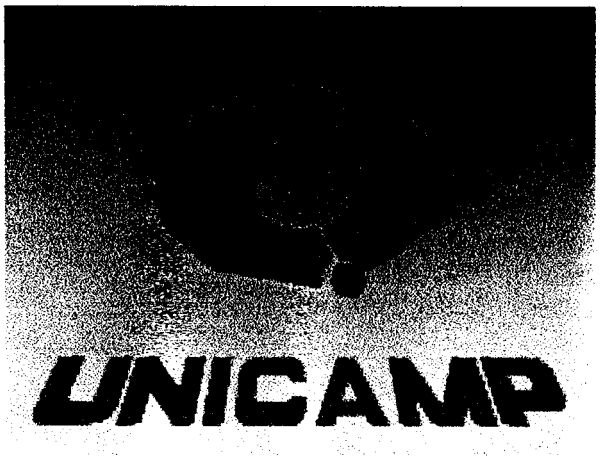
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICO-QUÍMICA



INIBIDORES NATURAIS DE CORROSÃO EXTRAIDOS DE VEGETAIS TROPICAIS

ANTÔNIO WILSON MOURA GOMES

DOUTORANDO

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA UNICAMP

G585i

Gomes, Antônio Wilson Moura
Inibidores naturais de corrosão extraídos em vegetais tropicais / Antônio Wilson Moura Gomes. -- Campinas, SP: [s.n.], 1999.

Orientador: Renato Atilio Jorge.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química.

1. Aço 1020. 2. Repolho. 3. Manga tommy atkins. 4. Abacate. I. Jorge, Renato Atilio. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

UNIDADE IQ
Nº CHAMADA T/UNICAMP G585i
V EX
TOMBO BC/ 49109
PROC 16.837/00
C D X
PREÇO R$ 11,00
DATA 17/05/02
Nº CPD

CM00167354-6

BIB ID 240108

ANTÔNIO WILSON MOURA GOMES

INIBIDORES NATURAIS DE CORROSÃO EXTRAÍDOS EM VEGETAIS TROPICAIS

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, como requisito parcial para a obtenção do grau de doutor em Ciências.
Área de concentração: Físico-química
Orientador: Prof.: Dr. Renato Atílio Jorge

Campinas – São Paulo
Dezembro 1999

"Não existe conhecimento inferior ou superior, mas um só o que brota da experiência."

Leonardo da Vinci

Aos meus filhos Wildson e Wilkinson e em especial a minha esposa Grace,

Pela compreensão e apoio nos momentos mais difíceis.

Aos meus irmãos e meus pais

Ivone e Oliveira pelo apoio, carinho e ajuda.

Dedico este trabalho à minha avó materna, Damiana Gomes de Matos,
pelo exemplo de vida.

AGRADECIMENTO

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, particularmente:

Ao Prof. Dr. Renato Atilio Jorge por ter aceito desenvolver o nosso projeto de tese, e pelas críticas construtivas.

Ao Prof. Dr. Marco-Aureo De Paoli, IQ/Unicamp, pela utilização dos equipamentos.

Ao Prof. Dr. Pedro K. Kiyohara – IF/USP pela utilização do microscópio de varredura.

Ao André Silva Romero, que como bolsista de iniciação científica, nos ajudou na preparação e extrações em cascas de manga e abacate.

À Juliana Savani, bolsista de iniciação cientifica, pela ajuda na preparação e extrações em folhas de repolho branco.

À Flávia Maria Cassida, colega doutoranda pelas micrografias no microscópio de varredura – USP.

Ao Erivaldo, funcionário da oficina mecânica do IQ da Unicamp, pela confecção dos corpos-de-prova de aço.

Aos funcionários da oficina de manutenção, na pessoa do Sr. Nelson, pela permissão para utilização do jateador de areia na limpeza dos corpos-de-prova.

À Ercília, técnica do laboratório de estudos de materiais pela realização dos espectros no infravermelho.

À Sônia, técnica do laboratório de cromatografia e colega doutoranda, pela orientação na utilização dos equipamentos e interpretação dos cromatogramas.

Ao colega doutorando do departamento de Química Orgânica, Paulo César de Lima Nogueira pela amizade, presteza e acolhida em um dos momentos mais difíceis da minha caminhada, o meu muito obrigado.

Ao colega doutorando Antônio Alves pelas discussões dos espectros.

Aos funcionários da BIQ.

Aos colegas do grupo de trabalho Alessandra, Heloísa, Lilian, Patrícia, ao Edilson pelos ensaios de impedância e discussão dos resultados.

Aos colegas de laboratório Alex, Aliene, Cezar, Edenir, Emanuel, Flávia, Clésia pelo companheirismo.

DADOS CURRICULARES

1. DADOS PESSOAIS

Nome: Antônio Wilson Moura Gomes

Filiação: José Oliveira Gomes e Ivone Moura Gomes

Nascimento: 13 de junho de 1957

Nacionalidade: Brasileira

Naturalidade: Fortaleza - CE

2. FORMAÇÃO ACADÊMICA

Graduação:

Licenciatura plena em Química, Universidade Federal do Ceará – 1983

Bacharel em Química, Universidade Federal do Ceará – 1986

Pós-gradução:

Mestrado em Química Inorgânica, Universidade Federal do Ceará - 1994

Dissertação: Inibidor natural da corrosão no alumínio metálico P.A. em meio alcalino, obtido da casca do fruto da Punica granatum L

3. TRABALHOS PUBLICADOS NA ÁREA DE CORROSÃOINIBIDOR NATURAL DE CORROSÃO NO ALUMÍNIO METÁLICO

Sociedade Brasileira de Química -17° Reunião Anual SBQ

24 a 27 de maio de 1994, Caxambu - Minas Gerais

INIBIDOR NATURAL DA CORROSÃO NO ALUMÍNIO METÁLICO P.A. EM MEIO ALCALINO, OBTIDO DA CASCA DO FRUTO DA PUNICA GRANATUM L (romã)

Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Ceará - 1994

INIBIDOR NATURAL PARA CORROSÃO DO ALUMÍNIO

1° SEMINÁRIO SOBRE CORROSÃO DO NORTE - NORDESTE

FUNDAÇÃO NÚCLEO DE TECNOLOGIA INDUSTRIAL - NUTEC

Universidade Federal do Ceará - UFC

Associação Brasileira de Corrosão - ABRACO

De 24 a 27 de abril de 1995, Fortaleza - Ceará

INIBIDOR NATURAL DE CORROSÃO EM METAIS E LIGAS

Associação Brasileira de Química - ABQ

De 25 a 29 de setembro de 1995, Salvador – Bahia

INIBIDORES NATURAIS DE CORROSÃO EXTRAÍDOS DE VEGETAIS TROPICAIS

22ª Reunião anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ

De 25 a 28 de maio de 1999, Poços de Caldas – Minas Gerais

ABREVIAÇÕES

MANGA

- Ta ⟶ Tommy atkins Casca do Fruto - extração com água
- Ta-5% ⟶ Solução aquosa a 5% p/v de Ta
- Ta-P ⟶ Solução aquosa separada de Ta-5% por arraste com água destilada em cromatografia
- $Ta_{(2)}$ ⟶ Fração orgânica da extração a frio de $Ta_{(1)}$ com clorofórmio
- $Ta_{(3)}$ ⟶ Fração aquosa da extração a frio de $Ta_{(1)}$ com clorofórmio

ABACATE

- Ab ⟶ Abacate Casca do Fruto - extração com água
- Ab-5% ⟶ Solução aquosa a 5% p/v de Ab
- Ab-P ⟶ Solução aquosa separada de Ab-5% por arraste com água destilada em cromatografia
- $Ab_{(2)}$ ⟶ Fração orgânica da extração a frio em $Ab_{(1)}$ com clorofórmio
- $Ab_{(3)}$ ⟶ Fração aquosa da extração a frio em $Ab_{(1)}$ com clorofórmio

REPOLHO BRANCO

- Rb ⟶ Extrato concentrado em rotavapor da fração aquosa extraída de folhas de Repolho branco
- Rb-5% ⟶ Solução aquosa a 5% p/v de Rb
- Rb-P ⟶ Solução aquosa separada de Rb-5% por arraste de água destilada em cromatografia
- $Rb_{(2)}$ ⟶ Fração orgânica da extração a frio em $Rb_{(1)}$ com clorofórmio
- $Rb_{(3)}$ ⟶ Fração aquosa da extração a frio em $Rb_{(1)}$ com clorofórmio

- CLAE ⟶ cromatografia líquida de alta eficiência
- RMN-^{1}H ⟶ Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio
- RMN-^{13}C ⟶ Ressonância Magnética Nuclear de carbono – 13
- ads ⟶ adsorvido
- Z_{re} ⟶ Impedância real

- Z_{im} ⟶ Impedância imaginária
- Rp ⟶ resistência de polarização
- i_{corr} ⟶ velocidade de corrosão instantânea
- min ⟶ minuto
- g ⟶ grama
- E ⟶ potencial
- Var ⟶ variação
- mpy ⟶ milésimo de polegada de penetração por ano
- PVC ⟶ cloreto de polivinila
- °C ⟶ grau Celsius
- % ⟶ porcentagem
- cm ⟶ centímetro
- Ω ⟶ ohm
- μA ⟶ microampère
- Hz ⟶ hertz

EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

- **EXTRATOR SOXHLET**

- **ROTAVAPOR BÜCHI TYPE RE - 111 MADE IN SWITZERLAND**

- **BANHO BÜCHI 461 WATER BATH - MADE IN SWITZERLAND**

- **BALANÇA ANALÍTICA - METTLER AE 200**

- **MULTÍMETRO DIGITAL MINIPA MODELO ET - 2700**

- **PONTO DE FUSÃO METTLER FP 5**

- **FORNO METTLER FP 52**

- **CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA - WATERS 600 E**

- **COLUNA CROMATOGRAFICA – HPX – 87H**

- **COLUNA CROMATOGRAFICA – HPX – 87C**

- **DETECTOR DE ULTRAVIOLETA – WATERS 484**

- **DETECTOR ÍNDICE DE REFRAÇÃO**

- **ESPECTRO DE IMPEDÂNCIA "PGSTAT 10 ALTOLAB"**

- **RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR "INOVA 500"**

SUMÁRIO

Lista de Tabelas xviii

Lista de Figuras xx

Resumo..... xxv

Abstract..... xxvi

1. Introdução 01

2. Revisão bibliografia 04

2.1. Tipos de corrosão 04

2.1.1. Corrosão atmosférica 04

2.1.2. Corrosão aquosa 04

2.1.3. Corrosão por solo 05

2.1.4. Corrosão pelo cloreto 06

2.2. Classificação da corrosão..... 07

2.2.1. Morfologia 08

2.2.2. Mecanismo..... 08

2.2.3. Esforço mecânico e o ambiente..... 08

2.2.4. Corrosão localizada 09

2.3. Escolha de materiais 09

2.4. Reações nas áreas anódicas e catódicas 10

2.5. Corrosão do aço em meio ácido 12

2.6. Proteção contra corrosão 15

2.6.1. Aumento da resistência de um material contra a corrosão 15

2.6.1.1. Redução da ação corrosiva do meio 16

2.6.1.2. Interposição de barreira entre o material metálico e o meio agressor 16

2.7. Inibidores de corrosão 17

2.8. Classificação dos inibidores de corrosão 21

2.9. Condições adequadas de adição e controle para evitar possíveis inconvenientes 22

2.10. impedância eletroquímica 22

3. Objetivos e justificativas 24

4. Materiais e métodos 25
4.1. Extração dos inibidores de corrosão nos vegetais 26
4.2. Precisão e exatidão da balança analítica mettler AE200 29
4.3. Solventes utilizados para extrações de inibidores de corrosão nos vegetais.....29
4.3.1. Fração da extração escolhida para os estudos anticorrosivos.....29
4.4. Aço escolhido para o estudo de corrosão e sua limpeza.....30
4.5. Tempo de imersão e lavagens dos corpos-de-prova 30
4.6. Vegetais e extrações.....30
4.6.1. Manga.....30
4.6.2. Abacate 31
4.6.3. Repolho branco 31
4.7. Ensaio de condutividade do aço coberto pelo extrato da solução aquosa liofilizada das cascas de manga (Ta-5%) 32
4.8. Ensaio de condutividade da solução aquosa do extrato aquoso liofilizado das cascas de manga (Ta-5%) 32
4.9. Extrações à frio com clorofórmio nas soluções Ta-P, Ab-P e Rb-P.....33
4.10. Ensaios corrosivos gravimétricos do aço 1020, utilizando como inibidores o extrato aquoso das cascas de manga e seus derivados.....33
4.11. Ensaios corrosivos gravimétricos do aço 1020, utilizando como inibidores o extrato aquoso das cascas de abacate e seus derivados.....34
4.12. Ensaios gravimétricos corrosivos do aço 1020, utilizando como inibidores o extrato aquoso das folhas de repolho branco e seus derivados 34
4.13. Ensaios corrosivos eletroquímicos para o aço em H_2SO_4 utilizando como inibidor de corrosão Ta-P , Ab-5% e Rb-5% 34
4.14. Espectroscopia de impedância eletroquímica do aço 1020 em H_2SO_4 com Ta-P à temperatura ambiente 35

4.15. Espectroscopia de impedância eletroquímica do aço 1020 em H_2SO_4, na ausência e presença de Ta-P nas temperaturas de: 30, 40 50 e 60°C....35
4.16. Análise de Ta-p, Ab-5% e Rb-5% 36
4.16.1. Ponto de fusão de Ta-p, Ab-5% e Rb-5%....36
4.16.2. Espectroscopia no infravermelho de Ta-P, Ab-5% e Rb-5%....36
4.16.3. Ressonância magnética nuclear (RMN–^{1}H) e (RMN–^{13}C)....36
4.16.4. Cromatografia líquida de alta eficiência....36
4.17. Capacitância do inibidor Ta-P a temperatura de: 25, 30, 40, 50 e 60°C...37
4.18. Extração direta com água em cascas moídas de manga....37
4.19. Ensaios gravimétricos da corrosão do aço 1020, em H_2SO_4 na ausência e presença Ta-D.... 37
4.20. Espectroscopia de impedância eletroquímica do aço 1020 em NaCl 3%, na ausência e presença de Ta-D....38
4.21. Micrografias ópticas do aço 1020: jateado, imerso em H_2SO_4 e imerso na mistura de H_2SO_4 mais Ta-P (1:1)....38
4.22. Micrografias eletr6onicas por varredura do aço: jateado; jateado e imerso em H_2SO_4; jateado e imerso na mistura de H_2SO_4 + Ta-P (1:1) ..38
5. Resultados e discussão....40
5.1. Precisão e exatidão da balança analítica "mettler" AE 200....40
5.2. Escolha das frações das extrações realizadas nos vegetais, para os ensaios corrosivos....41
5.3. Ensaios de condutividade do aço coberto pelo extrato da solução aquosa liofilizada das cascas de manga (Ta- 5%)....41
5.4. Separação por ponte cromatográfica em Ta- 5%, Ab- 5% E Rb-5%....42
5.5. Separação à frio com clorofórmio nas soluções Ta-P, Ab-P e Rb-P 42
5.6. Ensaios corrosivos para o aço 1020, tendo como inibidores o extrato aquoso das cascas de manga e seus derivados 43
5.7. Ensaios corrosivos gravimétricos do aço 1020 em H_2SO_4, utilizando como inibidores o extrato aquoso das cascas de abacate e seus derivados 47

5.8. Ensaios corrosivos do aço em H_2SO_4, tendo como inibidores as soluções do extrato aquoso das folhas de repolho branco e seus derivados 51
5.9. Determinação da taxa de corrosão do aço 1020 em ácido, com e sem inibidor de melhor ação inibidora de cada vegetal 52
5.10. Eficiência dos inibidores extraídos de cada vegetal 55
5.11. Análise em Ta-P, Ab-5% e Rb-5% 56
5.11.1. Ponto de fusão 56
5.11.2. Espectroscopia no infravermelho 56
5.11.3. Ressonância magnética nuclear ^{1}H e ^{13}C 60
5.11.4. Cromatografia líquida de alta eficiência 60
5.12. Espectro no infravermelho do pico de retenção de 36,75 minutos obtido na coluna HPX-87 H em Ta-P 71
5.13. Ensaios corrosivos eletroquímicos para o aço em H_2SO_4, utilizando como inibidor de corrosão: Ta-P; Ab-5% e Rb-5% 71
5.14. Espectroscopia de impedância eletroquímica para Ta-P 74
5.15. Espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço 1020 em H_2SO_4, na ausência e presença de Ta-P nas temperaturas de: 30, 40, 50 e 60°C 76
5.16. Determinação da capacitância de dupla camada do circuito equivalente proposto quando se utilizou o extrato aquoso da manga 78
5.17. Extração direta com água em cascas moídas de manga 79
5.18. Ensaios gravimétricos da corrosão do aço 1020 em H_2SO_4 e HCl com ou sem extrato de manga, da extração direta 79
5.19. Espectroscopia de impedância eletroquímica do aço 1020 em NaCl 3%, na ausência e presença de Ta-P 83
5.20. Micrografias ópticas do aço 1020: jateado, jateado e imerso em H_2SO_4, jateado e imerso na mistura (1:1) H_2SO_4 + Ta-P 84
5.21. Micrografias por varredura do aço: jateado, jateado e imerso em H_2SO_4, jateado e imerso na mistura de H_2SO_4 + Ta-P (1:1) 85
6. Conclusão 89

7. Sugestões para os próximos trabalhos.....90
8. Bibliografia.....91
9. Glossário..... 97

LISTA DE TABELAS

1. Custo da corrosão em países.....03
2. Medidas das massas dos corpos de PVC 40
3. Valores experimentais dos ensaios gravimétricos, de corrosão do aço 1020 em ácido sulfúrico, nos sistemas: 1. H_2SO_4; 2. H_2SO_4 50% + Ta-5% 50%; 3. H_2SO_4 50% + Ta-P 50%; 4. H_2SO_4 50% + $Ta_{(2)}$ 50%; 5. H_2SO_4 50% + $Ta_{(3)}$ 50%.....43
4. Dados experimentais dos ensaios gravimétricos, de corrosão do aço 1020 em ácido sulfúrico a pH = 1,0, nos sistemas: 1. H_2SO_4; 2. H_2SO_4 50% + Ab-5% 50%; 3. H_2SO_4 50% + Ab-P 50%; 4. H_2SO_4 50% + $Ab_{(2)}$ 50%; 5. H_2SO_4 50% + $Ab_{(3)}$ 50%.....47
5 . Valores experimentais dos ensaios gravimétricos, de corrosão do aço 1020 em ácido sulfúrico a pH = 1,0. Os sistemas estudados foram: 1. H_2SO_4; 2. H_2SO_4 50% + Rb-5% 50%; 3. H_2SO_4 50% + Rb-P 50%; 4. H_2SO_4 50% + $Rb_{(2)}$ 50%; 5. H_2SO_4 50% + $Rb_{(3)}$ 50%.....51
6. Dados experimentais de corrosão do aço 1020 em ácido sulfúrico a pH = 1,0 à temperatura ambiente, na ausência e na presença das substâncias de melhor desempenho inibidor de corrosão do aço, extraído das folhas de repolho branco . Os meios utilizados para o estudo foram: 1. H_2SO_4; 2. H_2SO_4 50% + Ta-P 50%; 3. H_2SO_4 50% + Ab-5% 50%; 4. H_2SO_4 50% + Rb-5% 50%.....53
7. Eficiência das soluções dos extratos aquosos de cada vegetal.....55
8. Tempos de retenção e suas respectivas porcentagens dos picos comuns nas amostras analisadas de Ta-P, Ab-5% e Rb-5%, à 80°C com uma coluna HPX – 87 C e detector de índice de refração.....61
9. Ensaios eletroquímicos da corrosão do aço 1020 na ausência e na presença das soluções aquosas dos extratos aquosos de cada vegetal. A composição dos sistemas foi: 1. H_2SO_4; 2. H_2SO_4 50% + Ta-P 50%; 3. H_2SO_4 50% + Ab-5% 50%; 4. H_2SO_4 50% + Rb-5% 50%.....78

9. Tempos de retenção e suas respectivas porcentagens dos picos comuns nas amostras analisadas de Ta-P, Ab-5% e Rb-5%, à 80°C com uma coluna HPX – 87 C e detector de índice de refração..... 44
10. Resultados experimentais dos ensaios corrosivos gravimétricos do aço 1020 em soluções de HCl, utilizando Ta-D como inibidor. Os sistemas montados para os ensaios, foram : 1. H_2SO_4; 2. H_2SO_4 50% + Ta-D 50% 3. HCl ; 4. HCl 50% + Ta-D 50%..... 50
11. Eficiência de Ta-D aos 15 e 30 minutos de imersão total do aço 1020 em HCl ou H_2SO_4..... 52

LISTA DE FÍGURAS

01. Representação esquemática dos átomos metálicos individuais em um cristal metálico.....02

02. Gota de água sobre ferro: a) processo corrosivo; b) pilha eletroquímica em curto-circuito.....11

03. Curva de polarização anódica para o ferro, apresentando passivação. A representa a região ativa e B a região transpassiva 13

04. Espécies de ferro envolvidos na superfície metálica. Fe(0) representa o ferro metálico; $Fe(I)_{ads}$ são os íons de ferro produto, inicial da corrosão, que ficam adsorvidos na superfície metálica; $Fe^*(I)_{ads}$, $Fe^*(II)_{ads}$ catalisam a corrosão; $Fe(II)_{ads}$ responsável pela formação do filme inibidor do processo corrosivo.. 14

05. Complexos formados a partir de anéis piranoses e cátions metálicos.....20

06. Fluxograma das extrações em cascas de "tommy atkins".....26

07. Fluxograma das extrações em cascas de abacate.....27

08. Fluxograma das extrações em folhas de repolho branco.....28

09. Ponte cromatográfica utilizada para a separação dos extratos aquosos dos vegetais utilizando-se papel de filtro.....32

10. Chapa de aço nas dimensões de 5 cm x 1 cm x 0,1 cm.....42

11. Gráfico do efeito inibidor das soluções do extrato aquoso das cascas de manga, na corrosão do aço 1020, nos sistemas 1. H_2SO_4 0,1 $mol.L^{-1}$; 2. H_2SO_4 0,2 $mol.L^{-1}$ + Ta-5% (1:1); 3. H_2SO_4 0,2 $mol.L^{-1}$ + Ta-P (1:1); 4. H_2SO_4 0,2 $mol.L^{-1}$ + $Ta_{(2)}$ (1:1); 5. H_2SO_4 0,2 $mol.L^{-1}$ + $Ta_{(3)}$ (1:1)..... 46

12. Cinética de corrosão para o aço 1020 em soluções do extrato aquoso das cascas de abacate em ácido sulfúrico, onde as massas corroídas dos corpos-de-prova, aço 1020, foram normalizadas para uma melhor visualização. Todos os sistemas tiveram os seus pH unitário: 1. H_2SO_4; 2. H_2SO_4 + Ab-5% (1:1); 3. H_2SO_4 + Ab-P (1:1); 4. H_2SO_4 + $Ab_{(2)}$ (1:1); 5. H_2SO_4 + $Ab_{(3)}$ (1:1). 50

13. Gráfico da cinética de corrosão do aço 1020, nos sistemas: 1. H_2SO_4 0,1$mol.L^{-1}$; 2. H_2SO_4 0,2 $mol.L^{-1}$ + Rb-5% (1:1);

3. H_2SO_4 0,2 mol.L^{-1} + Rb-P (1:1); 4. H_2SO_4 0,2 mol.L^{-1} + $Rb_{(2)}$ (1:1)
5. H_2SO_4 0,2 mol.L^{-1} + $Rb_{(3)}$ (1:1)..... 52
14. Efeito inibidor das frações dos vegetais de melhor ação inibidora, da corrosão do aço 1020. O pH de todos sistemas foi unitário. 1. H_2SO_4; (controle); 2. H_2SO_4 + Ta-P (1:1); 3. H_2SO_4 + Ab-5% (1:1); 4. H_2SO_4 + Rb-5% (1:1).....54
15. Espectro de Ta-P na região do infravermelho 57
16. Espectro de Ab-5% na região do infravermelho 58
17. Espectro de Rb-5% na região do infravermelho 59
18. Espectro de RMN-^{1}H de Ta-P.....62
19. Espectro de RMN-^{1}H de Ab-5%.....63
20. Espectro de RMN-^{1}H de Rb-5%.....64
21. Cromatograma de Ta-P, à temperatura ambiente, obtido com a coluna HPX – 87H, específica para análise de ácidos orgânicos.....65
22. Cromatograma de Ab-5%, à temperatura ambiente, obtido com a coluna HPX – 87H, específica para análise de ácidos orgânicos.....66
23. Cromatograma de Rp-5%, à temperatura ambiente, obtido com a coluna HPX – 87H, específica para análise de ácidos orgânicos.....67
24. Cromatograma de Ta-P, à 80°C, obtido através da coluna HPX-87 C, específica para a análise de carboidratos.....68
25. Cromatograma de Ab-5%, à 80°C, obtido através da coluna HPX-87 C, específica para a análise de carboidratos.....69
26. Cromatograma de Rb-5%, à 80°C, obtido através da coluna HPX-87 C, específica para a análise de carboidratos.....70
27. Espectro na região do infravermelho, da fração Ta-4, com 36 minutos e 75 segundos da injeção de Ta-P.....72
28. Potencial em função do tempo para os ensaios de corrosão do extrato de manga. 1. H_2SO_4; 2. H_2SO_4 + Ta-P (1:1); 3. H_2SO_4 + Ab-5% (1:1); 4. H_2SO_4 + Rb-5% (1:1). O pH de todos os sistemas foi unitário.....73
29. Diagrama de Nyquist para o aço 1020 onde o eletrodo de trabalho (aço) foi imerso totalmente em solução de ácido sulfúrico na ausência ou na presença do inibidor, Ta-P. O pH do sistema foi unitário.....74

30. Circuito elétrico equivalente de Randles com Ta-P para a impedância total...76
31. Gráficos de impedância do aço 1020 imerso em H_2SO_4, na ausência e presença de Ta-P nos sistemas: a) 30°C; b) 40°C; c) 50°C e d) 60°C.....77
32. Gráfico da perda normalizada da massa do aço 1020 em: 1. H_2SO_4; 2. H_2SO_4 + Ta-D (1:1); 3. HCl; 4. HCl + Ta-D (1:1).....82
33. Impedância do aço 1020 imerso em NaCl 3% (m/v) na ausência e presença de Ta-P, na temperatura de 25°C.....83
34. Micrografias ópticas do aço 1020: a. jateado; b. jateado e imerso em H_2SO_4 e c. jateado e imerso em H_2SO_4 + Ta-P (1:1).....84
35. Micrografias em microscópio de varredura, do aço 1020: a) jateado; b) jateado e imerso em H_2SO_4; c) jateado e imerso na mistura de H_2SO_4 + Ta-P (1:1) e d) outra região do aço jateado e imerso na mistura anterior.. 87

RESUMO

INIBIDORES NATURAIS DE CORROÇÃO EXTRAÍDOS DE VEGETAIS TROPICAIS

Doutorando: Antônio Wilson Moura Gomes

Orientador: Prof. Dr. Renato Atílio Jorge

Instituo de Química – Universidade Estadual de Campinas

A corrosão de metais pode ser minimizada ou eliminada utilizando-se inibidores de corrosão. O objetivo deste trabalho é a extração de inibidores naturais de corrosão. Foram utilizadas cascas de manga (*Mangífera inidica L.*), e de abacate (*Perfea americana L.*) e folhas de repolho (*Brassica oleracea L.*). As extrações sucessivas foram realizadas à quente nos materiais moídos, utilizando-se solventes com crescente polaridades e corpos de prova de aço 1020 de 1 cm^2 de área. Os extratos aquosos e etanólicos mostraram a presença de substâncias com ação inibidora quando se utilizou ácido sulfúrico como agente corrosivo. As eficiências da inibição para os extratos da manga, abacate e repolho foram 81%; 80% e 71%, respectivamente, para tempo de exposição de 75 minutos, medidos por perda de massa. Foi verificada também a ação inibidora do extrato de manga extraído diretamente com água a 80°C, com uma eficiência de 69%, quando se utilizou ácido sulfúrico como descrito acima. Os resultados obtidos com a espectroscopia de impedância eletroquímica, microscopia óptica e eletrônica de varredura mostraram que as substâncias inibidoras da corrosão são adsorvidas na superfície metálica. O espectro infravermelho e a ressonância magnética nuclear indicaram que as espécies ativas contêm carboxilas, carbonilas e hidroxilas, que podem ligar-se à superfície. Foi analisado o efeito da temperatura no extrato da manga e o mesmo que eficiente até 40°C. A resistência de transferência de carga variou de 54,9 a 0,23Ω e a capacitância de dupla camada de $7,5 \times 10^{-5}$ a $1,2 \times 10^{-2}$ F cm^{-2}, no intervalo de 25 a 60°C. Os resultados obtidos neste trabalho indicam a praticabilidade do extrato destes vegetais serem utilizados comercialmente como inibidores de corrosão.

Palavras-chave: inibidores de corrosão; aço; extratos de: manga; abacate e repolho branco.

ABSTRACT

CORROSION INHIBITORS EXTRACTED FROM TROPICAL PLANTS

Doctorate thesis of Antônio Wilson Moura Gomes

Advisor: Professor Renato Atilio Jorge

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas

Metal corrosion can be minimized or inhibited using corrosion inhibitors. The aim of this work was the extraction of inhibitors from natural sources. Peels of mango (*Mangífera inidica L.)* and of avocado-pear (*Perfea americana L.*) and cabbage (*Brassica oleracea L.*) leaves were used. Successive extractions were performed at high temperature using the crushed vegetables with solvents of increasing polarity. Test specimens of 1020 steel with 1 cm^2 surface area were cast. The aqueous and ethanolic extracts showed the presence of substances with inhibiting properties when sulfuric acid was used as corrosive agent. The inhibiting efficiencies of mango, avocado-pear and cabbage were, respectively, 81, 80 and 71%, as measured by weight loss. Also, direct extraction with water, at 80°C, rendered a corrosion inhibitor solution when sulfuric acid was used as above, with an efficiency of 69%. Electrochemical impedance measurements and optical and scanning electron microscopy showed that the inhibiting species adsorb in the metallic surface. Infrared spectra and nuclear magnetic resonance indicated that the active species contain carboxylic, carbonyl and hydroxyl groups, which could attach to the surface. Mango extract was further analyzed in respect to temperature effect, showing the same efficiency up to 40°C and decreased efficiency at higher temperatures. The charge transfer resistance changed from 54.9 to 0.23Ω and the double layer capacitance changed from 7.5×10^{-5} to 1.2×10^{-2} F cm^{-2} in the range of 25 to 60°C. The results obtained in this work point to the feasibility of sing theses vegetables to commercially extract corrosion inhibitors.

Key words: corrosion inhibitors; steel, mango; cabbage and avocado-pear extracts.

1. INTRODUÇÃO

Desde o início do século XII se tinha conhecimento que os revestimentos preveniam a corrosão dos metais e que vários compostos orgânicos adicionados a ácidos de decapagem retardavam a dissolução dos metais. Desta maneira, estas substâncias preveniam o aparecimento de fragilização por decapagem. No começo do século XIX, Michael Faraday e outros pesquisadores observaram a resistência à corrosão quando o ferro estava ligado ao cromo [1]. Com a revolução industrial e tecnológica, surgiu a necessidade de controlar a corrosão, originando um grande número de diferentes tipos de produtos anticorrosivos, onde podem ser citados os aços inoxidáveis, tintas, ânodos de sacrifícios. A indústria tem como um dos maiores problemas a corrosão do aço por ela utilizado em suas instalações. A razão mais importante para o controle da corrosão tem sido o custo para reparar os seus danos.

Em um material metálico as imperfeições da superfície, ou as imperfeições resultantes da remoção de átomos da superfície metálica, ou ainda ligações dos átomos da superfície metálica com espécies presentes ao meio a que este material metálico está exposto, podem causar corrosão. Esta condição se deve à tendência dos átomos do material metálico irem para este meio, que se transmite de um átomo para o seu vizinho, ocasionando a corrosão do material metálico.

Os materiais reais diferem bastante dos metais ideais. A qualquer temperatura diferente de zero absoluto e qualquer instante os átomos que compõe os cristais metálicos apresentam estados de energia diferentes. O cristal metálico real apresenta várias imperfeições, como bordas (b), cantos (c), que existem nos contornos dos planos dos retículos cristalinos incompletos. Os átomos destas regiões (bordas e/ou cantos) apresentam maior probabilidade de irem para a solução, proporcionando desta forma a corrosão do cristal metálico. Já os átomos do meio (m) do cristal metálico têm menor probabilidade de ir para a solução, contribui menos para a corrosão, do que os átomos das bordas e cantos, como mostra a Figura 1.

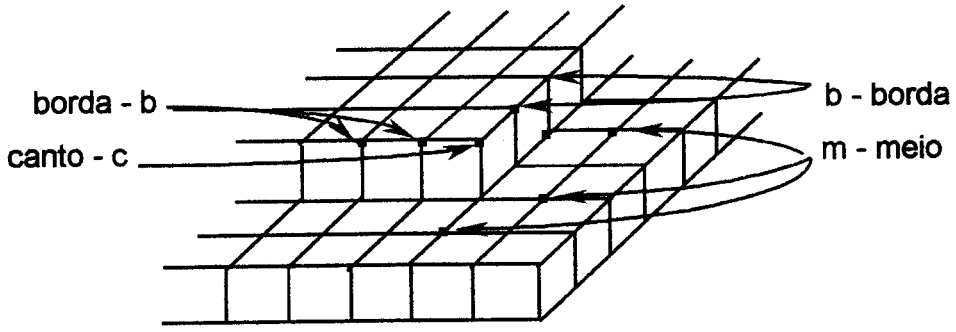


Figura 1 *– Representação esquemática dos átomos metálicos individuais em um cristal metálico* [1].

A corrosão é um fenômeno que pode ser definido como a deterioração de materiais, pelas interações químicas e/ou eletroquímicas com o meio ambiente ou com o meio em que o material está em contato. Está presente no nosso dia-a-dia, é um fator muito preocupante e de grande importância do ponto de vista tecnológico, econômico e social [2]. A preocupação com este fenômeno e a importância de se conhecer mecanismos de minimizá-lo, aumentam muito quando se considera ambientes altamente corrosivos, como ambiente marítimo e industrial. Muitos esforços têm sido realizados para melhorar a resistência dos materiais frente à corrosão, e para determinar o tipo de material adequado para ser utilizado em um dado ambiente.

Todo país tem um gasto muito elevado com as causas da corrosão, este custo é independente se o país é rico ou não, pois é proporcional ao seu produto nacional bruto, PNB. Estudos de um grupo do governo do Reino Unido publicado em 1971 [3], concluiu em seu relatório que este custo correspondia a 3,5% do produto nacional bruto daquele país, que poderia ter economizado em torno de 23% do valor. Após esta publicação, os Estados Unidos resolveu fazer uma avaliação do seu custo com as causas da corrosão. O ano base para este estudo foi 1975, e a conclusão foi surpreendente pois o custo anual foi equivalente a 4,2% do seu produto nacional bruto. O custo anual com a corrosão em automóveis está na faixa de 6 a 14 bilhões de dólares por ano, conclusão do mesmo relatório [4].

A Tabela 1, apresenta o custo com a corrosão em alguns países em 1993, estimando-se 3,5% do respectivo produto nacional bruto.

Tabela 1 *– Custo da corrosão em alguns países* [5]

PAÍSES	US$ BILHÕES
EUA	220,50
Japão	147,00
Alemanha	61,25
França	44,80
Inglaterra	35,00
Canadá	19,25
Espanha	19,25
BRASIL	17,76

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. TIPOS DE CORROSÃO

Em relação aos meios naturais, a corrosão pode ser provocada pela atmosfera, por meio aquoso e pelos solos.

2.1.1. CORROSÃO ATMOSFÉRICA

É o tipo mais comum de corrosão que ocorre à temperatura ambiente, causada pela umidade da atmosfera. No caso de material metálico, esta umidade se condensa em forma de película líquida. Não se observa corrosão atmosférica em ambientes secos, ou de umidade relativamente baixa. Em atmosferas poluídas, os materiais corroem-se mais do que em atmosferas não poluídas. Os principais poluentes da atmosfera são: poeira, principalmente as das áreas urbanas e industriais; sal das atmosferas marinhas; dióxido de enxofre (SO_2) das atmosferas industriais; produtos industriais variados como gases, líquidos ou sólidos, dispersos no ar atmosférico.

A corrosão do aço (enferrujamento) é a mais importante corrosão atmosférica. Uma das proteções do aço contra a corrosão atmosférica pode ser feita por pintura, visando à proteção e o aspecto decorativo.

Pode ocorrer corrosão a altas temperaturas, acima de 200°C, em aço aquecido, como na forja, laminação a quente, solda, tratamentos térmicos, tubos de fornos e sistemas de exaustão de veículos.

2.1.2. CORROSÃO AQUOSA

A corrosão pelas águas naturais depende da quantidade de ar, dos tipos de sais dissolvidos. A água do mar é muito corrosiva devido ao alto teor de sais (principalmente cloreto) e ar nela dissolvidos.

A adição de produtos químicos à água pode aumentar ou diminuir a sua ação corrosiva. Sais como cromato, dicromato de sódio ou potássio, nitrito de sódio, fosfato de sódio e alguns compostos orgânicos [5-9], agem como inibidores de corrosão em meio aquoso, ou em outros meios contendo álcool, gasolina, petróleo. Os cloretos, quando dissolvidos em água aumentam muito a sua ação corrosiva, provocando corrosão perfurante ou fraturante, que são as formas mais sérias de corrosão que quase todos materiais metálicos apresentam. Substâncias que aumentam a acidez da água também aumentam a sua corrosão. Para a decapagem e desobstrução de materiais metálicos, se pode usar o ácido clorídrico.

2.1.3. CORROSÃO POR SOLO

É de grande importância e muito complexa a corrosão do solo, já que se tem grande extensão de tubulações enterrada, como oleodutos, gasodutos, adutoras, minerodutos, tanques de armazenamento de combustíveis. Como conseqüência deste tipo de corrosão se tem a contaminação do solo de lençóis freáticos, com possibilidade de incêndios e explosões.

O tipo de solo tem uma influência muito grande na sua corrosão. Pequenas variações na composição ou estrutural do material metálico não influência a corrosão do solo. A natureza do solo pode ser influenciada por:

- VARIABILIDADE
  aeração, umidade, pH;
  potencial redox, microrganismos;
  condições climáticas;
  heterogeneidade do solo.
- CARACTERÍSTICAS FÍSICO-QUÍMICAS
  Presença de água, sais solúveis na água, gases;
  acidez;
  pH;
  resistividade elétrica;
  potencial redox.

- CONDIÇÕES MICROBIOLÓGICAS
  modificação na resistência de revestimentos;
  origem de meios corrosivos.
- CONDIÇÕES OPERACIONAIS
  climáticas;
  fertilizantes;
  despejos industriais;
  profundidade em que o material é enterrado;
  aeração diferencial;
  contato entre metais diferentes;
  correntes de fuga.

A variabilidade do solo e a divergência são dois tipos de análises que normalmente ocorre problemas. A retirada de amostras, o solo sofre alterações que poderão influenciar as condições físicas provocando valores analíticos que não correspondem à realidade do solo. Estes parâmetros aeração, umidade, pH, potencial de oxirredução, presenças de microrganismos [7].

2.1.4. CORROSÃO PELO CLORETO

O ataque do ácido clorídrico, HCl, ao aço, se processa pelo ataque ao ferro, que libera gás hidrogênio, segundo a equação química,

$$Fe + 2HCl \longrightarrow FeCl_2 + H_2 \quad (1)$$

As equações parciais de oxirredução, são:

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad \text{(equação parcial de oxidação)} \quad (2)$$

$$2H^+ + 2e^- \longrightarrow H_2 \quad \text{(equação parcial de redução)} \quad (3)$$

Somando as equações (2) e (3), obtém-se a equação iônica total de oxirredução

$$Fe + 2H^+ \longrightarrow Fe^{2+} + H_2 \quad (4)$$

Sais de cloreto presentes em meios aquosos [8] podem provocar corrosão por pites. Neste tipo de corrosão o ataque é localizado, ou seja, não se apresenta perda de massa uniforme, generalizada.

Para um baixo teor de cloretos [10], tem-se a formação de hidróxido ferroso [$Fe(OH)_2$], a partir da solução presente nos poros ativos. A solução contém Fe^{2+}, Cl^- e OH^-, originários das reações anódicas e catódicas em presença de cloretos.

Em altas concentrações de cloretos, tem-se a formação de um produto intermediário de coloração verde [$2Fe(OH)_2$, FeOHCl, $Fe(OH)_2Cl$].

Quando o teor de cloretos é suficientemente elevado, tem-se inicialmente a formação de hidróxido de ferro [$2Fe(OH)_2$, FeOHCl]. Este produto se transforma em três componentes que são: [$2Fe(OH)_2$, FeOHCl, $Fe(OH)_2Cl$], $Fe(OH)_2$ e FeOH.

O alumínio e o aço inoxidável são significativamente atacados por pites. Os pites apresentam formas e profundidades variadas, com a profundidade sempre maior do que o diâmetro. No caso de uma chapa metálica, o pite pode atravessar a sua espessura. A corrosão por pite é a principal responsável pela perfuração em tanques e tubos. Esta forma de corrosão é bem mais grave do que a corrosão uniforme e mais difícil de ser detectada. No início da corrosão por pites, os anodos são localizados onde a camada de óxido foi removida. Após algum tempo, as áreas anódicas continuam e a corrosão se transforma em pites.

2.2. CLASSIFICAÇÃO DA CORROSÃO

O processo corrosivo corresponde às reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas, que se passam normalmente na interface entre o material e o meio corrosivo [9,11].

Como as reações de oxidação-redução são reações químicas que consistem na transferência de elétrons, o processo corrosivo que se passa nos materiais metálicos corresponde à reação de oxidação. Assim, o material metálico é o agente redutor cedendo elétrons, que são recebidos pelo agente oxidante presente no meio corrosivo. Para os materiais metálicos, a corrosão é um processo de destruição, iniciando na sua superfície.

Os tipos de corrosão são classificados segundo as formas de ataque, as diferentes causas e seus mecanismos.

2.2.1. MORFOLOGIA

Segundo a morfologia, a corrosão pode ser: uniforme, por placas, alveolar, por puntiforme, intergranular, intragranular, filiforme, esfoliação, grafítica, dezincificação, em torno do cordão de solda e fragilização por hidrogênio. Neste último caso da morfologia, os materiais metálicos de elevadíssima resistência mecânica tornam-se frágeis, quebrando-se com relativa facilidade. Como o hidrogênio atômico tem o volume muito pequeno é possível sua penetração em muitas partes do material metálico. A aglomeração dos átomos de hidrogênio possibilita a formação de moléculas do gás hidrogênio, tornando o material de alta resistência quebradiço.

2.2.2. MECANISMO

A corrosão se processa por aeração diferencial, eletrolítica (corrente de fuga, galvânica), associada a solicitações de esforço mecânico ou corrosão sob tensão fraturante, em torno de cordão de solda, seletiva (grafítica e dezincificação) empolamento ou fragilização pelo hidrogênio.

A classificação pelo mecanismo, pode ser por aeração diferencial, eletrolítica, galvânica, esforço mecânico, em torno do cordão de solda, seletiva, fragilização por hidrogênio.

2.2.3. ESFORÇO MECÂNICO E O AMBIENTE

Se houver uma associação do meio corrosivo e o esforço mecânico, o material pode sofrer um processo corrosivo acelerado, podendo ocorrer fraturas. São casos de corrosão por esforço mecânico e o ambiente, a corrosão por: tensão, fadiga, atrito, fragilização por metal líquido, fragilização por hidrogênio, corrosão associada à erosão.

2.2.4. CORROSÃO LOCALIZADA

A corrosão localizada, ocorre freqüentemente dentro de fendas e em outras áreas da superfície exposta a meios corrosivos. O tipo de ataque é normalmente associado com pequenos volumes de solução que fica estagnado, causado por buracos presentes na superfície, depósitos de superfícies, de baixo de fenda e cabeça de rebites. Ocorre em pontos dos materiais, como exemplo de corrosão localizada tem-se as partículas sólidas sob a forma de poeira existente na atmosfera, que se torna mais corrosiva.

2.3. ESCOLHA DE MATERIAIS

Para prevenir o processo corrosivo, deve-se considerar o material metálico, o meio corrosivo e as condições operacionais. De posse dessas variáveis é possível indicar o material mais adequado a ser utilizado. Para material metálico tem-se a variação da composição química, impurezas, processo de obtenção, tratamento térmico, estado da superfície, forma, tratamento mecânico, junção de materiais (solda, rebites), contato com outros metais. No meio corrosivo, têm-se as variáveis: composição química, concentração, impurezas, pH, temperatura, teor de gás oxigênio, pressão, suspensão. As condições operacionais apresentam as seguintes variáveis: esforço mecânico, movimento entre o material metálico e o meio, condições de imersão (total ou parcial), meios de proteção contra a corrosão, operação contínua.

A corrosão consiste em reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação, entre o metal e o meio corrosivo. O mecanismo de oxidação-redução de todas as reações químicas, consiste em ceder ou receber elétrons. O processo de corrosão corresponde às reações de oxidação dos metais, onde o metal age como agente redutor, provocando a redução, cedendo elétrons que são recebidos por outra substância. O agente oxidante se encontra presente no meio agressor. O processo corrosivo é um modo de destruição do metal, se desenvolvendo na sua superfície.

O mecanismo eletroquímico se subdivide em corrosão em água ou soluções aquosas e corrosão em sais fundidos em temperaturas elevadas, por gases ou vapores na ausência de umidade, corrosão seca, corrosão em solventes orgânicos isentos de água, corrosão de materiais não-metálicos [4].

Para a corrosão eletroquímica, os elétrons cedidos em uma região são recebidos em outra região, se estabelecendo uma pilha de corrosão. O processo de corrosão eletroquímica se subdivide em três etapas: 1ª etapa – anódica, que consiste da passagem dos íons para a solução; 2ª etapa – deslocamento dos elétrons e íons, onde se observa a transferência dos elétrons da região anódica (corrosão), para região catódica através do circuito metálico, como também a difusão dos íons através da solução; 3ª etapa – corresponde ao recebimento dos elétrons pela área catódica, íons ou moléculas existentes na solução. O processo anódico eqüivale ao processo catódico e a Lei de Faraday é obedecida. O processo de corrosão pode ser avaliado através do número de cargas dos íons que passa para a solução. A corrosão também pode ser acompanhada através do número de elétrons que migra do ânodo para cátodo.

2.4. REAÇÕES NAS ÁREAS ANÓDICAS E CATÓDICAS

As possíveis reações nas áreas anódicas e catódicas [9] de um material metálico M, são: área anódica – ocorre oxidação do material (corrosão).

$$M \longrightarrow M^{n+} + ne^- \qquad (5)$$

Na área catódica, em meio não-aerado, ocorre a redução dos íons H^+ em meio ácido e a produção de H_2 [12] segundo a reação representada pela equação (6),

$$nH^+ + ne^- \longrightarrow n/2\ H_2 \qquad (6)$$

Em meio ácido oxigenado, a equação que representa a reação é,

$$n/4\ O_2 + nH^+ + ne^- \longrightarrow n/2\ H_2O \quad (7)$$

Também na área catódica, ocorre a redução do gás oxigênio em meios básico, segundo a equação (8).

$$n/4\ O_2 + n/2\ H_2O + ne^- \longrightarrow nOH^- \quad (8)$$

A Figura 2 mostra um processo corrosivo, utilizando-se uma gota de água em uma superfície metálica. Há mais gás oxigênio dissolvido nas bordas do que no seu interior da gota. Como conseqüência o O_2 nas bordas é reduzido pelos elétrons cedidos pelo ferro em uma área próximo à borda. Ocorre então uma substituição destes elétrons por outros, proveniente da oxidação do Fe, na área central, pobre em O_2. Portanto o ferro se oxida na região interna, cedendo elétrons que são transportados através do metal. Neste processo a gota é uma pilha galvânica, em curto circuito, como mostrado na Figura 2b.

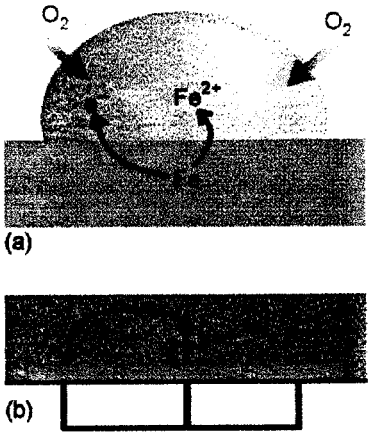


Figura 2 *– Gota de água sobre ferro, a) processo corrosivo; b) pilha eletroquímica em curto-circuito, I_{corr} corrente de corrosão, I_c corrente catódica e I_a corrente anódica* [13].

2.5. CORROSÃO DO AÇO EM MEIO ÁCIDO

A corrosão sofrida pelo aço se concentra principalmente no ferro, componente de maior percentual [14]. Uma das etapas que caracteriza este ataque em solução aquosa é representada para o ferro na equação 9.

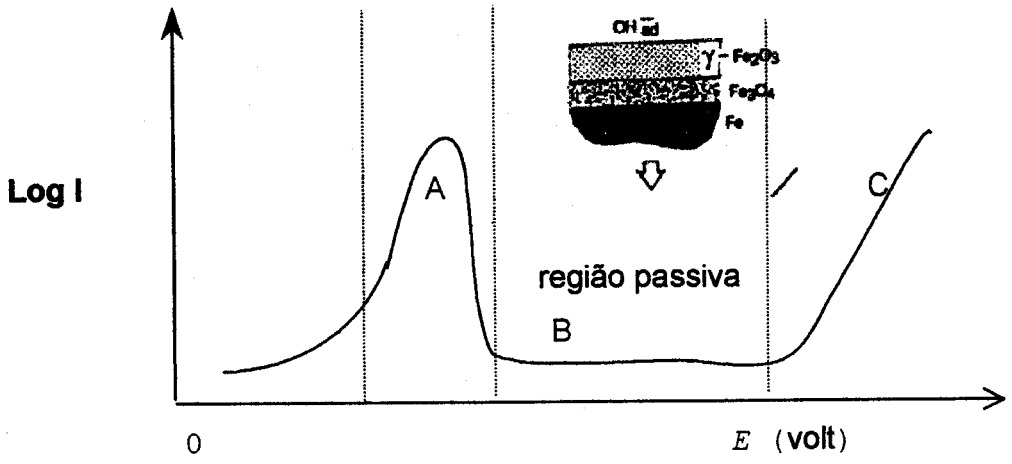
$$Fe_{(s)} \longrightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-}, \qquad E^{\circ} = 0{,}44\ V \quad (9)$$

Uma possibilidade de proteção da superfície metálica do aço corresponde a passivação no Esquema 1 [15].

$$Fe(0) \longrightarrow Fe(I)_{ads} \longrightarrow Fe(II)_{sol.} \longrightarrow Fe(II)_{ads}$$

Esquema 1

No Esquema 1, os cátions de ferro II adsorvidos na superfície metálica, $Fe(II)_{ads}$, são menos reativos do que os cátions de ferro II presentes na solução, $Fe(II)_{sol.}$ Os íons de ferro II adsorvidos originam o filme passivante, que apresenta estrutura química complexa, de multicamadas, que funciona como uma barreira, impedindo a corrosão do aço. A passivação corresponde ao bloqueio do processo corrosivo, que ocorre em conseqüência de mudanças na superfície. O potencial é deslocado na direção de reações anódicas; o perfil da curva corrente-potencial registrado tem formato do voltamograma da Figura 3 [16].



A CORROSÃO (dissolução anódica do ferro)

$$Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^- \quad (10)$$

$$Fe^{2+} + 2OH^- \longrightarrow Fe(OH)_2 \quad (11)$$

B Pico de CORROSÃO

Figura 3 *– Curva de polarização anódica para o ferro, apresentando passivação. A representa a região ativa e B a região transpassiva.*

O ferro pode ser passivado em solução aquosa através da aplicação de um potencial ou uma corrente, ambos constantes e com valores muito pequenos antes que a passivação ocorra. Na figura 3 é mostrada uma curva típica de passivação em meio tamponado [15]. Iniciando com uma superfície limpa e livre de óxido, a corrente aumenta, atinge um máximo e decresce novamente. Nesta região passiva o ferro é recoberto por uma camada delgada do óxido cúbico de γ-Fe_2O_3/ Fe_3O_4, que é provavelmente formado pelas reações:

$$3Fe + 4H_2O \rightarrow Fe_3O_4 + 8H^+ + 8e^-$$

$$2Fe + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6H^+ + 6e^-$$

A espessura do filme atinge um valor limitante de aproximadamente 5 nm e a dissolução do ferro ocorre devido a quebra do filme pela corrosão. A estrutura de γ-Fe_2O_3/ Fe_3O_4 para o filme passivo pressupõe que o filme seja formado por uma reação heterogênea entre ferro e a solução, provavelmente, como no caso de

inibidores, envolvendo a adsorção (de H_2O ou de OH^-), reação e passos de formação de filmes delgados passivantes. Outras composições e estruturas têm sido propostas para o filme passivo, algumas incluindo a inclusão de hidrogênio ou a presença de água [16]. De fato, a composição do filme passivo sobre o ferro depende sobre o tipo de tratamento eletroquímico para a formação do filme e a natureza da solução no qual ele é formado [16].

Recentes medidas de espectroscopia de impedância sugerem o mecanismo para a dissolução anódica do ferro em meio ácido [16]:

$$Fe + H_2O \underset{-k_o}{\overset{k_o}{\rightleftharpoons}} FeOH^- + H^+ \quad (12)$$

$$FeOH^- \xrightarrow{k_1} (FeOH)_{ads} + e^- \quad (13)$$

$$(FeOH)_{ads} \xrightarrow{k_2} FeOH^+ + e^- \quad (14)$$

A reação representada pela equação (9) atinge o equilíbrio rapidamente, assim a concentração de $FeOH^-$ na superfície do ferro é proporcional à concentração em $mol.L^{-1}$ de OH^-, que independe do tempo. O grau de cobertura, θ, é governado pela isoterma de adsorção de Langmuir [17].

Os três tipos de ferro presentes na superfície do metal são mostrados no esquema da Figura 4, onde k_1, k_2 indicam as constantes de velocidades para as etapas para as medidas de impedância a baixo pH e baixa densidade de corrente; k_1, k_3 e k_4 indicam as constantes de velocidades os principais caminhos operacionais catalíticos na transição das espécies. Os cátions de ferro (I) adsorvidos, Fe*(I) ads, na superfície metálica, são responsáveis pelo primeiro decréscimo na taxa de corrosão do ferro. As constantes de velocidades k_1, k_5 e k_6 são as principais rotas para altos pH e densidade de corrente.

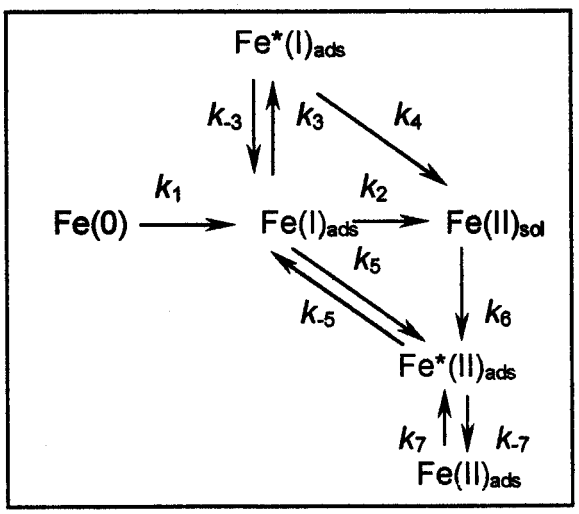


***Figura 4** – Espécies de ferro envolvidos na superfície metálica. Fe(0) representa o ferro metálico; $Fe(I)_{ads}$ são os íons de ferro produto, inicial da corrosão, que ficam adsorvidos na superfície metálica; $Fe^*(I)_{ads}$, $Fe^*(II)_{ads}$ catalisam a corrosão; $Fe(II)_{ads}$ responsável pela formação do filme inibidor do processo corrosivo.*

2.6. PROTEÇÃO CONTRA CORROSÃO

Cada tipo de corrosão tem um método adequado para combate-la [18]. Os métodos de proteção contra a corrosão não são espontâneos, logo têm um custo. Para os metais, a corrosão metálica consiste em uma transformação natural, que é um processo espontâneo.

Existem vários métodos de proteção contra corrosão, os principais são:

2.6.1. AUMENTO DA RESISTÊNCIA DE UM MATERIAL CONTRA A CORROSÃO

Podem ser aplicados vários métodos para aumentar a resistência de um material metálico contra a corrosão. A resistência de um material pode ser aumentada por:

a. Revestimento metálico – este tipo de revestimento pode ser aplicado por: imersão do material em metal fundido, eletrodeposição, metalização.

b. Formação de produto com ação protetora contra corrosão – alguns metais ao sofrerem corrosão têm em seu produto de corrosão uma forma de proteção. O produto inicial da corrosão corresponde a uma camada aderente, que pode ser porosa ou não. A espessura desta camada normalmente se encontra na faixa de 1 μm a 10^{-3} μm. Os processos de anodização e fosfatização são exemplos de proteção com formação de produto de corrosão protetora.
c. Proteção catódica – este tipo de proteção pode ser obtido por dois processos, que são a proteção catódica galvânica e a proteção catódica por corrente impressa [19]. A corrosão de uma estrutura metálica enterrada ou submersa e caracteriza-se pelo surgimento de áreas anódicas e catódicas na superfície do material metálico. É possível um fluxo de corrente elétrica das áreas anódicas para as áreas catódicas através do eletrólito, com retorno pelo contato metálico entre as regiões [20]. A proteção catódica é baseada na injeção de corrente elétrica na estrutura através do eletrólito. Este processo de proteção é muito utilizado em tubulações enterradas, tanques enterrados, estruturas metálicas.
d. Adição à solução de inibidores adequados ao combate da corrosão do material a ser protegido.

2.6.1.1. REDUÇÃO DA AÇÃO CORROSIVA DO MEIO

Este tipo de proteção contra a corrosão não se aplica ao material metálico, mas ao meio em que este se encontra sob a ação corrosiva [21], podendo ser efetuada por:

a. eliminação do ar dissolvido na água (desaeração), na qual se encontra o material metálico mergulhado.
b. adição de inibidores de corrosão nos meios líquidos, geralmente meios aquosos e não aquosos.

A corrosão atmosférica também pode ser reduzida pelo emprego de inibidores gasosos.

2.6.1.2. INTERPOSIÇÃO DE BARREIRA ENTRE O MATERIAL METÁLICO E O MEIO AGRESSOR

Este processo de combate à corrosão se baseia na aplicação de revestimento não-metálico, mau condutor de corrente elétrica, em toda a superfície do material metálico a ser protegido [22]. A qualidade desta proteção depende da natureza do revestimento, da aderência do inibidor de corrosão na superfície do material metálico a ser protegido, e também da porosidade do inibidor de corrosão. Assim, os inibidores de corrosão devem ser reparados ou substituídos, exigindo manutenção. Dentre os inibidores de corrosão por barreira, existem: óleo, graxa, cera, parafina, vidro, cerâmica, concreto, betume, asfalto, borracha, plástico (PVC, epóxi, teflon), vernizes e tintas que são mais empregados no combate à corrosão. O verniz apresenta quase todos os componentes da tinta, exceto o pigmento. Este reveste a superfície do material a ser protegido com uma película brilhante e transparente. O esmalte é um tipo de tinta de secagem muito rápida, com revestimentos duros, aderentes, brilhantes e de aspecto vítreo. Quando na tinta ou verniz o veículo é formado por resinas se tem uma laca.

2.7. INIBIDORES DE CORROSÃO

Inibidores de corrosão muitas vezes apresentam caráter ácido, são compostos heterocíclicos que contêm nitrogênio, enxofre ou oxigênio [23]. Como exemplo se têm os azóis, que são inibidores de corrosão em cobre e suas ligas [24]. Assim como para a prata, zinco, ferro e ouro [25].

Dentre os inibidores de corrosão mais usados, se tem:

- anódicos oxidantes – cromatos e molibdatos (somente em meio aerado);
- anódicos não-oxidantes – silicatos, ortofosfatos alcalinos, fosfino e fosfonocarboxílicos;
- catódicos – sais de zinco, polifostos, fosfonatos orgânicos e os ésteres de fosfatos;
- específicos para o cobre – benzotriazol, toliltriazol e mercaptabenzotiazol.

Os cromatos agem diretamente nas áreas anódicas, pela formação de camadas constituídas de óxidos de cromo. Neste caso, para uma boa proteção, os valores de pH da solução devem ser ajustados para valores superiores ou igual a 7,5. A concentração dos cromatos deve permitir a continuidade da camada protetora, tendo por finalidade a proteção da corrosão puntiforme. Na maioria das vezes esta concentração deve ser acima de 200 ppm de CrO_4^{2-}. Os seus íons são poluentes.

Os molibdatos, assim como os cromatos, têm ação protetora acentuada para o ferro. O filme que se forma na área anódica, constitui uma mistura de óxido de ferro e óxido de molibdênio. Os íons molibdatos são usados em baixas concentrações com misturas de íons de zinco, íons cálcio, fosfatos, fosfonatos e azóis. De acordo com o tipo de íon molibdato, MoO_4^{2-}, a concentração varia de 5 a 300 ppm. Não constitui íons poluentes, é eficiente em ampla faixa de pH.

Os silicatos protegem ferro, cobre, alumínio e zinco, principalmente a altas temperaturas. São produtos complexos, com fórmula geral $Na_2O.nSiO_2$, onde "n" é a relação molar entre a sílica e o óxido. Em águas de pH acima de 6, o "n" deverá ser de 3,3. Já em águas ácidas "n" deverá ser igual a 2. Seu provável mecanismo de proteção é a formação de íons complexos carregados negativamente, que são adsorvidos nas áreas anódicas carregadas positivamente, formando ferrosilicatos ou uma mistura de gel de sílica e hidróxido de ferro III. A concentração inicial com o objetivo de proteção, inicia-se com 15 ppm. Após a formação do filme protetor, a concentração deverá ser reduzida para 5 ppm.

Para os ortofosfatos, a taxa de corrosão diminui substancialmente quando se utiliza o fosfato dibásico, Na_3PO_4. Já o fosfato monobásico, NaH_2PO_4, acelera o processo corrosivo, pelo seu próprio caráter ácido. No aço, a composição do filme protetor é de γ-Fe_2O_3 e fosfato ferroso, $F_3(PO_4)_2$.

Os sais de zinco são inibidores catódicos, onde os íons zinco, Zn^{2+}, reagem com as hidroxilas, OH^-, nas áreas catódicas, formando hidróxido de zinco, $Zn(OH)_2$, que são insolúveis. São utilizados combinados com inibidores anódicos.

Os polifosfatos são produzidos pela desidratação dos fosfatos mono e dissódico, pela ação do calor. Os mais conhecidos são trimeta, quadrimeta e

hexametafosfato. Os polímeros de massas moleculares mais elevadas, são utilizados com grande eficiência como inibidores de corrosão, e agente de superfície, com estabilidade hidrolítica superior aos outros polímeros. Os polifosfatos, quando usados como inibidores de corrosão, necessitam de concentração acima de 10 ppm, podendo ir até a 300 ppm.

Os polifosfonatos abrangem os ácidos polifosfônicos e seus sais. São largamente utilizados como inibidores catódicos, antiincrustantes e como dispersantes. Apresentam alta estabilidade hidrolítica mesmo em soluções ácidas alcalinas, estáveis até 270 °C, tempo elevado de resistência e alta dureza. Para ser formado um filme de fosfonato de cálcio, ferro e zinco extremamente aderente e protetor, são necessários tratamentos iniciais de polifosfonatos, com concentrações de até 50 ppm, no espaço de tempo de uma semana. Após oito dias, a concentração do inibidor de polifosfonato deverá cair de 10 a 12 ppm, com a finalidade de manter o filme protetor formado.

Os ésteres de fosfatos são produzidos através da esterificação dos polióis com o ácido fosfórico. O mecanismo de proteção é idêntico ao dos polifosfatos e polifosfonatos, agem como inibidores catódicos. O desdobramento das moléculas ocorre a baixos valores de pH ou na presença de microorganismos específicos, com produção de ácido fosfórico e do poliol.

Para inibidores de corrosão em cobre, temos: benzotriazol, toliltriazol e mercaptobenzotiazol e seus sais. O mecanismo de proteção tem grande possibilidade de ser por complexão do cobre, formando na superfície por adsorção, um produto altamente protetor. A ação destes inibidores no combate à corrosão de ferro, quando ligado ao cobre, é bastante eficiente, devido à proximidade na diferença de potencial entre esses metais, possibilitando uma proteção ao ferro. O mercapbentiazol é o mais antigo dos azóis utilizados, tem sido substituído com vantagem pelo benzo e toliltriazol, apesar do custo mais elevado desse ultimo. Para a proteção do latão (liga 70% Cu e 30% Zn), o toliltriazol é mais eficiente do que o benzotriazol. O mercaptobenzotiazol não é recomendado.

Podem ser espécies orgânicas e/ou inorgânicas [26], que têm sido utilizadas como inibidoras de corrosão em diferentes metais [26, 27].

O inibidor de corrosão é uma substância ou mistura de substâncias que quando presente em concentrações adequadas no meio corrosivo reduz ou elimina a corrosão. Espécies com estas características de inibir corrosão, têm sido muito usadas, como um dos melhores métodos para proteção contra a corrosão. Para que um inibidor de corrosão seja eficiente, deve-se levar em consideração às causas da corrosão, o custo da sua utilização, as propriedades e os mecanismos de ação dos inibidores a serem usados, como também as condições adequadas de adição e controle. Para o custo da utilização dos inibidores de corrosão, se deve levar em conta o aumento da vida útil do equipamento, eliminação de paradas não programadas, prevenção de acidentes resultantes de fraturas por corrosão, aspectos decorativos de superfícies metálicas, ausência de contaminação de produtos.

Os inibidores podem atuar por adsorção química, formando filmes [28, 29] à base de compostos orgânicos, resultantes de suas polaridades. Estas adsorções, ocorrem através de grupos doadoras de elétrons como O, N, S, Se, P, [30, 31], em ordem decrescente de eletronegatividade, com as espécies oriundas do material metálico. Se a adsorção ocorrer através do grupo OH, a estabilidade do complexo formado depende da configuração dos grupos hidroxilas de poliálcoois [32]. Em compostos formados por anéis de 6 membros (piranose), as hidroxilas dos carbonos 1, 2 e 3 formam complexos relativamente fortes, principalmente nas posições axial-equatorial-axial, respectivamente. Os complexos formados pelas hidroxilas dos carbonos 1, 2 e 3 nas posições equatorial-axil-equatorial, são mais instáveis do que os complexos de posições axial-equatorial-axial, porque a interação se dá através de dois grupos hidroxilas, enquanto que no primeiro complexo (axial-equatorial-axial), a interação ocorre através de três grupos hidroxilas (Figura 5) .

- aspecto decorativo de superfícies metálicas;
- ausência de contaminação de produtos.

3. Propriedades e os mecanismos de ação de inibidores a serem usados para verificar a sua compatibilidade com o processo em operação e com os materiais metálicos usados. Esta compatibilidade tem por objetivo evitar efeitos secundários prejudiciais, como:
   - redução da ação de catalisadores devido à sua adsorção sobre os inibidores;
   - queda de eficiência térmica;
   - possibilidade de um inibidor proteger um material metálico e ser corrosivo para outro material metálico; como exemplo podemos citar as aminas que protegem o aço, mas atacam o cobre e suas ligas.

2.8. CLASSIFICAÇÃO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO

Os inibidores de corrosão são classificados através da composição e do comportamento [37] em:

* Composição – inibidores orgânicos ou inorgânicos [38, 39];

* Comportamento – inibidores oxidantes, não-oxidantes, anódicos, catódicos e de adsorção [40 - 41].

Alguns estudos [42, 43] mostraram que o extrato obtido a partir de algumas plantas comuns e de seus subprodutos, como as cascas de frutos apresentam efeito inibidor no processo de corrosão de alguns materiais metálicos (Al, Zn, Cu e aço) em meio ácido e/ou básico.

El-Etre [47] em 1998, publicou um trabalho onde o mel natural foi utilizado como inibidor para a corrosão do cobre e suas ligas, em soluções aquosas neutras e soluções de NaCl. Bouayed *et al.* [48], estudaram a corrosão do ferro utilizando como inibidores da corrosão moléculas orgânicas pertencentes as funções: álcoois, tiofenois, fenois, aminas, anilinas. Destacaram a ação inibidora de corrosão dos grupos OH, SH e NH_2, para o ferro em meio ácido. Elmorsi [49], investigou a ação protetora da acrilamida e oligo metacrilato contra a corrosão do aço em soluções aquosas aeradas. Ahmed *et al.* [50], investigaram o efeito inibidor de onze

aminoácidos, que são: glicina, alanina, serina, fenilalanina, tirosina, triptofano, histidina, ácido aspartico, cisteina e metionina contra a corrosão eletroquímica do aço 0,26% C, imerso em uma solução 0,003 mol/m^3 de H_2SO_4. Outros autores [51-53] estudaram o efeito inibidor de alguns compostos pela formação de complexos. Luo *et al.* [54] estudaram o efeito inibidor de compostos como sulfato de dodecil benzeno de sódio (SDBS), na corrosão sofrida pelo aço carbono, propondo um modelo para o complexo formado.

2.9. CONDIÇÕES ADEQUADAS DE ADIÇÃO E CONTROLE PARA EVITAR POSSÍVEIS INCONVENIENTES

Devem ser tomadas algumas medidas para combater possíveis inconvenientes, como:

- formação de espuma em função de agitação do meio;
- formação de grande espessura de depósito de fosfatos, silicatos ou carbonatos, que podem dificultar as trocas térmicas em caldeiras;
- efeitos tóxicos principalmente em equipamentos de processamento de alimentos e em abastecimento de água potável;
- ação poluente se não for feito prévio tratamento dos despejos;
- perda de inibidores devido à deficiente solubilidade no meio corrosivo;
- reações entre inibidores e possíveis contaminantes do meio corrosivo, com a formação de produtos insolúveis ou a redução de inibidores oxidantes, como por exemplo a de cromatos por gás sulfídrico ou sulfetos, anulando a ação destes inibidores, pois pode ocorrer a reação:

$$2CrO_4^{2-} + 16H^+ + 3S^{2-} \longrightarrow 2Cr^{3+} + 3S + 8H_2O \qquad (15)$$

2.10. IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

No estudo da corrosão, a impedância eletroquímica complementa os métodos de polarização, possibilitando grandes avanços nestes estudos. Através da

impedância eletroquímica é possível estudar eletrodos recobertos com um filme de alta resistência, como se fosse um metal pintado, fornecendo informações importantes da interface, tais como resistência do filme, capacidade e outras propriedades eletroquímicas.

A impedância [55], corresponde à combinação de elementos passivos de um circuito elétrico: resistência, capacitância e indutância. Quando uma voltagem alternada é aplicada a um circuito, a corrente resultante pode ser determinada pela lei de Ohm ($V = I \times R$), a partir da substituição da resistência R pelas reatâncias, medidas que corresponde à parte da impedância de um circuito elétrico, ou ainda, expressa a resistência deste circuito à passagem de energia elétrica. A impedância é função da freqüência angular, ω.

Embora o conhecimento da eletroquímica básica venha de muito tempo, o estudo da corrosão por impedância eletroquímica é desta década [56]. Nos últimos dezessete anos, diversos pesquisadores em todo mundo têm utilizado o método da impedância para obter informações como: resistência, taxa de corrosão [57], capacitância. No Brasil, este estudo vem sendo aplicado a partir dos anos oitenta [58]. É um método cada vez mais aplicado no meio científico pela sua confiabilidade.

A impedância de um circuito elétrico [59] corresponde ao nível de dificuldade enfrentado pelo sinal elétrico, do tipo potencial ou corrente, enviado a este circuito encontra ao percorrê-lo. Consiste na combinação de elementos passivos de um circuito, como resistência, capacitância e indutância. Nesta técnica, é aplicado um sinal alternado de amplitude da ordem de 10 a 20 mV a um eletrodo. Realizada esta aplicação ao circuito, compara-se o sinal aplicado com a resposta do eletrodo, devido à mudança de fase dos componentes de corrente e potencial, como também a medida da amplitude. A comparação pode ser por tempo ou freqüência. Este sinal elétrico inicial é uma variação de potencial do tipo senoidal, que deve ser aplicada ao sistema no estado estacionário, com corrente e potencial definidos. A resposta do eletrodo é uma variação de corrente senoidal, com uma diferença de fase dos componentes de corrente, voltagem e amplitude, em relação ao sinal inicial.

É uma técnica muito confiável nos seus resultados, onde são comparados aos resultados de outras técnicas tradicionais como espectroscopia, ressonância.

3. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

Este trabalho tem por objetivo detectar, extrair e calcular a eficiência dos inibidores de corrosão a partir de vegetais tropicais. Como se tratam de produtos naturais, os inibidores são biodegradáveis, não agridem a natureza, são facilmente absorvidos pelo solo, além de não serem tóxico.

O material vegetal escolhido foi cascas de manga e cascas de abacate, estes apresentam alto teor de óleo. Outro material vegetal escolhido foi folhas de repolho branco, devido a sua utilização como antioxidante de alimentos [60]. Todos os vegetais utilizados têm baixo custo. Além dos objetivos acima descritos, este trabalho também tem por objetivo analisar a possibilidade do uso comercial dos inibidores de corrosão obtidos dos vegetais escolhidos.

Como material a ser atacado, foi escolhido o aço 1020 por ser um material muito utilizado e de uso geral, pelas propriedades de maleabilidade e flexibilidade. Os meios agressores foram soluções de ácido sulfúrico, que é uma das substâncias mais usada na indústria, tanto na que a produz como a que a utiliza e o ácido clorídrico. Este por ser muito pequeno, raio iônico do cloreto 1,67 Å, possui uma grande capacidade de penetração nos metais, provocando uma corrosão por pites. Além do meio ácido, foi utilizada uma solução de cloreto de sódio a 3%, com o objetivo de simular a concentração de cloreto de sódio na água do mar, e também por ser muito utilizado na conservação de alimentos.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Escolheu-se a manga "tommy atkins", devido ao seu cultivo intenso na região sudeste do Brasil. De polpa de agradável sabor gustativo, tem poucas fibras, razão pela qual é muito usada na fabricação de suco. As mangueiras foram plantadas sem defensivos agrícolas e as mangas não apresentaram fungos ou manchas, para evitar possíveis interferências nas análise. Foram colhidas no começo de dezembro de 1996, na chácara Santo Antônio - Piracicamirim - São Paulo.

Os frutos de abacate (allingator pear) foram colhidos em dezembro de 1996, em uma chácara na região de Campinas - São Paulo, livres de defensivos agrícolas, sem fungos, sem manchas.

O tratamento para os frutos de manga e abacate foi de lavagem em água corrente e secagem ao ar no laboratório. Em seguida, foram cortados manualmente para a retirada da polpa e do caroço. Suas cascas foram novamente lavadas e posteriormente secas ao ar. Depois de secas, as cascas foram moídas em liqüidificador e confeccionado um refil para cada fruto, com o intuito de se realizar as extrações dos inibidores de corrosão. Os fluxogramas das extrações realizadas nas cascas de manga e abacate se encontram nas Figuras 7 e 8.

Os pés de repolho branco foram adquiridos no comércio de varejo em Campinas – São Paulo, de boa aparência, sem manchas, sadios. Estes vegetais foram lavados em água corrente, e secos ao ar. Depois de secos os pés de repolho tiveram as suas folhas retiradas dos talos, lavadas por imersão em solução aquosa de hipoclorito de sódio comercial, diluído na proporção de 1 NaOCl :3 H_2O, lavadas novamente com água corrente e colocadas para secar. As folhas secas foram picadas manualmente com uma lâmina de aço inoxidável, sendo posteriormente moídas em liqüidificador. Foi confeccionado um refil para extrações a quente em um equipamento do tipo soxhlet. O fluxograma das extrações realizadas nas folhas de repolho branco se encontra na Figura 8.

4.1. EXTRAÇÃO DOS INIBIDORES DE CORROSÃO NOS VEGETAIS

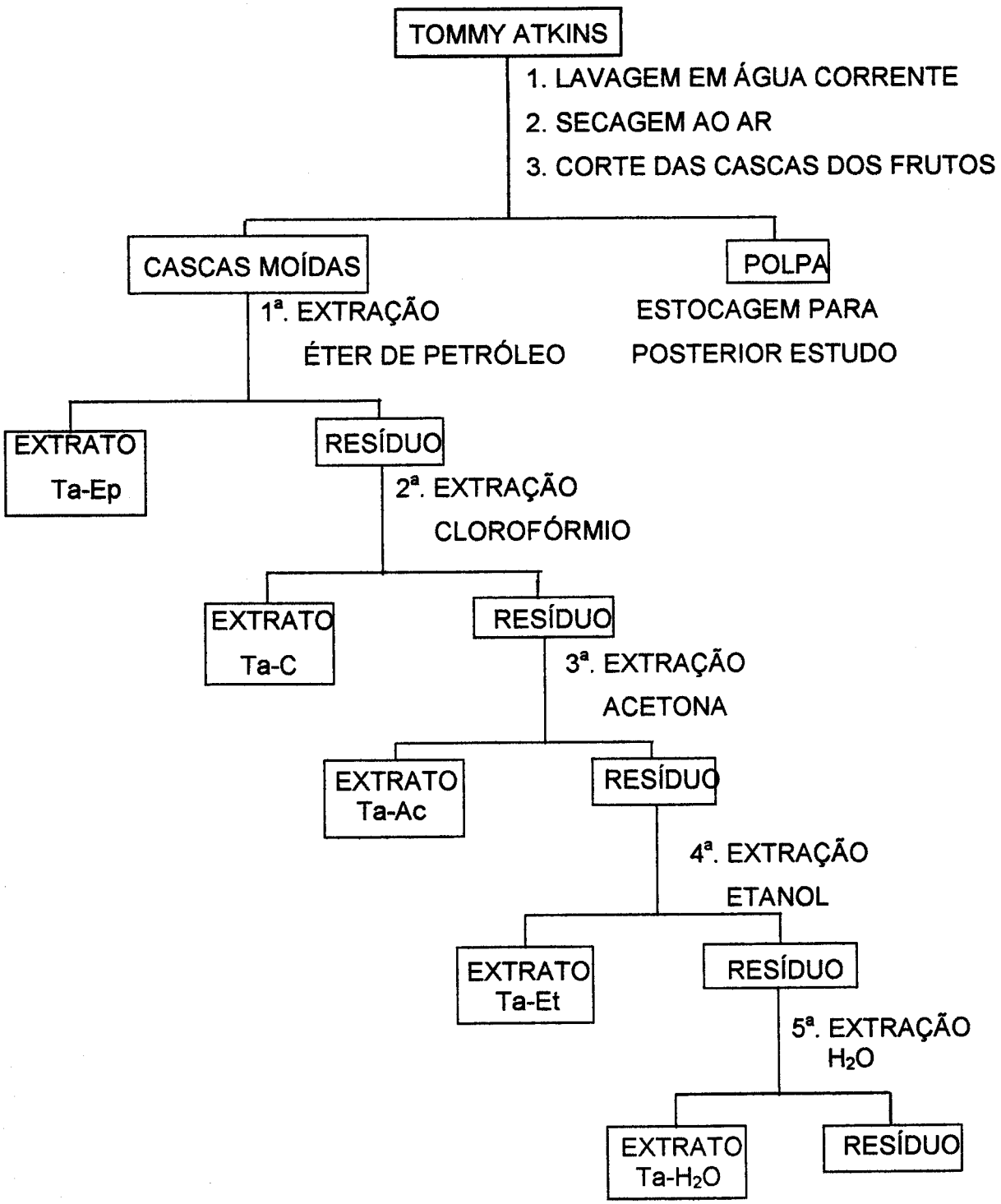


Figura 6 *- Fluxograma das extrações em cascas de "tommy atknis".*

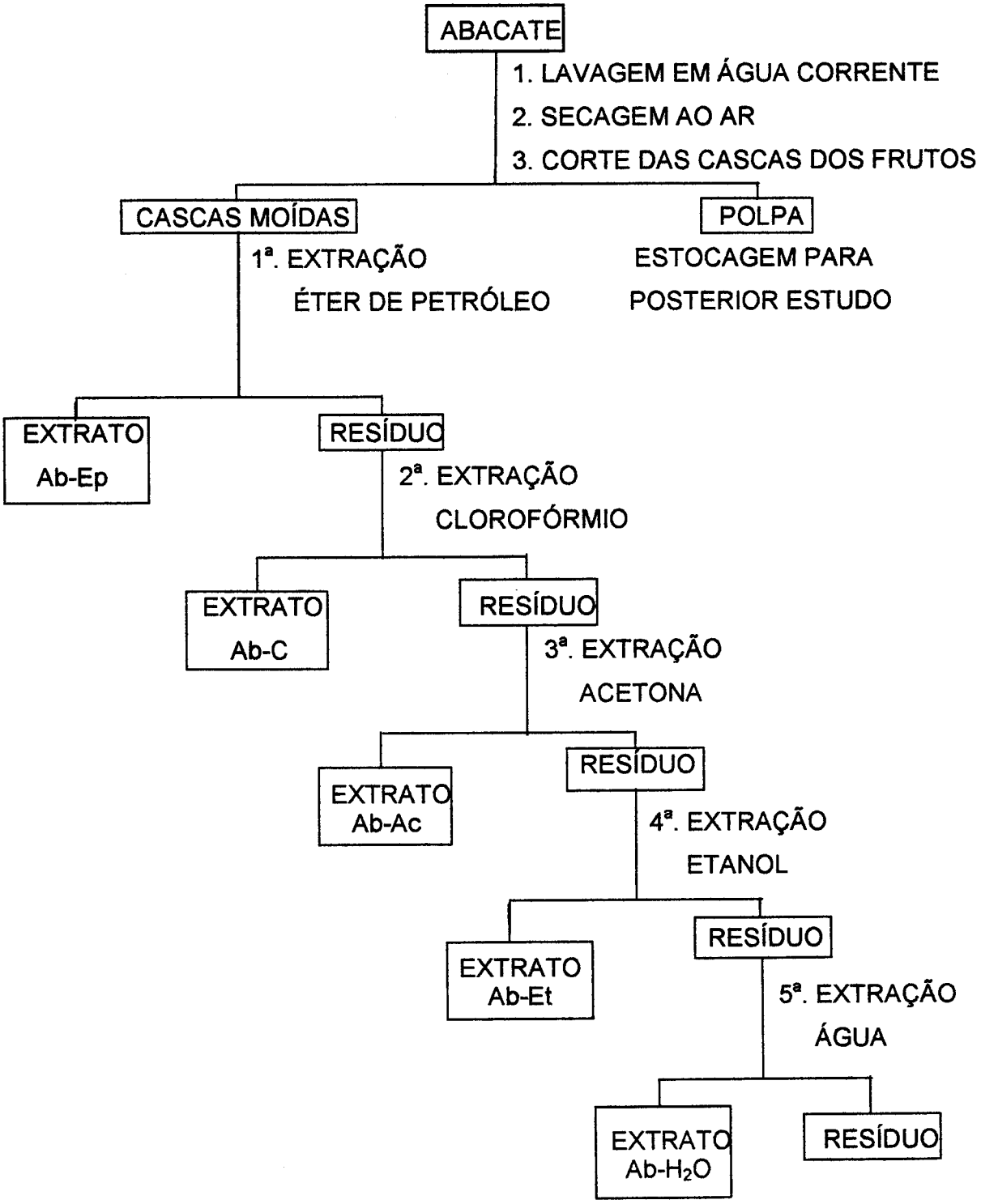


Figura 7 *- Fluxograma das extrações em cascas de abacate.*

Figura 8 *- Fluxograma das extrações em folhas de repolho branco.*

4.2. PRECISÃO E EXATIDÃO DA BALANÇA ANALÍTICA METTLER AE 200

Dois corpos-de-prova de PVC, nas dimensões de 4,8 cm x 4,8 cm x 0,1 cm, foram utilizados para se determinar precisão da balança analítica Mettler AE 200. Foram realizadas oito medidas das massas de dois corpos de prova, sendo o primeiro de 2,1735g e o segundo 2,1778g. A diferença das massas dos dois corpos-de-prova de PVC é próxima à massa corroída nos corpos-de-prova, utilizados nos experimentos de corrosão. Para determinar a exatidão, foram utilizados dois pesos padrões de 0,0770g e 1,0702g.

4.3. SOLVENTES UTILIZADOS PARA EXTRAÇÕES DE INIBIDORES DE CORROSÃO NOS VEGETAIS

Foram realizados dois tipos de extrações. Em um deles utilizou-se um extrator do tipo soxhlet e solventes de grau analítico, obedecendo a ordem de polaridade: éter de petróleo, clorofórmio, acetona, etanol e água deionizada, conforme fluxogramas das Figuras 7, 8 e 9. As temperaturas utilizadas nas extrações com os solventes foram iguais às suas respectivas temperaturas de ebulição. Na outra utilizou-se a água como solvente, temperatura de aquecimento de 80°C e agitação magnética. O objetivo foi comparar a eficiência da extração do inibidor pelos dois métodos.

4.3.1. FRAÇÃO DA EXTRAÇÃO ESCOLHIDA PARA OS ESTUDOS ANTICORROSIVOS

Foram escolhidas as frações aquosas das extrações nos vegetais para os estudos corrosivos. Estes extratos foram concentrados em rotavapor, depois liofilizados. Foram preparadas a partir dos extratos, soluções aquosas à 5% m/v, que denominamos de Ta-5%, Ab-5% e Rb-5%. Com o objetivo de analisar a presença do inibidor na fração orgânica em relação à fração aquosa, utilizou-se o procedimento descrito no item 3.8.

4.4. AÇO ESCOLHIDO PARA O ESTUDO DE CORROSÃO E SUA LIMPEZA

Foi escolhido o aço 1020 para estudos corrosivos, por ser maleável e dúctil cuja composição [61] é

99,57% Fe; 0,3% Mn; 0,05% C; 0,05% Si; 0,02% P; 0,01% S

Para os ensaios gravimétricos e eletroquímicos, os corpos-de-prova de aço 1020 tiveram as dimensões de 2 cm x 2 cm x 0,1 cm; foram limpos por processo mecânico de jateamento de areia livre de solventes, na oficina de manutenção do Instituto de Química da Unicamp.

4.5. TEMPO DE IMERSÃO E LAVAGENS DOS CORPOS-DE-PROVA

Observou-se que a maior percentagem do ataque corrosivo ao aço 1020 corresponde aos 30 minutos iniciais de imersão. Em função disto, utilizamos um tempo máximo de 75 minutos, que corresponde a mais do dobro. Os tempos de imersão dos corpos-de-prova do aço 1020 foram de: 0, 15, 30, 45, 60 e 75 minutos.

Nos intervalos de 15 em 15 minutos, os corpos-de-prova foram retirados dos meios reacionais, lavados por imersão em água deionizada, secos ao ar no laboratório por 5 minutos e suas massas medidas em balança analítica, para acompanhamento da corrosão [62].

4.6. VEGETAIS E EXTRAÇÕES

4.6.1. MANGA

Com 101,6g de cascas de manga moída, com papel de filtro comum foi confeccionado um refil para um extrator "soxhlet". A Figura 6, mostra o fluxograma das extrações em cascas de manga "tommy atkins". As extrações foram iniciadas com éter de petróleo, da marca "Nuclear", de grau analítico, à temperatura de 35°C e

teve duração de 2 horas e 30 minutos. O solvente seguinte foi o clorofórmio da marca "Merck", cuja temperatura utilizada para a extração foi de 62°C e o tempo de duração foi de aproximadamente 12 horas. O terceiro solvente utilizado foi a acetona "Merck", a temperatura de 56°C e a extração durou aproximadamente 16 horas. O quarto solvente utilizado foi o etanol de grau analítico, do Grupo Química, cuja temperatura utilizada foi de 78°C, a extração durou aproximadamente 24 dias. O quinto solvente utilizado foi água deionizada, na temperatura de 100°C e a extração durou aproximadamente 30 dias.

4.6.2. ABACATE

Com 34,8g de cascas secas e moídas do fruto de abacate, e papel de filtro comum, foi confeccionado um refil para o extrator "soxhlet". A extração também foi iniciada com éter de petróleo e teve duração de 5 horas. Na seqüência foi utilizado clorofórmio e teve uma duração de 7 horas. Na terceira extração, foi utilizado acetona e a extração teve duração de 2 dias. A quarta extração teve como solvente o etanol e durou 2 dias. A quinta extração teve a água deionizada como solvente e durou 5 dias. A Figura 7 apresenta o fluxograma das extrações realizadas em cascas moídas de abacate.

4.6.3. FOLHAS DE REPOLHO BRANCO

Foi confeccionado um refil com 49,8 g de folhas moídas de repolho branco e colocado em um extrator "soxhlet". A primeira extração foi com éter de petróleo durou 9 horas. Para a segunda foi utilizado o clorofórmio e durou 2 dias. A terceira extração foi realizada utilizando-se etanol e teve uma duração de 16 dias. Foi utilizada água deionizada como solvente para a quarta extração e teve uma duração de 32 dias, (ver fluxograma, Figura 8).

4.7. ENSAIO DE CONDUTIVIDADE DO AÇO COBERTO PELO EXTRATO DA SOLUÇÃO AQUOSA LIOFILIZADA DAS CASCAS DE MANGA (Ta- 5%)

Este ensaio [63] foi realizado com um corpo de prova de aço 1020, nas dimensões de 5 cm x 1 cm x 0,1 cm, que passou por uma imersão parcial de 24 horas na solução aquosa do extrato das extrações realizadas em cascas (Ta-5%). Após secagem por 24 horas ao ar, a parte que ficou imersa na solução formou um filme de coloração amarelo esverdeada. Foram confeccionados dois contatos com uma cola de prata condutora líquida da Cerdec Produtos Cerâmicos Ltda, na parte do corpo de prova que ficou imersa na solução. As medidas de resistência elétrica foram realizadas com um multímetro digital Minipa modelo ET – 2700.

4.8. SEPARAÇÃO POR PONTE CROMATOGRAFICA EM Ta-5%, Ab-5% E Rb-5%

Verificou-se através dos ensaios corrosivos gravimétricos, que as soluções dos extratos aquosos liofilizados de cada vegetal apresentavam efeito inibidor na corrosão do aço 1020 em ácido sulfúrico. Na tentativa de se isolar a(s) espécie(s) responsável(is) pelo efeito inibidor da corrosão, foram realizadas extrações por arraste com água em cada solução aquosa a 5% (Ta-5%, Ab-5% e Rb-5%). As pontes de papel de filtro comum, tiveram as dimensões de 2,5 cm de largura e 16 cm de comprimento, conforme Figura 9.

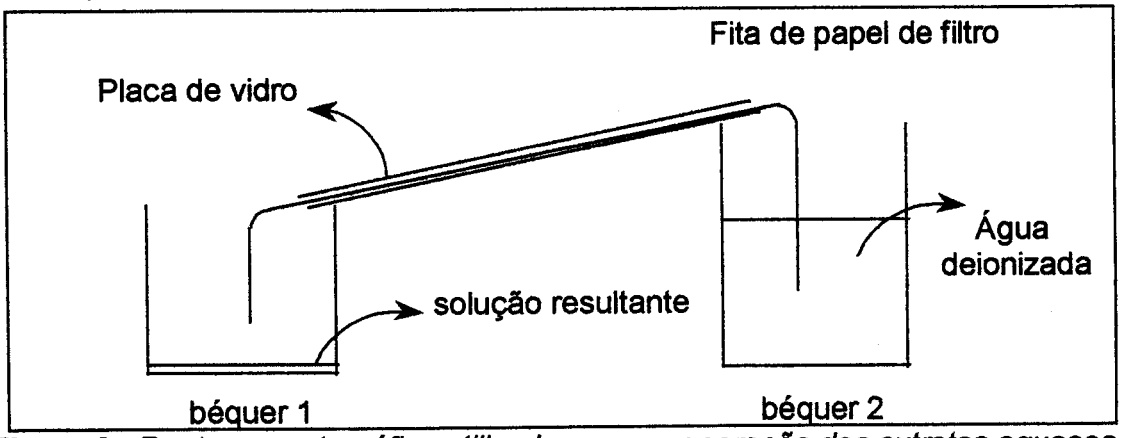


***Figura 9** - Ponte cromatográfica utilizada para a separação dos extratos aquosos dos vegetais utilizando-se papel de filtro.*

4.9. SEPARAÇÃO À FRIO COM CLOROFÓRMIO NAS SOLUÇÕES Ta-P, Ab-P E Rb-P

Para analisar se a fase orgânica continha substâncias inibidoras de corrosão e comparar com a eficiência da separação por ponte, cada uma das soluções resultantes da separação em ponte, Ta-P, Ab-P e Rb-P foi misturada com clorofórmio de grau analítico "Merck", à temperatura ambiente. Após a separação de fases, estas foram analisadas conforme descrição no item 3.9.

4.10. ENSAIOS CORROSIVOS GRAVIMÉTRICOS DO AÇO 1020, UTILIZANDO COMO INIBIDORES O EXTRATO AQUOSO DAS CASCAS DE MANGA E SEUS DERIVADOS

Para estes ensaios [64] foram montados cinco sistemas e em cada sistema foi totalmente imerso um corpo-de-prova de aço 1020, previamente limpo por processo mecânico de jateamento com areia. O sistema 1 foi denominado controle, composto por uma solução de ácido sulfúrico pH = 1,0. Cada um dos sistemas 2, 3, 4 e 5 foi formado pela mistura 50% de ácido sulfúrico e 50% da solução obtida dos extratos da manga, onde os seus respectivos pHs ficaram também unitários. O sistema 2 foi formado com a solução aquosa 5% (Ta-5%) do extrato aquoso liofilizado das extrações em cascas de manga. O sistema 3 foi formado com a solução aquosa resultante da separação em cromatografia de papel em ponte (Ta-P). O sistema 4, foi formado com a fração resultante da separação a frio (temperatura ambiente) com clorofórmio, na solução obtida da cromatografia em ponte ($Ta_{(2)}$). E o sistema 5 foi formado com a fase orgânica obtida na separação a frio (temperatura ambiente) com clorofórmio.

Os tempos de imersão do aço em todos os meios foram: 0, 1, 30, 45, 60 e 75 minutos.

4.11. ENSAIOS CORROSIVOS GRAVIMÉTRICOS DO AÇO 1020, UTILIZANDO COMO INIBIDORES O EXTRATO AQUOSO DAS CASCAS DE ABACATE E SEUS DERIVADOS

Foram montados cinco sistemas de imersão total, sem agitação, semelhante aos do extrato aquoso das cascas de manga, com os mesmos tempos de imersão. O primeiro, foi denominado controle, formado pelo corpo-de-prova de aço 1020 imerso em ácido sulfúrico pH = 1,0. O segundo, formado pela mistura (1:1) de Ab-5% e ácido sulfúrico. O terceiro, pela mistura (1:1) de Ab-P e ácido sulfúrico. O quarto, pela mistura (1:1) de $Ab_{(2)}$ e ácido sulfúrico e o quinto pela mistura (1:1) de $Ab_{(3)}$ e ácido sulfúrico. Os sistemas de 2 a 5, formados pelas misturas, tiveram os seus respectivos pH = 1,0.

4.12. ENSAIOS CORROSIVOS GRAVIMÉTRICOS DO AÇO 1020, UTILIZANDO COMO INIBIDORES O EXTRATO AQUOSO DAS FOLHAS DE REPOLHO BRANCO E SEUS DERIVADOS

Nestes ensaios [65] também foram montados cinco sistemas. Cinco corpos-de-prova foram previamente limpos por processo de jateamento de areia. Os tempos de imersão total dos corpos-de-prova foram: 0, 15, 30, 45, 60 e 75 minutos. Nos quatro sistemas montados, de 2 a 5, os meios agressores foram formados pela mistura (1:1) H_2SO_4 e da solução do extrato aquoso das folhas de repolho branco, ou seus derivados, todos com pH unitário.

4.13. ENSAIOS CORROSIVOS ELETROQUÍMICOS PARA O AÇO EM H_2SO_4 UTILIZANDO COMO INIBIDORES DE CORROSÃO Ta-P, Ab-5% E Rb-5%

Os ensaios eletroquímicos [66] do tipo potenciométricos, tiveram as medidas de tensão realizadas em um multímetro digital 7005, em corrente contínua, na escala de 2 volts. Os tempos de imersão dos corpos-de-prova foram: 0, 15, 30, 45, 60 e 75 minutos. O sistema foi formado por duas semi-células, sendo uma contendo um

eletrodo padrão de calomelano saturado e a outra contendo um eletrodo trabalho (corpo-de-prova de aço) imerso em soluções de ácido sulfúrico, na ausência e na presença de possíveis inibidores extraídos dos vegetais. O pH das soluções foi unitário. Cada sistema foi formado pela mistura de 50% da solução de melhor desempenho inibidor, derivada de cada vegetal, e 50% H_2SO_4. O circuito externo foi formado por uma ponte salina com solução saturada de cloreto de potássio.

4.14. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DO AÇO 1020 EM H_2SO_4 COM Ta-P À TEMPERATURA AMBIENTE

As medidas dos ensaios de espectroscopia de impedância [67] foram realizadas em um aparelho potenciostato "PGSTAT 10 autolab", na temperatura ambiente. Foi utilizada a faixa de freqüência de 10^5 – 10^{-2} Hz. Um eletrodo padrão de prata cloreto de prata, um eletrodo auxiliar de platina e como eletrodo de trabalho uma chapa de 1 cm^2 de aço 1020.

4.15. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DO AÇO 1020 EM H_2SO_4, NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE Ta-P NAS TEMPERATURAS DE: 30, 40, 50 E 60°C

Para verificar em qual intervalo de temperatura Ta-P age como inibidor da corrosão do aço, foram realizados espectros de impedância eletroquímica através de um potenciostato "PGSTAT 10 autolab", utilizando-se um eletrodo auxiliar de platina, um eletrodo padrão de prata cloreto de prata e como eletrodo de trabalho uma chapa de aço 1020 nas dimensões de 1 cm^2 [68]. As medidas foram realizadas nas temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C, na ausência e presença de Ta-P, na faixa de 10^5 – 10^{-2} Hz.

4.16. ANÁLISE DE Ta-P, Ab-5% E Rb-5%

4.16.1. PONTO DE FUSÃO DE Ta-P Ab-5% E Rb-5%

As amostras foram submetidas à análise de ponto de fusão em um aparelho Mettler FP 5 e um forno Mettler 52. A temperatura de aquecimento foi ajustada para 3°C/min.

4.16.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO DE Ta-P, Ab-5% E Rb-5%

As amostras foram secas em linha de vácuo por duas horas e meia. Os espectros foram obtidos na região do infravermelho [69-71] em um espectrofotômetro Perkin Elmer, na faixa de 400 a 4000 cm^{-1}, sob a forma de pastilha de brometo de potássio.

4.16.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN–^{1}H E RMN–^{13}C)

Para a análise de ressonância magnética nuclear de hidrogênio [72, 73], RMN-^{1}H, a amostra foi diluída em água deuterada, o equipamento utilizado foi gemini-300BB, com pulsos seqüenciais de 43,4 graus. O tempo de exposição da amostra foi em média 10 minutos.

Para a análise de ressonância magnética nuclear de carbono - 13, RMN–^{13}C, a amostra foi dissolvida em água deuterada e submetida a dept 90° e 135°. O padrão usado foi $CDCl_3$, à temperatura ambiente. O tempo de exposição da amostra foi mais de 30 horas, e o equipamento usado foi "INOVA 500 – nmrsun".

4.16.4. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

Foram feitas as análises das amostras de melhor desempenho inibidor da corrosão do aço 1020 por cromatografia líquida de alta eficiência – CLAE [74], onde utilizou-se um equipamento Waters 600 E. Para a análise de carboidratos utilizou-se uma coluna HPX – 87 C (Bio Rad) a temperatura de 80°C e detector de índice de

refração HP 1047 A. Para a análise de ácidos orgânicos foi usada a coluna HPX – 87 H (Bio Rad), utilizando-se um detector UV (Waters 484).

4.17. CAPACITÂNCIA DO INIBIDOR Ta-P A TEMPERATURA DE: 25, 30, 40, 50 E 60°C

Foram utilizadas as mesmas curvas de Nyquist obtidas no item 3.14 para o cálculo da capacitância de dupla camada.

4.18. EXTRAÇÃO DIRETA COM ÁGUA EM CASCAS MOÍDAS DE MANGA

Na tentativa de diminuir o tempo de duração da extração com água na seqüência dos solventes anteriormente descrita, foi realizada a extração direta com água em cascas moída de manga Tommy atkins. A mistura de 10g de cascas moídas com 300 mL água, foi mantida em aquecimento a 80 ± 1°C, sob agitação magnética durante aproximadamente quatro horas. Após este período de tempo, a mistura denominada de Ta-D, foi filtrada em papel de filtro comum, armazenada em vidro e posta sobre refrigeração em freezer.

4.19. ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS DA CORROSÃO DO AÇO 1020 EM H_2SO_4 E HCl, NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE Ta-D

Estes ensaios tiveram por objetivo conhecer o comportamento inibidor de corrosão da solução da extração direta em cascas moídas de tommy atkins, Ta-D, frente aos ácidos sulfúrico e clorídrico. Os corpos-de-prova de aço 1020 previamente limpos por jateamento de areia, foram totalmente imersos nos sistemas a pH = 1,0: 1. H_2SO_4; 2. H_2SO_4 + Ta-D (1:1); 3. HCl; 4. HCl + Ta-D (1:1). Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, sem agitação. Os intervalos de tempos dos ensaios foram 0, 15, 30, 45, 60 e 75 minutos.

4.20. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DO AÇO 1020 EM NaCl 3%, NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE Ta-D

Para simular o ataque do cloreto contido na água do mar, foi utilizado NaCl 3% [75, 76] neste estudo da corrosão do aço 1020. Este estudo foi realizado por espectroscopia de impedância eletroquímica. As medidas foram realizadas com um potenciostato "PGSTAT 10 autolab", na temperatura de 25°C. O eletrodo auxiliar de platina, eletrodo padrão de prata cloreto de prata e como eletrodo de trabalho uma chapa de aço 1020, nas dimensões de 1 cm^2, na ausência e presença de Ta-D.

4.21. MICROGRAFIAS ÓPTICAS DO AÇO 1020: JATEADO; JATEADO E IMERSO EM H_2SO_4; JATEADO E IMERSO NA MISTURA DE H_2SO_4 + Ta-P (1:1)

Com o objetivo de se visualizar a superfície do aço, tratado com Ta-P, foram efetuadas micrografias de três corpos-de-prova de aço 1020, em um microscópio petralográfico – Leica, com ampliação de 500 vezes. Os corpos-de-prova passaram pelos seguintes tratamentos: a) Jateamento; (b) Jateamento e imersão em ácido sulfúrico, por 75 minutos. A seguir o corpo de prova foi lavado por imersão em água deionizada e posto para secar ao ar. (c) Jateamento e imersão por 75 minutos na mistura formada por 50% de ácido sulfúrico e 50% de Ta-P. Em seguida, este corpo-de-prova passou pela mesma lavagem do tratamento anterior e foi posto para secar. O pH de cada sistema foi unitário. Os três corpos-de-prova foram armazenados em sílica gel sob atmosfera inerte de gás argônio. As micrografias tiveram um ampliação de 500 vezes.

4.22. MICROGRAFIAS ELETRÔNICA POR VARREDURA DO AÇO: JATEADO; JATEADO E IMERSO EM H_2SO_4; JATEADO E IMERSO NA MISTURA (1:1) DE H_2SO_4 + Ta-P

Para estas micrografias, as chapas de aço 1020, passaram pelo mesmo processo descrito no item anterior. Os corpos-de-prova foram recobertos por um

filme de ouro com espessura de 4nm utilizando o processo "sputtering", com o equipamento Edwards 10 E. Foi utilizado um microscópio de varredura JEOL JSM 840 A, operando a 25kV.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. PRECISÃO E EXATIDÃO DA BALANÇA ANALÍTICA METTLER AE 200

Com as medidas das massas dos pesos padrões, observou-se que a balança é exata. Foram efetuadas também oito medidas das massas dos dois corpos de PVC, cujos dados experimentais se encontram na Tabela 2.

Tabela 2 *- Medidas das massas de dois corpos de PVC de dimensões de 4,8 cm x 4,8 cm, foram realizadas de cinco em cinco minutos.*

N°. da Medida	1°. corpo Massa/g	2°. corpo Massa/g
1	2,1735	2,1778
2	2,1734	2,1777
3	2,1735	2,1778
4	2,1735	2,1777
5	2,1735	2,1778
6	2,1734	2,1777
7	2,1735	2,1778
8	2,1732	2,1775

$$X_1 = 2{,}1734 \pm 0{,}0001; \quad X_2 = 2{,}1777 \pm 0{,}0001$$

$$\Delta_m = m_2 - m_1; \; \Delta_m = (4{,}3 \pm 0{,}1).10^{-3}$$

Analisando-se os resultados obtidos das medidas, nota-se que a balança analítica "Mettler" AE200 é precisa para a perda de massa observada nos experimentos.

5.2. ESCOLHA DAS FRAÇÕES DAS EXTRAÇÕES REALIZADAS NOS VEGETAIS, PARA OS ENSAIOS CORROSIVOS DO AÇO 1020 EM SOLUÇÕES DE ÁCIDO SULFÚRICO

Para os ensaios dos estudos corrosivos, foram escolhidas as frações aquosas das extrações de cada vegetal. A fração etanólica de cada vegetal também apresentou boa ação inibidora da corrosão do aço 1020, em soluções de ácido sulfúrico.

5.3. ENSAIO DE CONDUTIVIDADE DO AÇO COBERTO PELO EXTRATO DA SOLUÇÃO AQUOSA LIOFILIZADA DAS CASCAS DE MANGA (Ta- 5%)

Observou-se que a cola à base de prata utilizada na confecção dos contatos, não apresenta resistência a esforço mecânico. A primeira medida de resistência foi realizada com um multímetro, colocando os dois contatos na parte que ficou imersa na solução aquosa 5% do extrato aquoso liofilizado (Ta-5%), conforme Figura 11, e que foi posteriormente seco ao ar conforme descrito no item 2.7 do capítulo de materiais e métodos [77]. Este ensaio mostrou que a solução Ta-5%, seca e aderida na superfície funcionou como isolante elétrico. A segunda medida foi realizada com uma das pontas de prova do multímetro colocada em um dos contatos de prata, e a outra ponta colocada na parte que não ficou imersa na solução Ta-5%. Observou-se que nesta condição não há registro de corrente elétrica. A terceira medida, foi realizada com as duas pontas de prova do multímetro na parte da chapa de aço 1020, que não ficou imersa na solução Ta-5%. Nesta condição, observou-se que não há resistência a passagem de corrente, assim toda a corrente passa através da chapa de aço 1020. Este ensaio foi repetido com um multímetro de bancada que é mais preciso, e os resultados apresentados acima foram confirmados. Portanto, a solução aquosa a 5% do extrato aquoso liofilizado das cascas de manga, seco ao ar, e aderido na superfície do aço, é isolante elétrico.

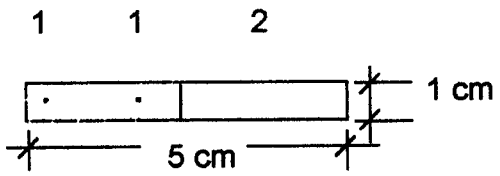


Figura 10 *- Chapa de aço 1020 nas dimensões de 5 cm x 1 cm x 0,1 cm. A área hachuriada, representa a região do aço que foi imersa na solução de Ta-5% do extrato liofilizado da manga, e os pontos na área hachuriada referem-se aos contatos feitos com a cola de prata condutora. As medidas foram realizadas nas regiões: 1) contatos; 2) um contato e a região não coberta e 3) região não coberta.*

5.4. SEPARAÇÃO POR PONTE CROMATOGRÁFICA EM Ta- 5%, Ab- 5% E Rb- 5%

As soluções aquosas, resultantes das extrações na ponte cromatográfica, cujo esquema se encontra na Figura 10, foram denominadas respectivamente de: Ta-P (pH = 6,56); Ab-P (pH = 6,61) e Rb-P (pH = 5,58), onde os pHs representam os valores naturais após as extrações.

Observou-se uma boa separação das substâncias solúveis na fase móvel aquosa, nas respectivas soluções aquosas dos extratos de cada vegetal. A solução aquosa de cada extrato, tem coloração mais intensa do que a que passa pela ponte de papel de filtro.

5.5. SEPARAÇÃO À FRIO COM CLOROFÓRMIO NAS SOLUÇÕES Ta-P, Ab-P E Rb-P

As separações foram realizadas através de funil de separação, à temperatura ambiente, nas soluções aquosas resultantes das separações em ponte de papel de filtro comum de: Ta-P, Ab-P e Rb-P (Figuras 21, 22, 23). Estas separações originaram as fases aquosas por nós denominadas respectivamente de: $Ta_{(2)}$, pH = 4,57; $Ab_{(2)}$ pH = 7,52 e $Rb_{(2)}$ pH = 5,36. E as fases orgânicas

denominadas respectivamente de: $Ta_{(3)}$ pH = 5,60; $Ab_{(3)}$ pH = 6,84 e $Rb_{(3)}$ pH = 5,61. Foram realizados ensaios corrosivos, utilizando estas fases das separações como inibidores de corrosão, para o aço 1020 em soluções de ácido sulfúrico.

5.6. ENSAIOS CORROSIVOS PARA O AÇO 1020, TENDO COMO INIBIDORES O EXTRATO AQUOSO DAS CASCAS DE MANGA E SEUS DERIVADOS

Todos os ensaios foram realizados em duplicata, à temperatura ambiente, sem agitação e os resultados destes ensaios se encontram na Tabela 3. O sistema 1, formado pelo ácido sulfúrico pH = 1,0; foi denominado controle. Os sistemas de 2 a 5, formados por misturas de ácido sulfúrico na proporção de 50%, e das soluções derivadas do extrato aquoso de manga também na proporção de 50%. O pH de cada uma das misturas formadoras dos sistemas foi unitário.

Tabela 3 *– Valores experimentais dos ensaios gravimétricos, de corrosão do aço 1020 em ácido sulfúrico, na ausência e na presença do extrato aquoso de manga e seus derivados. Os sistemas estudados foram: 1. H_2SO_4; 2. H_2SO_4 + Ta-5% (1:1); 3. H_2SO_4 + Ta-P (1:1); 4. H_2SO_4 + $Ta_{(2)}$ (1:1); 5. H_2SO_4 + $Ta_{(3)}$ (1:1). O pH de todos os meios foi ajustado para 1,0 e as misturas contêm 50% da solução inibidora.*

Tempo/min	1. Aço/g	1. Variação	2. Aço/g	2. Variação
0	4,1484	0,0000	4,1792	0,0000
15	4,1383	0,0101	4,1776	0,0016
30	4,1376	0,0007	4,1770	0,0006
45	4,1361	0,0015	4,1760	0,0010
60	4,1339	0,0022	4,1751	0,0009
75	4,1313	0,0026	4,1741	0,0010
Variação Total		± 0,0171		± 0,0051

Tempo /min	3. Aço/g	3. Variação	4. Aço/g	4. Variação	5. Aço/g	5. Variação
0	4,0715	0,0000	4,1477	0,0000	4,0218	0,0000
15	4,0706	0,0009	4,1450	0,0027	4,0186	0,0032
30	4,0696	0,0010	4,1443	0,0007	4,0175	0,0011
45	4,0691	0,0005	4,1439	0,0004	4,0166	0,0009
60	4,0687	0,0004	4,1430	0,0009	4,0157	0,0009
75	4,0683	0,0004	4,1429	0,0001	4,0156	0,0001
Variação Total		± 0,0032		± 0,0048		± 0,0062

Durante os experimentos foi observado que:

- Sistema 1, H_2SO_4 pH = 1,0

Nos primeiros 15 minutos, de imediato, não houve manifestação visual, só após alguns segundos, poucas bolhas de pequena intensidade e tamanho são formadas na superfície do aço, provavelmente de gás hidrogênio resultante do ataque ácido ao aço [67 - 69]. Algumas escapam da superfície do corpo-de-prova, subindo até à superfície da solução.

De 15 a 30 minutos, só após alguns segundos de imersão, surgiram poucas bolhas de pequeno tamanho e intensidade na superfície do aço. Algumas subiram até a superfície da solução.

Na faixa de 30 a 45 minutos de imersão, são formadas pouquíssimas bolhas de pequeno tamanho e intensidade na superfície do aço. Algumas escaparam até a superfície da solução.

No período de 45 a 60 minutos, o sistema permanece visualmente inalterado, são formadas pouquíssimas bolhas de pequeno tamanho e intensidade. Algumas destas bolhas escaparam e subiram até a superfície da solução.

Nos 15 minutos finais, de 60 a 75 minutos, o sistema permaneceu visualmente inalterado em relação ao intervalo anterior.

- Sistema 2, H_2SO_4 + Ta-5% (1:1), pH = 1,0

Aos 15 minutos iniciais de imersão, ocorreu liberação de gás, provavelmente gás hidrogênio, produto do ataque do ácido sulfúrico ao corpo-de-prova, aço 1020. O tamanho e a intensidade das bolhas, foram bem menores do que as produzidas nos 15 minutos iniciais no sistema 1.

No intervalo de 15 a 30 minutos de imersão do aço 1020, quase não são formadas bolhas de gás.

Nos intervalos seguintes, são formadas pouquíssimas bolhas de gás.

- Sistema 3, H_2SO_4 + Ta-P (1:1), pH = 1,0

Com 15 minutos de imersão total do corpo-de-prova, aço 1020, na mistura, observou-se a formação de pequenas bolhas de gás na superfície do corpo-de-prova. Algumas escapam, subindo até a superfície da mistura.

De 15 a 30 minutos, também são formadas pouquíssimas bolhas de gás.

Nos intervalos seguintes, o sistema se mantém visivelmente como no intervalo anterior.

- Sistema 4, H_2SO_4 50% + $Ta_{(2)}$ 50%, pH = 1,0

De 0 a 15 minutos de imersão do aço 1020, forma-se grande bolha líquida em relação ao tamanho das bolhas de gás, provavelmente formada por clorofórmio contido na fase aquosa. Na região da superfície do corpo-de-prova ocupada por esta bolha, não há ataque visível, pois não há formação de bolhas de gás. Nas outras regiões da superfície do corpo-de-prova, são formadas outras bolhas com grande intensidade. Algumas destas bolhas de gás se desprendem e atingem a superfície da mistura.

No intervalo de 15 a 30 minutos, o sistema se comporta visivelmente como no intervalo anterior, entretanto as bolhas de gás que ficam ao redor da bolha maior, provavelmente clorofórmio, são de menor tamanho e intensidade do que as do intervalo anterior.

Nos intervalos seguintes, o sistema permanece visivelmente como no intervalo anterior.

- Sistema 5, H_2SO_4 50% + $Ta_{(3)}$ 50%, pH = 1,0

Nos 15 minutos iniciais de imersão do corpo-de-prova, este fica coberto de bolhas de gás, resultante do ataque ácido ao corpo-de-prova. Algumas delas escapam e atingem a superfície da mistura.

De 15 a 30 minutos de imersão, o sistema permanece visivelmente como no intervalo anterior, só que as bolhas formadas na superfície do corpo-de-prova são menores.

Na faixa de 30 a 45 minutos de imersão, o sistema permanece visivelmente como no intervalo anterior.

No intervalo de 45 a 60 minutos, pequenas bolhas de gases, cobrem a superfície do corpo-de-prova, algumas escapam até a superfície da mistura.

De 60 a 75 minutos, o sistema permanece visivelmente como no intervalo anterior.

Os valores das perdas de massa da Tabela 3 foram normalizados, dividindo todos pelo maior valor. Foi confeccionado um gráfico para melhor visualização do fenômeno, que está representado na Figura 11.

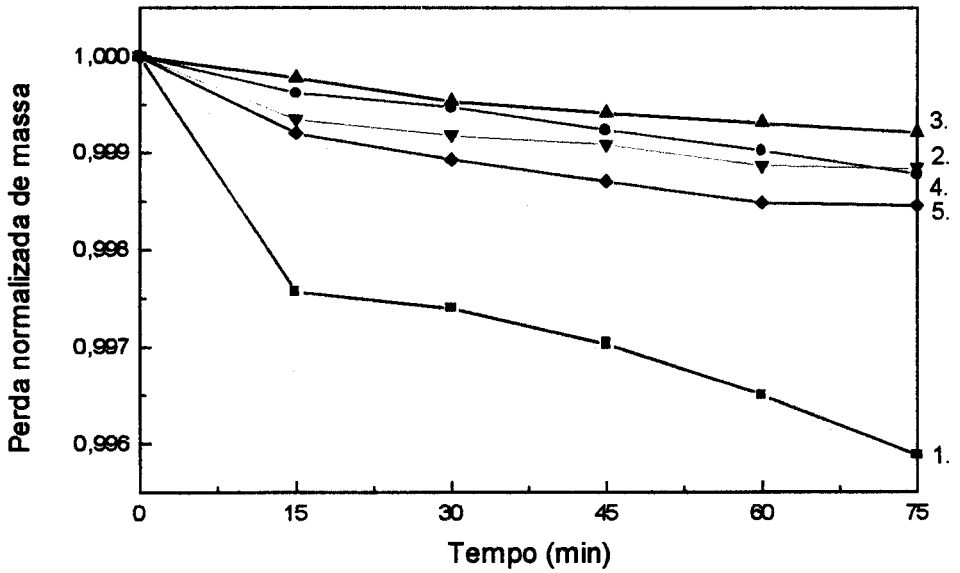


Figura 11 *– Gráfico do efeito inibidor das soluções do extrato aquoso das cascas da manga, na corrosão do aço 1020 em ácido sulfúrico. 1. H_2SO_4; 2. H_2SO_4 + Ta-5% (1:1); 3. H_2SO_4 + Ta-P (1:1); 4. H_2SO_4 + $Ta_{(2)}$ (1:1); 5. H_2SO_4 + $Ta_{(3)}$ (1:1). O pH de todos os sistemas foi unitário.*

A Figura 11, mostra que todos os extratos das cascas de manga apresentaram bom efeito inibidor da corrosão do aço 1020 em ácido sulfúrico, sendo que a solução aquosa resultante da ponte de papel de filtro, sistema 3, apresentou a melhor ação inibidora.

5.7. ENSAIOS CORROSIVOS GRAVIMÉTRICOS DO AÇO 1020 EM H_2SO_4, UTILIZANDO COMO INIBIDORES O EXTRATO AQUOSO DAS CASCAS DE ABACATE E SEUS DERIVADOS

Foram realizados ensaios corrosivos gravimétricos para o aço 1020, em soluções de ácido sulfúrico, utilizando como inibidores, soluções derivadas do extrato aquoso das cascas de abacate. A Tabela 4 mostra os resultados desses ensaios.

Tabela 4 *– Dados experimentais dos ensaios gravimétricos, de corrosão do aço 1020 em ácido sulfúrico a pH = 1,0, à temperatura ambiente, na ausência e na presença de soluções aquosas do extrato aquoso das cascas de abacate e seus derivados. Os sistemas estudados foram: 1.* H_2SO_4*; 2.* H_2SO_4 *50% + Ab-5% 50%; 3.* H_2SO_4 *50% + Ab-P 50%; 4.* H_2SO_4 *50% +* $Ab_{(2)}$ *50%; 5.* H_2SO_4 *50% +* $Ab_{(3)}$ *50%.*

Tempo/min	1. Aço/g	1. Variação	2. Aço/g	2. Variação
0	4,1484	0,0000	3,7410	0,0000
15	4,1383	0,0101	3,7396	0,0014
30	4,1376	0,0007	3,7393	0,0003
45	4,1361	0,0015	3,7387	0,0006
60	4,1339	0,0022	3,7380	0,0007
75	4,1313	0,0026	3,7377	0,0003
Variação Total		± 0,0171		± 0,0033

Tempo /min	3. Aço/g	3. Variação	4. Aço/g	4. Variação	5. Aço/g	5. Variação
0	4,1611	0,0000	3,8090	0,0000	3,8713	0,0000
15	4,1590	0,0021	3,8070	0,0020	3,8688	0,0025
30	4,1586	0,0004	3,8061	0,0009	3,8678	0,0010
45	4,1579	0,0007	3,8054	0,0007	3,8672	0,0008
60	4,1578	0,0001	3,8048	0,0006	3,8666	0,0006
75	4,1571	0,0007	3,8044	0,0004	3,8662	0,0004
Variação Total		± 0,0040		± 0,0046		± 0,0051

Observações dos experimentos:

- Sistema 1, H_2SO_4 pH = 1,0

Descrito na página 39 deste capítulo.

- Sistema 2, H_2SO_4 50% + Ab-5% 50%, pH = 1,0

De 0 a 15 minutos de imersão do corpo-de-prova, aço 1020, no início o sistema permaneceu visivelmente inalterado. Poucas bolhas cobrem a superfície do corpo-de-prova. Algumas destas bolhas escapam e sobem atingindo a superfície da mistura. Uma coroa de espuma se forma no limite da superfície da mistura e as paredes do recipiente reacional. As bolhas que atingem a superfície se juntam à coroa de espuma.

No intervalo de 15 a 30 minutos de imersão, o sistema permaneceu visivelmente inalterado. Não há formação de novas bolhas.

Nos intervalos seguintes, o sistema permaneceu visivelmente inalterado.

- Sistema 3, H_2SO_4 50% + Ab-P 50%, pH = 1,0

Aos 15 minutos iniciais de imersão do corpo-de-prova, são formadas bolhas na sua superfície, algumas escapam até a superfície da mistura. Estas bolhas diminuem de intensidade com o passar do tempo.

De 15 a 30 minutos, observa-se visivelmente que poucas e pequenas bolhas são formadas na superfície do aço.

Entre 30 e 45 minutos de imersão, o sistema permanece como no intervalo anterior.

Na faixa de 45 a 60 minutos de imersão, no instante inicial, o sistema permanece inalterado. Com o passar do tempo poucas e pequenas bolhas são formadas na superfície do corpo-de-prova.

No intervalo de 60 a 75 minutos, o sistema permanece visivelmente como no intervalo anterior.

- Sistema 4, H_2SO_4 50% + $Ab_{(2)}$ 50%, pH = 1,0

De 0 a 15 minutos de imersão, o sistema apresenta-se com um grande bolha líquida que ficou estacionada na superfície superior do corpo-de-prova, possivelmente de clorofórmio. Ao redor desta grande bolha líquida são formadas outras bolhas de gás com muita intensidade. Algumas destas bolhas de gás escapam da superfície do corpo-de-prova e sobem até a superfície da mistura. Ao final deste período, ao retirar o corpo-de-prova para lavagem, observou-se uma mancha na sua superfície, que correspondia à região onde estava a grande bolha.

No intervalo de 15 a 30 minutos, observou-se que a grande bolha diminuiu de tamanho, e as outras bolhas, de gás, são de menor intensidade e tamanho do que as formadas no intervalo anterior.

Nos intervalos seguintes, o sistema permaneceu visivelmente semelhante ao intervalo anterior, com formação de bolhas de gás cada vez menores.

- Sistema 5, H_2SO_4 50% + $Ab_{(3)}$ 50%, pH = 1,0

De 0 a 15 minutos de imersão do corpo-de-prova, observa-se que são formadas bolhas de gás de menor tamanho do que as formadas no mesmo período de tempo do sistema 4. Algumas destas bolhas escapam e sobem até à superfície da mistura.

Na faixa de15 a 30 minutos de imersão, visualiza-se a formação de bolhas de menor tamanho do que as formadas no intervalo anterior. Algumas destas bolhas se desprendem e sobem até a superfície da mistura.

Nos intervalos seguintes, o sistema permaneceu semelhante ao intervalo anterior, com produção de bolhas cada vez menores.

Com os valores experimentais normalizados das perdas de massa do aço 1020 mostrados na Tabela 4, foi confeccionado um gráfico, que está representado na Figura 12, para melhor visualização do fenômeno.

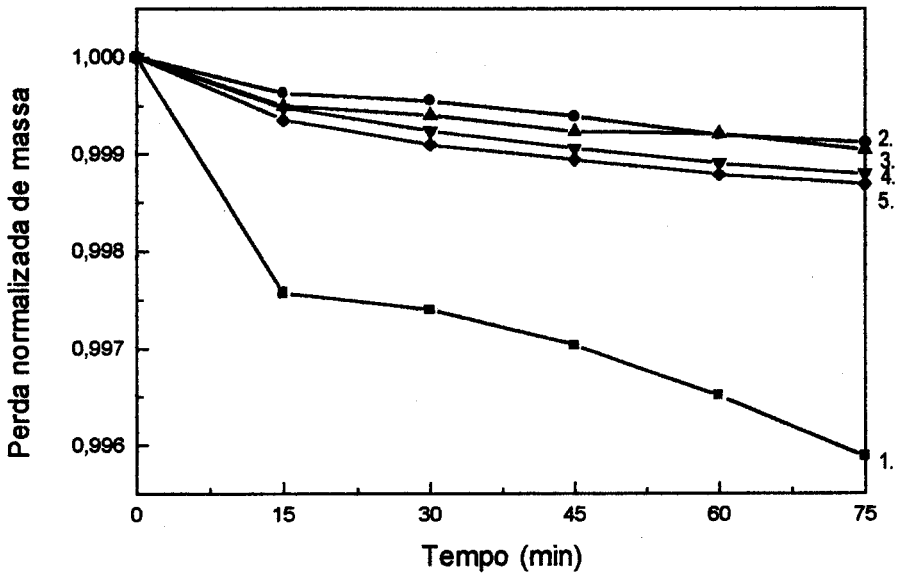


Figura 12 *– Cinética de corrosão para o aço 1020 em soluções do extrato aquoso das cascas de abacate em ácido sulfúrico, onde as massas corroídas dos corpos-de-prova, aço 1020, foram normalizadas para uma melhor visualização. Todos os sistemas tiveram seus pH unitário: 1.* H_2SO_4*; 2.* H_2SO_4 *+ Ab-5% (1:1); 3.* H_2SO_4 *+ Ab-P (1:1); 4.* $H_2SO_4 + Ab_{(2)}$ *(1:1); 5.* $H_2SO_4 + Ab_{(3)}$ *(1:1).*

Para a construção do gráfico, os valores da Tabela 4 foram normalizados dividindo-se todos os valores pelo maior deles. Observamos no gráfico, que todos as soluções derivadas dos extratos das cascas de abacate, tiveram bom afeito inibidor da corrosão do aço 1020 em ácido sulfúrico, como mostra a Figura 12. A ação inibidora de Ab-5% (sistema 2) e Ab-P (sistema 3) é muito semelhante. Aos 60 minutos de imersão dos corpos-de-prova, a ação inibidora destas soluções é representada pelo mesmo ponto.

5.8. ENSAIOS CORROSIVOS DO AÇO EM H_2SO_4, TENDO COMO INIBIDORES AS SOLUÇÕES DO EXTRATO AQUOSO DAS FOLHAS DE REPOLHO BRANCO E SEUS DERIVADOS

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente, sem agitação. Os valores experimentais destes ensaios se encontram na Tabela 5. O fluxograma das extrações se encontra na Figura 8 página 23.

Tabela 5 *– Dados experimentais dos ensaios gravimétricos, de corrosão do aço 1020 em ácido sulfúrico a pH = 1,0. Os sistemas estudados foram: 1. H_2SO_4; 2. H_2SO_4 + Rb-5% (1:1); 3. H_2SO_4 + Rb-P (1:1); 4. H_2SO_4 + $Rb_{(2)}$ (1:1); 5. H_2SO_4 + $Rb_{(3)}$ (1:1).*

Tempo/min	1. Aço/g	1. Variação	2. Aço/g	2. Variação
0	4,1484	0,0000	3,9652	0,0000
15	4,1383	0,0101	3,9632	0,0020
30	4,1376	0,0007	3,9622	0,0010
45	4,1361	0,0015	3,9614	0,0008
60	4,1339	0,0022	3,9605	0,0009
75	4,1313	0,0026	3,9603	0,0002
Variação Total		± 0,0171		± 0,0049

Tempo /min	3. Aço/g	3. Variação	4. Aço/g	4. Variação	5. Aço/g	5. Variação
0	3,9914	0,0000	3,9814	0,0000	3,7844	0,0000
15	3,9892	0,0022	3,9753	0,0061	3,7811	0,0033
30	3,9880	0,0012	3,9715	0,0038	3,7801	0,0010
45	3,9872	0,0008	3,9698	0,0017	3,7795	0,0006
60	3,9866	0,0006	3,9684	0,0014	3,7792	0,0003
75	3,9857	0,0009	3,9668	0,0016	3,7783	0,0009
Variação Total		± 0,0057		± 0,0146		± 0,0061

Com os dados das perdas normalizadas de massa do aço 1020, da Tabela 5, foi confeccionado um gráfico de linhas que se encontra na Figura 13.

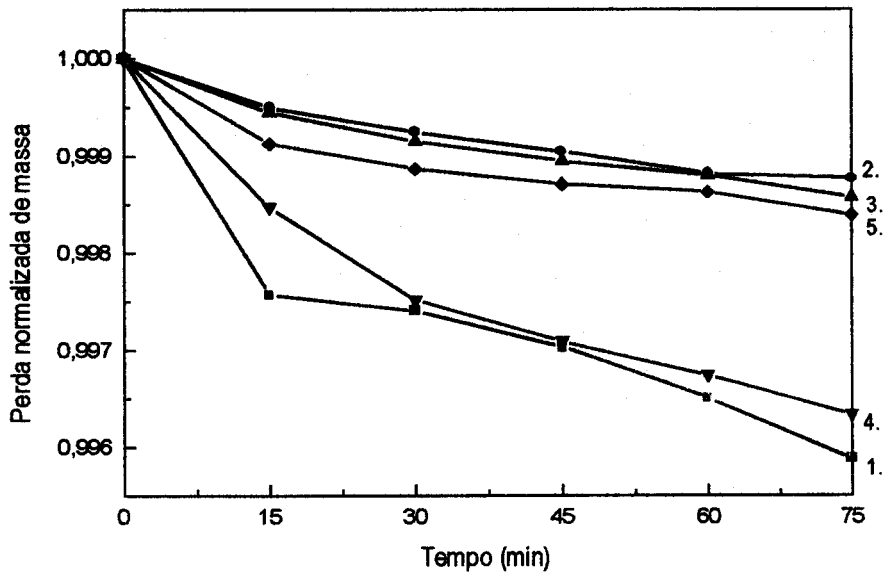


Figura 13 *– Gráfico com valores da Tabela 5, que foram normalizados para melhor visualização. Os sistemas, pH = 1,0; foram: 1. H_2SO_4; 2. H_2SO_4 + Rb-5% (1:1); 3. H_2SO_4 + Rb-P (1:1); 4. H_2SO_4 + $Rb_{(2)}$ (1:1); 5. H_2SO_4 + $Rb_{(3)}$ (1:1).*

O desempenho inibidor de Rb-5% (2) e Rb-P (3) da corrosão do aço 1020 é muito parecido, indicando que tanto a solução aquosa 5% do extrato aquoso liofilizado das folhas de repolho, Rb-5%, como a solução aquosa resultante da ponte, Rb-P, apresentam substâncias que têm ação inibidora da corrosão do aço 1020 em ácido sulfúrico. Em seguida está a solução do sistema 5 $Rb_{(3)}$, fase orgânica. A solução que não teve bom desempenho foi a solução do sistema 4, $Rb_{(2)}$ fase aquosa, como mostra a Figura 13.

5.9. DETERMINAÇÃO DA TAXA DE CORROSÃO DO AÇO 1020 EM ÁCIDO, COM E SEM INIBIDOR DE MELHOR AÇÃO INIBIDORA DE CADA VEGETAL

A taxa de corrosão do aço 1020 foi expressa em mpy (milésimo de polegada de penetração por ano) e calculada pela fórmula [78],

$$mpy = \frac{\text{perda de peso} \cdot 534}{\text{área} \cdot \text{tempo} \cdot \text{densidade do material}}$$

Na equação acima, o valor adimensional de 534, corresponde à correção das diferentes unidades utilizadas para o cálculo. Para o cálculo da taxa de corrosão, foram utilizados às frações com a melhor ação inibidora da corrosão do aço 1020 em solução de ácido sulfúrico. As taxas de corrosão são apresentadas na Tabela 6.

Tabela 6 *- Dados experimentais de corrosão do aço 1020 em ácido sulfúrico à temperatura ambiente, na ausência e na presença das substâncias de melhor desempenho inibidor de corrosão do aço, extraído da manga. O pH em todos os meios foi unitário. Os sistemas foram: 1. H_2SO_4; 2. H_2SO_4 + Ta-P (1:1); 3. H_2SO_4 + Ab-5% (1:1); 4. H_2SO_4 + Rb-5% (1:1).*

Tempo/min	1. Aço/g	1. Var./g	1. Taxa/mpy	2. Aço/g	2. Var/g	2. Taxa/mpy
0	4,1484	0,0000	0,0000	4,0715	0,0000	0,0000
15	4,1383	0,0101	2 028,04	4,0706	0,0009	180,68
30	4,1376	0,0007	70,28	4,0696	0,0010	100,40
45	4,1361	0,0015	100,40	4,0691	0,0005	33,47
60	4,1339	0,0022	110,44	4,0687	0,0004	20,08
75	4,1313	0,0026	104,41	4,0683	0,0004	116,02
Variação total		± 0,0171			± 0,0032	

Tempo/min	3. Aço/g	3. Var./g	3. Taxa/mpy	4. Aço/g	4. Var./g	4. Taxa/mpy
0	3,7410	0,0000	0,0000	3,9652	0,0000	0,0000
15	3,7396	0,0014	281,11	3,9632	0,0020	401,60
30	3,7393	0,0003	30,12	3,9622	0,0010	100,40
45	3,7387	0,0006	40,16	3,9614	0,0008	53,54
60	3,7380	0,0007	35,14	3,9605	0,0009	45,18
75	3,7377	0,0003	12,04	3,9603	0,0002	8,03
Variação total		± 0,0033			± 0,0049	

A Figura 15 mostra o gráfico cujos dados experimentais da massa corroída do aço 1020 e se encontram na Tabela 6. Para a construção do gráfico os valores das massas foram normalizados dividindo todos pelo maior valor.

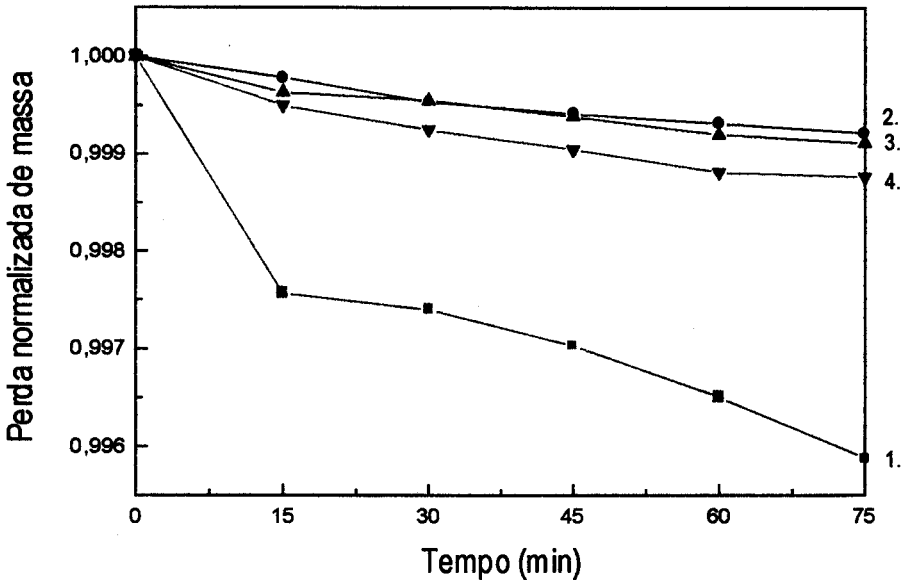


Figura 14 *- Efeito inibidor das frações dos vegetais de melhor ação inibidora, da corrosão do aço 1020. O pH de todos sistemas foi unitário. 1.* H_2SO_4 *(controle); 2.* H_2SO_4 *+ Ta-P (1:1); 3.* H_2SO_4 *+ Ab-5% (1:1); 4.* H_2SO_4 *+ Rb-5% (1:1).*

O gráfico da Figura 15, mostra que as soluções dos extratos dos três vegetais tiveram bom desempenho inibidor da corrosão do aço 1020 em ácido sulfúrico. Das três soluções dos vegetais, a que teve desempenho inferior foi a derivada do extrato aquoso das folhas de repolho branco (Rb-5%).

5.10. EFICIÊNCIA DOS INIBIDORES EXTRAÍDOS DE CADA VEGETAL

A Tabela 7 mostra os resultados do melhor efeito inibidor da solução de cada extrato vegetal, aos 15 e 75 minutos de imersão total dos corpos-de-prova. Os cálculos foram efetuados pela expressão $E_f = (Ts - Tc)/Ts \cdot 100$, onde E_f = eficiência em porcentagem, Ts = taxa de corrosão sem uso de inibidor, Tc = taxa de corrosão com uso de inibidor [79].

Tabela 7 *- Eficiência* [80, 81] *(%) das soluções dos extratos aquosos de cada vegetal.*

	15 minutos	75 minutos
Ta-P (manga)	91,09%	81,3%
Ab-5% (abacate)	86,14%	80,7%
Rb-5% (repolho branco)	80,20%	71,3%

Esta Tabela confirma os resultados anteriores, onde a ordem de inibição, tanto aos 15 minutos como aos 75 minutos é: Ta-P $\approx$ Ab-5% > Rp-5%. A ação inibidora das soluções dos extratos aquosos dos vegetais provavelmente ocorre através da adsorção de substâncias presentes nos extratos na superfície metálica [82, 83].

5.11. ANÁLISE EM Ta-P, Ab-5% E Rb-5%

5.11.1. PONTO DE FUSÃO

Ao aquecer as amostras, estas exalaram cheiro de carboidratos, seguidos de carbonização. As temperaturas de carbonização foram: Ta-P a 160 ± 2°C, Ab-5% a 165 ± 2°C e Rb-5% a 124 ± 2°C .

5.11.2. ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

As Figuras 15, 16 e 19, apresentam os espectros na região do infravermelho das amostras de Ta-P Ab-5% e Rb-5%, onde são feitas as seguintes atribuições: na região de 3 370 cm^{-1} as absorções são atribuídas à estiramento OH^-; na região de 3 000 cm^{-1} (banda fraca, ombro) são indicativas das vibrações de C–H; na região de 1 600 cm^{-1}, absorções indicativas das vibrações assimétricas de carboxilato, como exemplo COO^-Na^+; na região de 1 400 cm^{-1}, absorções indicativas das vibrações simétricas de carboxilato; na região de 1 030 – 1 120 cm^{-1} as absorções são indicativas de álcoois secundários. Os espectros das três amostras na região do infravermelho são muito semelhantes, com bandas de absorção nas mesmas regiões, indicando presença dos mesmos grupos funcionais nas três amostras. Cafuk *et al* [26], caracterizaram, através de espectroscopia na região do infravermelho, que algumas substâncias com os grupos funcionais $RCOO^-$ e OH^- [84], podem apresentar características inibidoras de corrosão para o aço, cujos grupos facilitaram adsorção das substâncias em superfícies de metais.

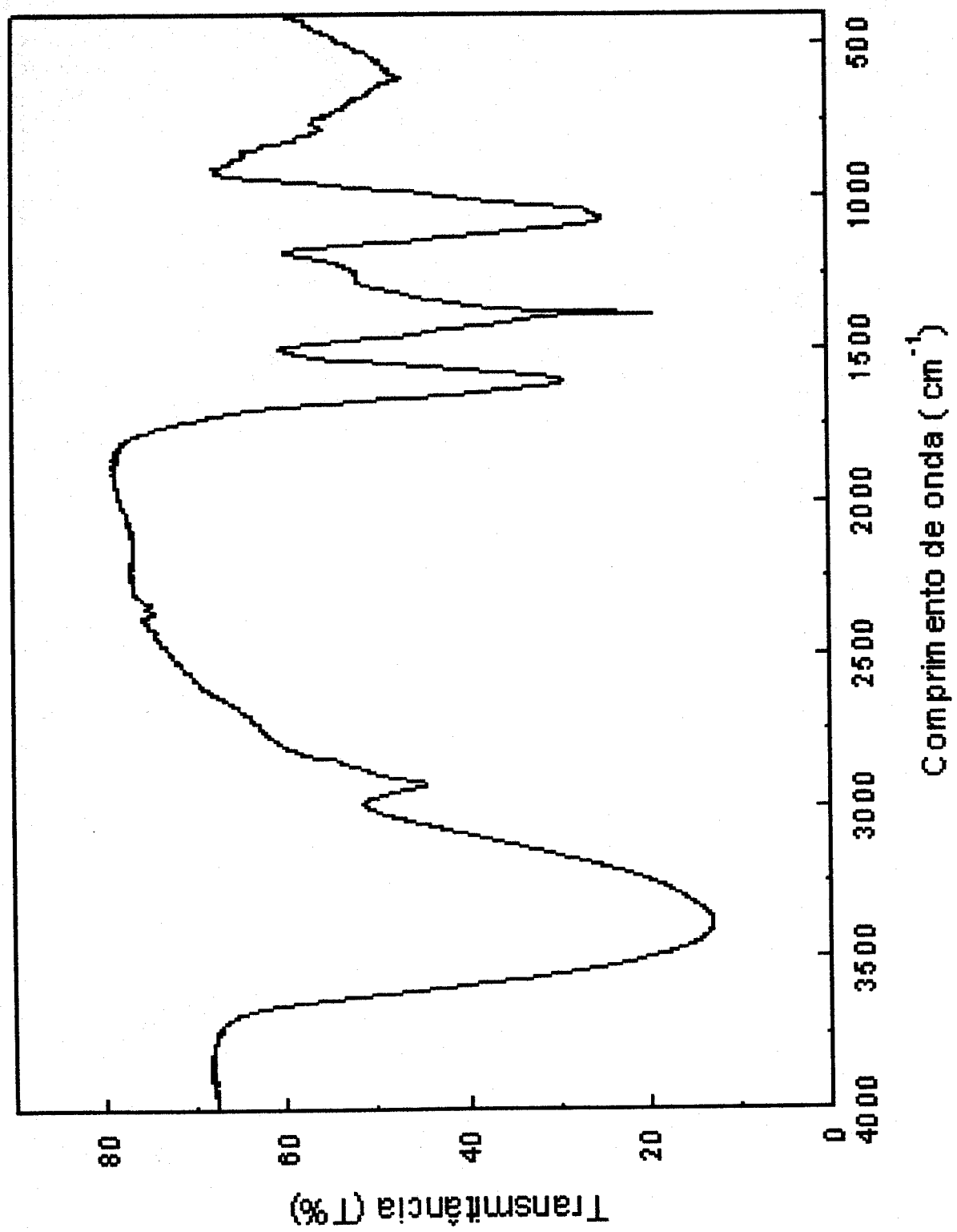


Figura 15 *- Espectro de Ta-P na região do infravermelho.*

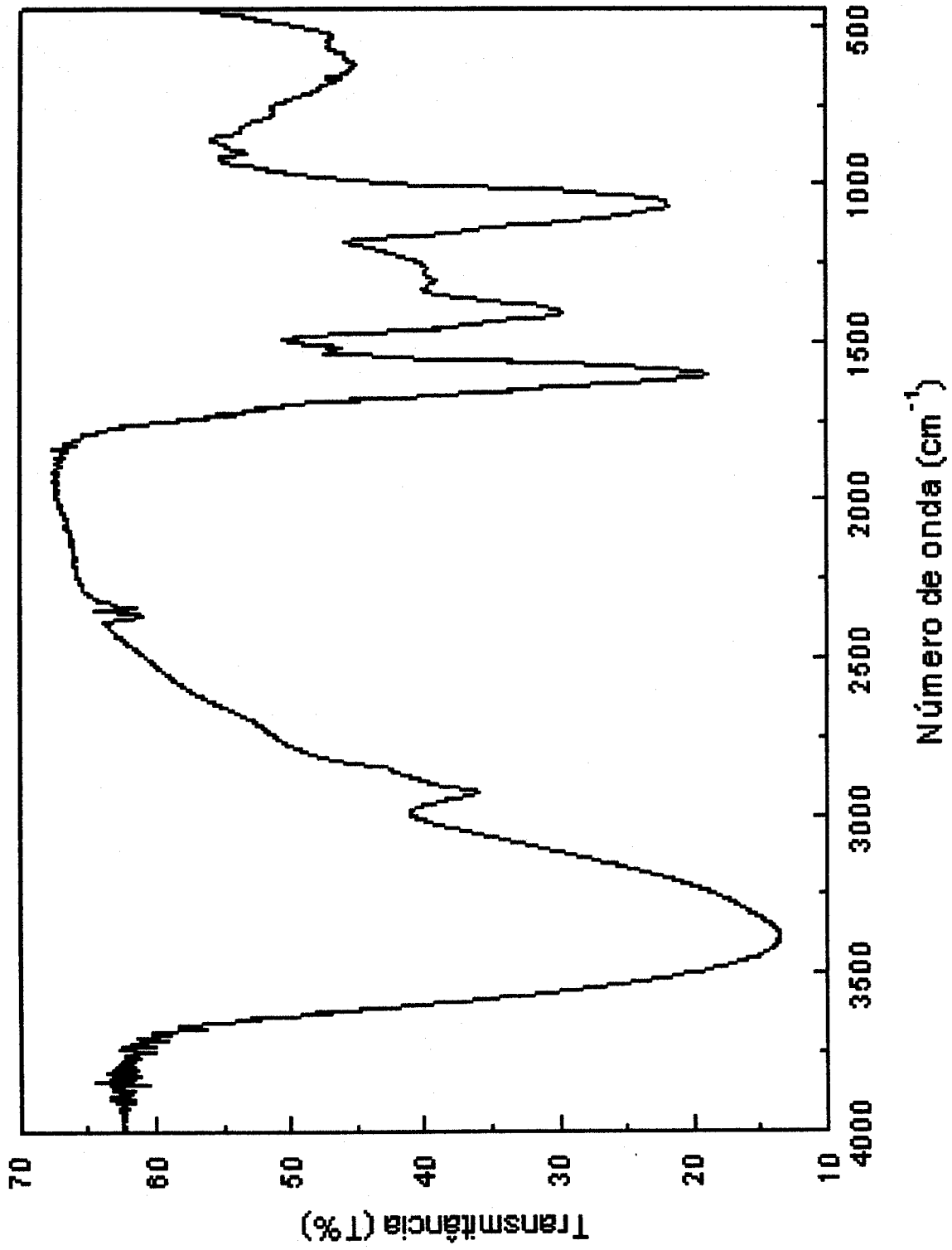


***Figura 16** - Espectro de Ab-5% na região do infravermelho.*

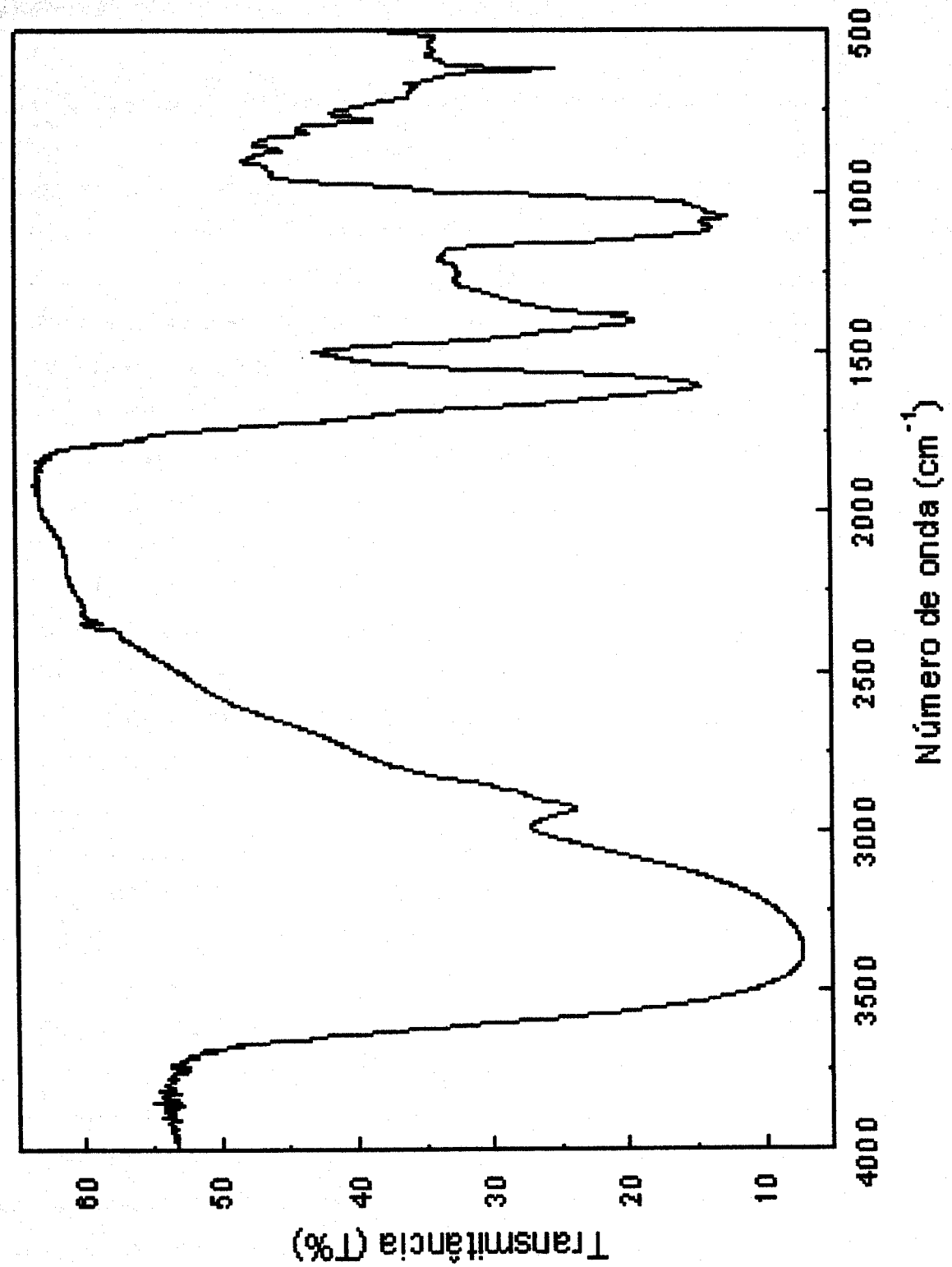


***Figura 17** - Espectro de Rb-5% na região do infravermelho.*

5.11.3. RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR ^{1}H E ^{13}C

Foi possível a obtenção do espectro de ressonância magnética nuclear de hidrogênio das amostras dos extratos aquosos dos vegetais utilizando-se nano-sonda e depois de uma exposição média de 20 minutos. Já os espectros de ressonância magnética nuclear de carbono 13 apresentaram sinais muito fracos, revelando que as concentrações são muito pequenas. As Figuras 19, 20 e 21, mostram a ressonância magnética de ^{1}H dos extratos. Os espectros do ^{13}C foram omitidos devido ao exposto anteriormente.

Foram observadas semelhanças nos três espectros de RMN-^{1}H das amostras, onde todos apresentam concentração de multipletos na faixa de 3 – 4 ppm e picos de grande intensidade na faixa de 4,5 – 5 ppm que são atribuídos à água contida no solvente água deuterada.

Nas regiões de: 1,7 ppm observa-se sinais indicativos da presença de CH_3; 1,8 ppm indicativo da presença de CH_3COO^-; 3,5 ppm (multipletos) indicativos da presença de CH_2OH; 3,9 ppm sinais indicativos da presença de CH_2OH; 4,1 ppm sinais característicos de prótons ligados a carbonos anoméricos ligados a anéis; 6,9 ppm corresponde aos sinais de prótons ligados a carbonos anoméricos ligados a carboxilato.

5.11.4. CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

Os três extratos aquosos de manga, abacate e repolho foram analisados por cromatografia líquida de alta eficiência, através de uma coluna HPX-87 H (específica para análise de ácidos orgânicos), à temperatura ambiente. Os cromatogramas são apresentados nas Figuras 22, 23 e 24 e indicam que há uma mistura de substâncias inibidoras de corrosão. Os tempos de retenção não são coincidentes com os tempos dos padrões do ácido tartárico e dos ácidos do ciclo de Krebs: málico, cítrico, isocítrico, oxálico, fumárico, α-cetoglutárico e succínico. Como alguns autores mostraram o papel de carboidratos como inibidores de corrosão [85], os três extratos

dos vegetais também foram analisados utilizando-se a coluna HPX–87 C, específica para carboidratos. Observou-se para todos os cromatogramas dois picos na mesma região, conforme a Tabela 8. De acordo com os padrões fornecidos pelo fabricante da coluna (Bio Rad), o pico a 6,4 minutos de retenção pode ser atribuído à sacarose. O pico com tempo de retenção de 15,9 minutos não consta nos padrões do fabricante. No entanto a sacarose, ou outra substância, não pode ser identificada pela análise de infravermelho (Figuras 15, 16 e 17) ou pela ressonância nuclear magnética (Figuras 18, 19 e 20). Os métodos instrumentais utilizados indicaram apenas a presença de grupos funcionais que podem atuar como inibidores de corrosão, incluindo-se carboxilas, hidroxilas e carbonilas. Inclusive o fraco sinal da ressonância do ^{13}C indicou baixas concentrações de substâncias inibidoras, também compatível com resultados de outros autores [86, 87], que tem observado que os inibidores atuam mesmo em baixas concentrações.

Tabela 8 *- Tempos de retenção e suas respectivas porcentagens dos picos comuns nas amostras analisadas de Ta-P, Ab-5% e Rp-5%, à 80°C com uma coluna HPX – 87 C e detector de índice de refração.*

	Ta-P	Ab-5%	Rb-5%
Tempo de retenção (min)	6,30 e 15,92	6,40 e 16,06	6,52 e 5,90
Porcentagem (%)	22,5 e 70,9	55,8 e 3,35	7,80 e 69,4

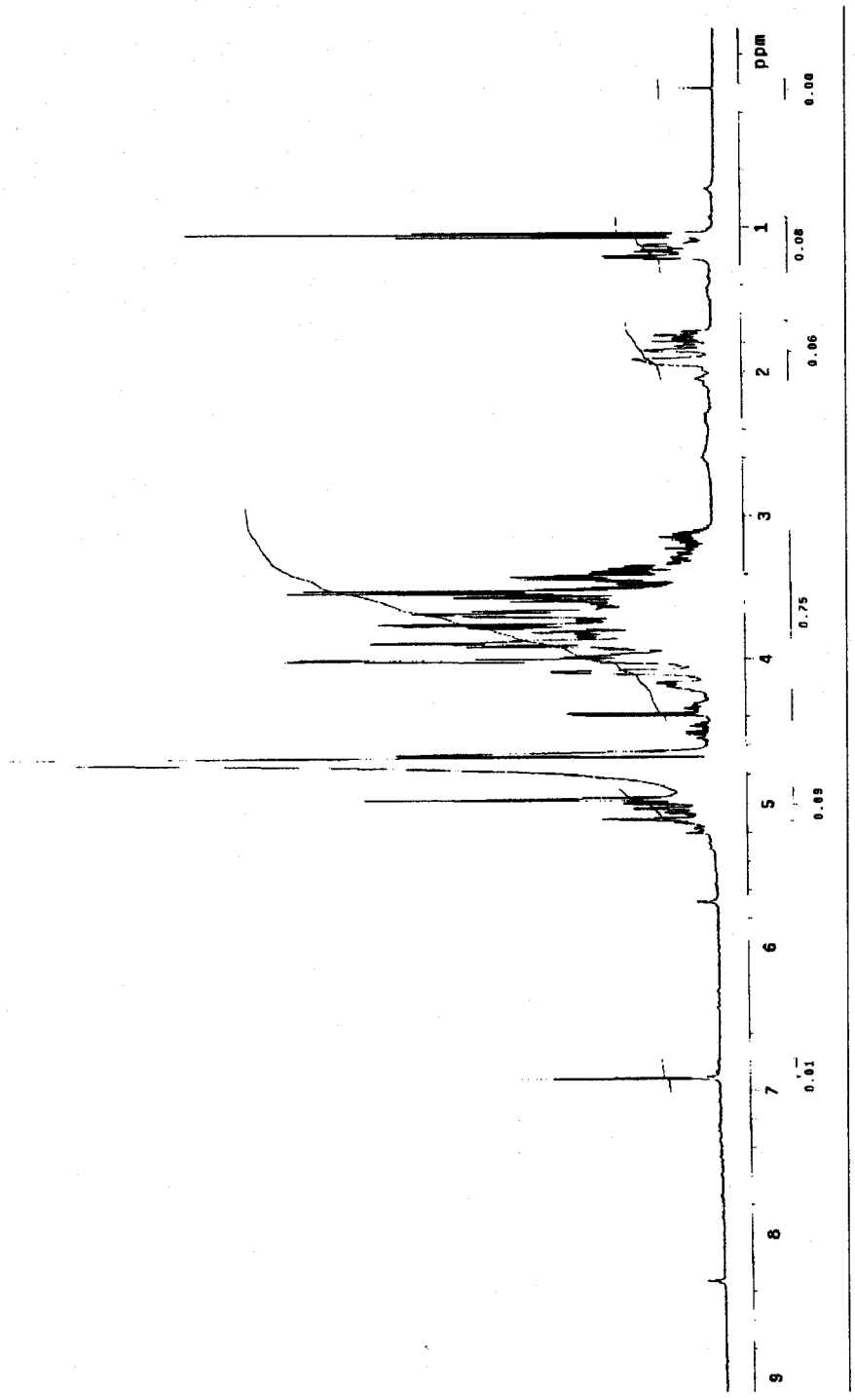


Figura 18 *- Espectro de RMN-^{1}H de Ta-P.*

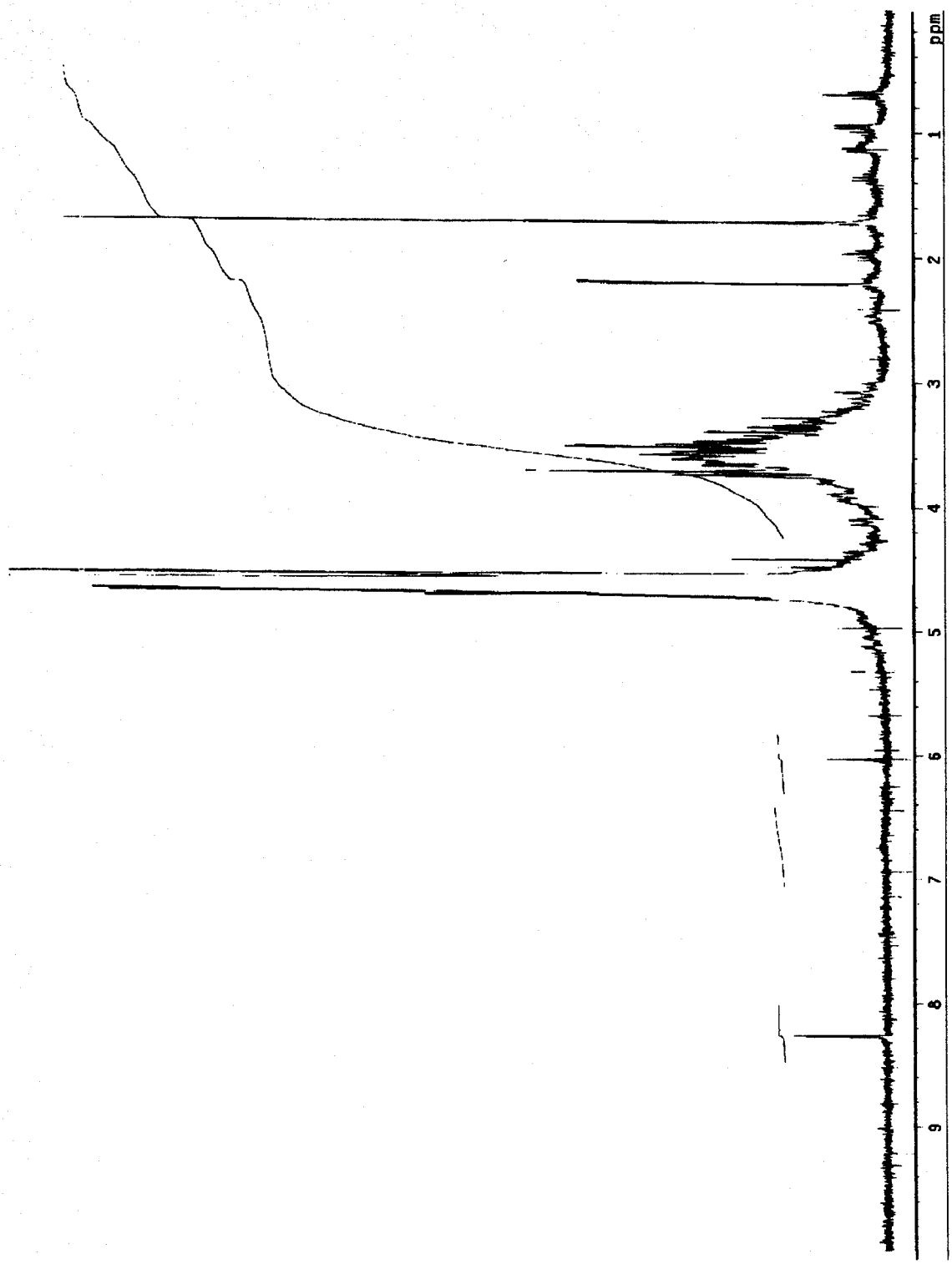


Figura 19 *- Espectro de RMN-^{1}H de Ab-5%.*

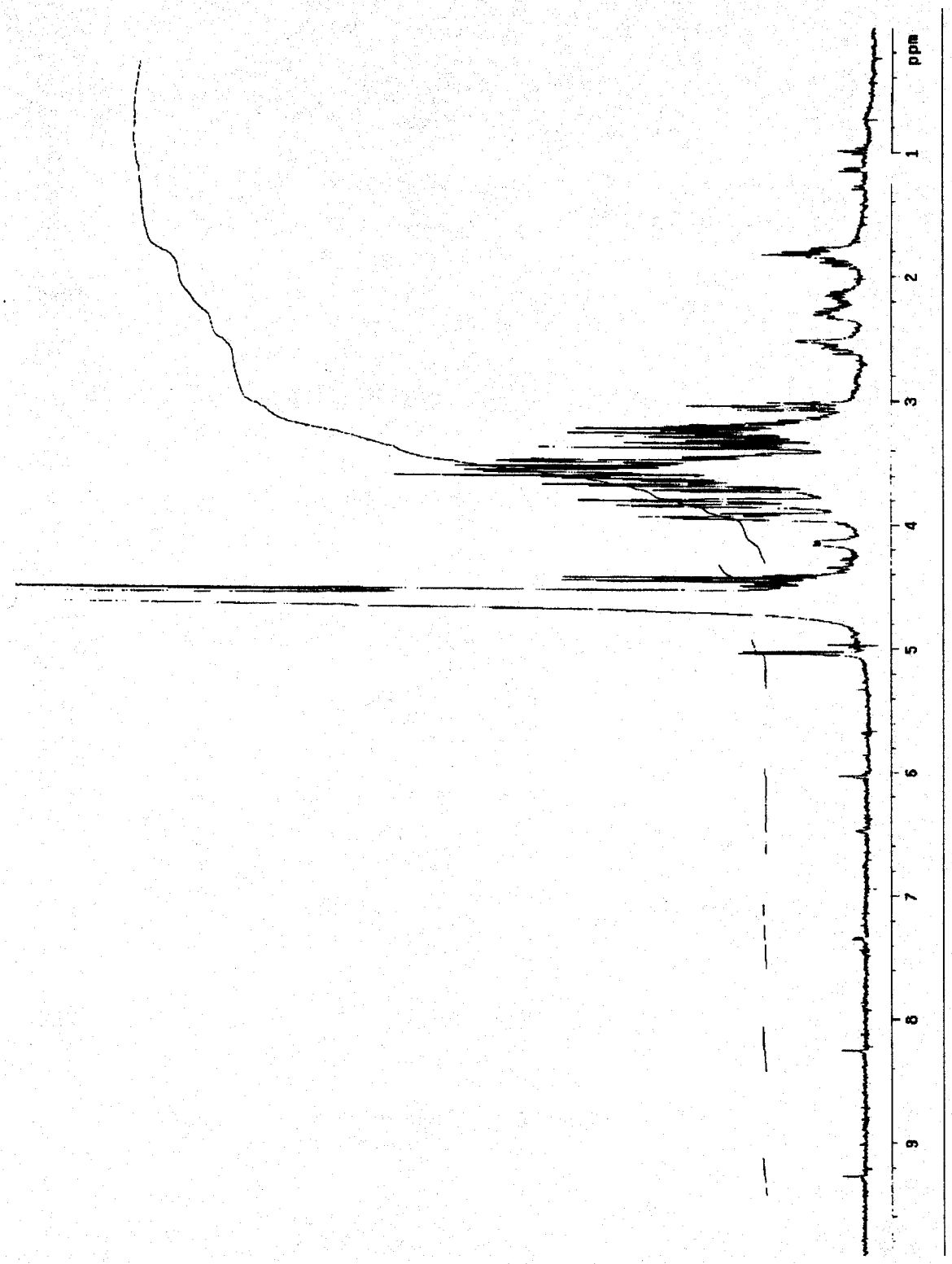


Figura 20 *- Espectro de RMN-^{1}H de Rb-5%.*

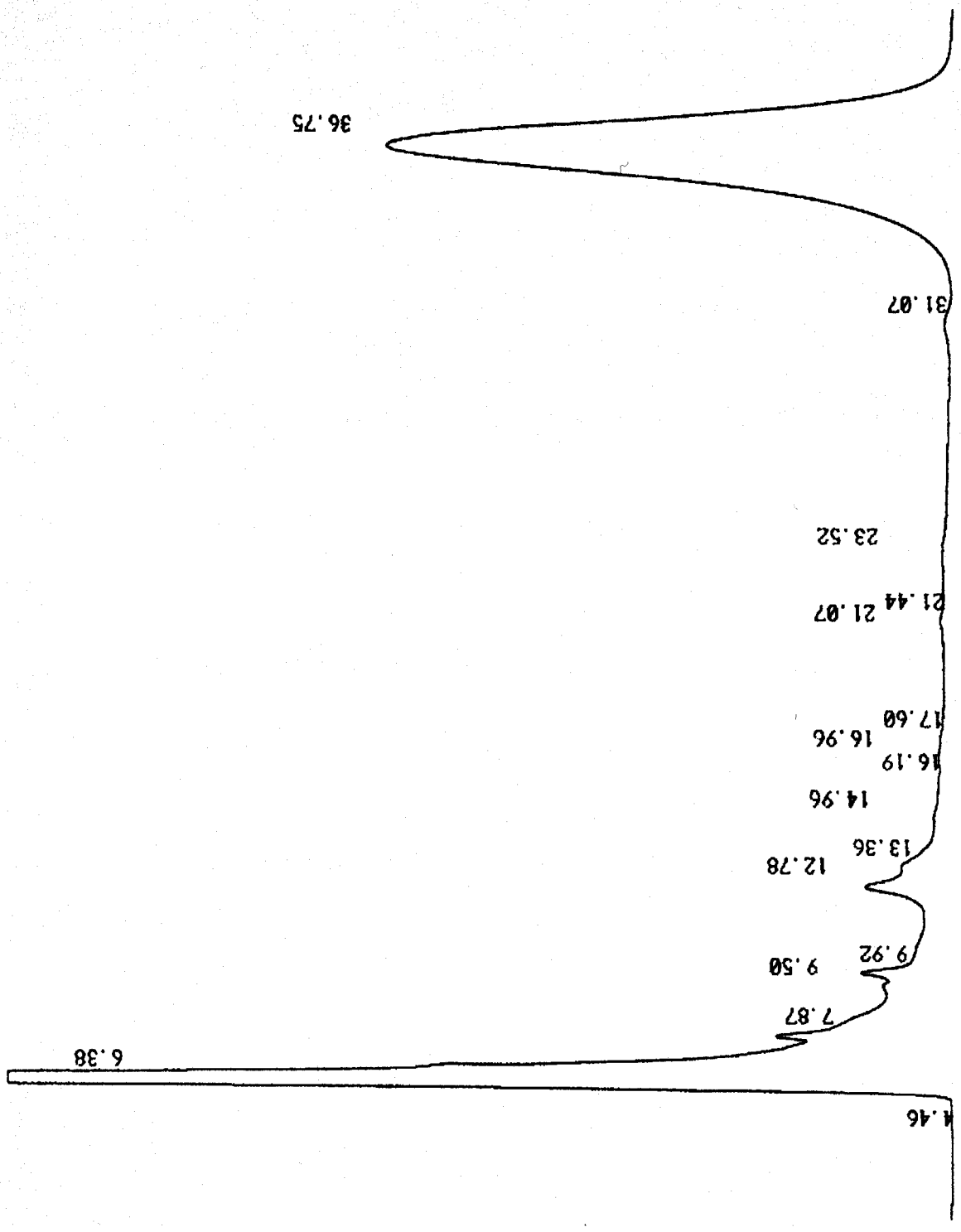


Figura 21 *– Cromatograma de Ta-P, à temperatura ambiente, obtido com a coluna HPX – 87 H, específica para ácidos orgânicos em HPLC.*

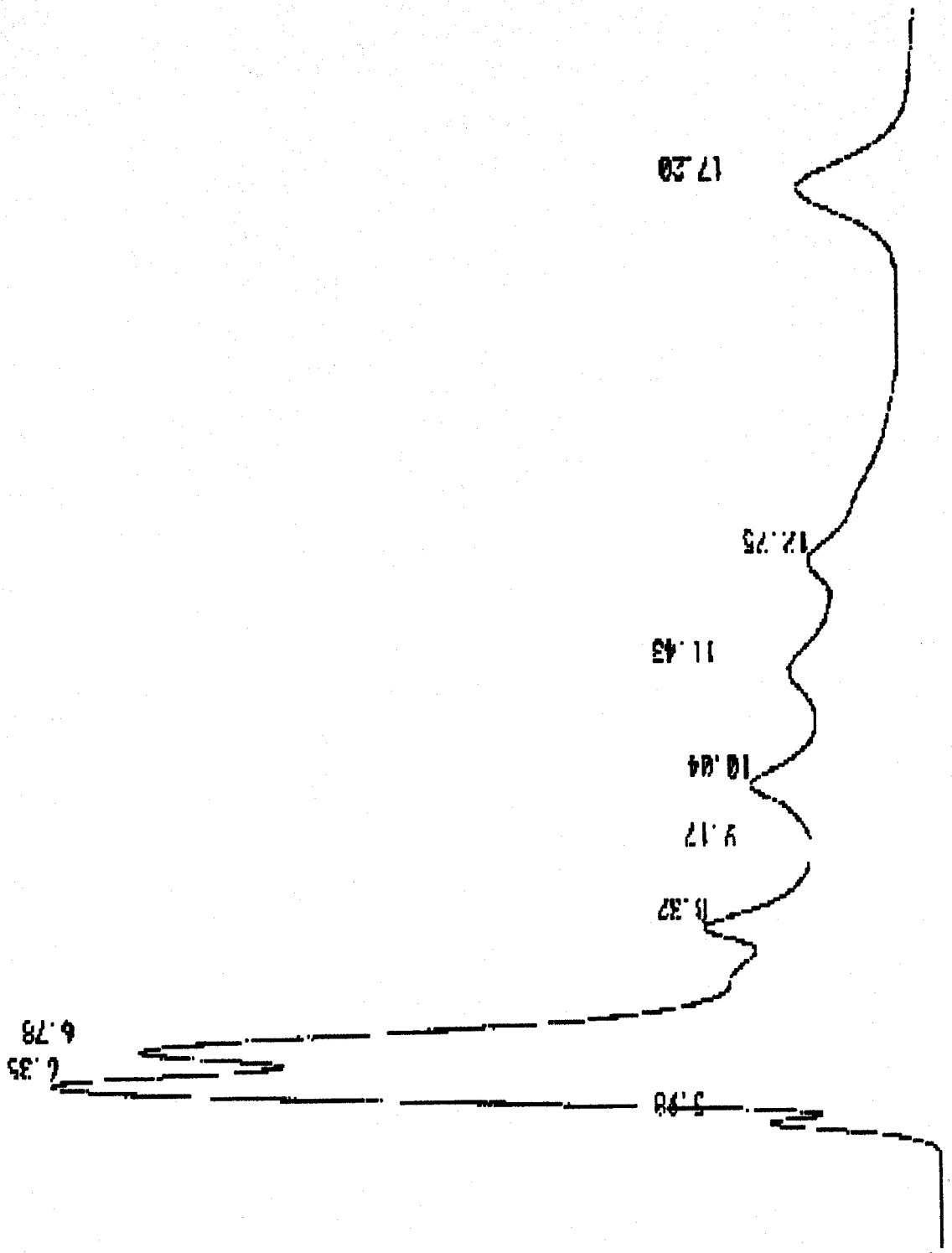


Figura 22 *– Cromatograma de Ab-5% à temperatura ambiente, obtido com a coluna HPX – 87 H, específica para ácidos orgânicos em HPLC.*

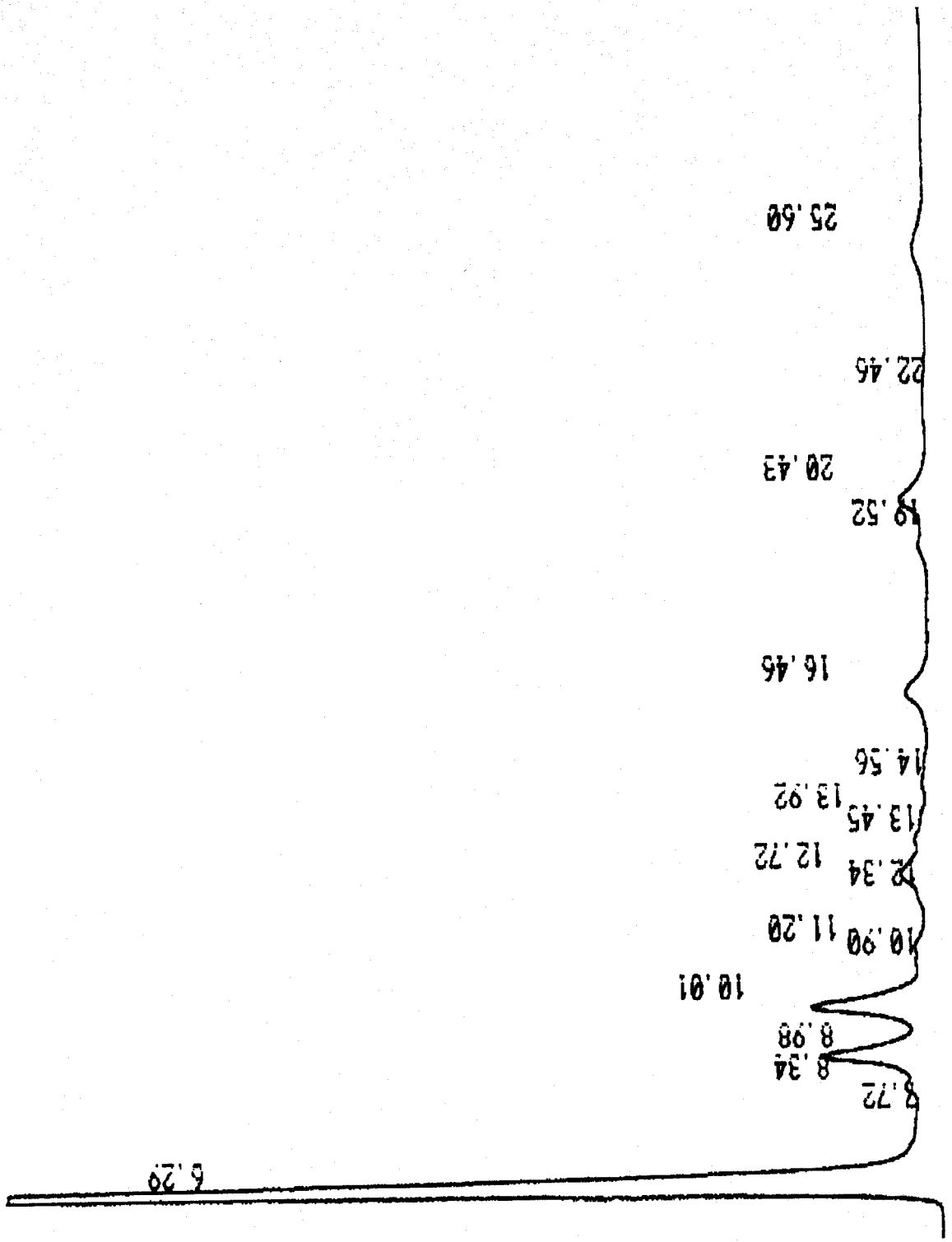


Figura 23 *– Cromatograma de Rb-5% à temperatura ambiente, obtido com a coluna HPX – 87 H, específica para ácidos orgânicos em HPLC.*

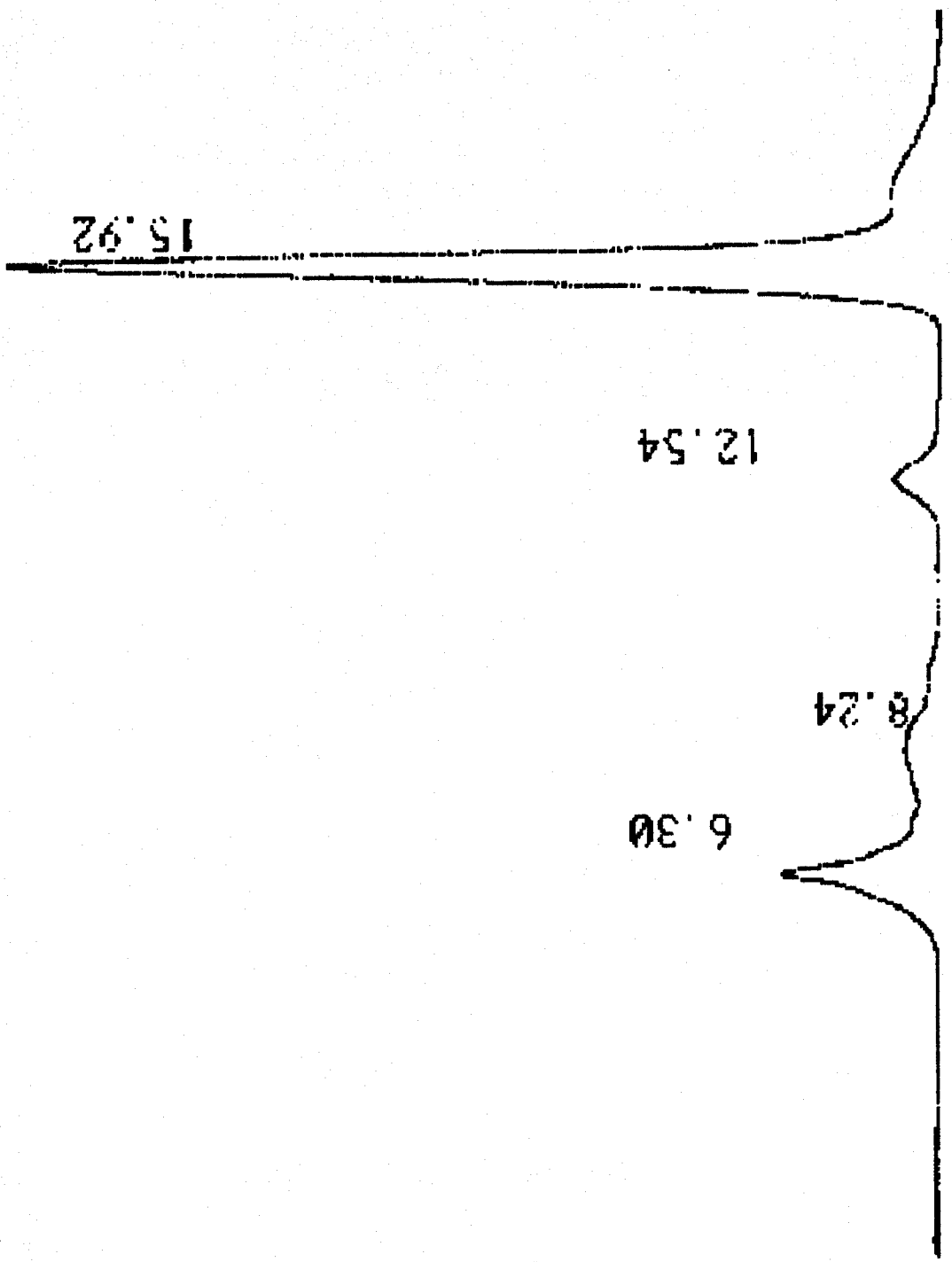


Figura 24 *– Cromatograma de Ta-P, a 80 °C, obtido com a coluna HPX – 87 C, específica para análise de carboidratos.*

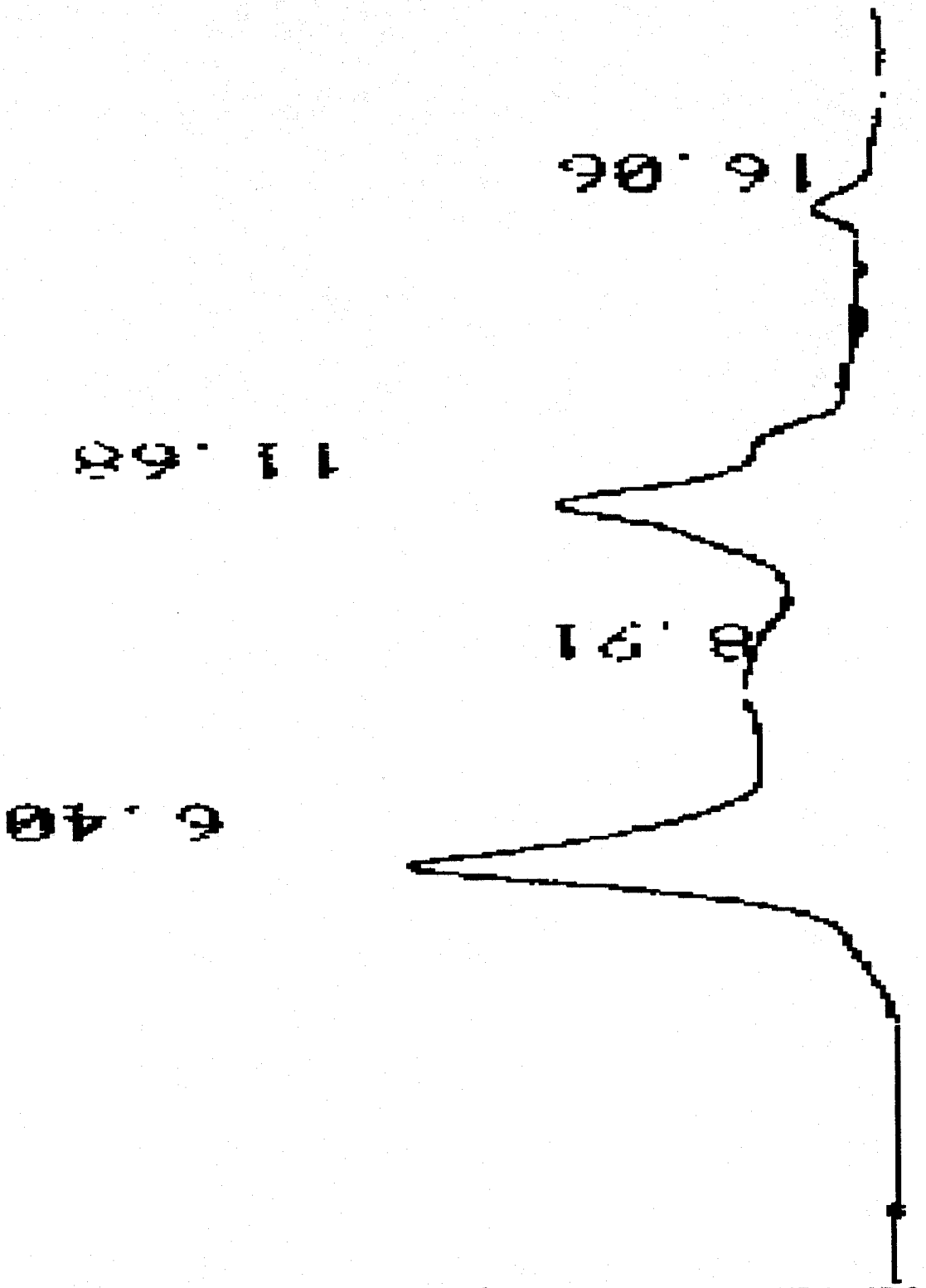


Figura 25 *– Cromatograma de Ab-5%, a 80 °C, obtido com a coluna HPX – 87 C, específica para análise de carboidratos.*

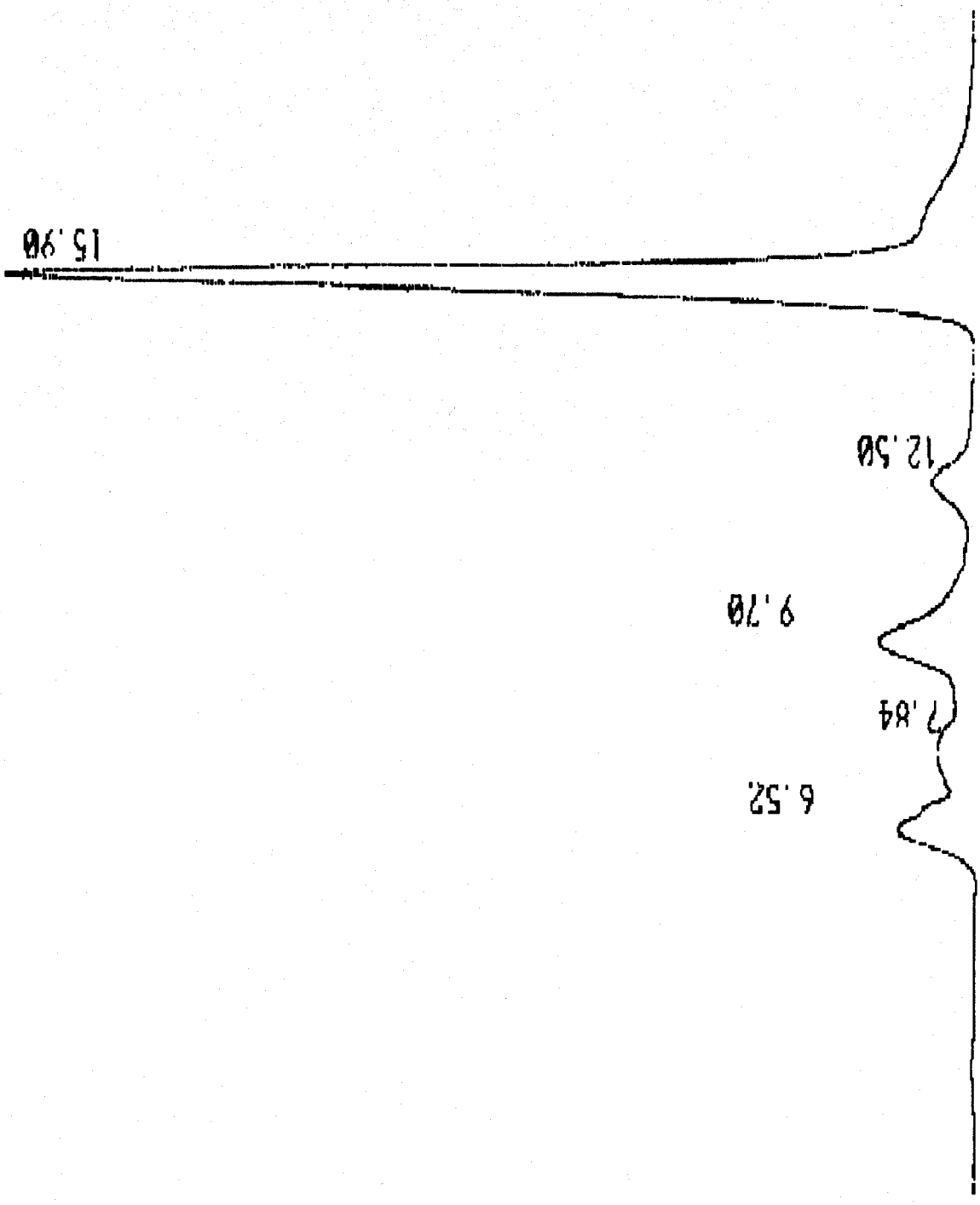


Figura 26 *– Cromatograma de Rb-5%, a 80 °C, obtido com de uma coluna do tipo HPX – 87 C, específica para análise de carboidratos.*

5.12. ESPECTRO NO INFRAVERMELHO DO PICO DE RETENÇÃO DE 36,75 MINUTOS OBTIDO NA COLUNA HPX- 87 H EM Ta-P

Com o objetivo de identificar as substâncias inibidoras da corrosão, foram efetuadas aproximadamente 250 coletas os picos presentes no cromatograma obtido com a coluna HPX-87 H, apresentado na Figura 21 no extrato de aquoso de manga, TaP. A amostra do pico de retenção de 36,75 minutos foi neutralizada com hidróxido de sódio (a fase móvel, solução aquosa 0,05mol.m^{-3} de H_2SO_4) e liofilizada. À amostra sólida foi adicionado clorofórmio deuterado e o Na_2SO_4 não foi solubilizado. Foram obtidos os espectros infravermelho e RMN de ^1H e ^{13}C, os sinais foram muito fracos, não permitindo identificação, devido a diluição da amostra. O espectro Infravermelho é mostrado na Figura 27, com as atribuições dos possíveis grupos funcionais. Observa-se que a fração correspondente ao tempo de retenção de 36,75 min, não possui carbonila, o que elimina a possibilidade da presença da maioria de açúcares nesta fração. Além disto observa-se uma grande concentração de CH_2 e de CH_3.

5.13. ENSAIOS CORROSIVOS ELETROQUÍMICOS PARA O AÇO EM H_2SO_4, UTILIZANDO COMO INIBIDOR DE CORROSÃO: Ta-P; Ab-5% E Rb-5%

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com o objetivo de comprovar a ação de inibidor de corrosão para o aço 1020, das substâncias extraídas da cascas de manga, casca de abacate e folhas de repolho, observada nos ensaios gravimétricos. Medidas de tensão foram realizadas contra um eletrodo padrão de calomelano, uma semi-célula. As outras semi-células foram montadas utilizando as soluções das frações dos extratos aquosos de manga, abacate e repolho, que apresentaram melhor performance, como inibidor de corrosão do aço 1020 em soluções do ácido sulfúrico. Quatro corpos-de-prova previamente limpos foram totalmente imerso individualmente um em cada sistema. Os sistemas, todos a pH = 1,0; foram: 1. H_2SO_4; 2. H_2SO_4 + Ta-P (1:1); 3. H_2SO_4 + Ab-5% (1:1); 4. H_2SO_4 + Rb-5% (1:1).

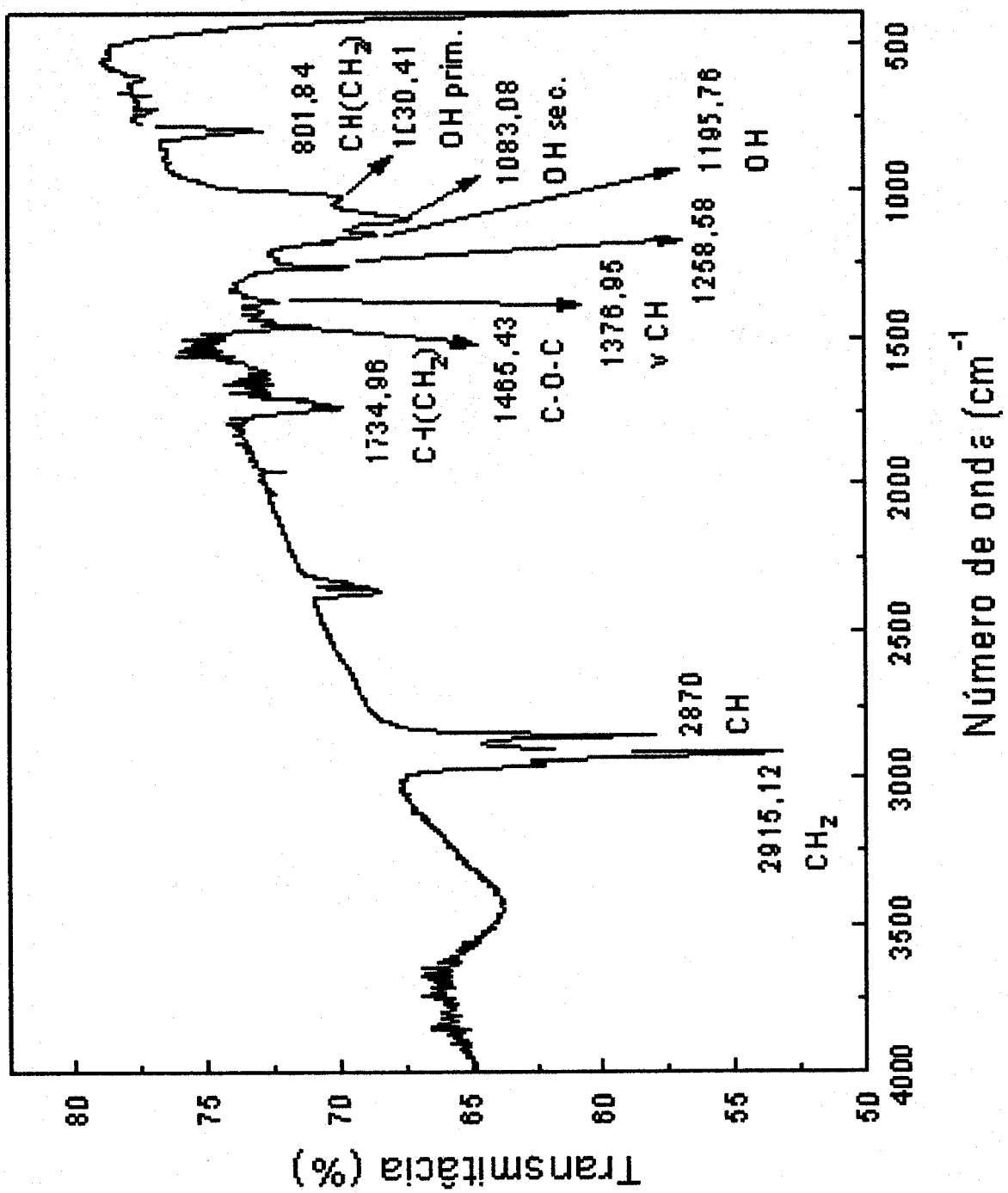


Figura 27 *– Espectro na região do infravermelho, da fração Ta-4, com 36 minutos e 75 segundos da injeção de Ta-P.*

Tabela 9 *- Ensaios eletroquímicos da corrosão do aço 1020 na ausência e na presença das soluções aquosas dos extratos aquosos de cada vegetal. A composição dos sistemas, todos a pH = 1,0; foi: 1. H_2SO_4; 2. H_2SO_4 + Ta-P (1:1); 3. H_2SO_4 + Ab-5% (1:1); 4. H_2SO_4 + Rb-5% (1:1).*

Tempo/min	1. E/volt	1. Var.	2. E/volt	2. Var.	3. E/volt	3. Var.	4. E/volt	4. Var.
0	0,5083	----	0,5042	-------	0,5012	-------	0,4770	------
15	0,5019	0,0064	0,4424	0,0618	0,4586	0,0426	0,4669	0,0101
30	0,5014	0,0005	0,4381	0,0043	0,4668	+0,0082	0,4654	0,0015
45	0,5015	+0,0001	0,4431	+0,0050	0,4682	+0,0014	0,4607	0,0047
60	0,5086	+0,0071	0,4483	+0,0052	0,4689	+0,0007	0,4598	0,0009
75	0,5045	0,0041	0,4521	+0,0038	0,4693	+0,0004	0,4596	0,0002

Os potenciais eletroquímicos dos ensaios, representados na Tabela 9, foram normalizados para a confecção do gráfico da Figura 29.

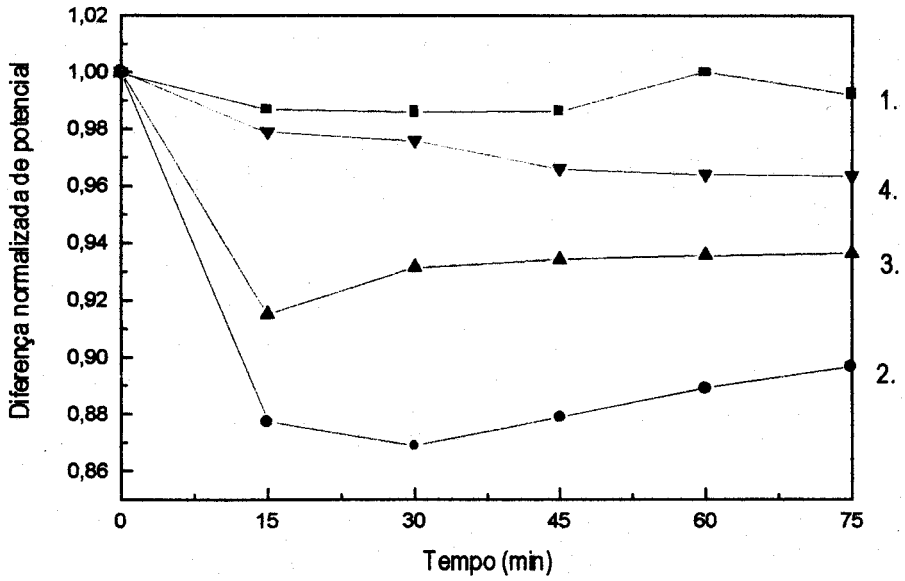


Figura 28 *– Potencial em função do tempo para os ensaios de corrosão do extrato de manga. 1. H_2SO_4; 2. H_2SO_4 + Ta-P (1:1); 3. H_2SO_4 + Ab-5% (1:1); 4. H_2SO_4 + Rb-5% (1:1). O pH de todos os sistemas foi unitário.*

A normalização dos valores dos potenciais obtidos experimentalmente, foi obtida pela divisão de todos os valores dos potenciais pelo maior deles. Através da Figura 28, observa-se que o melhor desempenho como ação inibidora da corrosão do aço 1020 em ácido sulfúrico, foi de Ta-P. A sua ação foi bastante acentuada no intervalo de 0 a 15 minutos da imersão do aço 1020 em ácido sulfúrico, seguida pela ação de Ab-5% e por último a ação de Rb-5%.

5.14. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA Ta-P

Os resultados obtidos na espectroscopia de impedância indicam que o inibidor diminui visivelmente a reação de redução do hidrogênio [88], através de sua possível adsorção à superfície do eletrodo de trabalho (aço), reduzindo a velocidade de corrosão. A Figura 29 mostra o diagrama de Nyquist [89-91] com e sem a presença do inibidor TaP.

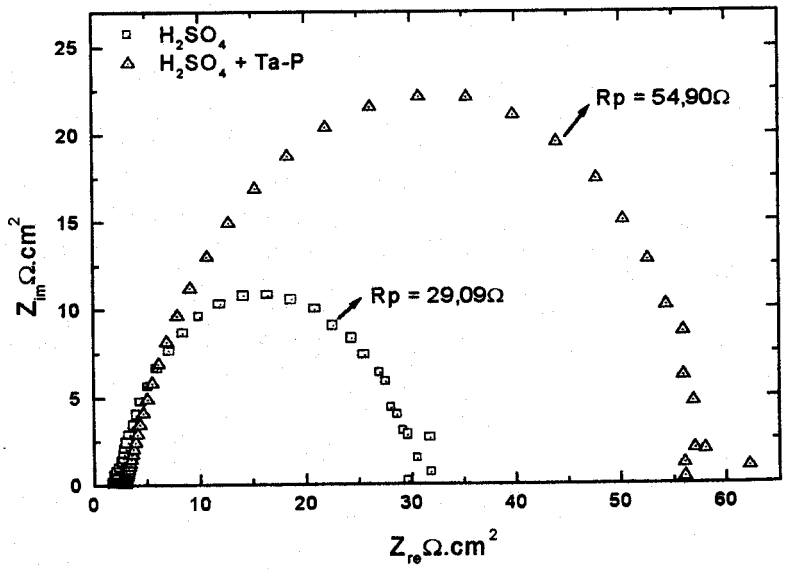


***Figura 29** – Diagrama de Nyquist para o aço 1020 onde o eletrodo de trabalho (aço) foi imerso totalmente em solução de ácido sulfúrico na ausência ou na presença do inibidor, Ta-P. O pH do sistema foi unitário.*

Os valores de R_p para os ensaios com ou sem inibidor, correspondem à diferença dos valores de Z_{re} quando os semicírculos interceptam o eixo da impedância real. Quando a freqüência decresce, indicado pelo aumento de Z_{re}, o capacitor conduz cada vez menos, originando o semicírculo chamado de arco capacitivo, onde R_p corresponde ao valor da resistência de transferência de carga. A resistência é inversamente proporcional à corrosão do aço, ou seja, quanto maior a resistência, R_p, menor a corrosão.

O ataque corrosivo do ácido sulfúrico ao aço 1020, que tem como uma das etapas da reação representada pela equação (16) [92-94], foi visualizado no início do ensaio, e com pequena intensidade, quando se utiliza o inibidor Ta-P.

$$2H^+ + 2e^- = H_{2(g)} \qquad (16)$$

Os cálculos das velocidades de corrosão [95, 96] do controle e do inibidor Ta-P, foram realizados através de:

$$Rp = \frac{\beta a.\beta c}{2,3\ .\ (\beta a + \beta c).\ i_{corr}}$$

Onde as constantes de Tafel βa e βc [96] são iguais a 100mV por decada.

Para o controle, H_2SO_4 $1,0.10^{-2}$ $mol.m^{-3}$, $Rp_{controle}$ = 29,09 Ω:

$$i_{corr_{controle}} = \frac{100\ .\ 100}{2,3.(100 + 100).29,09} = 0,75\ \mu A/cm^2.$$

Para o inibidor, Ta-P, $Rp_{Ta\text{-}P}$ = 54,90 Ω:

$$i_{corr_{Ta\text{-}P}} = \frac{100\ .\ 100}{2,3.(100 + 100).54,90} = 0,40\ \mu A/cm^2.$$

Os resultados dos ensaios demonstram que a velocidade de corrosão do sistema diminui em aproximadamente 50% com a adição do inibidor Ta-P, extraído da casca da manga "tommy atkins". A solução contendo Ta-P funciona como isolante elétrico, inibidor da corrosão [97, 98], cujo efeito é representado no circuito elétrico equivalente [99], Figura 30.

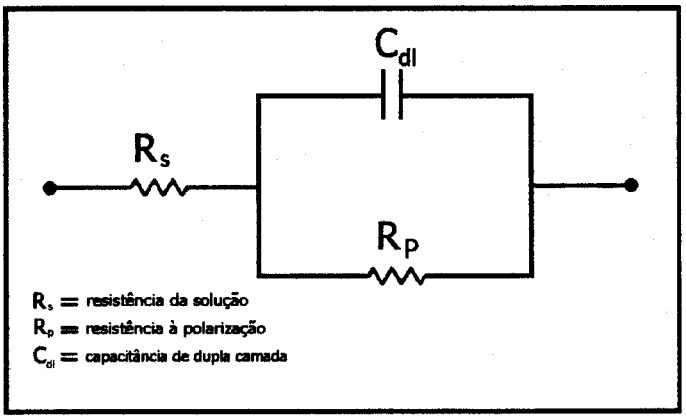
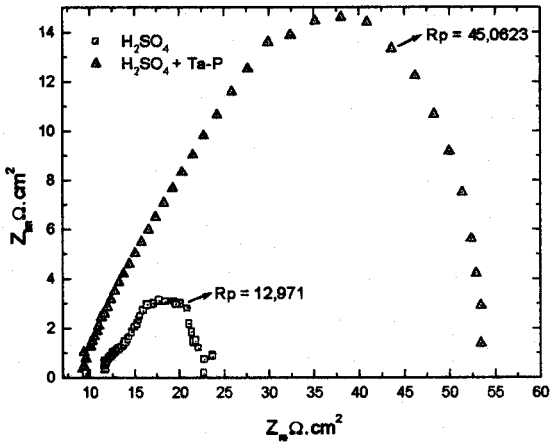


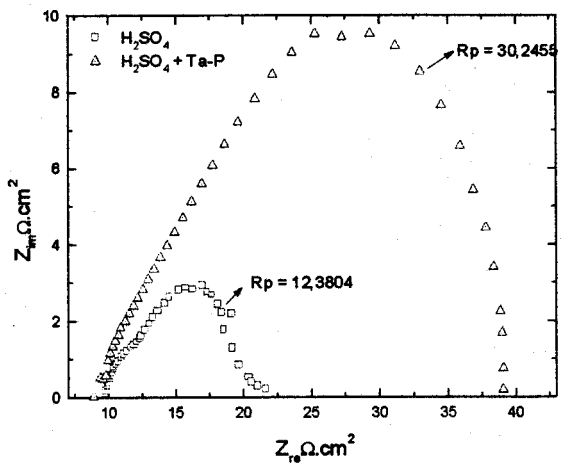
Figura 30 – *Circuito elétrico equivalente de Randles com Ta-P para a impedância total* [100].

5.15. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA PARA O AÇO 1020 EM H_2SO_4, NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE Ta-P NAS TEMPERATURAS DE: 30, 40, 50 E 60°C

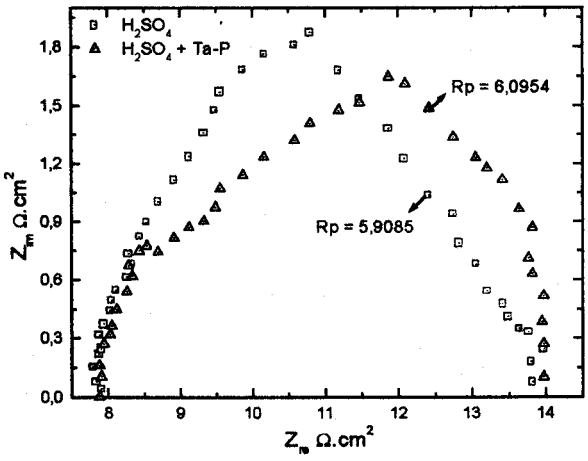
A variação da temperatura teve como objetivo analisar o comportamento inibidor de Ta-P nas temperaturas de: 30, 40, 50 e 60°C. A Figura 32, ilustra o comportamento de Ta-P [101-103] nas respectivas temperaturas de 30, 40, 50 e 60°C.



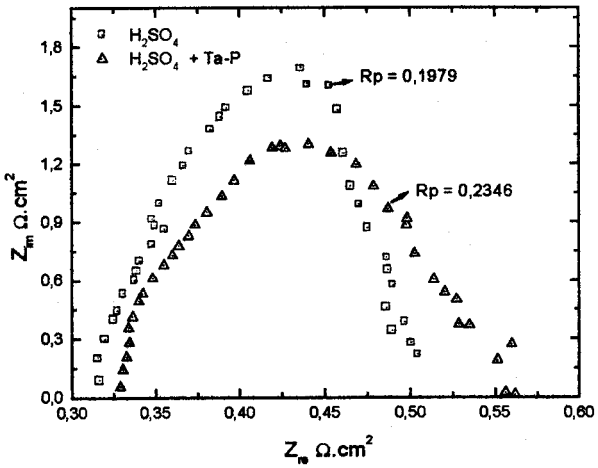
a. 30°C



b. 40°C



c. 50°C



d. 60°C

Figura 31 *– Gráficos de impedância do aço 1020 imerso em H_2SO_4, na ausência e presença de Ta-P nos sistemas: a) 30°C; b) 40°C; c) 50°C e d) 60°C.*

A Figura 31, mostra que o inibidor apresenta eficiência até 40°C. A partir de 50°C o inibidor perde a sua ação, o que indica que Ta-P não tem efeito inibidor para a corrosão do aço em ácido sulfúrico [104, 105].

5.16. DETERMINAÇÃO DA CAPACITÂNCIA DE DUPLA CAMADA DO CIRCUITO EQUIVALENTE PROPOSTO QUANDO SE UTILIZOU O EXTRATO AQUOSO DA MANGA.

Para o cálculo da Capacitância de Dupla Camada, C_{DL}, do circuito equivalente apresentado na Figura 31, foi utilizado o programa fornecido pelo fabricante do programa de computador, onde log $|Z|$ é colocado em função do log [frequência, w] (gráfico de Bode). É feita uma extrapolação para log w = 0 e nesta condição: $\boxed{|Z_{w=0}| = 1/C_{DL}}$

A Tabela 10, mostra os valores da capacitância de Ta-P obtidos em função da temperatura.

Tabela 10 *– Valores da capacitância da dupla camada de Ta-P adsorvida no aço 1020, nas temperaturas de 25, 30, 40 50 e 60°C.*

t/°C	$C_{DL}/F.cm^{-2}$		R_p/Ω	
	Controle	Ta-P	Controle	Ta-P
25	$8,9796.10^{-5}$	$7,5230.10^{-5}$	29,09	54,90
30	$7,4891.10^{-5}$	$4,7890.10^{-5}$	12,97	45,06
40	$8,7445.10^{-6}$	$5,8387.10^{-5}$	12,38	30,25
50	$1,4138.10^{-4}$	$9,3810.10^{-5}$	5,91	6,10
60	$3,1856.10^{-2}$	$1,1677.10^{-2}$	0,20	0,23

Menores valores de C_{DL} com valores maiores de R_p, indicam que os centros ativos do metal provavelmente foram ocupados pelo inibidor, porque quanto menor for a carga do capacitor, menor será a sua Capacitância. Isto significa que as suposições efetuadas anteriormente estão sendo comprovadas pelo valor de C_{DL}. Isto é, o mecanismo de inibição da corrosão poderá ocorrer pela adsorção nos sítios ativos do material metálico, pelas substâncias inibidoras e provavelmente com grupos funcionais de carboxilas, carbonilas e/ou hidroxilas, encontrados nos espectros de

ressonância nuclear magnética e de infravermelho. Observa-se também pela Tabela 10 que após 40°C as resistências de transferência de carga, R_p, na presença ou na ausência do inibidor são iguais. Neste caso, o valor de C_{DL} não está associado com a adsorção do inibidor no metal.

5.17. EXTRAÇÃO DIRETA COM ÁGUA EM CASCAS MOÍDAS DE MANGA

O extrato resultante da extração aquosa direta em cascas moídas de manga, denominado de Ta-D, tem coloração amarelo-esverdeada, concentração de 3,3 % massa por volume e apresenta pH = 4,99.

5.18. ENSAIOS GRAVIMÉTRICOS DA CORROSÃO DO AÇO 1020 EM H_2SO_4 E HCl COM OU SEM EXTRATO DE MANGA, DA EXTRAÇÃO DIRETA

Os resultados destes ensaios se encontram na Tabela 11, onde se estuda o comportamento do inibidor frente aos ácidos clorídrico [98] e sulfúrico.

Tabela 11 – ***Resultados experimentais dos ensaios corrosivos gravimétricos do aço 1020 em soluções de HCl, utilizando Ta-D como inibidor. Os sistemas montados tiveram pH = 1,0 para foram todos os ensaios dos sistemas: 1. H_2SO_4 2. H_2SO_4 + Ta-D (1:1) 3. HCl ; 4. HCl + Ta-D (1:1).***

Tempo/min	1. Aço/g	1. Var.	2. Aço/g	2. Var.	3. Aço/g	3. Var.	4. Aço/g	4.Var.
0	4,1484	0,0000	3,5750	0,0000	3,9788	0,0000	3,4254	0,0000
15	4,1383	0,0101	3,5744	0,0006	3,9757	0,0031	3,4237	0,0017
30	4,1376	0,0007	3,5729	0,0015	3,9743	0,0014	3,4229	0,0008
45	4,1361	0,0015	3,5723	0,0006	3,9740	0,0003	3,4226	0,0003
60	4,1361	0,0015	3,5721	0,0002	3,9740	0,0003	3,4223	0,0003
75	4,1313	0,0026	3,5718	0,0003	3,9728	0,0008	3,4219	0,0004
Variação total		0,0171 ±		0,0032 ±		0,0060 ±		0,0035 ±

Durante os ensaios, foi observado que:

- Sistema 1, H_2SO_4 pH = 1,0

Descrito na página 39.

- Sistema 2, H_2SO_4 + Ta-D (1:1), pH = 1,0

Nos 15 minutos iniciais do ensaio, as bolhas formadas na superfície do corpo-de-prova são de menor tamanho e intensidade, do que as formadas no sistema 1.

De 15 a 30 minutos de imersão total do corpo-de-prova, o sistema 2 permaneceu visivelmente como no intervalo anterior, só que as bolhas formadas eram de menor tamanho e intensidade do que no intervalo anterior.

De 30 a 45 minutos de imersão, poucas bolhas são formadas na superfície do corpo-de-prova, algumas sobem até superfície da mistura.

Na faixa de 45 a 60 minutos, no sistema 2, pouquíssimas bolhas são formadas na superfície do corpo-de-prova, algumas sobem até a superfície da mistura.

Nos 15 minutos finais do ensaio, de 60 a 75 minutos de imersão total do corpo-de-prova, o sistema ficou visualmente inalterado.

Com os valores normalizados, dividindo todos pelo maior, das perdas de massas Tabela 11, foi confeccionado um gráfico que está representado na Figura 33. Apresenta a cinética de corrosão do aço 1020 nos ácidos clorídrico e sulfúrico na presença e ausência de Ta-D.

O sistema 3, sem Ta-D, foi formado somente pelo HCl, pH = 1,0, no qual o corpo-de-prova de aço 1020 foi totalmente imerso, à temperatura ambiente e sem agitação. O sistema 4, foi formado pela mistura de HCl mais Ta-D (1:1), que assumiu uma coloração amarelo-clara. O ensaio foi realizado na temperatura ambiente e sem agitação. Os valores obtidos através destes ensaios se encontram na Tabela 11.

Nos cinco intervalos de tempo, de 15 em 15 minutos, os corpos-de-prova aço 1020, foram retirados dos sistemas, lavados por imersão em água deionizada e postos para secar. Em seguida, foram medidas as suas massas em balança analítica. Seguem as observações qualitativas nos sistemas:

- Sistema 3, HCl:

De 0 a 15 minutos de imersão do aço, são formadas poucas bolhas na sua superfície, sendo que algumas sobem e escapam para a superfície da solução.

Na faixa de 15 a 30 minutos de imersão do corpo-de-porva, são formadas bolhas de menor tamanho e intensidade na superfície do aço.

De 30 a 45 minutos, visualmente, são formadas pouquíssimas bolhas de pequeno tamanho e intensidade.

No intervalo de 45 a 60 minutos de imersão, o comportamento visual é semelhante ao do intervalo anterior.

Nos 15 minutos finais do ensaio, de 60 a 75 minutos, o comportamento visual permanece o mesmo do intervalo anterior (vide Tabela 11).

- Sistema 4, HCl + Ta-D (1:1):

De 0 a 15 minutos de imersão total do aço, de imediato não houve manifestação visual. Só após alguns segundos de imersão, surgiram poucas bolhas de pequeno tamanho e intensidade, na superfície do corpo-de-prova.

Na faixa de 15 a 30 minutos, só após alguns segundos de imersão, surgiram poucas bolhas de pequeno tamanho e intensidade na superfície do aço.

No período de 30 a 45 minutos, são formadas pouquíssimas bolhas de pequeno tamanho e intensidade na superfície do aço.

De 45 a 60 minutos, o sistema permaneceu visualmente inalterado, são formadas pouquíssimas bolhas de pequeno tamanho e intensidade.

Nos 15 minutos finais de imersão, de 60 a 75 minutos, o sistema permaneceu visualmente inalterado em relação ao intervalo anterior. A Tabela 11 apresenta os dados experimentais.

A ação inibidora de Ta-D nos meios de H_2SO_4 e HCl, pode ser melhor visualizada através do gráfico da Figura 32.

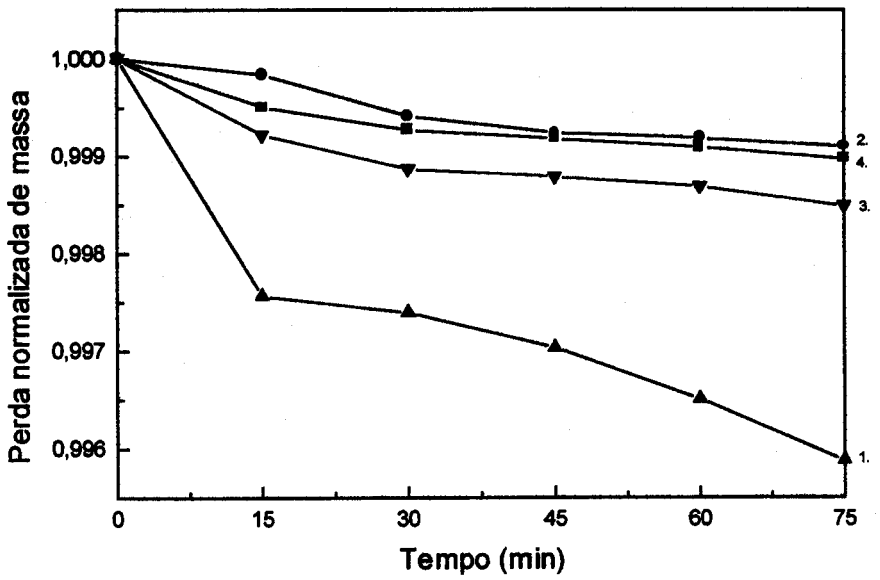


Figura 32 *– Gráfico da perda normalizada da massa do aço 1020 em: 1. H_2SO_4; 2. H_2SO_4 + Ta-D (1:1); 3. HCl; 4. HCl + Ta-D (1:1).*

As eficiências do inibidor em ácido sulfúrico e ácido clorídrico, conforme a expressão descrita no item 4.11 deste capítulo, são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 *– Eficiência de Ta-D aos 15 e 75 minutos de imersão total do aço 1020 em H_2SO_4 ou HCl.*

	15 min	75 min
H_2SO_4 + Ta-D	69,3%	64,9%
HCl + Ta-D	64,7%	8,6%

A Tabela 12 demonstra que Ta-D é mais eficiente inibidor de corrosão do aço 1020 em ácido sulfúrico, que é uma substância muito utilizada na indústria, do que em HCl.

5.19. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA DO AÇO 1020 EM NaCl 3%, NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE Ta-P

Os ensaios foram realizados na temperatura de 25°C. O sistema 1, controle, foi formado pelo eletrodo de trabalho (1 cm^2 do aço 1020) imerso em NaCl 3% (m/v), e o sistema 2 pela mistura de 50% de Ta-P contendo 3% (m/v) de NaCl. O gráfico da Figura 34, mostra estes ensaios.

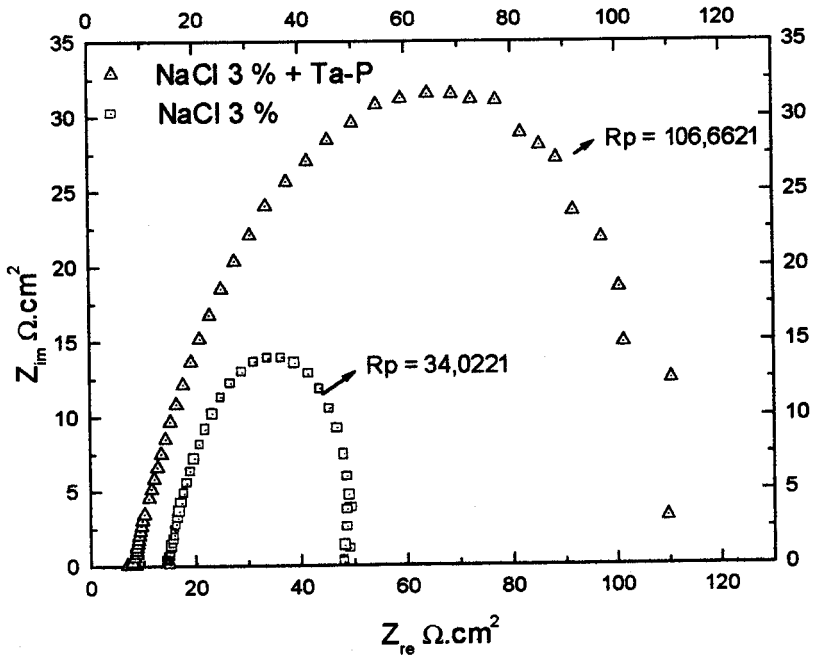


Figura 33 *– Impedância do aço 1020 imerso em NaCl 3% (m/v) na ausência e presença de Ta-P, na temperatura de 25°C.*

A Figura 33 demonstra a eficiência de Ta-P em NaCl 3% (m/v), em tomo de 69%, que pode se considera boa, tratando-se do cloreto como íon agressor [107].

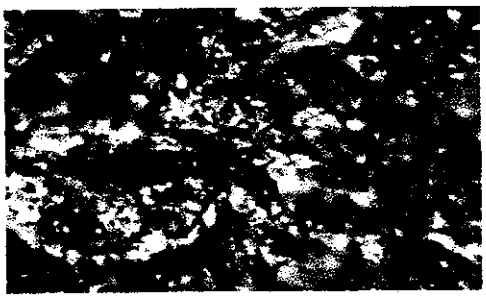
A corrente de corrosão, i_{corr}, foi calculada pela expressão das velocidades de corrosão descrita no item 4.15 deste capítulo.

$i_{corr(NaCl\ 3\%)} = 0{,}6390\ \mu A/cm^2$; $i_{corr(NaCl\ 3\% + Ta\text{-}P)} = 0{,}2038\ \mu A/cm^2$

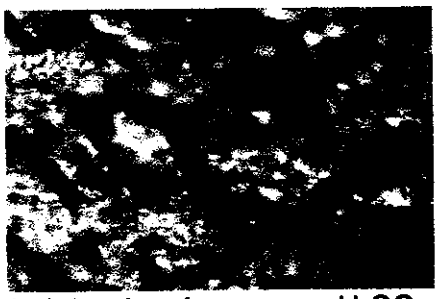
Comparando os valores das correntes de corrosão, $i_{corr(NaCl\ 3\%)}$ e $i_{corr(NaCl\ 3\%\ +\ Ta\text{-}P)}$ é possível constatar que Ta-P inibe a corrosão do aço 1020 [107].

5.20. MICROGRAFIAS ÓPTICAS DO AÇO 1020: JATEADO, JATEADO E IMERSO EM H_2SO_4, JATEADO E IMERSO NA MISTURA (1:1) H_2SO_4 + Ta-P

Foram obtidas três micrografias de corpos-de-prova jateado sem imersão, jateado e imerso em H_2SO_4 e imerso na mistura de ácido sulfúrico + Ta-P (1:1).



a. jateado



b. jateado e imerso em H_2SO_4

c. jateado e imerso em H_2SO_4 + Ta-P (1:1).

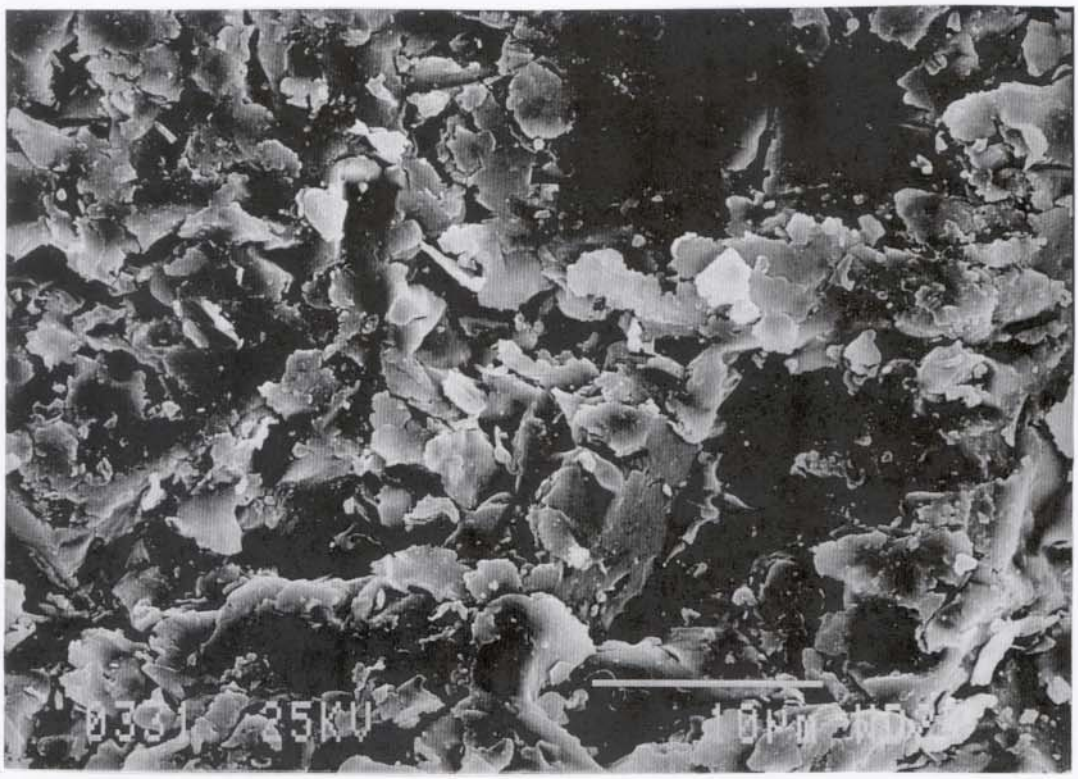
***Figura 34** – Micrografias ópticas do aço 1020: a. jateado; b. jateado e imerso em H_2SO_4 e c. jateado e imerso em H_2SO_4 + Ta-P (1:1).*

Através das micrografias da Figura 35, visualiza-se que estas são diferentes. Em todas as micrografias observa-se as irregularidades devido ao processo de jateamento por grãos de areia. Em (b) observa-se uma coloração amarela, devido à formação de $Fe(OH)_2$ e/ou óxidos de ferro, devido ao ataque corrosivo do ácido sulfúrico ao aço 1020. Em (a) a coloração amarela não aparece e em (c) a sua

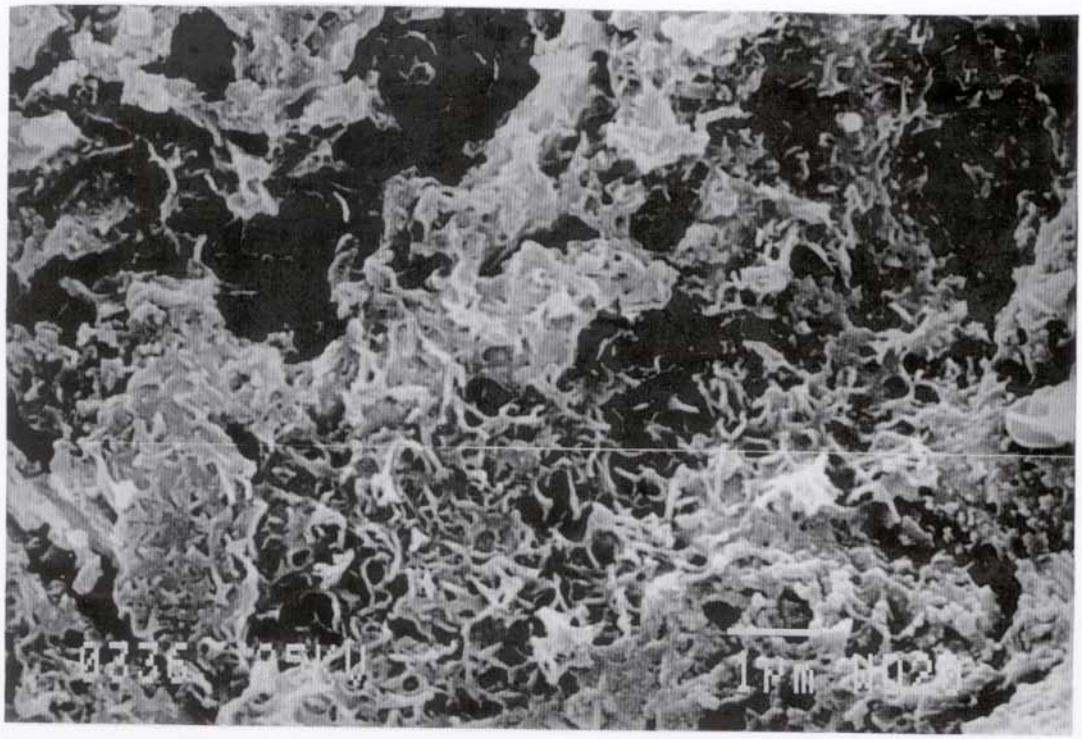
intensidade é menor do que em (b), indicativa do efeito protetor do inibidor. Além disto se visualiza a presença de uma substância de coloração verde, provavelmente o inibidor Ta-P, que preenche mais as irregularidades da superfície.

5.21. MICROGRAFIAS POR VARREDURA DO AÇO: JATEADO, JATEADO E IMERSO EM ÁCIDO SULFÚRICO, JATEADO E IMERSO NA MISTURA DE ÁCIDO SULFÚRICO + Ta-P (1:1)

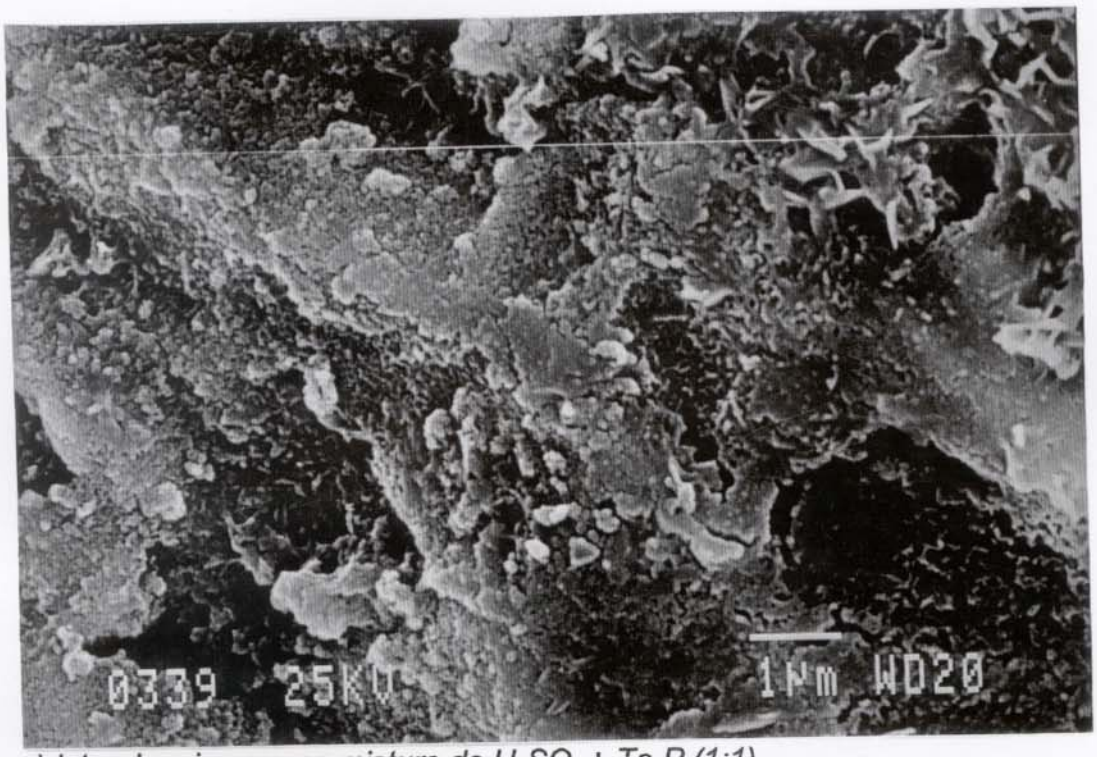
Na Figura 35, são mostradas as micrografias do aço 1020 obtidas no microscópio eletrônico de varredura [108], onde em (a) o aço foi jateado, (b) aço jateado e imerso em ácido sulfúrico e (c) aço jateado e imerso na mistura de ácido sulfúrico + Ta-P (1:1). Algumas fotos apresentam linhas, que são atribuídas ao efeito de cargas devido à contaminação da coluna, mas não interferem na qualidade dos resultados.



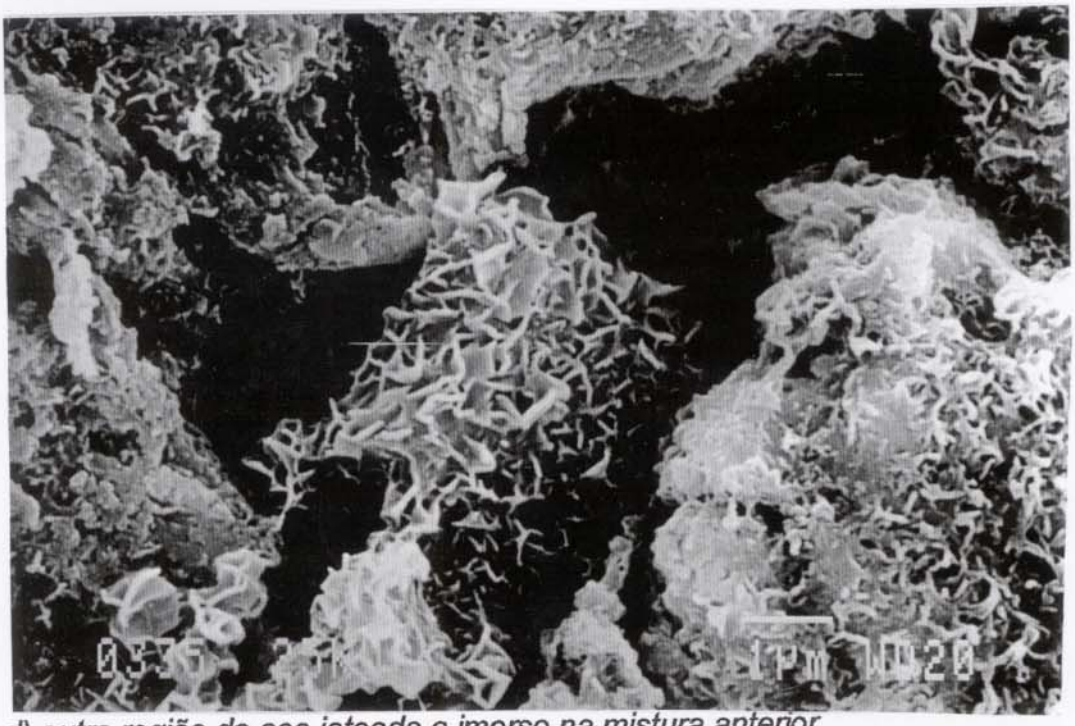
a) jateado



b) jateado e imerso em H_2SO_4;



c) jateado e imerso na mistura de H_2SO_4 + Ta-P (1:1)



d) outra região do aço jateado e imerso na mistura anterior.

***Figura 35** – Micrografias em microscópio de varredura, do aço 1020: a) jateado; b) jateado e imerso em H_2SO_4; c) jateado e imerso na mistura de H_2SO_4 + Ta-P (1:1) e d) outra região do aço jateado e imerso na mistura anterior.*

provavelmente devido aos óxidos e/ou hidróxidos de ferro e ao sulfato de ferro. Em (c), observa-se que as irregularidades são diferentes das apresentadas em (a) onde as pétalas foram recobertas pelas substancias inibidoras. Observa-se em (d), outra região do aço, também imerso na mistura contendo o ácido e o inibidor, como em (c), que o metal é parcialmente atacado onde se notam as agulhas e as pétalas protegidas pelo inibidor.

6. CONCLUSÃO

Os extratos aquosos e etanólicos das cascas de manga e cascas de abacate e das folhas de repolho apresentaram um bom efeito inibidor para o aço 1020, em meio contendo o ácido sulfúrico. Os resultados obtidos através da espectroscopia de impedância eletrônica indicam que o mecanismo de inibição ocorre através da adsorção das moléculas inibidoras, ou destas complexadas com o íon Fe^{2+}, na superfície do metal. Esta adsorção faz com que a carga na superfície metálica seja reduzida, diminuindo a Capacitância da Dupla Camada conforme mostrado no circuito elétrico equivalente.

O tempo utilizado para as extrações com solventes de polaridade crescente foi muito longo. Com o objetivo de minimizar este tempo, as substâncias inibidoras foram extraídas diretamente das cascas, em água a 80 ^{0}C. A inibição da corrosão deste extrato foi verificada em soluções de ácido sulfúrico e em cloreto de sódio a 3%. A inibição da corrosão em soluções contendo o cloreto é muito importante, devido ao papel do cloreto na corrosão tipo pite e a sua presença em vários alimentos, podendo provocar a corrosão nas embalagens metálicas. A diminuição do tempo de extração e a eficiência na inibição da corrosão apontam para uma utilização comercial da casca de manga. A casca é um produto barato e as substâncias extraídas diretamente na mesma poderiam ser utilizadas como anti-oxidantes tanto para os produtos alimentícios como para proteger as embalagens da corrosão. Um dos produtos naturais bastante utilizado na indústria como anti-oxidante é o ácido ascórbico.

As substâncias presentes na casca da manga também poderiam ser utilizadas na inibição da corrosão do aço presente no concreto. Observou-se que soluções de ácidos carboxílicos inibem efetivamente a corrosão do aço em concreto após a cura do cimento por mais de noventa dias, mesmo na presença de 2,5% de cloreto em peso [109].

Visando a aplicação comercial das substâncias presentes na casca da manga e a proteção de direitos, está sendo solicitada uma patente sobre o efeito inibidor

destas substâncias na corrosão do aço, através da Universidade Estadual de Campinas.

7. SUGESTÕES PARA OS PRÓXIMOS TRABALHOS

Para os próximos trabalhos com os inibidores extraídos dos vegetais estudados, sugere-se:

- Identificação das substâncias inibidoras da corrosão.
- Experimentos visando a utilização comercial dos extratos das cascas da manga e do abacate e da folha do repolho como inibidores de corrosão.
- Otimização do processo de extração das substâncias inibidoras.

8. BIBLIOGRAFIA

01. CECCHINI, M. A. G., *Proteção contra corrosão,* Senai SP, São Paulo, 1990. 11p.

02. MASTERTON, W. L. e SLOWINSKI, E. J. *Princípios de Química*, TRADUZIDO POR Jossyl de Souza Peixoto, 6ª edição, Editora Guanabara, 1990. 526p.

03. Report of the Committe on Corrosion and Protection, Dep. Of Trade and Industry, Her Majesty Stationay Office, London, 1971.

04. Economic Effects of Metallic Corrosion in the United States, NBSS Special Publication, 511-1 e 511-2, 1978.

05. GENTIL, V., *Corrosão*, 3ª. edição, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996. 39p.

06. BAILEY, G. and TURNER, M. E. D., *Industrial Corrosion,* **4**, p.9, 1986.

07. DAYTON, M. A.; EWING, A. G. and WIGHTMAN, R. M. *J. Electroanal. Chem.* **146**, p. 189, 1993.

08. BRUBAKER, G. R. and PHILPPIS, B. P. *Corrosion Chemisry,* American Chemical Society, Washington 1979. 134p.

09. MARTIN, R. L. *Corrosion,* **4**, p.694, 1993.

10. PAGE, C. L.; TREADAWAY, K. W. J.; BAMFORTH, P. B. *Corrosion of reinforcement in concrete.* London, Society of Chemical Industry, Elsevir Applied Science, p. 3 – 18, 1990.

11. MARCUS, P. and OUDAR, J., *Corrosion mechanisms in theory and pratice*, New York, Marcel Dekker, 1995. 70p.

12. CECCHINI, A. G., *Proteção contra corrosão.* SENAI – SP. São Paulo, 1990. 41p.

13. ATINKS, P. W. *Físico-Química.* Trad. Horacio Macedo. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1999. 136p. (Original inglês).

14. NOVOKSHCHENOV, V. *Corrosion* **6**, 50, p.477– 485, 1994.

15. MARCUS, P. and OUDAR, J., *Corrosion Mechanism in Theory and Practice*, Marcel Dekker, New York, 1995. 146p.

16. KRSTAJIC', N. V.; GRUG, B. N.; JOVANOVIC', S. M. and VOJNOVIC', M. V., *Eletrochim. Acta* **42**, 11, p.1685, 1997.

17. BENTISS, F.; TRAISNEL, M.; LAGRENEE, M. *Corrosion Sciene*, 42, p. 127 – 146, 2000.

18. OHI, M.; NISHIHARA, H. and ARAMAKI, K., *Corrosion Science* **50**, 3, p.226–233 1994.

19. HADZI-JORDANOV, S.; ANGERSTEIN-KOZOLOWSKA, H. VUKOVIC M. and CONWAY, B. E. *J. Electrochimica* **60**, p.359, 1975.

20. RICÓN, O. T.; CARRUYO, A. R.; ROMERO, D. and CUICA, E. *Corrosion,* **48**, p. 960, 1992.

21. ABDELAAL, M. S.; EL-MILIGY, A. A.; REINERS, G. and LORENZ, W. J *Electrochim. Acta*, **20**, p. 507, 1975.

22. GRUNDMEIER, G., et al *Eletrochim. Acta* **43**, 1-2, p.165-174, 1998.

23. SANTOS, J. R.; MATTOSO, L. H. C. and MOTHEO, A. J. *Eletrochim. Acta* **43**, 3-4, p.309-313, 1998.

24. MANDIC, Zoran; STUPNISEK-LISAC, Ema; MARTIN, Charles R.; GASPARRAC, Rahela. *J. Electrochemical Society* 147, 3, p.991, 2000.

25. JANG, J.; ISHIDA, H. *Corros. Sci.*, 33, p. 1053, 1992.

26. RAICHEVA, S. N.; ALEKSIEV, B. V.; SOKOLOVA, E.I. *Corros. Sci.,* 34, p.343, 1993.

27. MÜLLER, B.; KLÄGER, W. and KUBITZKI, G. *Corrosion Science* **39**, 8, p.1481-1485, 1997.

28. SVETLICIC, V. and KONTREC, J., *Electrochim. Acta* **43**, 5-6, p.589-598, 1998.

29. CAFUK, I.; BOZIC LONCARIC, A. and STUPNISEK-LISAC, E. *J. Corrosion* **54**, 9, p.713 – 720, 1998.

30. FONTANA, M. G., *Corrosion Engineering,* thind edition, McGraw-Hill International Edititions, 1978, p.291.

31. MUDALI, K. U.; REYNDERS, B. and STRATMAN, M. *Matls. Sci. Forum*, p. 723, 1994.

32. JONES, D.A. *Principles and prevention of corrosion Macmillam*, NY, 1992. 147-148p.

33. LACROIX, J. C.; MOSTEFAI, M.; HARVARD, G.; PHAM, M. C.; DOUCET, J.P and LACAZE, P. C.; *New Journal of Chemistry,* **19,** p. 979, 1995.

34. WHITTAKER, R. H. and FEENY, P. P. *Chemical Interactions between Species. Science*, v. 171, p.757, 1971.

35. AZIZ, K. and Shams El Din, A.M., *Corros. Sci.*, **5**, p.489, 1965.

36. GOMES, A. W. M., Dissertação de mestrado, *Inibidor de corrosão do alumínio metálico, em meio alcalino, obtido da casca do fruto de Punica granatum L*, Fortaleza, Ceará, 1994.

37. GROWCOCK, F. B.; TODD, W. W. and BRETZKE, H. C. *Corrosion Science,* **28**, p. 435, 1988.

38. SASTRI, V. S.; ELBOUJDAINI, M. and PERUMAREDDI, J. R., *Corros. Sci.*, **52**, p. 6, 1996.

39. CAO, C. N.; *Corrosion Science and Protection Technique,* **38**, p.2073, 1996.

40. DRAZIC, D. M. *Modern Aspect of Eletrochemistry, Plenum Press,* NY, 1989, 69p.

41. TRABANELLI, G. *Corrosion Mechanisms,* Marcel Dekker, New York, 1987, 119p.

42. ZINGALES, A. *Corros. Sci.* **54**, 8, p.606-618, 1998.

43. GONZÁLES, J. A. et al. *Corrosion Science,* **25**, 10, p.917 – 930, 1985.

44. LORENZ, W. J. *Corrosion Science,* **5**, p.121, 1965.

45. ROZENFELD, I. L. *Corrosion Inhibitors,* New York, NY: McGraw-Hill 1981.

46. MIRANDA, T. R. V. et al. Utilização do nitrito de sódio como inibidor do processo corrosivo em armaduras. SEMINÁRIO DE CORROSÃO NA CONSTRUÇÃO CIVIL – ABRACO, 4. Rio de Janeiro, 1990. p. 94 – 109.

47. EL-ETRE, A. Y., *Corrosion Science,* **40**,11, p.1845 –1850, 1998.

48. BOUAYED, M. *et al. Corrosion Science,* **41**, p.501–517, 1999.

49. ELMORSI,M. A. *Corrosion Science,* **41**, n°. 11, p.305 – 320, 1999.

50. EUROPEAN SYMPOSIUM ON CORROSION INHIBITIORS, 8th, 1995, *Inhibiting and accelarating efects of some amino acids on the corrosion of mild steel in 3 M H_2SO_4 solution:* Chemistry Department – Faculty of Science – Assiut University – Assiut (Egypt), Suppl.10, 343–352, 1995.

51. BRANDT, M.; FISHER, M. and SCHNABE, K. *Corrosion Science,* **10**, p. 631, 1970.

52. TAKAMURA, K. and KUSU, F. *J. Electrochim Soc.* **137**, p. 2132, 1990.

53. KENSUKE, A.; KUSUF.; OHE, K and TAKAMURA, K. *Eletrochimica Acta,* **42**, p. 2493 – 2498, 1997.

54. LUO, H.; GUAN, Y. C. and HAN, K. N. *Corrosion Science,* **8**, p. 622, 1998.

55. HLADKY, K; CALLOW, L. M; DAWSON, J. L. *Corrosion rates from impedance measurements: an introduction.* British Corrosion Journal, v. 15, n°. 1, p.20-25, 1980.

56. KERESZTES, Zs; TELEGDI, J.; BECZNER, J. and KÁLMÁN, E. *J. Electrochem. Soc.* **43**, p.78, 1998.

57. SALEH, M.R.; ISMAL, A.A. and HOSRY, El A.A., Br. *Corros. J.*, **17**, p.131, 1982.

58. MICKA, M. and SVATA, M., *J. Power Sources* **3,** p.167, 1978.

59. RAMANATHAN, L. V., *Corrosão e seu Controle*, Hemus editora Ltda., (sd) 274p.

60. BRUBAKER, G. R. and PHIPPS, P. B. *Corrosion Chemistry* American Chemical Society Chicago, 1979. 43p.

61. ITAGAKI, M. SUZUKI T. and WATANABE, K., *Corrosion Science,* v. 40, n°. 8, p.1255–1265, 1998.

62. ARAMAKI, K. and FUJIOKA, E., *Corrosion Science* **53**, 4, p.319 – 326, 1997.

63. WALTON, D. J.; CAMPBELL, C. J.; RICHARDS, P. G. and HEPTINSTALL, J. *Electrochimica Acta,* **42**, p. 3501, 1997.

64. SUTTER, E. M. M., et al. *Corrosion Science*, **41**, p. 105 –115, 1999.

65. SCHWEITZER, Philip A., *Corrosion and corrosion protection handbook,* second edition, revised and expanded, edited dited by Philip A. Schweitzer, 1988. 47-51p.

66. TOMAS F., et al. *Chem. Soc.* **111**, P. 7348, 1989.

67. POUCHET, Ch. J. and BEHNKE, J. *The Aldrich Library of ^{13}C and ^{1}H FT NMR Spectra,* edition I, vol. III, 1993.

68. BEDEN, B., *Journal General Review CA Section*: 72 (electrochemistry) – ACS 1997 (resumo do CD – ROM 97).

69. MENEGUZZI, A.; FERREIRA, C. A.; PHAM, M. C.; DELAMAR,M. and LACAZE, P. C. *Eletrochim. Acta* **44,** p. 2149 – 2156, 1999.

70. CASCUDO, O.; *O controle da corrosão de armaduras em concreto, inspeção e técnicas eletroquímicas,* editora UFG, Goiânia-GO-Brasil, 1997. 41p.

71. ESSASSI, E. *et al Corros. Sci.* **52**, 2, p.103–108, 1996.

72. RILEY, A. M.; WELLS, D. B. and WILLIAMS, D. E. *Corrosion Science*, **32**, p. 1307, 1991.

73. GENTIL, V., *Corrosão*, 3ª. edição, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 1996. 295p.

74. LUKOVITS, I. *Corrosion* **53**, 12, p.915-919, 1997.

75. BRUBAKER, G. R. and PHIPPS, P. B. P.; *Corrosion Chemistry*, American Chemical, Washington, 1979. 22p.

76. HUBER, C. G. and BONN, G. K., *J. Chromatogr.*, **58**, p.159, 1995.

77. PEREZ, E. et al. *Enciclopédia de Química*, São Paulo, **17**, p.79-92, 1992.

78. WHITE, R. E. *Corrosion* 54 (3), p187–193, 1998. (resumo de CD-ROM).

79. 8th European Symposium on Corrosion Inhibitiors (8 SEIC), Ann. Univ. Ferrara, N.,S., Sez.V, Suppl. N°. 10, 1995.

80. GABRIELLI, C. *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis* (Monograph); Solartron Instrumentation Group 1980, p. 53-61.

81. MUKERJEE, S. *J. Appl. Electrochem.* **20**, p. 537, 1990.

82. MARCUS, P.; OUDAR, J. and OLEFJORD, I., *Mater. Sci. Eng.* **42**, p. 191, 1980.

83. MULDER, W. H. and SLUYTERS, J. H. *Electrochimca* Acta, **33**, p. 303,1988.

84. LE-MEHAUTE, A. and CREPY G. *Solid State Ionics,* **17**, p. 9-10, 1983.

85. FONSECA, I. *Corrosão e Proteção de materiais* **7**, 4, p. 139 – 47, 1988.

86. GRANESE, S. L.; ROSALES, B. M.; OVIEDO, C. and ZERBINO, J. O. *Corrosion Science,* **33**, p. 1439, 1992.

87. GRANESE, S. L.; ROSALES, B. M. and GONZÁLEZ, C. O. *Prodceedings 3rd Iberoamerican Congress Corrosion and Protection*, Rio de Janeiro, Brazil, 1989, p. 176.

88. GRANESE, S. L.; GONZÁLEZ, C. O. and ROSALES, B. M. *Quimindustria '88*, La Habana, Cuba, 1988, p. 176.

89. DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, Rossi S., *Corrosion Science* **54**, 8, p. 602, 1998.

90. NEWMAN, R. C.; SHAHRABI, T. *Corrosion Science,* **27**, p. 827, 1987

91. TRABANELLI, G. *Corrosion,* **47**, p. 410, 1991.

92. DANIELE, S.; LAVAGNINI, I. BALBO, M. A. and MAGNO, F. *J. Eletro anal. Chem.* **404**, 105, 1996.

93. CORREIA, A. and MACHADO, A. S. *Eletrochimica Acta,* **43**, p. 367-373, 1998.

94. SADOUGH, V. A.; AUDOUARD, J. P. and MARCUS, P. *Corrosion Science,* **36**, p. 1825, 1994.

95. ABDEL-AAL, M. S.; ISSA, I. M. and ZEDAN, A. *J. Appl. Eletrochem.,* **6**, p. 79, 1976.

96. DEVANATHAN, M. A. V. and STACHURSKI, Z. *Proc. Roy. Soc.* London A270, p. 90, 1962.

97. KENDIG, M.; MANSFELD, F. and TSAI,S. *Corrosion Science*, **23**, 4, p. 317 – 329, 1983.

98. COSTA, D. and MARCUS, P. *Proceedings of the European Symposium on Modification of Passive Films*, EFC 12, 1994, p. 17.

99. MARCUS, P. *Corrosion Science*, **36**, p. 2155, 1994.

100. SKINNER, N. G. and HALL, E. A. H. *Synth. Met.* **63**, p. 133, 1994.

101. WALKER, R. *Corrosion,* **32**, p. 339, 1976.

102. KURON, D.; BOTTA, A.; GRAFEN, H. and WERKST. *Korros.*, **36**, p. 407, 1985.

103. MANSFELD, F. and SMITH, T.; *Corrosion*, **29,** p. 105, 1973.

104. HAMMOUTIB, et. al. *Corrosion Science*, **51**, 6, p. 411 – 416, 1995.

105. YANG, W. P.; COSTA, D. and MARCUS, P. *J. Electrochemica Soc.* **141**, p. 2669, 1994.

106. CROUSIER, J.; PARDESSUS, L. and CROUSSIER, J. P. *Eletrochimica Acta*, **33**, p. 1039, 1988.

107. MAURICE, V.; TALAH H. and MARCUS, P. *Surf. Sci.* **304**, p. 98, 1994.

108. CICILEO G. P.; ROSALES, B. M.; VARELA, F. E. and VILCHE, J. R. *Corrosion Science,* **40**, p. 1920, 1998.

109. SAGOE-CRENTSIL, K.K.; YILMAZ, V.T and GLASSEN, F. F. *Cement Concrete Reseach,* **6**, p. 1380-1383, 1993.

9. GLOSSÁRIO

Ânodo – Eletrodo no qual ocorre oxidação, corrosão.

Aquoso – Referente à água.

Aço carbono – Também denominado de aço doce, é uma liga de ferro-carbono contendo de 0,008% até 2,0% de carbono, e outros elementos residuais, resultantes do processo de fabricação: fósforo, enxofre, manganês e silício.

Cátodo – Eletrodo onde ocorre a redução e praticamente nenhuma corrosão.

Contorno do grão – Limites entre grãos preenchidos com materiais de ponto de fusão mais baixo de um agregado cristalino.

Corrosão – Deterioração de um material devido ao meio que está presente.

Corrosão alveolar – Corrosão em pequenas áreas, caracterizada por apresentar cavidades nas superfícies metálicas com fundo arredondado.

Corrosão eletroquímica – Ocorre em meios úmidos, quando os elétrons são originados em um lugar e consumidos em outros, como um pilha ou elemento de corrosão.

Corrosão por esfoliação – Corrosão que aumenta paralelamente à superfície externa do metal, com desprendimento de camadas, lâminas ou escamas do material metálico, devido à formação de produtos de corrosão.

Corrosão filiforme – Ocorre sob película, na forma de linhas finas distribuídas aleatoriamente.

Corrosão gráfitica – Tipo de corrosão que ocorre no ferro fundido cinzento, a baixa temperatura, quando o ferro metálico é convertido em produtos de corrosão, restando a grafite.

Corrosão intergranular – Corrosão eletroquímica localizada nos contornos dos grãos de um metal ou liga, que perdendo suas propriedades mecânicas, podem romper através de pequenos esforços.

Corrosão por dezincificação – Corrosão que ocorre em ligas que contém zinco (normalmente latão), ocorrendo perda de zinco e deixa um resíduo superficial, ou depósito de um ou mais componentes menos ativos (normalmente cobre).

Corrosão por fragilidade pelo hidrogênio – Perda de ductilidade causada pela difusão do hidrogênio no material metálico.

Corrosão por pite – É todo tipo de corrosão que ocorre preferencialmente em pequenas áreas.

Corrosão uniforme – Se caracteriza pela perda regular de espessura.

Corrente elétrica – Fluxo de elétrons.

Densidade de corrente – Corrente por unidade de área, que pode ser expressa em ampères por decímetro quadrado.

Deszincificação – Forma de corrosão no latão (liga de 30% Zn e 70% Cu), na qual o zinco é retirado da liga, deixando um resíduo esponjoso de cobre, Cu. Podem também ser chamado de deszincicação.

Dupla camada – Interface entre o eletrodo e o eletrólito onde ocorre a separação de cargas.

Eletrodo – Metal em contato com eletrólito, atua como um ponto onde a corrente elétrica entra ou deixa o metal.

Eletrodo auxiliar – Eletrodo utilizado em estudo de polarização para passar corrente para o eletrodo de trabalho, em corrosão são usado metais que não sofrem corrosão.

Eletrodo de trabalho – Eletrodo teste ou amostra sob estudo em uma célula eletroquímica.

Eletrólito – Meio condutor iônico, uma solução aquosa por exemplo.

Grão metálico – Cristal individual do metal.

Inibidor de corrosão – Espécie orgânica ou inorgânica que pela sua ação física, química ou físico-química previne ou reduz a corrosão.

Impedância (Z) – É a relação entre a voltagem e a corrente elétrica do circuito, corresponde a um número complexo e tem como unidade ohms. O módulo do vetor Z é decomposto na impedância real e na impedância imaginária.

Liga metálica – Material que contém dois ou mais elementos, sendo um deles metal.

Laca – Tinta ou verniz em que o veículo é a resina.

Meio – Circunvizinhanças ou condições em que se encontra o material.

Oxidação – Perda de elétrons por um constituinte (reagente) de uma reação química.

Película (barreira) – Fina camada superficial que pode ser vista ou não.

Pilha de corrosão – Conjunto formado por dois condutores metálicos, separados pelo condutor iônico, tendo um deles a capacidade de funcionar como ânodo e outro cátodo.

Pite – Cavidade na superfície metálica, que apresenta o fundo em forma angular, é normalmente maior do que o seu diâmetro.

Pigmento (tinta) – Sólido responsável pela cor, que participa do revestimento resultante da pintura.

Potencial de corrosão – Potencial de uma superfície metálica corroendo em um eletrólito, em relação a um eletrodo de referência.

Potenciostato – Equipamento eletrônico que mantém um eletrodo a um potencial constante.

Taxa de corrosão – Velocidade com a qual a corrosão ocorre, normalmente como perda de massa por unidade de área, em unidade de tempo, ou a profundidade corroída do metal em unidade de tempo.

Tinta – Mistura uniforme de sólidos e líquidos capazes de fornecer após a aplicação, revestimento sólido aderente protetor e de efeito estético à superfície pintada.

Veículo (tinta) – Parte líquida da tinta, com o pigmento e outros sólidos formam o revestimento que resulta na pintura.

Verniz – Tinta sem pigmento.