

ARTHUR LUCAS KODAMA
TATIANE NODA HOTSUMI

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE SÃO PAULO

INVESTIGAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS NATURAIS
COMO INIBIDORES DE CORROSÃO ATÓXICOS PARA AÇO
CARBONO EM MEIO DE ÁCIDO CLORÍDRICO

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

SÃO PAULO
2011

INIBIDORES ATÓXICOS

INIBIDORES ATÓXICOS

ARTHUR LUCAS KODAMA
TATIANE NODA HOTSUMI

ESCOLA POLITÉCNICA DA UNIVERSIDADE SÃO PAULO

INVESTIGAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE PRODUTOS NATURAIS
COMO INIBIDORES DE CORROSÃO ATÓXICOS PARA AÇO
CARBONO EM MEIO DE ÁCIDO CLORÍDRICO

Trabalho de conclusão de curso
apresentado à Escola Politécnica
da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de
bacharel em Engenharia Química

Área de Concentração:
Engenharia Química

Orientadora: Prof. Dr^a Isabel
Correia Guedes

São Paulo
2011

INIBIDORES ATÓXICOS

AGRADECIMENTOS

À professora Isabel Correia Guedes, pela orientação e pelo constante estímulo transmitido durante o trabalho.

Aos colegas do departamento de corrosão da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo que colaboraram direta ou indiretamente, na execução deste trabalho.

INIBIDORES ATÓXICOS

Nunca o homem inventará nada mais simples nem mais belo do que uma manifestação da natureza.

Dada a causa, a natureza produz o efeito no modo mais breve em que pode ser produzido.

(Pablo Picasso)

INIBIDORES ATÓXICOS

RESUMO

Existem inibidores de corrosão que podem reduzir ou até mesmo deter o processo corrosivo. Entretanto, a maioria apresenta elevados índices de toxidez. Visando trabalhar de modo a não agredir o meio ambiente, uma das alternativas é estudar constituintes vegetais contidos na flora brasileira como inibidores de corrosão, que além de serem ambientalmente corretos ainda são economicamente viáveis. Portanto, este trabalho tem como objetivo avaliar e caracterizar o extrato da casca da romã e de uva, ricos em compostos polifenólicos, quanto às suas eficiências como inibidores de corrosão para aço carbono ABNT 1010 em meio de HCl 2,0 mol.l⁻¹. O trabalho teve início com a obtenção dos extratos e para estudá-los foram usadas as seguintes técnicas: ensaio de imersão com medidas de perda de massa, medidas de potencial de corrosão (E_{corr}), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e curvas de polarização Cpol. Os resultados obtidos de perda de massa mostram que os extratos agem como inibidores de corrosão com melhores eficiências a concentrações de 0,4 g.l⁻¹ e 0,6 g.l⁻¹ para a romã e para a uva, respectivamente. A adsorção de ambos os extratos no aço carbono mostram uma boa obediência a isoterma de Langmuir. A presença dos extratos em meio de HCl 2,0 mol.l⁻¹ deslocou o potencial de corrosão em torno de 30 mV na direção catódica, ou seja, para comportamento de inibidor catódico. As curvas de polarização foram todas polarizadas catodicamente, fato que comprova e caracteriza os extratos da casca da romã e de uva como inibidores catódicos de corrosão para aço ABNT 1010 em meio de HCl 2,0 mol.l⁻¹, isto é, inibindo a reação de redução da espécie oxidante, H⁺ a H₂.

Os espectros de EIE mostram que os extratos de romã e de uva formam um filme protetor contra a corrosão do aço carbono em meio de HCl 2 mol.l⁻¹, resultado que é observado pelos maiores valores de resistência à transferência de carga, R_{tc} , módulo de impedância e ângulo de fase θ .

Palavras-Chave: Aço carbono, corrosão, inibidor de corrosão atóxico, extrato de casca de romã e uva.

ABSTRACT

There are several corrosion inhibitors that can reduce or even cease the corrosion process. However, the majority of them results in high levels of toxicity. In order to assure the environment protection, one of many considerable alternative is to study the non-toxic corrosion inhibitors originated from plant flora. Therefore, this study aims to evaluate and characterize the pomegranate and grape peel extract, rich in polyphenolic compounds, as corrosion inhibitors for carbon steel ABNT 1010 in HCl 2.0 mol.l⁻¹ solution. The study began with the acquisition of extracts and to study them the following techniques were used: corrosion immersion tests with measurements of mass loss, electrochemical potential measurement (Ecorr), electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and finally, polarization curves Cpol. The results of immersion tests demonstrate that the both extracts act as corrosion inhibitors with the best efficiencies for concentrations of 0.4 g.l⁻¹ and 0.6 g.l⁻¹ for the pomegranate and the grape, respectively. Furthermore, the adsorption of both extracts in carbon steel have a good fit to the Langmuir isotherm. The presence of both extracts in HCl 2.0 mol.l⁻¹ solutions displaced the corrosion potential around 30 mV in the cathodic direction, i.e., they are contemplated as cathodic inhibitors. The EIS spectras show that the peel extracts of pomegranate and grape form a protective film against corrosion of carbon steel in HCl 2 mol.l⁻¹ solution, which is observed by the higher values to charge transfer resistance, R_{tc}, impedance modulus and phase angle θ .

Keywords: Carbon steel, corrosion, non-toxic corrosion inhibitor, pomegranate and grape peel extract.

SUMÁRIO

1. Introdução	4
2. Revisão da Literatura	5
2.1. Corrosão	5
2.2. Mecanismo de dissolução ativa do ferro	5
2.3. Inibidores de Corrosão	7
2.3.1. Tipos de Inibidores	8
2.4. Adsorção.....	12
2.5. Taninos	17
2.5.1. Taninos Hidrolisáveis	18
2.5.2. Taninos Condensáveis	19
2.5.3. Taninos na indústria e nos alimentos	19
2.5.4. Importância dos taninos.....	19
2.5.5. Fonte de tanino estudado.....	20
2.6. Flavonóides.....	21
2.6.1. Fonte de Flavonoide estudado	21
2.7. Ensaio de Imersão com medida de perda de massa	23
2.8. Potencial de Corrosão	26
2.9. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	27
2.10. Curvas de Polarização Potenciodinâmica	30
3. Materiais e Métodos	36
3.1. Materiais estudados.....	36
3.1.1. Extração por Percolação	36
3.1.2. Evaporação.....	37
3.2. Caracterização dos extratos como inibidor.....	38
3.2.1. Técnica Gravimétrica	38
3.2.2. Medida de Potencial de Corrosão.....	40
3.2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	41
3.2.4. Curvas de Polarização Potenciodinâmica	41
4. Resultados e discussão	42
4.1. Resultados de perda de massa	42
4.1.1. Avaliação dos extratos estudados quanto ao mecanismo de adsorção ...	44
4.2. Medidas de Potencial de Corrosão	46
4.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	47
4.4. Curvas de Polarização Potenciodinâmicas.....	51
4.4.1. Obtenção da densidade de corrente de corrosão, i_{corr}	52
5. Ângulo de contato	53
5.1. Medidas de ângulo de contato	54
6. Conclusões	57
7. Referências bibliográficas	59

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de polarização: ação de inibidor anódico. (a) Ausência de inibidor.	9
Figura 2: Inibidor orgânico adsorvido nas regiões anódicas.	10
Figura 3: Diagrama de polarização: (a) Sem inibidor; (b) Com inibidor.	11
Figura 4: Diagrama de polarização: ação de inibidor misto.	12
Figura 5: Representação da dupla camada interna compacta.	13
Figura 6: Perfil de potencial na dupla camada elétrica	14
Figura 7: Estrutura típica de um tanino hidrolisável.	18
Figura 8: Estrutura básica das unidades flavonóides	19
Figura 9 Estrutura básica de flavonóide.	22
Figura 10 Voltagem senoidal aplicada e resposta de corrente em frequência.	27
Figura 11 Circuito equivalente para filmes de inibidores de corrosão.	28
Figura 12 Diagramas de Nyquist e Bode para Sistema Metal / Eletrólito.	29
Figura 13 Efeito de inibidor sobre os diagramas de Nyquist.	30
Figura 14 Arranjo esquemático de uma célula eletroquímica conectada ao potenciostato.	31
Figura 15 Exemplo clássico de Curvas de polarização potenciodinâmica em meio na ausência e presença de diferentes concentrações de inibidor	32
Figura 16 Resultados obtidos por Tafel da corrente em função de sobrepotenciais aplicados.	33
Figura 17 Polarização Catódica e Anódica.	34
Figura 18 Representação dos parâmetros de Tafel.	35
Figura 19 Percolação do extrato de romã.	37
Figura 20 Banho termostatizado, modelo M12 Lauda.	38
Figura 21 Representação esquemática de uma típica chapa de aço utilizada em ensaios.	38
Figura 22 Amostras submetidas aos ensaios de perda de massa.	39
Figura 23 Cella eletrolítica composta de três eletrodos.	41
Figura 24 Grau de cobertura em função da concentração dos extratos estudados.	44
Figura 25 Isoterma de adsorção de Langmuir para aço ABNT 1010 em meio de HCl 2,0 Mol L ⁻¹ na ausência e presença dos extratos estudados.	45
Figura 26 Diagrama de Nyquist para extrato de casca de romã.	47
Figura 27 Diagrama de Bode e de Fase para o extrato da casca de romã.	47
Figura 28 Diagrama de Nyquist para extrato de casca de uva.	48
Figura 29 Diagrama de Bode e de Fase para o extrato da casca da uva.	48
Figura 30 Representação do circuito equivalente usado para o sistema estudado.	49
Figura 31 Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço carbono em meio de HCl, na ausência e presença do extrato da casca de romã.	51
Figura 32 Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço carbono em meio de HCl, na ausência e presença do extrato da casca de uva.	51
Figura 33 Modelo esquemático do ângulo de contato formado por uma gota de líquido na superfície de um sólido.	54
Figura 34 Ensaios de imersão para analisar o ângulo de contato.	54
Figura 35 Aparelho Goniômetro.	55
Figura 36 Imagens de gotas de água na superfície dos corpos de prova em meio de HCl 2,0 mol.L ⁻¹ na ausência e presença do extrato da casca de uva.	56

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 Resultados obtidos para os ensaios de imersão com diferentes concentrações dos extratos estudados.....	43
Tabela 2 Extrato de casca de romã. Tabela 3 Extrato de casca de uva.	46
Tabela 4 Resultados dos parâmetros de Impedância eletroquímica que foram obtidos com os extratos das casca de Romã e de Uva.	50
Tabela 5 Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização.	52
Tabela 6 Valores médios e desvio padrão das medidas de ângulo de contato obtidas para o aço ABNT 1010, na ausência e presença do extrato da casca de uva.....	56

1. Introdução

O aço carbono é um material extremamente importante 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.

Quanto aos métodos de proteção frente aos ataques corrosivos destacam-se: pinturas, revestimentos mecânicos, sistemas de proteção catódica, fosfatização e cromatização, inibidores de corrosão, dentre outros [1].

Os inibidores de corrosão são substâncias químicas que, quando adicionadas ao meio em pequenas quantidades, diminuem significativamente ou até eliminam o processo corrosivo. Existem algumas substâncias que já se consagraram como eficientes inibidores de corrosão [2]. No entanto, por apresentarem elevados índices de toxidez tornam sua aplicação inviável do ponto de vista ambiental. Visando obter um inibidor de corrosão sustentável, este trabalho visa estudar algumas substâncias atóxicas, oriundas de plantas e frutas, como inibidores de corrosão para aço carbono em meio de ácido clorídrico.

O ácido clorídrico é um dos mais usados quando se deseja remover da superfície do aço a carepa de laminação, os produtos de corrosão, além de outras substâncias indesejáveis [3].

Este trabalho tem como objetivo estudar alguns extratos de origem natural ricos em taninos e flavonóides (casca de romã e de uva) como inibidores de corrosão para aço carbono ABNT 1010 em meio de ácido clorídrico $2,0 \text{ mol.l}^{-1}$. Foram empregadas técnicas gravimétricas e eletroquímicas para a caracterização e estudo da eficiência de inibidores de corrosão.

Os resultados deste trabalho mostraram que os extratos da casca de romã e de uva se comportam como inibidores de corrosão do aço carbono ABNT 1010 em meio de HCl $2,0 \text{ mol.l}^{-1}$, agindo preponderantemente como inibidores catódicos. As concentrações em que foram obtidas as maiores eficiências de corrosão foram de $0,4 \text{ g.l}^{-1}$ e $0,6 \text{ g.l}^{-1}$ para o extrato da casca de romã e de uva, respectivamente.

2. Revisão da Literatura

2.1. Corrosão

O processo de corrosão envolve a transformação de um material metálico ou liga metálica devido a sua interação química e/ou eletroquímica em um determinado meio corrosivo. Assim, o processo está associado com o meio, metal ou liga estudada e ainda, com a exposição do metal em um meio aquoso e aerado [1].

Devem-se levar em consideração, na proteção contra a corrosão dos metais, os aspectos técnicos, econômicos e o meio de exposição. Em algumas situações o meio pode ser alterado para se tornar menos agressivo e, portanto, a manipulação da composição (concentração, pH), velocidade de agitação, temperatura e concentração de oxigênio podem contribuir ou dificultar o processo corrosivo. Sendo assim, não se pode definir uma orientação geral para o comportamento de corrosão de metais e ligas [2].

Contudo, como exemplos dos efeitos promovidos pelos parâmetros citados, sabe-se que sob condições de dissolução o pH influencia fortemente na velocidade de corrosão do aço carbono. Quanto à agitação, nos processos de corrosão controlados pela polarização por ativação, variações na velocidade não afetam corrosão. Todavia, se a corrosão está sob controle por difusão catódica, a agitação aumenta a velocidade de corrosão. Em relação à variação na temperatura, há um efeito indireto da mesma sobre o processo de corrosão. Por sua vez, a influência de oxigênio depende do metal e do meio [1].

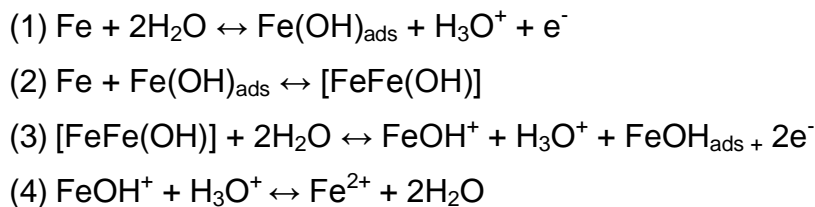
2.2. Mecanismo de dissolução ativa do ferro

Ao reportar o mecanismo de dissolução de ligas ferrosas, é necessário rever alguns mecanismos que foram propostos para a dissolução do ferro puro. Embora a reação anódica de dissolução do ferro seja representada por $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$, é pouco provável que a reação ocorra em uma única etapa.

INIBIDORES ATÓXICOS

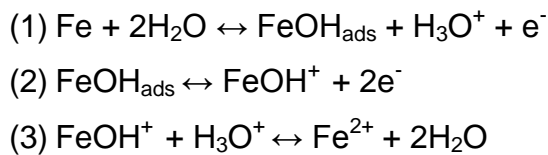
Os autores Roiter et al., Heusler et al. e Bockris desenvolveram estudos cinéticos para a dissolução do eletrodo de ferro em meio ácido. Desses estudos alguns mecanismos de transferência de carga foram propostos.

Dentre eles, tem-se o mecanismo de Heusler que é composto por 4 etapas:



Neste mecanismo, a etapa (3) é limitante, resultando em uma inclinação anódica de Tafel de +30 mV/década.

A dissolução do ferro para o mecanismo de Bockris é composta por 3 etapas:



Segundo o autor, a etapa (2) determina a velocidade do processo e resulta em uma inclinação de Tafel anódica de +40 mV/década.

Estudos mostraram que ambos os mecanismos podem ocorrer, dependendo da estrutura do sólido. Observou-se que o ferro com baixa densidade de imperfeições cristalinas sofre dissolução através do mecanismo não catalítico de Bockris, $b_a = 40$ mV/dec, enquanto o ferro com alta densidade de imperfeições dissolve-se pelo mecanismo de Heusler, $b_a = 30$ mV/dec [4].

Bockris, Drazic e Despic consideram que o mecanismo de dissolução do ferro em soluções ácidas é influenciado pelo pH ($\text{pH} < 2,8$ mecanismo não catalisado), além de verificarem que as impurezas contidas no ferro não provocam nenhuma alteração no mecanismo e na cinética das reações no eletrodo. No entanto, no ferro puro, a velocidade de desprendimento de hidrogênio é bem menor [5].

As curvas de polarização anódicas e catódicas permitem, portanto, estudar e comparar o comportamento eletroquímico dos metais através de inclinações

INIBIDORES ATÓXICOS

anódicas e catódicas de Tafel e da densidade de corrente de corrosão i_{corr} , além de permitir a verificação da ocorrência ou não da alteração do mecanismo das reações catódicas e anódicas sobre o metal [6].

2.3. Inibidores de Corrosão

Inibidores de corrosão são substâncias que, quando adicionados em pequena quantidade ao meio, podem reduzir ou até mesmo, eliminar o processo de dissolução do metal. São largamente utilizados no âmbito industrial como, por exemplo, em sistema de refrigeração, decapagem e limpeza de equipamentos industriais [2].

Nos sistemas de refrigeração, devido à presença de água potencialmente contaminada, os equipamentos estão suscetíveis à corrosão desde o ataque localizado até o ataque generalizado. No processo de decapagem química, utilizam-se meios bastante agressivos, como ácidos sulfúrico ou clorídrico em elevadas concentrações, visando à remoção de produtos de oxidação e impurezas inorgânicas sobre as superfícies metálicas. Justifica-se, desse modo, o uso de inibidores de corrosão nos processos industriais mencionados, uma vez que os meios são altamente corrosivos.

Dos mecanismos de ação dos inibidores de corrosão destacam-se:

- Adsorção sobre a superfície metálica, formando uma película protetora fina, que pode ser constituída pelo inibidor ou pela combinação do inibidor e íons metálicos da superfície;
- Formação de uma película de óxido protetor do metal base;
- Reação com um componente potencialmente corrosivo, presente no meio aquoso.

É importante que haja um estudo preliminar do emprego de inibidor de corrosão para que se possa analisar a sua viabilidade em diferentes aspectos. Sendo assim, a utilização do inibidor é considerada satisfatória quando as seguintes condições são levadas em consideração [7]:

INIBIDORES ATÓXICOS

- Identificação das causas de corrosão no sistema, para verificar quais são os problemas que podem ser solucionados;
- Propriedades e mecanismos de ação dos inibidores a serem usados, a fim de verificar sua compatibilidade com o processo em operação e com os metais usados. Tal compatibilidade objetiva estudar a redução da dissolução;
- Viabilidade econômica, que leva em conta fatores como o aumento da vida útil do equipamento, eliminação de paradas não-programadas, prevenção de acidentes, aspecto decorativo, ausência de contaminação de produtos e etc.
- Condições adequadas de adição e controle;
- Evitar a formação de espuma em função da agitação do meio;
- Uso de inibidores de corrosão ambientalmente corretos.

O uso de inibidores de corrosão torna-se essencial à proteção contra os processos de corrosão devido a sua grande eficiência na capacidade de adsorção e formação de filmes aderentes à superfície metálica. No entanto, muitos dos inibidores mostram-se extremamente tóxicos e prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente. A literatura é rica em substâncias consagradas como inibidores de corrosão para diferentes metais e meios. No entanto, é sabido que esses são extremamente tóxicos e portanto, existe uma preocupação no sentido de minimizar os efeitos nocivos gerados pelo seu uso. Assim sendo, recorrem-se aos produtos não tóxicos e às novas tecnologias limpas direcionadas aos inibidores de corrosão [8].

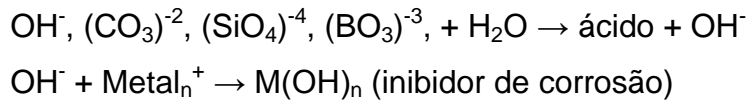
2.3.1. Tipos de Inibidores

A classificação dos inibidores de corrosão dificilmente segue um padrão e depende exclusivamente de critérios relacionados, essencialmente, ao mecanismo de atuação. Sendo assim, os inibidores podem ser classificados em: anódicos, catódicos, mistos, oxidantes, não-oxidantes (relacionados à capacidade do inibidor para passivar o metal) ou de adsorção.

Os inibidores anódicos atuam no ânodo, desacelerando ou até mesmo impedindo as reações que causam a corrosão. Reagem preferencialmente com o produto de corrosão, resultando em um filme aderente e insolúvel na superfície metálica, que

INIBIDORES ATÓXICOS

propicia a polarização anódica. O produto de corrosão normalmente é formado de hidróxidos, em que o íon OH^- reage com o íon metálico M_n^+ inicialmente formado na oxidação do anodo, como mostrado nas seguintes reações.



Hidróxidos, carbonatos, silicatos, boratos, fosfatos, benzoato de sódio, tungstato de sódio e molibdato de sódio são exemplos de inibidores anódicos.

A Figura 1 a seguir representa um diagrama de polarização com e sem a presença do inibidor anódico:

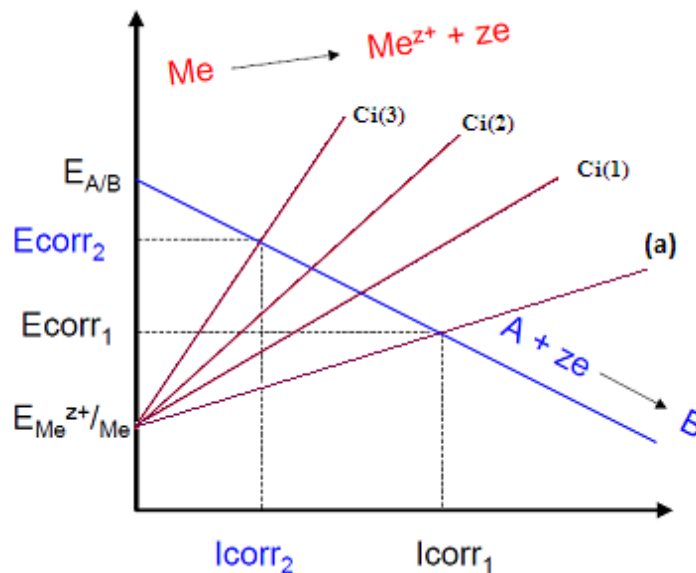


Figura 1: Diagrama de polarização: ação de inibidor anódico. (a) Ausência de inibidor.

Em que a concentração de inibidor presente cresce de 1 para 3 ($\text{Ci}(3) > \text{Ci}(2) > \text{Ci}(1)$).

O emprego do inibidor anódico deve obedecer a quantidade adequada para a proteção, uma vez que existe uma concentração crítica para cada metal/meio. Abaixo da concentração crítica, o produto insolúvel e protetor pode não se formar uniformemente em toda a extensão da superfície a ser protegida, o que pode ocasionar a corrosão por pite (localizada em áreas desprotegidas). Para manter a concentração acima do valor crítico, utiliza-se a agitação e velocidade adequada. Esta concentração depende do meio em estudo, por exemplo, na presença de

INIBIDORES ATÓXICOS

cloretos e sulfatos em concentrações elevadas, uma maior concentração de cromato (inibidor) é requerida. Pode haver ainda a dependência com temperatura e pH [9]. Na Figura 2, tem-se o tiofenol (inibidor orgânico) adsorvido nas regiões anódicas.

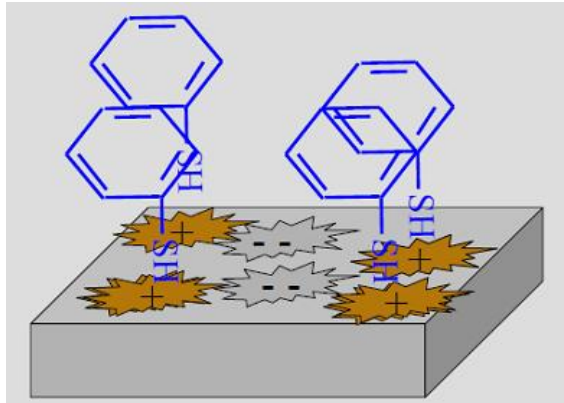
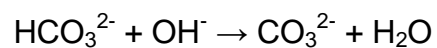


Figura 2: Inibidor orgânico adsorvido nas regiões anódicas.

Os inibidores catódicos atuam, por sua vez, nas regiões catódicas. Fornecem íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade do meio, produzindo compostos insolúveis que envolvem a área catódica e impedem a difusão do oxigênio e a condução de elétrons, inibindo assim o processo de corrosão. A reação no cátodo, na presença de água contendo bicarbonato de cálcio ou magnésio, ocorre com precipitação de CaCO_3 , que recobre a área catódica e representa a seguir:



A Figura 3 mostra o diagrama de polarização na presença e na ausência do inibidor catódico:

INIBIDORES ATÓXICOS

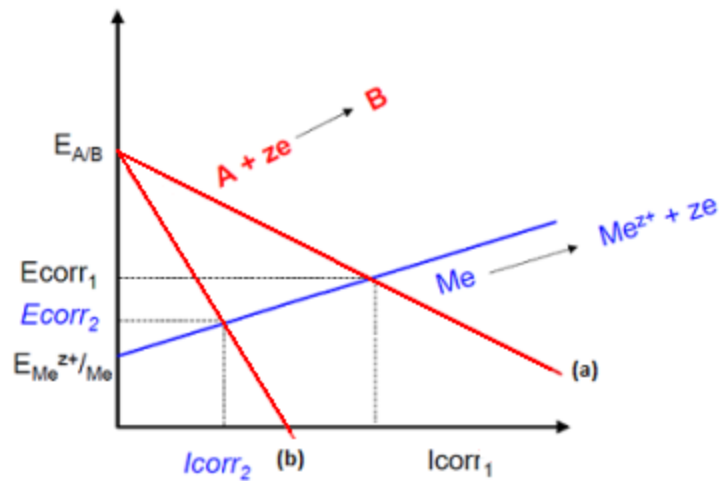


Figura 3: Diagrama de polarização: (a) Sem inibidor; (b) Com inibidor.

Exemplos de inibidores catódicos são sulfatos de zinco, sulfato de magnésio e sulfato de níquel, além dos polifosfatos, fosfonatos e sais arsênicos.

Diferentemente dos inibidores anódicos, a concentração do inibidor catódico não influencia no processo de corrosão, uma vez que a área catódica do metal não sofre dissolução [9].

Já os inibidores mistos (ou inibidores de adsorção), atuam como formadores de películas protetoras nas regiões catódicas e anódicas, interferindo nas reações eletroquímicas. Exemplos são os silicatos e fostatos que, em meios neutro, com baixo teor de cloretos e na presença de oxigênio, causam passivação do aço (inibidores anódicos) e precipitam nas regiões catódicas (inibidores catódicos) e compostos orgânicos formadores de filmes (inibidores de adsorção) com dois grupos funcionais ou mistura de compostos, alguns agindo como inibidores anódicos, outros como catódicos. Os filmes atuam como películas protetoras, que se formam tanto nas regiões catódicas como anódicas. Fatores como a velocidade do fluido, concentração, tipo de substrato, tempo de contato com a superfície metálica e temperatura do sistema podem alterar a película formada.

As curvas de polarização anódica e catódica obtida com a presença de um inibidor misto é representado na Figura 4:

INIBIDORES ATÓXICOS

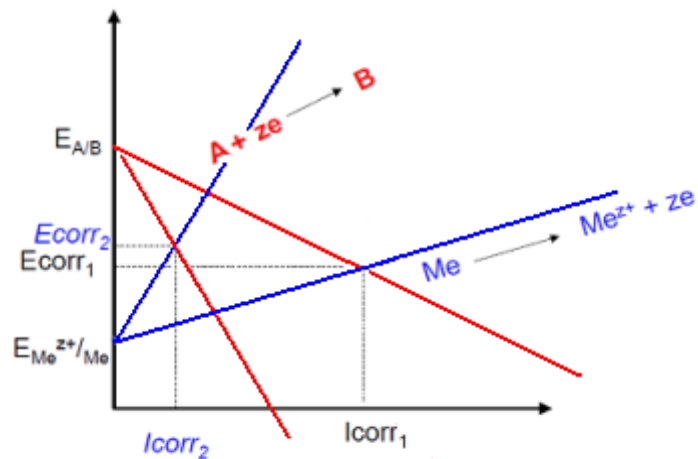


Figura 4: Diagrama de polarização: ação de inibidor misto.

Na indústria é comum recorrer à formulação de mistura de inibidores catódicos e anódico, de modo a obter sinergismo entre eles. Exemplos destas formulações são cromato - ortofosfato, zinco -polifosfato e zinco – polifosfato - cromato, sais de zinco e polifosfatos em água de sistema de resfriamento [1].

2.4. Adsorção

A adsorção é um fenômeno de superfície que está intimamente relacionado com a natureza do meio sólido (adsorvente) e da solução (adsorbato) em que alguma espécie química é acumulada ou retida sobre a superfície de um dado material. Este fenômeno se dá de forma espontânea, portanto com redução da energia livre superficial [4].

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S$$

Como a adsorção é um processo exotérmico e há envolvimento de um procedimento de organização dos átomos, a entalpia ΔH° diminui e é verificada uma menor variação da entropia ΔS .

A adsorção pode ocorrer de duas formas: adsorção física (fisissorção), com fracas forças de interação ou adsorção química (quimissorção), com fortes forças de interação das moléculas do inibidor com a superfície do metal.

Quando um inibidor de corrosão é adicionado ao sistema metal/meio, ocorre adsorção das moléculas do inibidor, gerando uma diferença de potencial entre o eletrodo metálico e a solução, em razão da distribuição das cargas elétricas na

INIBIDORES ATÓXICOS

interface metal/solução não ser uniforme. Esta distribuição das cargas através da interface é denominada de dupla camada elétrica, DCE [10].

Na DCE é onde se observam os dipolos (moléculas de água) adsorvidos na superfície do metal, bem como ânions especificamente adsorvidos, isto é, atraídos por interações químicas e não elétricas. Também estão representados os cátions metálicos que se encontram cercados por uma bainha de solvatação.

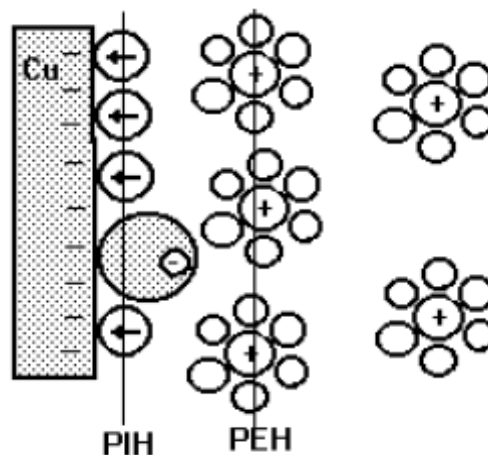


Figura 5: Representação da dupla camada interna compacta.

A primeira linha na Figura 5 acima, traçada paralelamente à superfície do metal (da esquerda para a direita), representa o plano que corta a região central das cargas dos dipolos. Este plano é denominado de Plano Interno de Helmholtz, PIH. A segunda linha traçada representa o plano que corta a região central das cargas dos cátions solvatados mais próximos da superfície do metal. Este plano é denominado de Plano Externo de Helmholtz, PEH [10].

A região compreendida entre o PEH e a superfície do metal é denominada de Camada de Helmholtz ou simplesmente Camada Interna ou Compacta. A região compreendida entre o PEH e a região em que a concentração de cátions solvatados passa a ser constante, isto é, no seio da solução, é denominada de Camada Difusa.

A maior concentração dos cátions, nas proximidades da superfície do metal, deve-se ao fato da existência de forças de atração de origem eletrostática entre a sua carga e a da superfície do metal. Porém, devido à agitação térmica, quanto mais distante se está da superfície do metal, menor é a influência das forças de atração e, conseqüentemente, mais uniformemente estes cátions estarão distribuídos.

INIBIDORES ATÓXICOS

Observa-se, portanto uma estrutura semelhante à de um capacitor apresentando uma diferença de potencial entre a superfície do metal e a solução. Esta diferença de potencial tem uma variação como mostra a Figura 6:

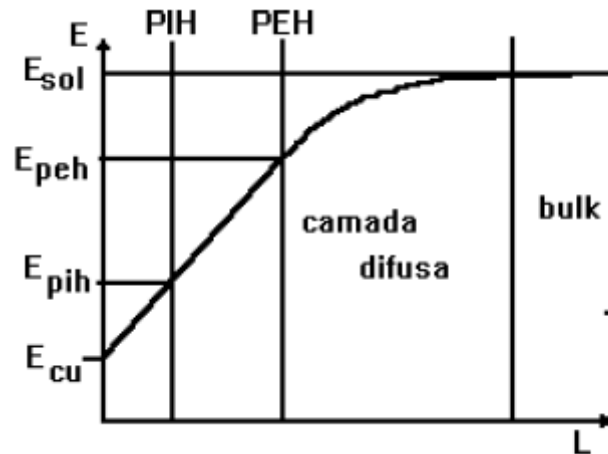


Figura 6: Perfil de potencial na dupla camada elétrica [11].

Na Figura 6 observa-se uma diferença entre o potencial do metal, E_{met} , e o potencial da solução, E_{sol} , que corresponde ao potencial em que a concentração de cátions se torna constante.

Apesar dos inúmeros modelos para descrever a adsorção, é possível quantificar a eficiência de adsorção que um determinado composto apresenta através do grau de cobertura θ . Uma forma conveniente para se reconhecer a forma de adsorção é determinando a evolução do grau de cobertura θ com a concentração do inibidor.

A quimiossorção, ao contrário da fisissorção, se caracteriza pela existência de uma alta energia de ativação. Considera-se uma adsorção física aquela na qual a variação da energia livre de Gibbs é menor ou igual a 25 kJ.mol^{-1} e, para valores superiores, considera-se uma quimiossorção.

Quando se trata de inibidores de corrosão, a quimiossorção varia de acordo com o heteroátomo, o que está relacionado com a eletronegatividade e densidade eletrônica do grupo funcional, que são influenciados pelas características estruturais da molécula.

A adsorção física se dá através das forças de atração de natureza eletrostática entre íons do inibidor e a superfície do metal. A carga da superfície é devido ao campo elétrico no plano externo de Helmholtz da dupla camada elétrica, na interface metal/solução [4].

INIBIDORES ATÓXICOS

Uma das formas de caracterizar o mecanismo de ação de um inibidor de corrosão é ajustar os resultados obtidos a isotermas de adsorção. A isoterma de adsorção nos permite conhecer o equilíbrio de adsorção e o seu tratamento teórico, daí ser importante o uso de isotermas para estudar e interpretar a cinética das reações.

Um dos modelos mais simples e mais antigos de adsorção foi o modelo proposto por Langmuir em 1916 para descrever a adsorção de gases em sólidos. O modelo propõe que na superfície do sólido existem sítios de adsorção, onde apenas uma molécula do adsorbato pode ser adsorvida formando assim uma monocamada. Os sítios são todos equivalentes e considera-se que as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras e nem saltam de um sítio para outro. Além disso, a adsorção se completa quando todos os sítios forem ocupados, correspondendo a uma monocamada de adsorbato [12].

A isoterma de Langmuir se baseia nas seguintes premissas [13]:

- Todos os sítios possuem a mesma energia de ativação para adsorção
- Não existe interação entre as moléculas
- O calor de adsorção é independente da cobertura da fase sólida
- Há equilíbrio dinâmico no processo de adsorção e dessorção

A forma matemática da isoterma de Langmuir é dada por:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = KC \quad \text{Eq. 1}$$

Onde,

θ : Representa o grau de cobertura;

K_{ads} : Constante de equilíbrio de adsorção. É expresso por $K_{ads} = \exp[-\Delta G^\circ/RT]$, em que ΔG° é a energia livre padrão de adsorção;

C: Concentração do adsorbato (inibidor).

O tratamento dos resultados fornece a K_{ads} através de um gráfico de concentração em função do grau de cobertura em que o coeficiente angular representa a constante de equilíbrio de adsorção.

Este valor pode ser usado para calcular a energia livre padrão de adsorção, pela seguinte equação:

INIBIDORES ATÓXICOS

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp - \left(\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) \text{ Eq. 2}$$

Onde o valor 55,5 é a concentração da água na solução em mol.l⁻¹, R é a constante dos gases (8,3147 J.mol⁻¹.K⁻¹), T é a temperatura em K e ΔG° é a energia livre padrão de adsorção.

2.4.1.1. Isoterma de Adsorção de Frumkin

Frumkin introduziu um termo de correção empírico (exp(Aθ)) na isoterma de Langmuir para levar em consideração a existência de atração ou repulsão entre as moléculas do adsorbato adsorvidas. A isoterma de Frumkin é proposta pela seguinte expressão [4].

$$\frac{\theta}{1-\theta} = K\alpha \exp(A\theta) \quad \text{Eq. 3}$$

Reescrevendo a expressão acima, tem-se:

$$\log \frac{\theta}{1-\theta} = \log(K\alpha) + A\theta$$

Para soluções ideais:

$$\log \frac{\theta}{(1-\theta)c} = \log K + A\theta \quad \text{Eq. 4}$$

Onde:

θ: Representa o grau de cobertura;

α: Atividade expressa por $A = \gamma \cdot x$. Em uma solução diluída o coeficiente de atividade, γ, é aproximadamente igual a 1, logo a atividade é igual à concentração);

C: Concentração de adsorbato; A: Parâmetro que caracteriza as forças de interação lateral existentes entre as moléculas.

Se A>0, as forças de interação são atrativas e, repulsivas para A<0. Quando A=0, tem-se a isoterma de Langmuir.

INIBIDORES ATÓXICOS

K: Constante de equilíbrio de adsorção e é expresso por $K = \exp[-\Delta G^\circ/RT]$, em que ΔG° é a energia livre padrão de adsorção.

A isoterma de Frumkin se aplica para valores intermediários de θ , aproximadamente no intervalo $0,2 < \theta < 0,8$. Dentro desse intervalo, a aplicação da equação, mostra que θ é uma função linear de $\log K$, para diversos valores de atividade α .

2.5. Taninos

O termo tanino é originário do francês “tanin”, que é empregado para uma ampla faixa de compostos polifenólicos naturais. Desde a antiguidade, os taninos foram conhecidos pela sua capacidade de transformar pele de animais em couro, utilizado para a fabricação de selas, sapatos e dentre outros. Os taninos associam-se aos mecanismos de defesa dos vegetais, impedindo o ataque às plantas por herbívoros vertebrados ou invertebrados e também por microorganismos patogênicos. São encontrados em grandes quantidades na casca, madeira, raízes e sementes de diversas famílias de plantas superiores como pinheiro, acácia, mimosa e carvalho [14].

São definidos, por muitos, como compostos fenólicos solúveis em água e de massa molar entre 300 e 5000; enquanto outros classificam os taninos como compostos com grupos fenólicos livres, com peso molecular entre 500 e 20000 e solúveis em água, com exceção de algumas estruturas de alto peso molecular.

A caracterização estrutural dos taninos pode fazer-se por recursos a reações degradativas e posterior identificação dos produtos resultantes, recorrendo a técnicas espectroscópicas ou cromatográficas. A espectrofotometria no ultravioleta é bastante utilizada, normalmente acoplada a CLAP (cromatografia líquida de alta pressão). Como as diferenças espectrais existentes entre as proantocianidinas são mínimas, há pouco valor na identificação entre elas. Já a cromatografia líquida de alta pressão é uma técnica muito utilizada para a análise qualitativa e quantitativa de taninos. No entanto, a pouca especificidade das proantocianidinas ao ultravioleta, assim como a inexistência de padrões comercializados e a presença, nos extratos, de outros compostos fenólicos em concentrações elevadas, dificultam a identificação individual destes compostos.

INIBIDORES ATÓXICOS

O tanino é largamente utilizado para designar qualquer grande composto polifenólico contendo suficientes grupos hidroxila e outros (como a carboxila) para poder formar complexos fortes com proteínas e outras macromoléculas. São utilizados para definir duas classes de compostos polifenólicos: os taninos hidrolisáveis e os condensados [15].

2.5.1. Taninos Hidrolisáveis

No centro de uma molécula de um tanino hidrolisável existe um carboidrato polioliol (geralmente D-glicose). Os grupos hidroxila dos carboidratos encontram-se parcial ou totalmente esterificados com grupos fenólicos como o ácido gálico (nos galotaninos) ou ácido elágico (nos elagitaninos). Estes taninos são hidrolisados por ácidos ou bases fracos dando origem aos carboidratos e ácidos fenólicos. A Figura 7 mostra a estrutura típica de um tanino hidrolisável:

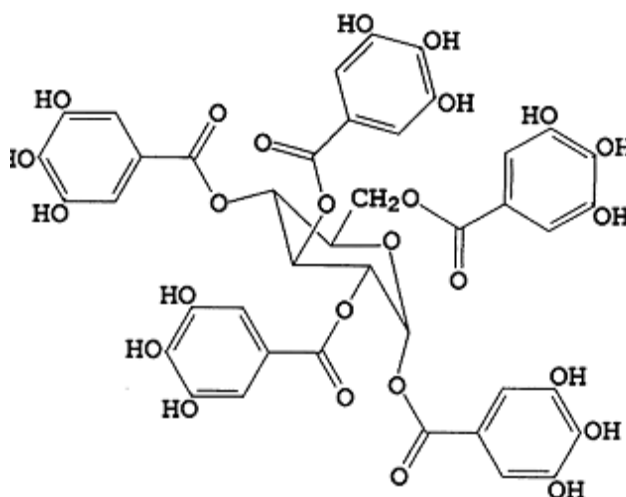


Figura 7: Estrutura típica de um tanino hidrolisável.

São encontrados nas folhas e súber de muitas espécies de plantas como, por exemplo, *Pinus radiata*, *Terminalia chebula*, *Bixa orellana* L. (urucum), *Castanea valonea* e *Caesalpinia* [14].

2.5.2. Taninos Condensáveis

Conhecidos como protoantocianidinas, os taninos condensáveis são polímeros de 2 a 50 (ou até mais) unidades flavonóides ligadas por ligações carbono-carbono, as quais não são susceptíveis de serem rompidas por hidrólise. Dependendo do seu grau de polimerização os taninos podem ou não ser solúveis em solventes orgânicos ou aquosos. A sua estrutura típica é representada na Figura 8 a seguir:

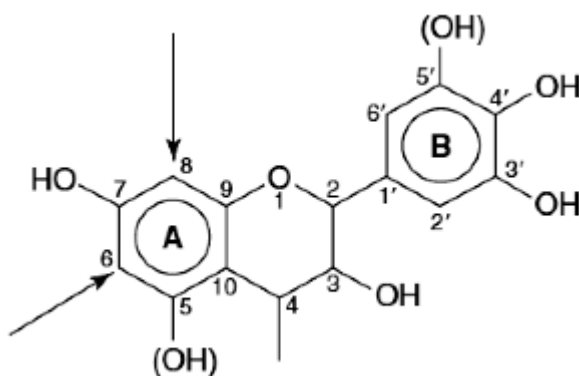


Figura 8: Estrutura básica das unidades flavonóides [13].

2.5.3. Taninos na indústria e nos alimentos

Na indústria alimentar, os taninos são usados para clarificar vinhos, cerveja e sumo de frutos e utilizados como antioxidantes [16].

Os taninos podem ser encontrados, por exemplo, nas cerejas, no chá (*Camelila sinensis*, contém catequinas e outros flavonóides), no vinho (sobretudo condensados, mais nos tintos que nos brancos) e na romã (sobretudo hidrolisáveis, punicalaginas predominantes), dióspiros (devido aos taninos algumas variedades só são comestíveis já muito maduras). A maioria das bagas (arando-vermelho), Em vista da ampla aplicação dos taninos é fácil entender porque nos últimos anos, os taninos vêm sendo testados como inibidores atóxicos de corrosão.

2.5.4. Importância dos taninos

Pesquisas recentes comprovaram que os taninos possuem atividades antioxidantes e capacidade de complexar macromoléculas de natureza protéica (enzimas

INIBIDORES ATÓXICOS

digestivas, proteínas fúngicas ou virais), além de atuar como captadores de radicais livres [15].

Estudos epidemiológicos sugerem a existência de uma correlação entre o consumo de flavanóis e seus derivados e o decréscimo no risco de certas doenças, devido à intervenção dos compostos na modulação de processos envolvidos na divisão e proliferação celular, na coagulação, inflamação e resposta imunológica. Através da complexação tanino-proteína e/ou poli-holósido, por exemplo, os taninos impermeabilizam as camadas mais externas da pele e das mucosas, favorecendo a regeneração tecidual e ainda, contribuem para a ação antiulcerosa da mucosa gástrica. Os taninos podem ser usados para solucionar problemas da boca e garganta, por conta da inibição enzimática (glucosiltransferase) e também, como potenciais agentes preventivos e terapêuticos contra diversos tipos de câncer (estômago, mama, próstata, pele).

Devido às elevadas importâncias atribuídas aos taninos surgem interesses científicos quanto ao desenvolvimento e à verificação da eficácia de novos produtos farmacêuticos à base de extratos de plantas contendo, sobretudo, proantocianidinas [14].

2.5.5. Fonte de tanino estudado

A romã é um dos exemplos de frutas que possuem tanino em sua composição, além de outras substâncias como flavonóides específicos, antocianinas, glicosídeos, ácidos graxos e ácidos fenólicos. São encontrados ainda fibras alimentares, vitaminas C e alguns minerais, como o ferro, importante no transporte do oxigênio para as células e na defesa do sistema imunológico, que auxiliam a circulação, aumentam a resistência às infecções, facilitam a eliminação de líquidos e previnem o estresse.

Além de ser apreciada por muitos, consta-se que a casca da romã é utilizada para diversos fins medicinais. No século XIX, os médicos ingleses contribuíram para posteriores estudos sobre a importância da romã, além da sua raiz já ter sido comprovada como poderoso tenífugo.

As suas propriedades antioxidantes fazem deste fruto um poderoso protetor contra o câncer e outras doenças, além de promoverem atividades anti-sépticas, antivirais e

INIBIDORES ATÓXICOS

adstringentes. A romã é ainda empregada em tratamentos de dores de garganta, rouquidão e inflamação da boca [16].

2.6. Flavonóides

Os Flavonóides são compostos de origem natural que se referem a um grande grupo de metabólitos secundários abundantes da classe dos polifenóis, que reagem em presença de bases (NaOH, KOH, amônia) formando fenóxidos. São compostos de baixo peso molecular que contêm dois anéis aromáticos, ligados por átomos de carbono. A Figura 9 a seguir representa uma estrutura básica de flavonóides, em que o anel A possui grupamentos hidroxila predominantemente nas posições 5 e 7 enquanto que o anel B possui as hidroxilas nas posições 3', 4' ou 5'. Quando açúcares se ligam aos flavonóides, estes passam a ser chamados de heterosídeos e são mais solúveis em água do que em solventes orgânicos comuns, como etanol e metanol.

2.6.1. Fonte de Flavonoide estudado

A uva possui uma série de compostos fenólicos derivados da estrutura básica de um anel aromático hidroxilado. Os flavonóis encontram-se somente nas películas das uvas, como glucósidos ou glucurónidos. Os heterósidos das uvas são facilmente hidrolisáveis e possuem papel importante na evolução da cor dos vinhos tintos através de processos de co-pigmentação com as antocianinas. Em virtude da presença dos compostos flavonóis, as uvas são consideradas como potenciais antioxidantes responsáveis pelo retardamento do envelhecimento das células, inibindo a formação dos radicais livres.[17]

INIBIDORES ATÓXICOS

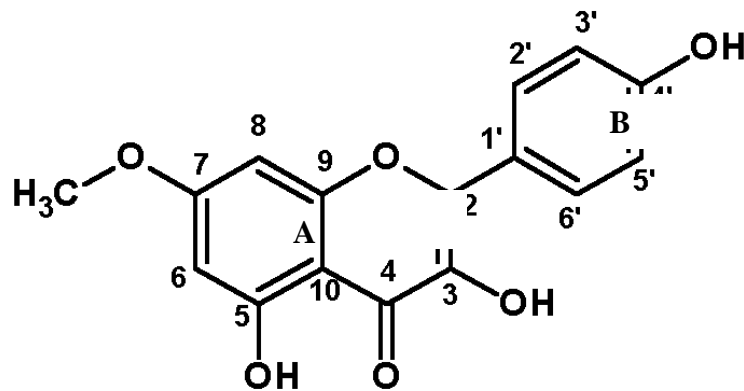


Figura 9 Estrutura básica de flavonóide.

São encontrados naturalmente em certas frutas, vegetais, flores, assim como em alimentos processados como chá e vinho. Possuem papel fundamental na proteção das plantas contra agentes oxidantes, tais como raios ultravioletas, substâncias químicas presentes nos alimentos, etc.

Os flavonóides possuem uma ampla ação biológica e diversas funções nutricionais. Muitos atuam como antioxidantes, com propriedades antiinflamatórias, anti-alérgica, anti-hemorragica, anti-hepatotóxica, anti-microbianas, antivirais, além de auxiliarem na absorção de vitamina C. Em virtude de sua grande importância essencialmente no ramo medicinal e farmacológica, crescem-se interesses por parte de pesquisadores e indústrias nesses compostos.

Mais de quatro mil compostos flavonóides já foram encontrados devido às modificações estruturais que ocorrem nesses compostos, tais como: hidroxilação, metilação, acilação e glicosilação. Esses quatro mil compostos são subdivididos nas seguintes principais classes:

- Antocianina: Sua coloração pode variar em azul, vermelha e violeta. São predominantes em frutas e flores e provenientes de pigmentos florais, sendo usados, portanto, como corantes. Exemplos: Cianidina, delphinidina e peonidin.
- Flavanos: São incolores e encontradas em frutas e chás (verde ou preto). Muitas das vezes esse composto é responsável pelo sabor de algumas bebidas, frutas, chás e vinhos, devido à presença da biflavana. Exemplos: Catequina, Luteoforol e Procianidina.
- Flavononas: Apresentam uma coloração incolor para amarelo pálido. São encontradas exclusivamente em frutas cítricas. Exemplos: Hesperidina e Naringenin.

INIBIDORES ATÓXICOS

- Flavonas: Possuem uma coloração amarela pálida. São encontradas principalmente em frutas cítricas, mas também podemos encontrá-los em cereais, fruta, ervas e vegetais. São responsáveis pelo pigmento amarelo das flores. Exemplos: Apigenina, Diosmetina e Tangeretina.
- Flavonóis: Também possuem coloração amarela pálida. Estão presentes em várias fontes, sendo mais comuns em frutas e vegetais. A quercetina é o principal representante da classe. Exemplos: Quercetina, Miricetina e Kaempferol.
- Isoflavonóides: São incolores e encontrados essencialmente em legumes, principalmente na soja. Exemplos: Daidzeína e Genisteína.

Em virtude das ricas propriedades dos taninos e dos flavonóides e, considerando a característica de formação de cor tanto das romãs como da uva, decidiu-se estudar os seus extratos como inibidores de corrosão para aço carbono ABNT 1010 em meio de HCl 2,0 mol.l⁻¹. Esse estudo tem a intenção de caracterizar os taninos e flavonóides, presentes no extrato da casca de romã e da casca de uva respectivamente, como inibidores de corrosão [17]

2.7. Ensaios de Imersão com medida de perda de massa

A técnica consiste em pesar os corpos de prova antes e após a imersão destes no meio corrosivo, com e sem a presença do composto usado como inibidor de corrosão. Após a realização de cada ensaio, pode-se determinar a velocidade de corrosão [4, 7].

Calcula-se a velocidade de corrosão a partir da seguinte equação simplificada:

$$v_{corr} = \frac{\Delta m}{t.A} \quad \text{Eq. 5}$$

Onde:

v_{corr} : Velocidade de corrosão [mg.cm⁻².h⁻¹];

Δm : Variação de massa do corpo de prova entre o início e o final do experimento [mg];

t: Tempo usado para a realização do experimento ou tempo de imersão [h];

A: Área superficial da peça exposta ao meio corrosivo [cm²].

INIBIDORES ATÓXICOS

Embora os ensaios de perda de massa também possam apresentar erros experimentais, os resultados são irrefutáveis. Tendo em vista a possibilidade de erros experimentais, recomenda-se que os ensaios de perda de massa sejam realizados em triplicata, com a finalidade de calcular a velocidade média de corrosão e o desvio padrão.

Das velocidades de corrosão pode-se obter o grau de cobertura, que é um parâmetro muito importante para caracterizar o comportamento de um composto como inibidor de corrosão.

$$\theta = \left(\frac{v_0 - v_i}{v_0} \right) \quad \text{Eq. 6}$$

Onde,

θ : grau de cobertura

V_0 : velocidade de corrosão na ausência do composto usado como inibidor de corrosão [$\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$]

V_i : velocidade de corrosão na presença do composto [$\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$]

A eficiência é, usualmente, expressa como sendo:

$$\eta = \theta .100 \quad \text{Eq. 7}$$

Onde:

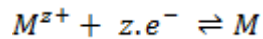
η : Eficiência do inibidor [%];

θ : Grau de cobertura.

A eficiência dos compostos como inibidores de corrosão pode ser calculada tanto pelos resultados de perda de massa como pelos resultados obtidos das técnicas eletroquímicas.

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos das técnicas gravimétricas com as eletroquímicas, expressa-se a velocidade de corrosão em termos da densidade de corrente de corrosão, que relaciona a corrente com perda de massa. A relação entre corrente e massa pode ser ilustrada por meio do mecanismo de óxido-redução a seguir:

INIBIDORES ATÓXICOS



Onde:

z: Número de oxidação do metal;

e^{-} : Carga fundamental do elétron [$1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$];

M: Representação de um átomo do metal;

M^{z+} : Representação de um cátion do metal.

Do mecanismo apresentado, para cada z mols de elétrons em circulação, um mol de átomos é formado. Desta maneira, é possível estabelecer uma proporção, k, entre a massa correspondente a 1 mol de matéria, \mathcal{M} , e a corrente necessária para reduzir ou oxidar esta quantidade, 96500C:

$$\frac{\mathcal{M}}{6,023 \cdot 10^{23} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cdot z} = \frac{eq}{96500 \text{ C}} = k$$

Onde:

\mathcal{M} : Massa de um mol de um metal [g/mol];

eq: Equivalente grama do metal [\mathcal{M} / z];

$6,023 \cdot 10^{23}$: Quantidade equivalente a 1 mol;

$1,6 \cdot 10^{-19}$: Carga fundamental do elétron;

96500C: Constante de Faraday que representa a carga de 1 mol de elétrons;

k: constante de proporcionalidade.

z: variação do número de oxidação da espécie.

Através de relações análogas, Faraday propôs que o equivalente grama, eq, é proporcional a 96500C, assim como a massa oxidada ou reduzida de um metal em um determinado instante tempo é proporcional a corrente que percorre o mesmo instante. Portanto:

$$\begin{array}{l} 96500 \text{ C} \quad - \quad \frac{q}{\Delta t} \\ eq \quad \quad \quad - \quad \frac{m}{\Delta t} \end{array}$$

INIBIDORES ATÓXICOS

Portanto, das definições de densidade de corrente de corrosão e velocidade de corrosão tem-se que:

$$\begin{array}{l} 96500 \text{ C} \quad - \quad i_{\text{corr}} \\ \text{eq} \quad \quad - \quad v_{\text{corr}} \end{array}$$

A relação de proporcionalidade na forma explícita resulta na Eq. 8:

$$v_{\text{corr}} = \left(\frac{i_{\text{corr}} \cdot \text{eq}}{96500 \text{ C}} \right) \cdot 3600 \quad \text{Eq. 8}$$

Onde:

m: Massa oxidada ou reduzida [mg];

q: Carga elétrica [C]

Δt : intervalo de tempo [s];

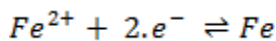
v_{corr} : Velocidade de corrosão [$\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{h}^{-1}$];

i_{corr} : Densidade de corrente de corrosão [$\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}$];

eq: Equivalente grama [g];

3600: fator de conversão (segundos para hora);

Atribui-se ao aço carbono ABNT 1010 massa molar de $55,85 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ e variação do número de oxidação igual a 2; tais propriedades correspondentes ao ferro puro.



Logo, calcula-se que o equivalente grama é de 27,92 g.

2.8. Potencial de Corrosão

Visando conhecer a suscetibilidade ou a nobreza de um determinado material, é de fundamental importância que se conheça o potencial do eletrodo com que se está trabalhando [7]. O potenciostato é o principal equipamento responsável pela leitura de potencial em função do tempo.

INIBIDORES ATÓXICOS

Alguns efeitos podem contribuir para que os potenciais medidos experimentalmente sejam divergentes dos potenciais padrões de redução encontrados na literatura. No potencial de equilíbrio, está ocorrendo apenas uma reação, enquanto que, no potencial de corrosão ocorrem no mínimo duas reações. Dentre os fatores responsáveis pode-se citar o meio, a concentração a temperatura, etc. Estes fatores são responsáveis pela alteração da resistência da solução, da resistência à polarização, etc.

2.9. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica tem sido muito utilizada para a avaliação do comportamento de inibidores de corrosão. A técnica permite, apenas com um procedimento experimental, determinar aspectos físicos e químicos usados na caracterização de materiais, principalmente quanto aos fenômenos superficiais, nos quais a DCE tem fundamental influência.

Na espectroscopia de impedância, é aplicado um potencial elétrico variável senoidalmente com uma frequência e amplitude pré determinadas. Estes sinais oscilatórios proporcionam uma resposta em corrente na mesma frequência, mas com uma diferenciação de fase e amplitude, como se observa na Figura 10:

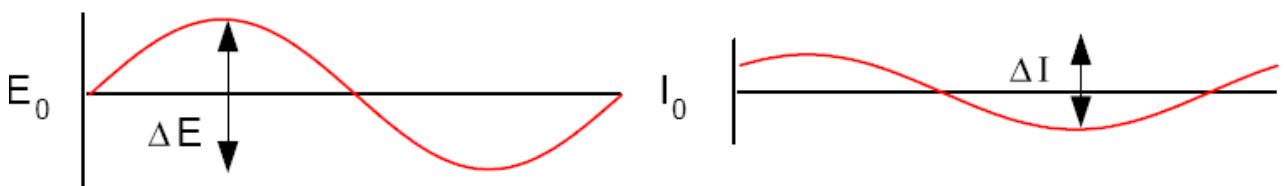


Figura 10 Voltagem senoidal aplicada e resposta de corrente em frequência.

Da razão entre o sinal de saída (corrente) e o sinal de entrada (voltagem) pode-se inferir a impedância do sistema em concordância com a lei de Ohm:

$$Z(j\omega) = \frac{\Delta E(j\omega)}{\Delta I(j\omega)} = R + j.X$$

Onde:

INIBIDORES ATÓXICOS

$\Delta E(j\omega)$: Variação de voltagem imposta pelo aparelho [mV];

$Z(j\omega)$: Variação de impedância [Ω];

$\Delta I(j\omega)$: Variação de corrente medida pelo aparelho [mA].

R é o termo real e X o termo imaginário complexo: $Z = (R^2 + X^2)^{1/2}$

Ângulo de fase = $\Phi = \text{tg}^{-1}(X/R)$

Portanto, a impedância é o fator de proporcionalidade entre o potencial e a corrente. O sistema é submetido a várias perturbações, sempre com a mesma amplitude, mas em frequências diferentes (ou seja, é feita uma varredura de frequências) caracterizando o sistema através da impedância.

Para cada frequência há uma resposta em impedância, que pode ser expressa em coordenadas polares, reais ou imaginárias. Na avaliação e interpretação destes dados, costumam ser levantados tabelas e gráficos. Dentre os mais comuns, estão os diagramas de Nyquist ($Z' \times Z''$) e de Bode ($Z \times f$ e $\theta \times f$), exemplificados na Figura 12.

A partir do tratamento dos dados contidos nas tabelas e diagramas, é possível quantificar os elementos resistivos, capacitivos ou indutivos contidos no modelo imposto ao sistema analisado.

Um dos modelos mais comuns, quando se trabalha com inibidores de corrosão, é o circuito de Randles, representado na Figura 11.

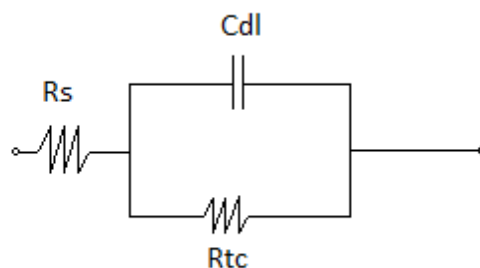


Figura 11 Circuito equivalente para filmes de inibidores de corrosão.

Onde,

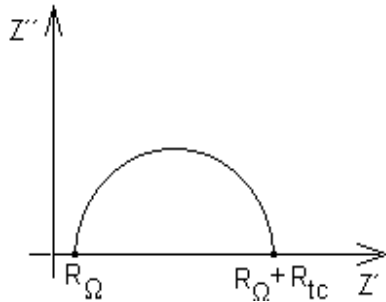
Rs: Resistência do eletrólito;

Cdl: Capacitância da dupla camada elétrica;

INIBIDORES ATÓXICOS

R_{tc}: Resistência à transferência de carga.

Diagrama de Nyquist:



Diagramas de Bode:

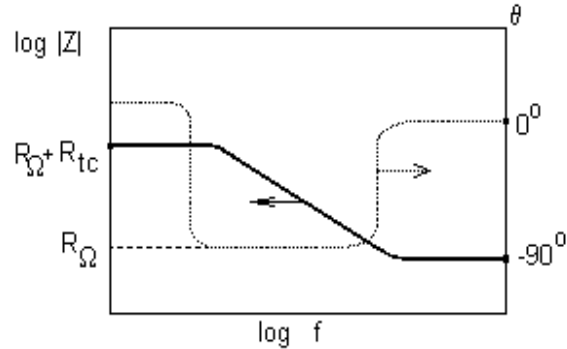


Figura 12 Diagramas de Nyquist e Bode para Sistema Metal / Eletrólito.

$$\omega = 0$$

$$Z = R_{\Omega} + R_{tc}$$

$$\omega = \infty$$

$$Z = R_{\Omega}$$

No modelo, a resistência á transferência de carga, R_{tc} e a resistência da solução, R_s são representados como resistores e a capacitância da dupla camada elétrica é representado como um elemento de fase constante, CPE, isto é, um capacitor de placas paralelas não ideal.

O CPE do sistema não corresponde exatamente à capacitância pura e pode ser discutido em termo dos fenômenos de difusão e morfologia da superfície. A capacitância da dupla camada elétrica (CPE_{dl}) resulta da seguinte equação [18]:

$$CPE_{dl} = CPE \cdot T(\omega \text{máx}^{(CPE-P)-1}) \text{ Eq. 9}$$

Onde,

CPE-T e CPE-P: Correspondem aos elementos de fase constante;

ω_{máx}: Frequência em que a parte imaginária da impedância assume valor máximo

Para estimar estes parâmetros, realiza-se o ajuste linear multivariável dos pontos experimentais para a equação que descreve o circuito do arranjo.

$$Z = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1+(\omega \cdot R_{ct} \cdot C)^2} + j \left(\frac{-\omega \cdot R_{ct}^2 \cdot C}{1+(\omega \cdot R_{ct} \cdot C)^2} \right)$$

INIBIDORES ATÓXICOS

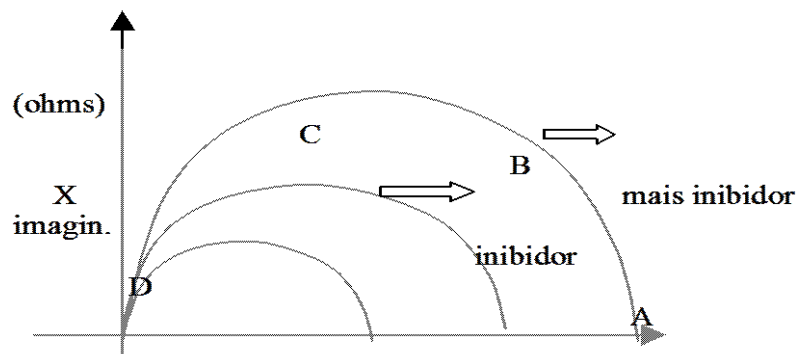


Figura 13 Efeito de inibidor sobre os diagramas de Nyquist.

Na região de freqüência mais elevada (**Figura 13**, região D) o intercepto do diagrama de Nyquist com o eixo real representa a resistência do eletrólito R_s , enquanto o intercepto do diagrama de Nyquist com o eixo real em baixas freqüências fornece a resistência de transferência de carga R_{tc} .

Estas informações representam as características de uma película formada pelo inibidor de corrosão.

Esta técnica também permite calcular a eficiência do inibidor de corrosão, que é dada por:

$$\% \text{ eficiência do inibidor} = 100 \cdot \left(1 - \frac{\frac{1}{R_{tc}}}{\frac{1}{R_{tco}}} \right) \quad \text{Eq. 10}$$

2.10. Curvas de Polarização Potenciodinâmica

Para a obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas utiliza-se o potenciostato. Para entender os resultados fornecidos por este equipamento, necessita-se compreender alguns princípios básicos do funcionamento do equipamento e o fenômeno de polarização de um eletrodo.

Um potenciostato é um aparelho que mede a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência (ER) presentes na célula eletroquímica.

INIBIDORES ATÓXICOS

Uma montagem clássica da célula de polarização é a chamada célula de três eletrodos, representada a seguir, que consiste de um eletrodo de trabalho (ET), um eletrodo de referência (ER) e um contra eletrodo (CE). Como a medição de potencial é feita na interface metal/solução, procura-se eliminar as possíveis contribuições ôhmicas da solução diminuindo a distância entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho [7].

Por meio de uma malha de controle, é possível, através de distúrbios potenciais, mensurar qual a densidade de corrente que circula na célula eletroquímica para um valor preciso de potencial. Estas correntes elétricas são uma medida indireta da velocidade de corrosão.

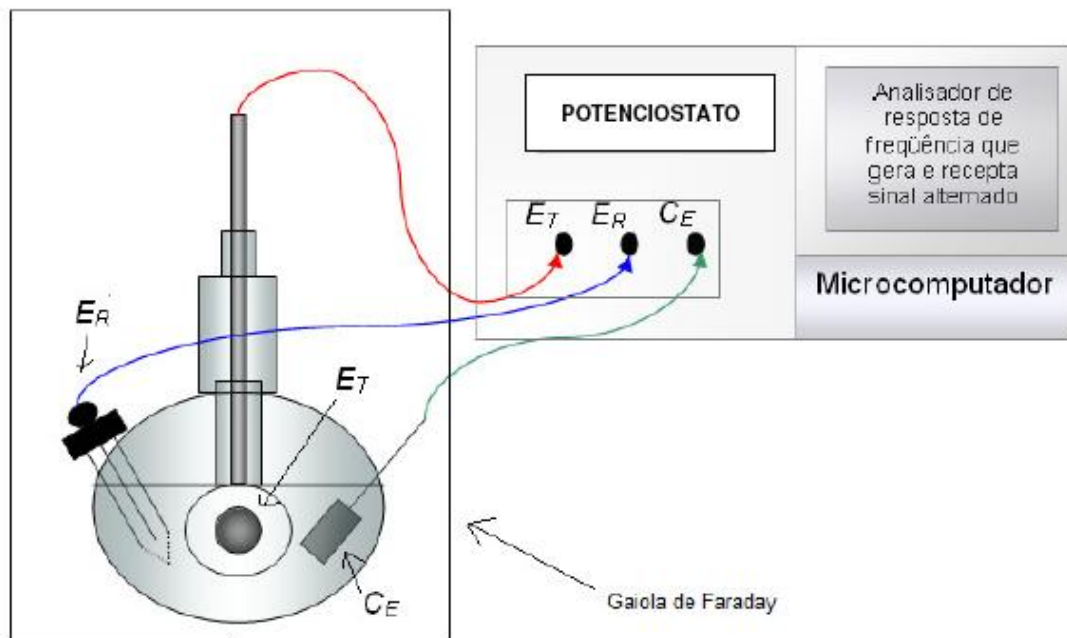


Figura 14 Arranjo esquemático de uma célula eletroquímica conectada ao potenciostato [19].

INIBIDORES ATÓXICOS

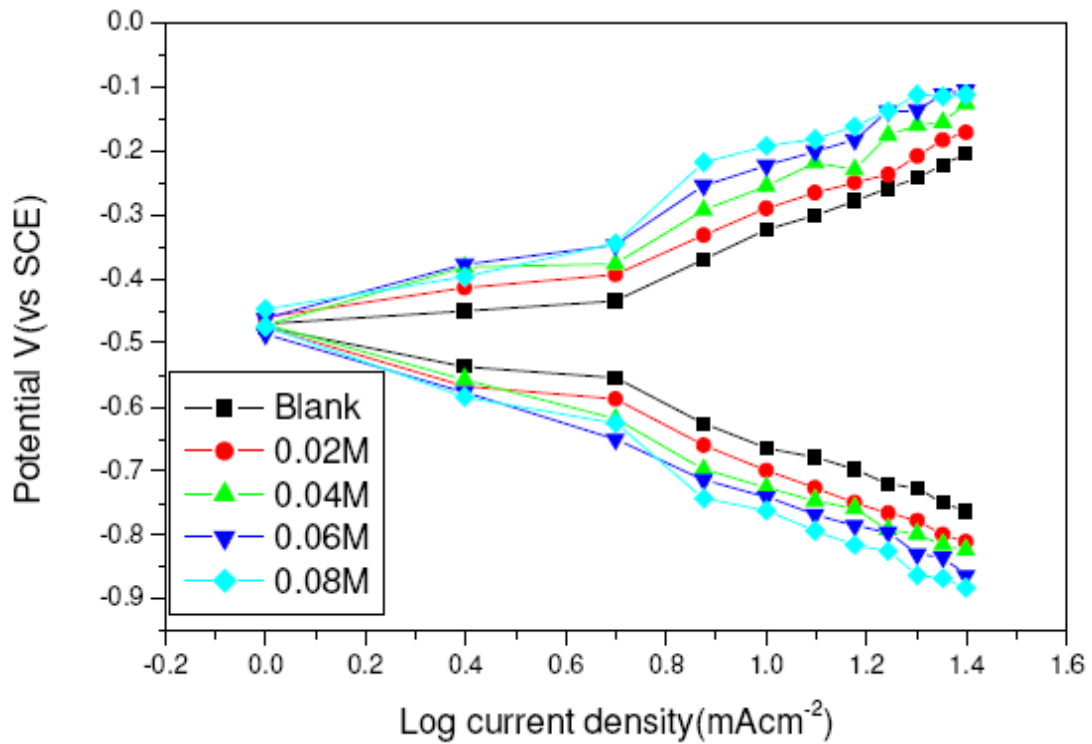


Figura 15 Exemplo clássico de Curvas de polarização potenciodinâmica em meio na ausência e presença de diferentes concentrações de inibidor [19].

A maneira mais conveniente para definir o fenômeno de polarização de um eletrodo é o afastamento deste da situação de equilíbrio, com uma das reações acontecendo com menor intensidade. Há mais de um século, em 1902 o fenômeno de polarização foi enunciado por Tafel. Ele observou que para diversos materiais, uma variação de potencial imposta provocava uma diferente densidade de corrente no eletrodo. A Figura 16 a seguir ilustra o fenômeno observado por Tafel.

INIBIDORES ATÓXICOS

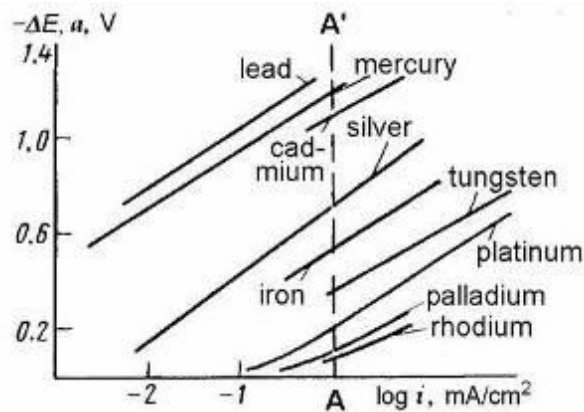


Figura 16 Resultados obtidos por Tafel da corrente em função de sobrepotenciais aplicados.

Portanto, firmou-se a seguinte equação empírica:

$$\eta_A = a_a + b_a \cdot \log i_a$$

A equação de Tafel tem uma forma matemática elegante e se mostra independente da energia, desta maneira é possível o estudo de situação fora do equilíbrio. Esta abordagem é diferente da equação de Nernst que é aplicada unicamente na verificação de equilíbrio, ou seja, na situação em que a corrente anódica é igual ao módulo da corrente catódica.

$$E = E^o - \frac{R.T}{z.F} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad \text{Eq. de Nernst}$$

Tafel justificou sua equação como uma interpretação não óbvia da equação de Nernst, de maneira que uma diferença de potencial motivaria uma variação das atividades de espécies presentes, gerando um fluxo de corrente anódica diferente da catódica. A proposição da equação de Nernst atesta justamente o contrário, uma variação na atividade das espécies motiva uma variação de potencial químico de um eletrodo [20].

O que não havia sido explicado muito bem era o desvio de linearidade observado em situações em que baixos valores de sobrepotenciais eram aplicados, como se observa na Figura 17:

INIBIDORES ATÓXICOS

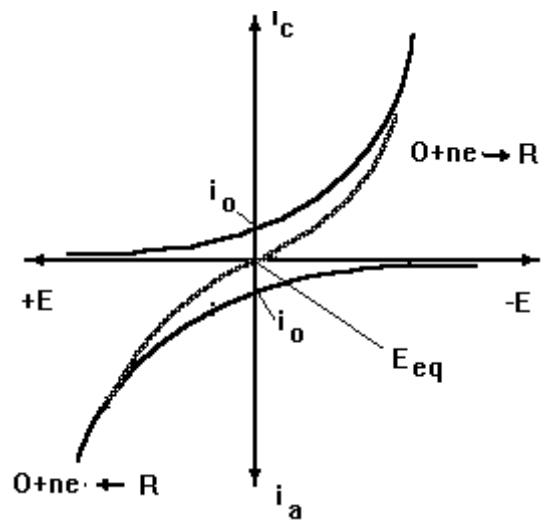


Figura 17 Polarização Catódica e Anódica.

Em 1942, Butler e Volmer propuseram um mecanismo que permitiu a elaboração de um modelo matemático que previa o comportamento de eletrodos fora da situação de equilíbrio. A equação de Butler e Volmer resultante é dada por [6]:

Representa-se da seguinte maneira o desvio do equilíbrio:

$$|i_{resultante}| = -i_0 \cdot \left\{ \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta}{R \cdot T}\right) \right\}$$

Esta equação pode ser simplificada em função da faixa de sobrepotencial aplicada. Para sobretensões superior a 30 mV o segundo termo da expressão torna-se nulo, pois:

$$\lim_{\eta_A \rightarrow \infty} \exp\left(\frac{-(1-\alpha) \cdot z \cdot F \cdot \eta_A}{R \cdot T}\right) = 0 \rightarrow i_a = i_0 \cdot \left\{ \exp\left(\frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_A}{R \cdot T}\right) \right\}$$

Através de manipulação algébrica, pode-se determinar qual o sobrepotencial em função de uma dada corrente anódica:

$$\ln(i_a) = \ln(i_0) + \frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot \eta_A}{RT}, \text{ logo a sobretensão anódica } \eta_A \text{ é dada por:}$$

$$\eta_A = \frac{RT}{\alpha \cdot z \cdot F} \ln\left(\frac{i_a}{i_0}\right), \text{ onde } \frac{RT}{\alpha \cdot z \cdot F} = b_A$$

INIBIDORES ATÓXICOS

Analogamente a sobretensão catódica é dada por:

$$\eta_c = -\frac{RT}{(1-\alpha).z.F} \ln\left(\frac{i_c}{i_0}\right)$$

$$b_c = -\frac{RT}{(1-\alpha).z.F}$$

De maneira direta b_a e b_c são os coeficientes angulares da curva de polarização no trecho anódico e catódico, respectivamente. Geralmente, calculam-se as inclinações dentro de uma década logarítmica num trecho linear superior a 30 mV a partir de E_{corr} .

A Figura 18 a seguir é uma representação geométrica dos parâmetros de Tafel em uma simulação da equação de Butler e Volmer.

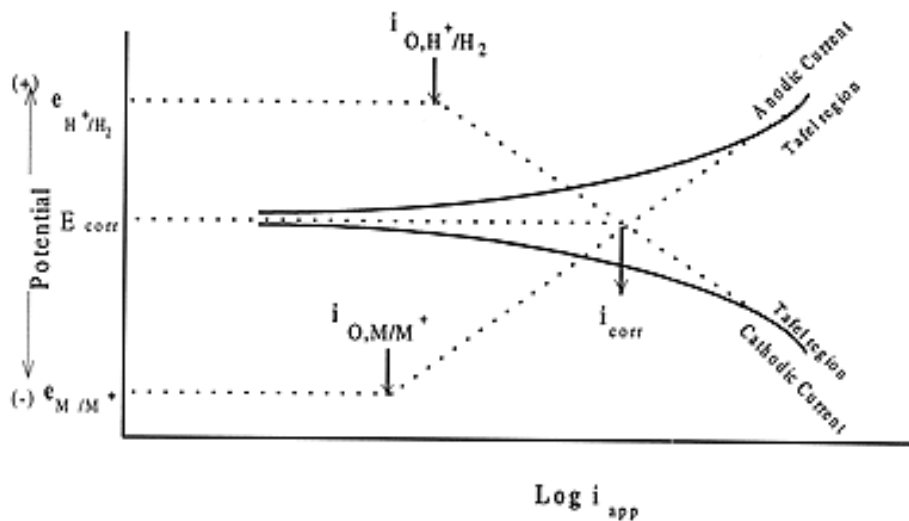


Figura 18 Representação dos parâmetros de Tafel.

Utilizando a definição de Potencial de corrosão é possível, através das equações de Tafel (anódica e catódica), determinar qual a corrente de corrosão em um determinado ensaio a partir das seguintes relações [7]:

INIBIDORES ATÓXICOS

$$E_{corr} = E_{a_0} + b_a \cdot \log \frac{i_{corr}}{i_0} = E_{corr} \rightarrow \frac{i_{corr}}{i_0} = \exp \left(\frac{E_{corr} - E_{a_0}}{b_a} \right)$$

O potenciostato já fornece a leitura da corrente líquida, portanto:

$$i_{corr} = \exp \left(\frac{E_{corr} - E_{a_0}}{b_a} \right) \quad \text{Eq. 11}$$

Já que o trabalho presente destina-se a comparar a eficiência de inibidores de corrosão assume-se i^* como a corrente de corrosão em um meio desprotegido, ou seja, sem a presença de inibidores e i_i é a densidade de corrente de corrosão com a presença do inibidor. Portanto, o grau de cobertura das correntes de corrosão calculadas é relacionado da seguinte forma:

$$\theta = \left(\frac{i^* - i_i}{i^*} \right) \quad \text{Eq. 12}$$

3. Materiais e Métodos

3.1. Materiais estudados

- Extrato da casca de romã
- Extrato da casca da uva
- Aço carbono ABNT 1010
- HCl 2,0 mol.l-1

3.1.1. Extração por Percolação

Inicialmente foram obtidos os extratos das cascas de romã e de uva, cuja técnica usada foi a de extração por percolação.

A percolação é o processo de extração exaustiva do principio ativo em que a droga vegetal moída e tamisada em peneira de 40 mesh foi colocada em um recipiente

INIBIDORES ATÓXICOS

cônico de vidro no qual se faz passar o líquido extrator. O solvente usado para a extração foi solução alcoólica 1:1.

Foram realizados os seguintes procedimentos para a extração: colocou-se em um béquer 125 ml de água e 125 ml de álcool e em seguida, adicionou-se uma pequena quantidade da solução a casca de fruta (tamisada) em peneira de 40 mesh. Inseriu-se no percolador (recipiente cônico) um pedaço de algodão e em seguida, o pó umedecido foi adicionado aos poucos, com muita cautela e ajustando-o de forma que as camadas do pó umedecido não ficassem muito compactas. Posteriormente, colocou-se um papel de filtro e algumas bolinhas de vidro para exercer maior pressão. Por fim, a solução água/álcool foi então adicionada aos poucos até que o extrato obtido ficou incolor. A seguir, a Figura 19 ilustra o processo de extração por percolação [21]:



Figura 19 Percolação do extrato de romã.

3.1.2. Evaporação

Após a extração por percolação para se obter o extrato de origem vegetal “casca de frutas”, fez-se a evaporação da solução água/álcool, tendo sido utilizado um banho termostático, modelo M12 Lauda com temperatura controlada a 50°C (Figura 20). Tem-se como resultado do processo de evaporação, o extrato seco.

INIBIDORES ATÓXICOS



Figura 20 Banho termostatzado, modelo M12 Lauda.

3.2. Caracterização dos extratos como inibidor

3.2.1. Técnica Gravimétrica

Em sua primeira abordagem, objetivou-se a obtenção de dados de perda de massa a partir de ensaios de imersão em meio de $\text{HCl } 2,0 \text{ Mol.l}^{-1}$ e diferentes concentrações do extrato. Pode-se dividir em três etapas a metodologia experimental. A primeira consiste no preparo das amostras metálicas, a segunda, em preparar a solução oxidante contendo o extrato a ser analisado e, na etapa final, as amostras metálicas foram imersas no meio corrosivo visando à avaliação do grau de corrosão proporcionado pelo meio em questão.

Quanto ao preparo das amostras, fez-se inicialmente o lixamento de três peças metálicas retangulares, aço carbono 1010, utilizando-se lixas d'água fixadas em disco rotativo (Politriz). A Figura 21 representa um esquema de uma peça metálica.

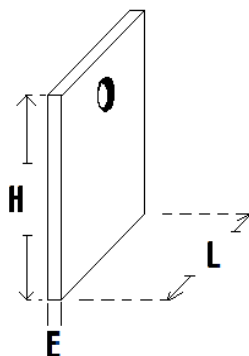


Figura 21 Representação esquemática de uma típica chapa de aço utilizada em ensaios.

INIBIDORES ATÓXICOS

O lixamento, realizado sob refrigeração com água, teve início com a lixa 320, seguida de 400 e 600. A numeração da lixa indica a sua granulometria e a capacidade de desbaste. Quanto maior o número identificador da lixa, mais fino é o grão.

Em seqüência, os corpos de prova foram pesados em balança analítica com décimo de miligrama. Para conhecer a área dos corpos de prova exposta, estes foram dimensionados com o uso de um paquímetro. Finalmente, foram lavados com água destilada, álcool etílico e acetona e, em seguida, foram secos em corrente de ar quente. Este procedimento final garante que não existe nenhuma película principalmente oleosa que possa interferir na dissolução do metal.

No segundo momento, foi preparada a solução de HCl 2,0 mol.l-1. Foram preparadas soluções na ausência e presença dos extratos estudados neste trabalho. Os extratos foram pesados em balança analítica com décimo de miligrama e foram diluídos em solução alcoólica 5 ml de água / 5 ml de álcool e adicionados à solução de HCl 2 mol.l-1.

Na terceira etapa, os corpos de prova previamente preparados e pesados foram imersos no meio corrosivo, tanto na ausência como em presença dos extratos estudados. Os ensaios foram realizados em béqueres de 100 ml. As peças metálicas ficaram suspensas na solução por fio de nylon, como apresentadas na Figura 22.

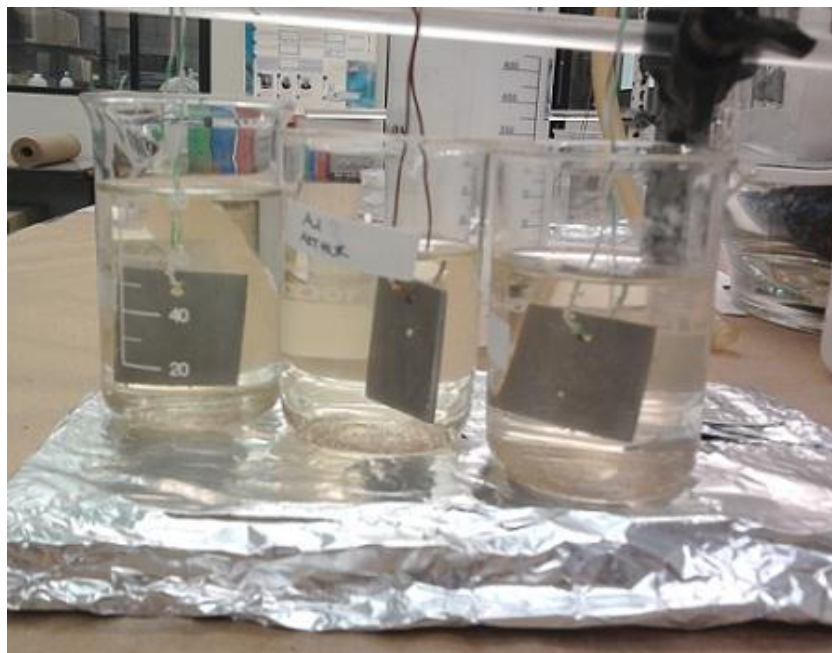


Figura 22 Amostras submetidas aos ensaios de perda de massa.

INIBIDORES ATÓXICOS

Os ensaios tiveram duração de 2 horas, ao final do período as peças metálicas foram lavadas com água deionizada, com o intuito de eliminar os produtos de corrosão que se adere ao aço, foram desengraxadas com álcool e acetona e secas em corrente de ar quente e finalmente foram pesadas.

O primeiro experimento não foi adicionado nenhum extrato à solução oxidante. O resultado deste ensaio é necessário para cálculo do grau de cobertura pela substância estudada como inibidor de corrosão. Os demais experimentos foram preparados com diferentes concentrações dos extratos estudados neste trabalho a fim de observar como varia a velocidade de corrosão em função da concentração e, portanto, o grau de cobertura.

3.2.2. Medida de Potencial de Corrosão

Foi utilizado o potenciostato Eg&G Princeton Applied Research 273A interfaciado com um analisador de frequência da marca Solatron modelo 1255b.

Uma cela eletroquímica convencional, de capacidade de 200 ml e composta por um sistema de três eletrodos, foi utilizada para o experimento. O eletrodo de trabalho foi o aço carbono 1010 com área de 1cm² de área exposta e densidade 7,86 g.cm³. Foi montado em um porta-eletrodo constituído de polinividenofluorado, com contato elétrico interno de aço inoxidável. O contra-eletrodo foi uma placa de platina com área exposta de 15 cm² e, como referência, foi usado o eletrodo de prata cloreto de prata (Ag/AgCl, KCl_{sat}).

Para todas as técnicas empregadas, o eletrodo de trabalho foi mantido estático, o meio naturalmente aerado e a temperatura ambiente. A cela eletrolítica ficou protegida por uma gaiola de Faraday, que tem como função evitar as perturbações eletromagnéticas durante o experimento.

Em todas as técnicas estudadas os corpos de prova foram tratados da mesma maneira, conforme descrito para os ensaios de perda de massa (técnica gravimétrica).

INIBIDORES ATÓXICOS



Figura 23 Cella eletrolítica composta de três eletrodos.

As medidas de potencial de corrosão, E_{corr} , foram registradas em função do tempo. O tempo de estabilização considerado foi de 30 minutos e o último valor de E_{corr} medido é aquele que se manteve constante por 5 minutos.

3.2.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os espectros de impedância eletroquímica foram obtidos após a estabilização do potencial de corrosão. A faixa de frequência estudada foi de 50 kHz a 20 mHz e foram feitas dez leituras por década de frequência. Foi usada uma amplitude de perturbação de 10 mV e foram feitas 10 leituras por década de frequência.

3.2.4. Curvas de Polarização Potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas foram obtidas após finalizada a obtenção dos diagramas de impedância eletroquímica. A faixa de potenciais estudada foi de -500 mV a +500 mV em relação ao potencial de corrosão, com velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

4. Resultados e discussão

4.1. Resultados de perda de massa

Os valores de velocidade de corrosão V_{corr} , (Eq. 5), e seus respectivos desvios foram obtidos na ausência e presença de diversas concentrações do extrato da casca de romã e uva. O grau de cobertura, θ , foi determinado por meio da Eq. 6 e as velocidades de corrosão por perda de massa foram convertidas em densidade de corrente de corrosão, segundo a Eq. 8

Para garantir a maior confiabilidade dos resultados, as soluções com diferentes concentrações de extrato foram dividida em três béqueres com o intuito de medir a velocidade de corrosão em placas metálicas distintas e por fim calcular a média e o desvio padrão.

Na Tabela 1, são apresentadas as velocidades médias de corrosão e os respectivos desvios padrões para cada concentração de extrato.

Apesar dos desvios padrões serem significantes perante à ordem de grandeza dos dados de velocidade de corrosão, é possível observar o aumento da eficiência conforme as concentrações de extrato aumentam. Desta forma, pode-se afirmar que o extrato de casca de romã e o extrato de casca de uva atuam como inibidores de corrosão para aço carbono 1010 em solução de HCl 2,0 mol.l⁻¹. No entanto, estes inibidores têm eficiência limitada em **68% à concentração de 0,4 g.l⁻¹ para a romã** e de **63% à concentração de 0,6 g.l⁻¹ para a uva**. Os resultados da Tabela 1 mostram que para concentrações superiores a eficiência diminuiu. É importante chamar a atenção para o fato de que algumas substâncias quando usadas em concentrações muito elevadas, podem interferir no filme já formado, e assim aumentar a velocidade de corrosão, ou seja, os resultados têm demonstrado um aumento da velocidade de corrosão, logo com conseqüente diminuição da eficiência [22]. Também deve-se considerar o elevado grau de mistura presente nos extratos de origem natural, o que pode influir nos resultados obtidos neste trabalho.

INIBIDORES ATÓXICOS

Tabela 1 Resultados obtidos para os ensaios de imersão com diferentes concentrações dos extratos estudados.

Extrato	Conc. do extrato	V_{corr} [mg.cm ⁻² .h ⁻¹]	I_{corr} [mA.cm ⁻²]	θ	η [%]
Casca de Romã	0,00	2,18 ± 0,20	2,09	-	-
	0,12	1,21 ± 0,31	1,16	0,44	44%
	0,17	1,07 ± 0,26	1,03	0,51	51%
	0,20	0,99 ± 0,02	0,95	0,55	55%
	0,25	0,94 ± 0,07	0,90	0,57	57%
	0,30	0,93 ± 0,04	0,89	0,57	57%
	0,40	0,71 ± 0,13	0,68	0,67	68%
	0,50	0,74 ± 0,07	0,71	0,66	66%
	0,70	0,85 ± 0,05	0,82	0,61	61%
Casca da Uva	0,00	2,36 ± 0,28	2,46	-	-
	0,30	1,13 ± 0,11	1,18	0,52	52%
	0,40	1,05 ± 0,15	1,09	0,56	56%
	0,50	0,93 ± 0,29	0,97	0,61	61%
	0,60	0,88 ± 0,07	0,92	0,63	63%
	0,70	0,98 ± 0,16	1,02	0,58	58%
	0,80	1,03 ± 0,04	1,07	0,56	56%
	0,90	0,97 ± 0,10	1,01	0,59	59%

Comparando a eficiência do extrato de casca de romã com outros extratos naturais, verifica-se que a eficiência máxima fica aquém de valores obtidos na literatura. Como exemplo, o extrato de hena apresenta uma eficiência máxima de 92,6% para concentração de 1,2g.l⁻¹ frente ao aço carbono 1010 em meio ácido 1,0 mol.l⁻¹ nas mesmas condições ambientais [23].

Eficiências desta ordem podem ser também observadas para inibidores inorgânicos como, por exemplo, o N-metil-p-aminofenol sulfato que apresenta eficiência máxima de 81,9 % à 27,5 g.l⁻¹[24]. Apesar da eficiência do aminofenol ser consideravelmente superior às obtidas neste trabalho, nota-se que as concentrações destes compostos também são superiores. Tal fato, atrelado à toxidez destes compostos [25], mostra a importância de inibidores de corrosão à base de produtos naturais.

INIBIDORES ATÓXICOS

Um comparativo entre os produtos naturais estudados permite afirmar que os compostos constituintes do extrato da casca da romã apresentaram maior eficiência quanto à inibição de corrosão. Tal fato pode ser observado através da Figura 24 que representa o grau de cobertura, θ , em função da concentração dos extratos estudados.

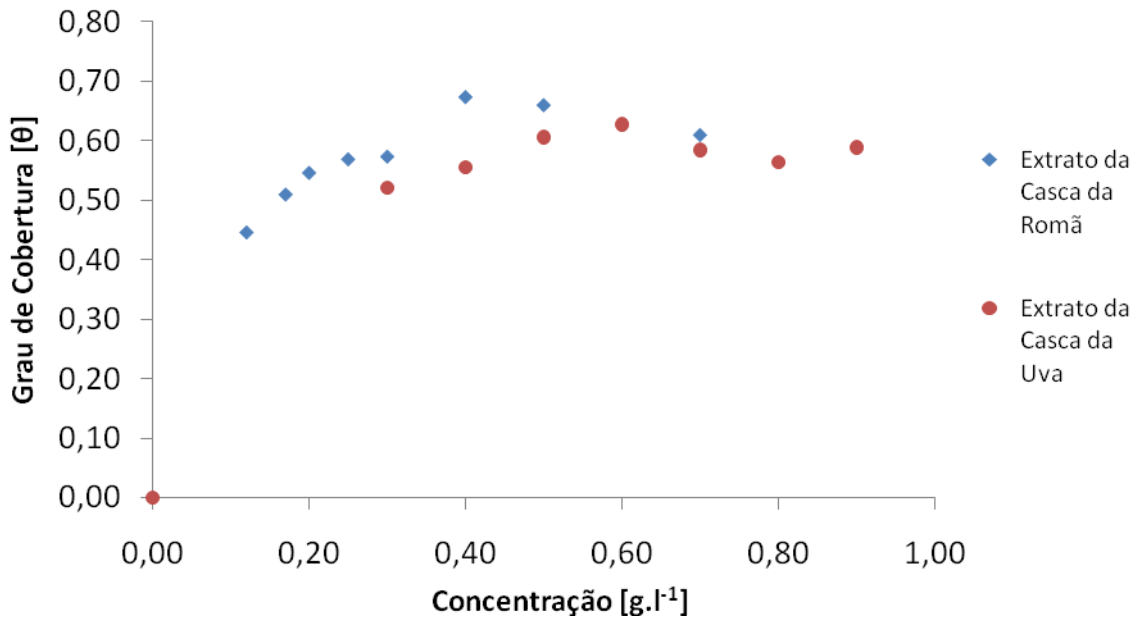


Figura 24 Grau de cobertura em função da concentração dos extratos estudados.

4.1.1. Avaliação dos extratos estudados quanto ao mecanismo de adsorção

4.1.1.1. Ajuste dos resultados a isothermas de adsorção de Langmuir

Com os dados obtidos dos ensaios de perda de massa Tabela 1 para os extratos estudados, foi possível determinar o grau de cobertura, o que possibilitou testar a isoterma de adsorção de Langmuir.

Os resultados foram ajustados a equação $\frac{\theta}{1-\theta} = KC$, onde C é a concentração do extrato em g.l⁻¹, θ é o grau de cobertura e K, a constante de equilíbrio de adsorção.

INIBIDORES ATÓXICOS

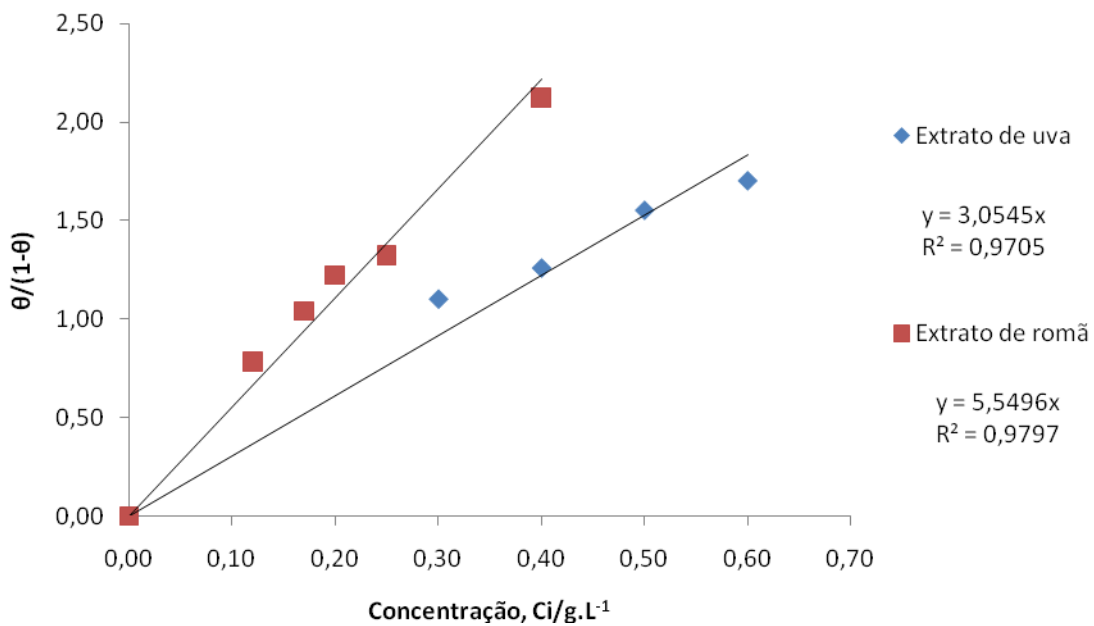


Figura 25 Isoterma de adsorção de Langmuir para aço ABNT 1010 em meio de HCl 2,0 Mol L⁻¹ na ausência e presença dos extratos estudados.

Foram considerados os pontos que melhor se ajustaram ao modelo de adsorção de Langmuir, tanto para o extrato de romã como para o extrato de uva.

Através do ajuste linear do modelo de adsorção de Langmuir **Eq.1** foi possível calcular K_{ads} para os extratos estudados:

- Para a romã: $K_{ads} = 5,55 L.g^{-1}$
- Para a uva: $K_{ads} = 3,05 L.g^{-1}$

Com o auxílio da equação 2 foi calculada a variação de energia livre de adsorção para os dois extratos estudados:

- Para a romã: $\Delta G^\circ = -21,32 kJ.mol^{-1}$
- Para a uva: $\Delta G^\circ = -19,84 kJ.mol^{-1}$

Observa-se que o módulo dos valores de ΔG° obtidos são inferiores a 25,2 kJ.mol⁻¹, e portanto, pode-se concluir que a adsorção em ambos casos é meramente física [4].

A energia livre padrão de adsorção é um fator relevante para a elevada eficiência da substância que atua como inibidor. Quando os ânions presente em solução, como

INIBIDORES ATÓXICOS

por exemplo, íons cloretos, são adsorvidos na superfície do metal, há o aumento da adsorção de cátions orgânicos sobre eles e então, é dessa maneira que o inibidor pode ser adsorvido na superfície do metal [36].

4.2. Medidas de Potencial de Corrosão

Foram monitorados os potenciais de corrosão ao longo de 30 min de experimento, conforme os resultados apresentados a seguir na Tabela 2 e Tabela 3. Observa-se que com o acréscimo da concentração dos extratos, não se verifica diferença apreciável quanto aos valores de potenciais de corrosão comparativamente à situação em que não ocorre a presença de extrato. Este comportamento indica que os extratos estudados devem se comportar como inibidores mistos. Após a estabilização dos potenciais de corrosão foi possível obter com maior confiabilidade os diagramas de impedância até frequência de 20 mHz. Portanto, a partir do momento que foi verificada a estabilização do potencial de corrosão, foram obtidos os diagramas de impedância.

Tabela 2 Extrato de casca de romã.

Concentração [g.l ⁻¹]	Potencial [V]
0,00	-0,420
0,12	-0,409
0,17	-0,406
0,20	-0,413
0,25	-0,408
0,40	-0,407
0,50	-0,418
0,60	-0,409

Tabela 3 Extrato de casca de uva.

Concentração [g.l ⁻¹]	Potencial [V]
0,00	-0,420
0,10	-0,426
0,30	-0,414
0,50	-0,417
0,60	-0,424
0,70	-0,425
0,80	-0,429
0,90	-0,426

4.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Foram realizados ensaios eletroquímicos na ausência e na presença de extratos para diferentes concentrações.

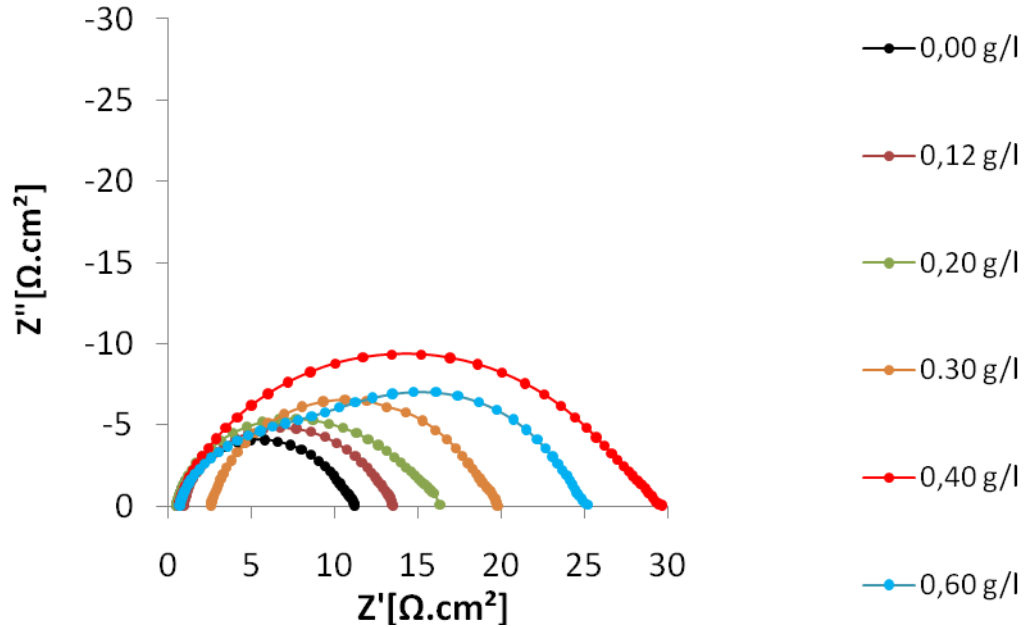


Figura 26 Diagrama de Nyquist para extrato de casca de romã.

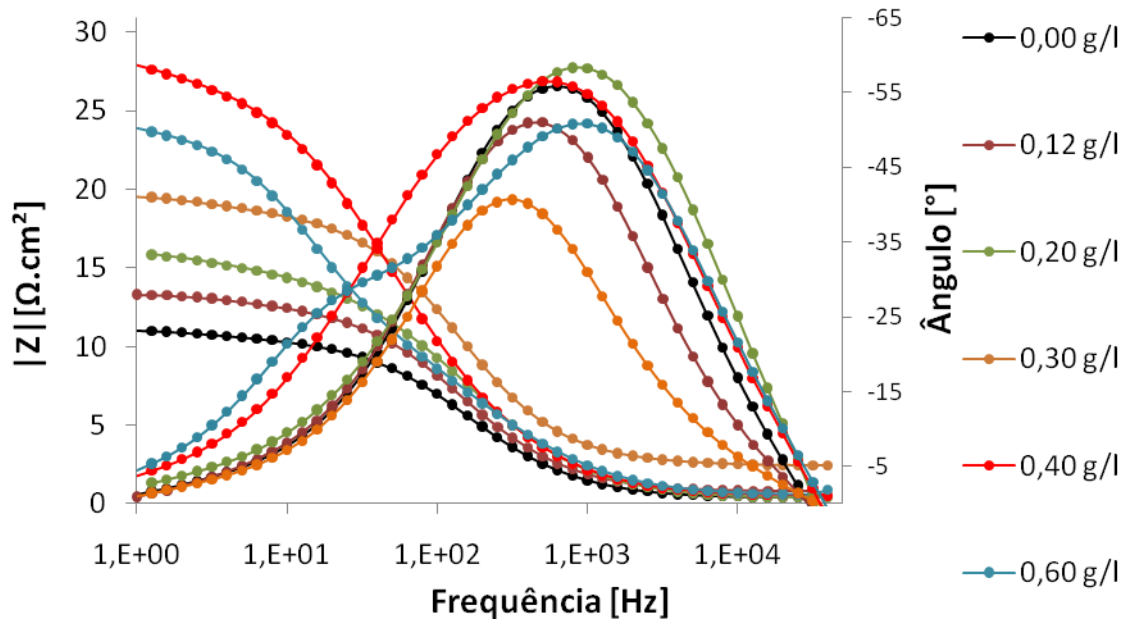


Figura 27 Diagrama de Bode e de Fase para o extrato da casca de romã.

INIBIDORES ATÓXICOS

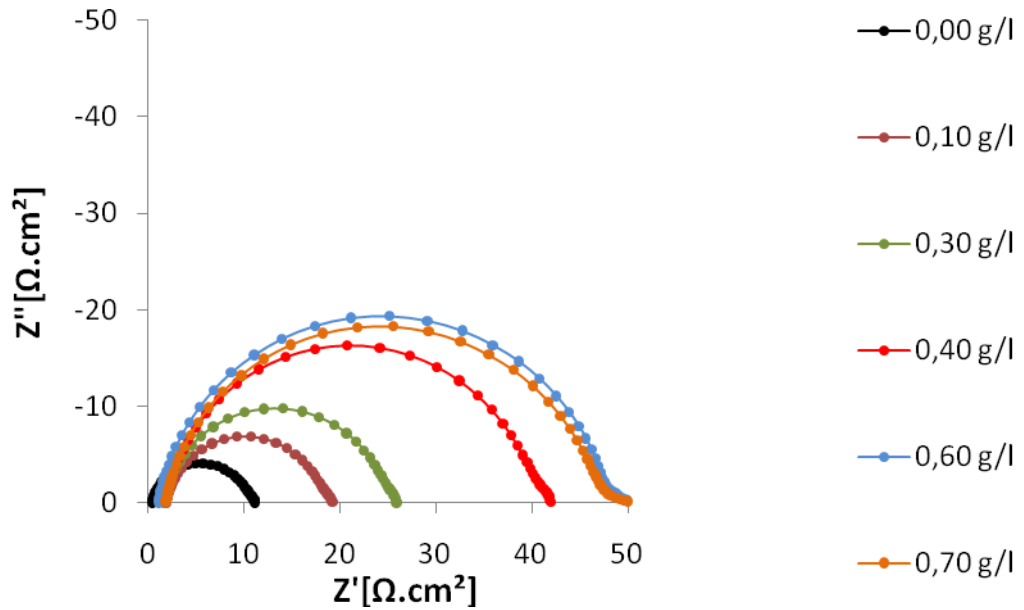


Figura 28 Diagrama de Nyquist para extrato de casca de uva.

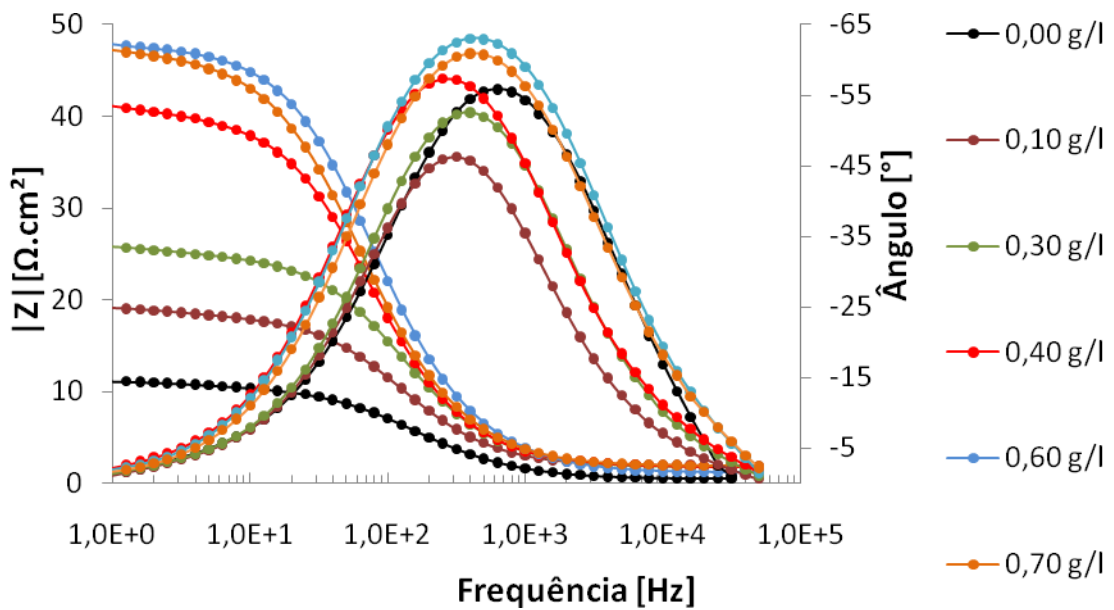


Figura 29 Diagrama de Bode e de Fase para o extrato da casca da uva.

A análise qualitativa dos resultados nos revela que a resistência à transferência de carga, R_{tc} aumenta com a presença dos extratos de casca de romã e de uva até as concentrações de $0,4 \text{ g.l}^{-1}$ e $0,6 \text{ g.l}^{-1}$ respectivamente. Também se observa um aumento do módulo de impedância $|Z|$. Porém, tanto os valores de R_{tc} quanto de $|Z|$ são baixos. Também é possível observar que para concentrações acima de $0,4 \text{ g.l}^{-1}$ e $0,6 \text{ g.l}^{-1}$ esses valores diminuem, o que provavelmente está associado a um filme

INIBIDORES ATÓXICOS

que não é homogêneo, pois esses extratos são constituídos por uma mistura de compostos, os quais não foi possível identificar neste trabalho, tendo em vista que o tempo foi muito curto para trabalhar melhor esses extratos.

Outro ponto importante a ser observado é que na presença dos o ângulo de fase permanece aproximadamente constante por uma maior faixa de frequência, resultado que pode indicar uma proteção para maior tempo de imersão [25]. Para uma análise quantitativa, o sistema foi modelado por um circuito equivalente de acordo com o apresentado na Figura 30. Portanto, o sistema envolve três elementos resistivos atuando de modo diferenciado no processo de proteção à corrosão. Nas circunstâncias estudadas a transferência de carga e o módulo de impedância são os principais elementos vinculados ao processo de corrosão e / ou proteção. Além disso, é possível observar que a forma semi-cíclica se conserva em todos os ensaios, revelando que o mecanismo de corrosão não se altera devido à adição dos extratos [22].

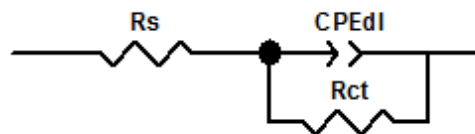


Figura 30 Representação do circuito equivalente usado para o sistema estudado.

O procedimento matemático foi realizado com o auxílio do software ZView 2.4. Os parâmetros ajustados, as frequências em que ocorrem os maiores valores da parte imaginária da impedância e a eficiência do inibidor [Eq. 10] são apresentados na tabela 4, onde é possível comparar os resultados dos dois extratos estudados.

A análise da Tabela 3 nos revela que até a concentração de $0,4 \text{ g.l}^{-1}$ e $0,6 \text{ g.l}^{-1}$ dos extratos de romã e de uva respectivamente obtém-se maiores eficiências, 62% e 78% além de maiores valores de R_{tc} . Uma possível interpretação física desta ocorrência é a formação de uma barreira protetora na superfície do metal que minimiza a troca de íon através da dupla camada na interface metal/eletrólito [22]. .

INIBIDORES ATÓXICOS

Tabela 4 Resultados dos parâmetros de Impedância eletroquímica que foram obtidos com os extratos das casca de Romã e de Uva.

Concentração [g.l ⁻¹]	f _{max} [Hz]	R _s [Ω.cm ²]	R _{tc} [Ω.cm ⁻²]	CPE-T [F.cm ⁻²]	CPE-P [F.cm ⁻²]	C _{dl} [μF.cm ⁻²]	IE [%]
Extrato da casca de romã							
0,00	100	0,5	10,36	3,30E-04	0,88	190	-
0,12	100	0,89	12,30	3,20E-04	0,87	176	16%
0,20	126	0,47	14,88	2,90E-04	0,85	140	30%
0,30	100	2,53	16,89	2,70E-04	0,85	135	39%
0,40	40	0,59	27,09	4,60E-04	0,80	220	62%
0,60	16	0,62	23,54	1,00E-03	0,71	449	56%
Extrato da casca de uva							
0,00	100	1,91	10,36	2,60E-04	0,88	190	-
0,10	79	1,91	17,26	2,60E-04	0,87	147	40%
0,30	79	1,73	23,94	1,60E-04	0,89	99	57%
0,40	50	1,95	42,51	1,60E-04	0,87	96	76%
0,60	50	1,13	47,73	1,30E-04	0,88	81	78%
0,70	40	1,87	46,33	1,70E-04	0,87	105	78%

No entanto, pode ser observado que a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}, obtida pela equação 9) aumenta para concentrações acima de 0,4 g.l⁻¹ do extrato de romã em relação a C_{dl} obtida na ausência do extrato. Para o extrato da casca de uva a C_{dl} tem uma redução significativa em relação ao valor obtido na ausência deste, porém a partir de 0,6 g.l⁻¹ pode-se observar um aumento da C_{dl}. Estes valores podem revelar que o aumento da concentração do extrato pode levar a reações com o próprio filme já formado, podendo contribuir para a deformação do filme [25]. Portanto, pelos resultados de C_{dl}, pode-se concluir que os componentes presentes no extrato de uva devem interferir menos no filme formado em comparação aos componentes presentes no extrato de romã.

Finalmente, os resultados de Espectroscopia de impedância eletroquímica, EIE, possibilitam concluir que os extratos estudados agem como inibidores de corrosão para aço carbono 1010 em solução de HCl 2,0 mol.l⁻¹, com eficiência de 62% e 78% para a romã e uva respectivamente.

4.4. Curvas de Polarização Potenciodinâmicas

Na Figura 31 e Figura 32 são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas que foram obtidas para aço carbono ABNT 1010 em meio de ácido clorídrico 2,0 Mol.l⁻¹ na ausência e presença dos extratos de romã e de uva.

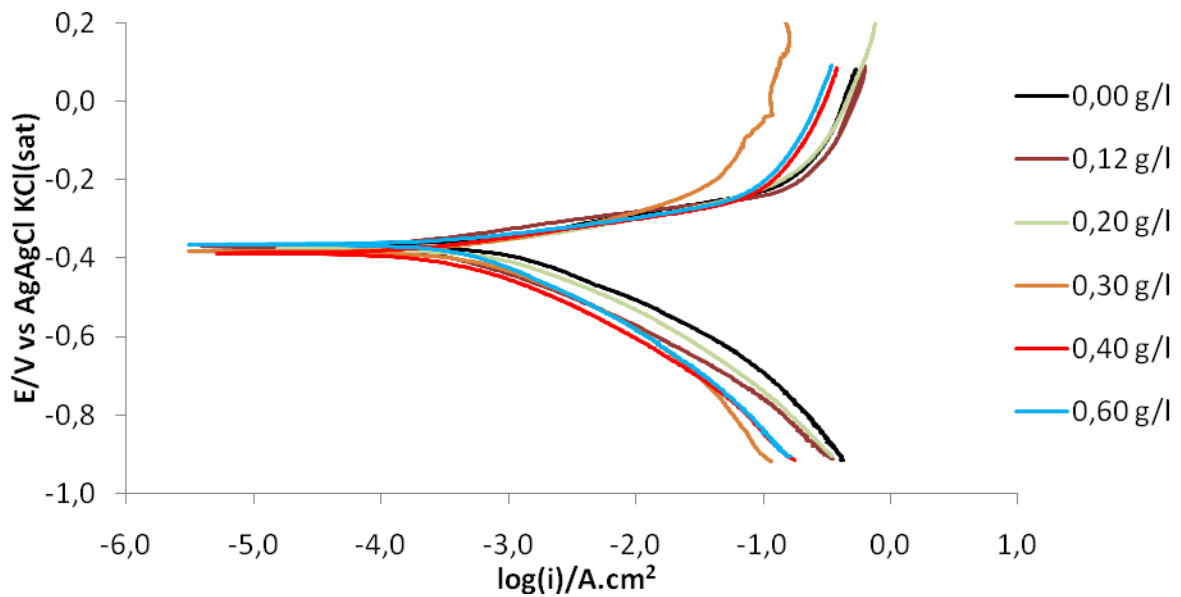


Figura 31 Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço carbono em meio de HCl, na ausência e presença do extrato da casca de romã.

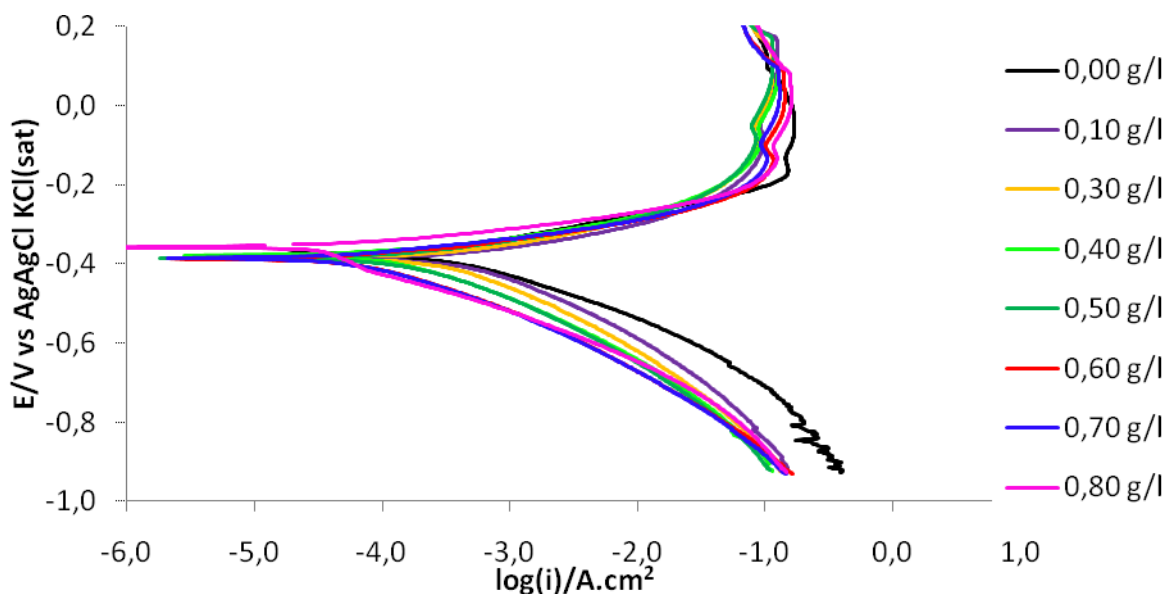


Figura 32 Curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço carbono em meio de HCl, na ausência e presença do extrato da casca de uva.

INIBIDORES ATÓXICOS

A análise das curvas de polarização revela que tanto o extrato da casca de romã quanto o extrato da casca de uva agem como inibidores catódicos, ou seja, inibem a reação de redução da espécie oxidante (liberação de H_2). A análise das curvas de polarização anódicas nos revela que ambos os extratos estudados inibem muito levemente a reação de dissolução do aço carbono, porém, para os dois extratos estudados, a partir de -200 mV verificam-se maior polarização anódica em relação à curva obtida na ausência destes. Portanto, esses resultados nos permitem concluir que os extratos de casca de romã e de uva agem preponderantemente como inibidores catódicos [22].

4.4.1. Obtenção da densidade de corrente de corrosão, i_{corr}

A Tabela 5 apresenta os parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização anódicas e catódicas, que são os valores de potencial de corrosão, E_{corr} , densidade de corrente de corrosão, i_{corr} e inclinações catódicas e anódicas de Tafel, b_a e b_c , para o aço carbono ABNT 1010 em HCL $2,0 \text{ Mol.l}^{-1}$ na ausência e presença dos extratos estudados.

Tabela 5 Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização.

Concentração dos extratos estudados [g.l ⁻¹]	β_c [mV.dec]	β_a [mV.dec]	E_{corr} [mV]	i_{corr} [mA.cm ⁻²]	IE [%]
Extrato de casca de romã					
0	131	56	-366	0,81	-
0,2	139	61	-377	0,76	6%
0,3	149	84	-384	0,53	35%
0,4	140	46	-387	0,34	58%
0,6	153	51	-365	0,43	47%
Extrato de casca de uva					
0	106	63	-376	0,29	0%
0,1	148	82	-387	0,58	-101%
0,3	147	80	-386	0,37	-29%
0,4	127	62	-378	0,16	43%
0,5	135	62	-386	0,19	35%
0,6	116	50	-387	0,09	70%
0,7	115	48	-386	0,08	73%

INIBIDORES ATÓXICOS

A análise da Tabela 5 permite afirmar que ambos os extratos atuam como inibidores de corrosão, uma vez que a densidade de corrente de corrosão diminui com o acréscimo da concentração dos extratos estudados. Desta forma, os extratos usados neste trabalho atuam como inibidores de corrosão para aço carbono 1010 em solução de HCl 2,0 mol.l⁻¹. No entanto, estes inibidores têm eficiência limitada em 58% e 73%. No entanto, observa-se que a partir da concentração de 0,4 g.l⁻¹ e 0,7g.l⁻¹ de inibidor, a densidade de corrente de corrosão aumenta, incentivando o processo de dissolução do metal.

Observa-se também que em concentrações muito baixas, 0,1 g.l⁻¹ e 0,3 g.l⁻¹ para o extrato de casca de uva, observa-se que os valores de eficiência são negativos, o que significa provável fenômeno de corrosão localizada.

Os valores de ba e de bc obtidos indicam que a presença do extrato da casca de romã no HCl 2 mol.l⁻¹ não altera os mecanismos de redução do H⁺ e de dissolução do aço ABNT 1010. Os desvios encontrados de ba e de bc em relação a literatura, 40 mV e 120 mV, podem está associados a prováveis erros na obtenção destes Bockris [4].

5. Ângulo de contato

O ângulo de contato é uma técnica analítica que pode ser usada para determinar a adsorção de substâncias em uma superfície pela variação dos valores de ângulo de contato. É considerada eficaz para a monitoração da formação de monocamadas no substrato, sendo de simples instrumentação e de baixo custo [26].

O ângulo de contato é o ângulo formado entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado e depende principalmente do sistema [27]. A Figura 33 mostra o ângulo de contato de um líquido sobre um substrato sólido. No equilíbrio, a medida do ângulo de contato (θ) através da gota de líquido é obtida pelas energias interfaciais σ_{SL} , σ_{SV} e σ_{LV} entre os vários componentes presentes. (MYERS, 1992)

INIBIDORES ATÓXICOS

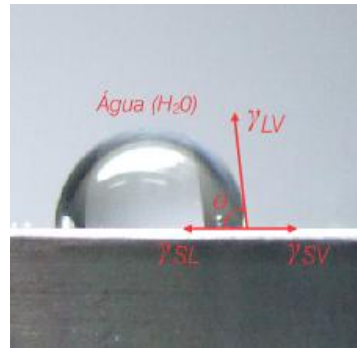


Figura 33 Modelo esquemático do ângulo de contato formado por uma gota de líquido na superfície de um sólido.

Quando o ângulo de contato entre a gota de líquido e o substrato sólido se situa entre $0^\circ < \theta < 90^\circ$, maior a molhabilidade e, considera-se que o líquido molha a superfície do sólido. Para ângulo de contato entre $90^\circ < \theta < 180^\circ$, menor é a molhabilidade e a área de contato entre o líquido e o sólido e ainda, considera-se que o líquido não molha o sólido. Para $\theta = 180^\circ$, tem-se $\cos(\theta) = -1$, e o trabalho de adesão líquido-sólido é zero. Este é o caso limite quando não há adesão entre as duas fases.

5.1. Medidas de ângulo de contato

Neste trabalho foram realizadas medidas de ângulo de contato com o objetivo de fazer uma avaliação mais criteriosa em relação a eficiência do extrato de uva usado como inibidor de corrosão. Para tanto, os cdp's foram preparados da mesma maneira que nos ensaios de imersão em meios de $\text{HCl } 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e presença do extrato da casca de uva. A Figura 34 a seguir ilustra os ensaios de imersão realizados.



Figura 34 Ensaios de imersão para analisar o ângulo de contato.

INIBIDORES ATÓXICOS

As medidas de ângulo de contato foram realizadas em um Goniômetro modelo OCA 20, que se encontra instalado no Laboratório de Eletroquímica e Corrosão do Departamento de Engenharia Química da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Na Figura 35, pode ser visualizado o equipamento utilizado para as medidas de ângulo de contato entre uma gota de líquido e a superfície de uma amostra sólida.

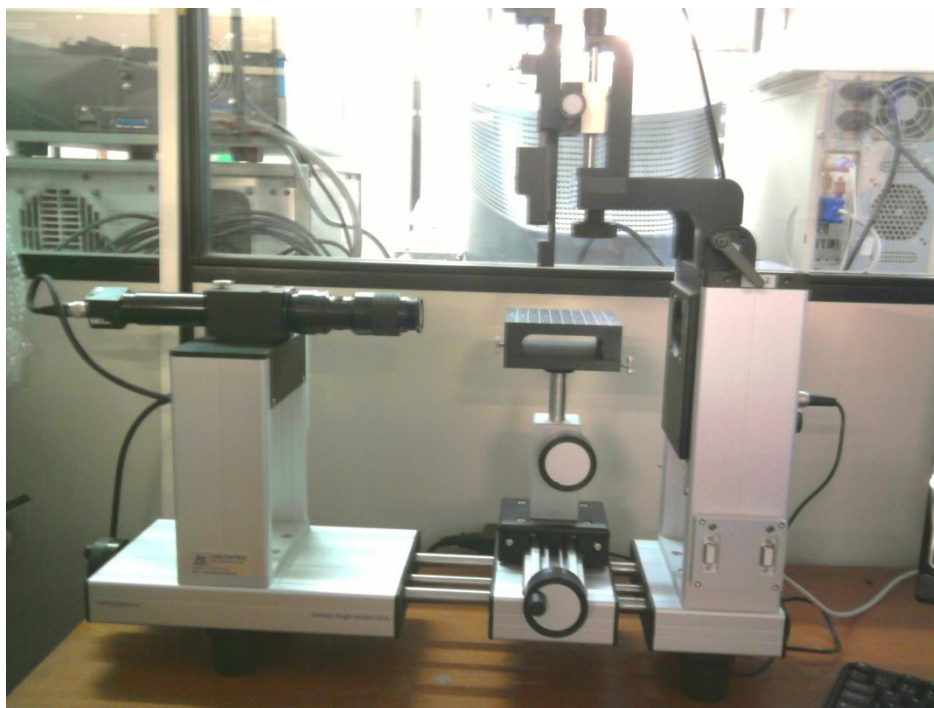


Figura 35 Aparelho Goniômetro.

Para a obtenção das medidas foi colocado sobre o corpo de prova uma gota de água com uma seringa com capacidade de 8 μl . Ajustou-se o foco do aparelho de tal maneira que a imagem da gota de água estivesse nítida.

Foram realizadas três medidas de ângulo de contato para cada corpo de prova estudado. A seguir, foram calculadas as médias e os desvios padrão.

A Figura 36 a seguir ilustram as gotas de água de água na superfície dos metais de aço ABNT 1010 sobre películas que se formaram na imersão dos metais em meios de $\text{HCl } 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e presença da casca de uva.

INIBIDORES ATÓXICOS

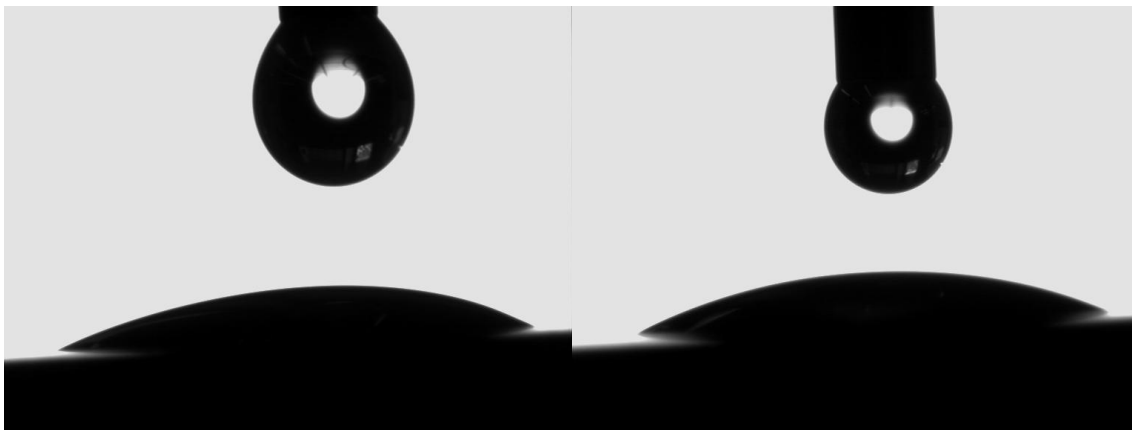


Figura 36 Imagens de gotas de água na superfície dos corpos de prova em meio de HCl 2,0 mol.L⁻¹ na ausência e presença do extrato da casca de uva.

Na Tabela 6 são apresentadas as médias das medidas de ângulo de contato com os respectivos desvios e também o valor de ângulo de contato obtido na ausência destas.

Tabela 6 Valores médios e desvio padrão das medidas de ângulo de contato obtidas para o aço ABNT 1010, na ausência e presença do extrato da casca de uva.

Concentração de extrato de uva [g.L ⁻¹]	Média das medidas de ângulo de contato e desvio padrão
0,0	28,7 ± 3,93
0,1	21,5 ± 5,34
0,3	28,3 ± 5,62
0,4	25,2 ± 7,00
0,5	27,8 ± 1,85
0,6	18,7 ± 4,45

Os resultados apresentados na Tabela 6 revelam que o filme formado na superfície do aço ABNT 1010 em meio de HCl, 2,0 Mol.l⁻¹ não é um filme uniforme. Esta afirmação pode ser feita considerando o elevado desvio obtido para três medidas que foram realizadas em diferentes pontos da superfície dos corpos de prova. A não uniformidade dos resultados pode estar relacionada ao elevado grau de mistura de compostos presente no extrato da casca da uva.

O tempo destinado para desenvolver este trabalho não foi suficiente para caracterizar e estudar os diferentes compostos presentes nos extratos. Portanto, esta é a principal contribuição deste trabalho, ou seja, caracterizar, estudar e finalmente identificar quais os compostos presentes em extratos naturais podem ser usados como inibidores de corrosão para aço ABNT 1010 em meio de HCl 2,0 Mol.L⁻¹

6. Conclusões

Dos ensaios gravimétricos observa-se o decréscimo da velocidade de corrosão conforme as concentrações de extratos de romã e de uva aumentam, o qual é possível afirmar que ambos os extratos atuam como inibidores de corrosão para aço carbono 1010 em solução de HCl 2,0 mol.l⁻¹. No entanto, estes inibidores têm eficiência limitada em 68% e de 63% para a romã e para a uva, respectivamente.

O ajuste dos resultados obedeceu ao modelo de isoterma de adsorção proposto por Langmuir, com $R^2 = 0,98$ e $0,97$ para os extratos de romã e de uva respectivamente. Os valores encontrados da energia livre de Gibbs, dado por $\Delta G_{ads} = -RT \ln K_{ads}$, foi de $-21,32 \text{ kJ.mol}^{-1}$, para o extrato de romã e de $-19,84 \text{ kJ.mol}^{-1}$ para o extrato de uva, o que comprova que a adsorção é meramente física.

Os resultados de Espectroscopia de impedância eletroquímica, EIE, possibilitam concluir que os extratos estudados agem como inibidores de corrosão para aço carbono 1010 em solução de HCl 2,0 mol.l⁻¹, com aumento da resistência à transferência de carga e módulo de impedância e com eficiência de 62% e 78% para o extrato de romã e uva, respectivamente.

O aumento da concentração dos extratos polariza as curvas de polarização catódicas mais acentuadamente do que as curvas de polarização anódicas, o que permite concluir que os extratos estudados atuam preferencialmente como inibidores catódicos.

Os valores de b_a e de b_c possibilitam concluir que a presença dos extratos estudados não alteram o mecanismo de liberação de H₂ e nem o mecanismo de dissolução do aço ABNT 1010 em meio de HCl 2 mol.l⁻¹.

Dos valores obtidos para as medidas de ângulo de contato após a imersão em solução de HCl 2 Mol.l⁻¹ na ausência e presença do extrato de uva, pode-se concluir que o elevado desvio padrão mostra que o filme formado não é uniforme, fato que pode estar vinculado ao elevado grau de mistura de compostos presentes no extrato da casca da uva.

Finalmente conclui-se que há a necessidade de minimizar impactos ambientais, fato que justificou o estudo desta nova categoria de inibidores. Atrelado a esse fato, o trabalho presente incita a busca por técnicas de prevenção contra à corrosão. Este estudo demonstrou que as técnicas usadas neste trabalho permitiram caracterizar os

INIBIDORES ATÓXICOS

extratos estudados e analisar o comportamento destes como inibidores de corrosão para aço carbono em meio de ácido clorídrico $2,0 \text{ mol.l}^{-1}$.

7. Referências bibliográficas

- [1] RAMANATHAN, L.V. Corrosão e Seu Controle. 1ª ed, São Paulo, Ed. Hemus, 1988
- [2] FONTANA M.G. Corrosion Engineering. 3ªed, New York, Ed. McGraw-Hill, 1986
- [3] Decapagem <http://pt.wikipedia.org/wiki/Decapagem>, acessado em: 12 de julho de 2011
- [4] GUEDES, I.C – Eficiência dos inibidores de corrosão benzotriazol, n-feniltiouréia e cloreto de hexadeciltrimetil amônio quartenário para ferro puro, aço carbono e aço ARBL em meio de ácido sulfúrico, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996
- [5] TRINDADE, L.G.da. Comportamento eletroquímico do aço carbono ABNT 1006 em meio etanólico na presença de cafeína, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.
- [6] AOKI, I. Corrosão e seleção de materiais, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2010
- [7] GENTIL. V. Corrosão. 3ª Ed. Rio de Janeiro, Ed. Guanabara Dois S.A, 1983
- [8] PANOSSIAN Z, ALMEIDA N.L.- Inibidores de Corrosão, Instituto de Pesquisas Tecnológicas, São Paulo 2008
- [9][Wikipédia]–(1/12/10) - http://pt.wikipedia.org/wiki/Inibidor_de_corros%C3%A3o
- [10] AGOSTINHO S.M.L et al - O eletrólito suporte e suas múltiplas funções em processos de eletrodo. Quím. Nova vol.27 no.5, São Paulo Oct. 2004
- [11] SANTOS S. ;ALICE M. - Isoterma de adsorção - departamento de física – ccne - Universidade Federal de Santa Maria
- [12] Cardoso. Sheila Pressentin - Avaliação experimental e teórica de potenciais inibidores de Corrosão para aços em ácido clorídrico – Rio de Janeiro, Junho de 2005

INIBIDORES ATÓXICOS

[13] Universidade do rio grande do sul – Propriedades Anticorrosivas de camadas de conversão à base de taninos como pré tratamento para o aço carbono 1020 - Rafael Silveira Peres- dissertação de mestrado, Porto alegre, abril de 2010

[14] PROENÇA DA CUNHA et al. Farmacognosia e fitoquímica. Fundação Calouste Gulbenkian.

[15] Silva A. P.; Roque A. R. Plantas e Produtos Vegetais em Fitoterapia – Fundação Calouste Gulbenkian – Ed Lisboa, 2003

[16][Wikipedia]- (1/11/10) - <http://pt.wikipedia.org/wiki/Rom%C3%A3>

[17] LOPES, R.M.; OLIVEIRA, T.T.; NAGEM, T.J.; PINTO, A.S. Flavonóides: farmacologia de flavonóides no controle hiperlipidêmico em animais experimentais. Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, Brasília, nov./dez. 2000.

[18] Modesto. Maria Gracindo, Guedes. Isabel Correia* - Avaliação de Molibdato de sódio, tungstato de sódio e um copolímero a base de silano como inibidores de corrosão para o aço carbono ABNT 1005 em meio de NaCl 3,5% - DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EPUSP

[19] *B.M. Praveen and T.V. Venkatesha** - Metal as Corrosion Inhibitor for Steel - Department of Studies in Chemistry, School of Chemical Sciences, Kuvempu University,

[20] [Electrochemistry Encyclopedia] - <http://electrochem.cwru.edu/encycl/art-t01-tafel.htm>

[21] [Wikipedia]- (1/11/10) - <http://pt.wikipedia.org/wiki/Rom%C3%A3>

[22][Wikipedia]-(1/11/10)

[http://pt.wikipedia.org/wiki/Percola%C3%A7%C3%A3o_\(qu%C3%ADmica\)](http://pt.wikipedia.org/wiki/Percola%C3%A7%C3%A3o_(qu%C3%ADmica))

[23] A. Ostovari et al - Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawsonia,

INIBIDORES ATÓXICOS

Gallic acid, a-D-Glucose and Tannic acid) – Corrosion Science 51 (1935 – 1949), Iran , Ed. Elsevier 2009.

[24] VICENT, S.M.; OKHIO, C.B. Inhibiting corrosion with Green tea. Journal of Corrosion Science and Engineering. V.7. Atlanta, 2005.

[25] BUENO, G.V.; GUEDES, I.C.; Formulação e otimização de uma mistura de inibidores de corrosão para aço carbono em meio de água de resfriamento industrial usando planejamento estatístico – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil 2008.

[26] DAVIES, J.; NUNNERLEY, C. S.; PAUL, A. J. A correlative study of the measurement of protein adsorption to steel, glass, polypropylene, and silicone surfaces using ToF-SIMS and dynamic contact angle analyse. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. v. 6,1996.

[27] MYERS, D. Surfactant science and technology. New York: VCH. 1992.