

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

CÁSSIO SOARES DE OLIVEIRA

**USO DE EXTRATOS DE SEMENTE DE ILEX PARAGUARIENSIS COMO  
INIBIDOR DE CORROSÃO VERDE DO AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO**

PORTO ALEGRE  
2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

CÁSSIO SOARES DE OLIVEIRA

**USO DE EXTRATOS DE SEMENTE DE ILEX PARAGUARIENSIS COMO  
INIBIDOR DE CORROSÃO VERDE DO AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Projeto Tecnológico - Química” do Curso de Química Industrial - Noturno, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química Industrial.

Prof. Dr. Tiago Falcade  
Orientador

PORTO ALEGRE  
2018

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para o meu desenvolvimento, seja gerando desafios e aprendizados ou por meio de gestos e palavras de amizade e apoio.

Agradeço especialmente à minha família, suporte e motivação dos meus objetivos, que me fazem lembrar que um legado que vale a pena é aquele construído em prol das pessoas e do bem comum e não para si e para as nossas cobiças.

Sou grato aos meus amigos que sempre estiveram lá para me ajudar, pois uma vida de trabalho duro não se sustenta sem momentos de alegria, descontração e risadas. Seria inviável mencionar todos, mas a Maila Noeli Cardoso que me acompanhou e incentivou ao longo dessa jornada, aos guris da Vila Ipiranga, que desde sempre estiveram junto, bem como meus colegas de trabalho que me auxiliaram com palavras e gestos de apoio, desde os colegas de turno até a liderança, para tornar esse trabalho possível, deixo a esses citados uma saudação especial.

Todo meu reconhecimento e respeito ao meu orientador, Prof. Dr. Tiago Falcade, que colaborou de maneira efetiva para meu desenvolvimento intelectual e pessoal, demonstrando muita paciência, compreensão com as minhas dificuldades e limitações e acima de tudo uma grande humildade e parceria para o desenvolvimento desse projeto, servindo como inspiração e exemplo de como grandes mestres devem ser.

E acima de tudo, agradeço a Deus, pelos dons da perseverança e resiliência, que apesar de todas as dificuldades impostas, me levam adiante e de encontro a aprendizados e realizações incríveis.

Por falta de um cravo, perdeu-se a ferradura;  
Por falta de uma ferradura, perdeu-se o cavalo;  
Por falta de um cavalo, perdeu-se o cavaleiro;  
Por falta de um cavaleiro, perdeu-se a batalha;  
Pela derrota em uma batalha, perdeu-se a guerra;  
Pela derrota em uma guerra, perdeu-se o reino;  
Tudo por falta de um prego na ferradura.

Burreson, J.; Couteur, P. Le. Os botões de Napoleão.  
Rio de Janeiro: Jorge Zahar Editora, 2006.

## RESUMO

Os inibidores de corrosão utilizados comercialmente possuem, de modo geral, elevada toxicidade, apesar de sua capacidade inibidora. Porém, com a crescente preocupação de não apenas gerar resultados, mas também atingir a sustentabilidade ambiental, o presente trabalho visa estudar o potencial de inibição do extrato do fruto de *Ilex paraguariensis*, popularmente conhecido como erva-mate, em meio ácido de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>, os testes foram conduzidos em aço carbono AISI1020. Para tal foi feita uma comparação direta com a trietanolamina, inibidor amplamente utilizado e conhecido, bem como com o extrato da folha de *Ilex paraguariensis*, já utilizada comercialmente para produção da erva-mate, a fim de avaliar, em diversas concentrações, o potencial do extrato do fruto que atualmente não possui nenhum fim comercial nobre. Tal comparação foi realizada através de caracterizações eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância, além de testes de perda de massa, avaliando as amostras através de microscopia eletrônica de varredura e por interferometria de Laser para avaliação do perfil topográfico da superfície.

**Palavras-chave:** aço carbono; inibidor; *Ilex paraguariensis*, meio ácido.

## ABSTRACT

Corrosion inhibitors, which are commercially used, are generally of high toxicity, despite their inhibitory capacity. However, with the growing concern not only to generate results, but also to achieve environmental sustainability, the present work aims to study the inhibition potential of the fruit extract of *Ilex paraguariensis*, popularly known as Erva Mate, in acidic HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> medium, the tests were conducted onto AISI1020 carbon steel. For this, a direct comparison with triethanolamine, a widely used and known corrosion inhibitor, was made, as well as the extract of the *Ilex paraguariensis* leaf, already commercially used for the production of Erva Mate, in order to evaluate, using several concentrations, the potential of the fruit extract that currently has no noble commercial purpose. This comparison was made through electrochemical characterization of potentiodynamic polarization and impedance spectroscopy, besides mass loss tests, evaluating the samples by scanning electron microscopy and laser interferometry to evaluate the surface topographic profile.

**Keywords:** carbon steel; inhibitor; *Ilex paraguariensis*, acid medium.

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Reação geral anódica de corrosão eletroquímica do aço. ....	23
Equação 2 – Reação geral catódica de corrosão eletroquímica do aço em soluções ácidas ou neutras sem presença de oxigênio. ....	24
Equação 3 – Mecanismo anódico de corrosão do ferro. Fonte: Ahmad, 2006. ....	32
Equação 4 - Mecanismos de redução do oxigênio e do hidrogênio. Fonte: Ahmad, 2006. ....	32
Equação 5 – mecanismo catódico e anódico de corrosão em meio ácido. Fonte: Sastri (2011).....	33
Equação 6 - Limite de detecção (LOD) e Limite de quantificação (LOQ).....	42
Equação 7 – Percentual da eficiência de inibição. ....	56

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Diagrama de equilíbrio Ferro-carbono. Fonte: Adaptado de Callister, 2007. ....	18
Figura 2 – (a) Perlita com cementita (áreas escuras) e ferrita (áreas claras); (b) Austenita. ....	19
Figura 3 - Efeito do pH na corrosão do ferro em água exposta ao ar a temperatura ambiente. Fonte: Revie, 2008. ....	25
Figura 4 - Classificações dos inibidores de corrosão. Fonte: Adaptado de Bolina, 2008. ....	28
Figura 5 - a) Ação do inibidor anódico; b) Ação do inibidor catódico; c) Ação do inibidor misto. Fonte: Bolina, 2008. ....	32
Figura 6 – Análise metalográfica do aço AISI 1020. Escala 100 $\mu\text{m}$ . ....	40
Figura 7 – Análise metalográfica do aço AISI 1020. Escala 50 $\mu\text{m}$ . ....	40
Figura 8 - Estrutura molecular da (a) cafeína, da (b) teobromina, dos (c) derivados cafeoil, do (d) ácido clorogênico e da (e) rutina. ....	43
Figura 9 – Diagrama de Nyquist de uma amostra exposta ao HCl 1 mol.L <sup>-1</sup> (amostra B). ....	44
Figura 10 – Diagrama de Nyquist de uma amostra exposta ao HCl 1 mol.L <sup>-1</sup> com 1 %(v/v) de trietanolamina (amostra T). ....	45
Figura 11 – Diagrama de Nyquist de uma amostra exposta ao HCl 1 mol.L <sup>-1</sup> com 1 %(v/v) de extrato de folha de Ilex paraguariensis (amostra E). ....	46
Figura 12 – Diagrama de Nyquist de uma amostra exposta ao HCl 1 mol.L <sup>-1</sup> com 10 %(v/v) de extrato de fruto de Ilex paraguariensis (amostra F). ....	47
Figura 13 - Diagrama de Nyquist comparativo entre amostras, com 1 dia de imersão, em HCl 1 mol L <sup>-1</sup> sem nenhuma adição (amostra B), com 1 %(v/v) de trietanolamina P.A. (amostra T), com 1 %(v/v) de extrato da folha de Ilex paraguariensis (amostra E) e com 10 %(v/v) de extrato do fruto de Ilex paraguariensis (amostra F). ....	48
Figura 14 - Diagrama de Nyquist comparativo entre amostras, com 3 dias de imersão, em HCl 1 mol L <sup>-1</sup> sem nenhuma adição (amostra B), com 1 %(v/v) de trietanolamina P.A. (amostra T), com 1 %(v/v) de extrato da folha de Ilex paraguariensis (amostra E) e com 10 %(v/v) de extrato do fruto de Ilex paraguariensis (amostra F). ....	49
Figura 15 - Diagrama de Nyquist comparativo entre amostras, com 7 dias de imersão, em HCl 1 mol L <sup>-1</sup> sem nenhuma adição (amostra B), com 1 %(v/v) de trietanolamina P.A. (amostra T), com 1 %(v/v) de extrato da folha de Ilex paraguariensis (amostra E) e com 10 %(v/v) de extrato do fruto de Ilex paraguariensis (amostra F). ....	49
Figura 16 - Curva de polarização para amostras exposta ao (a) HCl 1 mol.L <sup>-1</sup> sem nenhuma adição (amostra B); (b) com 1 %(v/v) de trietanolamina (amostra T); (c) com 1 %(v/v) de extrato da folha de Ilex paraguariensis (amostra E); (d) com 1 %(v/v) de extrato do fruto de Ilex paraguariensis (amostra F 1%); (e) com 5 %(v/v) de extrato do fruto de Ilex paraguariensis (amostra F 5%) e (f) com 10 %(v/v) de	

extrato do fruto de <i>Ilex paraguariensis</i> (amostra F 10%).....	50
Figura 17 – Comparação entre as curvas de polarização de amostras expostas ao HCl 1 mol.L <sup>-1</sup> sem nenhuma adição (amostra B), com 1 %(v/v) de trietanolamina (amostra T), com 1 %(v/v) de extrato da folha de <i>Ilex paraguariensis</i> (amostra E), com 10 %(v/v) de extrato do fruto de <i>Ilex paraguariensis</i> (amostra F). .....	51
Figura 18 - Inclinação anódica da reta de Tafel para as amostras avaliadas por polarização. ....	53
Figura 19 - Inclinação catódica da reta de Tafel para as amostras avaliadas por polarização. ....	54
Figura 20 - Comparação dos potenciais de corrosão extrapolados das retas de Tafel das amostras avaliadas. ....	55
Figura 21 - Comparação das médias de densidades de corrente das amostras avaliadas. ....	56
Figura 22 - Comparação das eficiências de inibição das amostras estudadas. ....	57
Figura 23 - Perda de massa em %(m/m) para a imersão de amostras de aço carbono em HCl 1mol.L <sup>-1</sup> sem nenhuma adição e com adição de 10%(v/v) de extrato de fruto de <i>Ilex paraguariensis</i> por 1, 7, 15 e 30 dias. ....	58
Figura 24 - MEV de amostra após análise de polarização em meio HCl 1 mol.L <sup>-1</sup> . Aumentos de (a) 500x e (b) 1000x. ....	59
Figura 25 - MEV de amostra após análise de polarização em meio HCl 1 mol.L <sup>-1</sup> com 1 %(v/v) de trietanolamina. Aumentos de (a) 500x e (b) 1000x. ....	59
Figura 26 - MEV de amostra após análise de polarização em meio HCl 1 mol.L <sup>-1</sup> com 1 %(v/v) de extrato de folha de <i>Ilex paraguariensis</i> . Aumentos de (a) 500x e (b) 1000x. ....	60
Figura 27 - MEV de amostra após análise de polarização em meio HCl 1 mol.L <sup>-1</sup> com 1 %(v/v) de extrato do fruto de <i>Ilex paraguariensis</i> . Aumentos de (a) 500x e (b) 1000x. ....	60
Figura 28 - MEV de amostra após análise de polarização em meio HCl 1 mol.L <sup>-1</sup> com 5 %(v/v) de extrato do fruto de <i>Ilex paraguariensis</i> . Aumentos de (a) 500x e (b) 1000x. ....	61
Figura 29 - MEV de amostra após análise de polarização em meio HCl 1 mol.L <sup>-1</sup> com 10 %(v/v) de extrato do fruto de <i>Ilex paraguariensis</i> . Aumentos de (a) 500x e (b) 1000x. ....	61
Figura 30 - Variação da rugosidade média da superfície das amostras expostas aos diferentes meios corrosivos. Amostra S representa o substrato antes de ser exposto a qualquer meio. ....	63
Figura 31 - Variação da profundidade máxima da topografia das amostras expostas aos diferentes meios corrosivos. Amostra S representa o substrato antes de ser exposto a qualquer meio. ....	64
Figura 32 - Topografia da superfície do aço após exposição ao (a) HCl 1 mol.L <sup>-1</sup> sem nenhuma adição; (b) com 1 %(v/v) de trietanolamina; (c) com 1 %(v/v) de extrato da folha de <i>Ilex paraguariensis</i> ; (d) com 1 %(v/v) de extrato do fruto de <i>Ilex paraguariensis</i> ; (e) com 5 %(v/v) de extrato do fruto de <i>Ilex paraguariensis</i> e (f) com 10 %(v/v) de extrato do fruto de <i>Ilex paraguariensis</i> . ....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição da amostra de aço-carbono em %(mássico). .....	39
Tabela 2 - Parâmetros da curva de calibração.....	42
Tabela 3 - Quantificação dos compostos encontrados em mg/g de amostra ...	43
Tabela 4 - Resultados obtidos de $i_{ba}$ e $i_{bc}$ pelas extrapolações das retas de Tafel. .....	52
Tabela 5 - Resultados obtidos de $E_{corr}$ , $j_{corr}$ e taxa de corrosão pelas extrapolações das retas de Tafel. ....	52
Tabela 6 - Valores obtidos para a rugosidade média ( $R_a$ ) e vale mais profundo ( $R_V$ ) para os diferentes sistemas estudados. Amostra S representa o substrato antes de ser exposto a qualquer meio. ....	63

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>13</b>
<b>2. MOTIVAÇÃO.....</b>	<b>15</b>
<b>3. OBJETIVOS .....</b>	<b>16</b>
3.1 OBJETIVO GERAL .....	16
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	16
<b>4. CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA .....</b>	<b>17</b>
4.1 AÇOS.....	17
4.1.1 DIAGRAMA FERRO-CARBONO.....	17
4.1.2 CLASSIFICAÇÃO .....	19
4.2 CORROSÃO .....	21
4.2.1 CUSTOS.....	21
4.2.2 CLASSIFICAÇÃO QUANTO A MORFOLOGIA .....	22
4.2.3 MECANISMOS BÁSICOS .....	23
4.2.4 MECANISMO DE CORROSÃO DO AÇO EM MEIO ÁCIDO .....	23
4.2.5 EFEITO DO PH .....	24
4.3 MECANISMOS DE PROTEÇÃO A CORROSÃO .....	25
4.3.1 PROTEÇÃO CATÓDICA.....	25
4.3.2 REVESTIMENTOS.....	26
4.3.3 PREVENÇÃO PELO DESIGN DO MATERIAL.....	27
4.3.4 INIBIDORES.....	27
<b>5. METODOLOGIA.....</b>	<b>36</b>
5.1 PREPARO DE AMOSTRAS E EXTRATOS .....	37
5.2 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS.....	38
5.3 CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E MICRESTRUTURAIS ....	39
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>42</b>
6.1 HPLC.....	42
6.2 IMPEDÂNCIAS .....	43
6.3 POLARIZAÇÕES .....	49
6.4 PERDA DE MASSA .....	58
6.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA .....	58
6.6 ANÁLISE DA TOPOGRAFIA SUPERFICIAL .....	61
<b>7. ANÁLISE DE CUSTOS .....</b>	<b>66</b>
<b>8. CONCLUSÕES .....</b>	<b>67</b>
<b>9. PERSPECTIVAS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>68</b>
<b>10. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>69</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O aço carbono é um dos materiais de maior importância para a sociedade devido a sua grande empregabilidade. Um dos problemas que afeta este material de alto valor agregado é a degradação. Justifica-se assim a importância de métodos que promovam sua conservação, principalmente em relação à proteção contra a corrosão.

O combate à corrosão com relação ao aço é um desafio para os pesquisadores e uma prioridade com relação à tecnologia, uma vez que o aço é um metal muito atuante nas indústrias em geral e muito pouco resistente à corrosão, em especial àquela em meio ácido. Os inibidores de corrosão são substâncias químicas que, quando adicionadas ao meio em pequenas quantidades, diminuem significativamente ou até eliminam o processo corrosivo.

Ao longo dos anos os requisitos industriais com relação aos compostos químicos estão se modificando, uma vez que, além de serem eficazes, estes precisam ser não mutagênicos, não carcinogênicos e não agressivos ao meio ambiente. Compostos cromados e outros formados por metais pesados possuem tradição enquanto inibidores de corrosão, já que sempre se mostraram eficientes e exerceram sua função de modo satisfatório nos mais diversos meios. Porém, os efeitos danosos destes inibidores sobre a vida aquática e animal estão diminuindo a incidência do uso deste tipo de inibidor na indústria.

Sabe-se que a presença de heteroátomos (N, O, S), anéis aromáticos ou longas cadeias alquílicas geralmente resultam em uma eficiente inibição da corrosão. Levando-se em consideração o número de heteroátomos, a superfície de área e o peso molecular destes compostos orgânicos, o efeito inibidor pode ser ainda maior. Porém, a maioria destes compostos são extremamente tóxicos.

Deste modo, os efeitos nocivos causados pelos inibidores sintéticos estimulam os pesquisadores e a própria indústria a buscar alternativas naturais para prevenir a corrosão dos metais.

Os inibidores naturais são obtidos a partir de extratos de plantas ou de material biodegradável e acarretam a redução da intensidade de dissolução dos metais, diminuindo a sua taxa de corrosão. Pesquisas realizadas nos últimos anos

relatam que muitos vegetais apresentam, em sua constituição, compostos com ação antioxidante.

Com isso, esse estudo visa a utilização de um extrato natural de frutos de *Ilex paraguariensis*, popularmente conhecida como erva-mate, como inibidor de corrosão para o aço carbono em meio ácido, propiciando uma alternativa ambientalmente adequada e economicamente viável aos inibidores utilizados.

## 2. MOTIVAÇÃO

Este trabalho visa propor uma alternativa sustentável e ecologicamente viável, de baixo custo, sendo competitiva economicamente aos inibidores comercializados atualmente. Dessa forma o presente trabalho busca estudar o potencial de inibição do extrato do fruto de *Ilex paraguariensis*, popularmente conhecido como erva-mate, auxiliando a indústria na busca de se desenvolver competitivamente, reduzindo custos e rumando para uma Química verde, explorando recursos naturais presentes na região sul do Brasil, fortalecendo a cultura e a economia local.

### **3. OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GERAL**

O trabalho tem por objetivo desenvolver um inibidor de corrosão verde para o aço carbono em meio ácido, como alternativa aos inibidores clássicos, normalmente tóxicos e, muitas vezes, de elevado custo, através do extrato de frutos de *Ilex paraguariensis*, popularmente conhecido como erva-mate, em diferentes concentrações, avaliando sua capacidade inibidora por meio de testes eletroquímicos.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Avaliar o potencial do extrato do fruto de *Ilex paraguariensis* de inibir a corrosão do aço carbono em meio ácido, partindo de três diferentes concentrações, através de análises eletroquímicas em meio aquoso de impedância, polarização e perda de massa;
- Comparar o potencial de inibição do fruto com o extrato da folha de *Ilex paraguariensis*, já empregada comercialmente para a produção da bebida chimarrão;
- Comparar o potencial de inibição do fruto com o da trietanolamina, inibidor amplamente conhecido e comercialmente difundido na indústria;
- Caracterizar as amostras de aço carbono através de microscopia eletrônica de varredura e interferometria, antes e após ataques eletroquímicos, além de uma análise de composição química da amostra sem qualquer ataque.

## **4. CONTEXTUALIZAÇÃO TEÓRICA**

### **4.1 AÇOS**

O ferro, matéria prima para o aço, é o elemento mais utilizado no mundo pela indústria, tendo como carro chefe do seu uso, os aços e os ferros fundidos, materiais com características interessantes para o uso nas mais variadas aplicações, como construção civil, projetos de engenharias e fabricação de ferramentas e peças em geral.

O aço é uma liga de ferro com proporções menores de carbono que variam de, 0,008% até 2,11% em peso, segundo Chiaverini (1988). Geralmente contém elementos de liga e impurezas como Níquel, Manganês, enxofre e Molibdênio, por exemplo.

#### **4.1.1 DIAGRAMA FERRO-CARBONO**

Para entender melhor a relação da composição com a estrutura das ligas de aço, vemos através do diagrama da Figura 1 as microestruturas possíveis das ligas Fe-C, não levando em consideração os demais elementos de liga e impurezas que alteram esse diagrama.

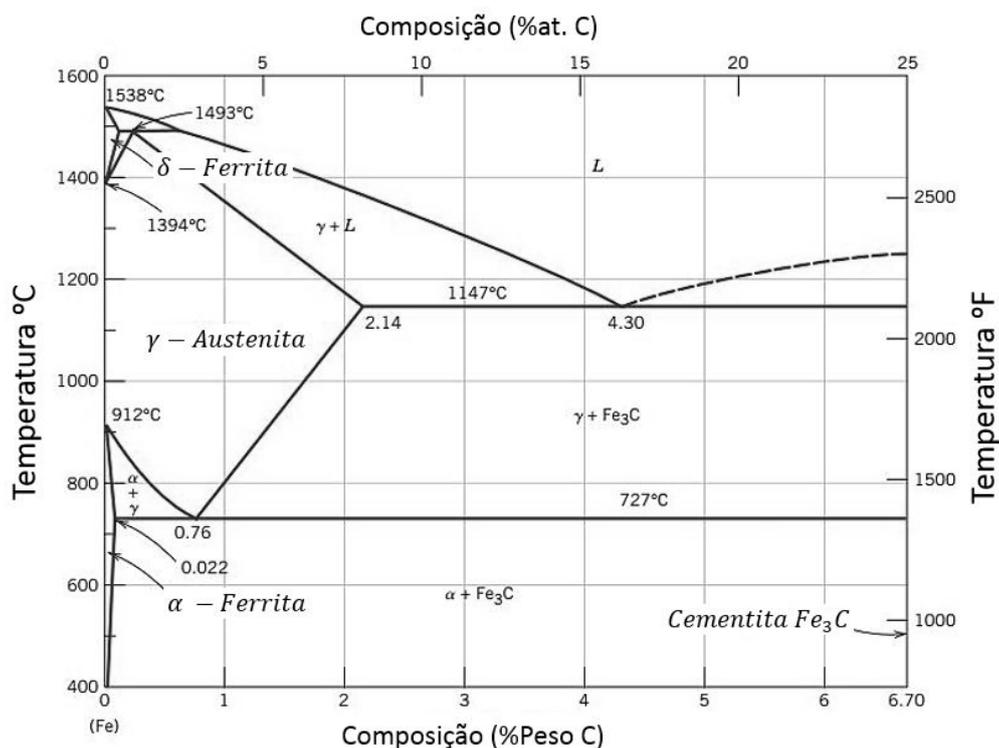


Figura 1 - Diagrama de equilíbrio Ferro-carbono. Fonte: Adaptado de Callister, 2007.

A partir do diagrama, segundo Chiaverini (1988) e Costa e Silva, A. L. e Mei, P. R. (1988), podemos definir as microestruturas relevantes a composição do aço (mostradas na Figura 2):

a) Austenita ( $\gamma$ ): Tem estrutura cúbica de face centrada (CFC), com grãos poligonais irregulares, com um limite de solubilidade máximo em torno de 2,11% de carbono à temperatura de 1147°C, o qual é comumente usado como separação teórica entre os aços e os ferros fundidos.

b) Ferrita ( $\alpha$  e  $\delta$ ): Tem estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) com grãos poligonais irregulares e praticamente não apresenta carbono em sua estrutura (limite de solubilidade 0,021% de carbono a 727 °C). Ainda há a Ferrita- $\delta$ , com a mesma estrutura, porém ocorrendo em temperaturas mais elevadas e com uma possibilidade de um teor máximo de carbono de 0,09% a 1495 °C.

c) Cementita ou  $Fe_3C$ : Possui uma estrutura ortorrômbica cristalina com composição química definida. Proporciona elevada dureza e resistência ao aço.

d) Perlita: oriunda da transformação eutetóide  $\gamma \rightarrow \alpha + Fe_3C$ , e constituída

por lamelas alternadas de ferrita  $\alpha$  e  $\text{Fe}_3\text{C}$ .

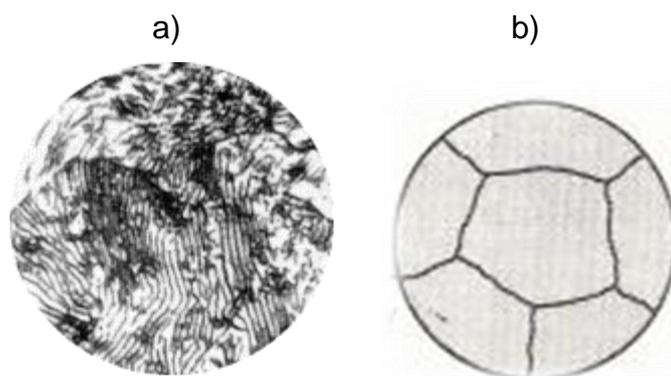


Figura 2 – (a) Perlita com cementita (áreas escuras) e ferrita (áreas claras); (b) austenita. Fonte: Adaptado de Van Vlack, 2000.

#### 4.1.2 CLASSIFICAÇÃO

Há uma variada gama de classificações para os aços, podendo ser organizadas conforme as aplicações, características intrínsecas do material, microestrutura, teor de carbono, entre outras.

##### 4.1.2.1 CLASSIFICAÇÕES NORMATIVAS

De acordo com Costa e Silva, A. L. e Mei, P. R. (1988), a classificação adotada pela ABNT (Associação Brasileira de normas Técnicas), por meio da NBR 6006 (102), segue as classificações normativas SAE (Society of Automotive Engineers) e AISI (American Iron and Steel Institute), que tem a seguinte regra de nomenclatura, na qual parte de um sistema genérico  $zzYxxA$  para designar os tipos de aço.

Nesse sistema descrito  $zz$  se refere ao elemento de liga que constitui o aço (carbono, cromo, níquel).  $Y$  é utilizado, quando necessário, para denotar o uso de elementos de liga especiais como, por exemplo, aço ao Vanádio (utiliza-se a letra  $V$ ). As letras  $xx$  denominam o percentual de carbono do aço multiplicado por 100, por exemplo, um aço  $zz10$  contém 0,1% de carbono. Por fim, a letra  $A$ , quando aplicável, serve para representar características que conferem maior qualidade ao material, como temperabilidade, por exemplo.

##### 4.1.2.2 CLASSIFICAÇÃO QUANTO À COMPOSIÇÃO QUÍMICA

De acordo com Costa e Silva, A. L. e Mei, P. R. (1988), as classificações pela composição Química podem ser divididas em aços carbono e aços ligados.

#### **4.1.2.2.1 AÇOS CARBONO**

São as ligas de ferro-carbono, sem adição de outros elementos de ligas. São os mais utilizados, em função da grande variedade de propriedades obtidas na sua formulação, variando o teor de carbono, e conformação, tendo um custo final menor em relação aos outros aços que contém elementos de liga. Eles podem ser subdivididos em baixo, médio e alto teor de carbono, dando características de aplicação diferentes para cada um.

Os aços de baixo teor de carbono têm percentuais menores do que 0,3% de carbono em sua composição e são utilizados quando se necessita de alta ductibilidade ou trabalho em solda. Já os de médio teor de carbono, possuem entre 0,3 a 0,5% de carbono, são empregados em processos de forjamento, pois têm boa ductibilidade a quente e uma resistência elevada quando frio após o processo. Por fim, os de alto teor de carbono tem teores acima de 0,5% de carbono e são usados quando é necessário um alto limite de escoamento.

#### **4.1.2.2.2 AÇOS LIGADOS**

São aqueles que possuem adição de elementos de liga. São mais difíceis de classificar, pois sempre há inovações surgindo que podem não se encaixar perfeitamente nas classificações, visto que eles podem conferir as mais variadas características à liga, como resistência à corrosão, ao desgaste, maior limite de escoamento, entre outros. Podem ser classificados da seguinte maneira:

- a) Aços de baixa liga: Contém elementos de liga inferior a 5%, e têm a finalidade de melhorar as propriedades de processabilidade e características finais do aço.
- b) Aços de média liga: São os que têm a somatória dos elementos de liga entre 5% e 10%. Um exemplo de aplicação é quando se deseja elevada

resistência mecânica em temperaturas elevadas, como aços para trabalho a quente (matrizes).

- c) Aços de alta liga: Elementos de liga presente em proporções maiores do que 10%. Atingem propriedades que não seriam possíveis apenas trabalhando o aço, como, por exemplo, elevada resistência à oxidação e elevada resistência mecânica e ao desgaste, sendo aplicáveis em matrizes para forja e estampagem.

## **4.2 CORROSÃO**

Segundo Gentil (1996), a corrosão é o ataque de um material, gerando desgaste do mesmo, sendo por ação do ambiente sob forma eletroquímica ou ataque químico, podendo ou não haver esforço mecânico.

Os tipos de corrosão podem ser classificados de acordo com os mecanismos, meio corrosivo, localização do ataque, morfologia, entre outros. Ter conhecimento da forma como o material está corroendo dá informações a respeito do mecanismo e das ações de proteção mais adequadas.

### **4.2.1 CUSTOS**

De acordo com um estudo de perdas por corrosão metálica realizado nos EUA pela NACE International (Gerhardus H. Koch, et al., 2002), o custo americano direto com perdas por corrosão é de US \$ 276 bilhões por ano, sendo que o valor gasto com métodos de controle foram de US \$ 121 bilhões, no qual revestimentos orgânicos representaram 88,3% desse custo.

O estudo também estimou os custos indiretos causados pela corrosão, que englobam fatores como perda de produtividade por interrupções, atrasos, falhas e fadigas, além de impostos sobre o tempo e bens de serviço que são necessários para compensar as perdas, chegando a um valor de US \$ 552 bilhões.

Essas quantias abrangem apenas Estados Unidos e a nível global os números devem atingir patamares muito maiores.

#### 4.2.2 CLASSIFICAÇÃO QUANTO A MORFOLOGIA

As diferentes formas de corrosão quanto à sua morfologia, são mostradas a seguir, segundo Gentil (1996).

- a) Uniforme: Ocorre de maneira generalizada, ao longo de toda superfície do metal, havendo uma perda uniforme de espessura em todo o material.
- b) Por placas: O material corroe de maneira não uniforme, ocorrendo em determinadas zonas do material.
- c) Alveolar: Tem essa denominação por desgastar o material formando sulcos similares a alvéolos que possuem fundo arredondado de profundidade menor que o diâmetro do ataque.
- d) Puntiforme: Ocorre de forma localizada em pontos na superfície, chamado pites, que são cavidades que com fundo formando ângulo e profundidade maior que seu diâmetro.
- e) Intergranular: a corrosão se processa entre os grãos da rede cristalina do material metálico, o qual perde as suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando solicitado por esforços mecânicos, desenvolvendo um mecanismo de corrosão sob tensão.
- f) Intragranular: Ocorre nos grãos da rede cristalina que causam fragilidade mecânica, facilitando a ocorrência de fraturas de corrosão sob tensão quando há tensão mecânica aplicada ou inerente do processo de fabricação.
- g) Filiforme: Corroe sob forma de filamentos finos, que se propagam, de forma a não se cruzarem, nas mais diferentes direções. Superfícies metálicas revestidas com tintas ou com outros metais são os mais susceptíveis, causando o deslocamento do revestimento.
- h) Esfoliação: é paralela à superfície do metal, ocorrendo em materiais que

tiveram suas estruturas alongadas ou achatadas, como chapas por exemplo.

- i) Dezincificação: Ocorre em ligas de cobre-zinco, característico pelo tom avermelhado que indica que o cobre permaneceu na estrutura e o zinco foi corroído.
- j) Empolamento pelo hidrogênio: O hidrogênio, por suas características moleculares, entra na estrutura intersticial do material, forma H<sub>2</sub> e expande o material formando de bolhas.

### 4.2.3 MECANISMOS BÁSICOS

A corrosão em geral, ocorre de três formas. O primeiro é o mecanismo químico, no qual há reações químicas do material com o meio sem produção de corrente elétrica. O segundo é o mecanismo físico, em que em que ocorre dissolução ou formação de liga de um metal líquido nos contornos de grão do metal. Por último, o mecanismo eletroquímico, através do qual há reações químicas com transferências de elétrons na presença de um eletrólito, conforme Gentil (1996).

### 4.2.4 MECANISMO DE CORROSÃO DO AÇO EM MEIO ÁCIDO

Tratando a corrosão eletroquímica do aço em meio aquoso, alvo desse trabalho, pode-se dizer que as reações ocorrem sob forma de semi-reações anódicas, em que há a oxidação com liberação de elétrons, e sob forma de semi-reações catódicas, na qual ocorre redução com captação de elétrons livres, conforme Gentil (1996).

Segundo Revie (2008), nas áreas anódicas a semi-reação geral é, conforme Equação 1:

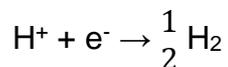


Equação 1 – Semi-reação anódica de oxidação do processo de corrosão eletroquímica do aço.

É uma reação rápida na maioria dos meios, sendo a semi-reação catódica a

controladora da velocidade de reação, pois costuma ser muito mais lenta.

Em soluções ácidas ou neutras sem presença de oxigênio, a semi-reação catódica predominante (Equação 2):



Equação 2 – Reação geral catódica de corrosão eletroquímica do aço em soluções ácidas ou neutras sem presença de oxigênio.

Quanto menor o pH do meio, maior o potencial de equilíbrio da reação de hidrogênio, ou seja, maior a diferença entre o potencial do hidrogênio e do aço e conseqüentemente maior a corrente de corrosão resultante. Portanto, em meios ácidos essa semi-reação é mais rápida do que em meios neutros ou alcalinos.

#### **4.2.5 EFEITO DO PH**

O pH do meio em que ocorre o processo corrosivo exerce papel fundamental sobre a velocidade de corrosão. Considerando um meio com água destilada, em pH de 4 a 10, a taxa de corrosão é regida pela difusão do oxigênio e independe do pH, pois a barreira de difusão de óxido ferroso hidratado se mantém constante, formando uma camada de contato na superfície do ferro com pH de, aproximadamente, 9,5. Dessa forma, a taxa de corrosão se mantém constante, conforme pode ser visto na Figura 3.

Em pH menores que 4 a barreira de óxido de ferro é dissolvida e o metal fica em contato direto com a solução e a reação de corrosão ocorre pela taxa de evolução do hidrogênio. A polarização anódica pode ocorrer em pH baixo, havendo um controle misto da corrosão (Revie, 2008). Porém, isso depende das impurezas do meio ou fases presentes no aço, sendo essa corrosão influenciada por fatores como o teor de carbono, laminação do aço, tratamento térmico, entre outros.

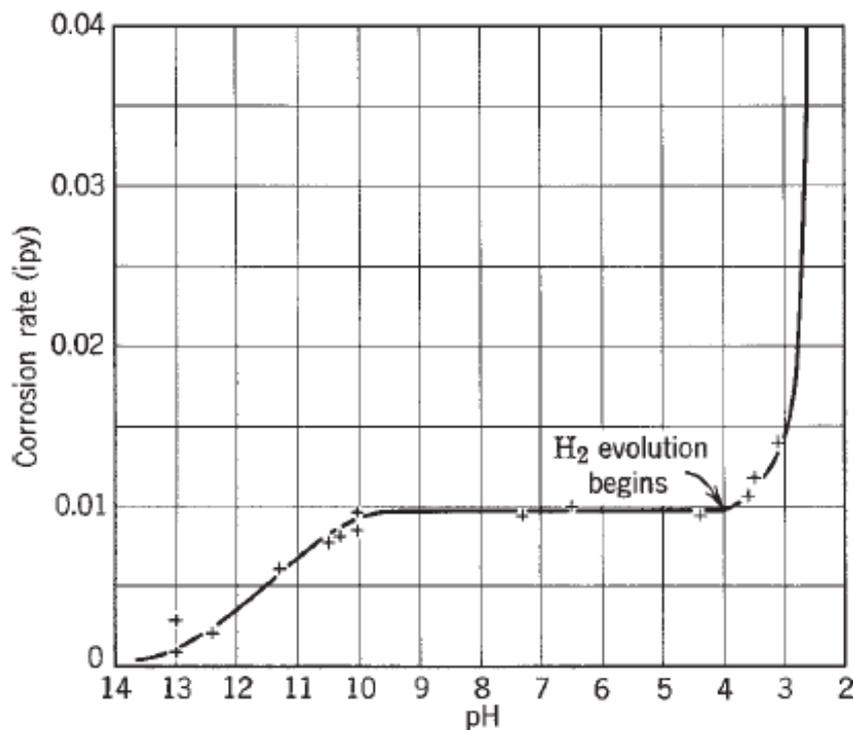


Figura 3 - Efeito do pH na corrosão do ferro em água exposta ao ar a temperatura ambiente. Fonte: Revie, 2008.

### 4.3 MECANISMOS DE PROTEÇÃO A CORROSÃO

Conforme Ahmad (2006), podemos classificar e definir os mecanismos de proteção contra a corrosão como: proteção catódica, controladas por inibidor, por revestimentos e pelo design do material.

#### 4.3.1 PROTEÇÃO CATÓDICA

O princípio da proteção catódica baseia-se no fato de que os elétrons de uma reação anódica são consumidos na reação catódica, sendo possível fornecer uma corrente contínua ao metal, de maneira a dispor de elétrons adicionais que aumentam a reação catódica, deslocando o potencial do cátodo para o ânodo, e diminuem a anódica, minimizando ou eliminando a corrosão (Ahmad, 2006).

É utilizado em estruturas metálicas subterrâneas e submarinas, como oleodutos, gasodutos e fundações estruturais, tendo aplicações em plataformas de perfuração de petróleo, submarinos, tubos de condensação em trocadores de calor, etc.

### 4.3.2 REVESTIMENTOS

Segundo Rossi (2007), os revestimentos podem ser metálicos, inorgânicos e orgânicos.

Os metais empregados nos revestimentos anticorrosivos podem ter sua ação protetora explicada por diversos fatores como formação de películas protetoras de óxidos, hidróxidos ou outros compostos; pela reação com os oxidantes do meio corrosivo (caso do alumínio, cromo, níquel e zinco); os metais usados nos revestimentos apresentam valores elevados de sobretensão ou sobrevoltagem, sendo por isso mais resistentes ao ataque ácido em meios não-aerados (caso do estanho, chumbo, zinco e cádmio). Revestimentos de metais nobres também podem ser utilizados. As técnicas mais frequentemente usadas para aplicação de revestimentos metálicos são: cladização, imersão a quente, aspersão térmica (metalização), eletrodeposição, deposição em fase gasosa e redução química (Rossi, 2007).

Os revestimentos inorgânicos são constituídos de compostos inorgânicos que exercem uma barreira constituída de óxidos e sais que impedem o contato do meio corrosivo com a superfície metálica. Entre os processos usados para obtenção de revestimentos inorgânicos, obtidos por reação entre o substrato e o meio, estão a anodização, cromatização e fosfatização (Rossi, 2007).

Atualmente, os revestimentos orgânicos representam um dos principais métodos de proteção anticorrosiva. O principal método orgânico de proteção é a pintura, que pode ser definida como toda composição aplicada em forma líquida ou pastosa que seja capaz de formar um filme em superfícies metálicas ou não-metálicas que, ao sofrer um posterior endurecimento, forma um revestimento sólido capaz de proteger os materiais contra os diversos meios corrosivos, conforme Rossi (2007).

Cerca de um terço da produção de tinta é usada para proteger e decorar superfícies metálicas, tornando a indústria de revestimentos uma das maiores do mundo em termos de produção. A grande maioria dos equipamentos metálicos e meios de transporte, como trens, navios, automóveis, aviões; além de estruturas enterradas subterrâneas, tais como tanques, oleodutos e gasodutos; estruturas offshore, entre outras, fazem uso de revestimentos.

O fluxo de corrente elétrica na superfície do metal é impedido quando aplicados revestimentos que tenham alta resistividade, como epóxis, vinis e

borrachas cloradas, por exemplo. Quanto maior a espessura do revestimento, maior a resistência elétrica do revestimento.

Em geral, são características de um bom revestimento ter um alto grau de aderência ao substrato, uma porosidade mínima no revestimento, uma alta resistência ao fluxo de elétrons, uma boa espessura e uma baixa taxa de difusão, em especial de água e íons agressivos como  $\text{Cl}^-$  (Ahmad, 2006).

### **4.3.3 PREVENÇÃO PELO DESIGN DO MATERIAL**

O design do projeto do equipamento é crítico para a vida útil do mesmo, sendo fundamental a escolha de materiais resistentes à corrosão do ambiente em questão, porém também é necessário o desenvolvimento de um design que leve em conta fatores como fluxo suave e turbulento de operação dentro do equipamento, pois a diferença da forma de fluxo pode levar ao desgaste prematuro de um material que não ocorreria de outra maneira.

Materiais e design são complementares um ao outro, e os seguintes fatores influenciam a vida útil do equipamento: Ambiente e localização geográfica, manutenção preventiva, ambiente corrosivo e velocidade do fluxo, projeto do equipamento para suportar bem a finalidade para o qual foi proposto, conexões e seleções dos materiais (Ahmad, 2006).

### **4.3.4 INIBIDORES**

Um inibidor é qualquer reagente capaz de suprimir significativamente um processo de corrosão ativo. Geralmente adicionados em pequenas quantidades, sem a necessidade de interrupção do processo, de acordo com sua solubilidade e dispersibilidade nos fluídos onde a corrosão deve ser inibida.

Entretanto, há certas condições em que o uso de inibidores não é recomendado, como em equipamentos e componentes sujeitos a fluxo turbulento, condições acima dos limites de estabilidade do inibidor, equipamentos sujeitos a velocidades acima de 4 m/s (Ahmad, 2006).

Os inibidores podem ser utilizados em diversas situações, como em sistemas de água de resfriamento, por exemplo, ou em sistemas de alimentação de caldeiras. Outros pontos da indústria como tubulações com gases ácidos, na indústria petroquímica, construção civil, entre outros, utilizam inibidores para

evitar a corrosão. Podemos citar o mercaptobenzotiazol, muito usado na proteção de motores de automóveis como um inibidor tóxico que justifica a pesquisa por novos inibidores ambientalmente mais corretos (Bolina, 2008).

Podem ser classificados das mais variadas formas (Figura 4), de acordo com seu mecanismo, constituição, aplicação, etc.

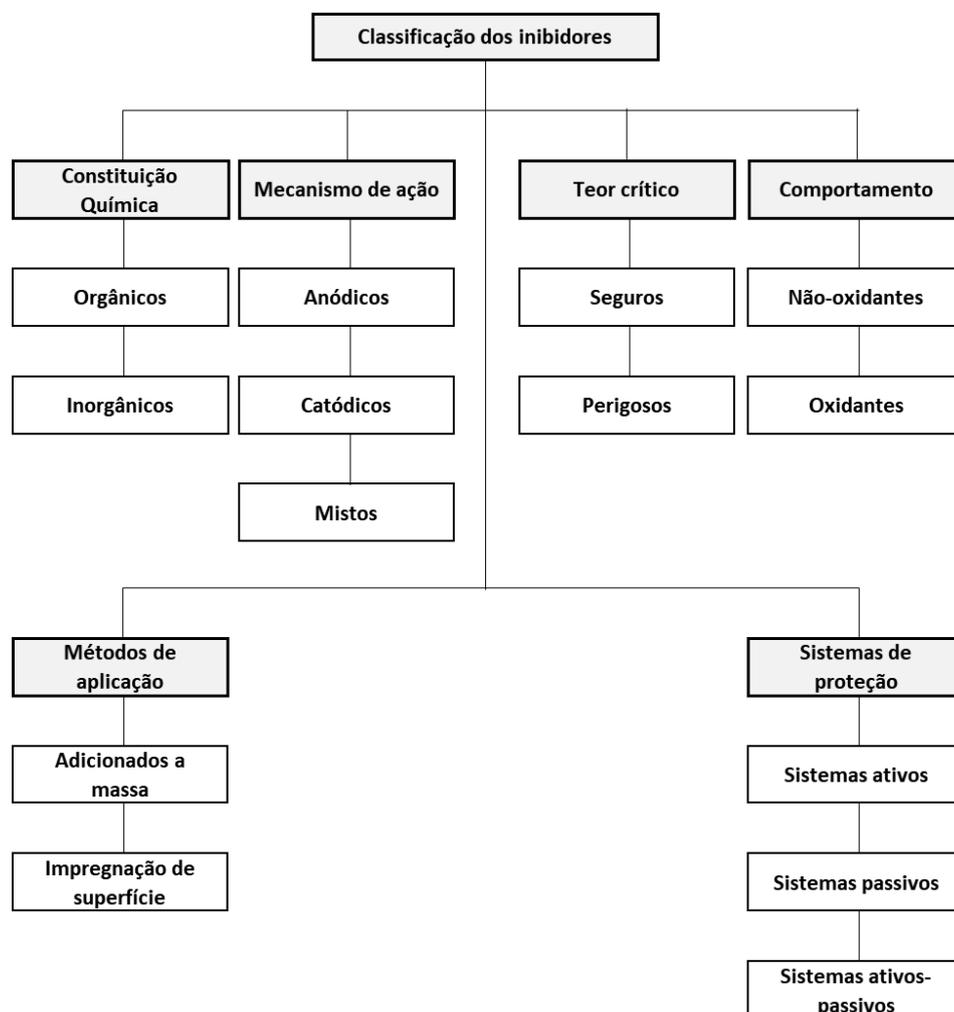


Figura 4 - Classificações dos inibidores de corrosão. Fonte: Adaptado de Bolina, 2008.

#### 4.3.4.1 INIBIDORES INORGÂNICOS

São os inibidores mais conhecidos e estudados, segundo Bolina (2008), sendo que alguns deles devido a sua toxicidade são estudados para serem substituídos por inibidores orgânicos naturais. Nitrito de sódio e cálcio, cloreto estano, cromato de potássio e molibdato de sódio são alguns exemplos de inibidores inorgânicos.

#### **4.3.4.2 INIBIDORES ORGÂNICOS**

Os inibidores orgânicos agem através do mecanismo de adsorção à superfície do metal, há a formação de um filme na superfície, retardando o processo de oxidação. Muito utilizados nas indústrias de óleo e gás, os principais representantes são aminas e ésteres.

Na maioria, os inibidores orgânicos são naturais, mas há alguns sintéticos, como o VCI (inibidor volátil de corrosão) e é muito utilizado quando se necessita proteger materiais metálicos em embalagens fechadas nos processos de armazenamento e transporte sem uso de óleos protetivos ou graxas, conforme Bolina (2008).

Eles reagem por adsorção à superfície metálica. Conforme a carga na superfície do metal o inibidor orgânico catiônico ou aniônico será adsorvido preferencialmente. Em cargas neutras não há adsorção preferencial, sendo possível a combinação de um inibidor juntamente com proteção catódica, atingindo uma proteção maior do metal.

Quando ocorre uma ligação entre o substrato e o inibidor por quimissorção, tanto o processo catódico quanto anódico são impedidos. Pode ser visto como exemplo um grupamento amina em uma cadeia carbônica, no qual o grupo amina doa um par de elétrons não compartilhado para a superfície do metal, deslocando moléculas de água da superfície e inibindo a corrosão em meio aquoso (Ahmad, 2006).

#### **4.3.4.3 INIBIDORES VERDES**

Uma importante classe dos inibidores orgânicos são os taninos, polifenóis solúveis em água com composição variada. São muito interessantes por serem encontrados em frutos, cascas, folhas e raízes de diversas plantas, muitas vezes em altas concentrações e com boa eficiência inibidora (Bolina, 2008).

Segundo Bolina (2008) os taninos são polifenóis de peso molecular variado, com fórmula que varia conforme sua composição, sendo solúveis em água e com a propriedade de precipitar proteínas. Podem ser encontrados em plantas, nas suas raízes, flores, frutos, folhas, cascas e na madeira, sendo que os dois últimos geralmente possuem as maiores concentrações.

Conforme Vespa (2017), os produtos naturais extraídos de plantas (sementes,

caules, folhas, polpas e cascas) e de animais (vitaminas e aminoácidos, por exemplo) em misturas, bem como o estudo de extratos puros, têm sido estudados progressivamente ao longo dos anos.

Rocha, Gomes e D'Elia (2010) estudaram a ação inibidora do extrato de casca de laranja em meio ácido (HCl,  $1\text{mol.L}^{-1}$ ) para aço carbono AISI1020, através de medidas de impedância eletroquímica, curvas de polarização anódica e catódica na temperatura ambiente, observando uma eficiência de 95% de inibição em 400ppm.

Odeunmi, Umoren e Gasem (2014), estudaram o extrato da casca de melancia (*Citrullus lanatus*) em aço carbono em meio ácido (HCl  $1\text{mol.L}^{-1}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $0,5\text{mol.L}^{-1}$ ) e através de espectroscopia de impedância eletroquímica e métodos de polarização demonstrou uma eficiência de inibição com valores máximos de aproximadamente 82%.

Amanda Petersen (2016) estudou 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, observando 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.

De modo geral, os inibidores verdes apresentam propriedades semelhantes aos inibidores comerciais já aplicados, sendo na sua maior parte adsorvidos na superfície metálica por mecanismos físicos ou químicos à temperatura ambiente, predominando em temperaturas maiores a quimissorção. O estudo para longos tempo de exposição ao inibidor se fazem necessários, pois a ação inibidora poderá aumentar ou diminuir e a estabilidade do filme formado deve ser avaliada para cada caso.

#### **4.3.4.4 ERVA-MATE**

Segundo Maccari (2005), a erva-mate é uma planta nativa da América do Sul, onde se destaca o consumo na forma de chimarrão, pertence à família Aquifoliaceae, a qual possui cerca de 600 espécies, a maioria do gênero *Ilex*.

A variação na composição química e na qualidade da erva-mate em função de características edafo-climáticas é um importante ponto para essa planta, pois apresenta variações conforme local de cultivo, clima, época do ano, entre

outros fatores. Como minerais presentes na planta podemos citar sódio (16,7 mg/100g), potássio (671,8 mg/100g), magnésio (287,7 mg/100g) e manganês (47,7 mg/100g) como destaques. Contém ainda vitaminas B1, B2, A, C, caroteno, riboflavina, colina, ácido pantotênico, inositol e aminoácidos.

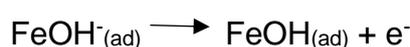
Cerca de 90% do consumo da Erva-mate se dá na forma de chimarrão, mas ela também possui aplicações em medicamentos (estimulante do sistema nervoso central), insumos de alimentos (corantes e conservantes alimentares, além de estar presente em vinhos, cervejas e outras bebidas), cosméticos (perfumes, desodorantes, etc), entre outras aplicações.

Ainda conforme Macari (2006) a Erva-mate tem cerca 7,41 a 11,35% de açúcares na sua composição, 7,55 a 11% de taninos e 0,97 a 1,79% de cafeína, sendo importante para a conservação das suas propriedades e composição o armazenamento sob baixos teores de oxigênio, de umidade e temperatura baixa.

#### 4.3.4.5 MECANISMOS

Conforme seu mecanismo, os inibidores podem ser classificados como catódicos, anódicos ou mistos, atuando para diminuir a velocidade de corrosão, como pode ser visto na Figura 5. Pode-se observar que o mecanismo anódico modifica a velocidade da reação anódica, gerando redução da velocidade de corrosão acompanhada de um aumento do potencial de corrosão. Um inibidor com mecanismo catódico, por sua vez, modifica a velocidade da reação catódica, fazendo com que o potencial de corrosão diminua, com a consequente redução da taxa de corrosão. Finalmente um inibidor com mecanismo misto atua reduzindo a intensidade de ambas reações, anódica e catódica, e a redução da corrosão é conduzida sem modificação apreciável do potencial de corrosão.

Segundo Ahmad (2006), no processo de dissolução anódica o fenômeno de adsorção e dessorção é predominante e pode ser observado da seguinte forma na Equação 3:





Equação 3 – Mecanismo anódico de corrosão do ferro. Fonte: Ahmad, 2006.

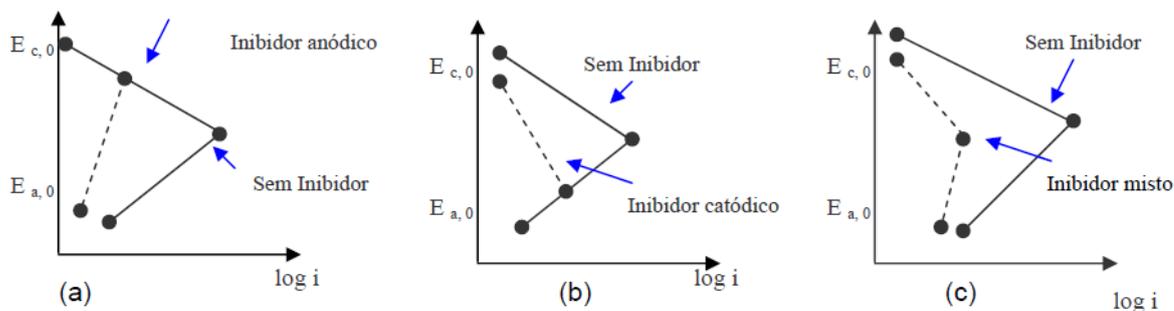
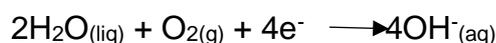


Figura 5 - a) Ação do inibidor anódico; b) Ação do inibidor catódico; c) Ação do inibidor misto. Fonte: Bolina, 2008.

As reações mostradas anteriormente são sujeitas à interação com o meio ambiente e a adsorção ou dessorção dependerá das espécies e do efeito dos grupos coordenadores. Os inibidores anódicos atuam tanto pela formação de uma película passivadora já citada anteriormente, quanto pela supressão de sítios anódicos deslocando as reações anterior, como por exemplo, pela presença de íons que concorrem ou interagem com o  $\text{OH}^-$  do meio deslocando a reação de formação do  $\text{FeOH}^-$ .

Pelo mecanismo catódico podemos considerar, conforme a Equação 4, dois mecanismos principais de corrosão:



Equação 4 - Mecanismos de redução do oxigênio e do hidrogênio. Fonte: Ahmad, 2006.

A adição de um inibidor, como zinco e magnésio, faz com que os sítios catódicos nos quais o oxigênio reage com o metal sejam sufocados pela precipitação de compostos insolúveis.

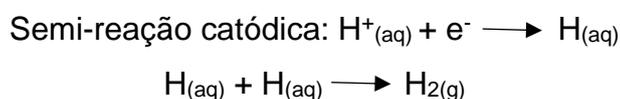
O caráter de adsorção determina a taxa de reação e o grau de inibição. A evolução do hidrogênio é afetada por um aumento na sobretensão, que pode

ser obtido adicionando sais de bismuto e antimônio, por exemplo, no qual obtém-se uma camada de hidrogênio adsorvido na superfície do cátodo, suprimindo a reação catódica.

Por fim os inibidores mistos, segundo Bolina (2008), formam filmes protetores, inibindo tanto a reação catódica quanto anódica. Os taninos e polifenóis são representantes dessa classe de compostos, assim como as aminas.

#### 4.3.4.6 MECANISMOS EM MEIO ÁCIDO

Em meio ácido, segundo Sastri (2011), podemos considerar os mecanismos de oxidação anódica e catódica conforme Equação 5.



Equação 5 – mecanismo catódico e anódico de corrosão em meio ácido. Fonte: Sastri (2011).

Pelas curvas de polarização, havendo um deslocamento da curva sem uma mudança na inclinação de Tafel indica um bloqueio dos sítios ativos da reação de corrosão sem afetar o mecanismo do processo de corrosão. Um aumento na inclinação de Tafel indica que há efeito do inibidor no mecanismo de reação de corrosão. Porém, como os estudos de potencial são realizados em condições de potencial e densidade de corrente extremos, distantes das condições normais de corrosão, isso pode acarretar diferença na adsorção e nos mecanismos de inibição em relação ao metal sob corrosão natural.

Os inibidores em meio ácido interagem com as reações de corrosão podendo formar um filme barreira na superfície do metal, impedindo a difusão de íons ou moléculas para a superfície do metal e retardando a corrosão. Os filmes formados por estes inibidores afetam tanto as semi-reações catódicas quanto as anódicas.

Outro modo de interação é o inibidor adsorvido impedindo a participação dos átomos de metal nas reações anódica e catódica sem afetar o mecanismo básico das reações de corrosão, não alterando as inclinações de Tafel e afetando as reações catódicas e anódicas.

Por fim, um terceiro modo de interação envolve as espécies intermediárias adsorvidas com átomos da superfície de metal, como átomos de hidrogênio e FeOH adsorvidas na dissolução anódica do ferro. Os inibidores de corrosão adicionados interferem na formação desses intermediários, formando eles, intermediários como Fe-Inibidor e FeOH-Inibidor. Isso resulta na alteração da inclinação de Tafel.

Em pH menores do que 2,0 a recombinação de átomos de hidrogênio para formar hidrogênio molecular é determinante para a velocidade de reação. Certos inibidores podem inibir a corrosão pela manutenção de átomos de hidrogênio adsorvidos no ferro, evitando a recombinação. Esse mecanismo pode ser explicado pelo fato de que adsorção de íons inibidores em superfícies metálicas altera o caráter da dupla camada de Helmholtz na interface metal-solução, resultando em mudanças nas taxas de reações eletroquímicas. A adsorção de cátions confere um potencial mais positivo à superfície do metal, aproximando os íons em solução. Assim, o potencial positivo adquirido impede a descarga de íons de hidrogênio carregados positivamente. Já para a adsorção de ânions o potencial ficará mais negativo no lado metálico da dupla camada de Helmholtz o que irá acelerar a descarga de íons de hidrogênio da superfície (Sastri, 2011).

#### **4.3.4.7 APLICAÇÕES INDUSTRIAIS E PATENTES**

Os inibidores têm ampla gama de aplicações com grande importância econômica. De acordo com Sastri (2011), nos EUA é estimado que US\$ 450 a 550 milhões possam ser economizados anualmente combatendo a corrosão em pontes, que tem como um dos grandes problemas o uso de sais de degelos para manter as rodovias e estradas livres da neve durante o inverno. Há alguns métodos de prevenção como reforço revestido com epóxi, proteção catódica, concreto de baixa permeabilidade e inibidores de corrosão. Os inibidores se apresentam como método de prevenção de baixo custo e fácil aplicação.

Outro uso importante dos inibidores é em metais ou ligas submetidas a pintura, esmaltagem, galvanização, laminação a frio e outros processos de acabamento que devem ter sua superfície livre de sais e óxidos. Para tal, a amostra é imersa em um banho de decapagem ácida para remover tais impurezas, contudo, o ácido pode atacar o metal e inibidores de corrosão são

adicionados à solução de decapagem para minimizar o ataque do metal pelo ácido (Sastri, 2011).

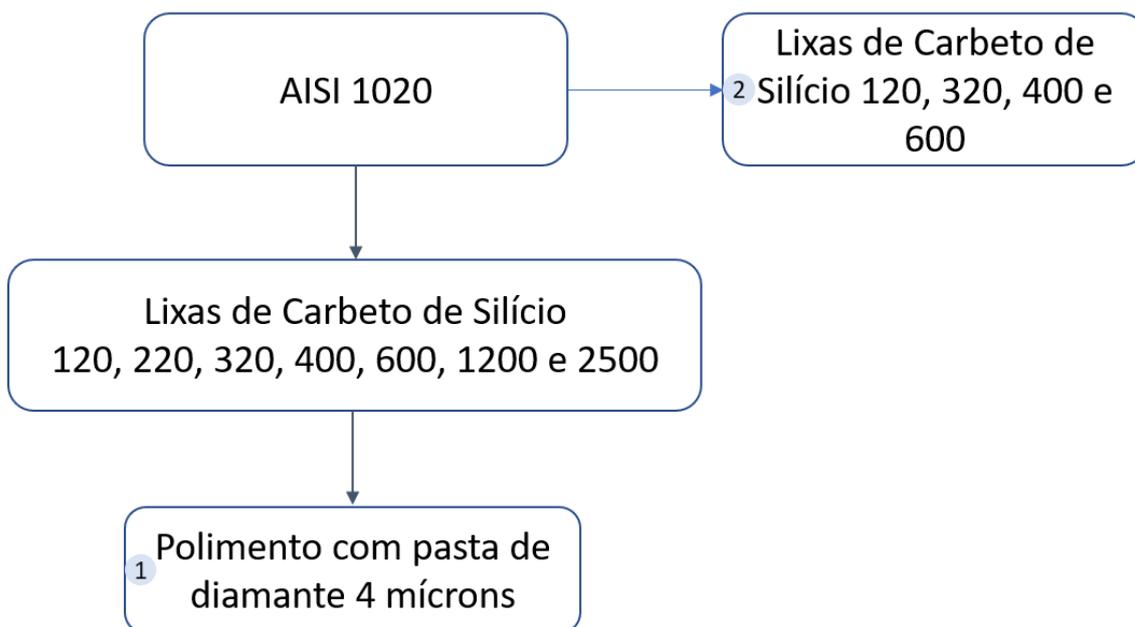
Na indústria do petróleo, as operações de extração ocorrem em um meio de duas fases com água e hidrocarboneto, porém é uma fina camada de água que leva à corrosão. Os inibidores utilizados na indústria petrolífera, tanto na produção quanto no refino, são ou insolúveis em água ou são compostos dispersíveis em água solúvel em óleo. Já há o desenvolvimento de inibidores, como por exemplo a substituição das aminas que formam filmes por propilenodramina, que funcionam por adsorção na superfície (Ahmad, 2006).

Em desenvolvimentos mais recentes há patentes sendo depositadas nessa área, tanto no Brasil quanto internacionalmente, entre elas pode ser citada a que trata de um inibidor verde de corrosão a base de extrato hidroalcoólico de *Phyllanthus amarus schum*, popularmente conhecido como quebra-pedras, com uso de tensoativo de óleo de coco. Esse desenvolvimento, código BR nº 102016003632—1 A2, visa o uso de inibidores verdes, bem como o desenvolvimento de estudo em plantas de fácil acesso e que podem estimular a economia local. O sistema de inibição formulado apresentou inibições máximas de 93,4%.

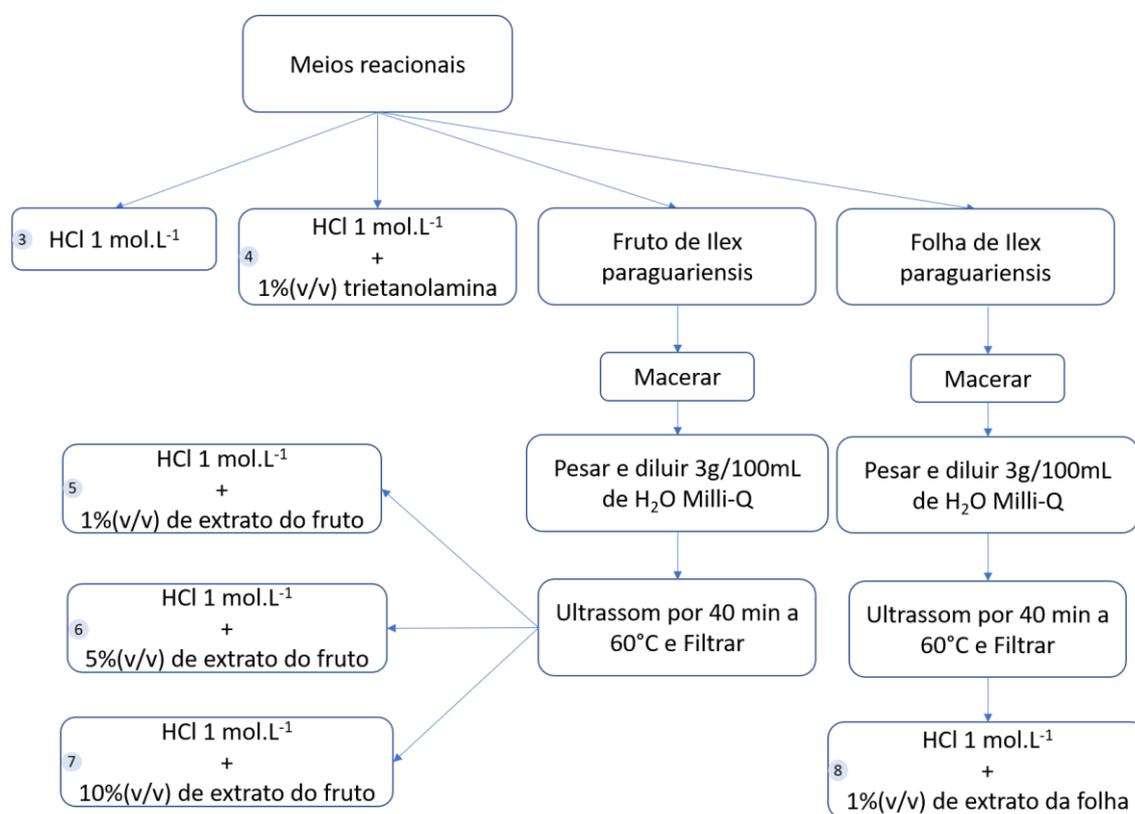
Uma segunda patente, BR nº 102015030218-5 A2, que corrobora à busca por novos inibidores verdes trata do uso de *Prasiola crista*, uma espécie de alga marinha, como inibidor de corrosão em ambientes salinos e ácidos. Teve como objetivo reduzir a aplicação de produtos inibidores de corrosão sintéticos, muitas vezes tóxicos, e de maneira geral estudaram a proteção de materiais, alcançando eficiências de até 75%.

## 5. METODOLOGIA

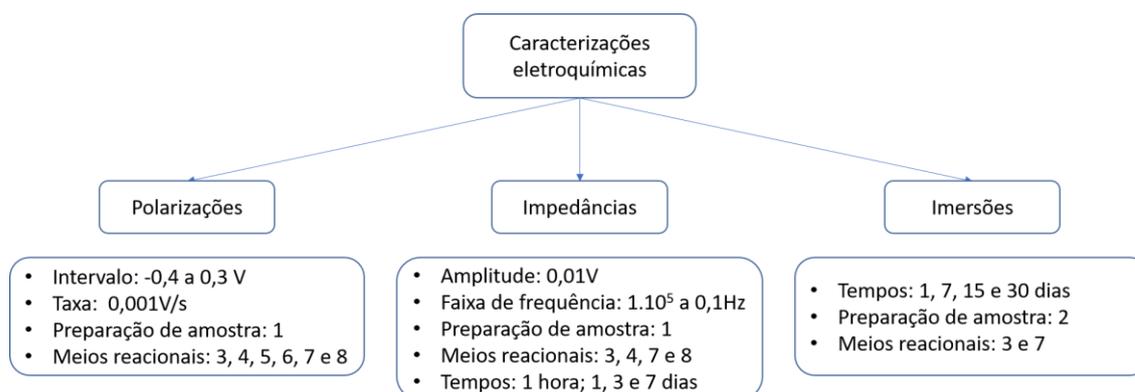
O devido trabalho foi realizado segundo os fluxogramas abaixo (Fluxogramas 1, 2 e 3), a serem detalhados a seguir.



Fluxograma 1 – Preparo de amostras de aço-carbono para análises.



Fluxograma 2 – Preparo dos meios reacionais para análises.



Fluxograma 3 – Caracterizações eletroquímicas realizadas e principais parâmetros.

## 5.1 PREPARO DE AMOSTRAS E EXTRATOS

Para realização dos experimentos foram selecionadas amostras de aço carbono, com composição previamente conhecida por análise de espectroscopia de emissão ótica, as quais foram cortadas em tamanhos de 4x3x0,5 cm, aproximadamente.

Essas amostras foram lixadas em uma série de lixas de carbetto de silício, com granulometrias de 120, 220, 320, 400, 600, 1200 e 2500, respectivamente, passando por fim em uma politriz, utilizando pasta de diamante de 4  $\mu\text{m}$ , para dar o acabamento à superfície da amostra. Para análises de impedância e polarização, apenas uma superfície passou pelo processo descrito. Já para a análise de perda de massa toda as faces foram lixadas, interrompendo o processo na lixa 600.

A amostra de fruto de *Ilex paraguariensis* foi preparada através de frutos frescos macerados, dissolvidos em água milli-Q em uma concentração de 3 g do fruto por 100 mL de solução, e postos em ultrassom, Maxiclean 1600A UNIQUE, por 40 minutos a 60°C. Após, essas amostras foram filtradas e diluídas em HCl, em concentrações de 1, 5 e 10 % (v/v) de extrato de fruto.

Já para a folha de *Ilex paraguariensis*, oriunda de uma amostra premium moída e embalada a vácuo, o procedimento em ultrassom seguindo os mesmos passos descritos para o fruto e em igual concentração, de 3 g/100mL, foram seguidos. Após, essas amostras foram filtradas e diluídas em HCl, em concentrações de 1 % (v/v) de extrato de folha.

O extrato das folha foi caracterizado por HPLC em Cromatógrafo líquido marca Shimadzu modelo 20-AD, no qual para a separação foi utilizada uma coluna

de fase reversa Phenomenex C18 Synergi Hydro-RP 80A (25 cm x 4,6mm x 4  $\mu$ m) sob condições de fluxo de 1 mL.min<sup>-1</sup> e temperatura do forno de 30°C. A fase móvel A foi composta de água acidificada com 0,3% de ácido fórmico e a fase móvel B, metanol acidificado com 0,3% de ácido fórmico. A amostra do extrato de folha erva mate, foi centrifugada, filtrada com membrana hidrofílica PVDF 0.22 $\mu$  e após diluída 1:10 com água Mili-Q.

Para vias de simplificação da nomenclatura, as amostras expostas ao HCl sem adição de inibidor foram nomeadas como B. Quando adicionado trietanolamina, extrato da folha ou as diversas concentrações de extrato do fruto foram nomeadas, respectivamente, como T, E, F1%, F5% e F10%.

Todas as soluções preparadas foram armazenadas em temperaturas abaixo de 3 °C e ao abrigo da luz.

## 5.2 CARACTERIZAÇÕES ELETROQUÍMICAS

As caracterizações eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica de 250 mL aproximadamente, com área de contato com a amostra de 0,785 cm<sup>2</sup>. Os eletrodos de trabalho usados foram as amostras de aço-carbono preparadas anteriormente, o eletrodo de referência foi um eletrodo de calomelano saturado e o contraeletrodo um fio de platina.

O equipamento usado para as polarizações e impedâncias foi um potenciostato Autolab modelo PGSTAT030, com sistema Nova 2.0 da Metrohm.

As polarizações foram realizadas em meios com soluções de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> sem nenhuma adição, com 1 %(v/v) de trietanolamina, com 1 %(v/v) de extrato da folha de *Ilex paraguariensis* e com 1, 5 e 10 %(v/v) de extrato do fruto de *Ilex paraguariensis*, nos quais todas as análises foram rodadas em triplicata. Foi monitorado o potencial de circuito aberto por uma hora seguido de varredura linear com taxa de 0,001 V/s, e faixa de varredura de -0,4 a 0,3 V em relação ao potencial de circuito aberto, indo do potencial catódico para o anódico.

Para as impedâncias foram preparadas duplicatas de soluções de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> sem nenhuma adição, com 1 %(v/v) de trietanolamina P.A. e com 1 %(v/v) de extrato da folha de *Ilex paraguariensis*, além de uma triplicata de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> com 10 %(v/v) de extrato do fruto de *Ilex paraguariensis*. Os sistemas foram

analisados em tempos de 1 hora, 1 dia, 3 dias e 7 dias. Os parâmetros usados foram de uma amplitude de oscilação do potencial de circuito aberto de 0,01V, faixa de frequência de  $1 \times 10^5$  a 0,1 Hz.

Além disso, foram realizadas análises de imersões, seguindo metodologia recomendada pela norma ASTM G31 com tempos de 1, 7, 15 e 30 dias, nas quais foram preparadas duplicatas de soluções de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  sem nenhuma adição e com 10 % (v/v) de extrato do fruto de *Ilex paraguariensis*. As amostras ficaram imersas suspensas por um fio de algodão, duas a duas, sem contato entre elas e nem com as paredes do recipiente. Após o período de análise as mesmas tiveram suas superfícies limpas com água deionizada, foram secas com secador e pesadas. Após, através do procedimento recomendado pela norma ASTM G1, no qual 200 g de NaOH e 20g de Zn metálico são colocados em 1 litro de água deionizada aquecida a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$ , aproximadamente, deixando as peças metálicas imersas durante 30 a 40 minutos, e então lavando-as com água deionizada e secando com auxílio de um secador, as peças foram submetidas quantas vezes foram necessárias e pesadas ao final de cada ciclo até obter-se uma massa estável.

### 5.3 CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E MICRESTRUTURAIS

Para saber a composição da amostra de aço carbono foi realizada uma análise de espectroscopia de emissão ótica em um espectrômetro Q2 ION da Brucker, no qual os resultados podem ser observados na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição da amostra de aço-carbono em % (mássico).

<b>Elemento</b>	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Al	Co
<b>% em massa</b>	0,196	0,0365	0,829	0,0177	0,0157	0,0110	<0,005	<0,005	0,0554	<0,01
<b>Elemento</b>	Cu	Nb	Ti	V	W	Pb	Sn	B	Fe	
<b>% em massa</b>	<0,01	<0,001	<0,001	<0,001	<0,01	<0,002	<0,001	0,0005	98,8	

Uma análise metalográfica da amostra também foi realizada a fim de identificar a distribuição da microestrutura na liga, conforme Figura 6 e Figura 7, observando-se uma matriz de perlita (zonas cinzas) com ferrita pro eutetoide (zonas brancas). O equipamento usado foi um Microscópio Óptico Trinocular

Leica e as amostras polidas foram observadas em aumentos de 200x e 500x após serem submetidas a um ataque em reagente Nital com 2% de ácido nítrico em etanol.

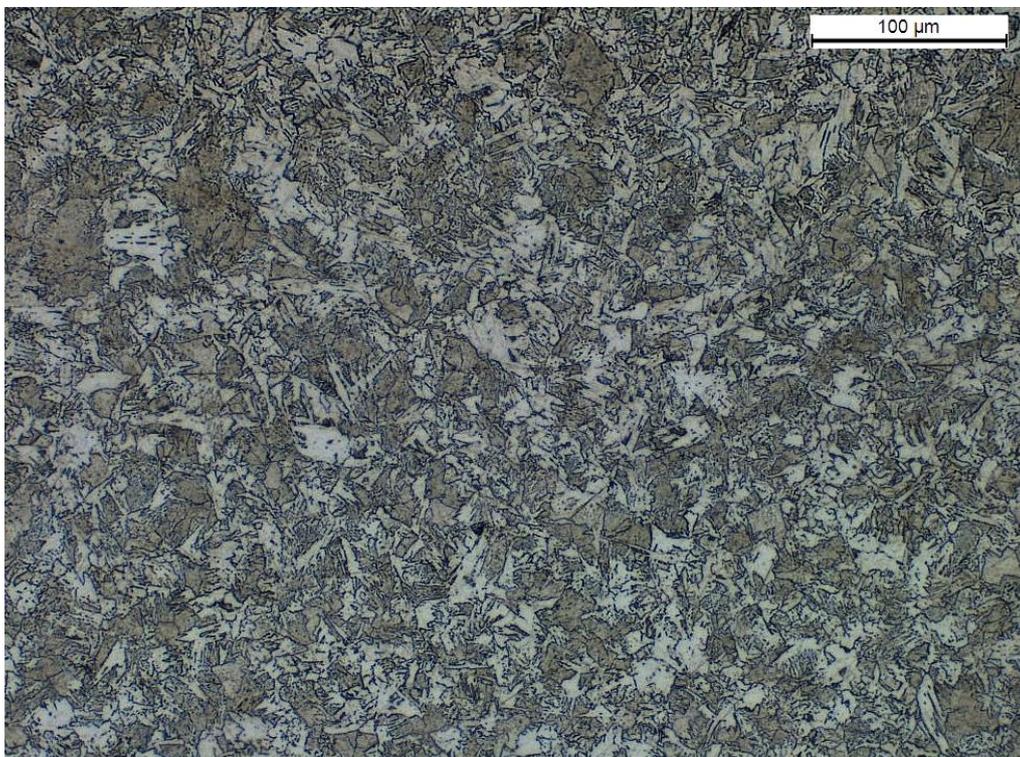


Figura 6 – Análise metalográfica do aço AISI 1020. Escala 100 μm.

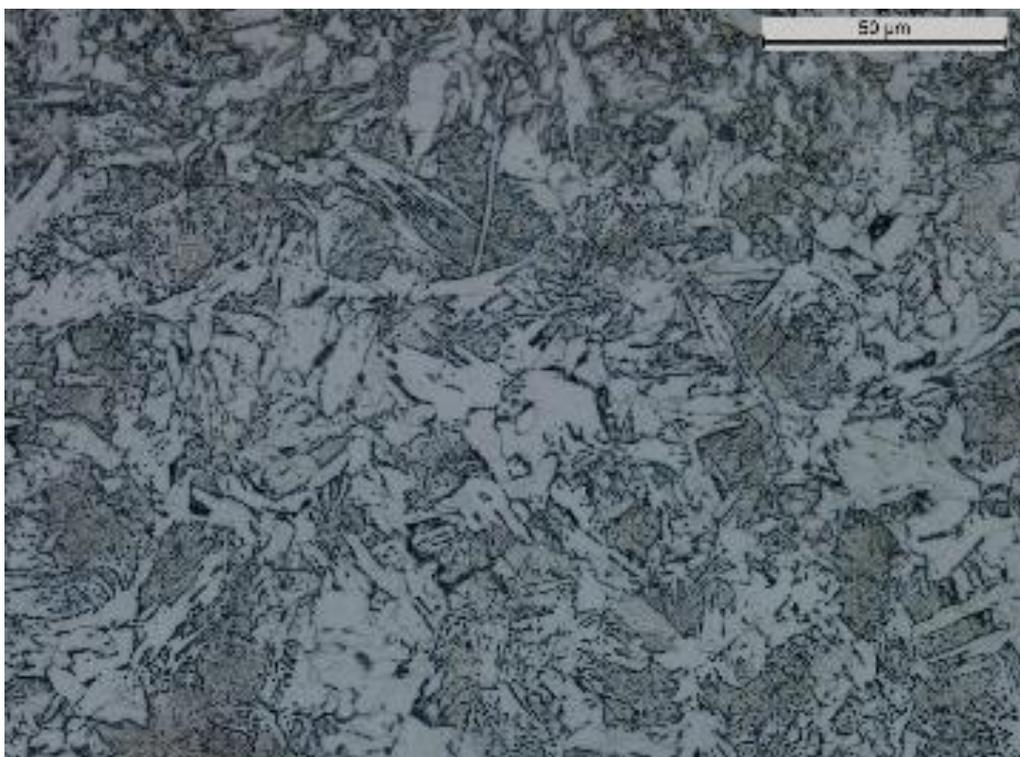


Figura 7 – Análise metalográfica do aço AISI 1020. Escala 50 μm.

As amostras de aço-carbono foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, equipamento Zeiss EVO30, com uma aceleração de tensão de 20 KV, avaliando as superfícies após as análises eletroquímicas.

Além disso, as mesmas amostras foram submetidas a interferometria de LASER para avaliação do perfil de topografia, equipamento Brucker Countor GT, fazendo uso de laser verde, emitindo a avaliação das superfícies após as análises eletroquímicas.

Para as caracterizações das amostras oriundas dos ensaios eletroquímicos, as mesmas foram reservadas e, antes de serem analisadas, tiveram suas superfícies limpas de óxidos formados através do procedimento recomendado pela norma ASTM G1, no qual 200 g de NaOH e 20g de Zn metálico são colocados em 1 litro de água deionizada aquecida a 90 °C, aproximadamente, deixando as peças metálicas imersas durante 30 a 40 minutos, após lavando-as com água deionizada e secando com auxílio de um secador.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 6.1 HPLC

A concentração inicial da corrida foi de 0% de fase B, passando para 30% de B em 16 min, aumentando para 35 % de B em 21 min, posteriormente para 40% de B em 25 min, 60 % de B em 41 e mantendo por 2 min, retornando à condição inicial em 2 min e mantendo pelo restante do tempo. Os cromatogramas foram obtidos entre 200 e 600 nm e processados em 272 nm para a identificação e quantificação da cafeína e da teobromina, em 325 para o ácido clorogênico e derivados, e 354 para a rutina.

A identificação dos compostos foi realizada utilizando curvas analíticas dos padrões de cafeína, teobromina, rutina e ácido clorogênico. Os compostos derivados do ácido clorogênico foram quantificados utilizando a curva do mesmo. As figuras de mérito analisadas foram linearidade ( $R^2$ ), limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), O LOD e o LOQ foram calculados de acordo com a Equação 6:

$$\text{LOD} = 3,3 \times s/S$$

$$\text{LOQ} = 10 \times s/S$$

Equação 6 - Limite de detecção (LOD) e Limite de quantificação (LOQ)

Os parâmetros da curva de calibração usada para quantificação estão descritos na Tabela 2.

Tabela 2 - Parâmetros da curva de calibração

Composto	Intervalo linear (ppm)	$r^2$	LD	LQ	$y=ax+b$
Teobromina	0,24-78,4	0,999 9	11, 7	35,3 3	$y=32886,4$ $x + 436,6$
Cafeína	3,0-183,4	0,997 1	0,9 9	2,99	$y=29674,4$ $x +$ 61909,1
Rutina	2,6-108	0,990 1	0,8 6	2,61	$y=36853,9$ $x - 159377$
Ácido clorogênico	6,5-250	0,999 6	2,1 5	6,51	$y=31474,6$ $x - 15593$

A quantificação das amostras é apresentada abaixo na Tabela 3.

Tabela 3 - Quantificação dos compostos encontrados em mg/g de amostra

	<b>Teobromina</b>	<b>Cafeína</b>	<b>3-CQA</b>	<b>Ac clorogênico</b>	<b>3,4 DQA</b>	<b>3,5 DQA</b>	<b>Rutina</b>
Extrato da folha 1:10	3,22	20,26	36,49	46,85	10,57	26,41	2,18

Conforme observado, há uma alta concentração de polifenóis (ácido clorogênico), xantinas (cafeína e teobromina) oriundas dos alcalóides, além dos ácidos 3-cafeoilquínico, 3,4-dicafeoilquínico e 3,5-dicafeoilquínico e flavonóides (Rutina).

Essas estruturas têm potencial de inibição conhecidos na literatura, com destaque para o ácido clorogênico (polifenol) que se encontra em alta concentração na amostra de extrato da folha, tendo forte potencial para explicar o potencial inibidor das amostras em estudo, necessitando mais estudos para propor um mecanismo e comprovar a adsorção dessas moléculas no aço-carbono em meio ácido.

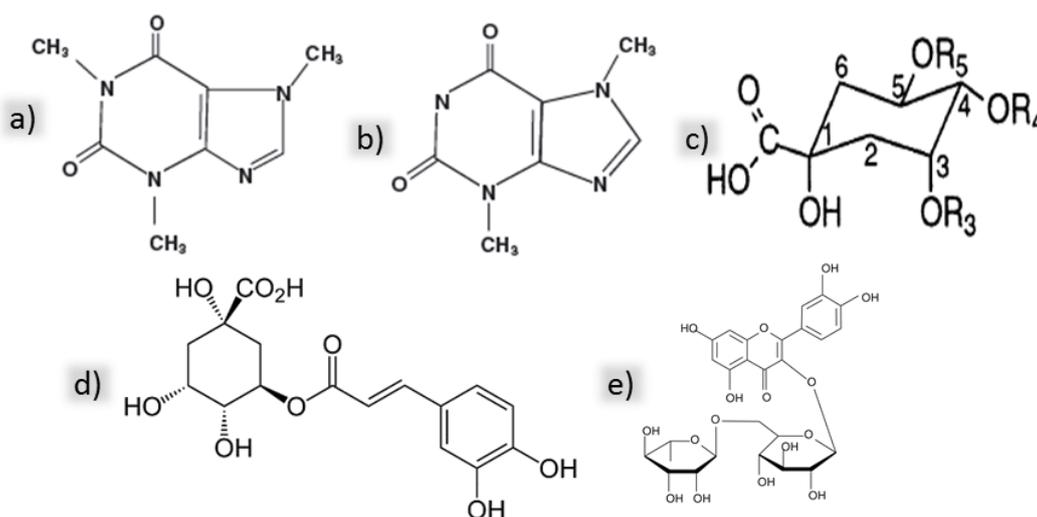


Figura 8 - Estrutura molecular da (a) cafeína, da (b) teobromina, dos (c) derivados cafeoil, do (d) ácido clorogênico e da (e) rutina.

## 6.2 IMPEDÂNCIAS

Analisando as amostras de branco (amostras de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>) nas quais foram realizadas Impedância em potencial de circuito aberto pode-se ver a

formação de pelo menos um arco capacitivo. Após uma hora de imersão as amostras apresentavam a menor resistência de polarização. Acredita-se que a superfície eletroquímica não estava estável na primeira medida, e que o processo de corrosão avançou após um dia de imersão de tal modo que os produtos intermediários originaram um aumento da resistência de polarização, conforme Figura 9. Já para os demais tempos houve uma queda na resistência de polarização, o que indica um aumento da tendência à corrosão com o tempo. Observou-se ao retirar as amostras, que as mesmas apresentavam característica de corrosão por frestas nas bordas, o que pode ter impulsionado a formação do segundo arco para maiores tempos de imersão.

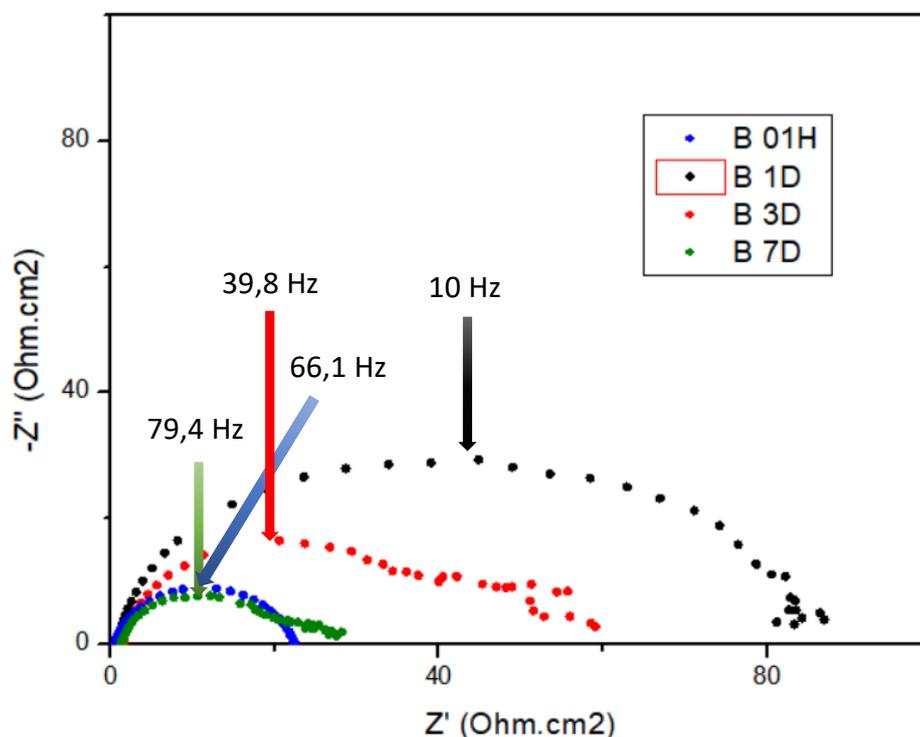


Figura 9 – Diagrama de Nyquist de uma amostra exposta ao HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> (amostra B) com valores de frequência do ponto máximo.

Nas amostras com 1 %(v/v) de trietanolamina (Figura 10) pode-se observar, que em 01 hora sob potencial de circuito aberto as amostras apresentaram elevada resistência de polarização, que diminui com o passar do tempo, indicando que a trietanolamina não modifica drasticamente o mecanismo de corrosão do aço pelo HCl, contudo não se observa a formação de um segundo arco, mesmo para tempos de imersão maiores, podendo estar associado a uma diminuição da corrosão por fresta.

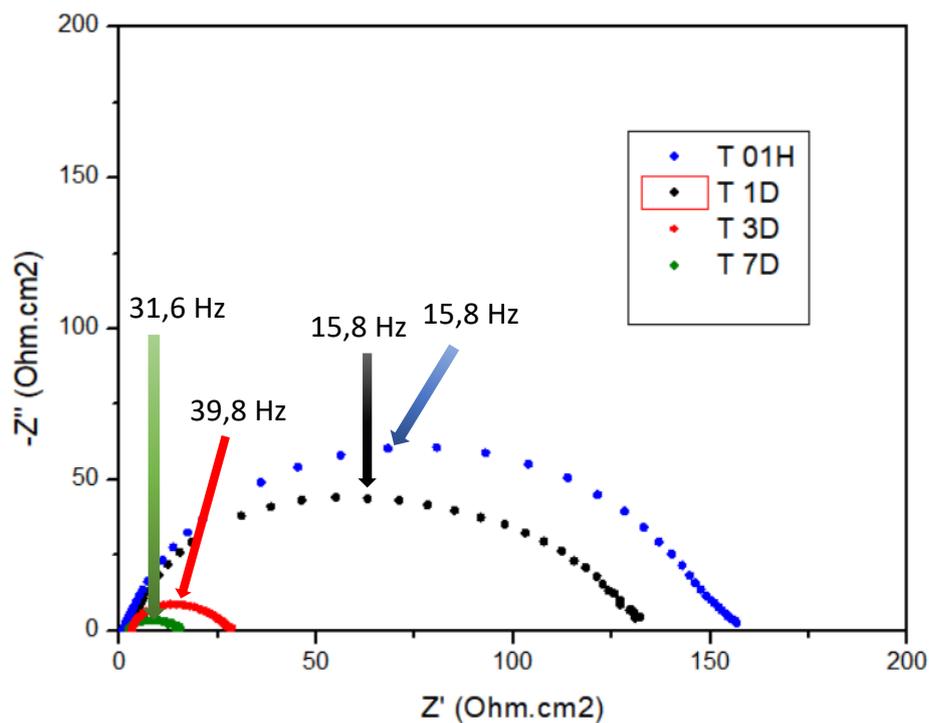


Figura 10 – Diagrama de Nyquist de uma amostra exposta ao HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> com 1 %(v/v) de trietanolamina (amostra T) com valores de frequência do ponto máximo.

Nas amostras com 1 %(v/v) de extrato da folha (Figura 11) se pode observar o mesmo comportamento descrito quando as amostras foram expostas ao HCl sem inibidor, apresentando valores de resistência de polarização intermediários para uma hora de imersão, aumentando após um dia, mas que novamente voltam a decrescer para maiores tempos.

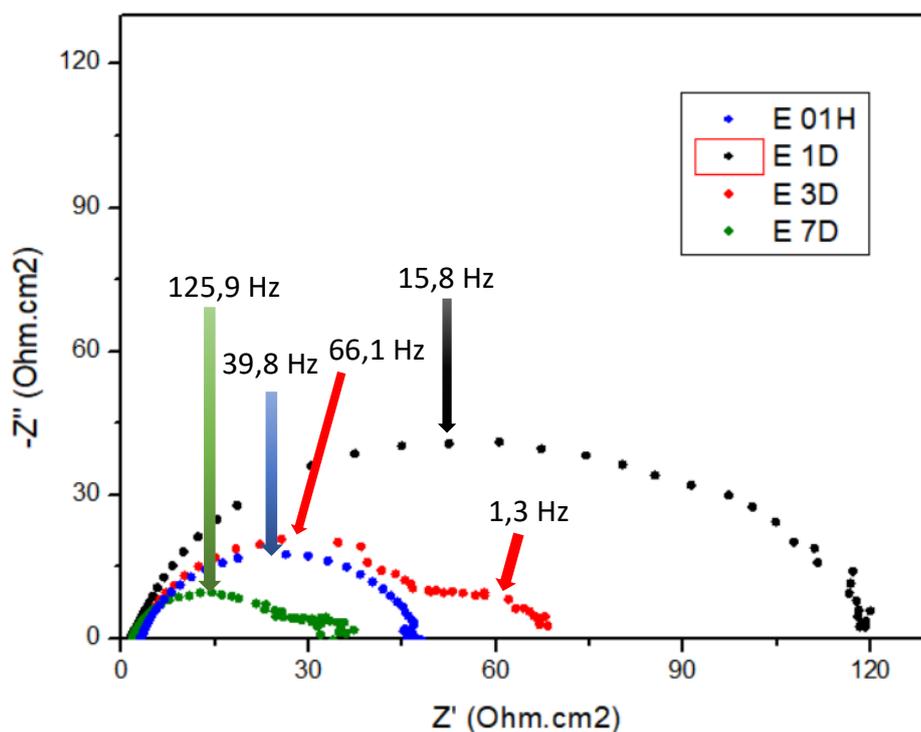


Figura 11 – Diagrama de Nyquist de uma amostra exposta ao HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> com 1 %(v/v) de extrato de folha de *Ilex paraguariensis* (amostra E) com valores de frequência do ponto máximo.

Nas amostras com 10 %(v/v) de extrato de fruto (Figura 12) não se observou diferença entre uma hora e um dia de imersão, onde as amostras apresentaram a formação de um único arco capacitivo com resistência de polarização da ordem de 200  $\Omega$ .cm<sup>2</sup>. Após tempos maiores de imersão houve a diminuição da resistência de polarização e a formação de um segundo arco capacitivo, novamente associado à formação de frestas.

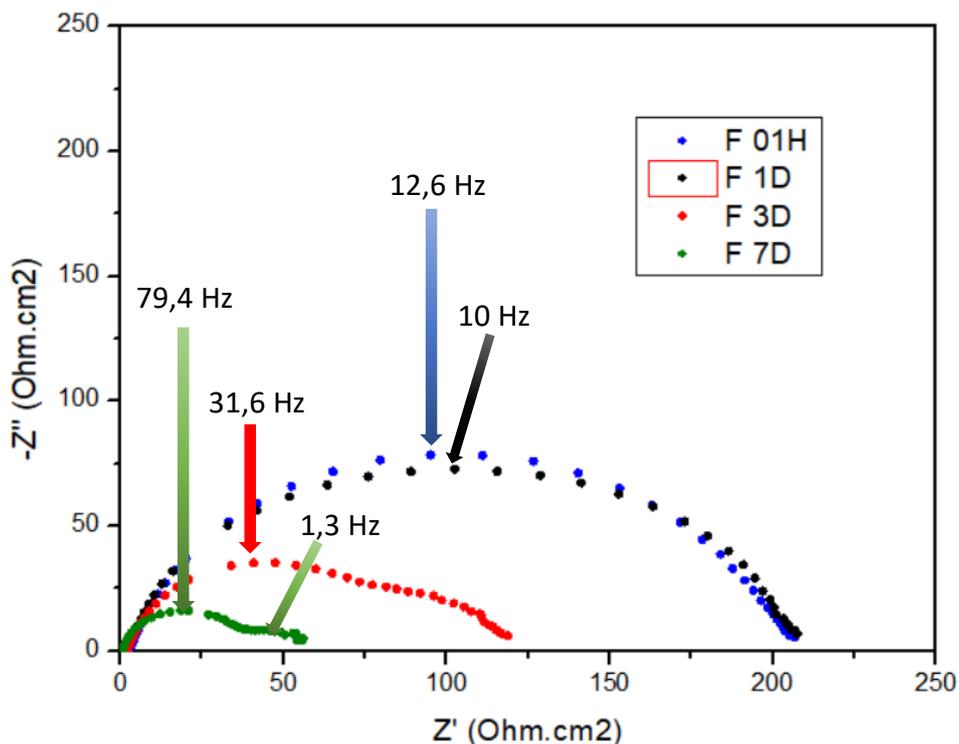


Figura 12 – Diagrama de Nyquist de uma amostra exposta ao HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> com 10 % (v/v) de extrato de fruto de *Ilex paraguariensis* (amostra F) com valores de frequência do ponto máximo.

Comparando os resultados para os tempos de imersão de 1, 3 e 7 dias, entre os sistemas propostos (demonstrado na Figura 13, Figura 14 e Figura 15) é possível observar, para as amostras expostas ao meio contendo trietanolamina, um aumento da resistência de polarização em comparação com as amostras expostas ao HCl sem inibidor apenas para o primeiro dia de imersão. Após, o sistema com trietanolamina apresentou os menores valores de resistência a polarização, o que indica que o efeito inibidor da trietanolamina foi limitado.

As amostras que foram expostas ao meio que continha extrato da folha de *Ilex paraguariensis* apresentaram uma leve capacidade inibidora em relação as amostras sem adição de nenhum composto. Entretanto, o extrato do fruto de *Ilex paraguariensis* apresentou maior capacidade inibidora, como indicado pelos maiores valores de resistência de polarização em comparação com os demais sistemas, independente do tempo de imersão.

Entretanto, esses testes preliminares não podem ser tomados como conclusivos em função dos problemas de fresta ocorridos ao longo dos experimentos, necessitando maior quantidade de análises e resultados.

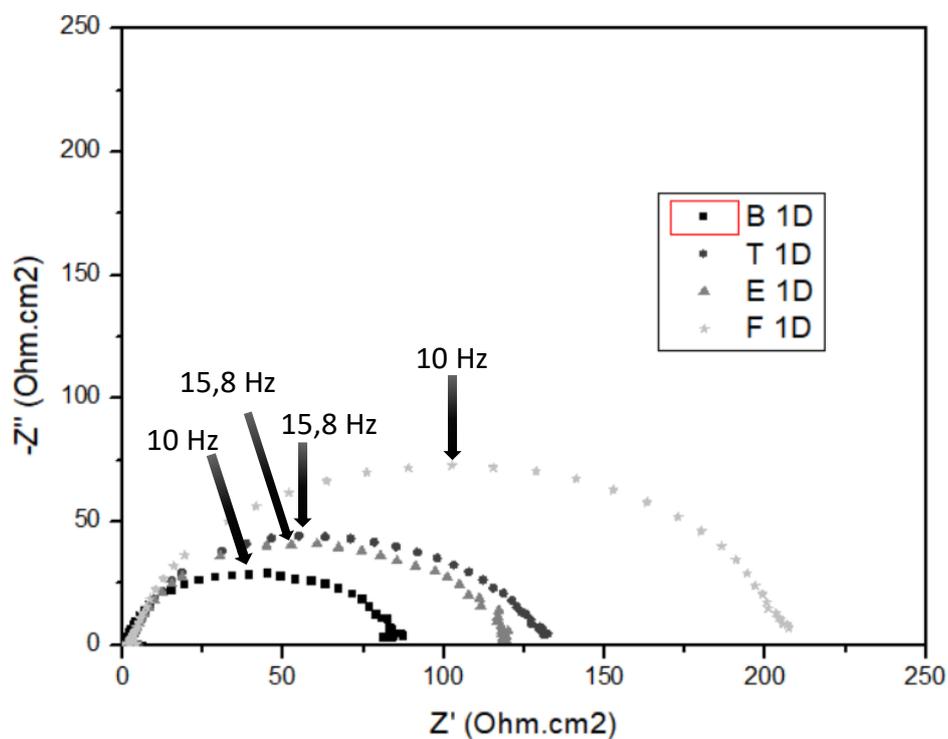


Figura 13 - Diagrama de Nyquist comparativo entre amostras, com 1 dia de imersão, em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> sem nenhuma adição (amostra B), com 1 %(v/v) de trietanolamina P.A. (amostra T), com 1 %(v/v) de extrato da folha de *Ilex paraguariensis* (amostra E) e com 10 %(v/v) de extrato do fruto de *Ilex paraguariensis* (amostra F) com valores de frequência do ponto máximo.

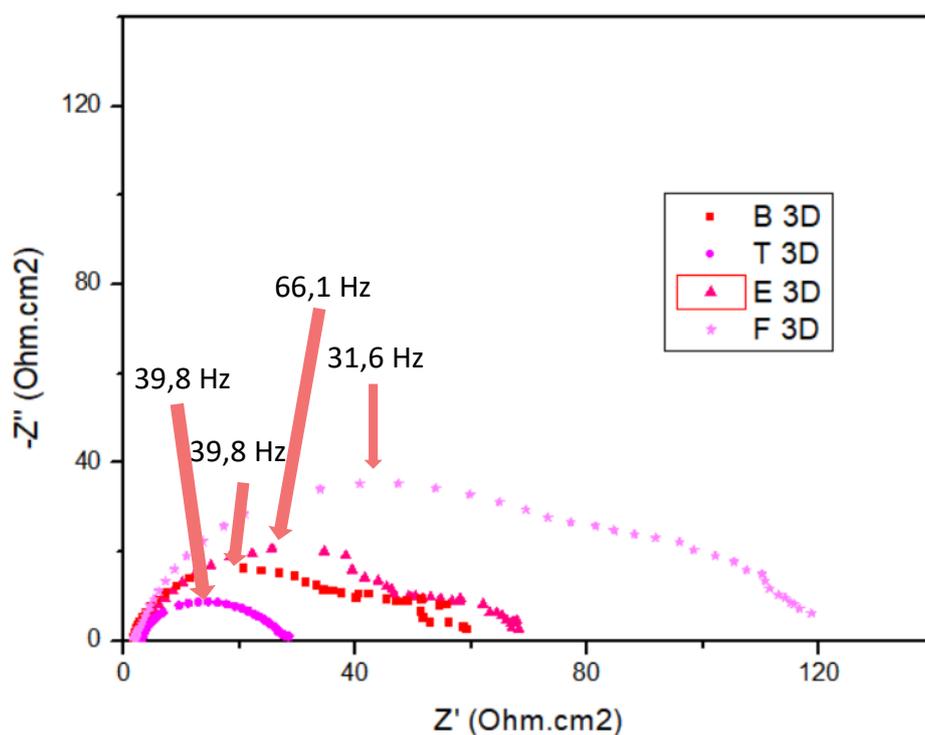


Figura 14 - Diagrama de Nyquist comparativo entre amostras, com 3 dias de imersão, em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> sem nenhuma adição (amostra B), com 1 %(v/v) de trietanolamina P.A. (amostra T), com 1 %(v/v) de extrato da folha de *Ilex paraguariensis* (amostra E) e com 10 %(v/v) de extrato do fruto de *Ilex paraguariensis* (amostra F ) com valores de frequência do ponto máximo.

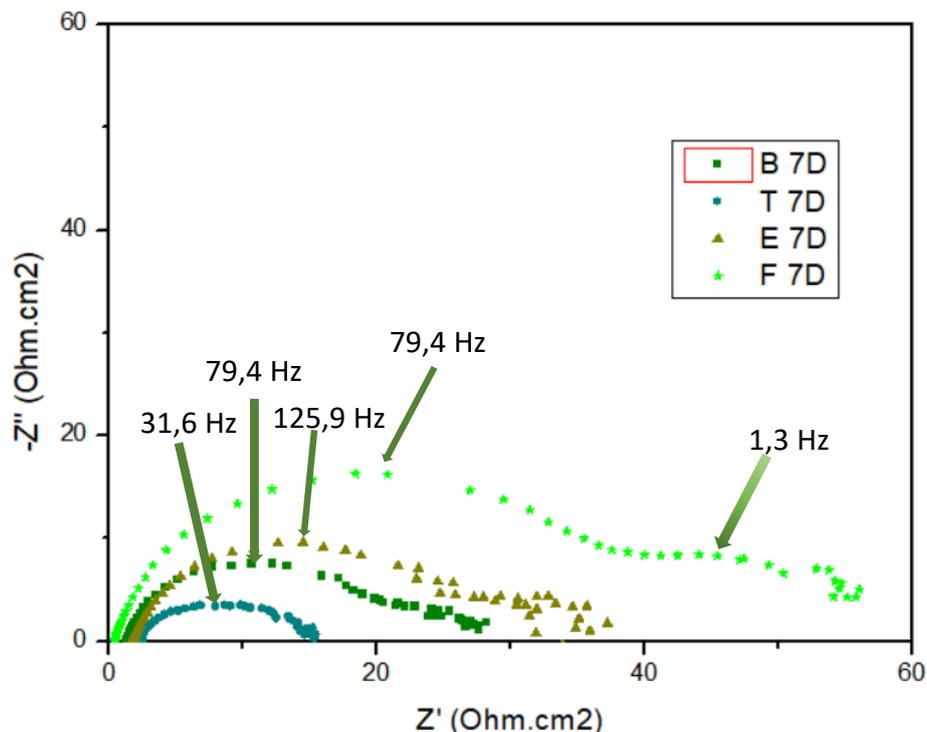


Figura 15 - Diagrama de Nyquist comparativo entre amostras, com 7 dias de imersão, em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> sem nenhuma adição (amostra B), com 1 %(v/v) de trietanolamina P.A. (amostra T), com 1 %(v/v) de extrato da folha de *Ilex paraguariensis* (amostra E) e com 10 %(v/v) de extrato do fruto de *Ilex paraguariensis* (amostra F ) com valores de frequência do ponto máximo.

### 6.3 POLARIZAÇÕES

Avaliando as curvas de polarização das amostras (Figura 16) observa-se para todas elas inclinações de Tafel bem definidas, caracterizando controle por transferência de carga, típica do aço em meio ácido. A presença dos diferentes inibidores não acarretou mudanças significativas no aspecto geral das curvas, indicando não haver mudança no mecanismo de corrosão.

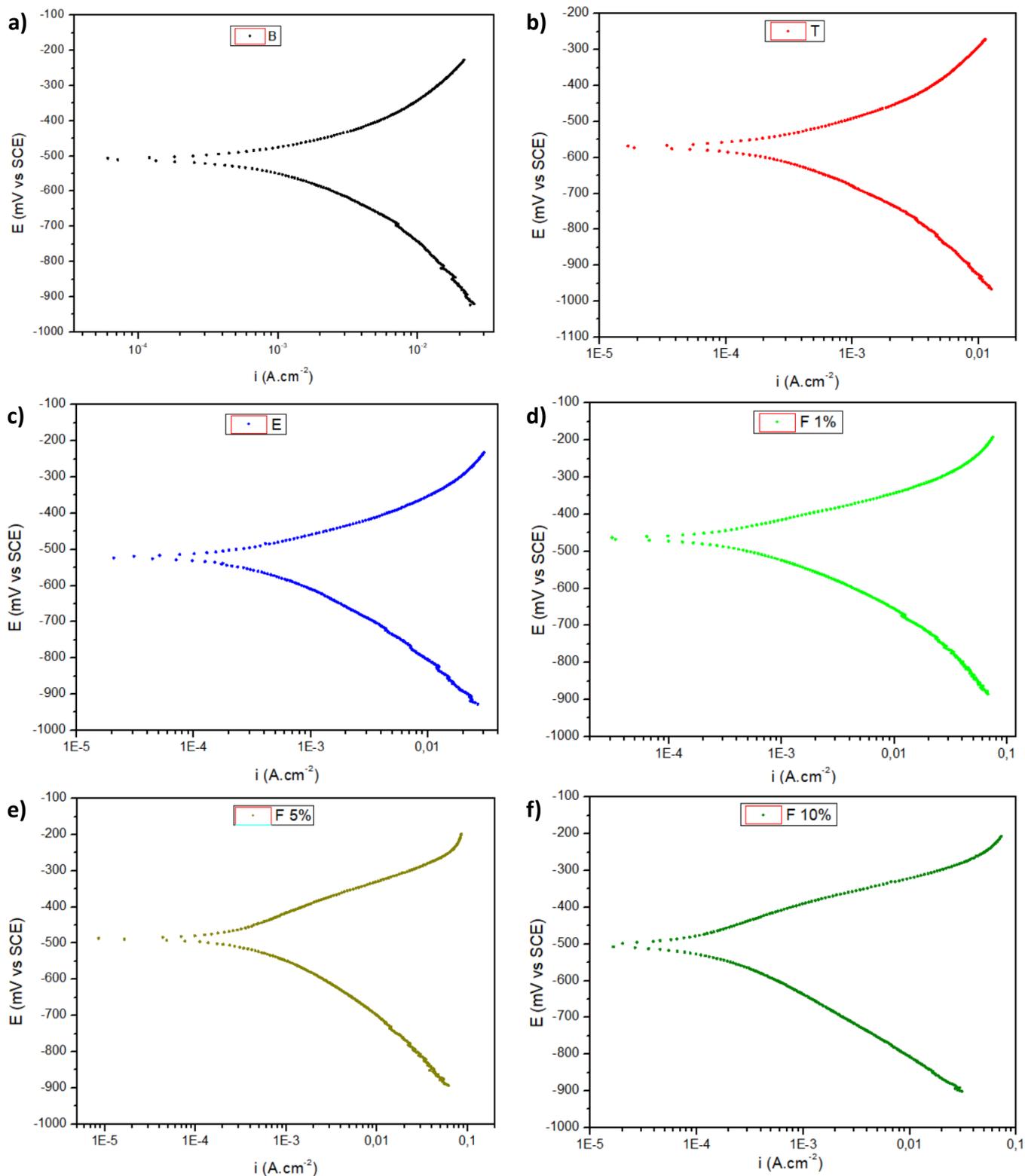


Figura 16 - Curva de polarização para amostras exposta ao (a)  $HCl$  1 mol.L<sup>-1</sup> sem nenhuma adição (amostra B); (b) com 1 % (v/v) de trietanolamina (amostra T); (c) com 1 % (v/v) de extrato da folha de *Ilex paraguariensis* (amostra E); (d) com 1 % (v/v) de extrato do fruto de *Ilex paraguariensis* (amostra F 1%); (e) com 5 % (v/v) de extrato do fruto de *Ilex paraguariensis* (amostra F 5%) e (f) com 10 % (v/v) de extrato do fruto de *Ilex paraguariensis* (amostra F 10%), com 01 hora de OCP.

Além disso, conforme Figura 17, de modo comparativo, utilizando o sistema

contendo extrato de fruto com concentração de 10 %(v/v) para comparação com as demais, pode-se observar uma mudança significativa nas inclinações catódica e anódica de Tafel da amostra com extrato do fruto e uma certa diminuição do potencial de corrosão para amostras de trietanolamina.

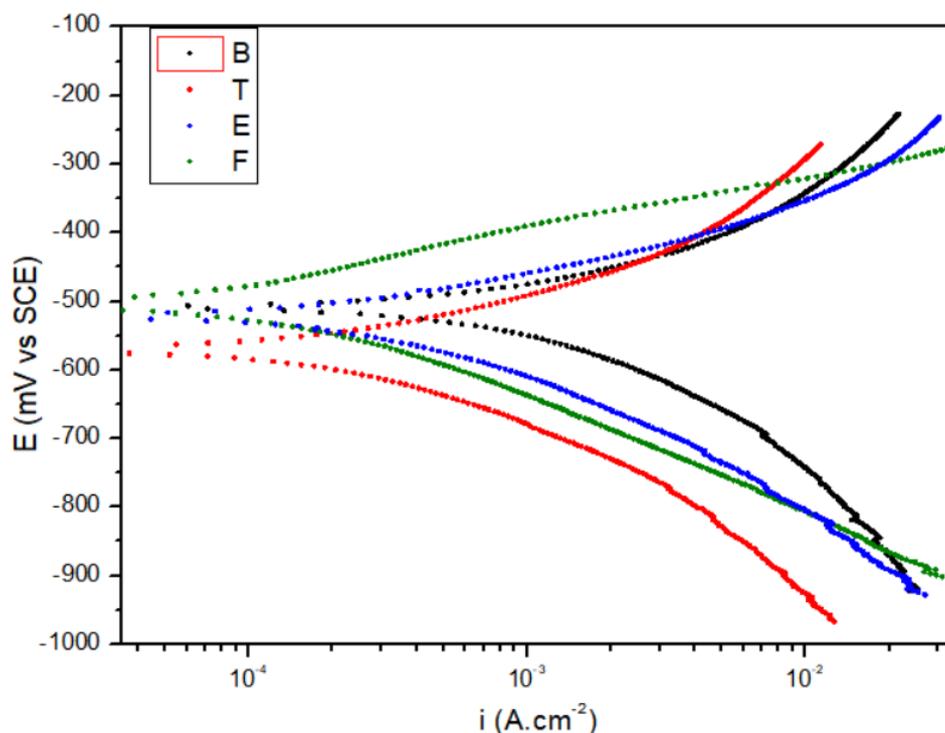


Figura 17 – Comparação entre as curvas de polarização de amostras expostas ao HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> sem nenhuma adição (amostra B), com 1 %(v/v) de trietanolamina (amostra T), com 1 %(v/v) de extrato da folha de *Ilex paraguariensis* (amostra E), com 10 %(v/v) de extrato do fruto de *Ilex paraguariensis* (amostra F), com 01 hora de OCP.

Através das curvas obtidas foram realizadas extrapolações das retas de Tafel, utilizando o programa Nova 2.0 da Metrohm, obtendo as médias e desvios padrões dos valores de inclinação anódica, inclinação catódica, potencial de corrosão e densidade de corrente de corrosão (Tabela 4 e Tabela 5), os quais foram plotados para melhor avaliação dos resultados.

Tabela 4 - Resultados obtidos de  $b_a$  e  $b_c$  pelas extrapolações das retas de Tafel.

dados		$b_a$ (V/dec)	$b_c$ (V/dec)
BRANCO	AM01B	0,45094	0,3194
	AM02B	0,48502	0,33607
	AM03B	0,49224	0,34667
	Médias	0,4761	0,3340
	Desvios padrões	0,0221	0,0137
COMERCIAL	AM10	0,30691	0,21432
	AM11	0,3317	0,24377
	AM12	0,3062	0,25635
	Médias	0,3149	0,2381
	Desvios padrões	0,0145	0,0216
FOLHA	AM07	0,248	0,14593
	AM08	0,2257	0,1176
	AM09	0,29413	0,1673
	Médias	0,2559	0,1436
	Desvios padrões	0,0349	0,0249
FRUTO 1%	F 1 1%	0,26091	0,15596
	F 2 1%	0,22837	0,13635
	F 3 1%	0,21507	0,10848
	Médias	0,2348	0,1336
	Desvios padrões	0,0236	0,0239
FRUTO 5%	F 1 5%	0,17236	0,093522
	F 2 5%	0,21286	0,11597
	F 3 5%	0,20187	0,1258
	Médias	0,1957	0,1118
	Desvios padrões	0,0209	0,0165
FRUTO 10%	F 1 10%	0,17558	0,10089
	F 2 10%	0,1589	0,10625
	F 3 10%	0,17491	0,098002
	Médias	0,1698	0,1017
	Desvios padrões	0,0094	0,0042

Tabela 5 - Resultados obtidos de  $E_{corr}$ ,  $j_{corr}$  e taxa de corrosão pelas extrapolações das retas de Tafel.

dados		$E_{corr}$ (V)	$j_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Taxa de corrosão (mm/ano)
BRANCO	AM01B	-0,5113	0,0031566	36,679
	AM02B	-0,50591	0,0039083	45,414
	AM03B	-0,50347	0,0044536	51,751
	Médias	-0,5069	0,0038	44,6147
	Desvios padrões	0,0040	0,0007	7,5677
COMERCIAL	AM10	-0,56304	0,00067089	7,7957
	AM11	-0,58822	0,00082659	9,6049
	AM12	-0,59791	0,0005174	6,0122
	Médias	-0,5831	0,0007	7,8043
	Desvios padrões	0,0180	0,0002	1,7964
FOLHA	AM07	-0,52757	0,00067957	7,8965
	AM08	-0,51977	0,0002768	3,2164
	AM09	-0,50391	0,00090069	10,466
	Médias	-0,5171	0,0006	7,1930
	Desvios padrões	0,0121	0,0003	3,6756
FRUTO 1%	F 1 1%	-0,45713	0,002026	23,542
	F 2 1%	-0,46082	0,0014273	16,585
	F 3 1%	-0,44683	0,0016097	18,704
	Médias	-0,4549	0,0017	19,6103
	Desvios padrões	0,0073	0,0003	3,5660
FRUTO 5%	F 1 5%	-0,46493	0,0003709	4,3099
	F 2 5%	-0,46253	0,00083642	9,7192
	F 3 5%	-0,48337	0,00074543	8,6618
	Médias	-0,4703	0,0007	7,5636
	Desvios padrões	0,0114	0,0002	2,8670
FRUTO 10%	F 1 10%	-0,50477	0,00016934	1,9677
	F 2 10%	-0,49459	0,00021387	2,4852
	F 3 10%	-0,47153	0,00032259	3,7484
	Médias	-0,4903	0,0002	2,7338
	Desvios padrões	0,0170	0,0001	0,9160

Analisando a inclinação anódica da reta de Tafel (Figura 18), observou-se uma diminuição da inclinação para todas as amostras em relação ao branco. As

amostras com extrato do fruto apresentaram uma diminuição gradual, porém não muito acentuada, com o aumento da concentração de extrato, e praticamente a mesma inclinação em relação ao extrato da folha, porém maior em relação ao meio que continha trietanolamina, mostrando que a reação anódica não ocorre na mesma velocidade nos diferentes meios.

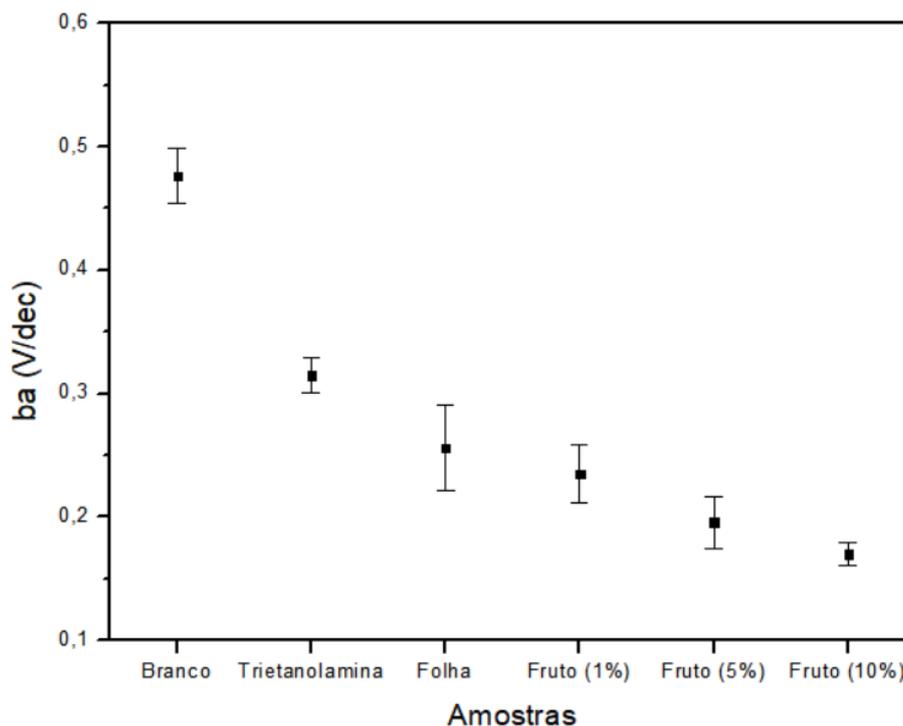


Figura 18 - Inclinação anódica da reta de Tafel para as amostras avaliadas por polarização.

Avaliando a inclinação catódica da reta de Tafel (Figura 19), observa-se uma nova diminuição da inclinação para todas as amostras em relação ao branco. As amostras com extrato do fruto e da folha apresentaram, estatisticamente, a mesma inclinação, mas uma variação de inclinação maior em relação ao branco do que a que continha trietanolamina, mostrando que a reação catódica não ocorre na mesma velocidade quando em meio ácido puro, com trietanolamina ou com algum extrato de *Ilex paraguariensis*.

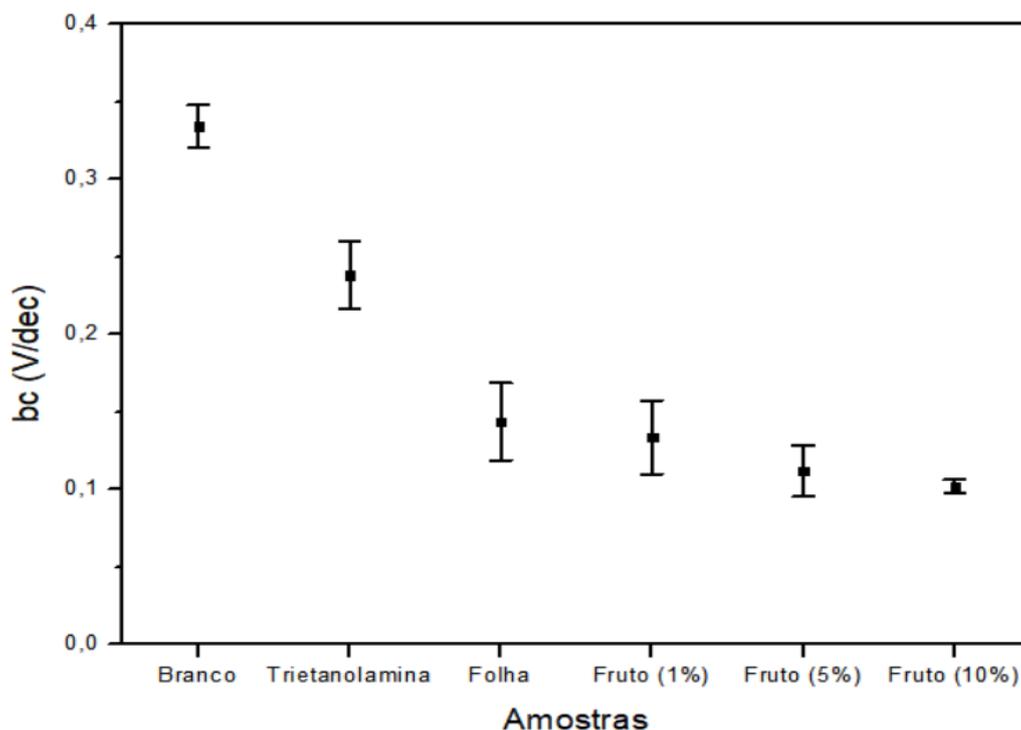


Figura 19 - Inclinação catódica da reta de Tafel para as amostras avaliadas por polarização.

Avaliando o potencial de corrosão obtido (Figura 20) para as amostras pode-se observar uma diminuição do potencial de corrosão do meio com trietanolamina em relação às demais amostras, que não apresentaram uma variação significativa em relação ao branco, o que indica que os sistemas apresentam mecanismo misto de inibição, provavelmente por adsorção à superfície.

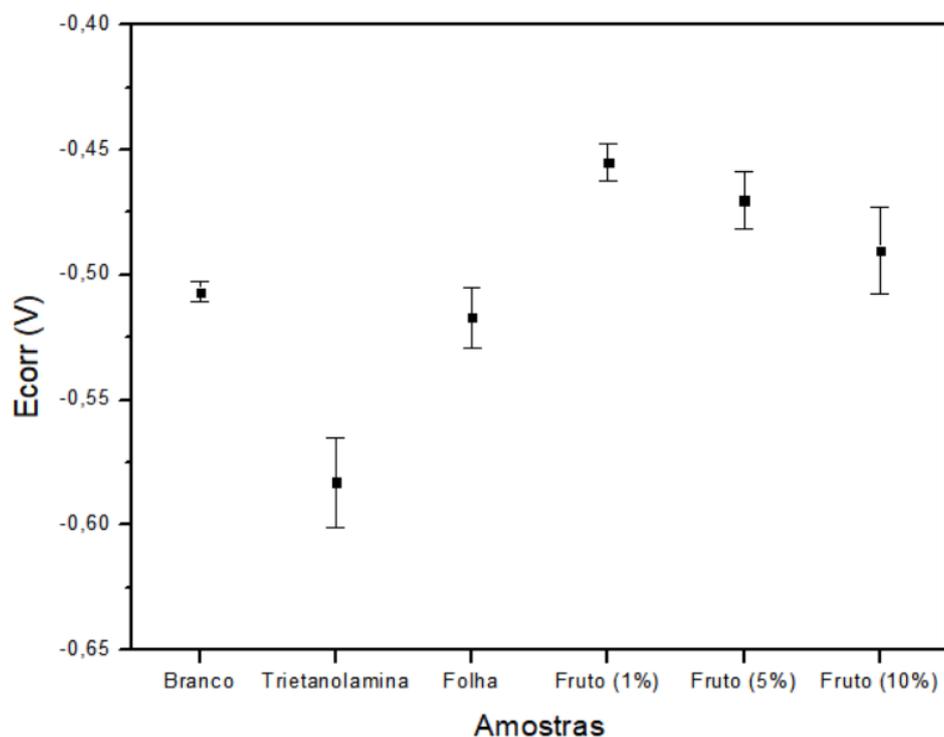


Figura 20 - Comparação dos potenciais de corrosão extrapolados das retas de Tafel das amostras avaliadas.

Já avaliando a densidade de corrente de corrosão das amostras (Figura 21), viu-se que a amostra de extrato do fruto com concentração de 10 % (v/v) apresentou os menores valores de taxa de corrosão. Entre as amostras expostas ao meio contendo diferentes concentrações de extrato do fruto observou-se uma redução da densidade de corrente de corrosão com o aumento da concentração de extrato, porém os valores não diferiram tanto daqueles obtidos nas amostras expostas aos meios contendo o extrato da folha e a trietanolamina que foram iguais entre si. Todos os meios tiveram um decréscimo expressivo na densidade de corrente de corrosão em relação as amostras do branco.

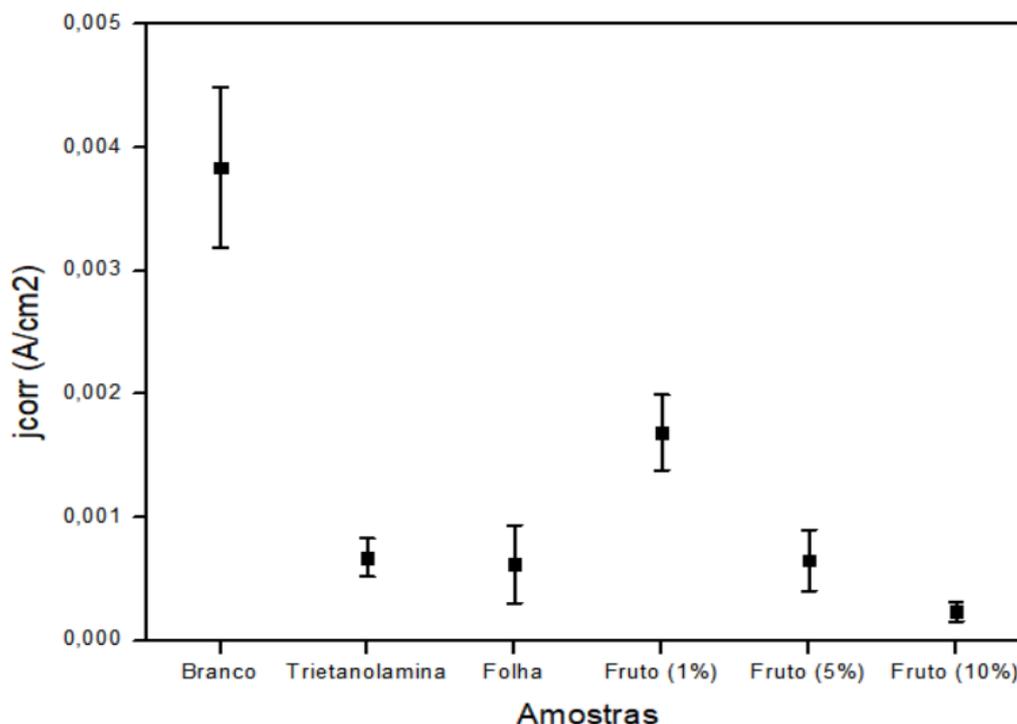


Figura 21 - Comparação das médias de densidades de corrente das amostras avaliadas.

Por fim, foi feita uma comparação dos valores de eficiência de inibição, conforme pode ser visto na Figura 22, os quais foram calculados segundo a Equação 7.

$$\eta (\%) = \frac{i_{corr} (\text{sem inibidor}) - i_{corr} (\text{com inibidor})}{i_{corr} (\text{sem inibidor})}$$

Equação 7 – Percentual da eficiência de inibição.

Avaliando os resultados obtidos, observamos um aumento de eficiência para os extratos do fruto conforme seu aumento de concentração no meio, sendo de 56,0 % para o extrato de 1 % (v/v), 83,0 % para o extrato de 5 % (v/v) e de 93,9 % para o extrato de 10 % (v/v). Em relação ao branco que apresentou uma taxa de corrosão do aço carbono de 44,6 mm/ano a amostra com 1 % (v/v) de extrato do fruto apresentou uma diminuição da corrosão de 25 mm/ano, já a com 5 % (v/v) apresentou uma diminuição da corrosão de 37,1 mm/ano, enquanto que a amostra com 10 % (v/v) do extrato do fruto teve uma redução na taxa de corrosão de 41,9 mm/ano. Novamente corroborando os resultados que mostram que o aumento da concentração de extrato do fruto no meio

umenta a capacidade de inibição.

O extrato da folha em 1 %(v/v) e a trietanolamina apresentaram eficiência de inibição de 82,5% e 83,9%, respectivamente, ou uma diminuição na taxa de corrosão de 36,8 e 37,4 mm/ano. Esses resultados são muito semelhantes ao do extrato do fruto a 5 %(v/v) e inferiores ao extrato do fruto a 10 %(v/v).

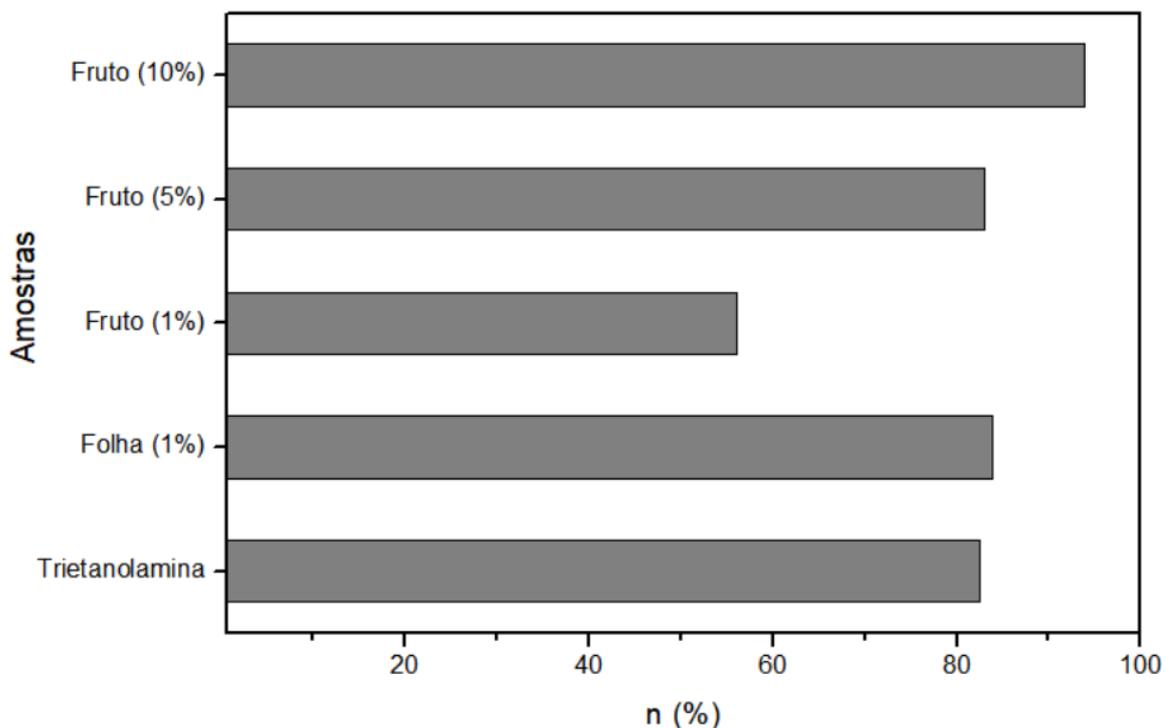


Figura 22 - Comparação das eficiências de inibição das amostras estudadas.

Segundo Gentil (1996), metais com uma taxa de corrosão entre 0,127 a 1,270 mm/ano são usados quando altas taxas de corrosão são toleradas (tanques, tubulações, corpo de válvula). Dessa forma, caso tivéssemos um tanque de reação de aço carbono com uma parede de 100 mm exposto a um meio ácido de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>, sem uso de inibidor, esse tanque teria uma durabilidade, sem considerar manutenções e outros desgastes, de aproximadamente 2 anos. Caso esse tanque fosse exposto ao mesmo meio, porém com o uso de trietanolamina 1 %(v/v) como inibidor, esse tanque teria sua durabilidade estendida para pouco mais de 12,5 anos. Caso fosse optado pelo uso do extrato do fruto com 10 %(v/v) a durabilidade aumentaria para 36 anos, estendendo muito a vida útil desse tanque.

## 6.4 PERDA DE MASSA

Análises de perda de massa foram realizadas e comparado para cada tempo a perda de massa em  $\%(m/m)$  entre o branco (amostra imersa em  $\text{HCl } 1\text{mol.L}^{-1}$ ) e a amostra com extrato de fruto (amostra imersa em  $\text{HCl } 1\text{mol.L}^{-1}$  com  $10\%(v/v)$  de extrato de fruto), conforme Figura 23, podendo ser visto que houve uma proteção maior por parte do extrato do fruto frente a corrosão para 1 dia de imersão, uma pequena proteção para os tempos de 7 e 15 dias e no tempo de 30 dias essa proteção deixou de ser observada. Ou seja, o extrato do fruto protege melhor a amostra frente a corrosão nos primeiros dias e essa proteção vai diminuindo ao longo do tempo, provavelmente o filme que é formado pelo inibidor na superfície do metal vai se desestabilizando com o tempo.

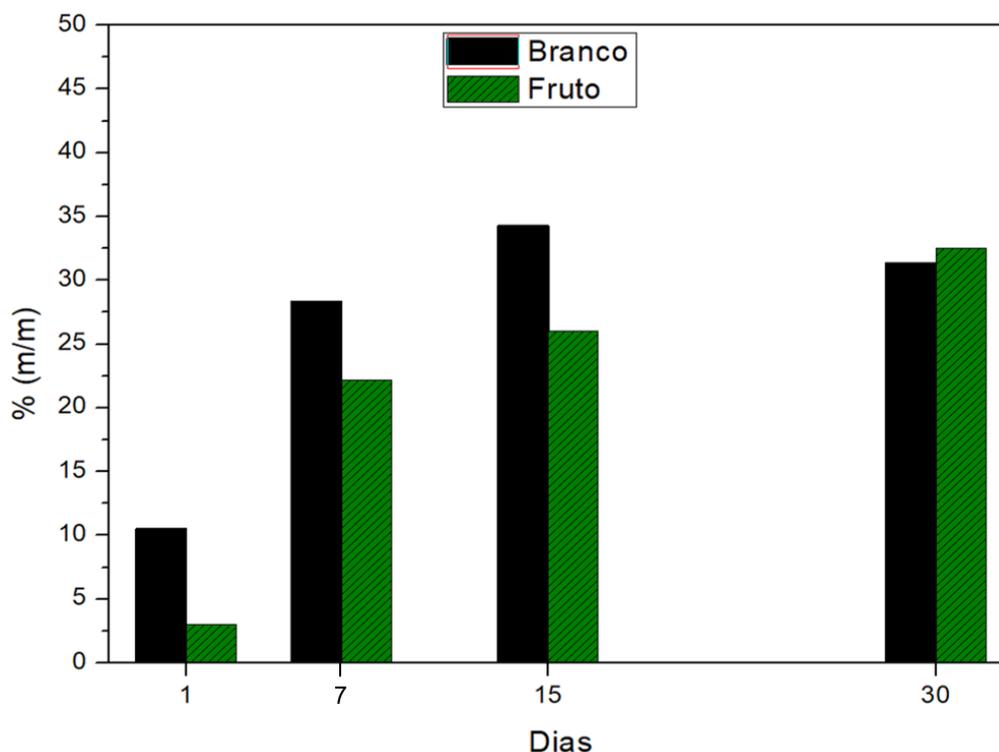


Figura 23 - Perda de massa em  $\%(m/m)$  para a imersão de amostras de aço carbono em  $\text{HCl } 1\text{mol.L}^{-1}$  sem nenhuma adição e com adição de  $10\%(v/v)$  de extrato de fruto de *Ilex paraguariensis* por 1, 7, 15 e 30 dias.

## 6.5 ANÁLISE MORFOLÓGICA

As análises de microscopia eletrônica de varredura (Figura 24, Figura 25, Figura 26, Figura 27, Figura 28 e Figura 29), realizadas nas amostras de polarização, dão uma ideia de uma corrosão generalizada em todas as

amostras, com alguns pontos mais claros de corrosão mais suave nas amostras de trietanolamina e com 10 %(v/v) do extrato do fruto. Porém as imagens não dão uma noção de diferença apreciável entre as amostras.

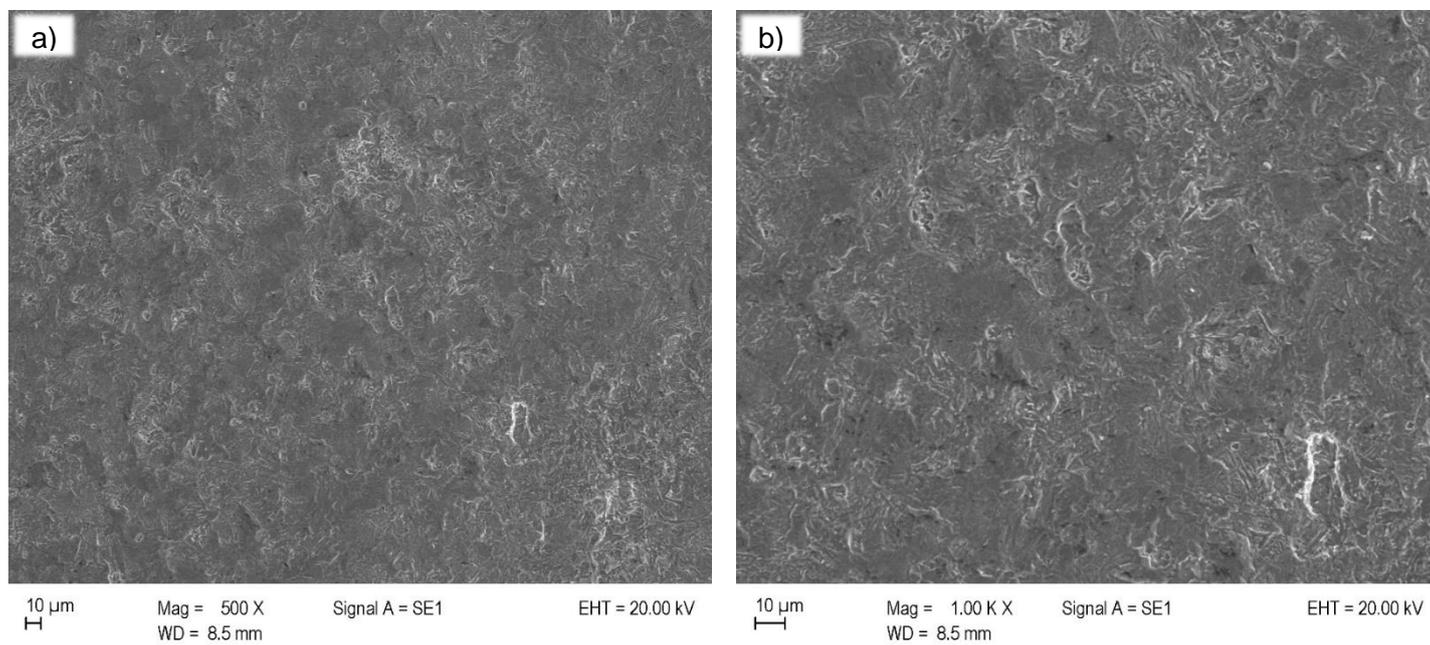


Figura 24 - MEV de amostra após análise de polarização em meio HCl 1 mol.L<sup>-1</sup>. Aumentos de (a) 500x e (b) 1000x.

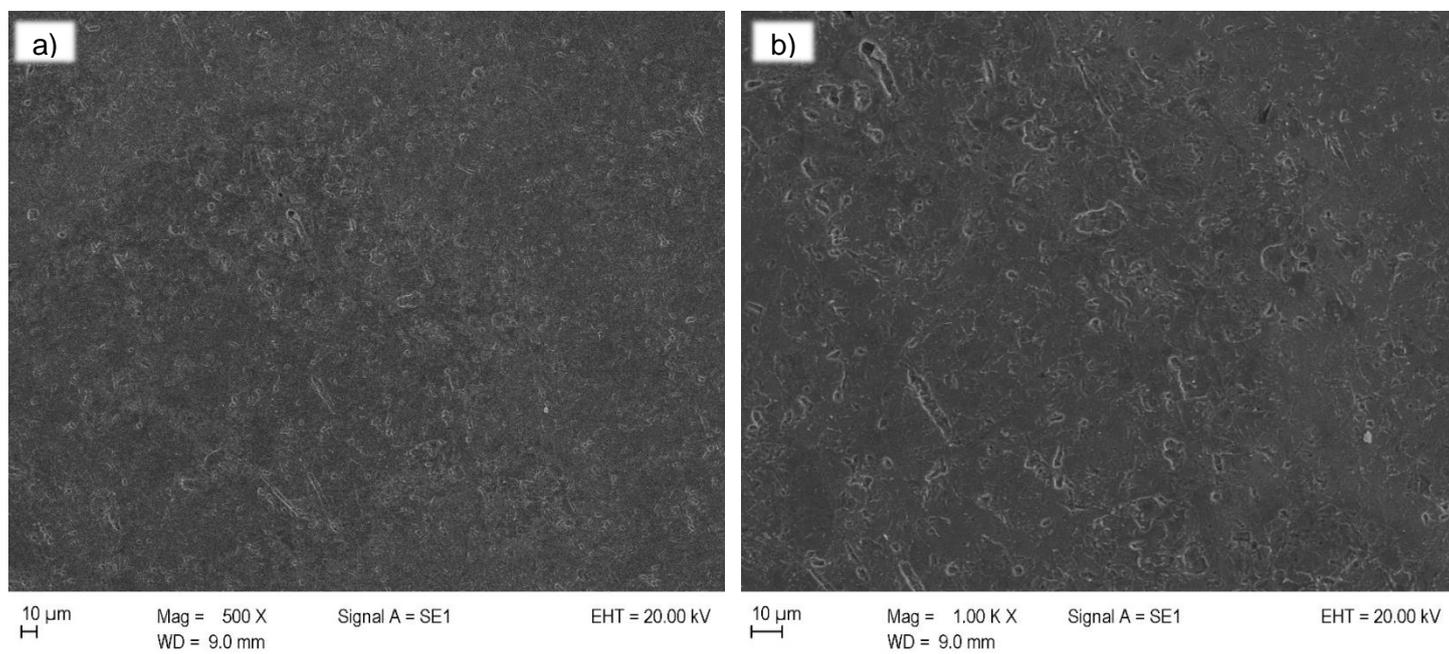


Figura 25 - MEV de amostra após análise de polarização em meio HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> com 1 %(v/v) de trietanolamina. Aumentos de (a) 500x e (b) 1000x.

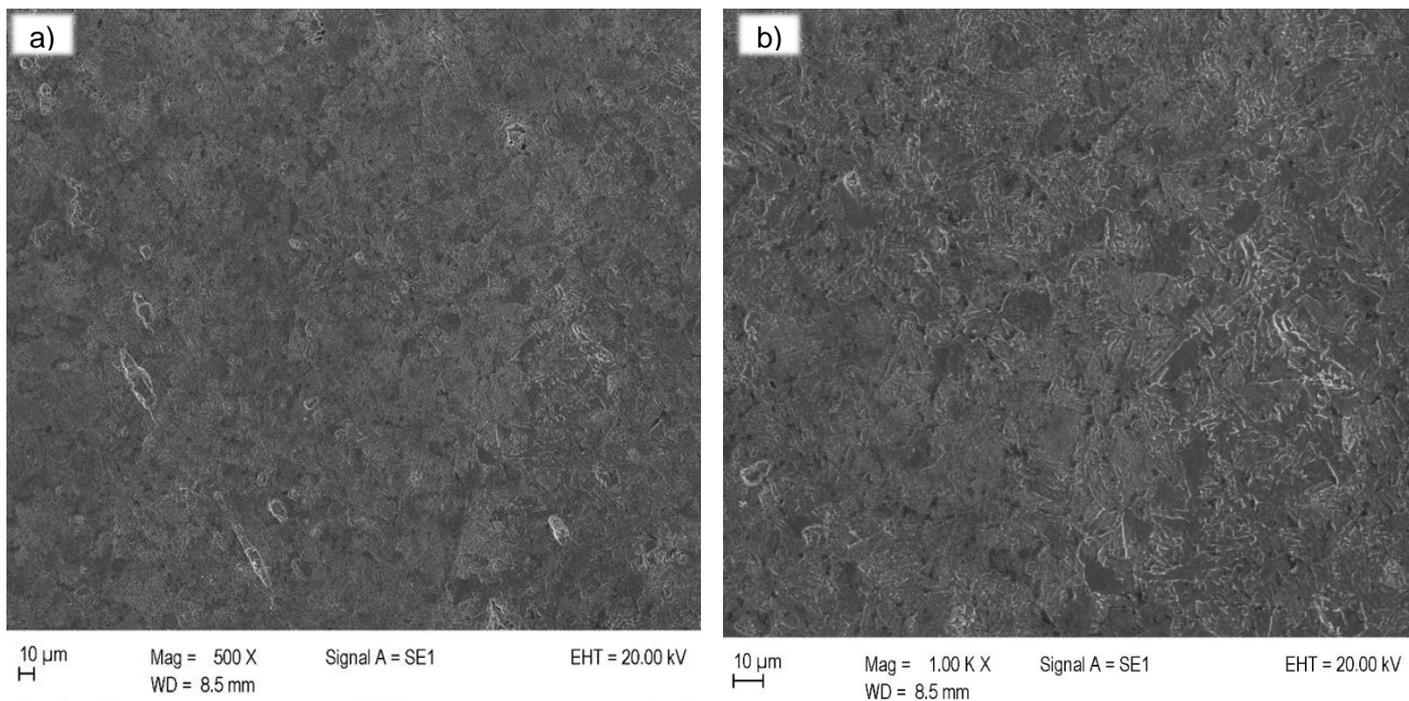


Figura 26 - MEV de amostra após análise de polarização em meio HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> com 1 %(v/v) de extrato de folha de *Ilex paraguariensis*. Aumentos de (a) 500x e (b) 1000x.

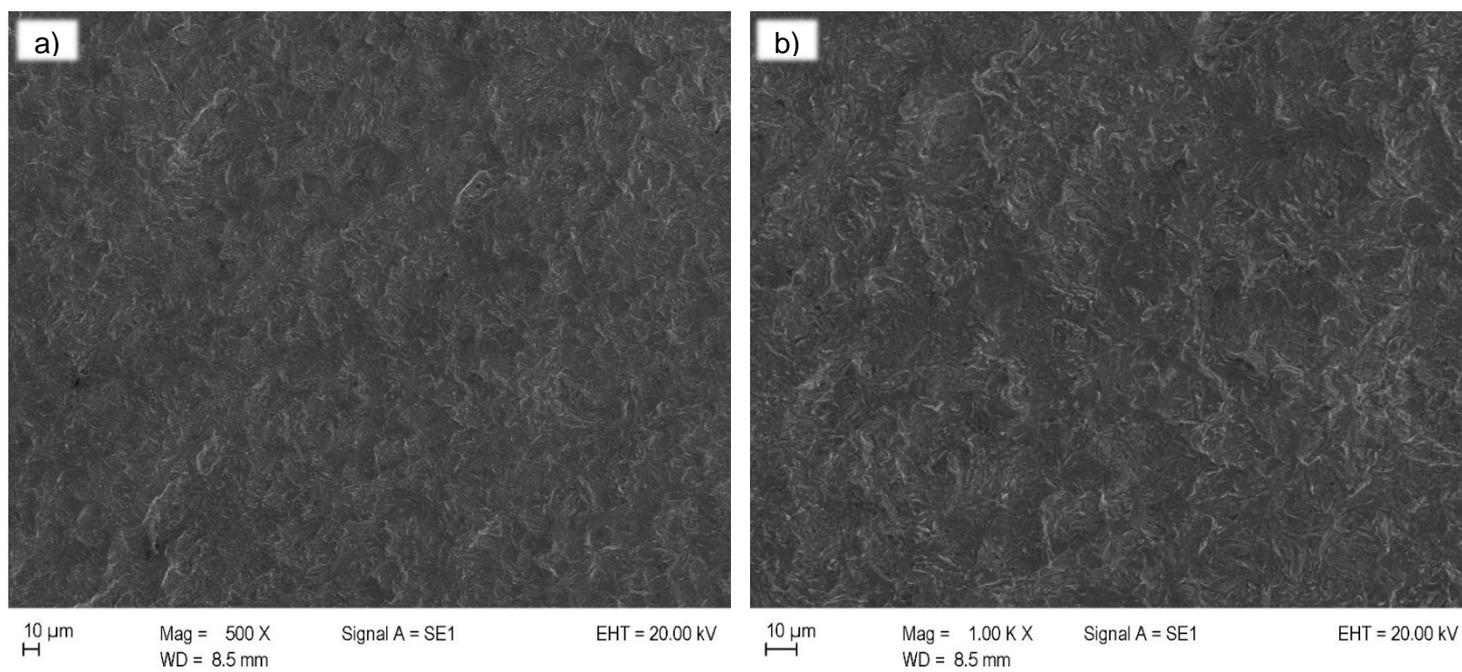


Figura 27 - MEV de amostra após análise de polarização em meio HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> com 1 %(v/v) de extrato do fruto de *Ilex paraguariensis*. Aumentos de (a) 500x e (b) 1000x.

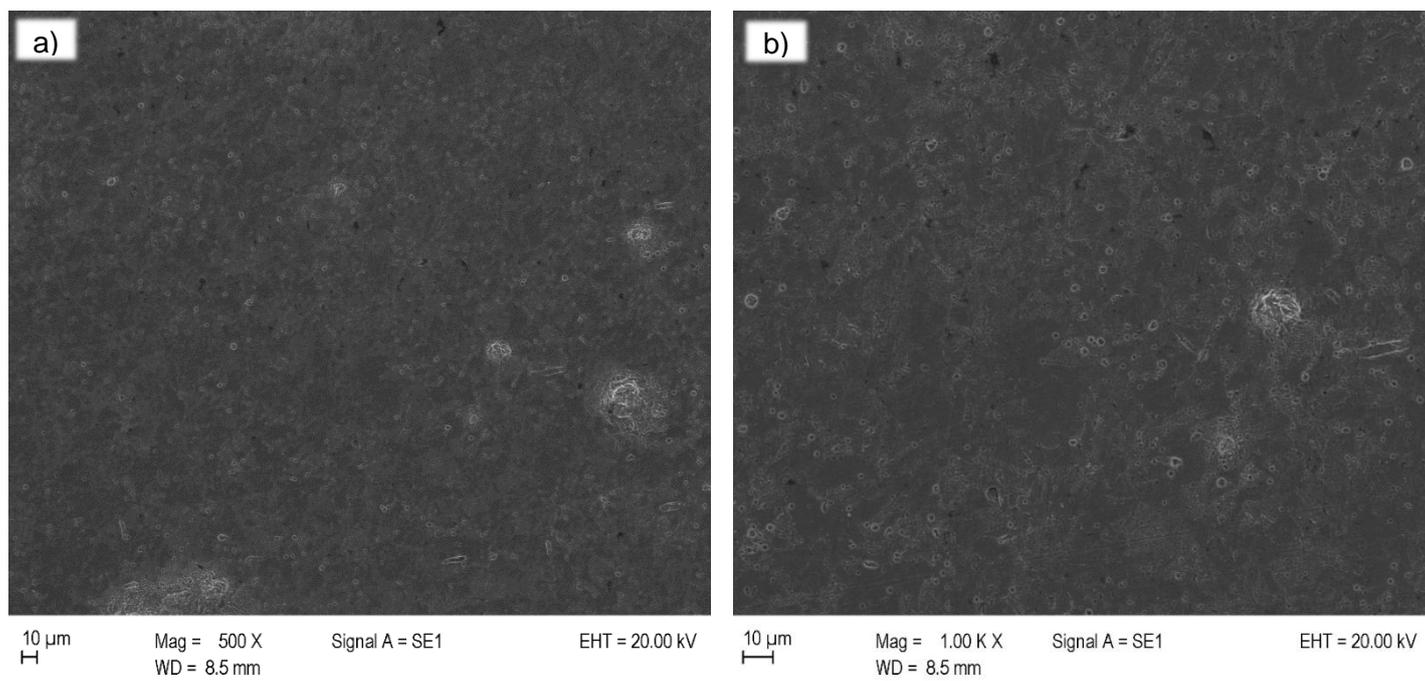


Figura 28 - MEV de amostra após análise de polarização em meio HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> com 5 %(v/v) de extrato do fruto de *Ilex paraguariensis*. Aumentos de (a) 500x e (b) 1000x.

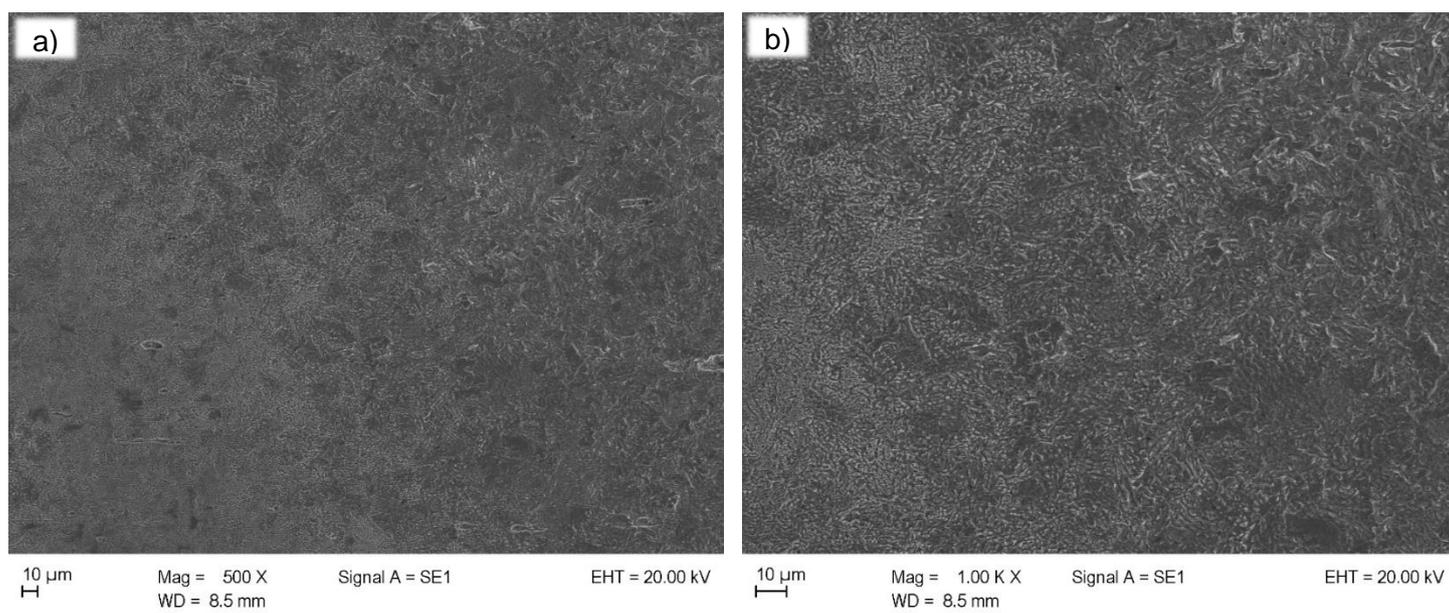


Figura 29 - MEV de amostra após análise de polarização em meio HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> com 10 %(v/v) de extrato do fruto de *Ilex paraguariensis*. Aumentos de (a) 500x e (b) 1000x.

## 6.6 ANÁLISE DA TOPOGRAFIA SUPERFICIAL

É possível observar através dos dados de rugosidade média mostrados na Tabela 6 e Figura 30 que o substrato polido apresenta uma superfície bastante homogênea com baixa rugosidade e com defeitos pouco profundos, como indicado pelo vale mais profundo com -2,08 μm.

Após exposição ao HCl houve um aumento apreciável da rugosidade superficial, relacionado com a perda de material pelo processo corrosivo. Regiões de vale surgem nesse sistema (Figura 32a), nos quais se observa uma profundidade máxima de  $-12,8 \mu\text{m}$  (Tabela 6 e Figura 31). A adição de trietanolamina ao meio corrosivo ocasionou uma redução apreciável da rugosidade superficial, como pode ser observado na Tabela 6 e Figura 30. Além disso, a superfície é mais homogênea, o que indica uma adsorção uniforme do inibidor na superfície, e mesmo tendo apresentado profundidade máxima de vale de  $-10,9 \mu\text{m}$  não se observou grande quantidade de vales (Figura 32b).

Por outro lado, a adição do extrato da folha de *Ilex paraguariensis* como inibidor de corrosão originou uma superfície menos rugosa em comparação com o sistema sem inibidor, de modo que a corrosão parece ter sido diminuída em sua presença (Tabela 6 e Figura 30). Contudo, é possível observar um aumento na quantidade de vales na topografia da superfície (Figura 32c). Além disso, estes vales são levemente mais profundos, como mostrado na Figura 31. Isto pode estar associado à adsorção não homogênea do inibidor na superfície do aço, deixando zonas mais protegidas e, conseqüentemente, amplificando a corrosão nas zonas onde a adsorção não ocorreu adequadamente.

Este mesmo efeito pode ser notado nos sistemas onde o extrato dos frutos de *Ilex paraguariensis* foi adicionado como inibidor. Independente da concentração de inibidor, a rugosidade superficial foi maior do que aquela observada no sistema sem inibidor algum (Tabela 6 e Figura 30). Porém a superfície das amostras é formada por uma grande quantidade de vales (Figura 32d, Figura 32e e Figura 32f) de grande profundidade (Figura 31), o que faz com que a rugosidade média aumente sensivelmente. Novamente isto pode estar associado à adsorção não uniforme do inibidor na superfície. Com o aumento da concentração do extrato se observou uma leve redução da rugosidade média, provavelmente associada a uma maior quantidade de moléculas de inibidor disponíveis para adsorção.

Tabela 6 - Valores obtidos para a rugosidade média ( $R_a$ ) e vale mais profundo ( $R_V$ ) para os diferentes sistemas estudados. Amostra S representa o substrato antes de

ser exposto a qualquer meio.

Sistema	$R_a$ ( $\mu\text{m}$ )	$R_v$ ( $\mu\text{m}$ )
S	$0,074 \pm 0,012$	$-2,08 \pm 1,24$
B	$0,796 \pm 0,180$	$-12,8 \pm 1,52$
T	$0,169 \pm 0,028$	$-10,9 \pm 3,33$
E	$0,554 \pm 0,104$	$-14,7 \pm 2,57$
F 1%	$1,84 \pm 0,422$	$-20,2 \pm 3,06$
F 5%	$1,66 \pm 0,295$	$-23,0 \pm 4,81$
F 10%	$1,46 \pm 0,241$	$-21,3 \pm 2,59$

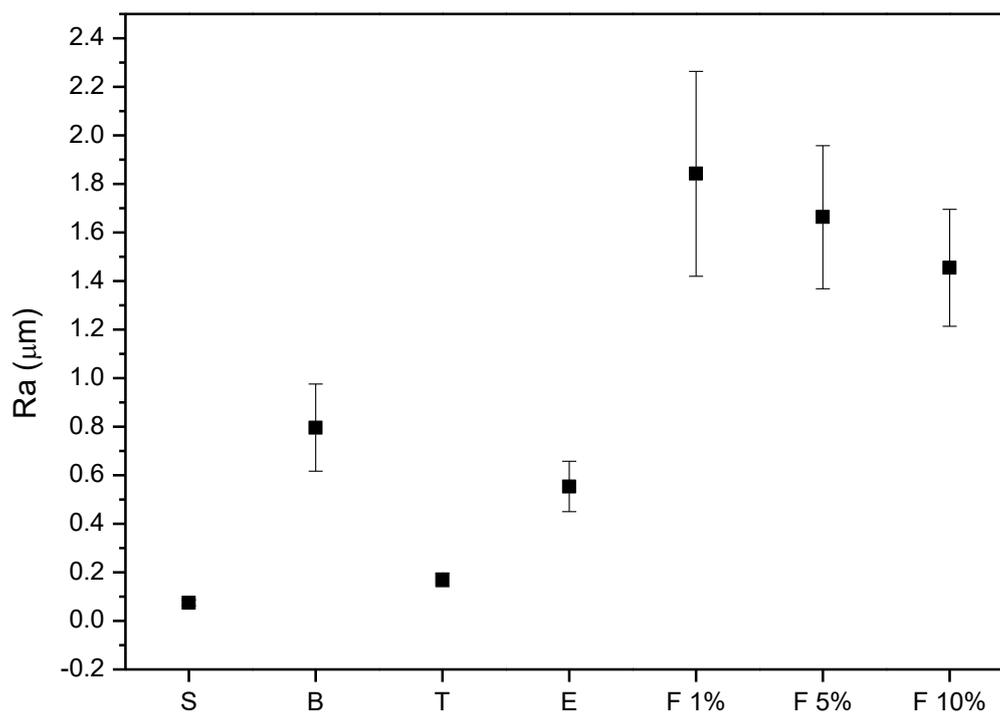


Figura 30 - Variação da rugosidade média da superfície das amostras expostas aos diferentes meios corrosivos. Amostra S representa o substrato antes de ser exposto a qualquer meio.

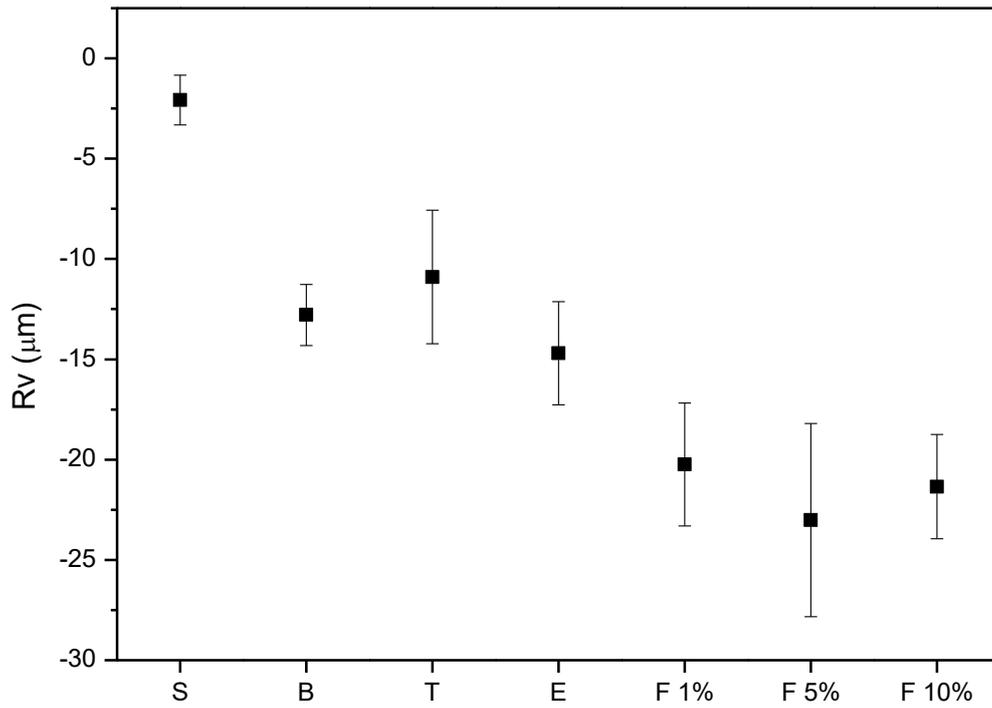


Figura 31 - Variação da profundidade máxima da topografia das amostras expostas aos diferentes meios corrosivos. Amostra S representa o substrato antes de ser exposto a qualquer meio.

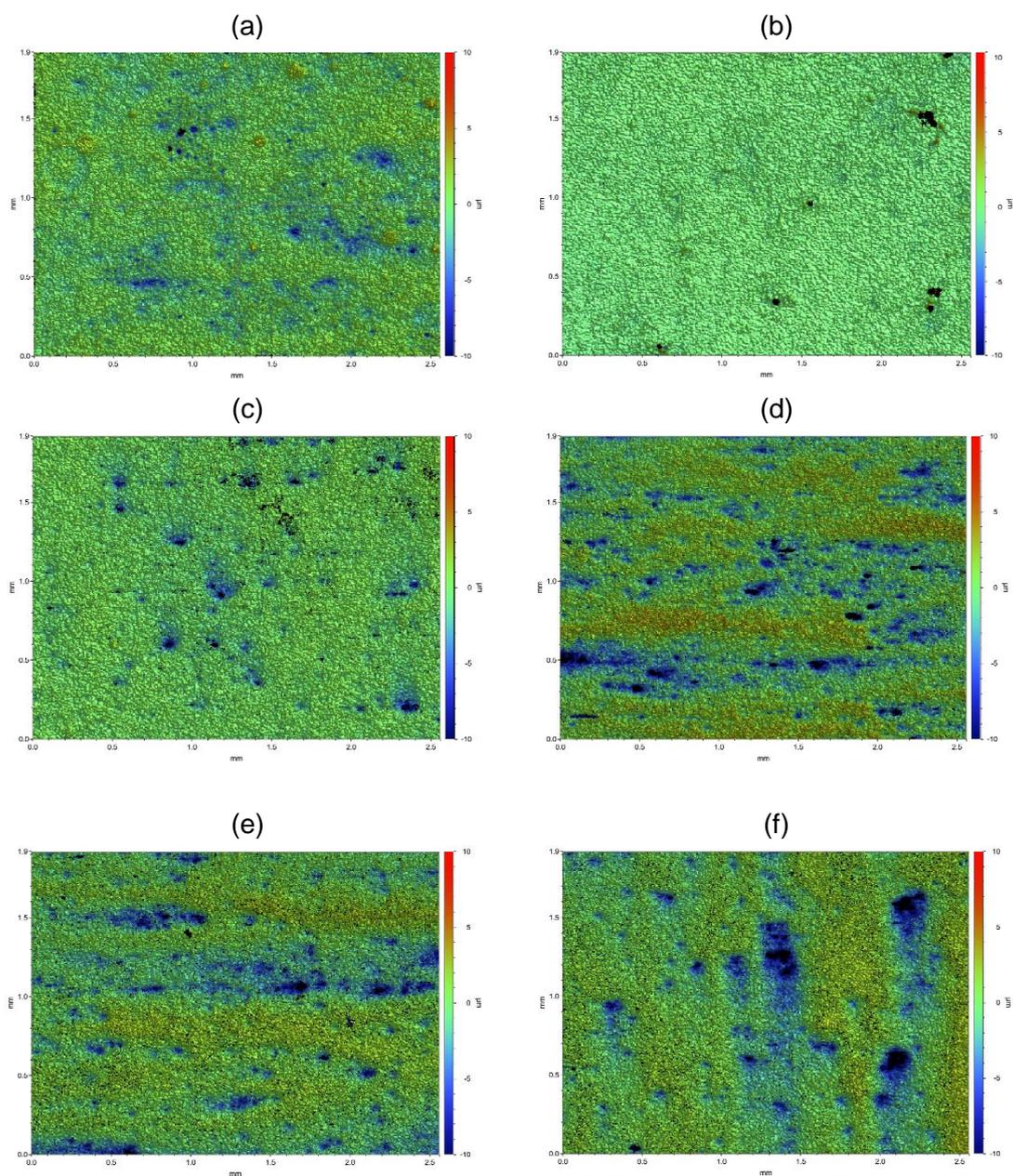


Figura 32 - Topografia da superfície do aço após exposição ao (a) HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> sem nenhuma adição; (b) com 1 %(v/v) de trietanolamina; (c) com 1 %(v/v) de extrato da folha de *Ilex paraguariensis*; (d) com 1 %(v/v) de extrato do fruto de *Ilex paraguariensis*; (e) com 5 %(v/v) de extrato do fruto de *Ilex paraguariensis* e (f) com 10 %(v/v) de extrato do fruto de *Ilex paraguariensis*.

## 7. ANÁLISE DE CUSTOS

Uma análise de custos comparativa, em escala laboratorial, foi realizada a fim de dimensionar as diferenças de produção final entre os diferentes inibidores utilizados.

Para a trietanolamina, inibidor comercialmente disponível, foi considerado seu valor de mercado de R\$ 500,00 por litro.

Na produção do extrato da folha de *Ilex paraguariensis*, o custo médio de 1 kg da folha moída é de R\$ 25,00. Para preparar 1 litro de extrato seriam utilizados 30 g do fruto, o equivalente a R\$ 0,75. O custo do litro da água Milli-Q produzida gira em torno R\$ 1,90 o litro quando produzido no laboratório com equipamento próprio. O custo elétrico e de filtros usados somam R\$ 0,15. O custo de um técnico por 1 hora e 30 minutos, levando em conta um salário médio de R\$ 2500,00 por 40 horas semanais, daria um custo de R\$ 23,40. A soma desses valores levam a um custo de R\$ 26,20 o litro do extrato de folha de *Ilex paraguariensis*.

Por fim, para produção do extrato do fruto de *Ilex paraguariensis* há de se levar em consideração que os frutos são um resíduo produtivo na produção da erva-mate, gerando um problema ambiental e financeiro para as empresas, que necessitam dar um fim adequado a esse subproduto. Ou seja, o custo da produção de 1 litro em laboratório, levando em consideração os valores já orçados para o extrato da folha, custa R\$ 25,45, porém em escala industrial haveriam ganhos tangíveis e intangíveis a um negócio que, atualmente, só faz uso das folhas, agregando valor aos frutos que são, atualmente, resíduo do processamento.

Dessa forma o uso do extrato do fruto de *Ilex paraguariensis* mesmo que em concentrações 10 vezes maiores que a de trietanolamina se justifica por seu baixo valor produtivo. O uso do extrato da folha também é financeiramente viável e apresentou resultados promissores, porém haverá uma competição pela matéria-prima com um mercado já estabelecido que é o da produção de erva-mate.

## 8. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nesse estudo, pode-se perceber a importância dos inibidores para a indústria e para a sociedade através da proteção dos metais, pela inibição da corrosão, prolongando a vida útil de equipamentos e construções.

O inibidor a base de extrato do fruto de *Ilex paraguariensis*, nos testes realizados, mostrou um bom potencial inibidor para o aço carbono quando comparado a trietanolamina, inibidor já conhecido e utilizado comercialmente, podendo ser explorado em função do seu apelo ecológico, já que não é um produto tóxico e nocivo ao meio ambiente; pelo seu apelo econômico, visto que esse produto é um resíduo da indústria da erva-mate; e também pelo seu apelo sociocultural, visto que essa planta está inserida no meio econômico e cultural da região sul do Brasil. O inibidor a base do extrato do fruto apresentou uma eficiência de inibição de 93,9% em concentração de 10 % (v/v) a partir de uma solução matriz de 3g/100mL, 10% maior que a trietanolamina em concentração de 1 % (v/v). Este inibidor diminuiu a taxa de corrosão do aço carbono em meio ácido de 44,61 mm/ano para 2,73 mm/ano, enquanto a trietanolamina reduziu para 7,80 mm/ano.

Apesar da folha já possuir um mercado amplamente difundido na produção da erva-mate, o inibidor a base de extrato da folha também apresentou um potencial como inibidor de corrosão do aço carbono, mostrando eficiência de inibição de 82,5% em concentração de 1% (v/v) a partir de uma solução matriz de 3g/100mL, reduzindo a taxa de corrosão para 7,19 mm/ano.

Todos os inibidores testados apresentaram um mecanismo misto de inibição, deslocando tanto a reta de Tafel anódica quanto a catódica, exibindo pouca variação do potencial de corrosão quando em regime de polarização potenciodinâmica. Este comportamento indica adsorção do inibidor na superfície do metal.

## 9. PERSPECTIVAS E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir desse estudo são necessárias pesquisas e estudos futuros para a confirmação do comportamento visando o desenvolvimento científico e a aplicação industrial desse produto em prol de uma Química verde e sustentável que não seja onerosa e possa, de maneira eficaz, modificar as bases tecnológicas da indústria atual. Para tal sugerem-se os seguintes trabalhos de complementação:

- Retomar os testes de espectroscopia impedância eletroquímica em sistema montado de modo a reduzir a corrosão por frestas, além de aumentar o tempo de imersão de modo a avaliar os fenômenos de superfície e sua variação temporal.
- Aprofundar os testes de polarização, aplicando a técnica de resistência a polarização linear, de modo a acompanhar *in situ* a variação da taxa de corrosão com o tempo.
- Avaliar os meios corrosivos após os testes eletroquímicos, de modo a quantificar a variação de concentração dos compostos inibidores, tentando correlacionar com a adsorção dos mesmos à superfície.
- Caracterizar os produtos adsorvidos na superfície a partir de análises de XPS.
- Utilizar modelos de dinâmica molecular para prever a interação dos compostos com a superfície metálica.

## 10. REFERÊNCIAS

AHMAD, ZAKI. Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control. 1ed. USA. Elsevier Ltd. 2006. 656p.

ASTM G1-03(2017)e1. **Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens**. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2017. Disponível em: <[www.astm.org](http://www.astm.org)>.

ASTM G31-72(2004). **Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals**. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2004. Disponível em: <[www.astm.org](http://www.astm.org)>.

BOLINA, CECÍLIA DE CASTRO. **INIBIDORES DE CORROSÃO: Avaliação do desempenho frente a corrosão do aço induzida por carbonatação e cloretos**. 2008. 178 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal de Goiás, Goiânia, 2008.

CALLISTER, WILLIAM D., **Materials science and engineering: an introduction**. 7th ed, 1940.

CHIAVERINI, VICENTE. **Aços e Ferros Fundidos**. 6ª edição, Associação Brasileira de Metais (ABM), São Paulo, 1988.

COSTA E SILVA, A. L. e MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. Sumaré, SP. ELETROMETAL Metais Especiais, 1988.

GENTIL, VICENTE. **Corrosão**. 2. ed. Rio de Janeiro: LTC - Livros Técnicos e Científicos Editora S.A. 1996. 345 p.

KOCH, GERHARDUS H.; BRONGERS, MICHIEL P.H.; THOMPSON, NEIL G.; VIRMANI, Y. PAUL; PAYER, J.H. **Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States**. NACE International. 2002.

PETERSEN, AMANDA DE MOURA. **Comportamento inibidor da corrosão**

**de antocianinas na liga de alumínio 2024-T3.** 2016. 73 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2016.

VAN VLACK, LAWRENCE H. **Princípio de ciências e tecnologia dos materiais.** 13<sup>o</sup> Edição, Rio de Janeiro, Campus, 2000.

MACCARI JUNIOR, AGENOR. **Análise do pré-processamento da erva-mate para chimarrão.** 2005. 215 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Agrícola, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

MARIA APARECIDA MEDEIROS MACIEL; GINEIDE CONCEIÇÃO DOS ANJOS; DJALMA RIBEIRO DA SILVA. **Inibidor verde de corrosão base de extrato hidroalcoólico de phyllanthus amarus schum e thonn.** BR n<sup>o</sup> 102016003632—1 A2, 21 fev. 2016, 02 maio 2018. Disponível em: <<https://gru.inpi.gov.br/pePI/servlet/ImagemDocumentoPdfController?CodDiretoria=200&NumerolD=607e5405a4b62d4dcff0f17d7684ea30089a92dda4593b7c498a76f268cf62cd&certificado=undefined&numeroProcesso=&codPedido=1369913>>. Acesso em: 06 maio 2018.

ODEWUNMI, N.A.; UMOREN S.A.; GASEM Z.M. **Utilization of watermelon rind extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media.** Journal of Industrial and Engineering Chemistry, v. 21, n., pp 239–247, 2005.

REVIE, R. WINSTON; UHLIG, HERBERT H. **Corrosion and corrosion control: an introduction to corrosion science and engineering.** 4ed. Nova Jersey: John Wiley & Sons, Inc. 2008. 490 p.

ROCHA, J. C.; GOMES, J. A. C. P.; D'ELIA, E. **Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais.** Painel PEMM, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2010.

ROSSI, CÁTIA GUARACIARA FERNANDES TEIXEIRA. **Inibição à corrosão do aço aisi 1020, em meios ácido e salino, por tensoativos e substâncias nitrogenadas microemulsionados.** 2007. 163 f. Tese (Doutorado) - Curso de

Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

SASTRI, VEDULA S.. **Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice**. New Jersey: John Wiley And Sons, 2011. 328 p.

STERN, J. M.; TRIADIS, D.; UHLIG, H. **Electrochem. Soc.** 102, 59 (1955).

Universidade Federal Fluminense (Brasil). PAULO HENRIQUE MACIEL BUZZETTI; CARLOS JOSÉ BRITO RAMOS; SÉRGIO SOUTO MAIOR TAVARES. **Eco-inibidor de corrosão**. BR nº 102015030218-5 A2, 02 dez. 2015, 06 jun. 2017. INPI. Disponível em: <<https://gru.inpi.gov.br/pePI/servlet/ImagemDocumentoPdfController?CodDiretoria=200&NumeroID=0e440b6c16ea18136529dbe47d7ce32d0ea6cf34ca41e32573f83d23237c4662&certificado=undefined&numeroProcesso=&codPedido=1360050>>. Acesso em: 06 maio 2018.

VESPA, ALFREDO SAHADE. **Avaliação de inibidores de corrosão em meios agressivos que simulam os de produção de petróleo**. 2017. 159 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.