{corr} – Potencial de Corrosão

EDS – *Energy Dispersive Spectroscopy* (Espectroscopia por Dispersão de Energia)

EF – Eficiência de proteção contra a corrosão

EIE – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

EI – Eficiência de Inibição

Hz – Hertz

I_{corr} – Corrente de corrosão

m – Metros

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

mHz -Milihertz

mm – Milímetros

mV – Milivolts

NaCl – Cloreto de Sódio

NBR – Normas Brasileiras

pH – Potencial Hidrogeniônico

ppm – partes por milhão (mg/L)

R_{corr} – Resistência à corrosão

R_p – Resistência à polarização

$R_{p_{\text{indutor}}}$ – Resistência à polarização do arco indutivo

$R_{10\text{mHz}}$ – Resistência à polarização a 10 mHz

T – Temperatura

V – Volts

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
1.1 Considerações Iniciais	17
1.2 Objetivos	18
1.2.1. <i>Objetivo Geral</i>	18
1.2.2 <i>Objetivos específicos</i>	18
1.3 Estrutura do trabalho	19
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Ligas de alumínio	20
2.1.1 <i>Nomenclatura das ligas de alumínio</i>	22
2.1.2 <i>Liga de alumínio 2024-T3</i>	23
2.2 Inibidores de corrosão	27
2.2.1 <i>Classificação dos inibidores de corrosão</i>	28
2.2.2. <i>Inibidores de corrosão ambientalmente corretos</i>	32
2.2.3 <i>Antocianinas</i>	34
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
3.1 Materiais	40
3.2 Pré-tratamento das amostras	41
3.3 Ensaio eletroquímico	41
3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia	41
3.5 Microscopia de Força Atômica	42
3.6 Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível	42
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
4.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	45
4.2 Polarizações potenciodinâmicas	52
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	54
4.4 Espectroscopia por Dispersão de Energia	57
4.5 Microscopia de Força Atômica	60
4.6 Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível	61

5 CONCLUSÕES	64
6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	65
REFERÊNCIAS.....	66
APÊNDICE A - Valores dos elementos do circuito equivalente simulado a partir das medidas de espectroscopias de impedância eletroquímica da liga de alumínio 2024 - T3 em meio contendo 0,025mol.L⁻¹ de NaCl com diferentes concentrações de antocianinas após 3 dias de imersão.....	70

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

Proteção, no sentido da palavra, é o ato ou efeito de proteger. Significa amparar, auxiliar, socorrer (MICHAELIS, 1998). Está relacionado diretamente com os esforços em favor do aumento ou progresso de alguma coisa. O significado originário de proteção era cobrir (se) com algo ou abrigar (se) para que se fique salvo de perigos ou fatores externos. Esta definição tem forte conotação tátil, o que no sentido da expressão “proteção contra a corrosão” sugere a importância da manutenção da integridade da superfície dos materiais.

Neste sentido, novos materiais são estudados para servir como inibidores de corrosão a fim de substituir outros inibidores tóxicos ao ser humano e ao meio ambiente, com o objetivo de contemplar a política nacional de resíduos sólidos, ou seja, a Lei nº12.305: 2013 (art.9º). Esta lei prevê que na política e gerenciamento de resíduos sólidos seja dada a seguinte ordem de prioridades:

- 1 – não geração;
- 2 – redução;
- 3 – reutilização;
- 4 – reciclagem;
- 5 – tratamento;
- 6 - disposição final ambientalmente adequada aos rejeitos.

Novas estratégias devem estar sempre em desenvolvimento no sentido de propor novas possibilidades de proteção ambientalmente corretas contra a corrosão. Neste sentido, nos últimos dez anos há na literatura um grande incentivo ao uso de substâncias naturais, como, por exemplo: o extrato de *Sansevieria trifasciata*, planta conhecida popularmente como “espada de São Jorge”, contra a corrosão do alumínio 1060 em meio ácido (OGUZIE, 2007); *Hibiscus sabdariffa*, planta utilizada comumente no preparo do chá de hibisco, contra a corrosão do alumínio em meio neutro (NOOR, 2009); *Rosmarinus officinalis*, conhecido popularmente como alecrim na mitigação de processos corrosivos de ligas de alumínio-magnésio em meio contendo de 3% NaCl (KLISKIC, 2000 *apud* RANI; BASU, 2009); taninos em meio ácido contra a corrosão do aço (ZELINKA; STONE, 2011); taninos do mangue em

meio básico na proteção de ligas de alumínio (YAHYA et al., 2011); *Spondias mombin L.*, conhecida como cajá, em meio ácido na prevenção de efeitos deletérios no alumínio (NO et al., 2012); *Chlomolaena odorata L.* em meio ácido na proteção do alumínio (IB; NO, 2010); extrato de coco em ácido clorídrico para prevenção da corrosão do alumínio (SA et al., 2012); *Phoenix dactylifera*, conhecida popularmente como tamareira, contra a corrosão do alumínio em meio ácido (SHALABI et al., 2014); extrato do Jasmim contra a corrosão do alumínio em meio ácido (DENG; LI, 2012); e pectina como inibidor de corrosão do alumínio (FARES et al, 2012).

Entretanto, são necessários mais estudos com o objetivo de aplicar inibidores de corrosão ambientalmente corretos e validar novos tratamentos anticorrosivos contribuindo com a química verde.

Assim, é proposto o uso de inibidores de corrosão ambientalmente corretos, como as antocianinas, extraídas da casca e das sementes da uva Cabernet Sauvignon, para a liga de alumínio 2024-T3.

1.2 Objetivos

1.2.1. Objetivo Geral

Estudar a utilização das antocianinas extraídas da uva como inibidores de corrosão para a liga de alumínio 2024-T3.

1.2.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos deste trabalho são:

- (i) estudar o comportamento eletroquímico da liga de alumínio 2024-T3 em meio contendo $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de sódio (NaCl) na ausência e na presença de diferentes concentrações de antocianinas (800, 1000, 2000, 3000, 5000 e 7200 ppm);
- (ii) analisar a superfície da liga após imersão em solução contendo NaCl na ausência e presença de diferentes concentrações de antocianinas por microscopia de força atômica (AFM), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por dispersão de energia (EDS);

- (iii) analisar o tipo de isoterma de adsorção através da espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível para avaliar a capacidade de adsorção das antocianinas sobre a liga de alumínio 2024-T3.

1.3 Estrutura do trabalho

O presente trabalho está dividido em seis capítulos, disposto da seguinte forma:

Capítulo 1 - Introdução: apresenta um brevíssimo estado da arte da pesquisa, justificando a escolha do tema e os objetivos propostos.

Capítulo 2 - Revisão bibliográfica: inclui definições e propriedades básicas da liga de alumínio 2024-T3, o processo de corrosão característico destes materiais, a definição de um inibidor de corrosão ambientalmente correto bem como os mecanismos de atuação mais comuns relacionados aos inibidores de corrosão anódicos, catódicos, de adsorção e mistos.

Capítulo 3 - Procedimentos Experimentais: descreve a metodologia empregada na preparação superficial durante o pré-tratamento e tratamento das chapas da liga de alumínio 2024-T3, bem como informações relevantes dos experimentos eletroquímicos realizados de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarizações potenciodinâmicas, e também das análises complementares como EDS, MEV, AFM, e espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível.

Capítulo 4 - Resultados e discussões: são apresentados os resultados e as discussões obtidas a partir das medidas eletroquímicas realizadas, das imagens obtidas, e também da isoterma de adsorção.

Capítulo 5 - Conclusões: apresenta as considerações finais do trabalho.

Capítulo 6 - Propostas para trabalhos futuros: apresenta sugestões para trabalhos posteriores.

E posteriormente as referências bibliográficas do presente trabalho, finalizando com o Apêndice.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta revisão bibliográfica serão abordados os principais temas relacionados com o trabalho desenvolvido, tendo início pela descrição das ligas de alumínio.

2.1 Ligas de alumínio

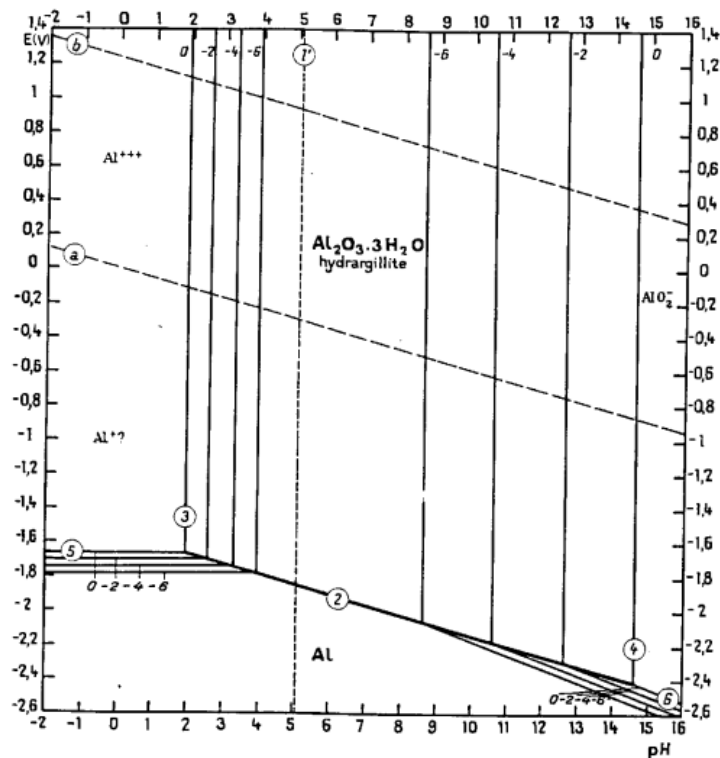
Panossian (1993) definiu que na prática, o alumínio e suas ligas são largamente utilizados devido a uma série de propriedades, podendo ser citadas:

- alta resistência à corrosão;
- boas propriedades mecânicas;
- baixa densidade ($2,7 \text{ g/cm}^3$);
- boa condutividade térmica e elétrica;
- boa refletibilidade à luz e ao calor;
- baixa toxicidade;
- facilidade de manuseio;
- boa aparência.

Panossian (1993) atribuiu a grande tendência do alumínio para sofrer oxidação devido ao seu potencial de equilíbrio ser de $-1,67 \text{ V vs EPH}$ ($\text{Al}^{+3} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Al}^0$). Na maioria dos meios naturais, o alumínio recentemente polido oxida-se. Os produtos desta reação de oxidação, normalmente, óxido de alumínio, formam uma fina camada compacta e aderente, praticamente invisível a olho nu, constituindo-se em uma barreira protetora entre o metal e o meio, ou seja, o alumínio passiva-se. Como consequência o metal apresenta boa resistência contra a corrosão.

Conforme o Diagrama de Pourbaix, que exhibe as espécies químicas em equilíbrio conforme as variações de pH e de potencial (vs EPH), em água pura, é possível observar na Fig.1 a ampla região de passivação do alumínio associada a formação de Al_2O_3 trihidratado.

Figura 1 – Diagrama de equilíbrio potencial (vs EPH) - pH para o sistema alumínio - água a 25°C



Fonte: Pourbaix, 1974, p. 171.

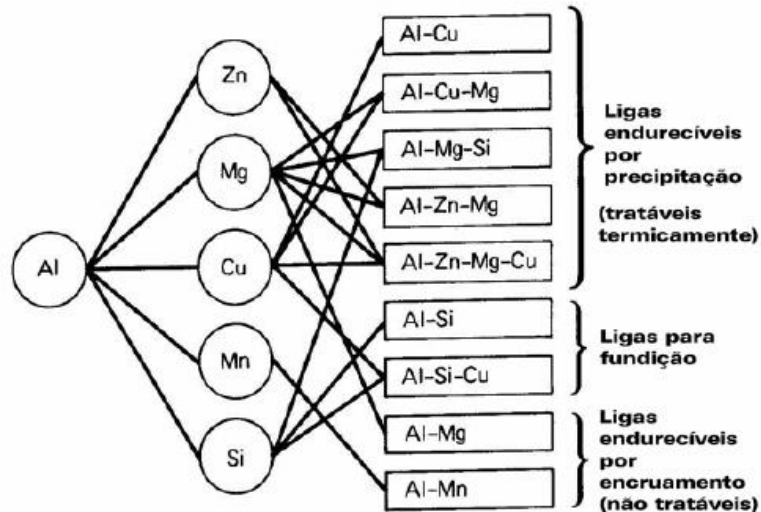
Panoussian (1993) definiu que a resistência mecânica do alumínio pode ser aumentada através da deformação plástica a frio e mediante a formação de ligas; entretanto todos estes processos tendem a reduzir a resistência contra a corrosão.

Callister (2000) relatou que os principais elementos de liga incluem o cobre, o magnésio, o silício, o manganês e o zinco. As ligas que não são tratáveis termicamente consistem em uma única fase, para as quais o aumento na resistência é obtido através do endurecimento por solução sólida. Outras ligas são tornadas termicamente tratáveis (capazes de serem submetidas ao tratamento de endurecimento por precipitação) como resultado do processo de formação de liga. Em várias dessas ligas, o endurecimento por precipitação é devido à precipitação de dois elementos não sendo o alumínio para formar um composto intermetálico, tal como o $MgZn_2$.

Em geral são classificadas como ligas forjadas (trabalhadas) ou fundidas. As ligas forjadas subdividem-se em ligas não tratáveis termicamente, que não são endurecidas por aquecimento, e, as tratáveis termicamente, as quais são

endurecidas através do tratamento térmico, sendo representadas na Fig. 2 juntamente com as fundidas.

Figura 2 – Classificação das ligas de alumínio e seus principais elementos



Fonte: Mello et al, 2009, p. 4.

2.1.1 Nomenclatura das ligas de alumínio

A variedade de ligas de alumínio utilizada no Brasil é muito grande, cada uma apresentando propriedades intrínsecas e adequadas para usos específicos. As ligas de alumínio trabalhadas, as quais são fornecidas como produtos laminados extrudados tais como chapas, tubos, barras e fios, seguem a classificação e nomenclatura mais usada no país que é a de 4 dígitos, criada nos Estados Unidos e adotada pela ABNT através da NBR ISO 209:2010.

Neste sistema de classificação de ligas de alumínio, há 8 grupos diferentes de ligas, de acordo com o principal elemento de liga, conforme o Quadro 1.

Quadro 1 – Sistema de designação das ligas de alumínio trabalhadas

Grupo	Principal elemento da liga
1XXX	Alumínio não – ligado de pureza mínima igual a 99,00%
2XXX	Cobre
3XXX	Manganês
4XXX	Silício
5XXX	Magnésio
6XXX	Magnésio e Silício
7XXX	Zinco
	Outros elementos

Fonte: ABNT NBR ISO 209:2010.

O primeiro dígito indica o grupo da liga; o segundo modificações da liga original ou dos limites de impurezas; os dois últimos dígitos identificam a liga de alumínio (para ligas dos grupos 2XXX até 8XXX) ou indicam a impureza do alumínio para o grupo 1XXX.

2.1.2 Liga de alumínio 2024-T3

A liga de alumínio 2024-T3 consiste em uma liga onde a adição de cobre ao alumínio, mesmo em pequenas quantidades (conforme Tabela 1), confere uma melhora considerável nas suas propriedades mecânicas.

Tabela 1 – Composição da liga de alumínio 2024-T3

Elemento	Al	Cu	Mg	Mn	Fe	Si	Zn	Cr
% m/m	92,15 – 93,5	4,4	1,5	0,6	≤0,5	≤0,5	≤0,25	≤0,1

Fonte: Derose et al., 2012, p. 314.

Suter (1977) propôs que a liga do tipo alumínio-cobre tem baixa resistência contra a corrosão devido a três fatores:

- grandes diferenças de potencial de eletrodo entre a matriz e os precipitados;
- em algumas condições, a heterogeneidade da composição química da solução sólida;
- aparecimento de células galvânicas devido à presença de cobre depositado sobre a liga, que ocorre com o progresso da corrosão. Inicialmente, quando a liga é atacada se formam tanto íons de alumínio como de cobre. Posteriormente, os íons de cobre depositam-se sobre a liga por deslocamento galvânico. A presença de depósitos de cobre determina a corrosão galvânica da liga, pois estes constituem sítios favoráveis para a ocorrência das reações catódicas.

O mecanismo de corrosão da liga de alumínio 2024-T3 proposto por Buchheit et al. (2000) relaciona a presença de “clusters” metálicos ricos em cobre (Cu^0 e Cu^{+2}) oriundos do produto de corrosão ao efeito da polarização anódica do intermetálico Al_2CuMg (fase S) nas redondezas da fase matriz de alumínio. Essa polarização

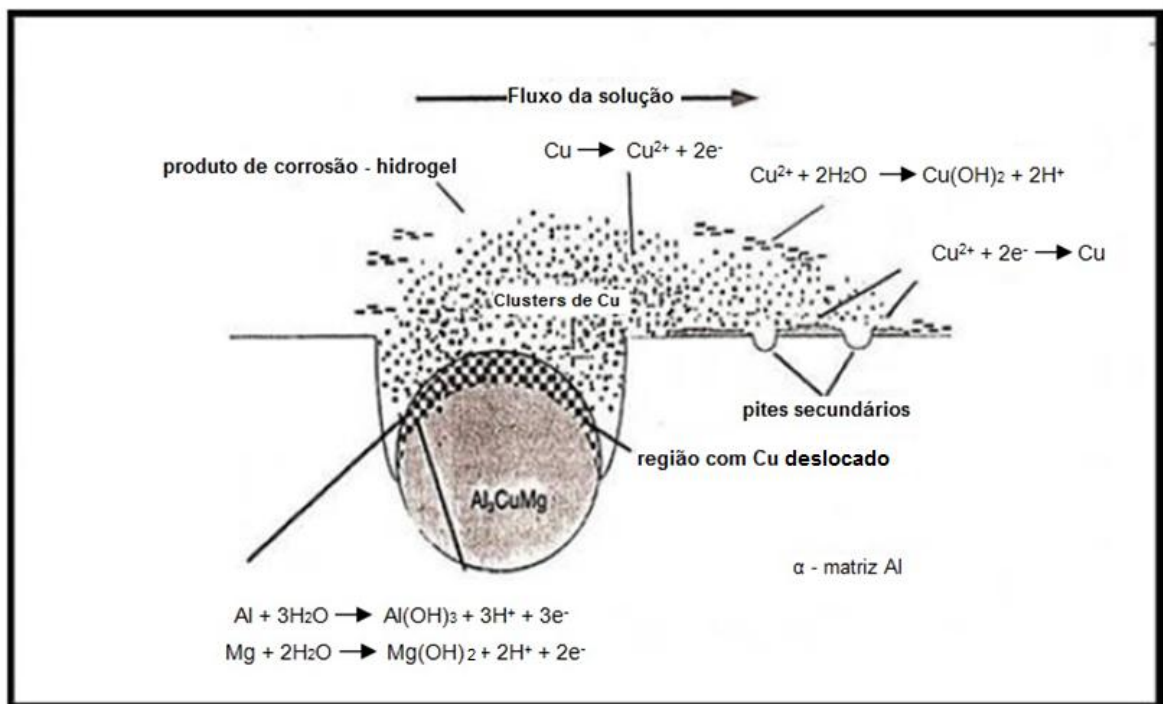
anódica gera semi - reações de oxidação do alumínio e magnésio, conforme expresso pelas reações 1 e 2:



Em razão de ter sua energia superficial cada vez mais reduzida, tal estrutura promove o deslocamento de alguns “clusters” ricos em cobre, os quais podem se movimentar através do produto de corrosão hidratado de duas formas (Fig. 3):

- sendo capturado no gel do produto de corrosão hidratado e transportando-se devido ao processo mecânico de crescimento do filme;
- devido à ação mecânica da solução.

Figura 3 – Esquema do mecanismo de redistribuição de cobre por dissolução dos intermetálicos Al_2CuMg na liga de alumínio 2024-T3

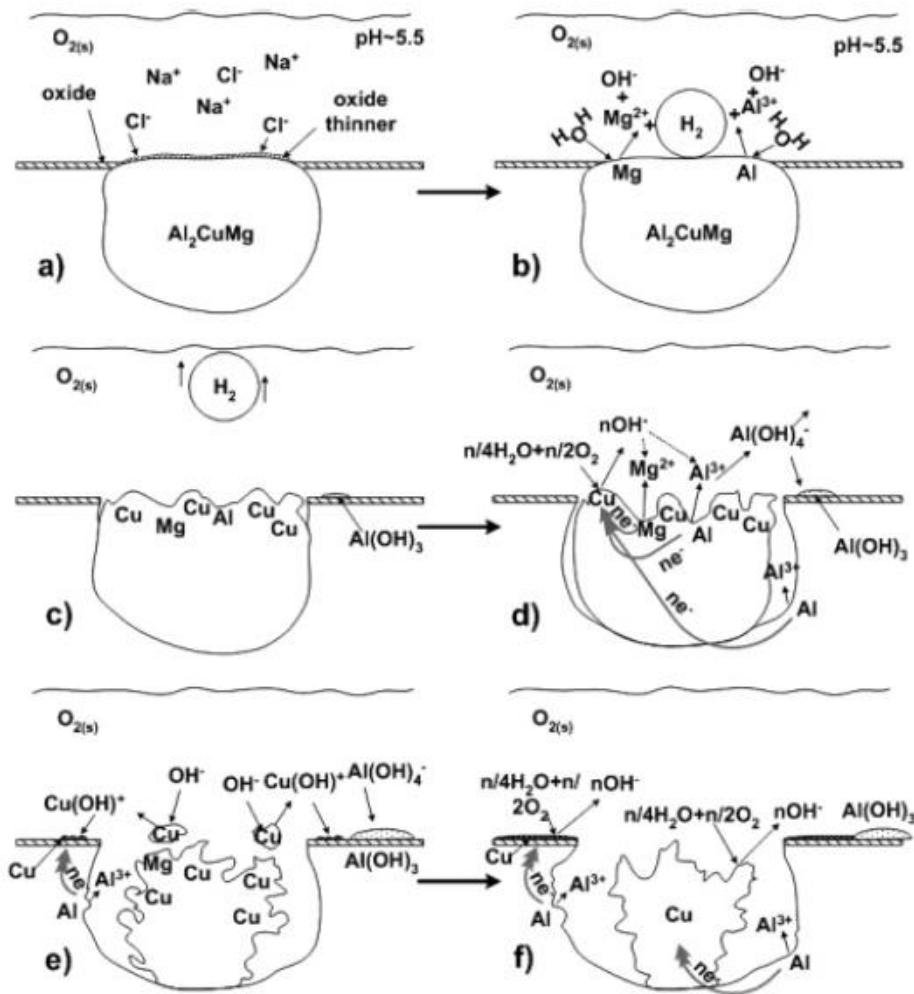


Fonte: adaptado de Buchheit et al., 2000, p. 120.

Tamborim (2009) *apud* Yasakau et al. (2006) ressaltaram a importância da fase S no processo da corrosão localizada na liga, mostrando que esta não atua somente como cátodo ou ânodo, mas através de um comportamento complexo que une atividade anódica e catódica dentro da mesma partícula intermetálica. O esquema mostrado na Fig. 4 possui etapas do processo de corrosão, o qual inicia através de uma dissolução seletiva da fase S do alumínio e do cobre de acordo com as reações 3 e 4 (Fig. 4b):



Figura 4 – Esquema do mecanismo de corrosão da liga de alumínio 2024-T3 em meio contendo íons cloretos

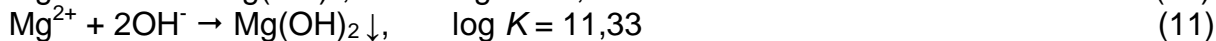
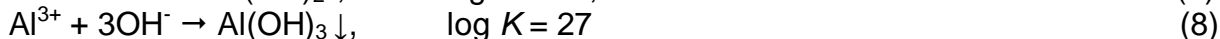
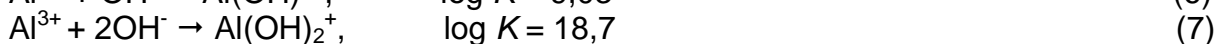
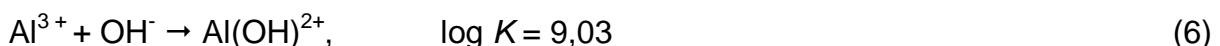


Fonte: Yasakau et al., 2006, p. 5525.

Na Fig. 4 de acordo com o esquema b, ocorre formação de bolhas de hidrogênio na superfície dos intermetálicos (fase S). No esquema c, há sobre a região do intermetálico uma superfície mais porosa e enriquecida pelo cobre remanescente, onde ocorre a reação catódica 5:

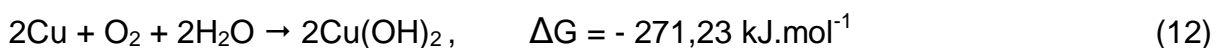


O pH é maior sobre o cobre remanescente nos intermetálicos catódicos onde são gerados OH^- da reação catódica. Tal fato leva a formação de um gradiente de concentração de íons OH^- máximo sobre os sítios catódicos e que vai diminuindo até o seio da solução. Dessa forma, o alumínio e o magnésio reagem com os grupamentos hidroxilas, formando sedimentos de hidróxidos insolúveis ou complexos de hidróxidos solúveis, conforme as reações de 6 a 11:



Assim, sobre os intermetálicos catódicos, onde o pH é maior, formam-se as espécies $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, as quais difundem para o seio da solução e, ao chegarem a zonas onde o pH é menor (pH = 8) esses ânions complexos são transformados em hidróxido insolúvel $\text{Al}(\text{OH})_3 \downarrow$. Logo, o hidróxido insolúvel de alumínio é depositado ao redor dos intermetálicos catódicos. Os cátions magnésio podem também formar hidróxidos sedimentados, entretanto a maior parte do magnésio está na solução devido à alta solubilidade desse hidróxido em meios aquosos.

O esquema mostrado na Fig. 4e apresenta a estrutura porosa rica em cobre remanescente do intermetálico. Quando partículas de cobre são desconectadas da estrutura porosa devido à quebra da estrutura, a partícula perde o contato elétrico com a liga e sofre oxidação química pelo oxigênio dissolvido em solução, podendo ser visualizado na reação 12:



Os íons complexos $\text{Cu}(\text{OH})^+$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ e $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$ também se formam dependendo da concentração de íons OH^- , todavia o contato desses complexos sobre a liga com a matriz de alumínio faz com que o cobre seja reduzido conforme mostra a Fig. 4 no esquema e . Sendo assim o processo corrosivo torna-se autocatalítico.

2.2 Inibidores de corrosão

Segundo Gentil (1996, p. 212), “inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão”.

Para utilizar os inibidores de forma satisfatória, é necessário verificar qual ou quais a(s) causa(s) da corrosão do sistema, a fim de propor o inibidor mais adequado para a situação apresentada. E também qual o custo da sua utilização: neste item deverá ser verificado, se o custo excede ou não o processo corrosivo, levando em conta fatores como:

- aumento de vida útil do equipamento;
- eliminação de paradas não programadas;
- prevenção de acidentes resultantes de fraturas por corrosão;
- aspecto decorativo de peças metálicas;
- ausência de contaminação de produtos, etc. (GENTIL, 1996, p. 212).

Também é necessário pesquisar a compatibilidade do inibidor com o processo e com os materiais metálicos. Isto serve para evitar efeitos secundários prejudiciais, como por exemplo:

- redução da ação de catalisadores devido à possibilidade dos inibidores ficarem adsorvidos nesses catalisadores;
- queda de eficiência térmica;
- possibilidade de o inibidor proteger um material metálico e ser corrosivo para determinado metal, como ocorre com as aminas, que protegem o aço, entretanto atacam o cobre e suas ligas.
 - Condições adequadas de adição e controle, a fim de evitar possíveis inconvenientes como:
 - formação de espuma em função de agitação do meio;
 - formação de grande espessura de depósito de fosfatos, silicatos ou carbonatos de cálcio pode dificultar as trocas térmicas em caldeiras, por exemplo;
 - efeitos tóxicos, principalmente em equipamentos de processamento de alimentos e em abastecimento de água potável, como os provocados pelo

nitrito de sódio, que é um bom inibidor para ferro e aço, mas não pode ser usado em água potável;

- ação poluente se não for feito prévio tratamento dos despejos, como acontece quando se usa cromato como inibidor de corrosão;
- perda de inibidores devido à deficiente solubilidade no meio corrosivo;
- reações entre os inibidores e possíveis contaminantes do meio corrosivo, com a formação de produtos insolúveis ou a redução de inibidores oxidantes como, por exemplo, a de cromatos por gás sulfídrico ou sulfetos, anulando a ação deste inibidor, pois pode ocorrer a reação (13). (GENTIL, 1996, p. 212) :



2.2.1 Classificação dos inibidores de corrosão

Gentil (1996) classifica os inibidores de acordo sua composição e comportamento. Quanto à composição, existem os inibidores orgânicos e inorgânicos; e ao comportamento, os oxidantes, não-oxidantes, anódicos, catódicos e de adsorção. Pelo fato da classificação dos inibidores em orgânicos, inorgânicos, oxidantes e não-oxidantes serem bem evidentes, serão apresentadas considerações sobre inibidores anódicos, catódicos e de adsorção.

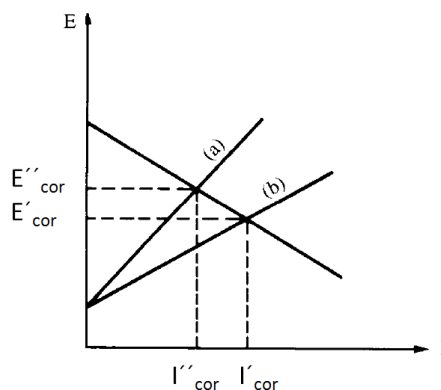
- Aplicação dos inibidores

Os inibidores são utilizados em diversas áreas a fim de atenuar a corrosão. Podem ser aplicados na decapagem ácida, em sistemas de geração de vapor, nas tubulações de água potável e de cobre para água quente, no polimento de metais, em misturas anticongelantes, nos minerodutos, na proteção de cobre e do alumínio, na proteção temporária de peças ou equipamentos de aço carbono.

- Inibidores Anódicos

Gentil (1996) afirmou que estes inibidores funcionam reprimindo reações anódicas, retardando ou impedindo a reação do ânodo. Funcionam geralmente reagindo com o produto de corrosão inicialmente formado, ocasionando um filme aderente e extremamente insolúvel na superfície do metal, ocorrendo a polarização anódica, sendo representada na Fig. 5.

Figura 5 – Diagrama de polarização: ação de inibidor anódico



Fonte: Gentil, 1996, p. 213.

(a) com inibidor

(b) sem inibidor

São exemplos de inibidores anódicos os hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos e fosfatos terciários de metais alcalinos, pois reagem com íons metálicos M^{n+} produzidos no ânodo, gerando produtos insolúveis com ação protetora. Geralmente estes produtos são hidróxidos, produzindo o íon OH^- da hidrólise dos inibidores acima. Como por exemplo, os carbonatos, possuem em sua hidrólise íon hidroxila, OH^- , de acordo com a reação 14 abaixo:



Após, o íon OH^- reage com o íon metálico Mn^{n+} produzido no início da oxidação do ânodo, sendo representado a seguir (15):



Gentil (1996) ressaltou a necessidade de cautela no uso destes inibidores, já que cada inibidor possui uma concentração crítica na solução onde acima da qual há inibição. Ou seja, se a concentração do inibidor apresentar valor inferior do que a crítica, o protetor e o produto insolúvel não são formados em toda a extensão da superfície, tendo dessa forma corrosão nas áreas não protegidas. Com isso, deve-se manter a concentração do inibidor acima do valor crítico, em todas as partes do sistema. Então usar agitação, velocidade adequada de escoamento, evitando-se frestas e filmes de óleos ou graxa nas superfícies.

A utilização dos inibidores pode ser feita de maneira indeterminada, isto é, após uma dosagem inicial com solução concentrada do inibidor, que forma a película protetora, é possível reduzir-se a concentração do inibidor sem que haja ataque do metal. Em alguns casos, pode-se até adicioná-lo somente de tempos em tempos. As adições subsequentes do inibidor são para reparar pequenas descontinuidades que podem ocorrer na película protetora durante a operação do equipamento.

Podem ser utilizados dois ou mais inibidores, dependendo de sua natureza, a fim de obter uma ação sinérgica gerando o método dianódico. Polifosfato-ferrocianeto, cromato-polifosfato, cromato-polifosfato-sal de zinco, entre outros, são exemplos de misturas utilizadas.

Inibidores passivadores, são aqueles, que segundo alguns autores, alteram o potencial para um valor mais catódico, ou mais nobre. Nos inibidores anódicos, têm-se como exemplos os nitritos, molibdatos e cromatos.

Os cromatos são os inibidores anódicos mais utilizados, por causa da sua proteção eficaz juntamente com a aplicabilidade para diferentes metais. Devido ao fato de serem inibidores anódicos, as concentrações indicadas devem ser observadas, para evitar a corrosão localizada ou por pite.

- Inibidores Catódicos

Gentil (1996) definiu que estes inibidores atuam reprimindo as reações catódicas. São substâncias que fornecem íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica, produzindo compostos insolúveis. Esses compostos insolúveis envolvem a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, inibindo assim o processo catódico. Essa inibição provoca a acentuada polarização catódica.

Sulfatos de zinco, de magnésio e níquel são exemplos destes inibidores, íons Zn^{2+} , Mg^{2+} , e Ni^{2+} são formados com as hidroxilas, na área catódica, os hidróxidos seguintes: $Zn(OH)_2$, $Mg(OH)_2$ e $Ni(OH)_2$, cessando o processo corrosivo.

Os sais de zinco são os mais utilizados, especialmente em tratamento de água de sistema de refrigeração.

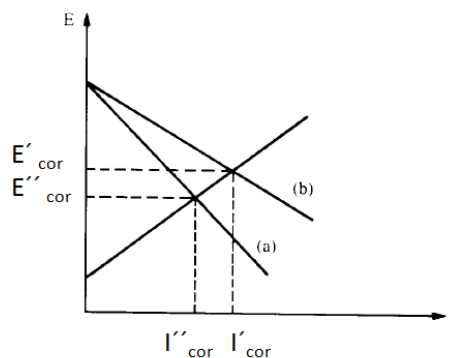
Ação inibidora, com esse mecanismo, ocorre em águas com dureza temporária, isto é, água contendo bicarbonato de cálcio ou de magnésio. A reação no cátodo é (16):



Havendo precipitação de CaCO_3 que recobre a área catódica.

Abaixo na Fig. 6, está sendo representado o diagrama de polarização catódica.

Figura 6 – Diagrama de polarização: ação de inibidor catódico



Fonte: GENTIL, 1996, p. 215.

- (a) Com inibidor
- (b) sem inibidor

O mecanismo de ação dos inibidores catódicos é baseado em uma polarização anódica, e o metal, no cátodo, não entra na solução, mesmo que não esteja totalmente coberto, não havendo corrosão nessas áreas. Dessa forma, estes inibidores independentes da concentração, são geralmente mais eficazes, o que não acontece com os anódicos.

Em alguns casos, pode-se combinar os inibidores anódicos com os catódicos, como por exemplo, sais de zinco com polifosfatos em água de sistemas de refrigeração.

- Inibidores de Adsorção

Gentil (1996) definiu que estes inibidores funcionam como películas protetoras. Algumas substâncias têm a capacidade de formar películas sobre as áreas anódicas e catódicas, interferindo com a ação eletroquímica. Nesse grupo estão incluídas substâncias orgânicas com grupos fortemente polares que dão lugar à formação de películas por adsorção. Entre elas estão os sabões de metais pesados e substâncias orgânicas com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, podendo-se citar os aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, ureia e tiourea substituídas.

Estas películas de proteção são afetadas pela velocidade do fluido, volume e concentração do inibidor usado para tratamento, temperatura do sistema, tipo de substrato efetivo na adsorção do inibidor, tempo em que há contato entre o inibidor e a superfície metálica e a composição do fluido.

- Eficiência dos inibidores

A eficiência do inibidor (EF%) pode ser calculada através das equações 17 (baseada na resistência à polarização R_p) (DENG; LI, 2012) e 18 (baseada na corrente de corrosão i_{corr}) (RADOJČIĆ, I. et al., 2008):

$$EF\% = \frac{R_p \text{ com inibidor} - R_p \text{ sem inibidor}}{R_p \text{ com inibidor}} \times 100 \quad (17)$$

$$EF\% = \frac{i_{corr} \text{ sem inibidor} - i_{corr} \text{ com inibidor}}{i_{corr} \text{ sem inibidor}} \times 100 \quad (18)$$

2.2.2. Inibidores de corrosão ambientalmente corretos

Inibidores de corrosão ambientalmente corretos, como o próprio nome sugere, tratam-se de inibidores de corrosão que não causam impacto ambiental (solo e

água) nem promovem patologias aos seres vivos. Neste grupo são incluídas as antocianinas.

Apesar de a literatura ser bastante escassa a respeito do uso de antocianinas na prevenção da corrosão para ligas de alumínio em geral, Abdel-Gaber et al (2006) estudaram o efeito do extrato de algumas plantas sobre a corrosão do aço em meio ácido, dentre os extratos testados especificamente o extrato do feijão roxo (*Phaseolus vulgaris*, L.) o qual é rico em antocianinas, promoveu a inibição da corrosão com 88,87% de eficiência de inibição da corrosão quando presente na concentração de 1,27g/L.

El-Etre (2001) testou a eficiência da inibição (EI) com Vanilina em solução de HCl 5 mol.L⁻¹ utilizando medição de perda de peso, método de evolução de hidrogênio, termometria e técnicas de polarização potenciostática. Foi constatado que ocorre um acréscimo na EI à medida que aumenta a concentração do inibidor, sendo assim a concentração do inibidor que possui a maior eficiência foi de 4000 ppm com valor de eficiência de 98,99%. Esta inibição foi atribuída à eficiente adsorção da vanilina na superfície do eletrodo seguindo a isoterma de Langmuir de adsorção.

Oguzie (2007) estudou a ação inibidora do extrato de folhas de *Sansevieria Trifasciata* (popularmente conhecida como espada de São Jorge) na corrosão do alumínio em soluções de HCl 2 mol.L⁻¹ e KOH 2 mol.L⁻¹, utilizando técnicas gasométricas. Os resultados indicaram um aumento da inibição da corrosão proporcional à concentração do inibidor tanto em ambientes ácidos, como em ambientes altamente alcalinos. Houve um decréscimo de eficiência de inibição com o aumento da temperatura e um mecanismo de adsorção física foi proposto.

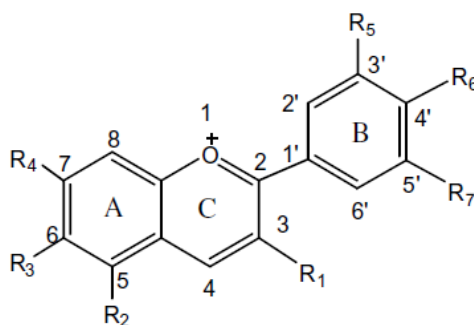
El-Etre (2003) utilizou a mucilagem extraída de caules modificados de figos como inibidor da corrosão ácida do alumínio. A ação inibidora foi testada usando perda de peso, termometria, evolução de hidrogênio e técnicas de polarização, em solução de HCl 2 mol.L⁻¹. A ação do inibidor seguiu a isoterma de adsorção de Langmuir. Verificou-se que a adsorção do extrato sobre a superfície do alumínio é um processo espontâneo. A eficiência de inibição aumenta com o aumento da concentração do extrato no meio. Verificou-se que o extrato de Opuncia protege com eficiência o alumínio da corrosão mesmo em ambientes contendo soluções com íons cloreto.

2.2.3 Antocianinas

Lopes et al (2007) citaram que as antocianinas (cuja palavra de origem grega significa *anthos* (flor) e *cyano* (azul escuro) compõem um dos pigmentos mais importantes da vascularização das plantas responsáveis pelas cores laranja, rosa, vermelho, violeta e azul em flores, e frutas como uvas, cerejas, maçã vermelha, tulipas, rosas, orquídeas, entre outros.

Castaneda et al (2007) relataram que as antocianinas são corantes naturais que têm recebido um crescente interesse devido as suas propriedades de pigmentação, inocuidade e de benefícios à saúde. São utilizadas principalmente como corantes naturais em alimentos, cosméticos e na indústria farmacêutica. As antocianinas compõem o maior grupo de pigmentos solúveis em água do reino vegetal. A estrutura genérica das antocianinas é bem representada na Fig. 7, onde há presença de um anel aromático (região A) ligado a um anel heterocíclico contendo oxigênio (região C), o qual contém uma ligação C-C terciário a um terceiro anel aromático (região B).

Figura 7– Estrutura geral das antocianinas



Fonte: Castaneda et al.,2009, p. 861.

A Tabela 2 mostra especificamente todas as antocianidinas, de acordo com os grupamentos nas posições R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ e R₇, que compõem as antocianinas.

Tabela 2: Identificação estrutural das antocianidinas que compõem as antocianinas.

Nome	Abreviatura	Substituintes							Coloração
		R ₁	R ₂	R ₃	R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	
Apigeninidina	Ap	H	OH	H	OH	H	OH	H	
Arrabidina	Ab	H	H	OH	OH	H	OH	OMe	N.R. ^a
Aurantinidina	Au	OH	OH	OH	OH	H	OH	H	
Capensinidina	Cp	OH	OMe	H	OH	OMe	OH	OMe	Azul-vermelho
Carajurina	Cj	H	H	OH	OH	H	OMe	OMe	N.R. ^a
Cianidina	Cy	OH	OH	H	OH	OH	OH	H	Laranja-vermelho
Delfinidina	Dp	OH	OH	H	OH	OH	OH	OH	Azul-vermelho
Europinidina	Eu	OH	OMe	H	OH	OMe	OH	OH	Azul-vermelho
Hirsutidina	Hs	OH	OH	H	OMe	OMe	OH	OMe	Azul-vermelho
3'-HidroxiAb	3'OHAb	H	H	OH	OH	OH	OH	OMe	N.R. ^a
6-HidroxiCy	6OHCy	OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH	Vermelho
6-HidroxiDp	6OHDp	OH	OH	OH	OH	OH	OH	OH	Azul-vermelho
6-HidroxiPg	6OHPg	OH	OH	OH	OH	H	OH	H	N.R. ^a
Luteolina	Lt	H	OH	H	OH	OH	OH	H	
Malvidina	Mv	OH	OH	H	OH	OMe	OH	OMe	Azul-vermelho
5-MetilCy	5-MCy	OH	OMe	H	OH	OH	OH	H	Laranja-vermelho
Pelargonidina	Pg	OH	OH	H	OH	H	OH	H	
Peonidina	Pn	OH	OH	H	OH	OMe	OH	H	Laranja-vermelho
Petunidina	Pt	OH	OH	H	OH	OMe	OH	OH	Azul-vermelho
Pulquelidina	Pl	OH	OMe	H	OH	OH	OH	OH	Azul-vermelho
Ricionidina A	RiA	OH	H	OH	OH	H	OH	H	N.R. ^a
Rosinidina	Rs	OH	OH	H	OMe	OMe	OH	H	Vermelho
Tricetinidina	Tr	H	OH	H	OH	OH	OH	OH	Vermelho

^a N.R.: não reportado

Fonte: adaptado de CASTANEDA et al., 2009, p. 861.

Lopes (2007) ressaltou que as antocianinas isoladas são altamente instáveis e muito suscetíveis a degradação. A sua estabilidade é afetada por vários fatores como, por exemplo, pH, temperatura, luz, oxigênio, solventes, presença de enzimas, flavonoides, proteínas e íons metálicos.

Uma das principais desvantagens no seu uso como corante é a alteração da coloração devido às reações químicas dos alimentos, pois contém grupos cromóforos que possuem sensibilidade às alterações de pH do meio.

A copigmentação é um fenômeno no qual outros compostos orgânicos sem cor, ou íons metálicos formam associações moleculares ou estruturas complexas que geram uma mudança ou um incremento na intensidade da cor.

Neste sentido muitos estudos são feitos a fim proporcionar a copigmentação e diminuir a cinética de degradação das antocianinas, e desta forma ampliar seu potencial de utilização como corante visando sua excelente alternativa como corante natural na substituição dos artificiais utilizados em alimentos, os quais em muitos casos são tóxicos ao consumo humano.

Brenes et al (2005) encontraram bons resultados para a redução da cinética de degradação das antocianinas com a adição de polifenóis extraídos do alecrim como agentes de estabilização da copigmentação para as antocianinas em sucos de uva.

He et al (2016) propuseram o uso de proteínas do leite para retardar a degradação das antocianinas.

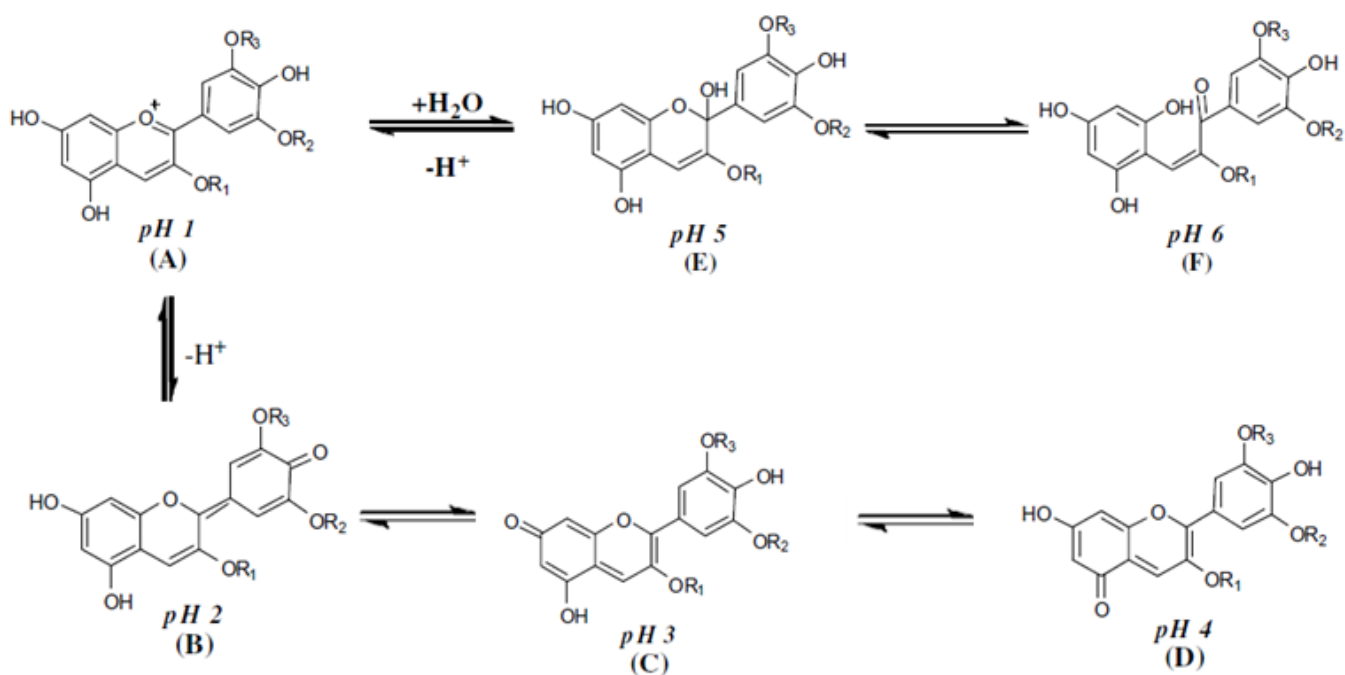
Chung et al (2016) obtiveram a manutenção e preservação da coloração das antocianinas a 40°C sob ação de luz de 2 para 7 dias em presença de polifenóis extraídos do chá verde.

Kallio et al (2016) estudaram os efeitos da luz e da temperatura no período de um ano de estocagem por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE), espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível, ressonância magnética de carbono C^{13} e de próton H^1 . Eles concluíram que mais de 90% das antocianinas presentes no suco de uva são degradadas na temperatura ambiente independentemente da presença de luz. Entretanto se estocada a 4°C a composição é conservada totalmente na ausência de luz, e, consideravelmente bem mesmo na presença de luz.

- Estabilidade

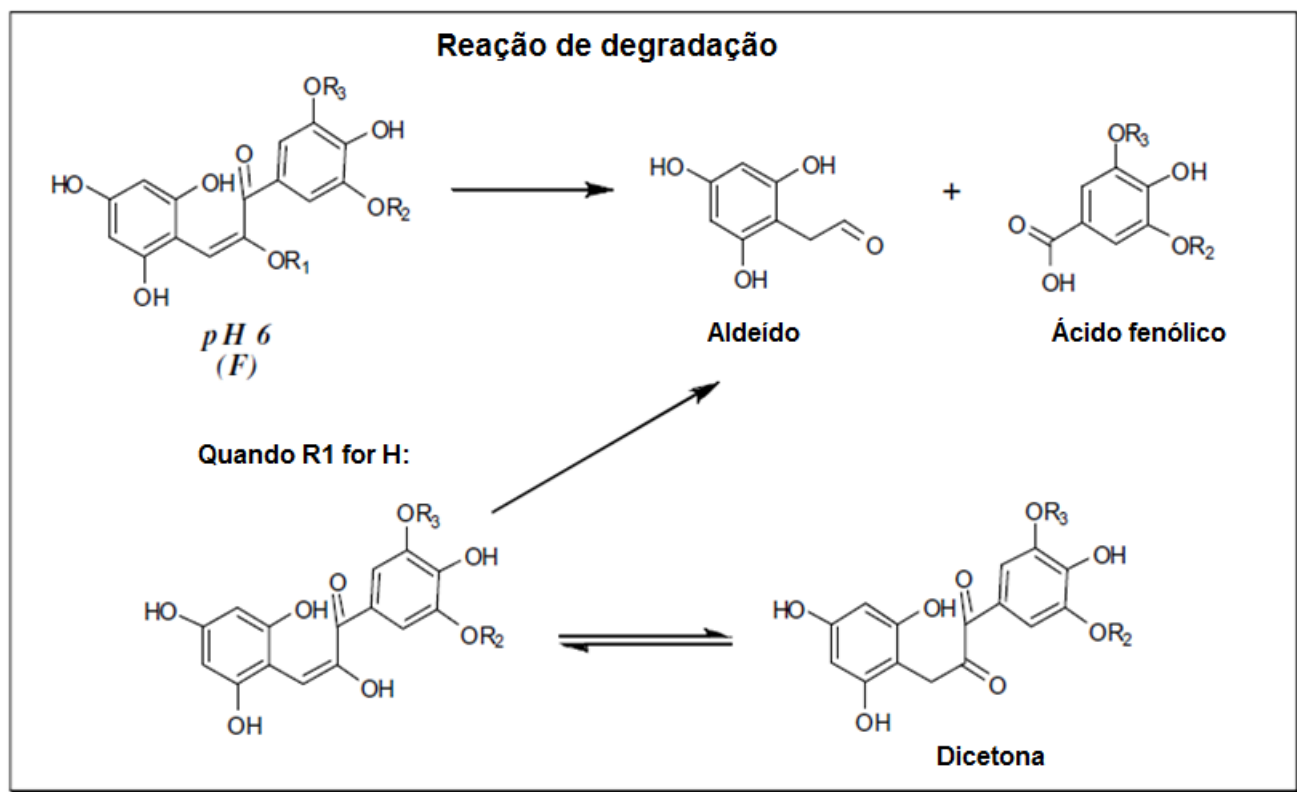
Castaneda et al (2009) atribuíram a ocorrência de diferentes formas químicas das antocianinas devido a alterações de pH do meio. No pH 1, o cátion Flavinium (Fig. 8A), de coloração vermelha, é a espécie predominante e se apresenta da cor vermelho à púrpura. Em pHs de 2 a 4 as espécies denominadas quinoidais são predominantes (Fig.8 B-C-D) e se apresenta a cor azul. Entre pHs de 5 a 6 duas espécies são observadas que são o carbinol pseudo base (Fig. 8 E) e a Chalcona (Fig. 8 F), respectivamente que se apresentam de forma incolor. Em pH maiores que 6 as antocianinas são degradadas dependendo de seus grupamentos substituintes, conforme reação de degradação mostrada na Fig. 9.

Figura 8 – Estruturas químicas das antocianinas em função do pH



Fonte: Castaneda et al.,2009, p. 862.

Figura 9 – Reação de degradação das antocianinas



Fonte: adaptado de Castaneda et al.,2009, p. 862.

A estabilidade das antocianinas é afetada principalmente pelo anel aromático (região B da Fig. 7) e pela presença adicional de grupamentos hidroxila e metóxi, os quais diminuem a estabilidade da estrutura em meios neutros, sendo assim a apigeninidina a forma predominante nestas condições (Tabela 2).

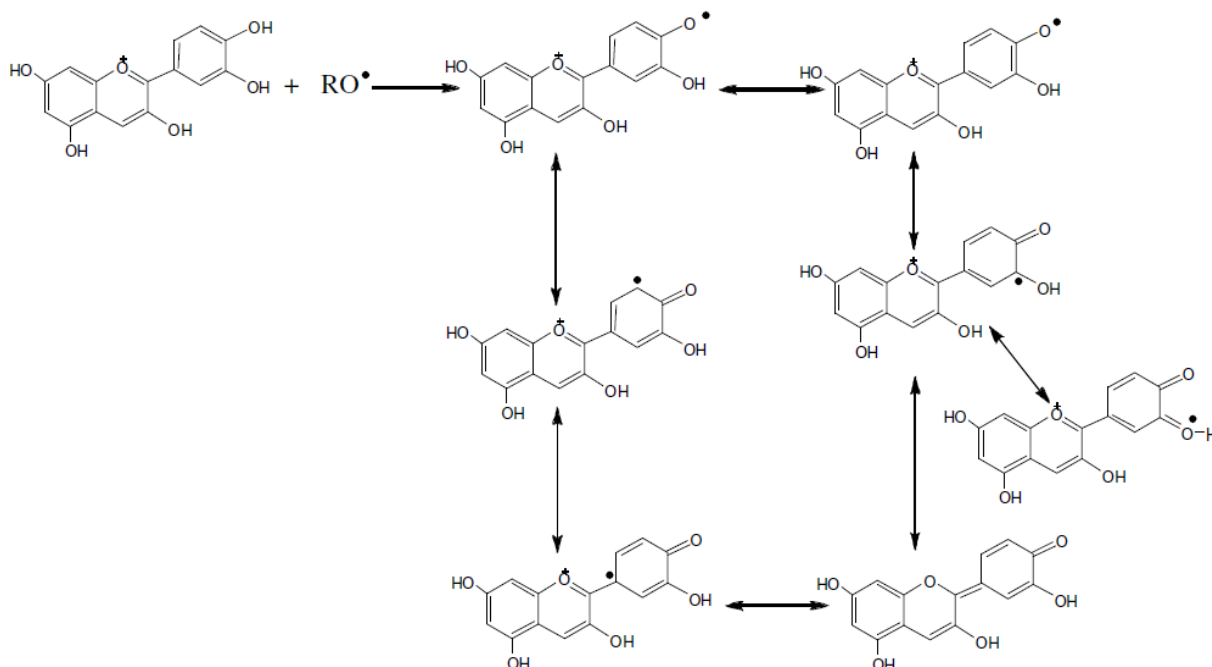
Desta forma, a apigeninidina é a mais estável das estruturas de antocianidinas enquanto que as maiores modificações e/ou perdas na coloração ocorrem em meios alcalinos.

Lopes et al (2007) verificaram que a presença de oxigênio no meio também é um fator significativo na degradação de antocianinas, mesmo na ausência de luz, em todos os valores de pH. Esta degradação ocorre através de um mecanismo de oxidação direta ou indireta dos constituintes do meio que reagem com as antocianinas. Precipitados e desenvolvimento de turbidez em sucos de frutas podem ser resultado da oxidação direta ou indireta dos constituintes do meio que reagem com as antocianinas, e oxidação direta da base carbinol das antocianinas. Foi estudada a degradação do pigmento do suco de framboesa, e constatado que o segundo fator em ordem de importância, após o pH, na degradação do pigmento, era a presença do oxigênio molecular. Em todos os sistemas estudados, quando o nitrogênio foi usado em substituição ao oxigênio, a estabilidade das antocianinas foi aumentada.

- *Relação entre as propriedades e aplicabilidade das antocianinas*

Bagchi (1998) *apud* Record (2001) sugerem uma excelente atividade antioxidante às antocianinas prevenindo de processos degenerativos e doenças crônicas. Kumpulainen (1998) também atribui a atividade antioxidante das antocianinas na prevenção de mutagêneses e carcinogêneses. Bagchi et al. (1998) comprovaram que as atividades antioxidantes das antocianinas são consideradas superiores as das vitaminas C e E. As estruturas de antocianidinas que compõem as antocianinas mais prováveis de boas atividades antioxidantes são aquelas que possuem a substituição orto-dihidroxiladas como a cianidina, delphinidina e a petunidina. Estas substâncias são muito hábeis para capturar radicais livres pela doação do hidrogênio fenólico conforme reação entre a cianidina e um radical livre RO* proposta por Castaneda et al., sendo representada na Fig. 10.

Figura 10 – Mecanismo proposto para a estabilização do radical Cy semiquinona (ressonância)



Fonte: Castaneda et al.,2009.

Entretanto a boa interação dos grupamentos orto-dihidroxiados destas antocianidinas com íons metálicos (Al^{+3} , Fe^{+3} , Mg^{+2}) promove a estabilização destas estruturas podendo reduzir suas propriedades antioxidantes.

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Materiais

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas chapas da liga de alumínio 2024-T3 de aproximadamente 2 cm x 3 cm, com 1 mm de espessura, da marca Aeromot cuja composição informada pelo fabricante segue mostrada na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição da liga de alumínio 2024 - T3 utilizada

Elemento	Al	Cu	Mg	Si	Fe	Mn	Cr	Zn	Ti	Outros
% (massa)	Restante	3,8-4,9	1,2–1,8	0,5	0,5	0,3 -0,9	0,1	0,15	0,15	0,15

Os reagentes utilizados no preparo de soluções para os estudos de corrosão foram cloreto de sódio P.A., da marca Merck, e antocianina de proveniência Chr. Hansen Ind. E Com. Ltda.

Foram preparadas 11 soluções testes com misturas contendo NaCl e/ou antocianina conforme o Quadro 2.

Quadro 2 – Soluções utilizadas nos estudos de corrosão

Solução teste	Concentração NaCl (mol. L ⁻¹)	Concentração Antocianina (ppm)
1	0,025	0
2	0,025	800
3	0,025	1000
4	0,025	2000
5	0,025	3000
6	0,025	5000
7	0,025	7200
8	0,05	0
9	0,05	1000
10	0,1	0
11	0,1	1000

Fonte: Autoria própria, 2016.

3.2 Pré-tratamento das amostras

As chapas da liga de alumínio 2024-T3 foram polidas com lixas d'água com granulometrias de 280, 400, 500, 600 e 1200 seguido de lavagem com água destilada e álcool etílico comercial da marca Zeppelin. Após esta etapa cada chapa foi seca em fluxo de ar quente.

A seguir, a superfície das amostras foi delimitada e isolada com cola de silicone neutra Brascoved (Brascola), deixando uma área exposta de aproximadamente 1 cm². As chapas foram imersas nas soluções testes citadas no Quadro 2, em diferentes tempos de imersão (1 hora e 3 dias).

3.3 Ensaios eletroquímicos

Todos os testes eletroquímicos foram realizados em uma célula convencional de três eletrodos, servindo de referência o eletrodo de calomelano saturado, o eletrodo de trabalho sendo a chapa da liga de alumínio 2024-T3 com 1 cm² de área exposta e como eletrodo auxiliar uma fita de platina.

Os testes eletroquímicos foram realizados em um equipamento μ AutolabIII/FRA2 da marca Metrohm.

As medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram feitas sob controle potencioestático em uma faixa de frequência de 100 kHz até 10 mHz e com uma amplitude de voltagem senoidal de 10 mV. Todas as medidas de EIE foram realizadas no potencial de circuito aberto do sistema. Curvas de polarização anódica e catódica foram realizadas com a velocidade de varredura de 2 mV/s, sendo as catódicas realizadas do potencial de circuito aberto até - 0,75V e as anódicas de 0,0V até +0,5V.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura e Espectroscopia por Dispersão de Energia

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) foram realizadas em um equipamento Zeiss, EVOSO.

O preparo das amostras para estas análises ocorreram conforme as três etapas abaixo:

- (I) Foram deixadas por 3 dias em imersão em soluções contendo NaCl na concentração de $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, na presença e na ausência de 1000 ppm de antocianinas;
- (II) Foram secas sob ar quente;
- (III) Foram metalizadas em ouro.

3.5 Microscopia de Força Atômica

As análises de Microscopia de Força Atômica (AFM) foram feitas em um equipamento Agilent 5500 em modo de contato intermitente.

O preparo das amostras para estas análises ocorreram conforme as duas etapas abaixo:

- (I) Foram deixadas por 3 dias em imersão em soluções contendo NaCl na concentração de $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$, na presença e na ausência de 1000 ppm de antocianinas;
- (II) Foram secas sob ar quente.

3.6 Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível

As absorbâncias das soluções contendo 100, 500, 800, 1000, 2000, 3000, 5000 e 7200 ppm de antocianinas foram medidas utilizando cubetas de quartzo no espectrofotômetro da marca Pró-Análise V-1100, no comprimento de onda de 550 nanômetros. As medidas das absorbâncias foram realizadas para analisar a isoterma de adsorção das antocianinas sobre a superfície das ligas de alumínio 2024-T3. Desta forma os seguintes procedimentos foram realizados:

- (I) Medidas de absorbância das soluções contendo 100, 500, 800, 1000, 2000, 3000, 5000 e 7200 ppm após 1 hora do preparo;
- (II) Imersão por 3 dias nestas soluções preparadas em (I) de placas da liga de alumínio 2024-T3 previamente lixadas, limpas, secas e pesadas;

(III) Leitura das absorvâncias destas soluções após três dias de contato entre a chapa de alumínio e as antocianinas.

A análise da isoterma de adsorção foi feita considerando a massa da placa de alumínio (m_1), a absorvância da solução de antocianinas 1 hora após o preparo (Abs_0) e a absorvância após 3 dias de contato da solução contendo antocianinas com a placa da liga de alumínio 2024-T3 (Abs_{3d}).

Harris (2005) citou que a Lei de Lambert- Beer pode ser expressa conforme a equação 19:

$$A = \epsilon . b . c \quad (19)$$

Onde:

A= absorvância medida da amostra em unidades de absorvância;

ϵ = absorvidade molar da amostra em $M^{-1}.cm^{-1}$ ou $M^{-1}.m^{-1}$;

b = comprimento do caminho percorrido pela luz incidente na amostra dentro da cubeta de quartzo em cm^{-1} ou m^{-1} .

c = concentração da amostra em mols. $litro^{-1}$;

Como a absorvância da amostra é proporcional a concentração da amostra relacionamos a diminuição da absorvância da solução após 3 dias de imersão das placas da liga de alumínio 2024-T3 nas soluções contendo antocianinas devido a adsorção de antocianinas na superfície da liga de alumínio 2024-T3.

Desta forma, através da equação 20, foi calculada a concentração ($mg.L^{-1}$) de antocianinas adsorvidas na placa de alumínio 2024-T3, subtraindo a concentração inicial ($mg.L^{-1}$) de antocianinas nas soluções, da concentração ($mg.L^{-1}$) de antocianinas remanescentes nas soluções após 3 dias de imersão das placas de alumínio 2024-T3. (ATKINS, 2002).

$$C_{\text{adsorvida}} = C_{\text{inicial}} - C_{\text{remanescente}} \quad (20)$$

Ciente do valor da concentração adsorvida das antocianinas nas placas de alumínio 2024-T3 foi calculado o valor de Q que é expresso como a quantidade de

antocianinas adsorvidas (mg.L^{-1}), dividido pela massa (g) da placa de 2024-T3, conforme a equação 21:

$$Q_e = \frac{\text{concentração de antocianina adsorvida (adsorvente)}}{\text{massa da placa de alumínio 2024-T3(adsorvato)}} \quad (21)$$

Os gráficos $1/Q_e$ versus $1/C_e$ foram analisados para avaliação do processo de adsorção conforme a isoterma de Langmuir segundo a expressão 22:

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{Q_{e_{\max}}} + \frac{1}{Q_e \cdot k_L} \cdot \frac{1}{C_e} \quad (22)$$

Onde:

Q_e = quantidade adsorvida por massa de adsorvato (Q_e) no equilíbrio;

C_e = concentração da solução no equilíbrio;

k_L = constante de equilíbrio de adsorção, K_L ;

$Q_{e_{\max}}$ = quantidade máxima adsorvida por massa de sólido da isoterma de Langmuir.

Os gráficos $\ln Q_e$ versus $\ln C_e$ também foram analisados para avaliação do processo de adsorção conforme a isoterma de Freundlich segundo a expressão 23:

$$\ln.Q_e = \ln.k_F + n.\ln.C_e \quad (23)$$

Onde:

Q_e = a quantidade adsorvida por massa de adsorvato (q_e) no equilíbrio;

k_F = constante de adsorção;

n = parâmetro empírico geralmente um número positivo e menor que 1;

C = Concentração da solução no equilíbrio.

O método de comparação utilizado para avaliação do modelo de adsorção foi o ajuste linear a fim de avaliar qual modelo de adsorção é seguido, se é Langmuir ou Freundlich. (SCHIFFINO, 2013).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

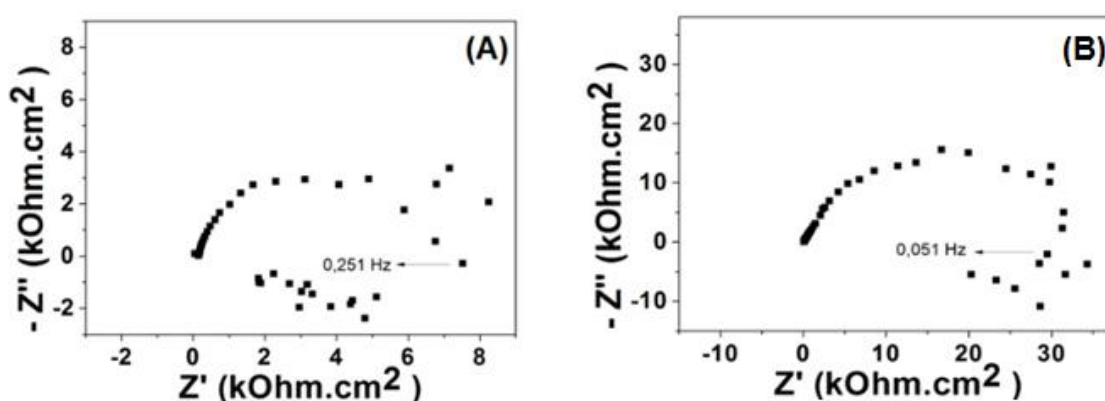
4.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) utilizando diferentes concentrações de antocianinas (0, 800, 1000, 2000, 3000, 5000 e 7200 ppm) em solução contendo NaCl $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ sobre a liga de alumínio 2024-T3 para 1 hora e 3 dias de imersão.

A Fig. 11 mostra os diagramas de Nyquist da liga de alumínio 2024-T3 após 1 hora de imersão em $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl na ausência de antocianina (A) e na presença de 1000 ppm de antocianina (B).

Ambos os diagramas de Nyquist mostrados na Fig. 11 apresentam semi-arcos fortemente deprimidos que estão relacionados a heterogeneidades, impurezas, rugosidade superficial e a processos de transferência de massa. Estes desvios são também comuns em estudos similares com inibidores ambientalmente corretos, como o realizado por Shalabi et al. (2014) com o uso de 200 a 1000 ppm do extrato das folhas de *Phoenix Dactilífera* em alumínio e em ligas de alumínio-silício.

Figura 11 – Diagramas de Nyquist da liga de alumínio 2024-T3 para 1 hora de imersão em $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl na ausência e na presença de 1000 ppm de antocianinas

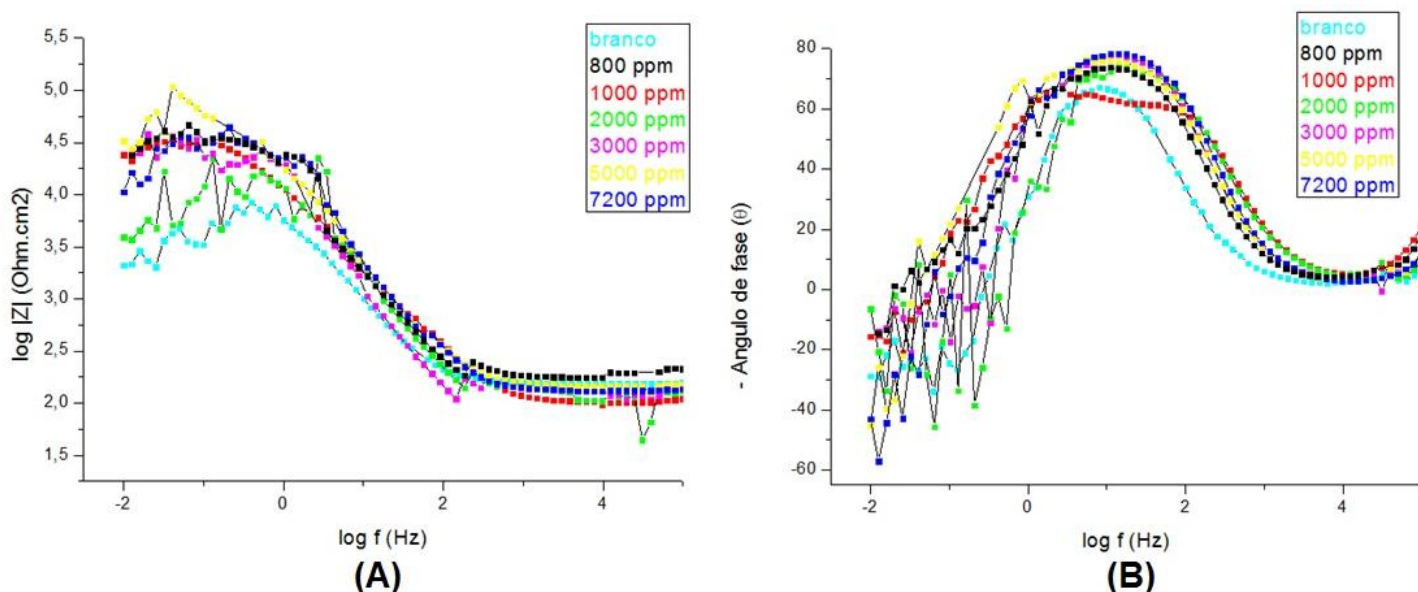


Fonte: Autoria própria, 2016.

- (A) 0 ppm,
- (B) 1000 ppm.

Todas as medidas de 1 hora de imersão mostraram uma elevada dispersão de pontos na região das médias para as baixas frequências (Fig. 12), o que pode estar relacionado à dinâmica do processo de adsorção das antocianinas na superfície da liga. Também é observado que o início do comportamento indutivo apresenta um retardo na presença de 1000 ppm de antocianinas (0 ppm - 0,251 Hz; 1000 ppm - 0,051 Hz).

Figura 12 – Diagramas de Bode da liga de alumínio 2024-T3 para 1 hora de imersão em 0,025 mol.L⁻¹ de NaCl com diferentes concentrações de antocianinas



Fonte: Autoria própria, 2016.

(A): Diagrama de Bode $\log |Z|$ versus $\log f$.

(B): Diagrama de Bode - ângulo de fase versus $\log f$.

No Quadro 3, é perceptível que em presença de antocianinas ocorre um deslocamento do potencial de circuito aberto (E_{OCP}) para valores mais positivos, além de um aumento considerável da impedância na região das baixas frequências ($R_{10\text{mHz}}$) o que provavelmente está associado a uma melhora das propriedades anticorrosivas.

Quadro 3 – Valores de potencial de circuito aberto (E_{OCP}) e resistência à polarização a 10 mHz (R_{P10mHz}), referentes aos diagramas de Bode da Figura 12

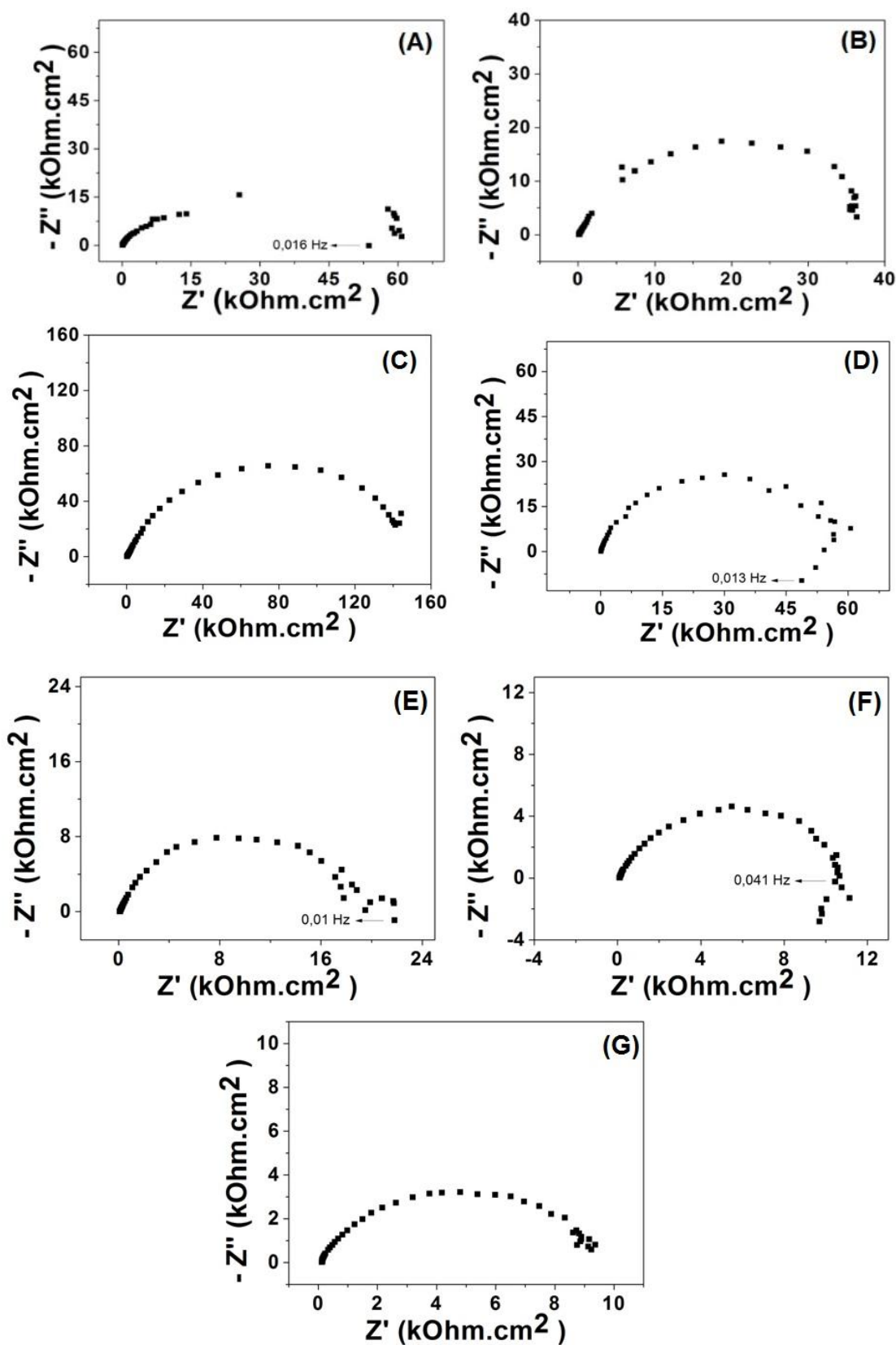
Concentração de antocianinas (ppm)	E_{OCP} (mV x ECS)	R_{10mHz} (kOhm.cm ²)
0	-620	6,76
800	-520	32,67
1000	-510	31,31
2000	-570	13,16
3000	-600	21,48
5000	-590	104,49
7200	-530	36,40

Fonte: Aatoria própria, 2016.

A resposta de impedância da liga de alumínio 2024-T3 muda em 0,025 mol.L⁻¹ na presença de antocianinas após 3 dias de imersão. Na figura 13 podemos observar os diagramas de Nyquist da liga de alumínio 2024-T3 após 3 dias de imersão em 0,025 mol.L⁻¹ de NaCl com diferentes concentrações de antocianina.

O diâmetro do semi-arco capacitivo nos diagramas de Nyquist (Fig. 13) aumenta consideravelmente na presença de 1000 ppm de antocianina, este fato possivelmente indica a adsorção de moléculas inibidoras sobre a superfície metálica (DENG; LI, 2012). Por outro lado, a similaridade do perfil dos diagramas indica que mesmo na ausência ou na presença de antocianinas não ocorre modificação no processo de dissolução da liga de alumínio 2024-T3. (UMOREN, 2009; ZHENG, 2003; TAHANASHI, 2000). Observa-se também que a liga AA2024-T3 na ausência de antocianinas apresenta um aumento considerável no valor de resistência à polarização o que se deve aos produtos de corrosão formados e depositados na superfície da liga.

Figura 13 – Diagramas de Nyquist da liga de alumínio 2024-T3 após 3 dias de imersão em $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl com diferentes concentrações de antocianinas



Fonte: Autoria própria, 2016.

(A) 0 ppm, (B) 800 ppm, (C) 1000 ppm, (D) 2000 ppm, (E) 3000 ppm, (F) 5000 ppm e (G) 7200 ppm.

As resistências à polarização dos diagramas de Nyquist mostrados na Fig. 13 foram determinadas a partir dos valores de resistência a polarização obtidos por simulação de circuito equivalente, conforme o apêndice A desta dissertação (pág. 70). O cálculo da eficiência de inibição foi feito conforme Deng et al. (2012) a partir da equação 24:

$$EF \% = \frac{R_p \text{ com inibidor} - R_p \text{ sem inibidor}}{R_p \text{ com inibidor}} \times 100 \quad (24)$$

Pode ser observado no Quadro 4 parâmetros como E_{OCP} (mV), $R_{10\text{mHz}}$ (Ohm.cm²), R_p (Ohm.cm²) e EI (%) obtidos a partir da Fig. 13.

Observa-se no quadro 4 que a concentração que teve a maior porcentagem de eficiência de inibição após 3 dias de imersão (56,60%), foi a concentração de 1000 ppm de antocianinas, o potencial de circuito aberto deslocou-se para valores mais negativos (de -510 mV para -547 mV), os valores de resistência a 10 mHz aumentaram de 31,31 kOhm.cm² para 147,90 kOhm.cm² e promoveu a maior resistência à polarização no potencial de circuito aberto por simulação de circuito equivalente (de 91,1 kOhm.cm²) valores de simulados no Apêndice A (Pág. 70). Este comportamento provavelmente é devido ao aumento de espécies adsorvidas de antocianinas na superfície da liga. Tais resultados sugerem a possibilidade do processo de adsorção de antocianinas seguir uma cinética lenta, entretanto mais testes devem ser feitos no sentido comprovar a cinética de adsorção das antocianinas sobre a liga de alumínio 2024-T3.

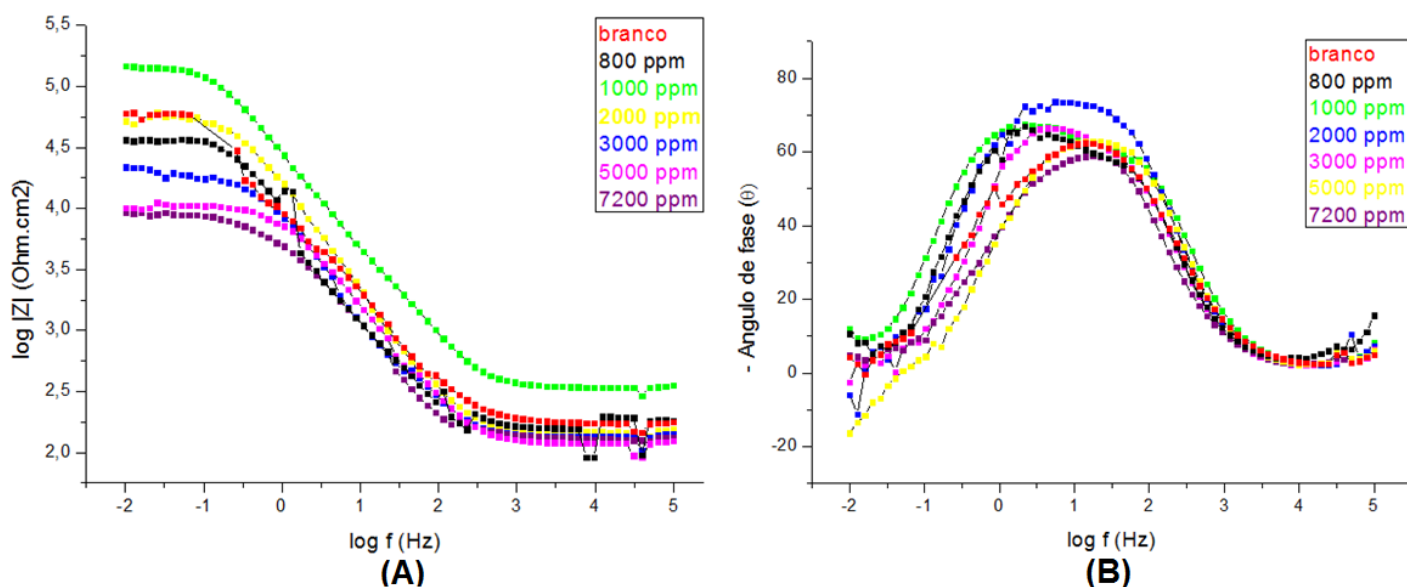
Quadro 4 – Valores de potencial de circuito aberto (E_{OCP}), resistência à polarização a 10 mHz (R_{P10mHz}), resistência à polarização (R_P) e eficiência de inibição referentes aos diagramas de Nyquist da Figura 13

Concentração de antocianina (ppm)	E_{OCP} (mV)	R_{10mHz} (kOhm.cm ²)	R_P (kOhm.cm ²)	Eficiência de inibição (%)
0	-600	37,15	39,30	-
800	-560	37,15	39,00	-
1000	-547	147,90	91,10	56,60
2000	-520	50,12	55,90	29,70
3000	-536	21,88	19,50	-
5000	-535	10,00	10,40	-
7200	-535	9,33	9,10	-

Fonte: Autoria própria, 2016.

Os Diagramas de Bode para 3 dias de imersão (Fig. 14) confirmam os resultados já discutidos acima com base nos Diagramas de Nyquist (Fig. 13).

Figura 14 – Diagramas de Bode da liga de alumínio 2024-T3 para 3 dias de imersão em 0,025 mol.L⁻¹ de NaCl com diferentes concentrações de antocianinas



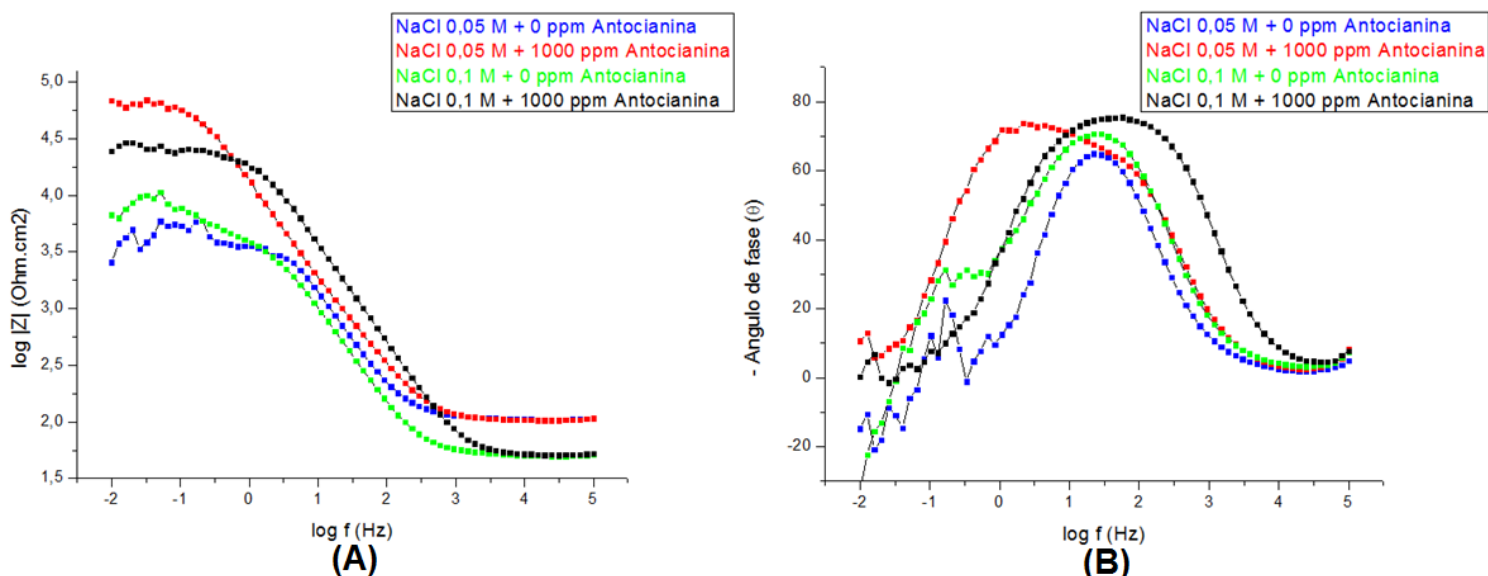
Fonte: Autoria própria, 2016.

(A): Diagrama de Bode $\log |Z|$ versus $\log f$.

(B): Diagrama de Bode - ângulo de fase versus $\log f$.

Mesmo em soluções contendo o dobro da concentração de cloretos, como $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl, observa-se que 1000 ppm de antocianinas consegue proporcionar um aumento nos valores de impedância nas mais baixas frequências ($\sim 10 \text{ mHz}$) para 1 hora de imersão (Fig. 15-A). Além disso, é perceptível um maior alargamento no perfil dos gráficos de ângulo de fase *versus* $\log f$ (Fig. 15-B), provavelmente devido a adsorção das espécies de antocianinas em solução. A eficiência de proteção contra a corrosão de 1000 ppm de antocianinas com aumento da concentração de cloretos para 4 vezes maior, em $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl, também é observada conforme os maiores valores de impedância na região das mais baixas frequências (Fig. 15-A).

Figura 15 – Diagramas de Bode da liga de alumínio 2024-T3 imersa em $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl após 1 hora de imersão



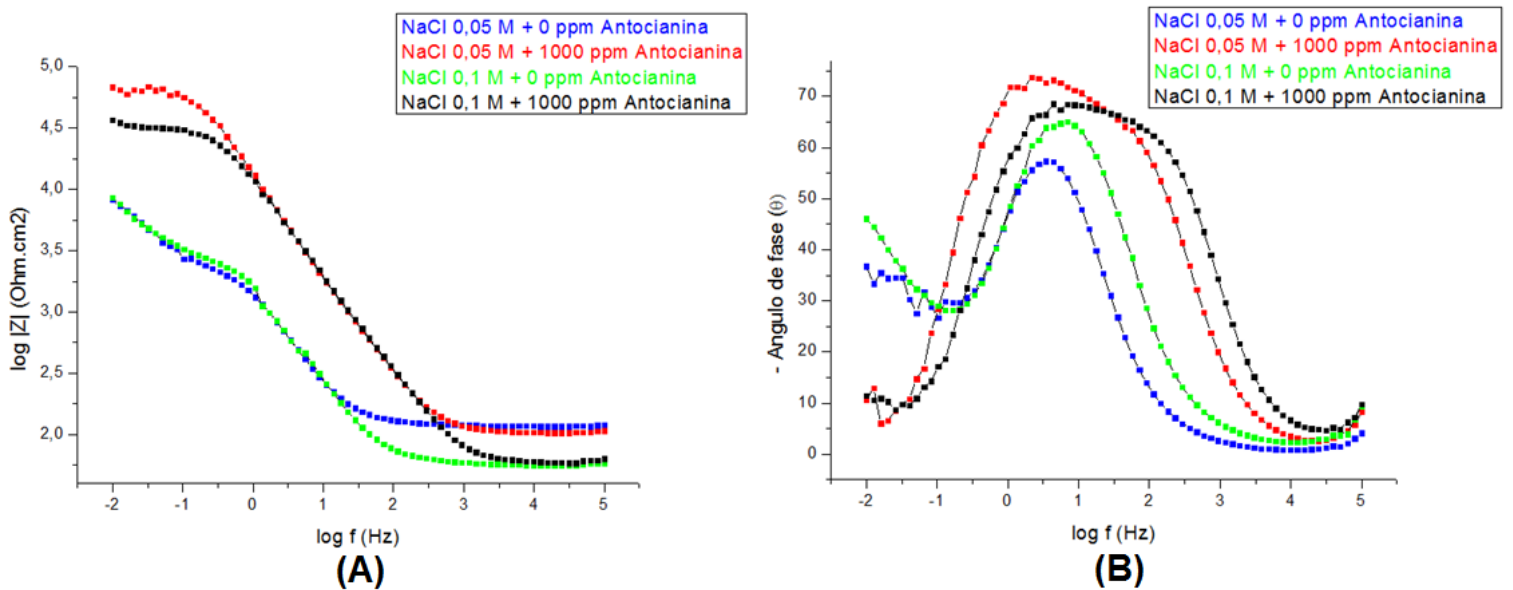
Fonte: Autoria própria, 2016.

(A): Diagrama de Bode $\log |Z|$ *versus* $\log f$.

(B): Diagrama de Bode - ângulo de fase *versus* $\log f$.

Para 3 dias de imersão ocorre um aumento dos valores de impedância na região das mais baixas frequências ($\sim 10 \text{ mHz}$) na presença de 1000 ppm de antocianinas (Fig. 16-A). Além disso, observa-se ângulos de fase mais elevados (-72°) e um perfil mais alargado (Fig. 16-B). Estes fatos são atribuídos a eficiente adsorção das antocianinas mesmo em concentrações mais elevadas de íons cloretos e em maiores tempos de imersão.

Figura 16 – Diagramas de Bode da liga de alumínio 2024-T3 imersa em 0,05 mol.L⁻¹ de NaCl após 3 dias de imersão



Fonte: Autoria própria, 2016.

(A): Diagrama de Bode $\log |Z|$ versus $\log f$.

(B): Diagrama de Bode - ângulo de fase versus $\log f$.

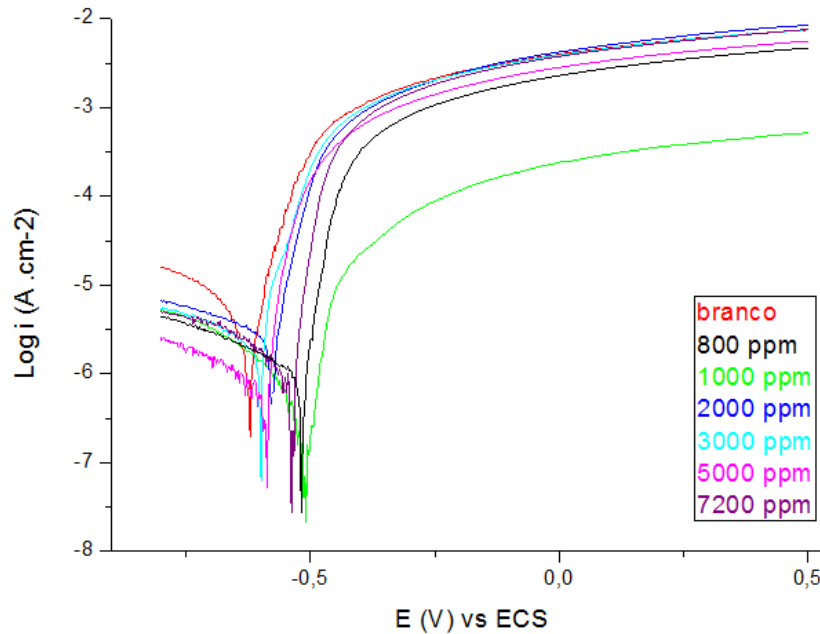
4.2 Polarizações potenciodinâmicas

Um aumento nas propriedades anticorrosivas da liga de alumínio 2024-T3 pode ser observado sob polarização anódica através das polarizações potenciodinâmicas mostradas na Fig. 17 e na Fig. 18.

A concentração de 1000 ppm de antocianinas foi considerada a concentração ideal tanto para 1 hora de imersão (Fig. 17) quanto para 3 dias de imersão (Fig. 18).

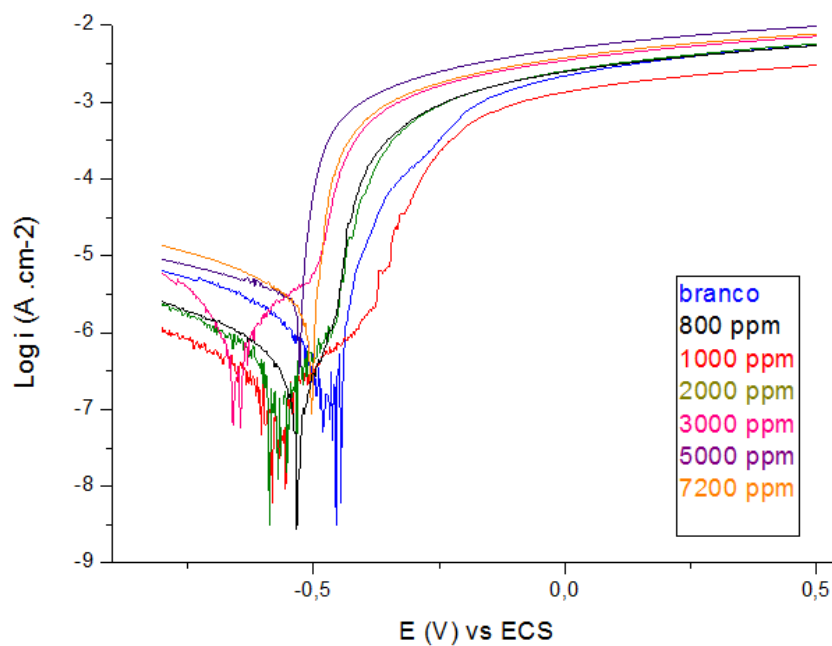
Um sistema metaestável é observado nas polarizações de 3 dias de imersão (Fig.18), o qual é resultante possivelmente da dessorção de algumas espécies de antocianinas da superfície da liga devido a provável degradação das espécies de antocianinas durante as polarizações. Entretanto mesmo para 3 dias de imersão o potencial de rompimento de filme, sob polarização anódica, encontra-se deslocado para valores mais positivos na concentração de 1000 ppm.

Figura 17 – Polarizações potenciodinâmicas da liga de alumínio 2024-T3 em 0,025 mol.L⁻¹ de NaCl com diferentes concentrações de antocianinas para 1 hora de imersão a 2 mV. s⁻¹



Fonte: Autoria própria, 2016.

Figura 18 – Polarizações potenciodinâmicas da liga de alumínio 2024-T3 em 0,025 mol.L⁻¹ de NaCl com diferentes concentrações de antocianinas para 3 dias de imersão a 2 mV. s⁻¹



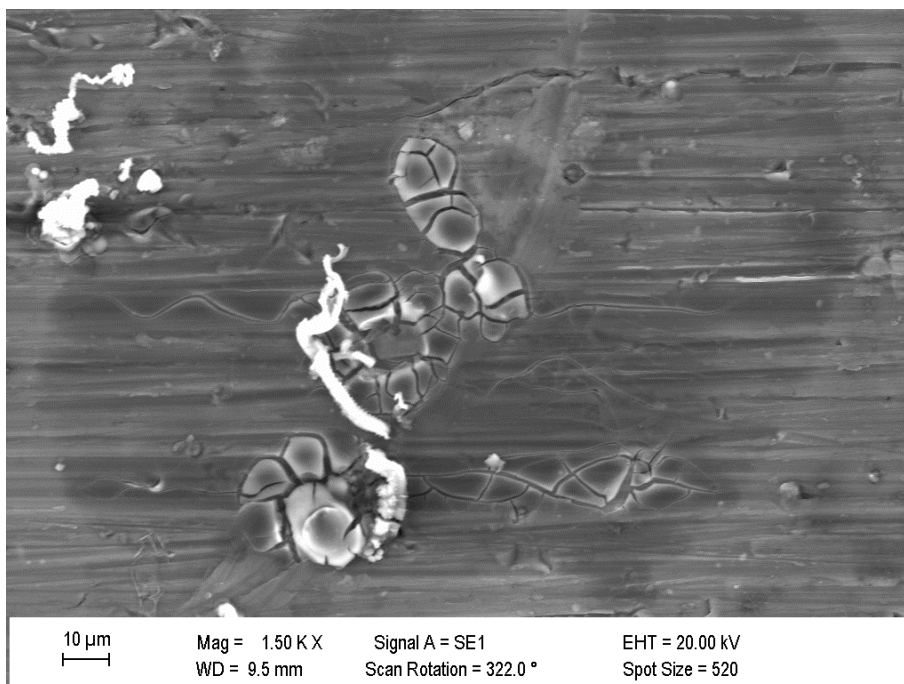
Fonte: Autoria própria, 2016.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) da liga de alumínio 2024-T3 com 1500 X de aumento após imersão por 3 dias em solução contendo somente $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl mostra duas regiões bem distintas: uma mais lisa e outra mais rugosa devido à formação e redeposição de cloreto de sódio na superfície da liga (Fig. 19).

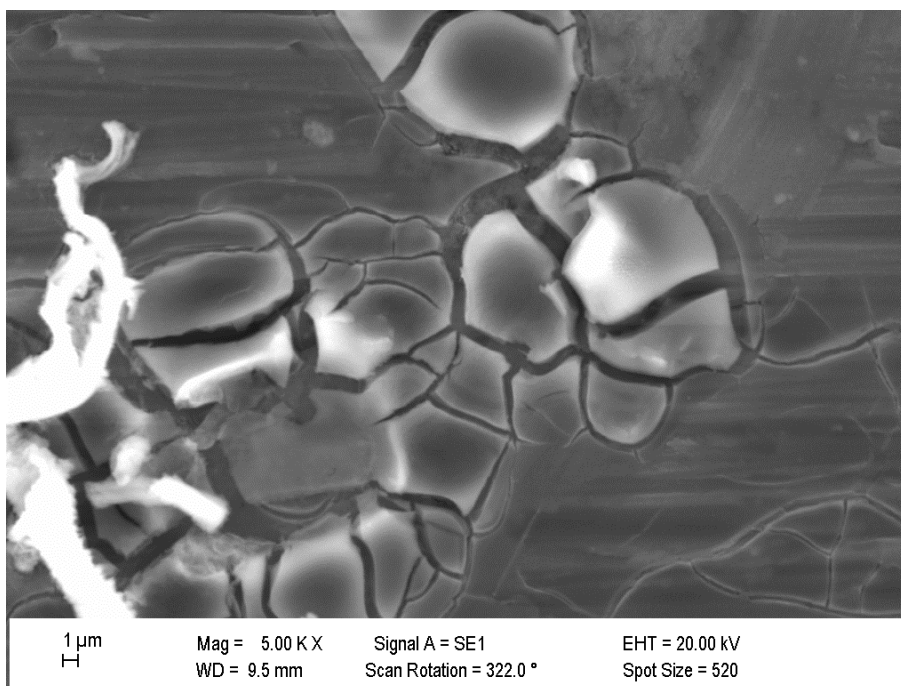
Estes produtos de corrosão apresentam estrutura fortemente craquelada proporcionando o aumento da heterogeneidade da superfície como pode ser visualizado na imagem com 5000 x de aumento (Fig. 20) .

Figura 19 – MEV da liga de alumínio 2024-T3 com 1500x de aumento após 3 dias de imersão em $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl



Fonte: Autoria própria, 2016.

Figura 20 – MEV da liga de alumínio 2024-T3 com 5000x de aumento após 3 dias de imersão em $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl

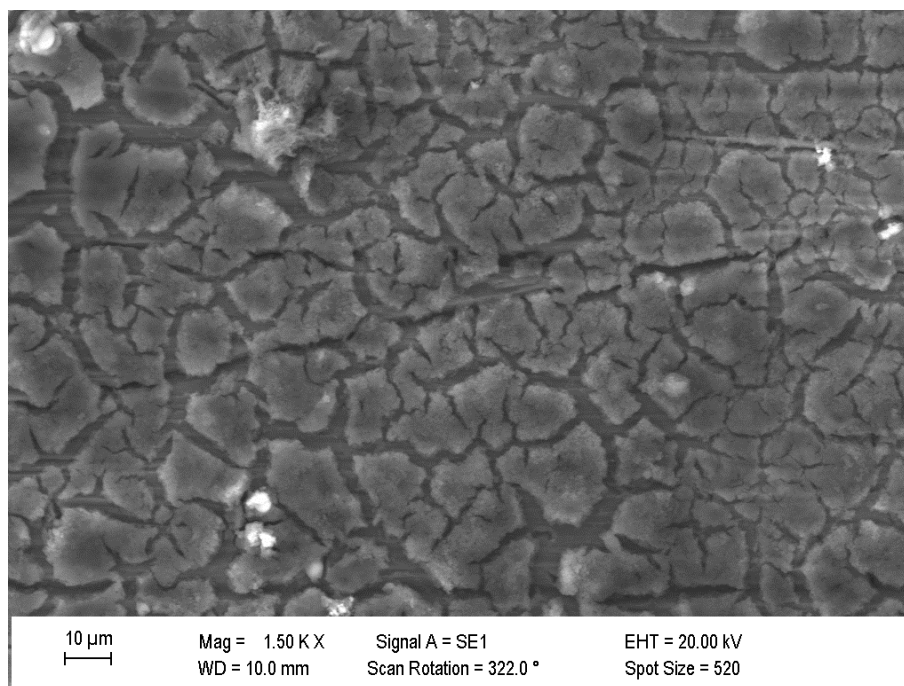


Fonte: Autoria própria, 2016.

A liga de alumínio 2024-T3 imersa por 3 dias em solução contendo NaCl $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença de 1000 ppm de antocianina também apresenta produtos de corrosão adsorvidos na superfície, porém de morfologia mais uniformemente distribuída (compare figuras com 1500 X de aumento – Fig. 21 e Fig. 22).

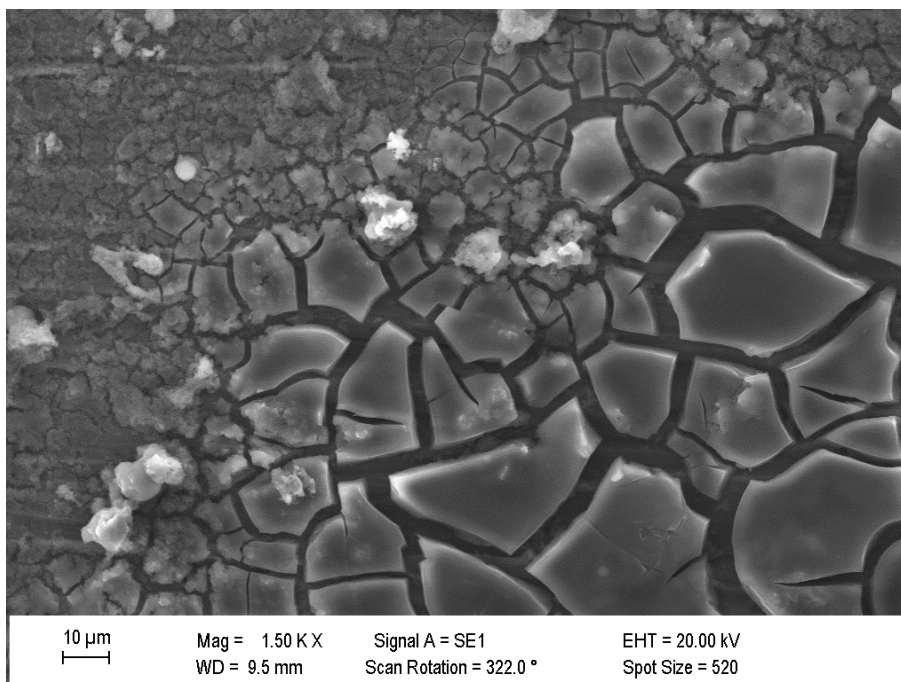
Ocorre uma variação no tamanho dos produtos adsorvidos em presença de antocianinas, entretanto a porcentagem de regiões descobertas é menor na presença de antocianinas (Fig. 22).

Figura 21 – MEV da liga de alumínio 2024-T3 após imersão por 3 dias em NaCl 0,025mol.L⁻¹ na presença de 1000 ppm de antocianinas com 1500x de aumento



Fonte: Autoria própria, 2016.

Figura 22 – MEV da liga de alumínio 2024-T3 após imersão por 3 dias em NaCl 0,025 mol.L⁻¹ na presença de 1000 ppm de antocianinas com 1500x de aumento



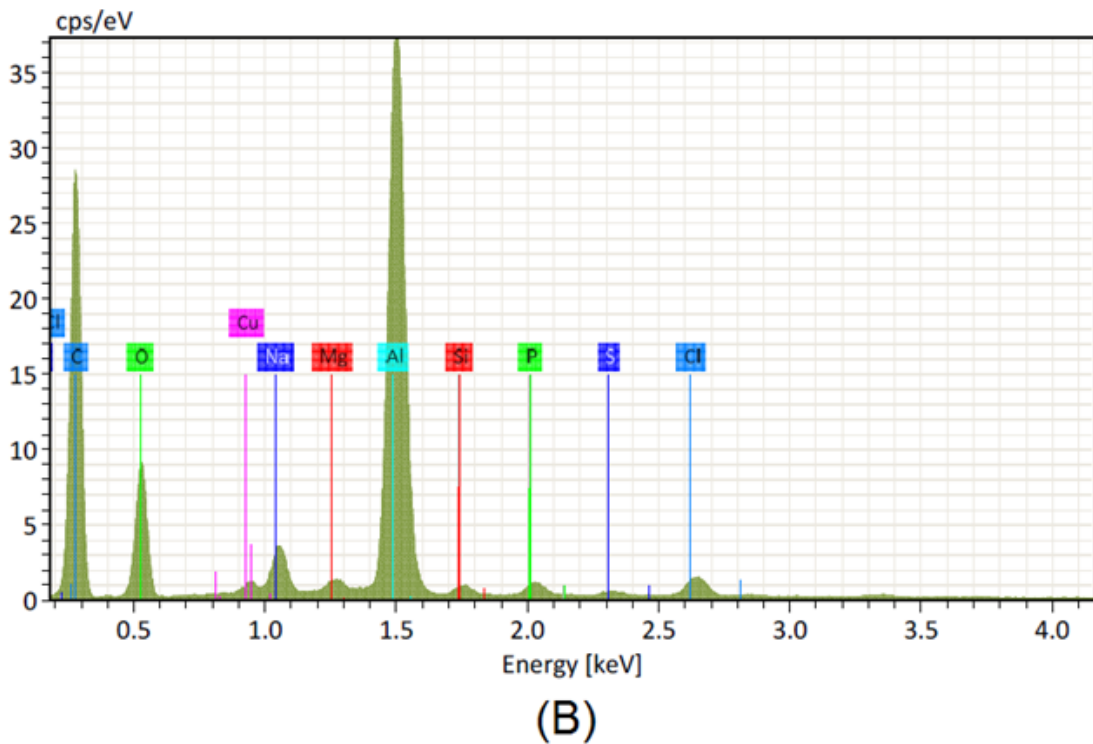
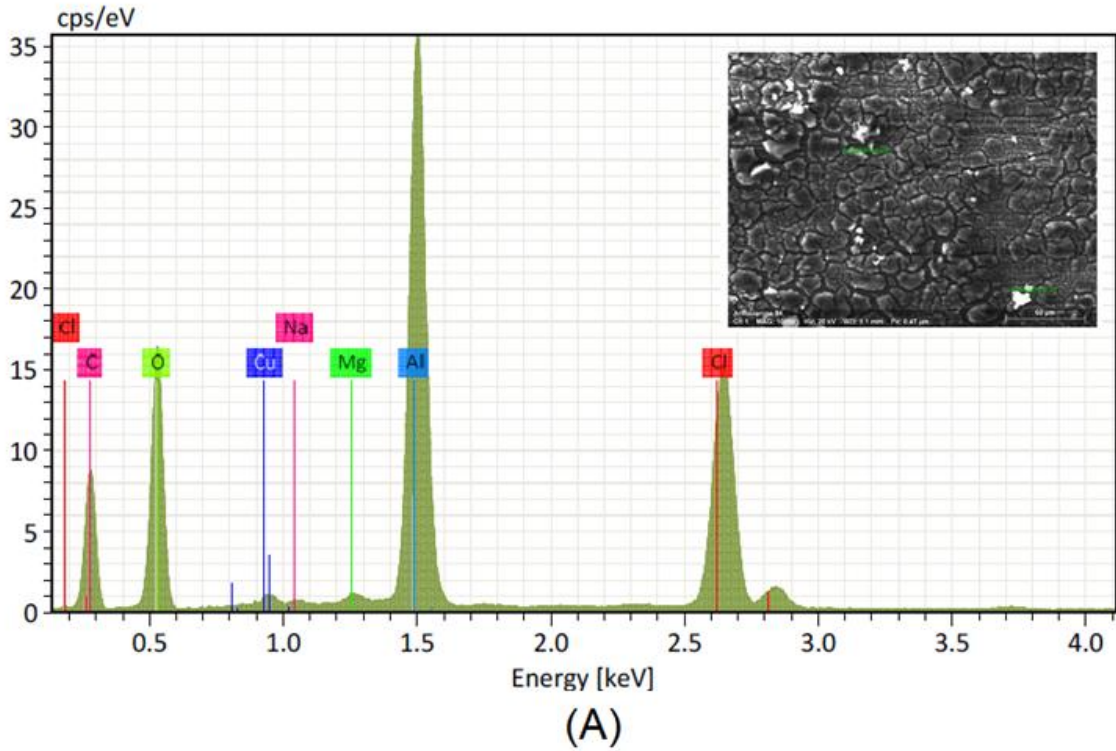
Fonte: Autoria própria, 2016.

4.4 Espectroscopia por Dispersão de Energia

As análises de EDS apresentam uma ampla quantidade de espécies químicas adsorvidas na superfície da liga de alumínio 2024-T3 quando em presença de 1000 ppm de antocianinas (Fig. 23):

- O cloreto e o sódio provavelmente da adsorção do sal NaCl;
- Alumínio, Magnésio e cobre provavelmente da liga de alumínio 2024-T3;
- Carbono, oxigênio, silício, fósforo e enxofre provavelmente das misturas de antocianinas.

Figura 23 – EDS da liga de alumínio 2024-T3 previamente imersa por 3 dias em NaCl 0,025 mol.L⁻¹ na presença de 1000 ppm de antocianinas com *insert* da imagem obtida por MEV



Fonte: Autoria própria, 2016.

A: região 1.
B: região 2.

4.5 Microscopia de Força Atômica

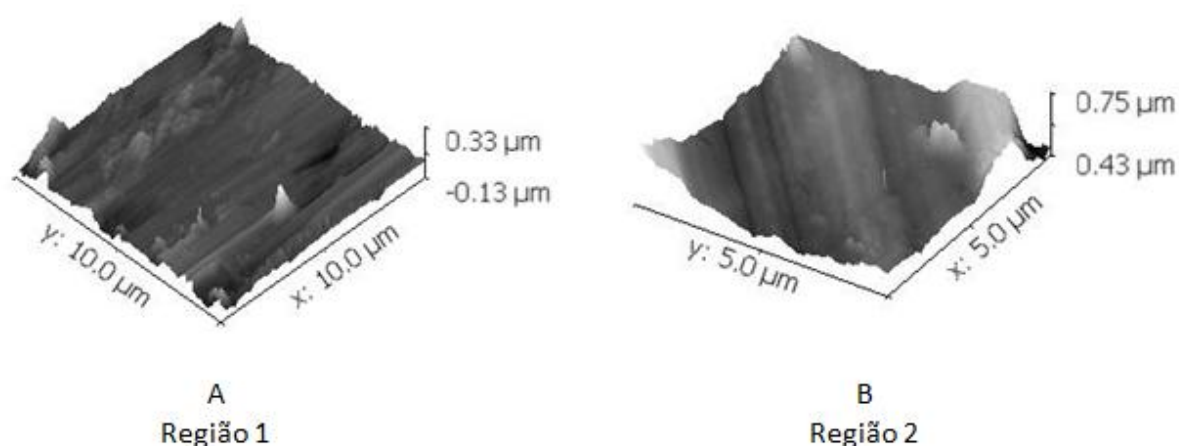
As imagens de microscopia de força atômica da liga imersa por 3 dias somente em NaCl mostram menores variações topográficas entre picos e vales (no mínimo $0,32 \mu\text{m}$ e no máximo $0,43 \mu\text{m}$ – Fig. 25) quando comparado a liga imersa em NaCl na presença de 1000 ppm de antocianinas onde a diferença entre picos e vales se manteve uniforme a cerca de $0,67 \mu\text{m}$ (Fig. 26).

Tais resultados confirmam o que foi visto nas microscopias eletrônicas de varredura no sentido que:

- A liga de alumínio 2024-T3 imersa somente em NaCl mostra os produtos de corrosão adsorvidos em determinadas regiões específicas na superfície da liga como é possível verificar uma ampla região mais lisa e outras regiões com depósitos de produtos de corrosão.

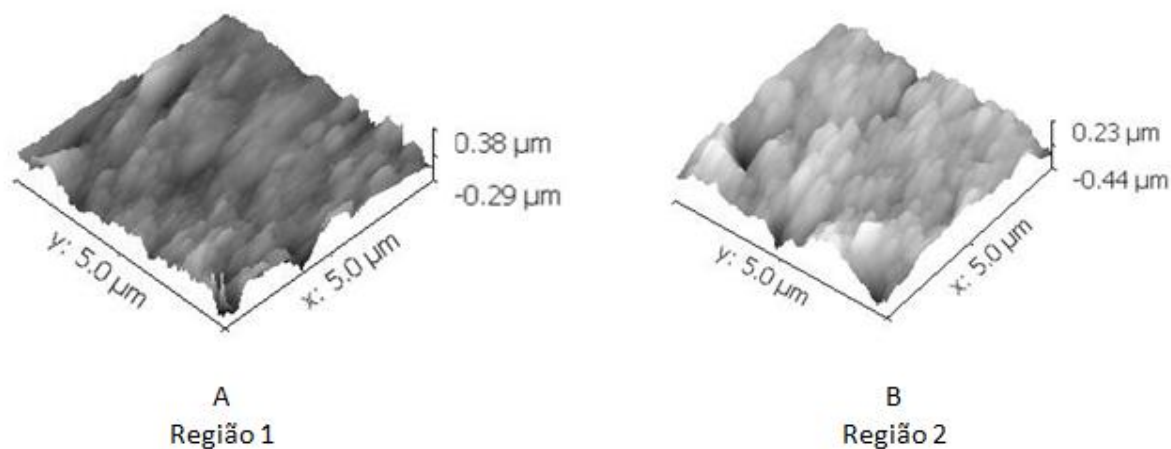
- A liga imersa em NaCl porém na presença de 1000 ppm de antocianina apresenta uma superfície mais recoberta por um espesso produto de corrosão e também de antocianinas comprovando a adsorção de mais espécies sobre a superfície da liga.

Figura 25 – Imagens topográficas obtidas por AFM em placa de alumínio 2024-T3 previamente imersa em NaCl $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ por 3 dias



Fonte: Autoria própria, 2016.

Figura 26 – Imagens topográficas obtidas por AFM em placa de alumínio 2024-T3 previamente imersa em 1000 ppm de antocianinas com NaCl 0,025 mol.L⁻¹ por 3 dias



Fonte: Autoria própria, 2016.

4.6 Espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível

Medidas de absorbância foram realizadas com as soluções contendo antocianinas após 1 hora do preparo das soluções com concentrações de 800, 1000, 2000, 3000, 5000 e 7200 ppm (Quadro 5). Em seguida placas da liga de alumínio (2 cm x 2 cm x 0,1cm) foram imersas nestas soluções. Após 3 dias sob repouso para favorecer a adsorção das antocianinas sobre a liga metálica, as placas foram removidas e foi medida a absorbância destas soluções (Quadro 6).

Ciente do valor da concentração adsorvida de antocianina nas placas de alumínio 2024-T3 após 3 dias de imersão foi calculado o valor de Q_e que é expresso como a quantidade de antocianina adsorvida (mg.L⁻¹), dividido pela massa (g) da liga de 2024-3, conforme a equação 25.

$$Q_e = \frac{\text{concentração de antocianina adsorvida (adsorvente)}}{\text{massa das placas de 2024-T3(adsorvato)}} \quad (25)$$

Medidas de absorbância no UV visível das soluções contendo antocianinas comprovam a adsorção destas espécies na superfície da liga de alumínio 2024-T3 contendo 800, 1000 e 2000 ppm após 3 dias de imersão (Quadro 6).

Desta forma, o processo de adsorção destas espécies sobre a liga de alumínio é considerado como o maior responsável da elevação da eficiência de inibição destes materiais conforme as medidas eletroquímicas efetuadas.

Quadro 5 – Absorbâncias das soluções contendo antocianinas após 1 hora do preparo destas soluções

Massa da placa de alumínio 2024-T3 (gramas)	Concentração de Antocianina (ppm)	Absorbância após 1 hora (u.a)
	0	0,03
1,71	100	0,07
1,64	500	0,35
1,64	800	0,59
1,68	1000	0,75
1,76	2000	1,67
1,64	3000	2,67
1,67	5000	3,99
1,70	7200	4,38

Fonte: Autoria própria, 2016.

Quadro 6 – Absorbâncias das soluções contendo antocianinas após 3 dias da imersão da placa da liga de alumínio 2024-T3

Absorbância após 3 dias (u.a)	Concentração de antocianina remanescente após 3 dias na solução (ppm)	Concentração de antocianina adsorvida na placa (ppm)
0,04	0	0
0,06	89,67	10,32
0,35	495,35	4,64
0,54	723,38	76,61
0,65	857,78	142,21
1,20	1443,90	556,07
1,75	1942,40	1057,57
3,11	3898,50	1101,46
3,92	6448,10	751,89

Fonte: Autoria própria, 2016.

Baseado nos valores mostrados no Quadro 7 através da análise de ajuste linear dos gráficos $1/Q_e$ versus $1/C_e$ e $\ln Q_e$ versus $\ln C_e$ observa-se que o processo de adsorção se aproxima mais da isoterma de Langmuir do que da isoterma de Freundlich conforme os coeficientes de linearidade das retas encontradas, $R^2=0,9986$ e $R^2=0,965$, respectivamente.

Desta forma é atribuída uma melhora geral das propriedades anticorrosivas da liga de alumínio 2024-T3 à eficiente adsorção seguindo a isoterma de Langmuir das antocianinas sobre a liga de alumínio 2024-T3.

Quadro 7 – Valores de Q_e , $1/Q_e$, $1/C_e$, $\ln Q_e$ e $\ln C_e$ utilizados para análise do ajuste linear como método de comparação do processo de adsorção

Q_e (ppm/g)	$1/Q_e$ (g/ppm x 10^{-3})	$1/C_e$ (ppm ⁻¹ x 10^{-3})	$\ln Q_e$	$\ln C_e$
0				
6,04	165,60	10,00	1,80	4,60
2,83	353,50	2,00	1,04	6,21
46,57	21,50	1,30	3,84	6,68
84,86	11,80	1,00	4,44	6,91
316,43	3,20	0,50	5,76	7,60
645,81	1,50	0,30	6,47	8,01
659,87	1,50	0,20	6,49	8,52
443,04	2,30	0,14	6,09	8,89

Fonte: Autoria própria, 2016.

5 CONCLUSÕES

Com base neste trabalho, é possível concluir que:

- No potencial de circuito aberto, através de medidas de EIE, observa-se um aumento da resistência contra a corrosão e a supressão do comportamento indutivo da liga de Alumínio 2024-T3 quando imersa em solução de NaCl $0,025 \text{ mol.L}^{-1}$ em presença de 1000 ppm de antocianinas após 3 dias de imersão.

- Sob polarização anódica observa-se que na presença de 1000 ppm de antocianinas a liga de alumínio 2024-T3 apresenta menores densidades de corrente comparada a liga nua e as demais concentrações de antocianinas testadas tanto para 1 hora quanto para 3 dias de imersão. Este fato é atribuído a eficiente adsorção das antocianinas na superfície da liga, a qual é a principal responsável pela melhora das propriedades anticorrosivas aqui estudadas.

- A eficiente adsorção das antocianinas na superfície da liga de Alumínio 2024-T3, pode ser evidenciada pelo aumento dos valores de resistência à 10 mHz de 1 hora de imersão (de $6,76 \text{ k}\Omega\text{.cm}^2$, 0 ppm de antocianinas- para $31,31 \text{ k}\Omega\text{.cm}^2$ 1000 ppm de antocianinas) e 3 dias de imersão (de $37,15 \text{ k}\Omega\text{.cm}^2$, 0 ppm de antocianina para $147,90 \text{ k}\Omega\text{.cm}^2$, 1000 ppm de antocianina), bem como a eliminação do comportamento indutivo na região das baixas frequências na presença de 1000 ppm de antocianina.

- Medidas de EIE mostraram uma maior estabilização na região das mais baixas frequências para 3 dias de imersão quando comparadas as medidas feitas após 1 hora. Além disso, apresentaram valores elevados de eficiência de inibição para 3 dias de imersão.

- As análises comparativas de ajuste linear do processo de adsorção das antocianinas sobre a liga 2024-T3 por espectroscopia de absorção no UV-Visível mostraram seguir uma isoterma de Langmuir.

- Análises de superfície como MEV, EDS e AFM colaboraram para afirmar que ocorre uma adsorção efetiva das antocianinas na superfície da liga de alumínio 2024-T3. Além disso, um filme do tipo barreira pode ser visualizado através das imagens de MEV e AFM.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Aumentar a potencialidade das antocianinas como inibidores de corrosão testando diferentes tipos de substâncias que diminuam a sua degradabilidade, como por exemplo: taninos, proteínas do leite, polifenóis, etc.

Fazer experimentos de espectroscopia de impedância eletroquímica e polarização anódica com diferentes rotações do eletrodo de trabalho para analisar o efeito da disponibilidade de oxigênio na superfície do eletrodo.

REFERÊNCIAS

- ABDEL-GABER, A.M., et al. Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. **Corrosion Science**, v. 48, n. 9, p. 2765-2779, 2006.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR ISO 209:2010**: Alumínio e suas ligas – Composição química.
- ATKINS, P.; PAULA, J. **Físico-Química**. 7. ed. v.3. Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- BAGCHI, D., et al. Protective Effects of Grape Seed Proanthocyanidins and Selected Antioxidants against TPA-Induced Hepatic and Brain Lipid Peroxidation and DNA Fragmentation, and Peritoneal Macrophage Activation in Mice. **General Pharmacology: The Vascular System**, v.30, n.5, p.771-776, 1998.
- BRASIL, Lei Nº 12.305 (artigo 9) de 02 de agosto de 2010 - **Política Nacional de Resíduos Sólidos** (PNRS).
- BRENES, C.H., et al. Stability of Copigmented Anthocyanins and Ascorbic Acid in a Grape Juice Model System. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 53, p. 49-56, 2005.
- BUCHHEIT, R.G., et al. Evidence for Cu ion formation by dissolution and dealloying the Al₂CuMg intermetallic compound in rotating ring-disk collection experiments. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 147, p. 119-124, 2000.
- CALLISTER, W. D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2000.
- CAMPESTRINIA, P., et al. Relation between microstructural aspects of AA2024 and its corrosion behavior investigated using AFM scanning potential technique. **Corrosion Science**, v.42, p.1853 -1861, 2000.
- CASTANEDA, A., et al. Chemical studies of anthocyanins: A review. **Food Chemistry**, v. 113, p. 859–871, 2009.
- CHUNG, C., et al. Stabilization of natural colors and nutraceuticals: Inhibition of anthocyanin degradation in model beverages using polyphenols. **Food Chemistry**, v. 212, p. 596–603, 2016.
- DENG, S.; LI, X. Inhibition by *Jasminum nudiflorum* Lindl. leaves extract of the corrosion of aluminium in HCl solution. **Corrosion Science**, v.64, p.253 - 262, 2012.
- DEROSE, T. S. A., et al. Localised corrosion initiation and microstructural characterization of an Al 2024 alloy with a higher Cu to Mg ratio. **Corrosion Science**, v. 55, p. 313-325, 2012.
- EL-ETRE, A.Y. Inhibition of acid corrosion of aluminum using vanillin. **Corrosion Science**, v. 43, n. 6, p. 1031-1039, 2001.

FARES, M.M.; MAAYTA, A.K; AL-QUDAH, M.M. Pectin as promising green corrosion inhibitor of aluminum in hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**, v.60, p.112–117, 2012.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3.ed. Rio de Janeiro: LTC, 1996.

GUILLAUMIN, V.; MANKOWSKI, G. Localized corrosion of 1913 T240 aluminium alloy in chloride media. **Corrosion Science**, v.41, p.421-438, 1999.

GREEF, R., et al. **Instrumental Methods in Electrochemistry**, 1 ed. Cambridge: Woodhead publishing, 1985.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.

HE, Z., et al. Preheated milk proteins improve the stability of grape skin anthocyanins Extracts. **Food Chemistry**, v. 210, p. 221–227, 2016.

HEINONEN, I. M., et al. Antioxidant Activity of Berry Phenolics on Human Low-Density Lipoprotein and Liposome Oxidation. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 46, n. 10, p. 4107 -4112, 1998.

IB, O.; NO, O.E. An interesting and efficient green corrosion inhibitor for aluminium from extracts of *Chlomolaena odorata L.* in acidic solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 40, n. 11, p. 1977-1984, 2010.

KALLIO, H., et al. Stability of Hydroxycinnamic Acid Derivatives, Flavonol Glycosides, and Anthocyanins in Black Currant Juice. **Journal of agricultural and food chemistry**, v. 64, p. 4584-4589, 2016.

KAMOUTSI, H., et al. Effect of prior deformation and heat treatment on the corrosion-induced hydrogen trapping in aluminium alloy 2024. **Corrosion Science**, v. 80, p.139-142, 2014.

KLISKIC, M., et al. Aqueous extract of *Rosmarinus officinalis L.* as inhibitor of Al-Mg alloy corrosion in chloride solution. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 30, n. 7, p. 823–830, 2000.

KUMPULAINEN, J. T.; SALONEN, J. T. **Natural antioxidants and anticarcinogens in nutrition, health and disease**. 1. ed. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 1998.

LOPES, T., et al. Antocianinas: Uma breve revisão das características estruturais e da estabilidade. **Revista Brasileira de Agrociência**, v. 13, n. 3, p. 291-297, 2007.

MACHEIX, J. J., et al. **Fruit phenolics**. 1. ed. Boca Raton: CRC Press, 1990.

MELLO, S. R. C. M., et al. **Alumínio e suas ligas**. Universidade Federal Fluminense (EEIMVR) – 2009.

MICHAELIS: moderno dicionário da língua portuguesa. São Paulo: Companhia Melhoramentos, 1998.

NO, O. E., et al. *Spondias mombin L.* as a green corrosion inhibitor for aluminium in sulphuric acid: Correlation between inhibitive effect and electronic properties of extracts major constituents using density functional theory. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 5, n. 3, p. 361-373, 2012.

NOOR, E.A. Potential of aqueous extract of *hibiscus sabdariffa* leaves for inhibiting the corrosion of aluminium in alkaline solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, p. 1465-1475, 2009.

OGUZIE, E.E. Corrosion inhibition of aluminium in acidic and alkaline media by *Sansevieria trifasciata* extract. **Corrosion Science**, v. 49, p. 1527-1539, 2007.

PANOSSIAN, Z. **Corrosão e Proteção contra Corrosão em Equipamentos e Estruturas Metálicas**. 1. ed. v. 1, São Paulo: Instituto de Pesquisas Tecnológicas, 1993.

PEREIRA, M.C., et al. Efeito do tratamento térmico na corrosão das ligas de alumínio 2024 e 7050 em meio salino. **Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales**, v. 20, n.1, p. 63-66, 2001.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. 2. ed. Houston: Nace, 1974.

RADOJČIĆ, I. et al. Natural honey and black radish juice as tin corrosion inhibitors. **Corrosion Science**, v.50, p.1498 - 1504, 2008.

RANI, B.E.A.; BASU, B.B.J. Green chemistry for corrosion protection of metals and alloys: An overview. **International Journal of Corrosion**, p. 1-15, 2012.

RECORD, I. R., et al. Changes in plasma antioxidant status following consumption of diets high or low in fruit and vegetables or following dietary supplementation with an antioxidant mixture. **The British Journal of Nutrition**, v. 85, n. 4, p. 459 -64, 2001.

SCHIFFINO, J. **Tópicos de Físico-Química**. 1. ed. Porto Alegre: UFRGS, 2013.

SA, U., et al. Coconut coir dust extract: a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Al in HCl solutions. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 5, n. 3, p. 303-313, 2012.

SHALABI, K., et al. Adsorption and inhibitive properties of Phoenix *dactylifera L.* extract as a green inhibitor for aluminum and aluminum- silicon alloy in HCl. **Protection of metals and physical chemistry of surfaces**, v. 50, p. 420-431, 2014.

SUTER, T.; ALKIRE, R.C. Microelectrochemical studies of pit initiation at single inclusions in Al 2024-T3. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 148, n. 1, p. B36-B42, 2001.

TAMBORIM, S.M. **Revestimentos anticorrosivos à base de silanos sobre a liga de alumínio 2024-T3**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Programa de Pós - Graduação em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

Tahanashi, T., et al. Five secoiridoid glucosides esterified with a cyclopentanoid monoterpene unit from *Jasminum nudiflorum*. **Chemical and Pharmaceutical Bulletin**, v. 48, p. 1200–1204, 2000.

UMOREN, S.A., et al. The inhibition of aluminium corrosion in hydrochloric acid solution by exudate gum from *Raphia hookeri*. **Desalination**, v. 247, p. 561–572, 2009.

YASAKAU, K.A, et al. Mechanism of corrosion inhibition of AA2024 by rare-earth compounds. **Journal Physical Chemistry B**, v. 100, n.11, p. 5515 – 5528, 2006.

YAHYA, S., et al. Inhibitive behavior of corrosion of aluminium alloy in NaCl by mangrove tannin. **Sains Malaysiana**, v. 40, n. 9, p. 953-957, 2011.

ZELINKA, S.L; STONE, D.S. The effect of tannins and pH on the corrosion of steel in wood extracts. **Materials and corrosion**, v. 62, n. 8, p. 739-744, 2011.

ZHENG, M.Y.; WEI, Y.S. Studied on the content of flavonoids in *Jasminum nudiflorum Lindl.* **Natural Product Research and Development** , v. 15, p. 494–497, 2003.

APÊNDICE A

Valores dos elementos do circuito equivalente simulado a partir das medidas de espectroscopias de impedância eletroquímica da liga de alumínio 2024-T3 em meio contendo $0,025\text{mol.L}^{-1}$ de NaCl com diferentes concentrações de antocianinas após 3 dias de imersão.

APÊNDICE A - Valores dos elementos do circuito equivalente simulado a partir das medidas de espectroscopias de impedância eletroquímica da liga de alumínio 2024-T3 em meio contendo $0,025\text{mol.L}^{-1}$ de NaCl com diferentes concentrações de antocianinas após 3 dias de imersão

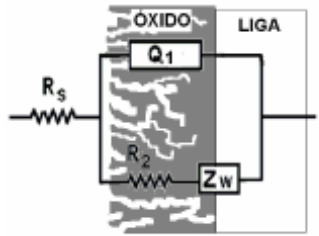
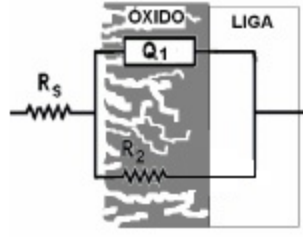
					
Concentração de antocianinas (ppm)	R_s (Ohm.cm ²)	R_2 (kOhm.cm ²)	Q_1 (μF.cm ⁻²)	n	Z_w (kOhm.cm ² .s ^{1/2})
0	169,9	39,3	16,1	0,86	2,5
					
800	141,50	39,00	22,70	0,85	-
2000	141,30	55,90	10,40	0,89	-
3000	126,00	19,50	19,90	0,89	-
5000	111,70	10,46	17,10	0,88	-
7200	130,60	9,10	31,40	0,79	-

Diagrama de Nyquist da liga de alumínio 2024-T3 imersa em 0,025mol.L⁻¹ de NaCl e 0 ppm de antocianinas após 3 dias de imersão

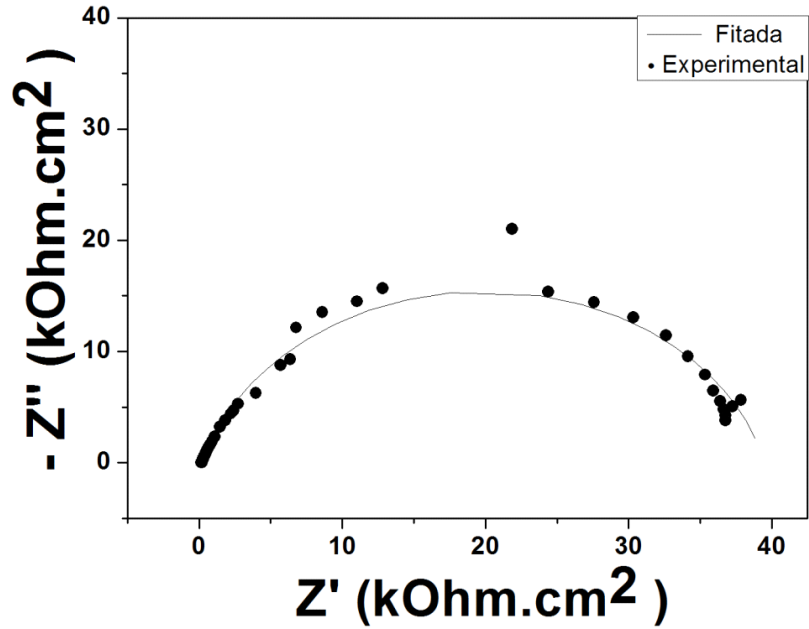
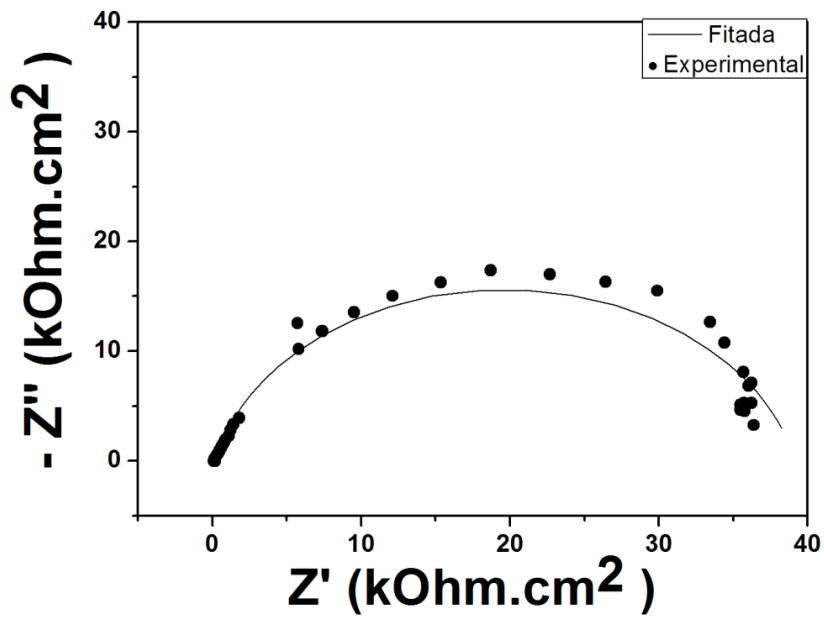


Diagrama de Nyquist da liga de alumínio 2024-T3 imersa em 0,025mol.L⁻¹ de NaCl contendo 800 ppm de antocianinas após 3 dias de imersão



[OBJ]

Diagrama de Nyquist da liga de alumínio 2024-T3 imersa em $0,025\text{mol.L}^{-1}$ de NaCl contendo 2000 ppm de antocianinas após 3 dias de imersão

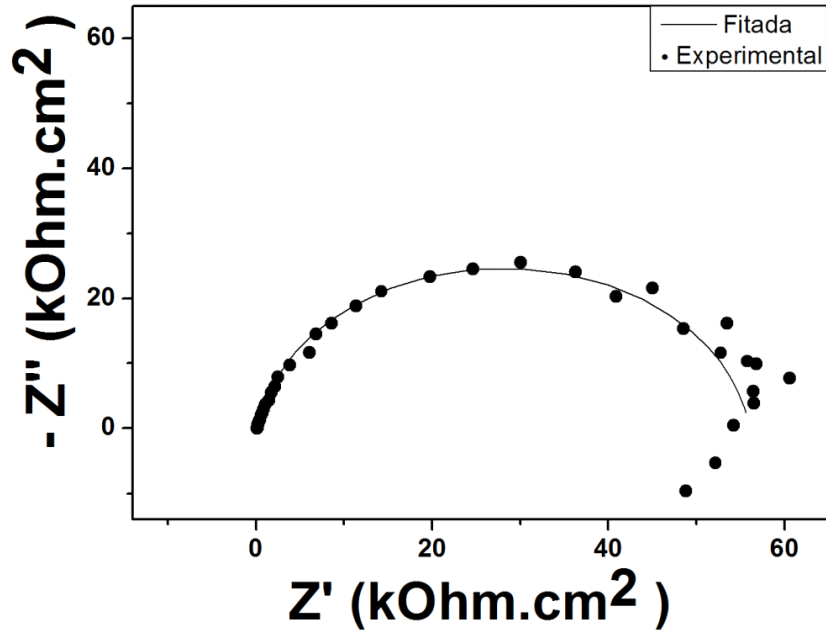


Diagrama de Nyquist da liga de alumínio 2024-T3 imersa em $0,025\text{mol.L}^{-1}$ de NaCl contendo 3000 ppm de antocianinas após 3 dias de imersão

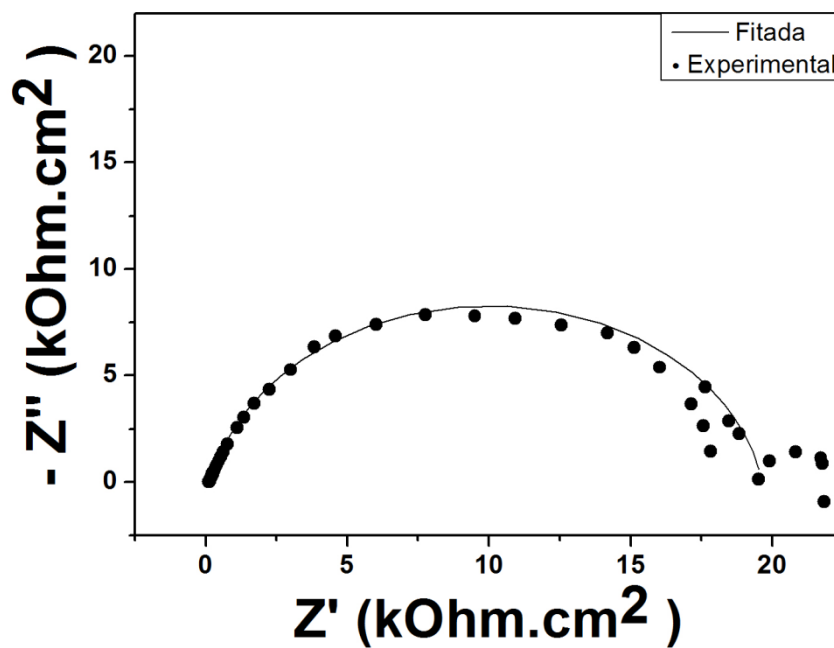


Diagrama de Nyquist da liga de alumínio 2024-T3 imersa em $0,025\text{mol.L}^{-1}$ de NaCl contendo 5000 ppm de antocianinas após 3 dias de imersão

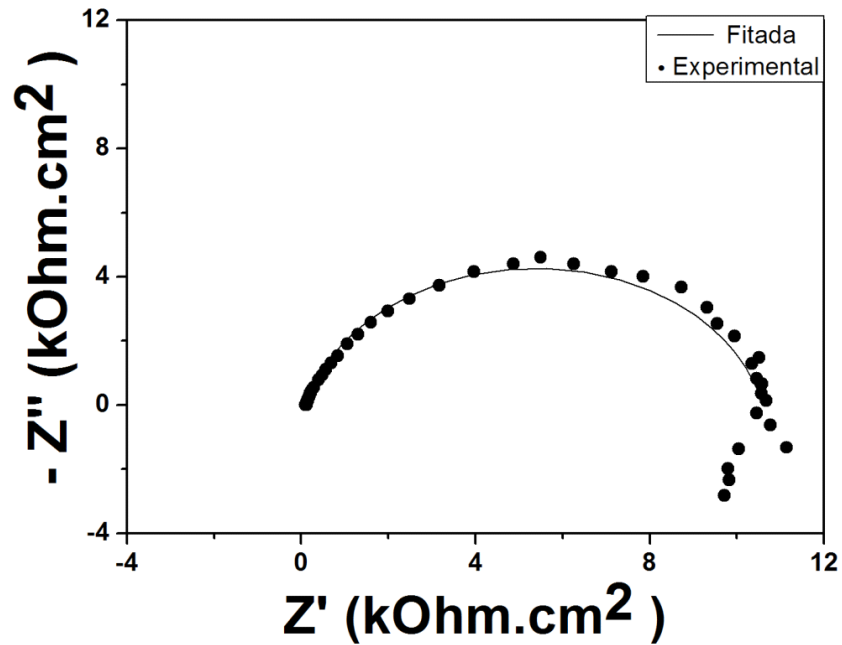
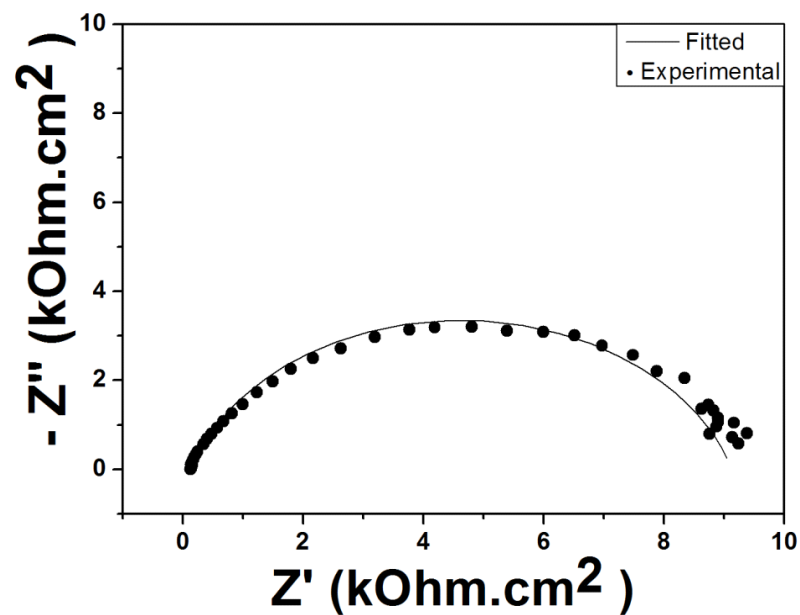


Diagrama de Nyquist da liga de alumínio 2024-T3 imersa em $0,025\text{mol.L}^{-1}$ de NaCl contendo 7200 ppm de antocianinas pós 3 dias de imersão



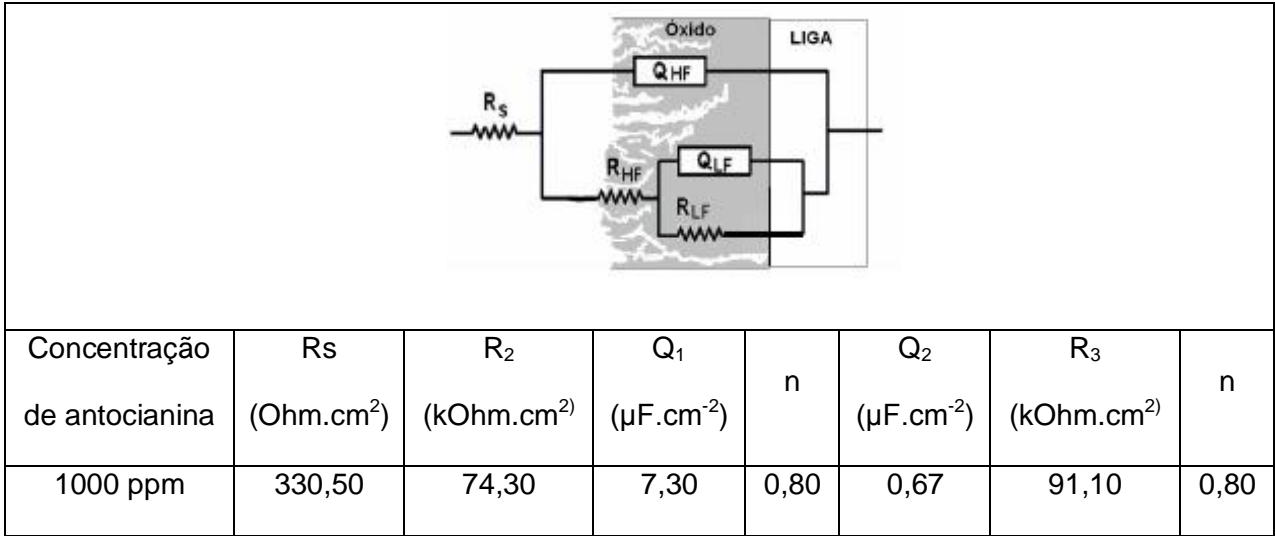
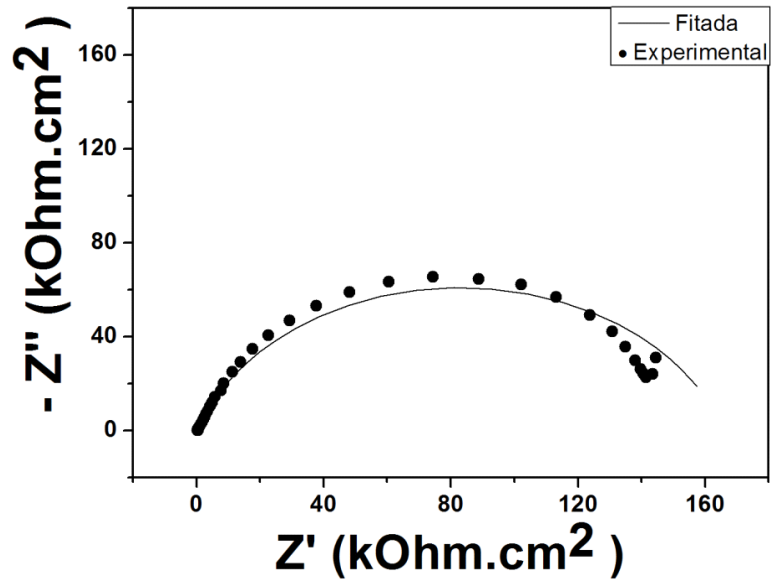


Diagrama de Nyquist da liga de alumínio 2024-T3 imersa em 0,025mol.L⁻¹ de NaCl contendo 1000 ppm de antocianinas após 3 dias de imersão



OBS: As curvas com concentração de antocianina igual a 2000, 3000 e 5000 ppm possuem pontos com valores de impedância imaginária positivos e muito dispersos na baixa frequência. Estes pontos não foram simulados devido aos elevados erros associados com o *fitted* deste sistema e obtenção de valores de indutância sem significado físico.