



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Uso do extrato aquoso das folhas de *Syzygium cumini*
como potencial inibidor de corrosão para o aço carbono
em meio ácido**

Markus Vinicius Leal da Silva

Florianópolis
Fevereiro/2022

Markus Vinicius Leal da Silva

Uso do extrato aquoso das folhas de *Syzygium cumini* como potencial inibidor de corrosão para o aço carbono em meio ácido

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

Almir Spinelli
Nome do orientador

Markus Vinicius Leal da Silva
Nome do aluno

Florianópolis
Fevereiro/2022

Agradecimentos

Quero agradecer por todo o apoio que a Universidade Federal de Santa Catarina me forneceu durante todos os anos da minha graduação, abrindo as portas para que eu entre no mundo acadêmico.

Também gostaria de deixar clara a gratidão que possuo pelo professor Almir Spinelli por ter me proporcionado a possibilidade de realizar meus trabalhos de iniciação científica no Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos (GEPEEA), local onde encontrei excelentes colegas de trabalho como o doutorando Everton de Britto Policarpi.

Não posso deixar de agradecer ao CNPq e à CAPES que forneceram aporte financeiro para que pudéssemos comprar nossos equipamentos e reagentes. Por último, mas não menos importante gostaria de agradecer o apoio da minha família e a proteção de Deus durante todos esses anos de graduação.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DA LITERATURA.....	2
3 OBJETIVOS.....	8
3.1 Objetivos gerais.....	8
3.1.1 Objetivos específicos.....	8
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	9
4.1 Soluções e reagentes.....	9
4.2 Processo de extração.....	9
4.3 Ensaio eletroquímico.....	10
4.4 Eletrodos e célula.....	10
4.5 Análise de superfície (FT-IR, MEV e ângulo de contato).....	11
4.6 Tratamento de resíduos.....	11
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	12
5.1 Potencial de circuito aberto.....	12
5.2 Polarização potenciodinâmica.....	13
5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	15
5.4 Efeito da temperatura.....	17
5.5 Isotermas de adsorção.....	22
5.6 Potencial de carga zero.....	23
5.7 Análise de superfície.....	23
5.8 Mecanismo de inibição.....	26
5.9 Comparação com outros trabalhos.....	28
6 CONCLUSÃO	29
7 REFERÊNCIAS	30

LISTA DE FIGURAS

Fig. 1. Curvas de Tafel para processos controlados por ativação.	4
Fig. 2. Diagrama de Nyquist de impedância para uma reação com transferência de elétrons.	5
Fig. 3. Gráfico de Bode para o circuito proposto.	6
Fig. 4. Potenciais de circuito aberto para o aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem e com diferentes concentrações do EFSC.....	12
Fig. 5. Curvas de Tafel para o aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem inibidor e com diferentes concentrações do EFSC.	14
Fig. 6. a) Gráfico de Nyquist; b) gráfico de Bode; para o eletrodo de aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem e com diferentes concentrações do EFSC e c) o circuito equivalente proposto.....	15
Fig. 7 Eficiência de inibição para a concentração do extrato de $0,3 \text{ g L}^{-1}$ em função da temperatura..	18
Fig. 8 Estudo do efeito da temperatura para a reação de dissolução do aço em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem e com diferentes concentrações do EFSC.	19
Fig. 9. Estudo dos parâmetros do estado ativado para a reação de corrosão do aço em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença de $0,3 \text{ g L}^{-1}$ do EFSC.	20
Fig. 10. Isoterma de Langmuir para o EFSC sobre a superfície do aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	22
Fig. 11. Gráfico da resistência de transferência de carga em função do potencial para o aço em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem o inibidor e com $0,3 \text{ g L}^{-1}$ do extrato de SC.	23
Fig. 12. Espectro de infravermelho com transformada de Fourier para o aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. (a) Aço antes, (b) depois de 24 h imerso em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $0,3 \text{ g L}^{-1}$ do EFSC e (c) o EFSC seco.	24
Fig. 13. MEV para a) aço carbono polido, b) aço imerso 24 h em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem extrato e c) aço imerso 24 h em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $0,3 \text{ g L}^{-1}$ do extrato de SC.	25
Fig. 14. Medida do ângulo de contato do: a) aço carbono polido; b) aço imerso 24 h em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem inibidor; c) aço imerso 24 h em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $0,3 \text{ g L}^{-1}$ do extrato de SC.	26
Fig. 15. Ilustração do mecanismo de inibição do EFSC no aço carbono.	27

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Dados de PDP para aço carbono em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} sem extrato e nas concentrações de 0,1 g L^{-1} , 0,2 g L^{-1} e 0,3 g L^{-1} do EFSC.	14
Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos obtidos através de EIE para aço carbono em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}	17
Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos obtidos por meio do estudo do efeito da temperatura para a reação de oxidação do ferro presente no aço carbono em meio ácido.	21
Tabela 4. Comparação da eficiência de inibição com outros trabalhos publicados.	28

LISTA DE ABREVIATURAS

EFSC - Extrato das folhas de <i>Syzygium cumini</i>
PCA, E_{PCA} – Potencial de circuito aberto
PPD - Polarização potenciodinâmica
EIE – Espectroscopia de impedância eletroquímica
FT-IR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
PCZ, E_{PCZ} – Potencial de carga zero
E_r – Potencial racional de Antropov
C_{in} – Concentração do inibidor
i_{corr} – Densidade de corrente de corrosão
E_{corr} – Potencial de corrosão
R_p – Resistência a polarização
β_a – Constante anódica de Tafel
β_c – Constante catódica de Tafel
$\eta_{\%R,P}$ - Eficiência de inibição obtida por meio da técnica de EIE e PPD
R_s – Resistência da solução
R_{tc} – Resistência à transferência de carga
Q_{cpe} – Elemento de fase constante
L – Elemento indutivo
C_{dl} – Capacitância da dupla camada elétrica
$ Z $ - Módulo da impedância total
ω – Frequência angular
Φ – Angulo de fase
A – Fator pré exponencial
E_a – Energia de ativação de Arrhenius
R – Constante dos gases

T – Temperatura absoluta

$\Delta^\ddagger H^\circ$ - Variação da entalpia padrão do estado de transição

$\Delta^\ddagger S^\circ$ - Variação da entropia padrão do estado de transição

Θ_P – Recobrimento obtido por meio da técnica de PPD

Θ_R – Recobrimento obtido por meio da técnica de EIE

$K_{ads,P}$ – Constante de adsorção de Langmuir obtidas por meio da técnica de PPD

$K_{ads,R}$ – Constante de adsorção de Langmuir obtidas por meio da técnica de EIE

RESUMO

A eficiência do extrato aquoso das folhas de *Syzygium cumini* (EFSC) como inibidor de corrosão foi estimada para o aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ pelas técnicas de polarização potenciodinâmica (PPD) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Ficou claro nos estudos que a eficiência de inibição aumenta com o aumento da concentração do EFSC devido à diminuição da corrente catódica e ao bloqueio geométrico da superfície metálica. A corrente de corrosão diminuiu de $1,286 \text{ mA cm}^{-2}$ no branco para $0,212 \text{ mA cm}^{-2}$ na concentração de $0,3 \text{ g L}^{-1}$ do extrato. O potencial de carga zero obtido por meio da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica indica que a superfície do aço carbono está polarizada com cargas positivas. A energia de ativação para a reação de oxidação do ferro presente na liga de aço carbono aumentou por um fator de 1,66 na presença do EFSC. A presença de moléculas orgânicas contidas no EFSC foi confirmada por FT-IR. Foram observadas bandas referentes a estiramentos C=O, C-O-C e C-H. A adsorção na superfície metálica foi avaliada por meio do modelo de isoterma de Langmuir. Os valores de $K_{\text{add,P}}$ e $K_{\text{add,R}}$ obtidos foram maiores que 1, o que sugere a formação espontânea da camada de adsorbato. A proteção conferida contra a corrosão do aço carbono em meio ácido foi confirmada também pelas técnicas de ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Foi observada uma diminuição da rugosidade da superfície do aço carbono na presença do extrato comparado ao processo de corrosão não inibido. Por meio dos resultados obtidos com os ensaios eletroquímicos e a análise de superfície foi possível propor um modelo para o mecanismo de inibição do EFSC. No modelo é considerada a polaridade da superfície, o efeito das moléculas orgânicas do EFSC e o papel dos íons $\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}/\text{H}_3\text{O}^+$.

Palavras-chave: EFSC, PPD, EIE, Inibidor de corrosão

1 INTRODUÇÃO

O fenômeno da corrosão eletroquímica pode ser definido como a degradação química dos metais e ligas metálicas por meio de mecanismos que envolvem a transferência de elétrons. Os produtos de corrosão dependem do material do meio corrosivo. Óxidos, hidróxidos, carbonatos e sulfatos de metais são os mais comuns. Em alguns casos a camada formada por essas espécies pode fornecer proteção à corrosão, como acontece em ligas de aço inoxidável (óxido de cromo) e também no alumínio metálico (óxido de alumínio).

Os processos de produção de aço necessitam de grande quantidade energia, seja o carvão ou o gás natural utilizado nos altos fornos, ou a energia elétrica nos processos de aciaria. É necessário ter a noção da quantidade em massa de material que é perdida anualmente por processos de corrosão já que nossas estruturas são baseadas em aço. Assim a escolha adequada do material com o objetivo de ter o controle contra a degradação física e química é essencial para a economia de matéria prima e energia.

Entre alguns mecanismos utilizados para prevenção da degradação química dos metais destacam-se os revestimentos anticorrosivos e os inibidores de corrosão em solução. Entretanto, alguns destes processos envolvidos nas metodologias citadas incluem etapas que podem colocar a saúde do trabalhador e do meio ambiente em risco. Historicamente destaca-se o período em que se fazia o uso de inibidores em solução contendo sais de arsênio, cromatos e dicromatos e a geração de resíduos provenientes de outros inibidores sintéticos. Com o desenvolvimento industrial e comercial novos conceitos que envolvem a produção de matérias-primas e materiais de forma mais limpa vieram à tona: desenvolvimento autossustentável e conseqüentemente a química verde.

Com o intuito de adaptar as metodologias de produção aos conceitos de sustentabilidade, diversas áreas de pesquisa avaliaram e incluíram a aplicação de extratos naturais como fonte de matéria prima, como a produção de nanopartículas metálicas, pontos quânticos de carbono, surfactantes, enzimas, inibidores de corrosão, entre outros. A aplicação de extratos naturais como potenciais inibidores de corrosão e para produção de outros materiais é avaliada como promissora e

sustentável. Podem ser utilizadas diversas partes das plantas como caules, folhas, sementes, raízes entre outras. Diferentes metodologias podem ser aplicadas no processo de extração com intuito de obter frações ricas em alcaloides, aminoácidos e compostos fenólicos. Portanto o intuito desse trabalho é a avaliação de um extrato natural com base nas folhas da espécie *Syzygium cumini* com potencial para uso como inibidor de corrosão do aço carbono em meio ácido.

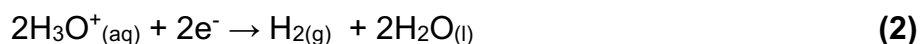
2 REVISÃO DA LITERATURA

O fenômeno da corrosão do aço carbono é um processo espontâneo devido à instabilidade termodinâmica do metal frente a espécies oxidantes (O_2 atmosférico e meio ácido). A corrosão é classificada de várias formas. Pode ser intrínseca do material, como a corrosão uniforme, e extrínseca como a corrosão galvânica. A forma em que o fenômeno da corrosão ocorre depende do meio e do material envolvido¹.

Estima-se um gasto anual de 4% (296 bilhões de reais em 2020) do PIB brasileiro relacionado à corrosão metálica. Este montante é destinado principalmente ao desenvolvimento de novas tecnologias de prevenção e à manutenção e troca de peças atingidas pela corrosão².

O aço carbono é composto principalmente de ferro com até 2,11% de carbono. É uma liga metálica bastante utilizada na indústria para propósitos estruturais, produção de automóveis e ferramentas e em dutos que transportam petróleo, por exemplo³. Para limpar as peças de aço atingidas pela corrosão atmosférica ou por incrustações causadas por depósitos de sais, soluções ácidas são usadas no meio industrial em processos como o de decapagem ácida¹.

O fenômeno de corrosão do aço carbono em meio ácido é comumente relatado como uniforme e em geral apresenta as semirreações de oxidação do ferro (**Eq. 1**) presente no metal e a redução de íons H_3O^+ (**Eq. 2**) com o desprendimento de gás hidrogênio da superfície metálica.



Com o intuito de minimizar as perdas do metal, inibidores de corrosão são aplicados ao sistema para retardar uma ou ambas as semirreações acima. Os inibidores de corrosão em solução são classificados como inorgânicos ou orgânicos em relação a composição. Podem ser catódicos, anódicos ou mistos conforme a reação inibida⁴.

Alguns inibidores sintéticos podem ser nocivos à saúde do trabalhador e ao meio ambiente⁵. Portanto é de grande interesse avaliar o potencial para uso de extratos naturais como inibidores de corrosão em solução para metais em meio ácido. Seu uso em metais como cobre e ligas de aço em meio ácido estão apresentados na literatura^{6,7}. A diversidade de compostos orgânicos presentes faz com que os extratos naturais tenham potencial para uso como inibidores de corrosão ambientalmente amigáveis. A eficiência como inibidores de corrosão das moléculas orgânicas está relacionada à adsorção química e física na superfície do metal. A presença de heteroátomos (N, O, S e P) com capacidade de doar elétrons para o metal, e orbitais π vazios, capazes de realizar retro doação com os átomos do metal são fatores a serem destacados na ação de um inibidor orgânico de corrosão⁸⁻¹⁰.

Os extratos naturais usados como inibidores de corrosão podem ser caracterizados por meio da técnica espectrofotométrica de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)¹¹. Por meio de informações obtidas por essa técnica é possível identificar grupos funcionais das moléculas contidas nos extratos naturais na superfície do aço carbono¹².

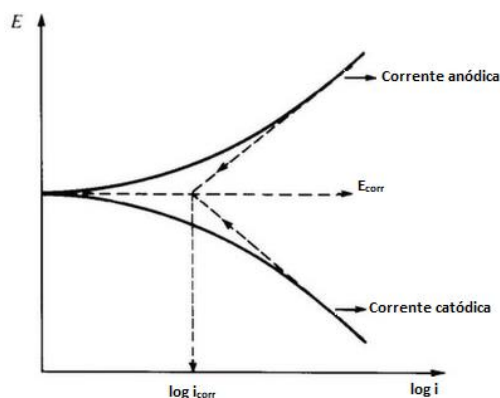
A eficiência dos extratos naturais como inibidores de corrosão pode ser estimada por meio das técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica (PPD) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Os pesquisadores que investigam o fenômeno da corrosão utilizam principalmente as normas técnicas estabelecidas pela Sociedade Americana de Testes e Materiais (ASTM). As normas propostas pela ASTM servem de guia para a execução dos experimentos e obtenção dos resultados de forma reprodutível.

A técnica de PCA consiste em observar o potencial elétrico no qual o processo de corrosão ocorre¹³. A técnica permite aferir variações estruturais na interface eletrodo-dupla camada elétrica/solução. A presença de uma camada de óxidos de

ferro confere ao eletrodo proteção à corrosão, porém em meio ácido ocorre a dissolução desses óxidos de ferro. A solubilização desta camada é acompanhada por deslocamento do potencial de circuito aberto do eletrodo para valores mais negativos, ou seja, uma maior tendência termodinâmica da liga metálica à corrosão. Também podem ocorrer variações no potencial do eletrodo durante o processo de corrosão devido ao aumento da rugosidade da superfície.

A partir de curvas de polarização obtidas através da PPD é possível avaliar a cinética de transferência de elétrons nas reações envolvidas no processo de corrosão. A **Fig. 1** mostra as curvas logarítmicas de polarização (curvas de Tafel) para processos controlados por ativação. As curvas de E versus $\log i$ representam a cinética das reações redox envolvidas na superfície do eletrodo. A curva anódica representa a reação de oxidação de um metal hipotético enquanto a curva catódica compreende as possíveis reações de redução sobre o eletrodo.

Fig. 1. Curvas de Tafel para processos controlados por ativação.



Fonte: V. Gentil, Corrosão, LTC – Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, RJ, 1996, p. 107.

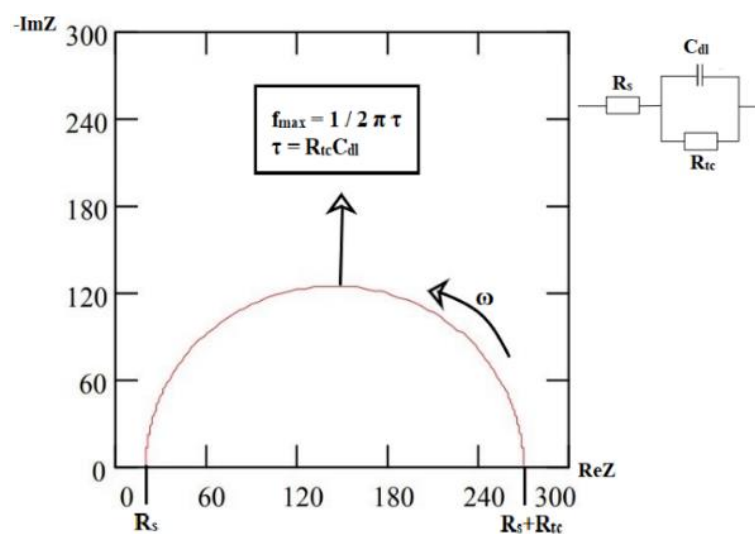
(Modificado pelo autor)

A extrapolação da parte linear das curvas de polarização (método da extrapolação de Tafel) possibilita a determinação da corrente de corrosão i_{corr} e do potencial de corrosão E_{corr} . O ponto de intersecção das retas define E_{corr} e $\log i_{corr}$, onde a corrente total é zero. Nesse potencial a corrente zero medida indica que os elétrons fornecidos pelas reações de oxidação são consumidos pelas espécies que são reduzidas na superfície do eletrodo durante o processo de corrosão. Portanto,

observa-se que a técnica de PPD é útil para determinar as taxas de corrosão na presença de extratos naturais¹⁴. Por meio dos resultados de densidade de corrente de corrosão i_{corr} é possível estimar a eficiência de inibição. O estudo do efeito da temperatura é realizado com os dados obtidos pela técnica de PPD. Os resultados de i_{corr} são aplicados nas equações de Arrhenius e do estado de transição de Eyring para obtenção dos parâmetros relacionados ao processo de ativação da reação de dissolução ácida do ferro presente no aço. Com base nos resultados obtidos é possível avaliar o papel dos extratos naturais no processo de ativação da reação de corrosão do aço¹⁵.

A técnica de EIE é uma técnica que faz uso de potenciais elétricos senoidais de baixa amplitude em frequências na faixa dos mili Hertz (mHz) aos quilo hertz (kHz). A partir desta técnica é possível avaliar o comportamento elétrico da superfície metálica na presença de extratos naturais¹⁶. É possível identificar a presença de elementos capacitivos, resistivos e indutivos ou a combinação destes elementos como observado em processos controlados por transferência de carga por exemplo. A **Fig. 2** representa o diagrama de Nyquist de impedância para um processo hipotético de transferência de elétrons controlado por ativação na superfície do eletrodo.

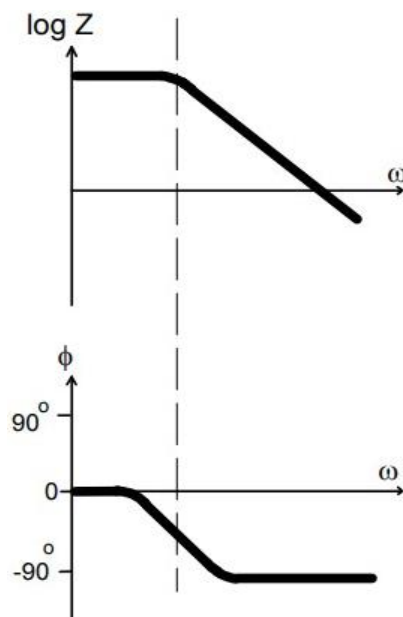
Fig. 2. Diagrama de Nyquist de impedância para uma reação com transferência de elétrons.



Fonte: INSTRUMENTS, Gamry. Basics of electrochemical impedance spectroscopy. G. Instruments, Complex impedance in Corrosion, 2007, p.18. (Modificado pelo autor).

A impedância total para o circuito proposto é composta por uma parte imaginária dependente da frequência representada pela capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl} eixo y) e uma parte real independente da frequência, formada pelos elementos resistivos (eixo x). O modelo proposto é chamado de circuito de Randles. Este é um dos modelos utilizados para simular os dados obtidos de impedância eletroquímica em processos de corrosão do aço carbono em meio ácido. O modelo leva em conta a formação de uma dupla camada elétrica e a presença de reações redox na interface eletrodo-dupla camada elétrica/eletrodo. Para este modelo é possível obter C_{dl} e as resistências da solução (R_s) e à transferência de carga (R_{tc}). R_s é obtido no primeiro ponto onde a curva de impedância intercepta o eixo x, já R_{tc} é equivalente ao diâmetro do semicírculo formado pela curva de impedância. A presença de uma constante de tempo capacitiva ($\tau = R_{tc}C_{dl}$) associada a um mecanismo de carga e descarga é justificada pelas reações de transferência de elétrons entre a solução e a interface dupla camada elétrica/eletrodo. Através desta técnica também é possível estimar a eficiência de inibição dos extratos naturais e de outros inibidores em solução¹³.

Fig. 3. Gráfico de Bode para o circuito proposto.



Fonte: INSTRUMENTS, Gamry. Basics of electrochemical impedance spectroscopy. G. Instruments, Complex impedance in Corrosion, 2007, p. 5.

Outra forma de apresentar os valores de impedância eletroquímica obtidos é através das representações de Bode, **Fig. 3**. Estas representações deixam explícita a frequência do sinal aplicado, o que não acontece no diagrama de Nyquist. O logaritmo do módulo da impedância eletroquímica total ($\log |Z|$) e o ângulo de fase (Φ) são representados em função da frequência angular do sinal (ω).

Essas representações auxiliam na visualização direta de R_s e R_{tc} , em que os valores de $|Z|$ são tomados em função da frequência. Com base na variação da impedância eletroquímica conforme ocorre a mudança de frequência, é possível identificar a presença de elementos capacitivos e indutivos de forma prática. A forma que a impedância eletroquímica varia em função da adição do extrato deve ser interpretada conforme $|Z|$ se altera, e em seguida sua consequência no ângulo de fase entre a corrente observada e o potencial aplicado.

É possível calcular por meio da técnica de EIE o potencial de carga zero da superfície metálica. Com base nesse dado são obtidas informações sobre o papel dos íons e espécies neutras presentes na solução no mecanismo de inibição dos extratos naturais¹⁷.

O comportamento adsorptivo dos extratos naturais na superfície metálica em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ é avaliado por meio do modelo de isothermas de Langmuir. Os valores de recobrimentos são obtidos através das técnicas de PPD ou EIE por suas relações de eficiência de inibição. O uso destes modelos permite estimar a espontaneidade e a estabilidade para a formação de uma camada de adsorbato sobre a superfície metálica¹³.

A caracterização da superfície metálica mediante o processo de corrosão, na ausência e na presença de extratos naturais, pode ser avaliada pelas técnicas de ângulo de contato e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Por meio da técnica de ângulo de contato é possível obter informações sobre a hidrofobicidade da superfície e relacioná-la com a sua rugosidade. A partir da análise microscópica do eletrodo metálico é possível estimar o efeito das moléculas contidas nos extratos naturais sobre a superfície antes e após o processo de corrosão do aço em meio ácido. Através da MEV é possível analisar uma micro área do aço e estimar a redução do dano causado a superfície após o ataque ácido na presença de Inibidores de

corrosão em solução. Assim é possível estimar o efeito das moléculas orgânicas contidas no extrato natural retardando ou não o fenômeno da corrosão¹⁸.

Com base na revisão feita acima conclui-se que o uso de extratos naturais como potenciais inibidores de corrosão coloca-se como promissor. Optou-se por investigar espécies do bioma Pantanal que possui uma flora bastante diversificada que compreende espécies de outros biomas brasileiros, como o Cerrado e a Mata Atlântica optando especificamente pela espécie *Syzygium cumini*¹⁹. No Brasil a espécie não possui uso estabelecido na dieta da população. Suas folhas possuem propriedades antioxidantes e seus principais constituintes químicos são os ácidos ferúlico, gálico e elágico²⁰. Observa-se que seu uso como inibidor de corrosão para o aço carbono em meio ácido não está definido. Assim acredita-se que o extrato das folhas da espécie de SC pode ser efetivo inibindo o processo de corrosão metálica devido à presença de compostos com as características necessárias para a adsorção na superfície metálica. O uso do EFSC como inibidor de corrosão ambientalmente amigável foi avaliado através das técnicas eletroquímicas de PCA, PPD e EIE. Informações sobre os parâmetros termodinâmicos envolvidos serão obtidos por meio do estudo do efeito da temperatura para a reação de oxidação metálica. A caracterização da superfície do aço e do próprio extrato será feita por FTIR. A morfologia da superfície metálica será avaliada através de MEV e ângulo de contato.

3 OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Avaliar o uso do extrato aquoso das folhas de *Syzygium cumini* (EFSC) como inibidor de corrosão ambientalmente amigável para o aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

3.1.1 . Objetivos específicos

- Obter a espécie vegetal e preparar o extrato;
- Obter e preparar o eletrodo de trabalho;
- Caracterizar por FT-IR o extrato;

- Determinar os parâmetros eletroquímicos e a eficiência de inibição do EFSC no processo de corrosão do aço em meio ácido através das técnicas eletroquímicas de PCA, PPD e EIE.
- Caracterizar a superfície metálica antes e depois do processo corrosivo por meio das técnicas de FT-IR, MEV e ângulo de contato.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Soluções e reagentes

Foi preparada uma solução estoque $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ de H_2SO_4 99,8% (Carlo Erba Reagentes). Uma solução saturada de KCl foi utilizada como eletrólito em capilar de Luggin-Haber para conexão elétrica do eletrodo de referência. As soluções de trabalho foram preparadas com H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem inibidor de corrosão (branco) e nas concentrações de $0,1 \text{ g L}^{-1}$, $0,2 \text{ g L}^{-1}$ e $0,3 \text{ g L}^{-1}$ do EFSC. Foi utilizada água deionizada para o preparo das soluções.

4.2 Processo de extração

A matéria prima foi obtida através de árvores locais no estado de Santa Catarina dentro do município de Palhoça em janeiro de 2019 ($27^\circ 42' 25.2''\text{S}$ $48^\circ 39' 02.1''\text{W}$). Realizou-se a secagem de 100 gramas das folhas de *Syzygium cumini* em uma estufa (Estufa de secagem e esterilização modelo 315 SE, FANEM – São Paulo, Brasil), por 24 h a temperatura de $40 \text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente as folhas foram moídas em moinho de facas (De Leo - Porto Alegre, Brasil). Iniciou-se a extração a partir de 70 gramas de folhas secas moídas. O restante das folhas foi armazenado a $-10 \text{ }^\circ\text{C}$. Em 700 mL de água deionizada, o sistema foi colocado sob aquecimento e agitação em chapa por 4 h a $70 \text{ }^\circ\text{C}$. Após o sistema esfriar, o sobrenadante foi recolhido e colocado em tubos de 15 mL para centrifugação a 3000 rpm por 20 minutos e, em sequência, filtrado sob gravidade em papel filtro comum com auxílio de um funil de vidro fixo em um suporte com garra. A concentração do extrato foi obtida por meio de evaporação, com a medida realizada em triplicata. Obteve-se o valor de concentração comum (C_{in}) de sólidos dissolvidos de $9,98 \text{ g L}^{-1}$.

4.3 Eletrodos e célula

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula de três eletrodos com 80 mL de solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O eletrodo de trabalho foi obtido através de uma placa de aço carbono (C: 0,21, Mn:0,40, P: 0,04, S: 0,03, Fe: balanço de massa%) moldada de forma de disco com a área da superfície exposta à solução de $0,78 \text{ cm}^2$ e em seguida colado em suporte de vidro com resina epóxi Loctite® Durepoxi. Antes dos testes o eletrodo foi lixado com lixas de carvão de silício de granulometria de 80 até 1200 e na sequência imerso em banho de ultrassom por um minuto. O eletrodo foi então mergulhado em acetona e lavado novamente com água deionizada. O eletrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl} - \text{KCl}_{(\text{sat})}$ (model RE-1CP, ALS Co., Ltd, Japan) foi utilizado como referência conectado a célula através de um capilar de Luggin-Haber preenchido com solução saturada de KCl. Um bastão de grafite foi utilizado como contra eletrodo.

4.4 Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados com auxílio de um potenciostato modelo PalmSens 4 (Palm Instruments BV, Holanda) e os resultados foram obtidos e analisados com o uso do software PSTrace para Windows versão 5.6. As medidas de E_{PCA} para o eletrodo de trabalho sem o inibidor de corrosão e com EFSC $0,1 \text{ g L}^{-1}$, $0,2 \text{ g L}^{-1}$ e $0,3 \text{ g L}^{-1}$ foram obtidas através do gráfico do potencial em função do tempo obtido via software em 1 h de imersão em meio ácido.

A cinética das reações envolvidas no eletrodo de aço foi analisada em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e na presença do extrato de SC ($0,1$ a $0,3 \text{ g L}^{-1}$) através da PPD após 1 h de imersão. Foi utilizada uma faixa de potencial de -250 mV até $+150 \text{ mV}$ versus o E_{PCA} numa velocidade de varredura de $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ [23].

A energia relacionada ao processo de ativação para a reação de oxidação do ferro presente no aço carbono foi obtida com os dados da densidade de corrente de corrosão do metal, através da PPD nas temperaturas de $15 \text{ }^\circ\text{C}$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $35 \text{ }^\circ\text{C}$ e $45 \text{ }^\circ\text{C}$. Os resultados foram ajustados à equação de Arrhenius. O comportamento adsorptivo do EFSC foi determinado com uso do modelo de Langmuir.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizada ao aplicar um sinal senoidal na faixa de frequência de 50 kHz até 10 MHz com amplitude de 10 mV em torno do E_{PCA} . Medidas de potencial de carga zero (E_{PCZ}) foram obtidas por meio da EIE na faixa de potencial de ± 100 mV vs E_{PCA} , com aplicação de perturbações senoidais de ± 10 mV.

4.5 Análise de superfície (FT-IR, MEV, ângulo de contato)

Os espectros de infravermelho foram obtidos por meio de um espectrofotômetro Shimadzu IRPrestige-21 no modo de transmitância na faixa de frequência 400 cm^{-1} até 4000 cm^{-1} com uma resolução de 2 cm^{-1} . Para as análises de superfície os cupons foram cortados com geometria quadrada e área de 1 cm^2 , polidos com lixas de carvão de silício (SiC) de granulometria de 80 a 1200 e posteriormente com alumina de 0,5 micrômetros sobre feltro. Na sequência os cupons foram imersos por 24 h em solução de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ sem o extrato e com $0,3\text{ g L}^{-1}$ do EFSC. Os cupons foram retirados da solução ácida e lavados com água deionizada. O extrato seco foi analisado também por esta técnica em pastilha de KBr.

O preparo dos cupons de aço carbono para o ataque em ácido foi realizado de maneira similar aos preparados para os ensaios de FT-IR. Após imersão em H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ por 24 h os cupons foram lavados com água e levados ao banho ultrassom por um minuto e levados para análise sem nenhum tratamento posterior. As microscopias foram realizadas com um equipamento do modelo JEOL JSM-6390LV.

A técnica de ângulo de contato foi realizada com um equipamento OCA25 (Dataphysics) com câmera Nano Sense MK3 acoplada. Foi utilizada uma gota de água destilada com volume de $5\text{ }\mu\text{L}$ e velocidade de injeção de $0,5\text{ }\mu\text{L s}^{-1}$. Os ângulos de contato foram obtidos a partir das imagens com auxílio do software SCA20 (Dataphysics).

4.6 Segurança e tratamento de resíduos

Os resíduos gerados provenientes da dissolução ácida do aço carbono e moléculas orgânicas contidas nas folhas da espécie de SC e KCl foram adequadamente tratados. A solução foi neutralizada com carbonato de sódio e

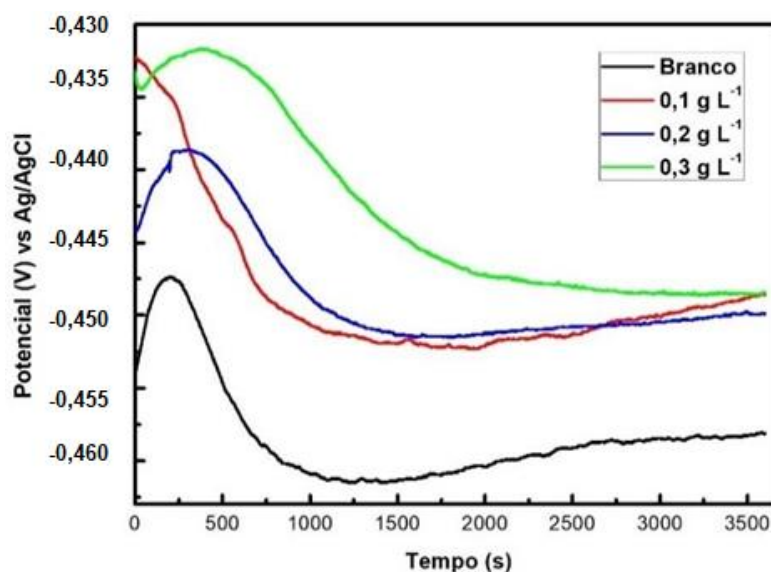
destinada ao tratamento adequado fornecido pela empresa de tratamento de resíduos associada à UFSC.

5 Resultados e discussão

5.1 Potencial de circuito aberto:

O E_{PCA} fornece informações sobre transformações na superfície do metal²¹. O principal mecanismo de ação de inibidores orgânicos é a adsorção²² por meio de interações eletrostáticas ou químicas dos átomos presentes nas moléculas do extrato com os átomos da superfície da liga. Em 1 h de imersão (**Fig. 4**) os valores de E_{PCA} foram obtidos.

Fig. 4. Potenciais de circuito aberto para o aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem e com diferentes concentrações do EFSC.



Fonte: Elaborado pelo autor

O perfil das curvas observado nos primeiros minutos pode ser explicado pela formação de uma camada/filme que confere ao sistema maior estabilidade termodinâmica, com o deslocamento do potencial para valores mais positivos. Após cerca de 300 s, observou-se um deslocamento do potencial para valores mais

negativos devido à dissolução deste filme²³ com uma maior tendência à corrosão do aço carbono.

Em 1 h de imersão foi obtido o E_{PCA} . A adição do extrato provocou uma leve mudança no E_{PCA} de +8 mV na concentração de 0,1 g L⁻¹ e de +10 mV nas concentrações de 0,2 e 0,3 g L⁻¹ em relação ao branco ($E_{PCA} = -458$ mV). Os inibidores orgânicos em solução atuam principalmente de duas maneiras: por meio de bloqueio geométrico dos sítios anódicos e catódicos pela diminuição da área efetiva para as reações ou pela modificação da energia de ativação para a reação²⁴. Não ocorrem modificações no E_{PCA} com a adição de um inibidor quando se tem puramente um efeito geométrico²⁵. Ao analisar a pequena variação de potencial (menor de 10 mV), concluiu-se que o extrato em condições de circuito aberto tem efeito prioritariamente pelo bloqueio geométrico dos sítios de reação, e assim pode-se classificar o extrato com inibidor como do tipo misto²⁶.

5.2 Polarização potenciodinâmica:

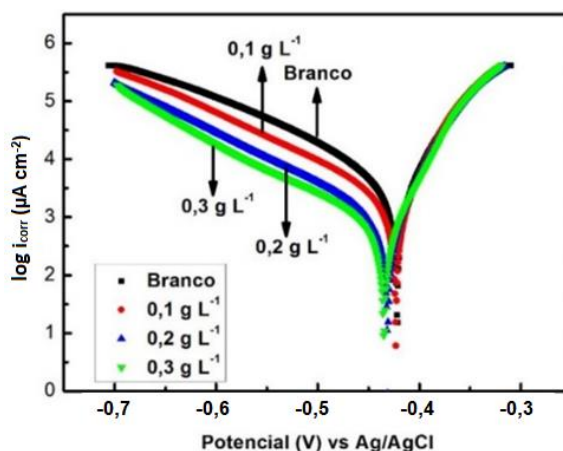
A cinética de corrosão do eletrodo de aço carbono em meio ácido foi analisada por meio de experimentos de polarização com o uso do método da extrapolação de Tafel (**Fig. 5**). A resistência a polarização foi obtida por meio da equação de Stern-Geary²⁷. A eficiência do extrato como inibidor de corrosão foi obtida com a **Eq. (3)**.

$$\eta_{P\%} = \left(1 - \frac{i'_{corr}}{i^0_{corr}}\right) \times 100 \quad (3)$$

Onde i'_{corr} e i^0_{corr} são as densidades de corrente de corrosão na presença e ausência do EFSC. Os parâmetros eletroquímicos obtidos da **Fig. 5** estão apresentados na **Tabela 1**.

Os resultados obtidos após a polarização mostram que a presença do EFSC não modificou significativamente o potencial de corrosão (E_{corr}). A variação máxima foi de -14 mV na presença de 0,3 g L⁻¹ do extrato de SC. Entretanto, a resistência de polarização (R_p) aumentou de 16,58 Ω cm² para 70,53 Ω cm² indicando que o processo de corrosão se tornou mais lento na presença do extrato.

Fig. 5. Curvas de Tafel para o aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem inibidor e com diferentes concentrações do EFSC.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 1. Dados de PDP para aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem extrato e nas concentrações de $0,1 \text{ g L}^{-1}$, $0,2 \text{ g L}^{-1}$ e $0,3 \text{ g L}^{-1}$ do EFSC.

$C_{in}/$ g L^{-1}	$E_{corr}/$ mV	$R_p/$ $\Omega \text{ cm}^2$	$\beta_a/$ V dec^{-1}	$\beta_c/$ V dec^{-1}	$i_{corr}/$ mA cm^{-2}	$\eta_P\%$
0	-421	16,58	0,068	-0,175	1,286	--
0,1	-423	29,77	0,050	-0,150	0,580	54,9
0,2	-431	50,92	0,046	-0,141	0,296	77,0
0,3	-435	70,53	0,046	-0,141	0,212	83,5

Fonte: Elaborado pelo autor

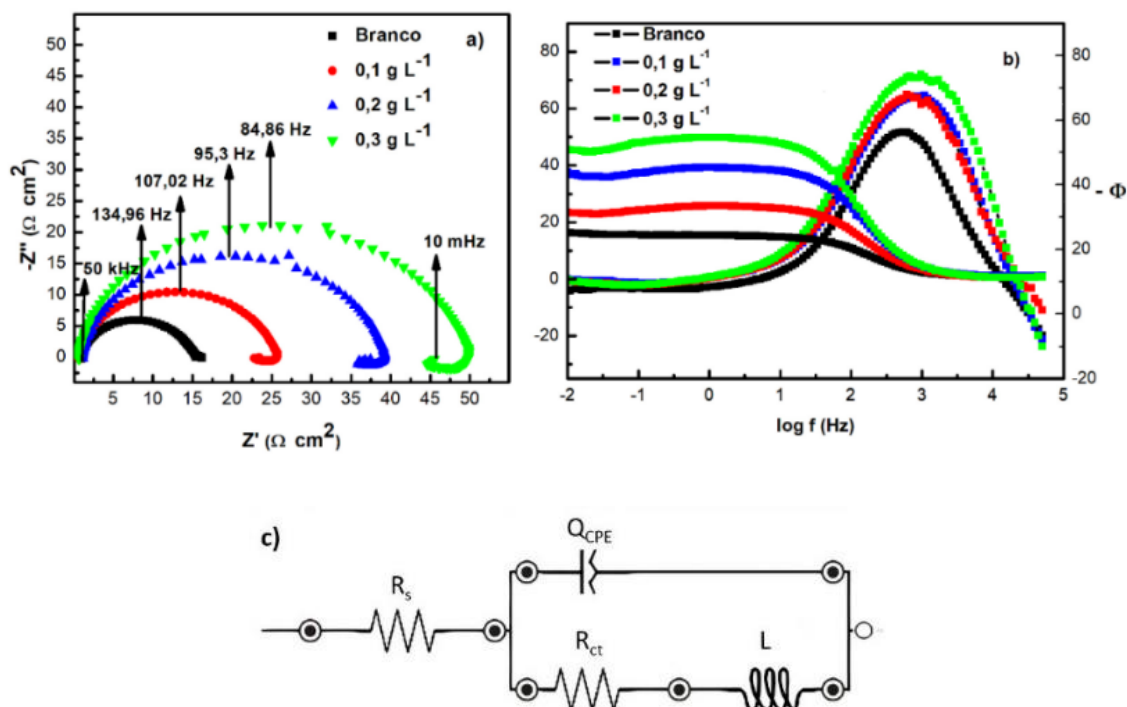
As constantes anódica (β_a) e catódica (β_c) de Tafel também não sofreram mudanças significativas na presença do extrato de SC, indicando que o mecanismo da reação envolvida se mantém o mesmo na ausência e na presença do extrato. Contudo, vale observar que o extrato retardou a reação de desprendimento de

hidrogênio, onde foi observada a diminuição da corrente catódica. A densidade de corrente de corrosão do eletrodo de aço carbono diminuiu de $1,286 \text{ mA cm}^{-2}$ em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ para $0,212 \text{ mA cm}^{-2}$ na presença de $0,3 \text{ g L}^{-1}$ do extrato com eficiência de 83,5%. A eficiência de inibição está associada a adsorção das moléculas contidas no extrato sobre a superfície metálica onde ocorre um bloqueio geométrico dos sítios de reação, como será mostrado nas demais sessões.

5.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica:

A técnica de EIE é utilizada para investigar mudanças na interface eletrodo-dupla camada elétrica/solução²⁵, como as promovidas pelo uso de inibidores de corrosão em solução. As **Figuras 6.a e 6.b** mostram as representações de Nyquist e Bode para o eletrodo de aço carbono sem o extrato (branco) e na presença de diferentes concentrações do EFSC.

Fig. 6. a) Gráfico de Nyquist; b) gráfico de Bode; para o eletrodo de aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem e com diferentes concentrações do EFSC e c) o circuito equivalente proposto.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os resultados obtidos foram ajustados para um circuito $R_s(Q_{cpe}R_{tc}L)$ (**Fig. 6.c**), onde R_s é a resistência da solução, Q_{cpe} a constante do elemento de fase, R_{tc} a resistência a transferência de carga e L o elemento indutivo do sistema.

A presença de um semicírculo no gráfico de Nyquist indica que o processo de corrosão é controlado pela transferência de carga entre as espécies eletroativas e o eletrodo de aço carbono com uma constante de tempo capacitiva associada¹⁰. R_{tc} foi obtido por meio do diâmetro do semicírculo formado e Q_{cpe} através do software utilizado e convertido para a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) com o uso da fórmula de Bruggs²⁸. Em baixas frequências um loop indutivo é observado, entretanto o valor de L não foi calculado. Esse comportamento é relacionado a processos de adsorção e dessorção de espécies químicas no eletrodo, como por exemplo moléculas orgânicas, íons hidrogeno sulfato (HSO_4^-) e sulfato (SO_4^{2-}) e também íons hidrônio (H_3O^+)²⁹. Os resultados contidos na **Tabela 2** mostram que a R_s não sofreu alterações consideráveis pela presença do EFSC. Porém a adição do extrato aumentou o diâmetro do semicírculo no diagrama de Nyquist e a R_{tc} aumentou de $14,32 \Omega \text{ cm}^2$ para $49,28 \Omega \text{ cm}^2$. Além disso a presença do extrato diminuiu a C_{dl} de $55,18 \mu\text{F cm}^{-2}$ para $26,04 \mu\text{F cm}^{-2}$. De acordo com o modelo de Helmholtz para a dupla camada elétrica, essa diminuição da C_{dl} está associada a diminuição da constante dielétrica do meio e da área eletroativa do capacitor³⁰. Em sistemas reais de corrosão isto pode ser justificado pela troca de moléculas polares (água) e espécies iônicas ($HSO_4^-/SO_4^{2-}/H_3O^+$) por moléculas orgânicas contidas no EFSC. A eficiência de inibição ($\eta_{R\%}$) para o processo de corrosão na presença do extrato foi calculada com a **Eq. (4)**:

$$\eta_{R\%} = \left(1 - \frac{R_{tc}^{\circ}}{R_{tc}'}\right) \times 100 \quad (4)$$

onde R_{tc}° e R_{tc}' são as resistências a transferência de carga sem e com o EFSC. A eficiência máxima de inibição obtida foi de 71,6% na concentração de $0,3 \text{ g L}^{-1}$. O valor obtido é menor do que a eficiência de inibição obtida pela PPD porque o processo de polarização auxilia na adsorção das moléculas protonadas do extrato na superfície do eletrodo de aço carbono, como será explicado nas **sessões 5.4 a 5.7**. Na técnica de EIE as medidas são realizadas numa faixa de potencial próxima ao E_{pca}

(± 10 mV). Contudo é observado o mesmo padrão de eficiência de inibição pelas técnicas de PPD e EIE.

O gráfico de Bode (**Fig. 6.b**) mostra que o módulo da impedância total aumenta conforme a concentração do extrato aumenta. Isso indica que as moléculas contidas no extrato se adsorvem na superfície do eletrodo onde bloqueiam os sítios de reação. O coeficiente angular ≈ -1 da curva do módulo da impedância total indica que o sistema é predominantemente capacitivo³¹. O processo de corrosão se torna lento com o aumento do módulo do ângulo de fase, indicando a troca de moléculas polares e iônicas por moléculas orgânicas presentes no extrato. Os desvios em relação ao valor de -90° observado para capacitores ideais indica que a superfície do aço carbono atua como um capacitor não ideal devido a heterogeneidade na sua superfície.

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos obtidos através de EIE para aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem inibidor e com diferentes concentrações do EFSC.

$C_{in}/\text{g L}^{-1}$	$R_s/\Omega \text{ cm}^2$	$R_{tc}/\Omega \text{ cm}^2$	$C_{dl}/\mu\text{F cm}^{-2}$	$\eta\%_R$
0	0,88	13,96	55,18	--
0,1	0,55	24,33	33,81	42,62
0,2	1,54	35,88	26,32	61,09
0,3	0,79	49,28	26,04	71,67

Fonte: Elaborado pelo autor

5.4 Efeito da temperatura

O efeito da temperatura na reação de oxidação do ferro presente no aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem e com o EFSC foi determinado por meio dos experimentos de polarização.

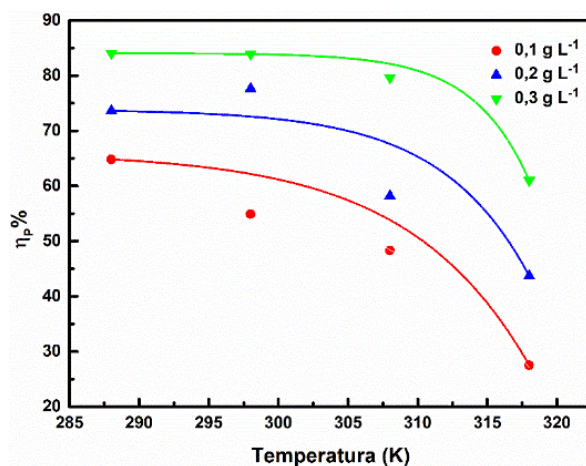
O decréscimo de $n_p\%$ com o aumento da temperatura, associado a diminuição do recobrimento da superfície (Θ) corroboram com a hipótese de fisissorção das moléculas do extrato³².

A energia de ativação foi calculada com a equação de Arrhenius (**Eq.(5)**):

$$i_{corr} = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

onde A é o fator pré exponencial ($\mu\text{A cm}^{-2}$), E_a a energia de ativação de Arrhenius (J mol^{-1}), R a constante dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T a temperatura absoluta (K) e i_{corr} a densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A cm}^{-2}$).

Fig. 7 Eficiência de inibição para a concentração do extrato de $0,3 \text{ g L}^{-1}$ em função da temperatura.



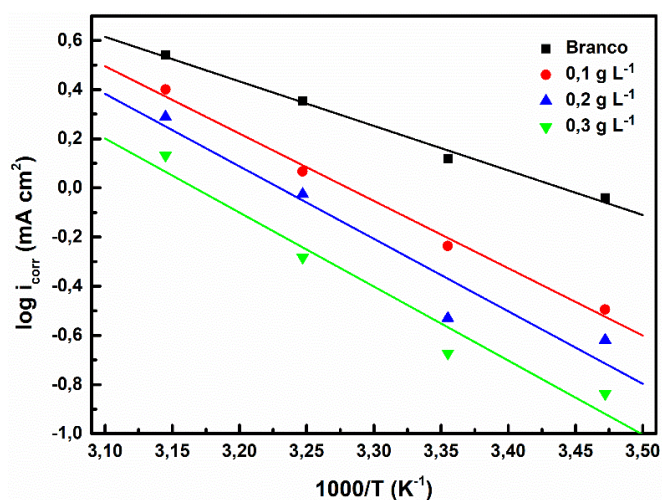
Fonte: Elaborado pelo autor

A **Fig. 8** mostra os gráficos de Arrhenius e os valores de E_a e A estão contidos na **Tabela 3**. A mudança na inclinação das retas com a adição do EFSC indica que a energia de ativação da reação de oxidação do ferro se altera. Um aumento na E_a de $34,71 \text{ kJ mol}^{-1}$ no branco para $57,64 \text{ kJ mol}^{-1}$ na presença do extrato na concentração de $0,3 \text{ g L}^{-1}$ foi observado. Portanto o uso do EFSC elevou a barreira energética para o processo de oxidação do ferro metálico presente no aço carbono, provavelmente pelo aumento da R_{tc} e conseqüentemente a diminuição de i_{corr} . A adsorção de moléculas orgânicas contidas no extrato pode também bloquear a superfície dificultando o contato do eletrólito com a superfície metálica com conseqüente

aumento no valor da E_a . A mudança da E_a e as medidas eletroquímicas confirmam que as moléculas orgânicas contidas no EFSC se adsorvem na superfície metálica do aço carbono por meio de fenômenos físicos principalmente (fisissorção)³³.

O valor de A está diretamente relacionado com o número de colisões que acontecem entre os reagentes, onde o aumento no número de colisões aumenta a taxa de reação³⁴. Os valores de A variaram de $1,7 \times 10^6 \mu\text{A cm}^{-2}$ (branco) para aproximadamente $3,5 \times 10^9 \mu\text{A cm}^{-2}$ ($0,2 \text{ g L}^{-1}$ e $0,3 \text{ g L}^{-1}$). Apesar de o valor de A ter aumentado, a energia necessária para uma colisão efetiva também aumentou na presença do EFSC em $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Como consequência a velocidade de corrosão do aço carbono diminuiu.

Fig. 8 Estudo do efeito da temperatura para a reação de dissolução do aço em $\text{H}_2\text{SO}_4 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem e com diferentes concentrações do EFSC.



Fonte: Elaborado pelo autor

Os parâmetros do estado de transição para o processo de dissolução do aço foram obtidos a partir dos dados de i_{corr} usando a **Eq. (6)**:

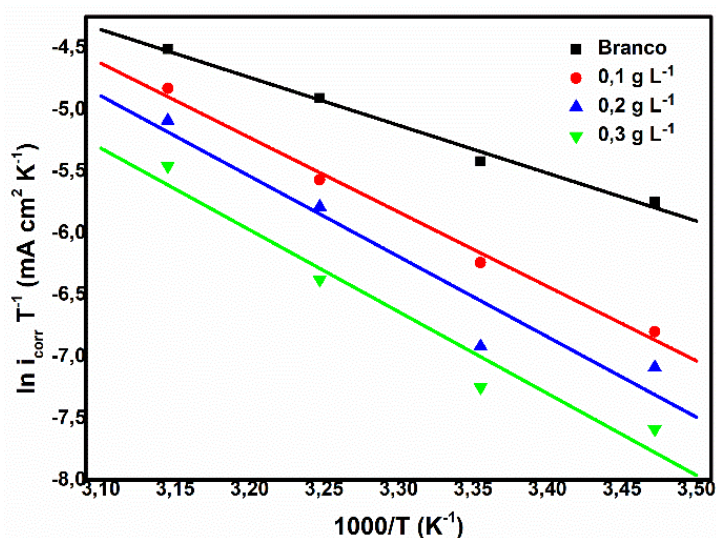
$$i_{corr} = \frac{RT}{Nh} \cdot \exp\left(\frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{R}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{RT}\right) \quad (6)$$

onde N é o número de Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$), h a constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$), R a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T a temperatura absoluta (K), $\Delta^\ddagger H^\circ$ a variação da entalpia (J mol^{-1}) de transição e $\Delta^\ddagger S^\circ$ a variação da entropia de transição ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Tomou-se o $\ln(i_{\text{corr}}/T)$ em função de $1000/T$ (**Fig. 9**) e os resultados obtidos através dos parâmetros da reta estão contidos na **Tabela 3**.

O valor de $\Delta^\ddagger H^\circ$ aumenta com a adição do extrato. A presença do extrato na concentração de $0,3 \text{ g L}^{-1}$ aumentou $\Delta^\ddagger H^\circ$ de $32,18 \text{ kJ mol}^{-1}$ (branco) para $55,12 \text{ kJ mol}^{-1}$. Semelhante a E_a , $\Delta^\ddagger H^\circ$ é positivo e mostra que existe uma etapa de ativação endotérmica no processo de corrosão do aço carbono. A etapa determinante da reação envolvida no processo de corrosão do aço carbono se torna mais lenta com a adição do extrato, devido a maior demanda de energia necessária no processo de ativação. A diferença entre E_a e $\Delta^\ddagger H^\circ$ próxima do valor de RT ($2,52 \text{ kJ mol}^{-1}$) indica que a molecularidade (x) da reação envolvida no processo de ativação é 1 (**Eq. (7)**) e a etapa determinante do processo de corrosão deve envolver uma reação unimolecular gasosa, provavelmente a reação de desprendimento de hidrogênio³⁴.

$$E_a - \Delta^\ddagger H^\circ = xRT \quad (7)$$

Fig. 9. Estudo dos parâmetros do estado ativado para a reação de corrosão do aço em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença de $0,3 \text{ g L}^{-1}$ do EFSC.



Fonte: Elaborado pelo autor

Por meio do sinal negativo da $\Delta^\ddagger S^\circ$, observa-se que a etapa determinante do processo de corrosão estudado deve ser associativa. Esse valor é devido a adsorção de moléculas polares e íons por meio da migração do seio da solução até a superfície do eletrodo através de interações eletrostáticas. Portanto o número de espécies livres na solução diminui. A variação da $\Delta^\ddagger S^\circ$ de $-134,10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ (branco) para $-70,91 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ com $0,3 \text{ g L}^{-1}$ do extrato mostra um aumento na entropia do sistema durante o estado de transição. Nessa condição moléculas polares e íons previamente adsorvidos na superfície metálica são substituídos por moléculas orgânicas contidas no EFSC. As espécies removidas da superfície são incapacitadas de se adsorverem novamente e isto contribuí para o acréscimo de $\Delta^\ddagger S^\circ$. Esse efeito de bloqueio geométrico impede que espécies como H_3O^+ se adsorvam na superfície do aço carbono. Esse fato leva a diminuição da corrente catódica e conseqüentemente diminuição taxa de ccorrosão³⁵

Tabela 3. Parâmetros termodinâmicos obtidos por meio do estudo do efeito da temperatura para a reação de oxidação do ferro presente no aço carbono em meio ácido.

Parâmetro termodinâmico	Branco	EFSC		
		0,1 g L ⁻¹	0,2 g L ⁻¹	0,3 g L ⁻¹
E_a (kJ mol ⁻¹)	+34,71	+52,42	+56,56	+57,63
A ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	$1,70 \times 10^6$	$9,50 \times 10^8$	$3,46 \times 10^9$	$3,39 \times 10^9$
$\Delta^\ddagger H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	+32,19	+49,89	+54,05	+55,12
$E_a - \Delta^\ddagger H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	+2,52	+2,53	+2,51	+2,51
RT_a (kJ mol ⁻¹)		+2,52		
$\Delta^\ddagger S^\circ$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-134,06	-81,49	-70,74	-70,91

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.5 Isotermas de adsorção

A adsorção das moléculas contidas no EFSC foi avaliada por meio do modelo de isotermas de Langmuir³⁶ (**Fig. 10**). Os valores de recobrimento (Θ) foram obtidos por meio das técnicas de PPD e EIE de acordo com as **Eq. (8) e (9)**:

$$\theta_p = \frac{\eta_p\%}{100} \quad (8)$$

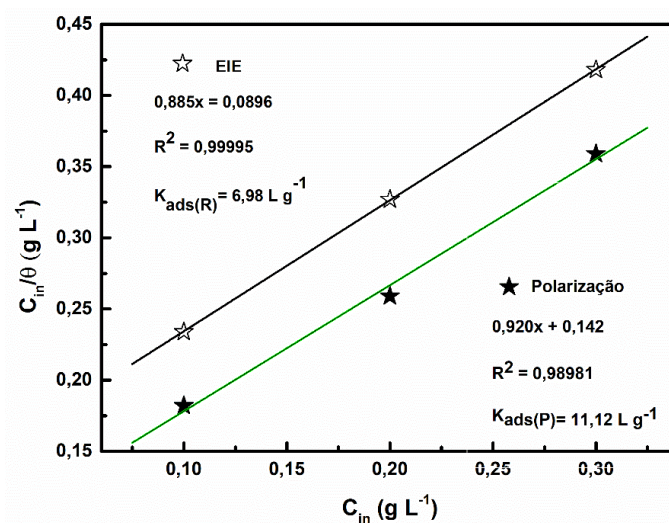
$$\theta_R = \frac{\eta_R\%}{100} \quad (9)$$

Os valores de recobrimento foram aplicados no modelo de Langmuir de acordo com a **Eq. (10)** e a constante de adsorção foi obtida:

$$\frac{C_{in}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{in} \quad (10)$$

onde C_{in} é a concentração do extrato e $K_{ads(P,R)}$ a constante de adsorção de Langmuir ($L g^{-1}$). Os dados obtidos estão explícitos na **Fig. 10**. O valor de $K_{ads(p)} = 11,12 L g^{-1}$ e $K_{ads(R)} = 6,98 L g^{-1}$ (ambos >1) indicam a formação espontânea de uma camada de adsorbato. Baseado no modelo de Langmuir, provavelmente cada molécula está adsorvida em um único sítio de ligação formando uma mono camada de adsorbato.

Fig. 10. Isoterma de Langmuir para as moléculas do EFSC sob o aço carbono em H_2SO_4 $0,5 mol L^{-1}$



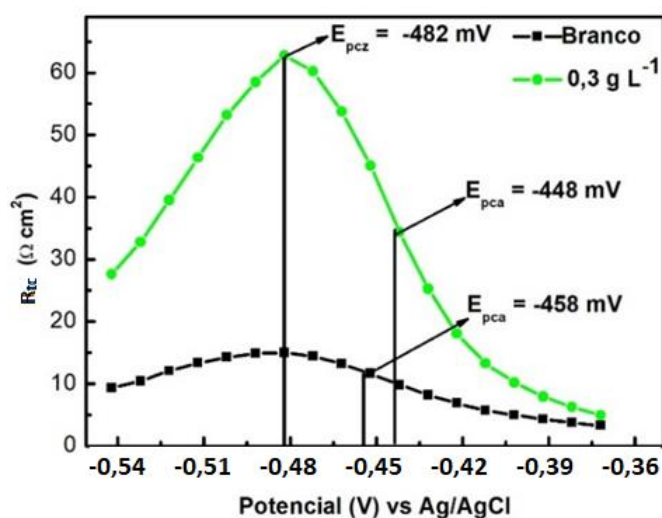
Fonte: Produzido pelo autor

5.6 Potencial de carga zero:

O potencial de carga zero (E_{PCZ}) foi determinado pelo gráfico de R_{tc} versus E (**Fig. 11**). A adsorção de moléculas orgânicas na superfície de um metal depende de fatores eletrônicos do inibidor como sua densidade eletrônica disponível para doar ao metal, da carga da superfície metálica e do tipo de eletrólito^{38,39}.

O valor do potencial de Antropov (E_r) foi obtido pela diferença entre E_{PCA} e E_{PCZ} . Onde $E_r = E_{PCA} - E_{PCZ} = +24$ mV para o aço carbono em H_2SO_4 $0,5$ mol L^{-1} (branco) e $E_r = +34$ mV na presença do EFSC na concentração de $0,3$ g L^{-1} . Portanto é proposto que a adsorção das moléculas protonadas do extrato ocorre com auxílio de espécies aniônicas previamente atraídas à superfície metálica⁴⁰. A adição do EFSC não alterou E_{PCZ} da liga metálica ($E_{PCZ} = -482$ mV).

Fig. 11. Gráfico da resistência de transferência de carga em função do potencial para o aço em H_2SO_4 $0,5$ mol L^{-1} sem o inibidor e com $0,3$ g L^{-1} do EFSC.



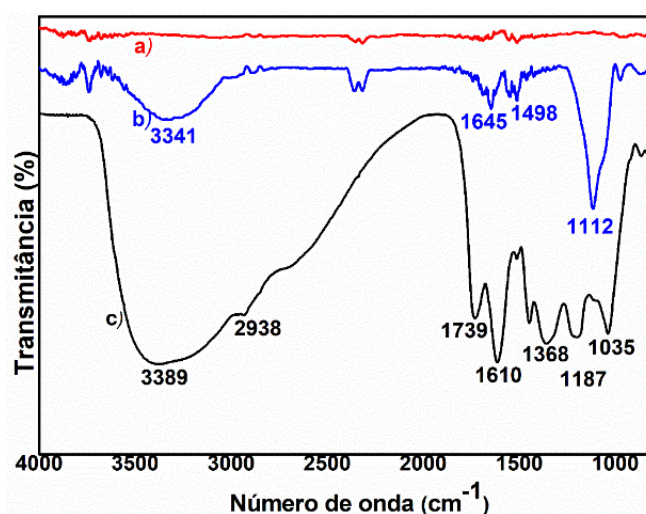
Fonte: Elaborado pelo autor

5.7 Análise de superfície (FT-IR, MEV, ângulo de contato)

A **Fig. 12** mostra o espectro de FT-IR da superfície lixada, atacada com ácido na presença de $0,3$ g L^{-1} do EFSC e do extrato seco. A superfície lixada (**Fig. 12.a**)

não apresenta nenhuma banda relevante. Após a imersão durante 24 h em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $0,3 \text{ g L}^{-1}$ do extrato (**Fig. 12.b**), o espectro revela a presença de alguns grupos funcionais contidos nas moléculas orgânicas do extrato na superfície do aço carbono. A **Fig. 12.c** mostra o espectro de FT-IR do extrato seco. Algumas bandas características de alguns grupos funcionais podem ser observadas. Vibrações de ligações (i) O-H presentes na água, fenóis, álcoois e ácidos carboxílicos (3389 cm^{-1} e $2938 - 2900 \text{ cm}^{-1}$), como o ácido elágico, ferúlico, gálico e também constituintes de lignina, (ii) ligações C=C presentes em compostos aromáticos ($3100 - 2900 \text{ cm}^{-1}$), (iii) ligações C=O presentes em ésteres como o ácido elágico (1736 cm^{-1}), (iv) ligações C=O (1610 cm^{-1}), (v) ligações C-O-H, C-H e C-O presentes em compostos fenólicos ($1500 - 1000 \text{ cm}^{-1}$).

Figura 12. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier para o aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Aço (a) antes, (b) depois de 24 h imerso em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $0,3 \text{ g L}^{-1}$ do EFSC (c) EFSC seco.



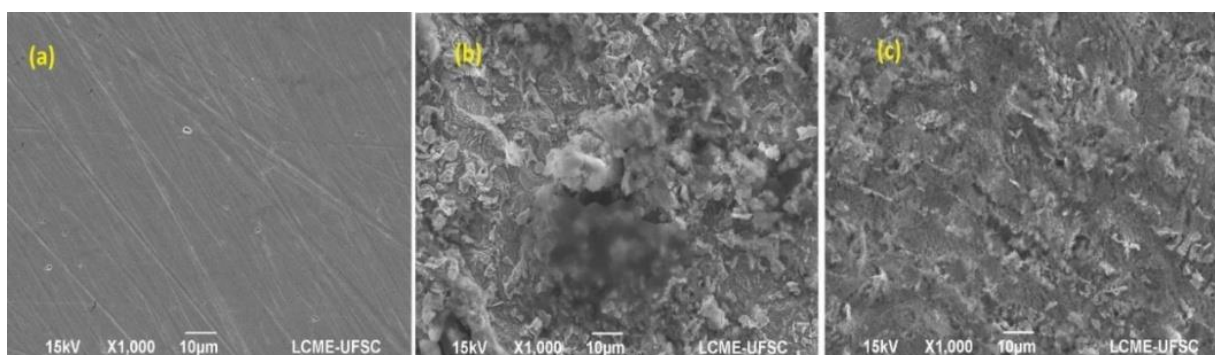
Fonte: Elaborado pelo autor.

Essas bandas geralmente são encontradas em flavonoides^{16,40}. As bandas observadas na região de $3500 - 2900 \text{ cm}^{-1}$ podem ser atribuídas aos grupos funcionais O-H e C=O presentes em ácidos carboxílicos (ácido ferúlico e gálico) e a banda observada em 1139 cm^{-1} está associada a presença de ligações C-O-C, como

as presentes no ácido elágico, de acordo com os constituintes das folhas de SC^{29,41}. O espectro de FT-IR corrobora com a hipótese de que ocorre a adsorção das moléculas orgânicas contidas no EFSC na superfície do aço carbono.

A análise de MEV permitiu observar a superfície do metal antes e depois dos ensaios de imersão em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. A **Fig. 13.a** mostra a superfície do aço carbono lixado. As ranhuras longitudinais são consequência do processo de lixamento. Após a imersão durante 24 h em meio ácido (**Fig. 13.b**) é possível observar que a superfície do aço foi bastante danificada onde a rugosidade aparente parece ter aumentado. Depois da imersão em meio ácido na presença de 0,3 g L⁻¹ do extrato a rugosidade aparente da superfície metálica apresenta uma diminuição. O EFSC atuou formando uma barreira geométrica impedindo o contato do meio corrosivo com a superfície metálica. Portanto a presença do extrato tem um efeito positivo inibindo a corrosão do aço carbono.

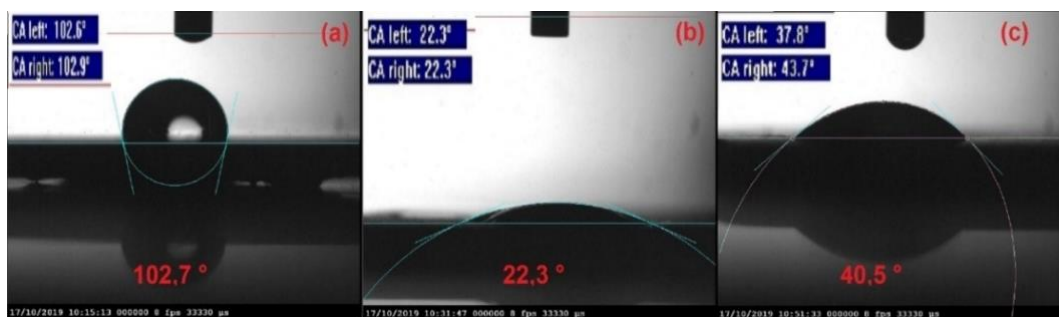
Fig. 13. MEV para **a)** aço carbono polido, **b)** aço imerso 24 h em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ sem extrato e **c)** aço imerso 24 h em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na presença de 0,3 g L⁻¹ do extrato de SC.



Fonte: Elaborado pelo autor/LCME-UFSC

O estudo da molhabilidade da superfície do aço carbono envolveu a técnica de ângulo de contato. Os experimentos foram realizados após 24 h de imersão da liga metálica em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ sem e com 0,3 g L⁻¹ do extrato. A **Fig. 14.a** mostra a interação de uma gota de água com a superfície do aço carbono lixado. O ângulo de contato de 102,7° mostra que a superfície é hidrofóbica.

Fig. 14. Medida do ângulo de contato do: **a)** aço polido; **b)** aço imerso 24 h em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem inibidor; **c)** aço imerso 24 h em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de $0,3 \text{ g L}^{-1}$ do extrato de SC.



Fonte: Elaborado pelo autor

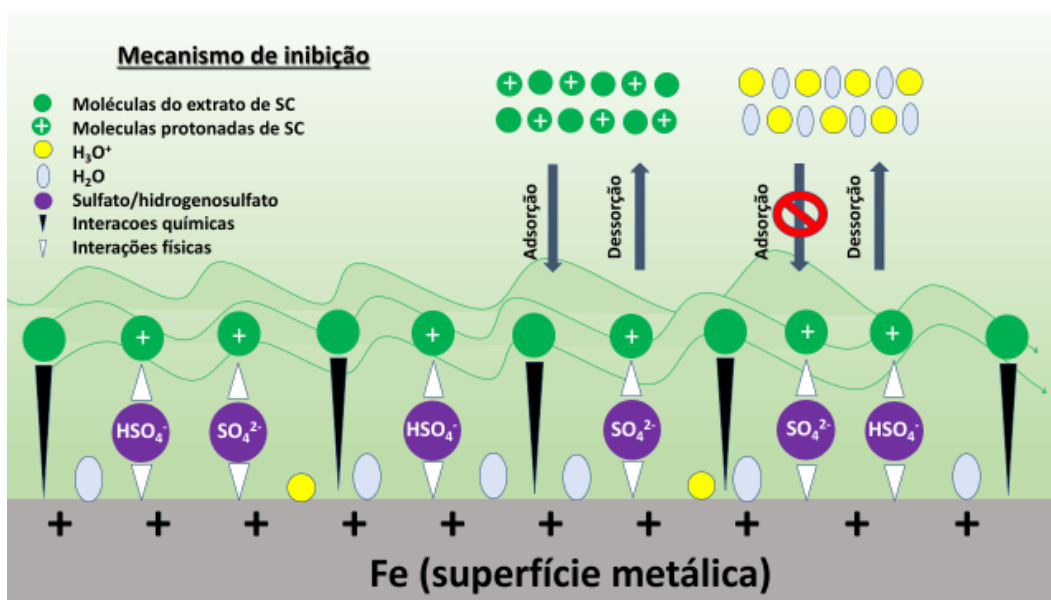
O processo de corrosão não inibido causa danos severos na superfície do aço e o aumento da rugosidade torna a superfície hidrofílica atraindo moléculas de água e espécies iônicas que aceleram o processo de corrosão. O ângulo de contato observado após a imersão em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem o extrato foi de $22,3^\circ$ (**Fig. 14.b**). Após a imersão com a presença do EFSC ($0,3 \text{ g L}^{-1}$) o ângulo de contato de $40,5^\circ$ foi obtido para a interação da gota de água com a superfície do aço carbono. Isto indica que a superfície do processo inibido possui uma rugosidade maior que a liga polida, porém menor que o processo não inibido. A diminuição da hidrofílicidade da superfície metálica na presença do EFSC indica um efeito positivo para a inibição do processo de corrosão.

5.8 Mecanismo de inibição

Os resultados apresentados nas sessões anteriores confirmam a adsorção das moléculas do EFSC na superfície do aço carbono. O espectro de FT-IR confirmou a presença de grupos funcionais contidos nas moléculas do extrato na superfície do metal (**Fig. 12.b**). O estudo do efeito da temperatura mostrou que as reações que participam do processo de corrosão se tornaram mais lentas devido o aumento de $\Delta^\ddagger\text{H}^\circ$ e E_a . Esse aumento é devido a adsorção das moléculas do extrato na superfície metálica, confirmado pelo modelo de isoterma de Langmuir. Uma ilustração do mecanismo proposto é apresentada na **Fig. 15**. A ação inibidora do EFSC envolve mecanismos químicos e físicos. Quimicamente, o efeito inibidor está relacionado a interação entre grupos doadores de elétrons presentes nas moléculas neutras contidas no extrato com os orbitais vazios do ferro metálico⁴². O mecanismo físico é

baseado na carga superficial do aço carbono. O potencial de Antropov (E_r) foi calculado baseado no potencial de carga zero. O valor de E_r de +34 mV indica que em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na presença do extrato a superfície do aço carbono está polarizada com cargas positivas. Na ausência do extrato o valor de E_r também é positivo (+24 mV) o que confirma a influência dos íons hidrônio, hidrogeno sulfato e sulfato (H_3O^+ e SO_4^{2-}/HSO_4^-) no mecanismo de corrosão do aço carbono. Esta densidade de carga positiva na superfície do aço carbono ajuda a explicar o fato de que durante condições de polarização (PPD) a eficiência de inibição obtida é maior do que em condições de não polarização (EIE).

Figura 15. Ilustração do mecanismo de inibição do EFSC no aço carbono.



Fonte: Elaborado pelo autor.

É proposto que inicialmente a superfície carregada positivamente atrai espécies aniônicas (SO_4^{2-}/HSO_4^-) que se adsorvem principalmente por meio de interações eletrostáticas. No processo não inibido essas cargas ajudam a balancear a densidade de carga gerada pelos íons hidrônio na superfície metálica. Para o processo inibido pela presença do EFSC as espécies SO_4^{2-}/HSO_4^- atuam atraindo eletrostaticamente moléculas protonadas do extrato para a superfície metálica auxiliando na sua

adsorção^{42,43}. Estas interações químicas e eletrostáticas resultantes da ação do extrato como inibidor de corrosão criam uma barreira física que impede o contato do meio corrosivo com a superfície do aço carbono onde é observada a redução na taxa de corrosão em ácido sulfúrico. Este efeito diminui o número de sítios ativos para a reação. Portanto a quimissorção, e principalmente a fisissorção das espécies protonadas do EFSC são responsáveis pela inibição do fenômeno da corrosão.

5.9 Comparação com outros trabalhos

A metodologia do uso de extratos naturais como inibidores de corrosão em meio ácido é utilizada por diversos autores. São encontradas na literatura eficiências de inibição que variam de 77% até 98% (**Tabela 4**).

Tabela 4. Comparação da eficiência de inibição com outros trabalhos publicados.

Ref	H ₂ SO ₄ (mol L ⁻¹)	Conc (g L ⁻¹)	η _{max} (%)
17	0,5	1,2	90
44	0,5	0,2	97
45	0,5	0,5	86
15	1	3	91
46	0,5	3	98
47	0,5	10*	77
EFSC	0,5	0,3	83

* Unidades em v/v %

Fonte : Produzido pelo autor.

O uso de extratos naturais como inibidores de corrosão é uma alternativa economicamente vantajosa, além de promover um baixo risco ao meio ambiente e a saúde do trabalhador e ser prático de utilizar. Como pôde ser visto durante o trabalho, o EFSC se mostrou eficaz como inibidor de corrosão para o aço carbono em meio

ácido e proporcionou eficiência máxima de inibição de 83,5% na concentração de 0,3 g L⁻¹. Em comparação com outros trabalhos, o uso do EFSC apresentou uma eficiência de inibição similar e segue o modelo de isoterma e o tipo de inibidor de corrosão (catódico/anódico) dos outros trabalhos com extratos naturais. Portanto o uso do EFSC como inibidor de corrosão em meio ácido para o aço carbono se inclui como uma alternativa ecologicamente amigável aos inibidores de corrosão tóxicos e sintéticos.

6 Conclusão

A adição do EFSC conferiu a superfície do aço carbono na presença de ácido sulfúrico resistência à corrosão devido a troca de moléculas polares e espécies iônicas por moléculas orgânicas contidas no extrato. Espécies como a água, íons H₃O⁺, HSO₄⁻ e SO₄²⁻ promovem o processo de corrosão enquanto as espécies orgânicas presentes no extrato formaram uma barreira geométrica que impediu o contato dessas espécies oxidantes à superfície do aço carbono. Este efeito de proteção foi confirmado por meio das técnicas eletroquímicas de PCA, PPD e EIE. Por meio da técnica de PPD foi possível observar que a presença do extrato na concentração de 0,3 g L⁻¹ teve capacidade de diminuir a i_{corr} do aço carbono em meio ácido. Essa diminuição pode ser justificada pelo aumento na E_a da reação de dissolução ácida da liga de aço carbono onde as moléculas orgânicas do extrato afetam diretamente a reação presente na etapa determinante do mecanismo. As isotermas de adsorção de Langmuir obtidas por meio das técnicas de EIE e PPD indicaram a formação espontânea da camada de adsorbato sobre a superfície de aço carbono em meio ácido. O valor de $K_{ads,(P)} > K_{ads,(R)}$ obtido indica que a adsorção das moléculas orgânicas do extrato sobre a superfície do aço carbono em meio ácido é favorecida pelo processo de polarização. A presença de alguns grupos funcionais que possivelmente são de moléculas orgânicas contidas no EFSC foi confirmada por meio da técnica de FT-IR. Foi observado através das micrografias obtidas por meio do MEV uma diminuição da rugosidade aparente da superfície do aço carbono após o ataque ácido na presença do EFSC devido ao bloqueio geométrico causado por elas. O mecanismo de inibição é mediado pela interação de espécies iônicas com a superfície metálica polarizada positivamente em meio ácido. Foi demonstrado que ocorre tanto a adsorção física como química e as espécies presentes no EFSC atuam formando um filme que realiza um bloqueio

geométrico sobre as regiões catódicas e anódicas da superfície metálica, fato que evita a interação dos íons hidrônio com a superfície metálica.

7 REFERÊNCIAS

¹ DENNY. J, **Principles and Prevention of Corrosion**, Macmillan, New York, 1992.

² ABRACO. **Corrosão & Proteção** . Disponível em: <https://abraco.org.br/revistas/ano-17-no-73-jan-fev-mar-abr-2021/> Acesso: Ago/2021.

³ FINŁGAR, M; JACKSON, J. **Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: a review**. Corrosion Science, v. 86, p. 17-41, set. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.044>.

⁴ SASTRI, V. S., **Green corrosion inhibitors**, Willey, New Jersey, 2011.

⁵ THAKUR, A; KUMAR, A. **Sustainable Inhibitors for Corrosion Mitigation in Aggressive Corrosive Media: A Comprehensive Study**. Journal of Bio- and Tribo-Corrosion, v. 7, n. 2, p. 67-118, jun. 2021a. <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00501-y>

⁶ FATEH, A.; ALIOFKHAZRAEI, M; REZVANIAN, A.R. **Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors**. Arabian Journal Of Chemistry, v. 13, n. 1, p. 481-544, jan. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021>.

⁷ ABDALLAH, M.; ALTASS, H.; JAHDALY, B. A. Al; SALEM, M. M. **Some natural aqueous extracts of plants as green inhibitor for carbon steel corrosion in 0.5 M**

sulfuric acid. Green Chemistry Letters And Reviews, v. 11, n. 3, p. 189-196, 12 abr. 2018. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/17518253.2018.1458161>.

⁸ CAMILA, G; ALEXANDRE, F. **Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications.** Developments In Corrosion Protection, v. 1, n. 1, p. 365-381, 20 fev. 2014. InTech. <http://dx.doi.org/10.5772/57255>.

⁹ MO, S.; LI, L.; HONG, Q; LI, N. **An example of green copper corrosion inhibitors derived from flavor and medicine: vanillin and isoniazid.** Journal Of Molecular Liquids, v. 242, p. 822-830, set. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2017.07.081>.

¹⁰ FERNANDES, C.; FAGUNDES, T.; SANTOS, N.; ROCHA, T.; GARRETT, R; BORGES, R.; MURICY, G.; VALVERDE, A; PONZIO, E. **Ircinia strobilina crude extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium.** Electrochimica Acta, v. 312, p. 137-148, jul. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2019.04.148>.

¹¹ SALMASIFAR, A.; EDRAKI, M.; ALIBAKHSHI, E.; RAMEZANZADEH, B; BAHLAKEH, G. **Theoretical design coupled with experimental study of the effectiveness of the inhibitive molecules based on Cynara scolymus L extract toward chloride-induced corrosion of steel.** Journal Of Molecular Liquids, v. 332, p. 115742, jun. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2021.115742>.

¹² SALMASIFAR, A. **Combined electrochemical/surface investigations and computer modeling of the aquatic Artichoke extract molecules corrosion inhibition properties on the mild steel surface immersed in the acidic medium.** Journal of Molecular Liquids, v. 327, p. 114856, abr. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114856>

¹³ SALLEH, Z.; YUSOFF, A.; ZAKARIA, S.; TAIB, M SEMAN, A.; MASRI, M.; MOHAMAD, MARDAWANI.; MAMAT, S.; SOBRI, S; ALI, A. **Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: a review.** Journal Of Cleaner Production, v. 304, p. 127030, jul. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127030>.

¹⁴ RAJAMOHAN, N.; SAID, F; RAJASIMMAN, M. **Environmentally benign Prosopis juliflora extract for corrosion protection by sorption - Gravimetric, mechanistic and thermodynamic studies.** Environmental Research, v. 203, p. 111816, jan. 2022. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2021.111816>

¹⁵ BIDI, M. A.; AZADI, M; RASSOULI, M. **An enhancement on corrosion resistance of low carbon steel by a novel bio-inhibitor (leech extract) in the H₂SO₄ solution.** Surfaces and Interfaces, v. 24, p. 101159, jun. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101159>

¹⁶ HERRERA HERNÁNDEZ, H. **Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels.** In: EL-AZAZY, M.; MIN, M.; ANNUS, P.. Electrochemical Impedance Spectroscopy. IntechOpen, 2020.

¹⁷ POLICARPI, E.; SPINELLI, A. **Application of Hymenaea stigonocarpa fruit shell extract as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in sulfuric acid.** Journal Of The Taiwan Institute Of Chemical Engineers, v. 116, p. 215-222, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jtice.2020.10.024>

¹⁸ DWIVEDI, D.; LEPKOVÁ, K; BECKER, T. **Carbon steel corrosion: a review of key surface properties and characterization methods**. RSC Advances, v. 7, n. 8, p. 4580–4610, 2017. <https://doi.org/10.1039/c6ra25094g>

¹⁹ CGTI, A. **Pantanal**. Disponível em: <https://antigo.mma.gov.br/biomas/pantanal.html>. Acesso em: 30 ago. 2021.

²⁰ BALYAN, S.P.; VERMA, B; SARKAR. **Phenolic compounds from Syzygium cumini (L.) Skeels leaves: Extraction and membrane purification**, Journal of Applied Research on Medicinal and Aromatic Plants. v. 12 (2019) 43–58. <https://doi.org/10.1016/j.jarmap.2018.12.002>.

²¹ SOLMAZ, R.; KARDAŞ, G.; ÇULHA, M.; YAZĐCĐ, B; ERBİL, M. **Investigation of adsorption and inhibitive effect of 2-mercaptothiazoline on corrosion of mild steel in hydrochloric acid media**. Electrochimica Acta, v. 53, n. 20, p. 5941-5952, ago. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.055>.

²² RAJA, P; SETHURAMAN, M. **Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review**. Materials Letters, v. 62, n. 1, p. 113-116, jan. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.04.079>.

²³ TOWNSEND, H. E.; CLEARY, H. J; ALLEGRA, L.. **Breakdown of Oxide Films on Steel Exposed to Chloride Solutions**. Corrosion, v. 37, n. 7, p. 384-391, 1 jul. 1981. NACE International. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3577290>.

²⁴ MARTINEZ, S; METIKOŁ-HUKOVIĆ, M. **A nonlinear kinetic model introduced for the corrosion inhibitive properties of some organic inhibitors**. Journal Of Applied

Electrochemistry, v. 33, n. 12, p. 1137-1142, dez. 2003. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1023/b:jach.0000003851.82985.5e>.

²⁵ SOUZA, F.S. DE; SPINELLI, A. **Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel**. Corrosion Science, v. 51, n. 3, p. 642-649, mar. 2009. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.12.013>.

²⁶ SANAEI, Z.; RAMEZANZADEH, M.; BAHLAKEH, G; RAMEZANZADEH, B. **Use of Rosa canina fruit extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl solution: a complementary experimental, molecular dynamics and quantum mechanics investigation**. Journal Of Industrial And Engineering Chemistry, v. 69, p. 18-31, jan. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2018.09.013>.

²⁷ MONTEIRO, M.; PESSU, F.; BARKER, R.; GOMES, J; NEVILLE, A. **Analysis of the use of environmentally friendly corrosion inhibitors for mild steel in a carbon dioxide saturated chloride solution via experimental design**. Materials And Corrosion, v. 70, n. 2, p. 377-389, 21 set. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/maco.201810407>.

²⁸ HIRSCHORN, B.; ORAZEM, B E.; TRIBOLLET, B.; VIVIER, V.; FRATEUR, I; MUSIANI, M. **Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters**. Electrochimica Acta, v. 55, n. 21, p. 6218-6227, ago. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2009.10.065>.

²⁹ MORAD, M.S.; SARHAN, A.A.O.. **Application of some ferrocene derivatives in the field of corrosion inhibition**. Corrosion Science, v. 50, n. 3, p. 744-753, mar. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2007.09.002>.

³⁰ HAJJAJI, F.; SALIM, R.; MESSALI, M.; HAMMOUTI, B.; CHAUHAN, S.; ALMUTAIRI, M.; QURAIISHI, A. **Electrochemical Studies on New Pyridazinium Derivatives as Corrosion Inhibitors of Carbon Steel in Acidic Medium**. Journal Of Bio- And Tribo-Corrosion, v. 5, n. 1, p. 140-165, 2 nov. 2018. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1007/s40735-018-0195-3>.

³¹ SINGH, A.; LIN, Y.; EBENSO, E.; LIU, W.; PAN, J; HUANG, B. **Gingko biloba fruit extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for J55 steel in CO2 saturated 3.5% NaCl solution**. Journal Of Industrial And Engineering Chemistry, v. 24, p. 219-228, abr. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.034>.

³² ITUEN, B.; SOLOMON, M.; UMOREN, S; AKARANTA, O. **Corrosion inhibition by amitriptyline and amitriptyline based formulations for steels in simulated pickling and acidizing media**. Journal Of Petroleum Science And Engineering, v. 174, p. 984-996, mar. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.petrol.2018.12.011>.

³³ ŞAHİN, E.; TEZCAN, F.; SOLMAZ, R; KARDAŞ, G. **Inhibitive effect of 4-amino-N-benzylidene-benzamide Schiff base on mild steel corrosion in HCl solution**. Journal Of Adhesion Science And Technology, v. 34, n. 2, p. 135-152, 13 set. 2019. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/01694243.2019.1662202>.

³⁴ LAIDLER, KJ. **Reaction Kinetics: Homogeneous Gas Reactions I**. London: Pergamon; 1963.

³⁵ HAMILTON , A; IROHA, N. **Corrosion inhibition of API 5L X80 pipeline steel in acidic environment using aqueous extract of Thevetia peruviana.** Zenodo, v. 1 p. 110-131, 1 jul. 2020. Zenodo. <http://dx.doi.org/10.5281/ZENODO.3516565>

³⁶ TAN, B.; XIANG, B.; ZHANG, S.; QIANG, Y.; XU, L.; CHEN, S; HE, J. **Papaya leaves extract as a novel eco-friendly corrosion inhibitor for Cu in H2SO4 medium.** Journal of Colloid and Interface Science, v. 582, p. 918-931, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2020.08.093>.

³⁷ ZHOU, X; ZHOU, X. **The unit problem in the thermodynamic calculation of adsorption using the langmuir equation.** Chemical Engineering Communications, v. 201, n. 11, p. 1459-1467, 6 jun. 2014. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/00986445.2013.818541>.

³⁸ DÖNER, A.; SOLMAZ, R.; ÖZCAN, M; KARDAŞ, G. **Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution.** Corrosion Science, v. 53, n. 9, p. 2902-2913, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2011.05.027>.

³⁹ WANG, X.; YANG, H; WANG, F. **An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions.** Corrosion Science, v. 53, n. 1, p. 113-121, jan. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2010.09.029>.

⁴⁰ QIANG, Y.; ZHANG, S.; TAN, B; CHEN, S. **Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution.** Corrosion Science, v. 133, p. 6-16, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2018.01.008>.

⁴¹ ROCHA, G.; DÉLIA, E.; CRUZ, C, TORRES, A; **Grape pomace extracts as green corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solutions.** Int J Electrochem Sci, v. 1, p. 41-56, 2012, J Electrochem Sci.

<http://www.electrochemsci.org/papers/vol7/71211941.pdf>

⁴² HASSANNEJAD, H; NOURI, A. **Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution.** Journal of Molecular Liquids, [S.L.], v. 254, p. 377-382, mar. 2018. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.molliq.2018.01.142>.

⁴³ LEEVATHI, S; RAJALAKSHMI, R. **Dodonaea viscosa (L.) leaves extract as acid corrosion inhibitor for mild steel - A Green approach.** J Mater Environ Sci, v. 4, p. 25-38, 2013.

https://www.jmaterenvironsci.com/Document/vol4/vol4_N5/89-JMES-410-2013-leelavathi.pdf

⁴⁴ HALDHAR, R.; PRASAD, D.; MANDAL, N.; BENHIBA, F.; BAHADUR, I.; DAGDAG, O.. **Anticorrosive properties of a green and sustainable inhibitor from leaves extract of Cannabis sativa plant: experimental and theoretical approach.** Colloids And Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 614, p. 126211, abr. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.126211>.

⁴⁵ SAXENA, A.; THAKUR, K; BHARDWAJ, N. **Electrochemical studies and surface examination of low carbon steel by applying the extract of Musa acuminata.** Surfaces And Interfaces, v. 18, p. 100436, mar. 2020. Elsevier BV.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100436>.

⁴⁶ SINGH, M.; GUPTA, P; GUPTA, K. **The litchi (Litchi Chinensis) peels extract as a potential green inhibitor in prevention of corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution.** Arabian Journal Of Chemistry, v. 12, n. 7, p. 1035-1041, nov. 2019. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2015.01.002>.

⁴⁷ LOTO, R.; MBAH, E; UGADA, J. **Corrosion inhibition effect of citrus sinensis essential oil extract on plain carbon steel in dilute acid media.** South African Journal Of Chemical Engineering, v. 35, p. 159-164, jan. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saice.2020.08.004>.