



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Everton de Britto Policarpi

**Extratos naturais obtidos do gênero *Hymenaea* como inibidores de corrosão
para aço carbono em meio ácido**

Florianópolis

2023

Everton de Britto Policarpi

**Extratos naturais obtidos do gênero *Hymenaea* como inibidores de corrosão
para aço carbono em meio ácido**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação
em Química da Universidade Federal de Santa
Catarina como requisito parcial para a obtenção do
título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Almir Spinelli, Dr.

Florianópolis

2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Policarpi, Everton

Extratos naturais obtidos do gênero *Hymenaea* como
inibidores de corrosão para aço carbono em meio ácido /
Everton Policarpi ; orientador, Almir Spinelli , 2023.
133 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas,
Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Química. 2. Inibidor de corrosão. 3. Físico-Química. 4.
Eletroquímica. 5. Química Verde. I. , Almir Spinelli. II.
Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós
Graduação em Química. III. Título.

Everton de Britto Policarpi

Extratos naturais obtidos do gênero *Hymenaea* como inibidores de corrosão para aço carbono em meio ácido

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 18 de novembro de 2022, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Eduardo Ariel Ponzio, Dr.
Universidade Federal Fluminense - UFF

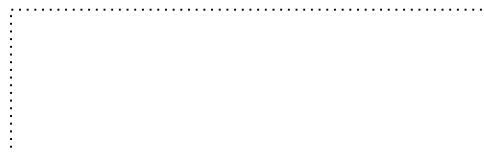
Prof. Tobias Eduardo Schmitzhaus, Dr.
Instituto Federal de Mato Grosso do Sul - IFMS

Prof. Thiago Ferreira da Conceição, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutor em Química.



Giovanni Finoto Caramori
Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Química



Prof. Almir Spinelli, Dr.
Orientador

Florianópolis, 2023

A Lucca, Luigi e Thaís.

Este trabalho foi desenvolvido no Grupo de Estudos de Processos Eletroquímicos e Eletroanalíticos (GEPEEA), laboratório 310 do Departamento de Química da UFSC, sob orientação do Prof. Dr. Almir Spinelli.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a grande troca de experiências, ensinamentos e pela confiança no trabalho realizado com o orientador, Prof. Dr. Almir Spinelli. Agradeço ao Instituto Federal de Mato Grosso do Sul – IFMS campus Corumbá e ao Ministério da Educação que me deram a oportunidade do afastamento para cursar o Doutorado. Agradeço ao Departamento de Química e o Programa de Pós-Graduação em Química da UFSC pela infraestrutura oferecida. Agradeço às agências: Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Estado de Santa Catarina (FAPESC) pelo suporte financeiro.

Agradeço aos alunos de iniciação científica Markus, Guilherme e Helena. Agradeço aos grandes amigos do GEPEEA pelo auxílio durante a elaboração deste trabalho, especialmente a: Edson, João Paulo, Marília, Rayane, Kelline, Pâmyla, Caio, Giles, Daniel e Franciele.

Agradeço ao Marcus Vinicius Urquiza da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS) campus Pantanal pela coleta das espécies vegetais; ao Evertan Antonio Rebelatto do LATESC/UFSC que auxiliou na operação do moinho de facas; ao Prof. Dr. Luciano Vitali (LabECC/UFSC) pela quantificação de compostos fenólicos via HPLC; à Silvia Pelegrini do Departamento de Física da UFSC que auxiliou nas medidas de perfilometria; ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC no suporte oferecido para os experimentos de microscopia eletrônica de varredura; à Central de Análises da UFSC pelo suporte para as medidas de espectroscopia no infravermelho; aos técnicos do Laboratório de Metalurgia do IFMS Corumbá Sidney Cherman, Claudinei Garcia e Severino Santos e aos professores Felipe Fernandes e Leonardo Simoni pelo suporte nos experimentos de rugosidade e difração de raios-X.

Agradeço aos amigos da equipe de corrida Istepô, amigos do IFMS Campus Corumbá e especialmente aos meus familiares: minha esposa Thaís, meus filhos Lucca e Luigi, e meus pais, Amílcar e Marlene.

RESUMO

Extratos aquosos produzidos a partir das espécies *Hymenaea stigonocarpa* e *Hymenaea courbaril* foram avaliados como inibidores de corrosão ambientalmente amigáveis para aço carbono em ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹. Os dados de corrosão eletroquímica foram obtidos a partir de experimentos de potencial de circuito aberto, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Análises da superfície foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, perfilometria, difratometria de raios-X e espectrofotometria no ultravioleta-visível. A eficiência de inibição atingiu valores entre 60% e 90%, a 25 °C, com a concentração máxima dos extratos de 1,233 g L⁻¹. Os extratos diminuíram a velocidade de reação de corrosão do aço em meio ácido. Observou-se que a energia de ativação do processo de corrosão inibido aumentou até 2,5 vezes em comparação com o processo não inibido. Moléculas orgânicas constituintes dos extratos vegetais foram detectadas na superfície do aço. O desenvolvimento de um filme inibidor foi modelado pela isoterma de Langmuir. Os extratos derivados do gênero *Hymenaea* atuaram como inibidores de corrosão por um mecanismo de bloqueio da superfície, por meio da adsorção física, e diminuiu a velocidade da reação de liberação de hidrogênio. Os extratos usados neste trabalho são eficientes e possuem características que os classificam como inibidores de corrosão que atendem aos conceitos da Química Verde.

Palavras-chave: Inibidores de corrosão; eletroquímica; química verde.

ABSTRACT

Aqueous extracts from the species *Hymenaea stigonocarpa* and *Hymenaea courbaril* were tested as eco-friendly corrosion inhibitors for carbon steel in 0.5 mol L⁻¹ sulfuric acid. Electrochemical corrosion data were obtained from open circuit potential, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy experiments. Surface analyzes were performed by scanning electron microscopy, Fourier-transform infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, profilometry, X-ray diffractometry and ultraviolet-visible spectrophotometry. The inhibition efficiency reached values between 60% and 90%, at 25 °C, with the maximum concentration of the extracts at 1.233 g L⁻¹. The extracts decreased the corrosion reaction rate of steel in acidic medium. It was observed that the activation energy of the inhibited corrosion process increased up to 2.5 times compared with the uninhibited process. Organic molecules constituting the plant extracts were detected on the steel surface. The development of an inhibitory film was modeled by the Langmuir isotherm. Extracts derived from *Hymenaea* acted as corrosion inhibitors by a surface blocking mechanism, through physical adsorption, and decreased the rate of hydrogen evolution reaction. The extracts used in this work are efficient and have characteristics that classify them as corrosion inhibitors that meet the concepts of Green Chemistry.

Keywords: Corrosion inhibitor; Electrochemistry; Green Chemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Queda da ponte Silver Bridge em 1967	25
Figura 2 – Fissuras e alto estágio de corrosão na base dos pilones da ponte Hercílio Luz.	26
Figura 3 – Avançado estágio de corrosão do tabuleiro metálico da ponte Hercílio Luz.	26
Figura 4 – A) Interação por adsorção química de surfactante que contém o grupo amina; B) Espécies envolvidas na adsorção de uma molécula orgânica.	29
Figura 5 - Esquema experimental para as técnicas de OCP, PDP, EIS, E_{pzc}	35
Figura 6 – E_{pzc} para o Fe e E_{corr} para o Fe em HCl 6 mol L ⁻¹ contendo inibidor orgânico	36
Figura 7 - Gráficos de OCP para o aço carbono em soluções de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença de HSSE.....	52
Figura 8 – A) Curvas de PDP para o aço carbono em soluções de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença de HSSE; B) Correlação da eficiência e taxa de corrosão com o aumento da concentração de HSSE.....	53
Figura 9 – Gráficos de: A) Nyquist; B) Bode (ângulo de fase); C) Bode (módulo da impedância total) e; D) Modelo de circuito equivalente para o aço carbono em soluções de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e presença de HSSE.	56
Figura 10 - R_{ct} vs potencial para aço carbono MS em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e presença de HSSE 1233,4 mg L ⁻¹ para determinação de E_{pzc}	59
Figura 11 – Isoterma de Langmuir para a adsorção do HSSE sobre a superfície do aço carbono em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	60
Figura 12 - Micrografias ópticas (400x de aumento) do aço carbono: A) polido; após 12 horas de imersão em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ B) na ausência e C) na presença de HSSE 1233,4 mg L ⁻¹	62
Figura 13 - Micrografias de MEV e seus respectivos espectros de EDS das superfícies de aço carbono: Aço polido (A e B); Aço após 12 horas de imersão em H ₂ SO ₄ 0,5 mol.L ⁻¹ na ausência (C e D) e presença (E e F) de HSSE 1233,4 mg L ⁻¹	63
Figura 14 - Espectros de FTIR para aço carbono após 12 horas de imersão em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ (A), aço com HSSE 1233,4 mg L ⁻¹ e H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ após 12 horas de imersão no modo ATR (B) e HSSE sólido em KBr (C).	65

Figura 15 - Espectros UV-Vis: A) HSSE em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ (pH = 0,3) e em H ₂ O (pH = 7,1); B) Solução contendo H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença de HSSE após imersão com aço carbono tomados em diferentes tempos.....	66
Figura 16 - Espectros de refletância difusa UV-vis para aço carbono após 12 horas de imersão em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ A), aço em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ com HSSE 1233,4 mg L ⁻¹ B) e aço carbono com HSSE 1233,4 mg L ⁻¹ após 12 horas de imersão C).	67
Figura 17 - Gráfico de A) Arrhenius e B) Estado de transição para aço em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e presença de HSSE; C) Correlação entre eficiência de inibição e temperatura.	68
Figura 18 – A) Curva de calibração usando ácido cafeico como padrão para estimativa do conteúdo de compostos fenólicos; B) Quantificação de compostos fenólicos para os extratos HCBE, HCLE, HCPE e HCSE.	71
Figura 19 – A) Curva de calibração usando quercetina como padrão para estimativa do conteúdo de flavonoides; B) Quantificação de flavonoides para os extratos HCBE, HCLE, HCPE e HCSE.....	72
Figura 20 - Gráficos de OCP para o aço carbono em soluções de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença dos extratos A) HCBE; B) HCLE; C) HCPE e D) HCSE.	75
Figura 21 - Curvas de PDP para o aço carbono em soluções de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença dos extratos A) HCBE; B) HCLE; C) HCPE e D) HCSE.	77
Figura 22 - Correlação da eficiência de inibição e taxa de corrosão com o aumento da concentração de HCBE, HCLE, HCPE e HCSE.....	79
Figura 23 - Gráficos de Nyquist para aço carbono em soluções de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença dos extratos A) HCBE; B) HCLE; C) HCPE e D) HCSE.	80
Figura 24 - Gráficos de Bode (módulo de impedância) para o aço carbono em soluções de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença dos extratos A) HCBE; B) HCLE; C) HCPE e D) HCSE.....	83
Figura 25 - Gráficos de Bode (ângulo de fase) para o aço carbono em soluções de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença dos extratos A) HCBE; B) HCLE; C) HCPE e D) HCSE.....	84
Figura 26 - R _{ct} vs potencial para aço carbono MS em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e presença dos extratos obtidos de HC	85

Figura 27 - Espectros de FTIR em KBr dos extratos secos de A) HCBE; B) HCLE; C) HCPE e D) HCSE.....	86
Figura 28 - Espectros de FTIR para aço carbono A) polido; após 12 horas de imersão em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ B) sem extrato, C) com HCBE 1,0 g L ⁻¹ D) com HCLE 1,0 g L ⁻¹ , D) HCPE 1,0 g L ⁻¹ D) com HCSE 1,0 g L ⁻¹ no modo ATR.	88
Figura 29 – DRX para aço carbono polido e após 12 horas de imersão em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ sem extrato e na presença de extratos obtidos de HC.....	90
Figura 30 – Espectros de XPS para o aço carbono polido nas faixas de energia selecionadas. A) Varredura; B) S2p; C) N1s; D) Fe2p; E) C1s; O1s.....	91
Figura 31 – Espectros de XPS para o aço carbono após 12 horas de imersão em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ sem extrato nas faixas de energia selecionadas. A) Varredura; B) S2p; C) N1s; D) Fe2p; E) C1s; O1s.	93
Figura 32 – Espectros de XPS para o aço carbono após 12 horas de imersão em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na presença de HCBE 1,0 g L ⁻¹ nas faixas de energia selecionadas. A) Varredura; B) S2p; C) N1s; D) Fe2p; E) C1s; O1s.	94
Figura 33 – Espectros de XPS para o aço carbono após 12 horas de imersão em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na presença de HCLE 1,0 g L ⁻¹ nas faixas de energia selecionadas. A) Varredura; B) S2p; C) N1s; D) Fe2p; E) C1s; O1s.	95
Figura 34 – Espectros de XPS para o aço carbono após 12 horas de imersão em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na presença de HCPE 1,0 g L ⁻¹ nas faixas de energia selecionadas. A) Varredura; B) S2p; C) N1s; D) Fe2p; E) C1s; O1s.	96
Figura 35 – Espectros de XPS para o aço carbono após 12 horas de imersão em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na presença de HCSE 1,0 g L ⁻¹ nas faixas de energia selecionadas. A) Varredura; B) S2p; C) N1s; D) Fe2p; E) C1s; O1s.	97
Figura 36 – A; B) Espectros UV-Vis em solução com H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença de extratos após imersão com aço carbono em diferentes tempos....	100
Figura 37 – Espectros UV-Vis em solução com H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ com aço carbono em diferentes tempos para A) HCBE; B) HCLE; C) HCPE e D) HCSE.....	101
Figura 38 – A) Micrografias de MEV e B) espectro de EDS da superfície de aço carbono polido.....	102
Figura 39 – A) Micrografias de MEV e B) espectro de EDS da superfície de aço após 12 horas de imersão em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹	103
Figura 40 – A) Micrografias de MEV e B) espectro de EDS da superfície de aço após 12 horas de imersão em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na presença de HCBE1,0 g L ⁻¹	103

Figura 41 – A) Micrografias de MEV e B) espectro de EDS da superfície de aço após 12 horas de imersão em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na presença de HCLE 1,0 g L^{-1}	104
Figura 42 – A) Micrografias de MEV e B) espectro de EDS da superfície de aço após 12 horas de imersão em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na presença de HCPE 1,0 g L^{-1}	104
Figura 43 – A) Micrografias de MEV e B) espectro de EDS da superfície de aço após 12 horas de imersão em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na presença de HCSE 1,0 g L^{-1}	105
Figura 44 – Perfilometria para aço carbono A) polido; após 12 horas de imersão em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} B) sem extrato, C) com HCBE 1,0 g L^{-1} D) com HCLE 1,0 g L^{-1} , D) com HCPE 1,0 g L^{-1} D) com HCSE 1,0 g L^{-1}	107
Figura 45 – Parâmetros de rugosidade para o aço polido e aço após 12 horas de imersão em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} e na presença de extratos de HC: A, B) 1,0 g L^{-1} ; C, D) 0,75 g L^{-1} ; E, F) 0,5 g L^{-1}	108
Figura 46 – Isotermas de Langmuir para os extratos HCBE, HCLE, HCPE e HCSE.	110
Figura 47 – A) Gráfico de Arrhenius, B) de estado de transição e c) relação η_i vs temperatura para aço em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e presença de extratos de HC.	112
Figura 48 – Proposta de mecanismo de corrosão para inibição da corrosão do aço em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na presença de extratos derivados do gênero <i>Hymenaea</i>	115
Figura 49 – A) Eletrodo montado sobre o suporte de vidro; B) Sistema eletroquímico composto de cela com volume de 80 mL, três eletrodos (trabalho de aço, referência Ag/AgCl acoplado por meio de junção Luggin-Haber e auxiliar de grafite) com termômetro para aferição de temperatura.	130

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Comparação entre adsorção física e adsorção química.....	30
Quadro 2 – Espécies vegetais coletadas	42
Quadro 3 – Códigos dos extratos.....	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Compostos fenólicos detectados por HPLC-ESI-MS/MS em HSSE.....	50
Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos para aço em soluções de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença de HSSE.....	54
Tabela 3 - Dados de impedância para aço em soluções de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença de HSSE.....	57
Tabela 4 - Valores de K _L para HSSE a 298 K.	61
Tabela 5 - Parâmetros energéticos de ativação para o aço na ausência e na presença de HSSE.....	69
Tabela 6 – CFT e flavonoides nos extratos derivados de HC (massa seca).....	72
Tabela 7 – Compostos fenólicos detectados por HPLC-ESI-MS/MS (mg kg ⁻¹).....	72
Tabela 8 - Resultados das Polarizações para aço carbono na ausência e na presença dos extratos HCBE, HCLE, HCPE e HCSE.....	78
Tabela 9 - Dados de impedância para aço em soluções de H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença dos extratos obtidos de HC	81
Tabela 10 – Valores de E _{pzc} e E _r para o aço carbono em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ para os sistemas sem extratos e com HCBE, HCLE, HCPE e HCSE.....	85
Tabela 11 – Atribuições das bandas FTIR dos extratos secos de HC (Fig. 27).	87
Tabela 12 – Picos identificados pela técnica de XPS para as amostras.	98
Tabela 13 – Porcentagens em massa dos elementos detectados por EDS.....	106
Tabela 14 – Parâmetros de adsorção da isoterma de Langmuir para os extratos. .	110
Tabela 15 - Valores para o fator de separação adimensional (K _L) a 298 K.....	111
Tabela 16 - Parâmetros energéticos de ativação para os sistemas na ausência e na presença dos extratos obtidos de HC.	113
Tabela 17 – Valores encontrados para os parâmetros de rugosidade.	129

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

β_a	coeficiente de Tafel anódico
β_c	coeficiente de Tafel catódico
ΔE	variação de potencial elétrico
ΔG_{ads}°	energia livre de Gibbs padrão de adsorção
ΔG°	energia livre de Gibbs padrão
ΔG_r	energia livre de Gibbs de reação
$\Delta^\ddagger H^\circ$	entalpia padrão de ativação
$\Delta^\ddagger S^\circ$	entropia padrão de ativação
ϵ	constante dielétrica do meio
η	eficiência de inibição
η_i	eficiência de inibição calculada a partir da densidade de corrente
η_R	eficiência de inibição calculada a partir da resistência
θ	recobrimento de superfície
ρ	densidade
Ω	ohm
a	área
A	ampere
AFM	microscopia de força atômica, do inglês <i>atomic force microscopy</i>
AISI	Instituto Americano de Ferro e Aço, do inglês <i>American Iron and Steel Institute</i>
ASTM	Sociedade Americana de Ensaios e Materiais, do inglês <i>American Society for Testing and Materials</i>
ATR	reflectância total atenuada, do inglês <i>attenuated total reflectance</i>
CAE	equivalente de ácido cafeico, do inglês <i>caffeic acid equivalent</i>
C_{dl}	capacitância da dupla camada, do inglês <i>double layer capacitance</i>
CE	contraeletrodo
C_{ext}	concentração do extrato
CFT	conteúdo fenólico total
C_{HSSE}	concentração do extrato HSSE
corr.	corrosão
CPE	elemento de fase constante, do inglês <i>constant phase element</i>
CR	velocidade de corrosão, do inglês <i>corrosion rate</i>

CV	voltametria cíclica, do inglês <i>cyclic voltammetry</i>
DRS	espectroscopia de reflectância difusa, do inglês <i>diffuse reflectance spectroscopy</i>
DRX	difratometria de raios-X
ext	extrato
E	potencial elétrico
E_a	energia de ativação
E_{apl}	potencial aplicado
E_{corr}	potencial de corrosão
EDS	espectroscopia de energia dispersiva de raios-X, do inglês <i>energy dispersive X-ray spectroscopy</i>
EFM	modulação de frequência eletroquímica, do inglês <i>electrochemical frequency modulation</i>
EIS	espectroscopia de impedância eletroquímica, do inglês <i>electrochemical impedance spectroscopy</i>
E_{pzc}	potencial de carga zero, do inglês <i>potential of zero charge</i>
ER	eletrodo de referência
E_r	potencial racional de Antropov
ESI	ionização por eletro spray, do inglês <i>electrospray ionization</i>
ET	eletrodo de trabalho
EW	peso equivalente, do inglês <i>equivalent weight</i>
f_{max}	frequência máxima
FTIR	infravermelho com Transformada de Fourier, do inglês <i>Fourier Transform Infrared</i>
h	constante de Planck
hab	habitante
H_{ads}	hidrogênio adsorvido
HC	<i>Hymenaea courbaril</i>
HCBE	extrato do tronco de <i>Hymenaea courbaril</i> , do inglês <i>Hymenaea courbaril bark extract</i>
HCLE	extrato das folhas de <i>Hymenaea courbaril</i> , do inglês <i>Hymenaea courbaril leaves extract</i>
HCPE	extrato da polpa do fruto de <i>Hymenaea courbaril</i> , do inglês <i>Hymenaea courbaril pulp extract</i>

HCSE	extrato da casca do fruto de <i>Hymenaea courbaril</i> , do inglês <i>Hymenaea courbaril fruit shell extract</i>
HPLC	cromatografia líquida de alta eficiência, do inglês <i>high-performance liquid chromatography</i>
HSSE	extrato da casca do fruto de <i>Hymenaea stigonocarpa</i> , do inglês <i>Hymenaea stigonocarpa fruit sheel extract</i>
i	densidade de corrente elétrica
I	corrente elétrica
i _a	corrente anódica
i _c	corrente catódica
i _{corr}	densidade de corrente de corrosão
IFMS	Instituto Federal de Mato Grosso do Sul
inib.	inibidor
K	Kelvin
K ^o	constante de equilíbrio padrão
K _{ads}	constante de equilíbrio de adsorção
K _{ew}	constante de proporcionalidade de massa
kg	quilograma
K _L	fator adimensional de separação
LCME	Laboratório Central de Microscopia Eletrônica
LOD	limite de detecção, do inglês <i>limit of detection</i>
LOQ	limite de quantificação, do inglês <i>limit of quantitation</i>
LP	polarização linear, do inglês <i>linear polarization</i>
MEV	microscopia eletrônica de varredura
M _{Minibidor}	massa molar do inibidor
MS	espectrometria de massas, do inglês <i>mass spectrometry</i>
N _A	número de Avogadro
NACE	Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão dos Estados Unidos, do inglês <i>National Association of Corrosion Engineers</i>
n	fator de proporcionalidade do CPE
nm	nanômetro
OCP	potencial de circuito aberto, do inglês <i>open circuit potential</i>
P.A.	para análise (relacionado ao grau de pureza de reagentes químicos)
P _{exp}	fator pré-exponencial de Arrhenius ou fator de colisão de Arrhenius

pH	potencial hidrogeniônico
PIB	Produto Interno Bruto
PDP	polarização potenciodinâmica, do inglês <i>potentiodynamic polarization</i>
QE	equivalente de quercetina, do inglês <i>quercetin equivalent</i>
R	constante universal dos gases
R ²	coeficiente de determinação
R _∞	reflectância do material
R _a	rugosidade média
R _{ct}	resistência à transferência de carga
R _p	resistência à polarização
R _{p'}	altura máxima de pico na rugosidade
R _q	rugosidade média quadrática
R _s	resistência ôhmica da solução
R _t	altura máxima do perfil de rugosidade
R _v	profundidade máxima de vale na rugosidade
R _z	média dos valores de R _t da rugosidade
SC	Santa Catarina
SisGen	Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional
SAE	Sociedade de Engenheiros Automotivos, do inglês <i>Society of Automotive Engineers</i>
SVET	técnica de varredura por eletrodo vibrante, do inglês <i>scanning vibrating electrode technique</i>
T	temperatura
UDESC	Universidade do Estado de Santa Catarina
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina
UV-Vis	ultravioleta visível
x	molecularidade
XPS	espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, do inglês <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>
WSA	Associação Mundial do Aço, do inglês <i>World Steel Association</i>
Z	impedância
Z _{im}	componente imaginário da impedância
Z _{re}	componente real da impedância

SUMÁRIO

1	APRESENTAÇÃO	21
2	DESENVOLVIMENTO	22
2.1	REVISÃO DA LITERATURA.....	22
2.1.1	Metais e ligas.....	22
2.1.2	Corrosão	23
2.1.3	Inibidores de corrosão	26
2.1.4	Extratos vegetais inibidores de corrosão	30
2.1.5	Técnicas de monitoramento da corrosão	33
2.1.6	Inibidores de corrosão do Cerrado e Pantanal brasileiro	38
2.2	OBJETIVOS.....	40
2.2.1	Objetivo geral	40
2.2.2	Objetivos específicos	40
2.3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
2.3.1	Reagentes e equipamentos.....	41
2.3.2	Obtenção das espécies vegetais	41
2.3.3	Obtenção dos extratos	42
2.3.4	Eletrodos	44
2.3.5	Solução eletrolítica	45
2.3.6	Identificação e quantificação de compostos fenólicos e flavonoides ..	45
2.3.7	Ensaio eletroquímico	46
2.3.8	Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura	47
2.3.9	Estudos espectroscópicos e de análise de superfície	48
2.4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
2.4.1	Aplicação do extrato da casca do fruto da espécie <i>Hymenaea stigonocarpa</i> como um inibidor ambientalmente amigável para o aço carbono em ácido sulfúrico.....	50
2.4.1.1	<i>Quantificação do conteúdo de compostos fenólicos</i>	<i>50</i>
2.4.1.2	<i>Potencial de circuito aberto (OCP).....</i>	<i>51</i>
2.4.1.3	<i>Polarização potenciodinâmica (PDP).....</i>	<i>53</i>
2.4.1.4	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....</i>	<i>55</i>
2.4.1.5	<i>Potencial de carga zero (E_{pzc}).....</i>	<i>58</i>
2.4.1.6	<i>Isotermas de adsorção.....</i>	<i>59</i>

2.4.1.7	<i>Caracterização microscópica</i>	62
2.4.1.8	<i>Estudos espectroscópicos</i>	64
2.4.1.9	<i>Parâmetros energéticos de ativação</i>	68
2.4.2	Extratos vegetais de diferentes partes da espécie <i>Hymenaea courbaril</i> como inibidores de corrosão	70
2.4.2.1	<i>Conteúdo fenólico e flavonoides</i>	71
2.4.2.2	<i>Potencial de circuito aberto (OCP)</i>	74
2.4.2.3	<i>Polarização potenciodinâmica (PDP)</i>	76
2.4.2.4	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)</i>	80
2.4.2.5	<i>Potencial de carga zero (E_{pzc})</i>	84
2.4.2.6	<i>Espectroscopia no infravermelho</i>	86
2.4.2.7	<i>Difração de raios-X (DRX)</i>	89
2.4.2.8	<i>Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)</i>	90
2.4.2.9	<i>Estudos espectroscópicos na faixa UV-Vis</i>	99
2.4.2.10	<i>Microscopia eletrônica de varredura (MEV)</i>	102
2.4.2.11	<i>Perfilometria</i>	106
2.4.2.12	<i>Rugosidade</i>	107
2.4.2.13	<i>Isotermas de adsorção</i>	109
2.4.2.14	<i>Parâmetros energéticos de ativação</i>	111
2.4.3	Proposta de mecanismo para inibição da corrosão	113
3	CONCLUSÃO	116
	REFERÊNCIAS	118
	APÊNDICE A – TABELA COM VALORES DE RUGOSIDADE	129
	APÊNDICE B – FOTOS DO SISTEMA ELETROQUÍMICO	130
	ANEXO A – COMPROVANTES DE CADASTRO NO SISGEN	131

1 APRESENTAÇÃO

Neste trabalho de Tese é proposta a avaliação de extratos aquosos derivados do gênero *Hymenaea* como inibidores de corrosão para o aço carbono em soluções de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹. Propõe-se avaliar o processo de interação das espécies contidas nos extratos com a superfície da liga utilizada como substrato. O processo de produção dos extratos busca compatibilizar preceitos da Química Verde, com o menor impacto ambiental possível.

O desenvolvimento desta tese está dividido em seis seções centrais. A seção **2.1** traz a revisão da literatura acerca dos temas corrosão e inibidores de corrosão. A seção **2.2** traz os objetivos do trabalho. A seção **2.3** apresenta os materiais e equipamentos utilizados e o procedimento experimental para a coleta de dados. Fazem parte da seção **2.4** (Resultados e Discussão): a seção **2.4.1** apresenta os resultados dos estudos realizados com o uso do extrato aquoso das cascas do fruto da espécie *Hymenaea stigonocarpa* como inibidor de corrosão em meio ácido; a seção **2.4.2** apresenta os resultados dos estudos realizados com o uso de quatro extratos aquosos como inibidores de corrosão em meio ácido obtidos da espécie *Hymenaea courbaril*, oriundos do tronco, das folhas, da polpa do fruto e da casca do fruto; a seção **2.4.3** traz uma proposta de mecanismo de inibição da corrosão pelos extratos utilizados nesta Tese.

Ao fim são apresentadas as conclusões, as referências citadas e os anexos.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 REVISÃO DA LITERATURA

2.1.1 Metais e ligas

A comunidade mundial inserida num contexto de sociedades industrializadas necessita do uso de metais ou ligas para diversas aplicações, tais como em pontes, automóveis, embarcações, aeronaves, trilhos e composições de trens/metrô, tanques de estocagem, construções, tubulações de transporte como oleodutos e gasodutos, produtos industrializados de uso geral, como geladeiras e máquinas de lavar. Outras aplicações mais refinadas como em equipamentos cirúrgicos, equipamentos eletrônicos (computadores, telefones, circuitos impressos, sensores) fabricação de moedas, obras de arte e joias, componentes de próteses necessitam do uso dos metais como matéria-prima primordial em sua composição. O recente desenvolvimento de dispositivos miniaturizados não seria possível sem o uso de metais como cobre, ouro, prata, estanho, índio e platina, dentre outros (MCCAFFERTY, 2010).

Dentre os metais de maior importância industrial destacam-se o ferro, o alumínio, o cobre, o zinco, o estanho, o chumbo e o mercúrio (IDOINE et al., 2022). Desses metais, do ponto de vista estrutural, o ferro é o de maior importância, em que sua utilização para a produção de aço se constitui como a base para a construção do modo de vida industrial e contemporâneo.

Segundo a Associação Mundial do Aço, - *WSA – World Steel Association* - em 2021, o mundo produziu 1953,3 milhões de toneladas de aço. O maior produtor de aço é a China com 1032,8 milhões de toneladas produzidas, o que corresponde a 52,9% da produção mundial. O Brasil aparece na nona posição na produção de aço com 36,2 milhões de toneladas, o que corresponde a 1,9% da produção mundial. Observa-se que a China é o maior consumidor de produtos de aço finalizados, respondendo por 56,4% da demanda mundial em 2018. O Brasil utilizou 21,45 milhões de toneladas de aço em 2018, o que corresponde a 1,2% da demanda mundial. O uso de produtos finalizados de aço *per capita* no Brasil é de 101,6 kg hab⁻¹ ano⁻¹, e no mundo esse valor é de 229,1 kg hab⁻¹ ano⁻¹. Os produtos processados em maior quantidade são lingotes, chapas/bobinas laminadas a quente, chapas galvanizadas e

tubos/acessórios (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2022). A indústria do aço possui um papel vital no funcionamento do modo de vida da população.

No processo de fabricação das ligas de ferro são introduzidos elementos em quantidades variáveis, muitas vezes tratados como “impurezas”. O ferro fundido e o aço são compostos sobretudo do elemento ferro, elemento que não apresenta propriedades mecânicas adequadas para aplicação industrial, fazendo com que somente as ligas de ferro tenham importância tecnológica e comercial. A quantidade de carbono na liga será responsável pela classificação das ligas de ferro (ABBASCHIAN; ABBASCHIAN; REED-HILL, 2009). O aço carbono é utilizado em larga escala como material de infraestrutura em diferentes aplicações devido à alta resistência mecânica e baixo custo. Entretanto, é muito reativo para reações químicas e eletroquímicas resultando em perdas de material devido à corrosão (SHREIR; BURSTEIN; JARMAN, 1994).

Os aços-carbono são ligas que contêm carbono em porcentagem inferior a 2% e resíduos de elementos como silício, fósforo, enxofre e outros. A classificação dos aços dada pela AISI (American Iron and Steel Institute) e SAE (Society of Automotive Engineers) e funciona com base em um código de 4 algarismos. Os dois primeiros algarismos apontam para o elemento de liga adicionado ao ferro e carbono. A classificação 10XX é reservada para aços-carbono comuns, com mínimo de outros elementos de liga. Os dois últimos algarismos correspondem a porcentagem de carbono na liga. Assim, um aço 1020 é um aço-carbono que apresenta 0,20% de carbono na composição da liga e mínimo de outros elementos (que são tratados como elementos traço ou impurezas) (VAN VLACK, 2000).

2.1.2 Corrosão

A transformação do minério de ferro em aço tem como base a reação química simplificada de redução do óxido de ferro (III) na presença de carbono (carvão mineral/vegetal), dispense grandes quantidades de energia e condições controladas para que a reação se processe nos altos-fornos da indústria siderúrgica (SASTRI; REVIE, 2011).



Na natureza, a reação acima ocorre preferencialmente no sentido inverso, no qual o metal ferro (constituente do aço) em estado de oxidação zero se oxida para Fe^{3+} no sentido da formação do óxido. A reação de corrosão do ferro/aço é espontânea e está deslocada no sentido de produzir compostos de ferro, sobretudo óxidos e hidróxidos, em que o ferro pode ainda se apresentar em estados de oxidação intermediários (+2) (MCCAFFERTY, 2010).

Alguns metais são quimicamente instáveis e sofrem reações químicas e eletroquímicas para formar produtos de corrosão mais estáveis. A reatividade química de metais está relacionada com sua tendência à oxidação, tendo em vista que eles têm a tendência de retornar ao estado natural por reações químicas com os constituintes do ambiente. A corrosão é um processo espontâneo e uma série de metais pode ser comparada de acordo com os valores da energia livre padrão de Gibbs (ΔG°). Um valor mais negativo da energia livre de reação (ΔG_r) está relacionado com a maior espontaneidade da reação. É importante pontuar que a tendência termodinâmica de corrosão não está diretamente relacionada à tendência cinética, uma vez que metais que possuem valores de ΔG° mais negativos não necessariamente apresentam maiores velocidades de corrosão (medida cinética) (VERMA; EBENSO; QURASHI, 2017).

O termo corrosão deriva da palavra de origem latina *rodere* que significa “roer” e a palavra *corrodere* em latim significa “roer em pedaços” (SASTRI; REVIE, 2011). A corrosão pode ser definida como a “deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente associada ou não a esforços mecânicos” (GENTIL, 1996). Ou ainda, a corrosão é o resultado destrutivo da reação química entre um metal ou liga metálica e o ambiente (JONES, 1996).

A literatura cita quatro razões para se estudar o fenômeno da corrosão: 1) vida humana e segurança; 2) custos da corrosão; 3) conservação de materiais e 4) a dificuldade de se entender o fenômeno do ponto de vista científico (SASTRI; REVIE, 2011).

Nos Estados Unidos, em 15 de dezembro de 1967 a “Silver Bridge” que ligava as cidades de Gallipolis, Ohio e Point Pleasure, West Virginia rompeu causando a morte de 46 pessoas. A queda da ponte foi associada a elementos de stress mecânico e corrosão da estrutura metálica (MCCAFFERTY, 2010) (Figura 1).

Figura 1 – Queda da ponte Silver Bridge em 1967



Fonte: MCCAFFERTY, 2010.

A ponte Hercílio Luz em Florianópolis foi por diversas vezes em sua história interditada e passou por um longo processo de restauração, para a troca de elementos metálicos em sua estrutura com o intuito de prevenir tragédias como a que ocorreu em 1967 nos Estados Unidos. Observou-se um grau avançado de corrosão em elementos estruturais da ponte (Figuras 2 e 3) (CARVALHO; RODRIGUES, 2019). A ponte, segundo estimativas consumiu em recursos mais de 700 milhões de reais em valores atualizados e ficou fechada para o tráfego por 28 anos (G1 SC, 2019, p. 1).

Estes exemplos demonstram na prática a necessidade da utilização de técnicas para prevenção da corrosão, que segundo estudos podem diminuir em até 35% os custos financeiros com a corrosão (VERMA et al., 2018b).

Outras variáveis impactadas pela corrosão são as perdas financeiras devido ao superdimensionamento de peças, perda de produtos (vazamentos de óleo em oleodutos e gás de gasodutos), queda da produtividade de peças deterioradas, diminuição da mobilidade urbana devido à interdição de pontes e viadutos, diminuição do valor estético de peças metálicas, impactos ambientais devido a necessidade de reposição das peças demandando maior quantidade de matérias-primas, contaminação de produtos (lixiviação de metais/íons devido ao processo corrosivo em embalagens metálicas e dutos), redirecionamento de investimentos em infraestrutura (o investimento que poderia ser realizado na construção/melhoria de estradas por exemplo tem que ser direcionado para a manutenção de estrutura metálica em pontes) e principalmente a manutenção da vida humana que devido à corrosão pode ser

afetada por acidentes causados por falhas estruturais de componentes metálicos (MCCAFFERTY, 2010).

Figura 2 – Fissuras e alto estágio de corrosão na base dos pilões da ponte Hercílio Luz.



Fonte: CARVALHO; RODRIGUES, 2016.

Figura 3 – Avançado estágio de corrosão do tabuleiro metálico da ponte Hercílio Luz.



Fonte: CARVALHO; RODRIGUES, 2016.

O custo financeiro estimado da corrosão no mundo equivale a cerca de 3-4% do PIB do planeta de acordo com estudo da Associação Nacional de Engenheiros de Corrosão dos Estados Unidos (NACE – National Association of Corrosion Engineers) (VERMA et al., 2018b). Assumindo o PIB de 2021 do Brasil de 8,7 trilhões de reais, os custos com corrosão no ano passado podem ter atingido o valor de até 348 bilhões de reais em nosso país (IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA, 2022).

2.1.3 Inibidores de corrosão

Os meios corrosivos para o aço são os mais diversos, como a atmosfera, o solo, as águas doces e salgadas, sob ação de substâncias químicas variadas e outros (GENTIL, 1996).

A principal aplicação dos métodos de limpeza de superfícies de aço com soluções ácidas ocorre no campo da indústria petrolífera e de gás natural, aplicados sobre tubos e conexões de oleodutos e gasodutos. Problemas operacionais e de manutenção ligados à corrosão são comuns nessa área e podem levar a vazamentos e acidentes causando perdas ambientais, levando a paradas parciais ou totais de operação causando perdas econômicas importantes (FINŠGAR; JACKSON, 2014).

Antes do uso comercial, em aplicações industriais, ou em operações de manutenção, a superfície metálica muitas vezes necessita da retirada de depósitos de corrosão usando ácidos fortes como H_2SO_4 , HCl , HNO_3 . Processos como a limpeza ácida, decapagem e descalcificação são utilizados com este propósito. O uso de H_2SO_4 em concentrações variadas requer o uso de alguns aditivos (inibidores de corrosão) para prevenir a corrosão metálica, uma vez que o ácido é um reagente altamente corrosivo para aço carbono e ligas ferrosas em geral (VERMA et al., 2018b). Vale ressaltar que o aço é a liga com o maior volume de produção global e o ácido sulfúrico é o reagente químico mais produzido no mundo em toneladas (PANOSSIAN et al., 2012).

Os métodos de proteção contra a corrosão mais utilizados são (MCCAFFERTY, 2010):

- a) mudança nas características da liga por tratamento térmico ou pela adição de elementos que alteram sua constituição, como por exemplo em aço inoxidável que é produzido pela adição de quantidades controladas de cromo e outros elementos;
- b) o uso de revestimentos protetores, como o uso da pintura que isola o metal do contato com o meio corrosivo;
- c) a proteção catódica ou anódica, que altera o potencial de corrosão do metal;
- d) o uso de inibidores de corrosão inorgânicos ou orgânicos capazes de promover a alteração do potencial de corrosão ou promover a formação de uma barreira contra o meio corrosivo.

Dentre os métodos, o uso de inibidores de corrosão mostra ser uma alternativa eficiente. Um inibidor de corrosão é uma substância que é adicionada a um meio agressivo para desacelerar ou impedir as reações corrosivas. Os inibidores de corrosão podem formar uma barreira ou filme na superfície do material, eliminam ou atenuam as reações de corrosão, modificam o comportamento anódico/catódico,

reduzem a difusão de íons na superfície do metal ou aumentam a resistência elétrica da superfície (MCCAFFERTY, 2010; OBOT et al., 2017; RAJA; SETHURAMAN, 2008).

Inibidores de corrosão para a proteção de metais e ligas em diferentes meios são continuamente solicitados devido a sua importância e versatilidade. Estes compostos facilitam a proteção de partes do metal que possuem difícil acesso devido à forma da peça (DE SOUZA et al., 2012).

Os inibidores de corrosão podem ser orgânicos ou inorgânicos. Entre os inibidores inorgânicos, substâncias a base de cromatos (CrO_4^{2-}) são reportadas com vasto espectro de utilização, devido ao baixo custo, facilidade de aplicação e proteção eficiente contra a corrosão (MCCAFFERTY; BERNETT; MURDAY, 1988). O uso de inibidores desta classe é proibido por legislações de diversos países. O uso de Cr^{6+} é nocivo ao meio ambiente e tóxico aos seres humanos. Assim, estratégias para substituição destas substâncias e de outras igualmente tóxicas foram desenvolvidas. O uso de inibidores inorgânicos a base de fosfatos, silicatos, carbonatos em conjunto com cátions como sódio, potássio, cálcio, lítio, antimônio, de menor impacto ambiental foram utilizados como estratégias inovadoras no combate à corrosão (SASTRI; REVIE, 2011).

Os inibidores orgânicos estão dispersos em vários grupos dentre os quais podem ser citados os surfactantes, os polímeros, as drogas, os líquidos iônicos, os produtos naturais e moléculas sintetizadas especificamente para este fim (CHAUBEY et al., 2021; FINŠGAR; JACKSON, 2014; HAMADI et al., 2018; RAJA; SETHURAMAN, 2008; VERMA et al., 2018b; VERMA; EBENSO; QURASHI, 2017).

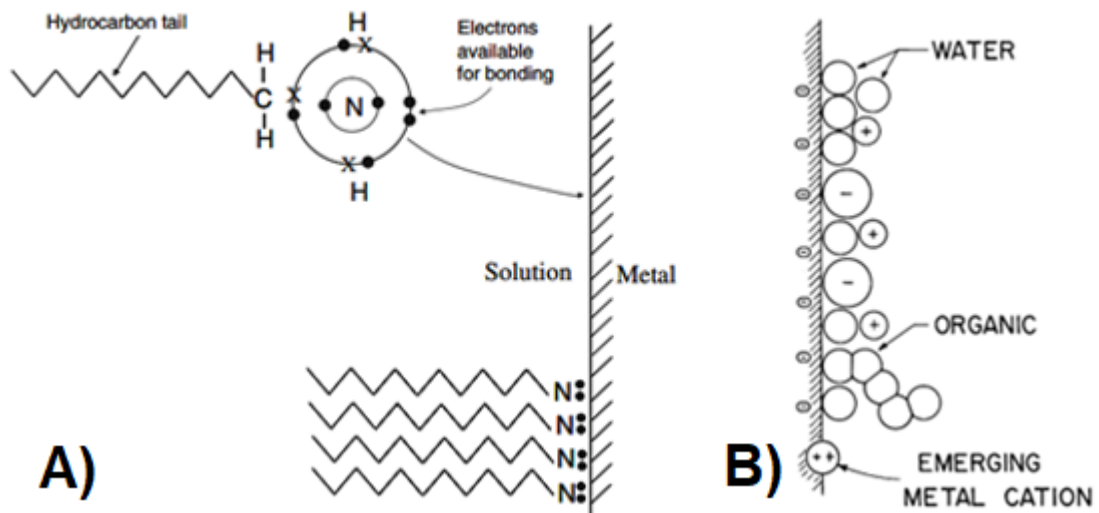
Em meio ácido, inibidores orgânicos são usados por conter grupos que podem se adsorver na superfície do metal. Inibidores efetivos em geral contêm heteroátomos (N, O, S), anéis aromáticos e/ou ligações insaturadas na cadeia carbônica que são capazes de interagir com a superfície metálica. O mecanismo de inibição para a maioria dos inibidores orgânicos é o mecanismo de adsorção. A inibição por compostos orgânicos costuma apresentar as seguintes etapas: a) o metal carregado possui interação eletrostática com moléculas do inibidor carregado; b) a interação entre os pares de elétrons de N, S e O com orbitais d vazios nos átomos de Fe na superfície do metal; c) a interação entre elétrons π presentes em anéis aromáticos e orbitais d vazios nos átomos de Fe na superfície do metal; d) combinação dos mecanismos acima (WEI et al., 2020).

O mecanismo de adsorção pode ser químico, físico ou misto (SALLEH et al., 2021; ZAKERI; BAHMANI; AGHDAM, 2022). A Figura 4A mostra um comportamento típico de adsorção química de uma espécie que contém o grupo funcional amina ao interagir com a superfície. A Figura 4B mostra as espécies envolvidas no processo de adsorção na superfície metálica.

A quimissorção envolve o estabelecimento de uma interação do tipo ligação química obtida por transferência ou por compartilhamento de carga entre os átomos do inibidor e átomos na superfície do metal. A quimissorção afetará o processo de dissolução metálica. Em geral este mecanismo possui maior calor de adsorção, maior especificidade de interação e maior persistência na superfície (SALLEH et al., 2021).

O processo de adsorção física em comparação ao anterior é menos persistente, possui menor calor de adsorção e menor especificidade. Em geral, ocorre por interações intermoleculares ou eletrostáticas (SALLEH et al., 2021). O Quadro 1 traz a comparação entre os processos de adsorção para os inibidores de corrosão.

Figura 4 – A) Interação por adsorção química de surfactante que contém o grupo amina; B) Espécies envolvidas na adsorção de uma molécula orgânica.



Fonte: MCCAFFERTY, 2010.

A adsorção dos inibidores aos metais durante o processo resulta no bloqueio das reações anódicas e catódicas indiretamente. O filme de inibidor adsorvido separa o metal ou liga do ambiente corrosivo. A adsorção dos inibidores é afetada por vários fatores como a natureza e a magnitude da carga presente sobre o metal, natureza do eletrólito, estrutura eletrônica das moléculas de inibidor, solubilidade, microestrutura

da liga, geometria da molécula inibidora, temperatura da solução, tempo de exposição e outras (AKALEZI; ENENEBAKU; OGUZIE, 2012; VERMA et al., 2018a).

Quadro 1 – Comparação entre adsorção física e adsorção química.

	Fisissorção	Quimissorção
Tipo de interação eletrônica	Van der Waals ou interação eletrostática	Transferência de carga ou compartilhamento de elétrons
Reversibilidade	Espécies adsorvidas facilmente removidas por lavagem com solventes	Adsorção é irreversível, mais persistente
Energia de adsorção	Valores de calor de adsorção < - 40 kJ mol ⁻¹	Valores de calor de adsorção > - 40 kJ mol ⁻¹
Cinética	Adsorção rápida	Adsorção lenta
Especificidade	Espécies adsorvidas indiferentes à identidade da superfície	Interação mais específica, forte dependência da identidade da superfície

Fonte: HACKERMAN, 1962.

Inibidores orgânicos são adequados para a proteção à corrosão, muitos desses compostos são sintetizados usando rotas que podem vir a ser extensas, dispendendo gastos e sendo perigosos para o meio ambiente (JI et al., 2015). O uso de compostos baratos e ambientalmente amigáveis é de grande interesse. Tem sido reportado vários destes compostos para a proteção de metais e ligas em meio ácido (BERDIMURODOV et al., 2022; RAJA; SETHURAMAN, 2008; SALLEH et al., 2021; SHANG; ZHU, 2021; VERMA et al., 2018b; WEI et al., 2020; ZAKERI; BAHMANI; AGHDAM, 2022).

2.1.4 Extratos vegetais inibidores de corrosão

A Química verde é um campo da ciência e tecnologia em franca expansão que utiliza uma série de princípios que incentiva a diminuição no descarte de resíduos prejudiciais ao meio ambiente, envolve o design de produtos e processos que reduzem o uso e produção de substâncias tóxicas (VERMA; EBENSO; QURAISHI, 2017). O uso de diferentes extratos de plantas tem sido usado como ferramenta no campo da química verde para inibição do processo de corrosão.

O uso de extratos vegetais, obtidos de folhas, cascas, sementes, caules, frutos e raízes, como fontes ambientalmente sustentáveis e renováveis de inibidores de corrosão, tem sido relatado na literatura científica. Produtos naturais são uma grande fonte de compostos orgânicos com propriedades bioativas para a inibição da corrosão que apresentam baixo custo, confiabilidade, eficiência, natureza renovável, versatilidade, biodegradabilidade e facilidade de aplicação, podendo ser classificados como ambientalmente amigáveis (JI et al., 2015; SALLEH et al., 2021; SHANG; ZHU, 2021; VERMA et al., 2018b; ZAKERI; BAHMANI; AGHDAM, 2022).

A maioria dos compostos derivados de plantas possuem compostos com os heteroátomos N, O e S (HASSANNEJAD; NOURI, 2018). Geralmente, heteroátomos de moléculas orgânicas existem em grupos funcionais como -CN, -NO₂, -NH₂, -OH, -COOH, -COOC₂H₅, -OCH₃ que atuam como centros de adsorção às superfícies metálicas. Além disso, estes grupos aumentam a solubilidade destes compostos em meios eletrolíticos polares como H₂O, HCl_(aq), H₂SO_{4(aq)}, H₃PO_{4(aq)}, HNO_{3(aq)}, NaCl_(aq). Componentes particulares de interesse nas espécies, como ésteres de ácidos graxos insaturados em óleos, substâncias antioxidantes (carotenoides, flavonoides, compostos fenólicos, antocianinas), alcaloides, saponinas, proteínas, ácidos orgânicos e taninos contêm átomos de enxofre, oxigênio e nitrogênio em suas estruturas (AKALEZI; ENENEBAKU; OGUZIE, 2012; DARGAHI et al., 2015; VARVARA et al., 2017). Substâncias que contêm essas moléculas são capazes de promover interações eletrostáticas ou de adsorção com superfícies metálicas, formando uma camada protetora contra a corrosão (SOUZA; GONÇALVES; SPINELLI, 2013).

A forma mais comum para a aplicação de produtos naturais como inibidores de corrosão são os extratos naturais obtidos a partir de processos que envolvem uma série de etapas. São parâmetros importantes para a preparação do extrato (VERMA et al., 2018b):

a) solvente para extração – o solvente deve se difundir no tecido da planta, solubilizar e extrair os compostos fitoquímicos presentes na espécie. O preparo de extratos necessita do uso de solventes como água, etanol, metanol, acetona, acetato de etila, hexano, entre outros. A literatura revela que a água é um excelente solvente devido ao custo, simplicidade, atoxicidade, inflamabilidade, estabilidade e disponibilidade;

b) temperatura de extração – a temperatura possui um efeito importante no processo. Baixa temperatura limita a solubilidade das substâncias fitoquímicas, mas a alta temperatura pode causar a decomposição dessas substâncias. Em geral, a extração deve atingir uma temperatura ótima para equilibrar o efeito;

c) temperatura de secagem do material pré-extração – em geral, as amostras são secas em temperatura ambiente à sombra, mas este processo pode durar muitos dias. O processo de secagem usando fornos em temperaturas brandas (até 40 °C) é uma alternativa eficiente.

A folha da planta é a parte mais comum para a produção de extratos inibidores de corrosão, pois a produção de substâncias ocorre primariamente nas folhas devido ao processo de fotossíntese (VERMA et al., 2018b).

Extratos de plantas possuem constituintes fitoquímicos e metabólitos que são solúveis em água como ácidos orgânicos, quinonas, compostos fenólicos, flavonoides, alcaloides, catequinas e terpenoides, proteínas, polissacarídeos, vitaminas e aminoácidos. Devido ao número e a variedade de constituintes químicos, é complexo prever um constituinte definido responsável pela inibição à corrosão. Estudos com cálculos computacionais são sugeridos para a ação de moléculas isoladas que fazem parte da constituição do extrato (ANADEBE et al., 2019; FERNINE et al., 2022; XIANG; HE, 2021).

Substâncias químicas de ocorrência natural, como ácido elágico, cafeína, catequina, ácido cafeico, ácido gálico, vanilina e ácido tânico têm sido avaliadas isoladamente como inibidores de corrosão para aço carbono (DE SOUZA; SPINELLI, 2009; KENY et al., 2008; KUSMIEREK; CHRZESCIJANSKA, 2015; MAGNI et al., 2020; SATPATI et al., 2020; SOUZA; GONÇALVES; SPINELLI, 2013; TAN; KASSIM; OO, 2012).

O uso de extratos naturais é uma solução inteligente para o manejo de resíduos da agroprodução. Sementes e cascas de melancia, cascas de banana, cascas de laranja, cascas de tomate, por exemplo, foram testados como eficientes inibidores de corrosão em meio ácido (GRASSINO et al., 2016; JI et al., 2015; M'HIRI et al., 2016; ODEWUNMI; UMOREN; GASEM, 2015).

O mecanismo geral para inibição da corrosão por extratos vegetais é o mecanismo de adsorção, assim como para os demais inibidores orgânicos. Extratos vegetais têm sido utilizados em meios como $\text{HCl}_{(aq)}$, $\text{H}_2\text{SO}_{4(aq)}$, $\text{NaCl}_{(aq)}$, petróleo/ CO_2 , $\text{CH}_3\text{COOH}_{(aq)}$, $\text{HNO}_{3(aq)}$ e $\text{H}_3\text{PO}_{4(aq)}$. Os valores reportados para eficiência de inibição

usando espécies vegetais chegam a 99% dependendo da técnica empregada para esta determinação (ARIBO et al., 2017; ATHUL; THILAGAVATHY; NALINI, 2021, 2021; FERNANDES et al., 2022; FOUDA; ELLITHY, 2009; ITUEN et al., 2017; KHAYATKASHANI et al., 2022; MOHAMMADI; RAHSEPAR, 2018; OSTOVARI et al., 2009; PEIMANI; NASR-ESFAHANI, 2018; VARVARA et al., 2017; ZAKERI; BAHMANI; AGHDAM, 2022).

Vários modelos de isotermas de adsorção para os sistemas com inibidores de corrosão em meio ácido têm sido aplicados, com intuito de elucidar como ocorrem as interações entre as superfícies metálicas e os componentes dos extratos vegetais utilizados. Os modelos de Langmuir, Temkin, Freundlich, Frumkin, El-Awady são os mais citados (VERMA et al., 2018b; WEI et al., 2020).

Os inibidores derivados de espécies vegetais têm sido aplicados a uma série de metais e ligas que incluem ferro, alumínio, cobre, bronze, aços carbono e aços inoxidáveis (ASLAM et al., 2022; FINŠGAR; JACKSON, 2014; SHANG; ZHU, 2021; UMOREN; ABDULLAHI; SOLOMON, 2022; VERMA et al., 2018b; WEI et al., 2020; ZAKERI; BAHMANI; AGHDAM, 2022).

2.1.5 Técnicas de monitoramento da corrosão

As técnicas empregadas para a quantificação da corrosão, determinação da eficiência na inibição e os mecanismos envolvidos da inibição em geral envolvem quatro classes de experimentos: a) eletroquímicos; b) espectroscópicos; c) de imagem/superfície e d) gravimétricos/gasométricos (SHREIR; BURSTEIN; JARMAN, 1994).

Dentre as técnicas eletroquímicas, o potencial de circuito aberto (OCP), a polarização linear (LP), a polarização potenciodinâmica (PDP) e a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) são as mais utilizadas. Outras técnicas como as medidas de modulação de frequência eletroquímica (EFM), a voltametria cíclica (CV) e a técnica de varredura do eletrodo vibrante (SVET) são reportadas (BASTOS; DIAS; DIAMANTINO, 2013; BASTOS; FERREIRA; SIMÕES, 2006; FATEH; ALIOFKHAZRAEI; REZVANIAN, 2020; RIOS et al., 2014; TASIĆ et al., 2018; XIE; HOLZE, 2018).

O monitoramento do OCP para a espécie que sofre corrosão busca determinar a medida do potencial de equilíbrio para a substância no sistema estudado.

Entretanto, a determinação desse potencial é praticamente impossível, devido à presença de espécies que não participam da condição padrão de equilíbrio, a ocorrência de reações na superfície, a mudança da velocidade das reações com o tempo, a formação e a destruição de filmes na superfície e outros fenômenos. Torna-se mais correto descrever o OCP em termos de potencial de estado estacionário. Em geral, o deslocamento do OCP para valores mais positivos indica a diminuição da ocorrência da reação de corrosão (XIE; HOLZE, 2018).

Nas técnicas de polarização ocorre a imposição ao eletrodo de trabalho (ET) de potenciais desejados com relação ao eletrodo de referência (ER) e mede-se a corrente de polarização em função do potencial aplicado. Estabelece-se um gradiente de corrente entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo (CE). O contra eletrodo é constituído geralmente de uma substância inerte e condutora, fio de platina (Pt) ou bastão de grafite (C) (Figura 5). Obtém-se as curvas de polarização, em gráficos que relacionam o potencial aplicado (E_{apl}) e a densidade de corrente medida (i). A densidade de corrente, dada em $A\ cm^{-2}$ trata-se da corrente por unidade de área ($i = I/a$) (XIE; HOLZE, 2018). A técnica de polarização potenciodinâmica envolve a variação contínua de potenciais de eletrodo ao passo que se registra a variação da corrente obtida. Durante o processo de polarização, a curva representa o efeito global das reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo. Caso o potencial aplicado seja igual ao potencial de corrosão (E_{corr}) a corrente detectada pelo equipamento será nula, pois neste ponto a corrente anódica (i_a) é igual à corrente catódica (i_c), que se anulam mutuamente. Aplicando potenciais mais positivos que E_{corr} , a corrente anódica será maior em módulo que a corrente catódica, resultando no registro de uma corrente líquida anódica pelo potenciostato. E, de forma semelhante, aplicando potenciais mais negativos que E_{corr} , a i_c será mais elevada em módulo que i_a , resultando em registro de uma corrente catódica pelo equipamento (WOLYNEC, 2003). Relações mostradas pelas equações (2) e (3).

$$\Delta i_a = i_a - |i_c| > 0 \quad (2)$$

$$\Delta i_c = i_c - |i_a| < 0 \quad (3)$$

As curvas de polarização obtidas dentro da área de corrosão ativa apresentam geralmente um formato de “S”. O método mais utilizado na análise das curvas de

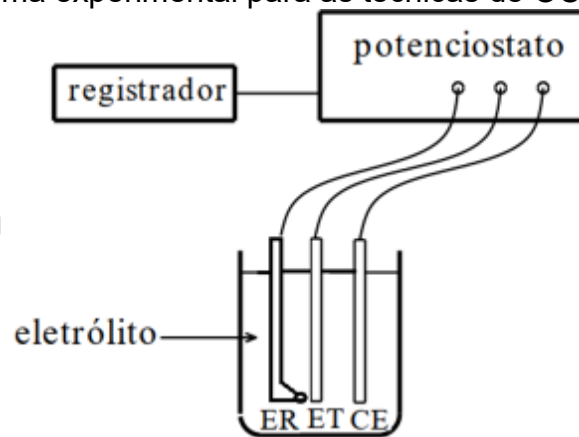
polarização é o método de extrapolação das curvas de Tafel para determinar os valores do potencial de corrosão (E_{corr}), da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), dos coeficientes de Tafel anódico (β_a) e catódico (β_c). A base para a determinação destes parâmetros reside na equação de Wagner-Traud (4). Para valores de $|\Delta E| > 30$ mV, uma das exponenciais torna-se desprezível e resulta nas equações (5) e (6) que se aplicam nas curvas de Tafel (WOLYNEC, 2003).

$$\Delta i = i_{corr} \left[e^{\left(\frac{2,303\Delta E}{\beta_a}\right)} - e^{\left(\frac{2,303\Delta E}{\beta_c}\right)} \right] \quad (4)$$

$$\Delta E_a = \beta_a \log \frac{\Delta i_a}{i_{corr}} \quad (5)$$

$$\Delta E_c = \beta_c \log \frac{|\Delta i_c|}{i_{corr}} \quad (6)$$

Figura 5 - Esquema experimental para as técnicas de OCP, PDP, EIS, E_{pzc} .



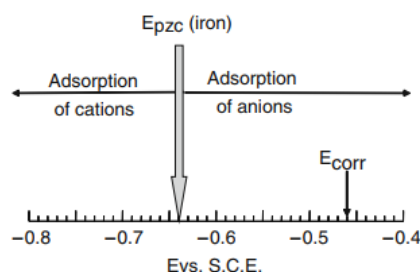
Fonte: WOLYNEC, 2013.

A quantificação da i_{corr} depende da extrapolação das retas de Tafel que define o E_{corr} . Assumindo que a inclinação da reta anódica é ω e da catódica γ , então $\beta_a = \text{tg } \omega$ e $\beta_c = \text{tg } \gamma$. A análise dos coeficientes de Tafel em conjunto com os demais parâmetros permite fazer suposições quanto ao mecanismo de corrosão (WOLYNEC, 2003).

A EIS utiliza perturbações sinusoidais usando corrente alternada em uma determinada faixa de frequência que fornecem informações a respeito da interface eletrodo/solução, tais como transferência de carga, adsorção de compostos, fenômenos de transporte de matéria. A EIS possui como vantagem a utilização de sinais pequenos que não perturbam significativamente as propriedades do eletrodo, sendo capaz de determinar a resistência à transferência de carga (R_{ct}), a resistência ôhmica da solução corrosiva (R_s) e a capacitância da dupla camada (C_{dl}). Os dados obtidos da interface metal-eletrólito de um eletrodo remetem a um circuito elétrico equivalente, que pode ser composto de elementos como resistores, capacitores e indutores onde cada um destes elementos representam fenômenos eletroquímicos que ocorrem no sistema eletroquímico (WOLYNEC, 2003).

A técnica de EIS possibilita ainda a determinação do potencial de carga zero (E_{pzc}) que é o potencial em que a carga líquida da superfície metálica será igual a zero. Esta informação auxilia no entendimento do processo de interação e adsorção de espécies carregadas ou polarizadas na interface eletrodo/solução. Em geral, o valor de E_{pzc} mais negativo do que o valor de E_{corr} incorre na suposição de que a superfície do eletrodo interage imediatamente com espécies carregadas negativamente como ânions (Figura 6). O estudo permite estimar a cooperação entre espécies de carga oposta, e explicar em termos eletrostáticos/eletrodinâmicos o mecanismo de adsorção (MCCAFFERTY, 2010).

Figura 6 – E_{pzc} para o Fe e E_{corr} para o Fe em HCl 6 mol L⁻¹ contendo inibidor orgânico



Fonte: MCCAFFERTY, 2010.

Dentre as técnicas espectroscópicas destacamos a espectrofotometria UV-vis, que consiste em incidir uma radiação eletromagnética, na região do ultravioleta e visível na amostra com o intuito de promover a excitação eletrônica de um estado de

menor energia para um de maior energia. Em estudos de corrosão, a espectrofotometria de absorção UV-vis pode ser utilizada para determinar a variação da concentração do metal envolvida no processo corrosivo via métodos colorimétricos. E, pode auxiliar no monitoramento do processo corrosivo pela alteração da concentração do inibidor em solução ou pelo deslocamento de bandas, isso acontece quando o inibidor apresenta bandas de absorção na região do ultravioleta e do visível (ABDEL-GABER et al., 2006; MCCAFFERTY, 2005; SAXENA et al., 2018).

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica aplicada no campo da corrosão. O monitoramento de bandas típicas presentes no inibidor de corrosão puro ou o aparecimento de bandas referentes a produtos de corrosão auxiliam na proposição de alterações nos sistemas sob corrosão. Em geral, observam-se alterações em bandas de compostos orgânicos que contêm elementos mais eletronegativos como enxofre, oxigênio e nitrogênio e grupos aromáticos/com insaturações (ABDEL-GABER et al., 2006; SAXENA et al., 2018).

As técnicas de imagem para análise do fenômeno da corrosão incluem o registro fotográfico, as técnicas de microscopia óptica, a microscopia eletrônica de varredura, a microscopia de força atômica e a estimativa do ângulo de contato, de peças e amostras submetidas à corrosão. Em geral, o protocolo utilizado envolve o registro das imagens antes e após o ataque no meio corrosivo, na ausência e com o uso de quantidades conhecidas de inibidores de corrosão (MOURYA; BANERJEE; SINGH, 2014b; PANOSSIAN et al., 2012; SCHMITZHAUS et al., 2020).

A técnica de microscopia óptica inclui o uso de lentes que podem proporcionar aumento da imagem de centenas de vezes (RIOS et al., 2014). A microscopia eletrônica de varredura (MEV) traz informações da morfologia da superfície que podem ser acompanhadas durante o processo corrosivo ou de inibição (TAN et al., 2021). A microscopia de força atômica (AFM) pode oferecer informações sobre a morfologia da superfície dos eletrodos de trabalho, e ainda é capaz de demonstrar claramente a rugosidade da superfície metálica (MOURYA; BANERJEE; SINGH, 2014a).

O perfil ou padrão de rugosidade da superfície pode ser monitorado com o uso de equipamentos como o rugosímetro, o perfilômetro e o interferômetro. Esses equipamentos resultam em dados que permitem a comparação da rugosidade superficial antes e depois do processo de corrosão (MA et al., 2022; MARQUES et al., 2010; SAJID; KIRAN, 2018; SCHMITZHAUS et al., 2020).

As técnicas de monitoramento da corrosão podem ainda incluir diversas outras técnicas incluindo desde o uso de aparatos simples que envolvem somente a pesagem até aparatos altamente sofisticados, como as que utilizam técnicas avançadas de cromatografia (BECCARIA; POGGI; CASTELLO, 1987; FATEH; ALIOFKHAZRAEI; REZVANIAN, 2020; GUMA et al., 2014).

2.1.6 Inibidores de corrosão do Cerrado e Pantanal brasileiro

O Pantanal brasileiro constitui-se como uma das maiores áreas de extensões úmidas do planeta, contendo cerca de duas mil espécies de plantas identificadas. Bem como o Cerrado que é o segundo maior bioma da América do Sul, ocupando 23,3% do território nacional e possui segundo o Ministério do Meio Ambiente, mais de 12 mil espécies de plantas nativas (MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, 2022a, 2022b)⁷⁶.

Espécies nativas e endêmicas dessas regiões possuem substâncias, quanto à sua composição química, que podem ser utilizadas para aplicações ainda desconhecidas. Uma das aplicações seria o uso dos extratos de plantas do Cerrado e do Pantanal brasileiro como inibidores de corrosão verdes.

Espécies conhecidas da população local das regiões citadas como o pequi (*Caryocar brasiliense*), o buriti (*Mauritia flexuosa*), o bacuri (*Attalea phalerata*) a mangaba (*Hancornia speciosa*), a cagaita (*Eugenia dysenterica*), o fedegoso (*Senna occidentalis*), o bacupari (*Salacia crassifolia*), o araçá (*Psidium acutangulum*), o cajuzinho do cerrado (*Anacardium humile*), a bocaiuva (*Acrocomia aculeata*), o jatobá-do-cerrado (*Hymenaea stigonocarpa*), o jatobá (*Hymenaea courbaril*), o pau d'alho (*Goldmania paraguariensis*), o araticum (*Annona crassifolia*) e as sementes do baru (*Dipteryx alata*), entre muitas outras possuem propriedades que podem torná-las candidatas na produção de eficientes inibidores de corrosão verdes (UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL, [s.d.]).

Um estudo usando a espécie *Acrocomia aculeata* forneceu resultados iniciais sobre o potencial de espécies da região como inibidores de corrosão. Entretanto estudos mais aprofundados com esta espécie precisam ser realizados (BATISTA, et al., 2019).

Extratos da espécie *Dipteryx odorata* apresentaram eficiências de inibição da corrosão do aço superiores da 90%, em soluções de ácido clorídrico. Estudos

gravimétricos, eletroquímicos e de caracterização do processo de inibição foram reportados (TEIXEIRA, et al., 2021).

Neste trabalho destacam-se as espécies *Hymenaea stigonocarpa* (Mart. Ex Hayne) e a *Hymenaea courbaril*, popularmente conhecidas como jatobá-do-cerrado e/ou jatobá. Extratos inibidores de corrosão derivados dessas espécies não foram reportados até então. Elas são pertencentes à família das angiospermas *Fabaceae*. Podem atingir até 10 metros de altura e produzem um fruto marrom de casca dura composta pelas sementes e uma polpa comestível. A polpa pode ser utilizada em produtos alimentícios, mas a casca é descartada (CARVALHO, 2007). O nome popular jatobá é originário do tupi e significa árvore de frutos duros. Estudos indicam que a fruta contém quantidades notáveis de flavonoides, compostos fenólicos, vitamina C, carotenoides, licopenóides e possui atividade antioxidante (MARANHÃO et al., 2013; SILVA et al., 2014; VEGGI et al., 2014).

Assim, este trabalho busca fazer uso de duas espécies que fazem parte do gênero *Hymenaea* e produzir extratos com o intuito de desenvolver inibidores de corrosão ambientalmente amigáveis em ligas de aço. É vislumbrada a potencialidade inexplorada junto às plantas dessas regiões para este tipo de aplicação. A avaliação do potencial de aplicação dos extratos produzidos foi conduzida por meio de ensaios eletroquímicos, espectroscópicos e de análise de superfície para entender como o processo inibitório de corrosão ocorre.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo geral

Avaliar o potencial de aplicação de extratos naturais de espécies do gênero *Hymenaea* como inibidores de corrosão para o aço carbono em meio ácido.

2.2.2 Objetivos específicos

- i. Obter extratos naturais de espécies do gênero *Hymenaea* com a finalidade de usá-los como inibidores de corrosão;
- ii. Determinar o potencial de circuito aberto (OCP) para investigação dos potenciais de corrosão das superfícies metálicas sem e com a adição dos extratos vegetais;
- iii. Identificar eletroquimicamente por polarização potenciodinâmica (PDP) os potenciais de corrosão dos eletrodos na ausência e na presença dos extratos vegetais e a obtenção de outros parâmetros eletroquímicos;
- iv. Caracterizar as superfícies metálicas e as interações com as moléculas contidas nos extratos por meio de análise de superfície, tais como microscopia e técnicas espectroscópicas;
- v. Investigar os processos de interface eletrodo-meio corrosivo por meio da espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS);
- vi. Determinar a eficiência dos extratos vegetais como inibidores de corrosão em variadas temperaturas e diferentes concentrações no meio corrosivo;
- vii. Propor mecanismos de inibição da corrosão com auxílio de parâmetros termodinâmicos, cinéticos e isotermas de adsorção.

2.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Nesta seção estão apresentados os reagentes, materiais, equipamentos e a descrição dos métodos utilizados no desenvolvimento deste trabalho.

2.3.1 Reagentes e equipamentos

Os reagentes listados utilizados foram hexano P.A. e acetato de etila P.A. da Dinâmica, acetona P.A. da Synth, ácido nítrico 63% e ácido clorídrico 37% da Química Moderna, ácido sulfúrico 96-99% da Carlo Erba, carbonato de sódio da Grupo Química, cloreto de potássio P.A. Merck, etanol P.A. da Qhemis, hidróxido de sódio da Lafan Química Fina, nitrito de sódio P.A. VETEC, alumina 0,3 µm da Arotec, alumina 0,5 e 1,0 µm da Micron Scientific, ácido cafeico, cloreto de alumínio nona-hidratado, brometo de potássio, metanol, éter dietílico, quercetina monohidratada e o reagente de Folin-Ciocalteau foram da marca Sigma. Além do gás nitrogênio da White Martins.

Os equipamentos listados a seguir foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho: agitador magnético com aquecimento marca Ika modelo C-MAG HS4, balança analítica Shimadzu modelo AUW220D, banho ultrassônico marca Unique modelo Ultracleaner-USC-800, banho termostatizado Microquímica MQBTC99-20, bomba de vácuo J/B Industries Inc. modelo DV-142N-250-1/2hp, deionizador de água por osmose reversa B-Filters, micrômetro 110.200 Digimess, politriz de bancada Panambra DP-10 Struers, centrífuga Daiki Spinplus Titan PRF5000, pHmetro de bancada OHAUS Starter 3100, estufa de secagem e esterilização FANEM modelo 315 SE, rotaevaporador Fisatom modelo 803 (localizado no Laboratório de Química Orgânica do Departamento de Química da UFSC) e moinho de facas De Leo tipo Willey EDB-5 (localizado no Laboratório de Termodinâmica e Tecnologia Supercrítica – Departamento de Engenharia Química e Alimentos/UFSC).

2.3.2 Obtenção das espécies vegetais

A obtenção das espécies vegetais foi realizada em um supermercado de Florianópolis e no município de Corumbá, estado de Mato Grosso do Sul, em parceria com o pesquisador Mestre Marcus Vinícius Santiago Urquiza do Laboratório de

Ecologia da unidade do campus Pantanal da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul (UFMS-CPAN). De acordo com a legislação brasileira nos termos da Lei nº 13.123, de 20 de maio de 2015 (BRASIL, 2015) regulamentada pelo Decreto nº 8.772, de 11 de maio de 2016 (BRASIL, 2016) as espécies coletadas para utilização foram cadastradas no Sistema Nacional de Gestão do Patrimônio Genético e do Conhecimento Tradicional Associado (SisGen). A descrição das espécies coletadas está apresentada no Quadro 2.

Quadro 2 – Espécies vegetais coletadas

Espécie	Nome popular	Fração	Coleta	Local de coleta	Data da coleta	Cadastro SisGen ¹
<i>Hymenaea stigonocarpa</i>	Jatobá-do-cerrado	Frutos	<i>Ex situ</i>	Supermercado – Costeira do Pirajubáé – Florianópolis/SC	10/08/2018	A763059
<i>Hymenaea courbaril</i>	Jatobá	Frutos-Tronco	<i>In situ</i>	19°13'03.5"S 57°30'03.8"O Corumbá/MS	07/01/2019	A8FA3F2
<i>Hymenaea courbaril</i>	Jatobá	Folhas	<i>In situ</i>	19°17'3.59"S 57° 34'37.86"O Corumbá/MS	21/03/2019	A9A3A63

Fonte: elaborado pelo autor.

1 – Os comprovantes de cadastro de acesso no SisGen estão no Anexo A.

2.3.3 Obtenção dos extratos

As cascas dos frutos da espécie *Hymenaea stigonocarpa* e as cascas dos frutos, polpa dos frutos, tronco e folhas da espécie *Hymenaea courbaril* foram submetidas ao processo de extração e testes de inibição da corrosão. O processo de extração passou por alguns testes preliminares descritos abaixo.

Os frutos foram abertos e as cascas foram separadas da polpa. As frações das cascas do fruto, polpa do fruto, tronco e folhas foram fracionados em tamanhos menores com o uso de faca. Na etapa seguinte, as frações foram lavadas com água deionizada separadamente, secas em estufa a 40 °C e moídas com moinho de facas.

Os testes preliminares de extração foram realizados de quatro diferentes formas:

a) Extração com utilização do extrator Soxhlet por 4 horas com acetato de etila como solvente de acordo com método previamente descrito (MARANHÃO et al., 2013).

b) Extração com o uso de etanol como solvente extrator de acordo com o método descrito na literatura (SILVA et al., 2014).

c) Extração com o uso de mistura água-etanol como solvente extrator de acordo com o método adaptado da literatura (SÉFORA BEZERRA SOUSA; MORAIS VIEIRA; LIMA, 2011).

d) Extração com o uso de água deionizada como solvente extrator (SILVA et al., 2014).

A partir das extrações acima descritas os extratos foram submetidos ao teste de solubilidade na solução do eletrólito a ser utilizado como meio agressivo nos testes de corrosão, a solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹. Os extratos obtidos a partir de “a”, “b” e “c” não se mostraram úteis devido à precipitação de espécies quando em contato com a solução do eletrólito. Desta forma, o método de extração “d” foi escolhido para obtenção do extrato vegetal. O uso de água como solvente possui diversas vantagens como o baixo custo, facilidade e é ambientalmente amigável.

Os cinco extratos foram identificados com os códigos apresentados no Quadro 3 abaixo, a partir do nome em inglês.

Quadro 3 – Códigos dos extratos

N	Fração	Nome por extenso	Código
1	Casca do fruto	<i>Hymenaea stigonocarpa fruit shell extract</i>	HSSE
2	Tronco	<i>Hymenaea courbaril bark extract</i>	HCBE
3	Folhas	<i>Hymenaea courbaril leaf extract</i>	HCLE
4	Polpa do fruto	<i>Hymenaea courbaril pulp extract</i>	HCPE
5	Casca do fruto	<i>Hymenaea courbaril fruit shell extract</i>	HCSE

Fonte: elaborado pelo autor.

Cada extração foi realizada com 100 gramas de cada fração trituradas em 500 mL de água a 50 °C por 4 horas. O extrato foi filtrado através de um papel de filtro e

o filtrado foi centrifugado a 4500 rpm durante 20 minutos. O sobrenadante foi recolhido e armazenado a 4 °C.

A concentração m/v do extrato na solução aquosa foi determinada pela evaporação de três amostras. Após agitação vigorosa da solução aquosa, alíquotas de 10 mL foram retiradas e colocadas em placas de Petri para evaporação por 48 horas em estufa, a 40 °C. O pH de cada fração foi determinado usando o pHmetro (previamente calibrado).

2.3.4 Eletrodos

Os eletrodos de trabalho para uso nos testes eletroquímicos foram preparados a partir de chapas de aço AISI 1020 (aço carbono) de dois lotes diferentes. Os eletrodos foram confeccionados em formato de disco e fixados em um tubo de vidro usando resina epóxi Loctite® Durepoxi, sem tratamento térmico. Os discos foram preparados e a área exposta foi determinada com o auxílio de micrômetro (áreas entre 0,56 e 0,90 cm²). Antes dos experimentos, a área exposta dos eletrodos foi desgastada e polida com lixas d'água de carbetto de silício (SiC) de granulometria 80, 220, 600, 800 e 1200 até obtenção de brilho especular. Os eletrodos foram limpos por ultrassom com água deionizada, lavados, desengordurados com acetona e secos antes de realizar a imersão no meio corrosivo.

Os eletrodos auxiliares ou contra-eletrodos utilizados foram bastões de grafite (C) com área suficientemente grandes para garantir o processo eletroquímico. Os bastões de grafite foram limpos sob o seguinte protocolo: lavados abundantemente com água deionizada fervente, depois colocados em água destilada em ultrassom por cerca de 1 minuto, enxaguados e introduzidos na cela eletroquímica. Esta operação foi repetida a cada medida eletroquímica realizada no mesmo dia. Para um mesmo bastão usado em dias diferentes foi realizada uma limpeza prévia com solução de ácido nítrico para limpeza (1 mol L⁻¹) e então realizada as etapas de limpeza anteriormente citadas. Estas operações visavam manter as medidas reprodutíveis, garantindo que os produtos de corrosão e outras impurezas não estivessem incrustados a cada novo teste.

2.3.5 Solução eletrolítica

Solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi preparada por diluição do reagente de grau analítico e usada como solução eletrolítica. Um volume de 80,0 mL desta solução foi utilizado na célula eletroquímica. O intervalo de concentração do extrato HSSE utilizado foi de $123,34 \text{ mg L}^{-1}$ a $1233,4 \text{ mg L}^{-1}$. E para os extratos HCBE, HCLE, HCPE e HCSE foram usadas concentrações de $0,5 \text{ g L}^{-1}$ a $1,0 \text{ g L}^{-1}$.

2.3.6 Identificação e quantificação de compostos fenólicos e flavonoides

O procedimento para identificação e quantificação de compostos fenólicos foi realizado a partir da adaptação de artigo da literatura (DA SILVA CAMPELO BORGES et al., 2011; DE BRITTO POLICARPI et al., 2018). A massa de 1,0 grama de cada extrato seco foi extraída três vezes com 20 mL de hexano em banho ultrassônico por 15 minutos a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. A mistura foi levada a centrifugação a 2500 rpm por 15 minutos e o resíduo hexânico foi descartado (desengorduramento). A massa remanescente foi submetida a hidrólise ácida com 5 mL de metanol e 5 mL de ácido clorídrico a $85 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos (hidrólise de glicosídeos). A solução foi submetida a extração repetida por três vezes com 10 mL de éter etílico. O extrato foi centrifugado a 4000 rpm por 10 minutos. Os sobrenadantes foram combinados e o solvente orgânico foi removido em rotaevaporador. O extrato seco foi reconstituído em 1 mL de metanol e acondicionado em frasco adequado. A determinação dos compostos fenólicos foi realizada em equipamento cromatográfico composto por um sistema de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) (Agilent Technologies, Alemanha) acoplado ao sistema ESI-MS/MS (ionização por eletrospray e detecção por espectrometria de massas). Os parâmetros experimentais utilizados seguem a especificação da referência (DE BRITTO POLICARPI et al., 2018).

A quantificação do conteúdo fenólico total (CFT) foi determinado pelo método de Folin-Ciocalteu (AINSWORTH; GILLESPIE, 2007; DE BRITTO POLICARPI et al., 2018). Alíquotas de 100 μL das soluções dos extratos da espécie HC foram transferidas para um balão volumétrico de 10 mL. Em seguida, 0,5 mL de reagente Folin-Ciocalteu e 1,5 mL de carbonato de sódio (75 g L^{-1}) foram adicionados, e o volume de cada frasco foi completado com água deionizada, agitado e deixado no escuro em temperatura ambiente por 2 horas. A absorbância resultante foi medida em

764 nm em espectrofotômetro Shimadzu UV-1800 e correlacionados a uma curva de calibração de ácido cafeico ($10\text{--}500\text{ mg L}^{-1}$). A análise foi realizada em triplicata e os resultados foram expressos em equivalente de ácido cafeico (mg CAE g^{-1}) de massa seca. Equação da reta para a curva de calibração com ácido cafeico: $y = 0,01842 + 0,00125x$ ($R^2=0,99875$).

Para quantificação de flavonoides foi realizado procedimento adaptado (KIM; JEONG; LEE, 2003). Um volume de 0,5 mL extrato (concentração de $1,0\text{ g L}^{-1}$) foi adicionado a 1,5 mL água deionizada, seguido da adição de 0,15 mL de NaNO_2 5%. Após 5 minutos a $25\text{ }^\circ\text{C}$, 0,15 mL de AlCl_3 10% foi adicionado. Após mais 5 minutos, foi adicionado 1,0 mL de NaOH 1 mmol L^{-1} . Finalmente a mistura foi diluída para 5 mL com água e a absorbância foi medida em 510 nm no espectrofotômetro Shimadzu UV-1800. Os resultados foram expressos como equivalentes de quercetina (QE mg g^{-1}) de extrato seco. A curva de calibração com o padrão quercetina foi construída ($100\text{--}2000\text{ mg L}^{-1}$). Equação da reta para a curva de calibração com quercetina: $y = -0,00794 + 0,000472x$ ($R^2=0,99603$).

2.3.7 Ensaios eletroquímicos

As medições eletroquímicas (OCP, PDP e EIS) foram realizadas com um potenciostato portátil PalmSens4 (Palm Instruments BV, Holanda), controlado por um computador pessoal utilizando o software PSTrace (versão 5.9), utilizado para o processo de tratamento dos dados. A célula eletroquímica foi montada com um bastão de grafite (C) como eletrodo auxiliar e um eletrodo Ag/AgCl com KCl saturado (modelo RE-1CP, ALS Co., Ltd, Japão) como eletrodo de referência conectado à célula por um capilar Luggin-Haber. O eletrodo de trabalho foi utilizado como descrito na seção 2.3.4 e acoplado à célula eletroquímica. A Figura 49 no Apêndice B demonstra o sistema. Os experimentos foram realizados a $25\text{ }^\circ\text{C}$, exceto o estudo de dependência de temperatura, realizado a 15, 25, 35 e $45\text{ }^\circ\text{C}$. O OCP foi medido por 1 h de acordo com a norma ASTM G5 (ASTM, 2014).

Os experimentos de EIS foram realizados aplicando uma perturbação sinusoidal com uma amplitude de 10 mV *versus* o OCP na faixa de frequência de 10 kHz a 10 mHz. Os parâmetros de impedância foram obtidos ajustando o modelo de circuito elétrico apropriado. Os testes de PDP foram realizados aplicando potenciais de -250 mV a +250 mV em relação ao valor da OCP a uma velocidade de varredura

de 0,5 mV s⁻¹. A determinação do potencial de carga zero (E_{pzc}) foi realizado usando a técnica EIS na faixa de -100 mV a +100 mV vs o valor do OCP na faixa de frequência de 10 kHz a 10 Hz com um valor de 10 mV a cada ponto e amplitude de 10 mV usando perturbação sinusoidal de corrente alternada. As medições foram realizadas em soluções não desaeradas.

A eficiência da inibição (η_i e η_R (%)) e o valor de recobrimento de superfície (θ) foram calculadas usando as equações (7-9), em que o subscrito “(sem extrato)” está relacionado à solução de eletrólito na ausência do extrato e o subscrito “(extrato)” está relacionado a soluções na presença do extrato:

$$\eta_i = \frac{i_{corr(sem\ extrato)} - i_{corr(extrato)}}{i_{corr(sem\ extrato)}} \times 100 \quad (7)$$

$$\eta_R = \frac{R_{ct(extrato)} - R_{ct(sem\ extrato)}}{R_{ct(extrato)}} \times 100 \quad (8)$$

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

2.3.8 Microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura

Cupons de aço com 1 cm² de área após polimento com lixas d'água de SiC até granulometria 1200 e alumina 0,05 µm foram limpos em banho ultrassônico em água e depois etanol. Foram então submetidos à imersão por 12 horas em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na ausência e presença de cada extrato em suas concentrações mais altas. Após o tempo estimado, os cupons foram retirados das soluções, submetidos a ultrassom em água deionizada por 1 minuto, secos, acondicionados em tubos sob atmosfera de N₂ e levados para análise.

A microscopia óptica foi realizada com o microscópio invertido M400I da Topcon equipado com câmera para aquisição de imagens. A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada com o microscópio JEOL JSM-6390LV equipado com espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC.

2.3.9 Estudos espectroscópicos e de análise de superfície

A análise de FTIR da superfície do aço foi realizada utilizando um espectrofotômetro Shimadzu IR-Prestige (aplicando a técnica de Reflectância Total Atenuada (ATR, do inglês, *Attenuated Total Reflectance*) com prisma de ZnSe, na faixa de 4000 cm^{-1} a 650 cm^{-1} . Cada resultado foi registrado com 32 *scans* com uma resolução de 2 cm^{-1} . Antes da análise, os cupons de aço com 1 cm^2 de área foram imersos por 12 horas em solução contendo a concentração máxima utilizada para cada extrato, na ausência e na presença de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} , e depois lavados com água deionizada.

Para obter os espectros derivados dos extratos puros, as pastilhas de KBr foram preparadas com os extratos secos e analisadas no mesmo equipamento. A faixa utilizada foi de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} , com 32 *scans* e resolução de 1 cm^{-1} . Os espectros foram obtidos em equipamento localizado na Central de Análises da UFSC.

Os espectros de UV-vis foram obtidos para o extrato de HSSE em soluções de pH 0,3 e pH 7,1. Os espectros das soluções utilizadas pela imersão das amostras de aço, na ausência e presença dos cinco extratos foram obtidos no momento inicial e após 24 horas de imersão. Para os sistemas contendo HCBE, HCLE, HCPE e HCSE espectros dessas soluções após 48 horas e 120 horas foram adquiridos. As experiências foram realizadas em uma célula de quartzo com um caminho óptico de 1,0 cm em espectrofotômetro Shimadzu UV-1800.

Após 12 horas de imersão, as medidas de espectroscopia de reflectância difusa (DRS, do inglês *Diffuse Reflectance Spectroscopy*) dos discos de aço sem e com HSSE na ausência e na presença de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo Lambda 750 situado no Laboratório de Bioinorgânica e Cristalografia do Departamento de Química da UFSC. O KBr foi usado como referência. A função de Kubelka-Munk foi aplicada (equação 10) e os gráficos foram gerados em unidades arbitrárias (GUO; ROBINSON; HERRERA, 2016).

$$f(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2 R_\infty} \quad (10)$$

Os experimentos de análise de superfície por espectrofotometria de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram realizados em um espectrofotômetro

Thermo Fisher Scientific modelo K-Alpha. O equipamento está localizado no Laboratório de Plasma, Filmes e Superfícies da UDESC Joinville. A fonte de energia usada foi a linha Al-K α . O campo de varredura na amostra foi de 400 μm . Para cada medida foram realizadas um total de 10 varreduras. As faixas de energia selecionadas incluíram: Varredura/survey (0 a 1361 eV); Fe2p (700 a 740 eV); O1s (525 a 545 eV); N1s (392 a 410 eV); C1s (279 a 298 eV) e S2p (157 a 175 eV). Foram utilizadas as amostras aço polido, aço submetido a 12 horas de imersão em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na ausência de qualquer outra substância e corpos de prova de aço submetidos a 12 horas de imersão em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na presença de concentrações de 1,0 g L⁻¹ dos extratos HCBE, HCLE, HCPE e HCSE. Para análise, os cupons foram secos e acondicionados em tubos do tipo Falcon sob atmosfera de N₂. Para melhor visualização dos resultados os dados foram tabelados e as ligações atribuídas de acordo com as operações de deconvolução realizadas no software Origin 8.5.

Os cupons de aço submetidos às análises de rugosidade, perfilometria e difratometria de raios-X (DRX) foram preparados de forma análoga aos experimentos de XPS.

Para aquisição dos dados de rugosidade foi utilizado um rugosímetro portátil digital modelo 400.200 da marca Digimess no modo de seleção de *cut-off* automático. Este equipamento está localizado no Laboratório de Metalurgia do IFMS Corumbá.

Os dados de perfilometria foram adquiridos em perfilômetro DEKTAK XT Bruker localizado no Laboratório de Filmes Finos e Superfícies do Departamento de Física da UFSC. As amostras foram analisadas com um comprimento de amostragem de 2 mm.

Os dados fornecidos pela DRX foram utilizados para a identificação das fases cristalinas presentes nas amostras. Os espectros foram obtidos por um difratômetro Shimadzu XRD-6100, operando com uma radiação de Co-K α ($\lambda = 1,7891 \text{ \AA}$) gerado a 40 kV e 30 mA. Este equipamento está localizado no Laboratório de Metalurgia do IFMS Corumbá. As medidas foram realizadas com varredura de 2θ em um intervalo de 10° até 80° com uma velocidade de varredura de 0,5° min⁻¹ e θ igual a 3°.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

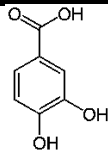
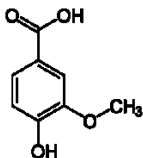
2.4.1 Aplicação do extrato da casca do fruto da espécie *Hymenaea stigonocarpa* como um inibidor ambientalmente amigável para o aço carbono em ácido sulfúrico

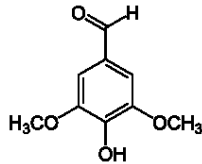
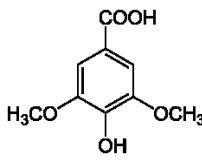
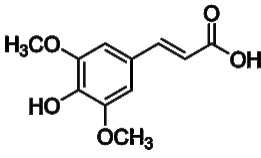
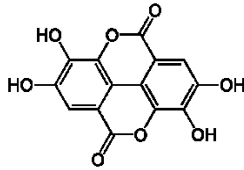
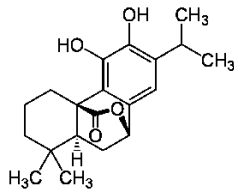
Este capítulo abordará o uso do extrato derivado da casca da espécie *Hymenaea stigonocarpa* nomeado como HSSE como um inibidor para o aço carbono em meio ácido. Na sequência estão apresentados os resultados dos experimentos de caracterização dos componentes do extrato, dos ensaios de inibição da corrosão e a interação das espécies contidas no HSSE com a superfície do aço.

2.4.1.1 Quantificação do conteúdo de compostos fenólicos

A amostra do HSSE foi analisada por HPLC-ESI-MS/MS com o intuito de identificar compostos fenólicos no extrato. Foram detectados 7 compostos (Tabela 1), cinco ácidos fenólicos (ácidos protocatecuico, vanílico, siríngico, sinápico e elágico), um aldeído fenólico (siringaldeído) e um di-terpeno fenólico (carnosol). As moléculas possuem anéis aromáticos, ligações duplas e a presença de átomos de oxigênio em sua estrutura. Estas características estruturais são requeridas em moléculas candidatas a inibidores de corrosão e são responsáveis pelas interações dessas espécies com a superfície de metais que devam ser usados como substratos (KHAYATKASHANI et al., 2022).

Tabela 1 – Compostos fenólicos detectados por HPLC-ESI-MS/MS em HSSE.

Composto fenólico	Conc. (mg kg ⁻¹)*	Estrutura
Ácido protocatecuico	2,62±0,21	
Ácido vanílico	10,95±0,55	

Siringaldeído	2,36±0,69	
Ácido siríngico	1,47±0,41	
Ácido sinápico	0,24±0,09	
Ácido elágico	10,93±1,37	
Carnosol	0,25±0,01	

* Valor calculado em relação à massa seca do extrato submetido a amostragem.

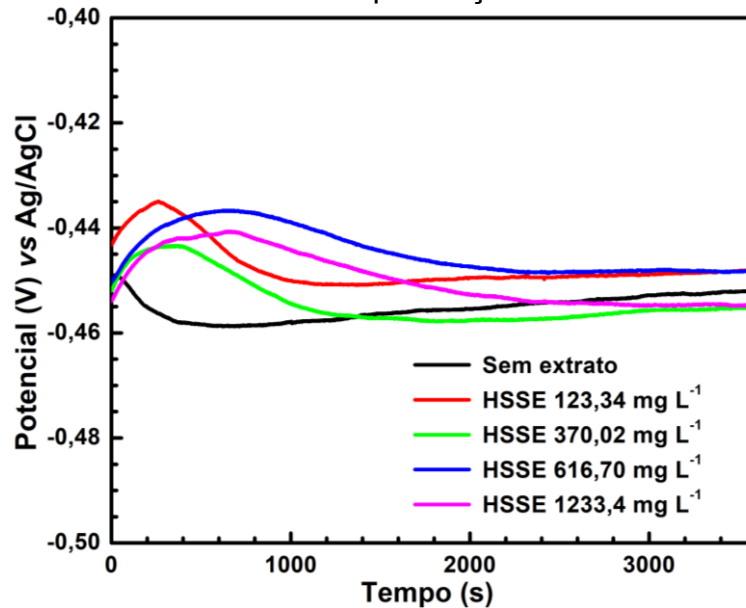
Fonte: elaborado pelo autor.

2.4.1.2 Potencial de circuito aberto (OCP)

Os valores de OCP para o eletrodo de aço após 1 hora de imersão em ácido, em função da concentração de HSSE, são mostrados na Tabela 2. O OCP é uma medida realizada para estimar o potencial do eletrodo em função do tempo sem a aplicação da polarização do eletrodo. Em geral utiliza-se a leitura de potencial por 60 minutos como procedimento padrão. O monitoramento do perfil de potencial em função do tempo na presença de inibidores pode proporcionar informação sobre a formação de filmes na interface eletrodo-solução, devido à adsorção de espécies. O filme atua como uma barreira contra o meio agressivo e retarda a corrosão, embora a tendência termodinâmica seja a dissolução do metal. A Figura 7 mostra o OCP medido ao longo de 60 minutos para o sistema aço-ácido sulfúrico-HSSE. Na ausência de extrato, inicialmente ocorre um deslocamento para valores mais

negativos, o que pode ser atribuído para a corrosão do aço. Após, ocorre uma ligeira mudança no sentido de potenciais mais positivos que pode ser atribuída à formação de um filme de óxido e/ou hidróxido sobre a superfície do eletrodo (TOWNSEND; CLEARY; ALLEGRA, 1981).

Figura 7 - Gráficos de OCP para o aço carbono em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença de HSSE.



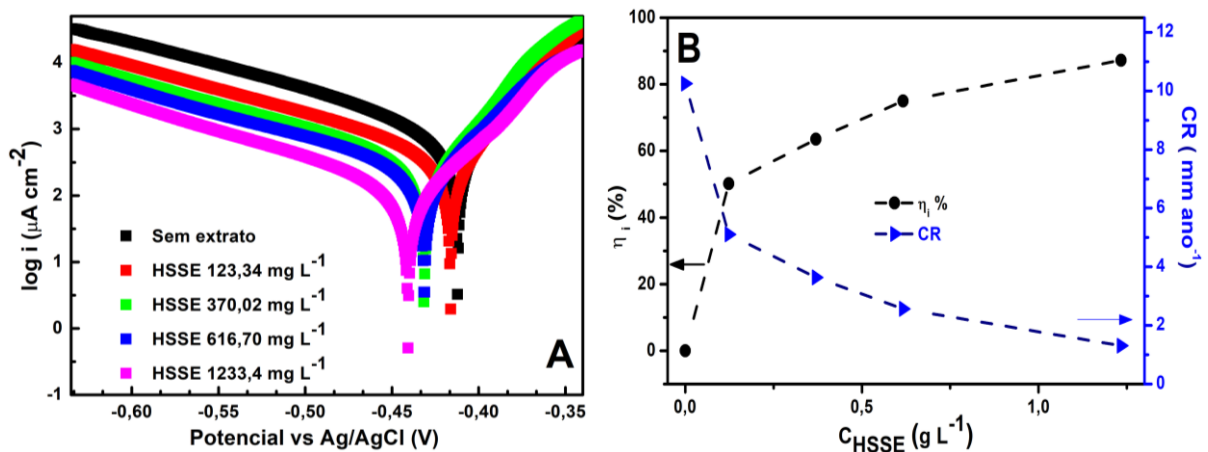
Na presença do HSSE, as curvas de OCP *versus* tempo mostram um comportamento em que a estabilidade de potencial é atingida com tempos cada vez maiores ao se aumentar a concentração do extrato. Este comportamento pode ser relacionado com a adsorção de moléculas orgânicas e a inibição dos primeiros processos envolvidos na corrosão. O perfil segue com um novo deslocamento para potenciais mais negativos que pode ser atribuído à dessorção e substituição de moléculas devido ao ataque ácido. Isso indica que as moléculas de extrato não permanecem adsorvidas em condições de não polarização do eletrodo. Após 60 minutos, a diferença entre o OCP medido na ausência e na presença de moléculas de extrato foi inferior a 7 mV, o que pode ser atribuído à adsorção e à inibição de processos tanto catódicos quanto anódicos (DE SOUZA; SPINELLI, 2009). Observa-se que quanto maior concentração do HSSE mais longo foi o tempo necessário para atingir a estabilização do potencial.

2.4.1.3 Polarização potenciodinâmica (PDP)

O potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e os coeficientes de Tafel anódico (β_a) e catódico (β_c) foram determinados por meio de experimentos de PDP.

A Figura 8A mostra as curvas de PDP a partir das quais, por extrapolação das linhas tangentes aplicando o método de Tafel foi possível obter os parâmetros de corrosão eletroquímica mostrados na Tabela 2.

Figura 8 – A) Curvas de PDP para o aço carbono em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença de HSSE; B) Correlação da eficiência e taxa de corrosão com o aumento da concentração de HSSE.



Fonte: elaborado pelo autor.

O valor E_{corr} é o potencial adquirido sob condições de eletrodo polarizado. Pode-se observar a mudança do E_{corr} para potenciais mais negativos com o aumento da concentração de HSSE. A mudança do OCP e do E_{corr} auxilia na compreensão da ação inibitória e esta comparação pode ser utilizada como uma indicação de qual reação é a mais afetada (catódica ou anódica). A mudança do OCP foi de $\pm 7 \text{ mV}$ na presença do extrato, enquanto a mudança do E_{corr} foi de -29 mV , em comparação com os valores obtidos na ausência do HSSE. Se o deslocamento do E_{corr} for maior ou igual do que $\pm 85 \text{ mV}$ em relação ao branco, o inibidor pode ser classificado como anódico ou catódico, de acordo com a literatura (FERNANDES et al., 2019b). O deslocamento do E_{corr} observado, menor do que $\pm 85 \text{ mV}$, indica que o HSSE é um inibidor misto, ou seja, é capaz de atuar tanto inibindo a

reação catódica quanto a reação anódica envolvida no processo corrosivo. A mudança do E_{corr} para potenciais mais negativos sugere que o inibidor atue preferencialmente nos sítios catódicos, diminuindo a velocidade de reação de liberação de hidrogênio.

Os dados da Tabela 2 mostram uma diminuição nos valores de i_{corr} na presença de HSSE, o que indica que as reações corrosivas são retardadas com o aumento da concentração de extrato. O aumento da concentração de HSSE causou uma notável diminuição na densidade de corrente catódica, mas não alterou significativamente as inclinações dos coeficientes de Tafel catódicos. As inclinações anódicas (β_a) e catódicas (β_c) de Tafel indicam valores com uma variação de até $\pm 23 \text{ mV dec}^{-1}$, indicando que o mecanismo de corrosão é semelhante na ausência e na presença de HSSE.

Tabela 2 - Parâmetros eletroquímicos para aço em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença de HSSE.

C_{HSSE} (mg L^{-1})	OCP (mV)	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	β_a (mV dec^{-1})	$-\beta_c$ (mV dec^{-1})	CR (mm ano^{-1})	$\eta_i(\%)$
S/ ext.	-452	-412	880,7	53	133	10,25	--
123,34	-448	-416	438,6	40	140	5,11	50,2
370,02	-455	-431	312,4	39	136	3,64	63,5
616,70	-448	-431	220,5	45	134	2,57	75,0
1233,4	-455	-441	112,4	46	120	1,31	87,2

Fonte: elaborado pelo autor.

A taxa de corrosão ($\text{CR}/\text{mm ano}^{-1}$) foi obtida usando a equação (11), onde K_{EW} é uma constante definida por $3272 \text{ mm A}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ ano}^{-1}$, EW é o peso equivalente tabelado para o aço ($27,92 \text{ g mol}^{-1}$) e ρ é a densidade do aço ($7,86 \text{ g cm}^{-3}$) (ASTM G102, 2015). Nota-se que o HSSE foi capaz de reduzir a CR de $10,25 \text{ mm ano}^{-1}$ na ausência de HSSE para $1,31 \text{ mm ano}^{-1}$ para a concentração mais elevada do extrato utilizada.

$$CR = \frac{i_{corr} \cdot K_{EW} \cdot EW}{\rho} \quad (11)$$

A η_i aumenta com a concentração do extrato e alcança um máximo de 87,2% com o uso de 1233,4 mg L⁻¹ de HSSE. A Figura 8B mostra a correlação entre η_i , CR e a concentração de HSSE. O aumento da concentração do extrato é capaz de promover uma maior proteção da superfície do aço e diminuir a velocidade da reação de corrosão. Os resultados sugerem que o HSSE atua por meio do bloqueio geométrico da superfície, de acordo com um dos mecanismos de adsorção (DE SOUZA; SPINELLI, 2009; MARTINEZ; METIKOŠ-HUKOVIĆ, 2003).

2.4.1.4 *Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)*

A EIS pode ser aplicada na pesquisa em corrosão para determinação do comportamento resistivo e capacitivo da interface eletrodo/solução. Informações sobre as propriedades da superfície, mecanismo e cinética do eletrodo podem ser obtidas com o auxílio desta técnica (MANSFELD, 1981).

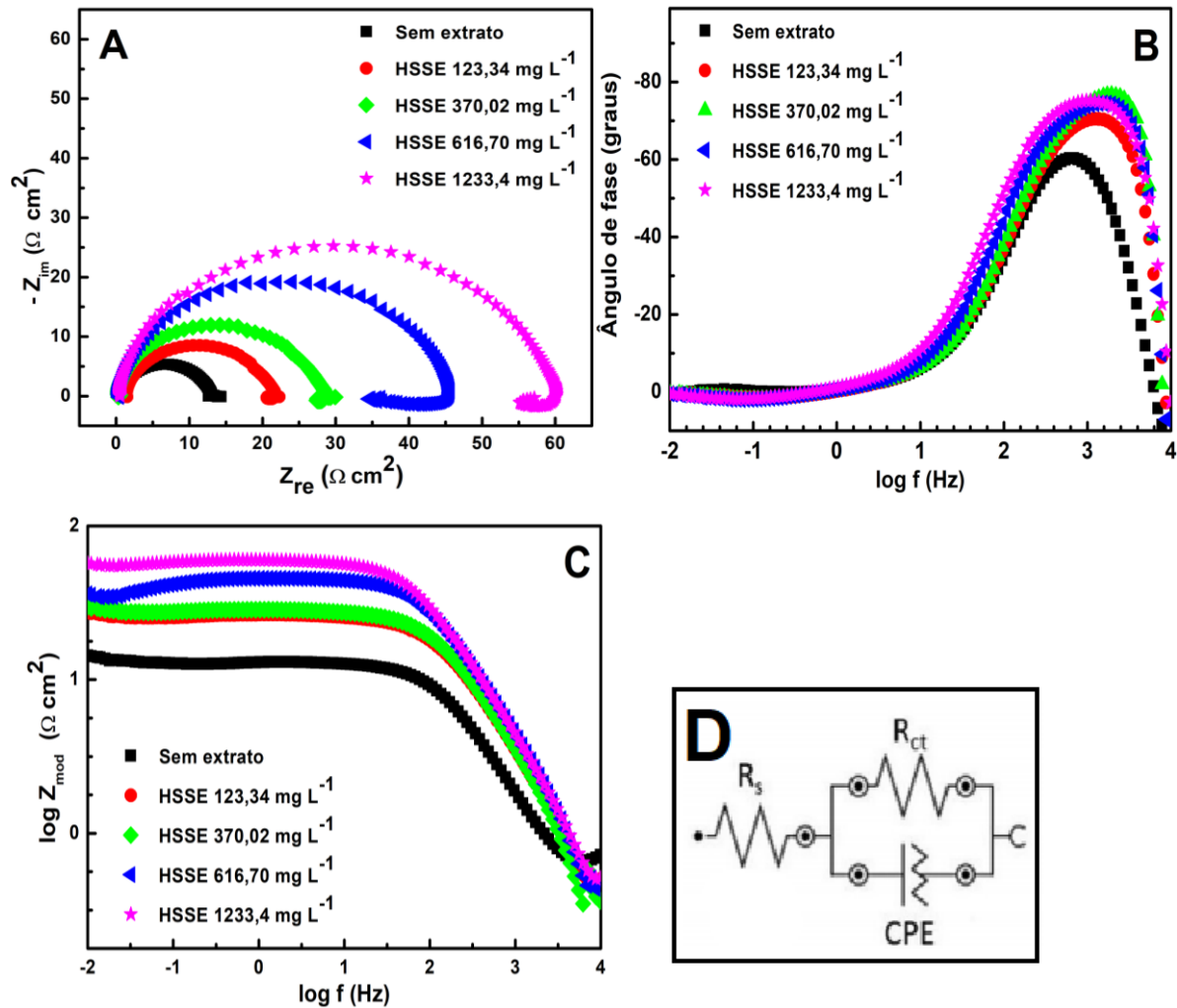
A Figura 9A mostra os gráficos de Nyquist e a Tabela 3 resume os dados adquiridos por EIS. Os espectros de impedância na ausência e na presença do HSSE mostram um perfil semelhante, em que o formato semicircular indica que o mecanismo de corrosão permanece inalterado.

Os valores da resistência da solução (R_s) obtidos a altas frequências são baixos ($<1,5 \Omega \text{ cm}^2$) e estão relacionados com a alta condutividade do eletrólito. Este valor é obtido na intersecção do semicírculo do gráfico de Nyquist com o eixo da impedância real em frequências altas. Em frequências baixas, na intersecção com o eixo da impedância real, o valor de R_{ct} é obtido a partir da diferença em relação a R_s . O aumento da concentração de HSSE levou a um diâmetro semicircular maior. Este resultado está relacionado à maior contribuição resistiva devido ao bloqueio físico causado pelo filme do HSSE adsorvido na superfície do eletrodo (BIDI; AZADI; RASSOULI, 2021).

A capacitância da dupla camada (C_{dl}) relaciona a diferença de potencial entre o eletrodo sofrendo corrosão e o eletrólito, devido as espécies iônicas e moléculas de água adsorvidas sobre o eletrodo. O valor de C_{dl} foi calculado usando a equação (12), onde f_{max} é o valor da frequência em que o componente de impedância imaginária é máximo no gráfico de Nyquist (DE SOUZA; SPINELLI, 2009).

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{max} R_{ct}} \quad (12)$$

Figura 9 – Gráficos de: A) Nyquist; B) Bode (ângulo de fase); C) Bode (módulo da impedância total) e; D) Modelo de circuito equivalente para o aço carbono em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de HSSE.



Fonte: elaborado pelo autor.

A presença de um semicírculo ligeiramente achatado no gráfico de Nyquist indica que o elemento capacitivo possui desvios do comportamento ideal para um capacitor, sendo modelado no circuito elétrico como um CPE (elemento de fase constante) devido à falta de homogeneidade da superfície da liga na presença da solução eletrolítica resultante de imperfeições de eletrodos (rugosidade, centros de cavitação de bolhas de hidrogênio) e reações na superfície. Um valor de $0 < n < 1$ corresponde ao desvio do comportamento do capacitor para um CPE ($n = 1$

corresponde a um capacitor puro/ideal) (HADDADI et al., 2019). O valor de 0,92 foi obtido para “n”, na ausência e na presença de diferentes concentrações de HSSE.

Na presença de concentrações crescentes de HSSE, os valores de C_{dl} diminuem. Isto pode estar relacionado com a substituição de íons e moléculas de água por moléculas orgânicas do extrato, um aumento da espessura da dupla camada elétrica e uma diminuição na área eletroativa exposta ao meio corrosivo, com base na expressão da C_{dl} obtida pelo modelo de Helmholtz (FERNANDES et al., 2019b). Desta forma, a ação das moléculas do HSSE está associada à adsorção na interface eletrodo/solução de eletrólito.

Tabela 3 - Dados de impedância para aço em soluções de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e na presença de HSSE

C_{HSSE} (mg L^{-1})	R_s (Ω cm^2)	R_{ct} (Ω cm^2)	CPE ($\mu\Omega$ s^n cm^{-2})	n	f_{max} (Hz)	C_{dl} (μF cm^{-2})	$\eta_R(\%)$
S/ ext.	0,66	12,32	153,7	0,92	120,7	107,6	-
123,34	1,45	21,29	93,8	0,92	107,4	69,6	42,1
370,02	0,44	28,06	111,5	0,92	107,4	52,81	56,1
616,70	0,45	45,10	112,5	0,92	75,9	46,48	72,7
1233,4	0,51	59,60	79,23	0,92	60,2	44,37	79,3

Fonte: elaborado pelo autor.

Os gráficos de Bode estão apresentados nas Figuras 9B e 9C. Esses gráficos permitem uma análise da impedância total e do ângulo de fase em função do logaritmo da frequência. A Figura 9B demonstra a existência de somente uma constante de fase que está relacionada com a resposta do sistema capacitivo a frequências mais elevadas. O aumento do valor do ângulo de fase e o alargamento do *loop* capacitivo na presença do extrato indica que as moléculas orgânicas devem estar adsorvidas na superfície do eletrodo. Nota-se na Figura 9C que em frequências baixas ocorre um aumento no valor da impedância total com o aumento da concentração do HSSE.

Os dados do EIS foram obtidos usando o modelo de circuito equivalente modificado de Randles (Figura 9D), excluindo o loop indutivo em baixas frequências. Este circuito consiste em uma R_s em série com o CPE que está em paralelo à R_{ct} . O parâmetro R_s refere-se à resistência ôhmica da solução entre o eletrodo de trabalho e a ponte salina que contém o eletrodo de referência. O valor de

R_{ct} representa a resistência à transferência de elétrons na interface do sistema e o CPE é o elemento que modela um capacitor imperfeito (HADDADI et al., 2019).

Nota-se que os valores encontrados de η_R confirmam a ação inibidora do HSSE, atingindo 79,3% com o uso da concentração 1233,4 mg L⁻¹. A η_R é mais baixa que η_i , entretanto a tendência segue um padrão similar. Considera-se assim que os dados de PDP e EIS convergem.

2.4.1.5 Potencial de carga zero (E_{pzc})

O E_{pzc} é o potencial no qual o eletrodo não possui carga líquida. Por meio da relação com o E_{corr} é possível determinar o potencial racional de Antropov (E_r), representado pela equação (13), que fornece um valor numérico para a carga relativa do eletrodo no meio em que se encontra (HUSSIN et al., 2016).

$$E_r = E_{corr} - E_{pzc} \quad (13)$$

Medições de EIS foram realizadas na faixa de potenciais ± 100 mV vs OCP e o gráfico gerado de R_{ct} vs potencial permite a determinação do E_{pzc} . Observa-se na Figura 10 o gráfico em forma de sino e o máximo é o potencial no qual a carga do eletrodo será zero (SALEH; MAHMOUD; ABD EL-LATEEF, 2019).

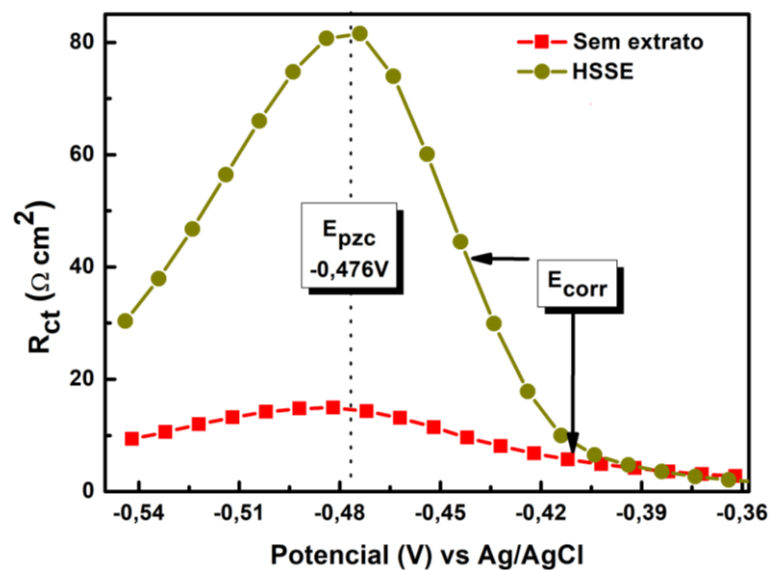
O valor para E_{pzc} na ausência e presença do HSSE foi de -0,476 V. O valor do E_{corr} , sem e com o extrato, foi mais positivo, indicando que o eletrodo é carregado positivamente durante o processo corrosivo em soluções de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹. Os valores de E_r encontrados foram de +0,064 V e +0,035 V, respectivamente.

Na ausência de HSSE, moléculas de água, íons H₃O⁺, HSO₄⁻, SO₄²⁻, originadas da solução de eletrólito, estão adsorvidas na superfície do eletrodo. Notadamente, existem mais cargas positivas do que cargas negativas na superfície do eletrodo.

Na presença de HSSE além das espécies citadas, moléculas orgânicas estão adsorvidas. Não ocorre deslocamento de potencial no sistema sem e com o HSSE, o que indica que a adsorção de espécies catiônicas na superfície do aço deve ocorrer por meio da interação com os ânions, tais como HSO₄⁻ e SO₄²⁻. A adição do extrato não altera as reações de corrosão que ocorrem na superfície do aço. Essas reações se tornam responsáveis pela carga positiva na superfície da liga. A

diminuição do valor E_r , na presença de HSSE está relacionada à protonação de moléculas de extrato, que reduzem a quantidade de sítios ocupados pelos cátions H_3O^+ e que promovem o efeito de bloqueio geométrico na superfície sólida. A presença de HSSE inibe a difusão de moléculas de água e íons H_3O^+ para a superfície do aço e, assim, diminui a velocidade da reação de redução de H^+ nos sítios catódicos, reduzindo a taxa de corrosão de maneira geral.

Figura 10 - R_{ct} vs potencial para aço carbono MS em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de HSSE $1233,4 \text{ mg L}^{-1}$ para determinação de E_{pzc} .



Fonte: elaborado pelo autor.

2.4.1.6 Isotermas de adsorção

A determinação do mecanismo de adsorção auxilia a entender o processo envolvido na inibição da corrosão na superfície do aço. Para a construção das isotermas de adsorção, foram utilizados os valores de recobrimento de superfície (θ) calculados pela equação 9.

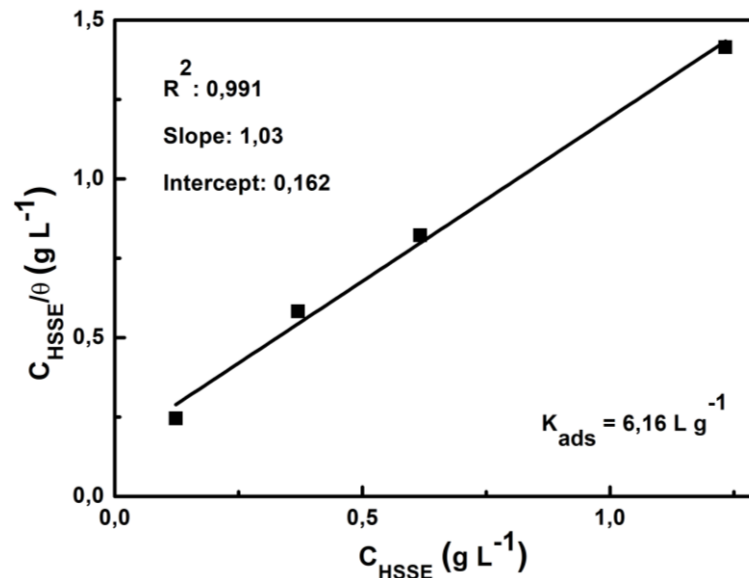
A adsorção do HSSE sobre a superfície do aço foi verificada e foi investigada usando seis modelos de isotermas (Langmuir, Temkin, Frumkin, Freundlich, El-Awady e Dubinin-Radushkevich) (DEYAB, 2014; EL-AWADY; ABD-EL-NABEY; AZIZ, 1992; FERNANDES et al., 2019b; FOUADA; ELLITHY, 2009; FUCHS-GODEC; PAVLOVIĆ, 2012; MORAD; SARHAN, 2008; NOOR, 2009).

O melhor ajuste foi obtido com a isoterma de Langmuir (equação 14, Figura 11), onde C_{HSSE} (g L^{-1}) é a concentração de HSSE e K_{ads} (L g^{-1}) é a constante de equilíbrio de adsorção-dessorção.

$$\frac{C_{HSSE}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{HSSE} \quad (14)$$

O modelo de Langmuir indica a formação de uma monocamada de adsorção sem a influência de interação lateral entre adsorbatos. O valor de $K_{ads} > 1$ indica que a camada adsorvida no aço é termodinamicamente estável (DEYAB, 2014).

Figura 11 – Isotherma de Langmuir para a adsorção do HSSE sobre a superfície do aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.



Fonte: elaborado pelo autor.

Com base na isoterma de Langmuir é possível expressar o fator adimensional de separação (K_L), que pode ser descrito pela equação 15 (DEYAB, 2014):

$$K_L = \frac{1}{1 + K_{ads} C_{HSSE}} \quad (15)$$

Os valores de K_L fornecem informações sobre o processo de adsorção do seguinte modo: se $K_L > 1$, desfavorável; se $K_L = 1$, linear; se $0 < K_L < 1$, favorável e se

$K_L = 0$, irreversível. Os valores mostrados na Tabela 4 obtidos usando diferentes concentrações de extrato (a 298 K) verificam que o processo de adsorção de espécies é favorável e aumenta com a concentração de HSSE.

Os valores de energia livre de Gibbs de adsorção (ΔG_{ads}) neste trabalho não foram determinados como comumente é aplicado por outros autores. Isso ocorre porque o parâmetro K_{ads} não é a constante de equilíbrio padrão (K° , adimensional). A adsorção do adsorbato na interface entre a solução e o adsorvente geralmente envolve substituição das moléculas de água na superfície do adsorvente e as moléculas de soluto na solução de eletrólito.

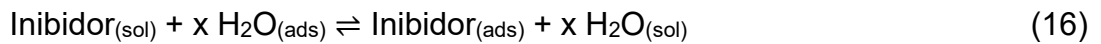


Tabela 4 - Valores de K_L para HSSE a 298 K.

$C_{HSSE} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	K_L
123,34	0,57
370,02	0,30
616,70	0,21
1233,4	0,12

Fonte: elaborado pelo autor.

O valor de ΔG_{ads} pode ser calculado de acordo com a equação 17, se K_{ads} está determinada na unidade de L g^{-1} , o valor entre parênteses se torna adimensional, onde 55,5 é a atividade da água na solução, isto é, igual a concentração molar em mol L^{-1} , e $M_{\text{Minibidor}}$ é a massa molar em g mol^{-1} (ZHOU; ZHOU, 2014).

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55,5 \times M_{\text{Minibidor}} \times K_{ads}) \quad (17)$$

Neste trabalho, o valor de ΔG_{ads}^0 não foi determinado, pois não é possível determinar a massa molar da molécula responsável pela inibição, pois se utiliza de matriz com grande número de substâncias.

A equação acima é frequentemente alterada e ΔG_{ads} é comumente calculada de forma equivocada usando a equação 18 para representar o fenômeno da adsorção quando extratos vegetais são usados (AZZAOUÏ et al., 2017; EL HAMDANI et al., 2015; HASSANNEJAD; NOURI, 2018; MOURYA; BANERJEE; SINGH, 2014a; QIANG et al., 2018).

O valor empregado para a atividade da água em mol L^{-1} é alterado para o valor da concentração em massa ($C_{\text{H}_2\text{O}}$) em g L^{-1} e 1000 g L^{-1} é geralmente considerado assumindo que a densidade da água na temperatura experimental seja 1 g cm^{-3} . No entanto, esse valor numérico não tem significado físico em relação à constante de equilíbrio, mesmo que o termo entre parênteses se torne adimensional. O uso da equação abaixo para determinar ΔG_{ads} gera valores errôneos e leva à interpretação incorreta do processo de adsorção (ZHOU; ZHOU, 2014).

$$\Delta G_{\text{ads}}^0 = -RT \ln(C_{\text{H}_2\text{O}} K_{\text{ads}}) \quad (18)$$

2.4.1.7 Caracterização microscópica

A microscopia óptica é uma técnica usada para observar a microestrutura das superfícies metálicas. A análise da amostra na ausência e presença de inibidores de corrosão pode ser útil para detectar os efeitos nocivos da corrosão. A diferença no padrão observado na superfície pode ser vista na Figura 12.

Figura 12 - Micrografias ópticas (400x) do aço: A) polido; após 12 horas de imersão em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ B) na ausência e C) na presença de HSSE $1233,4 \text{ mg L}^{-1}$.

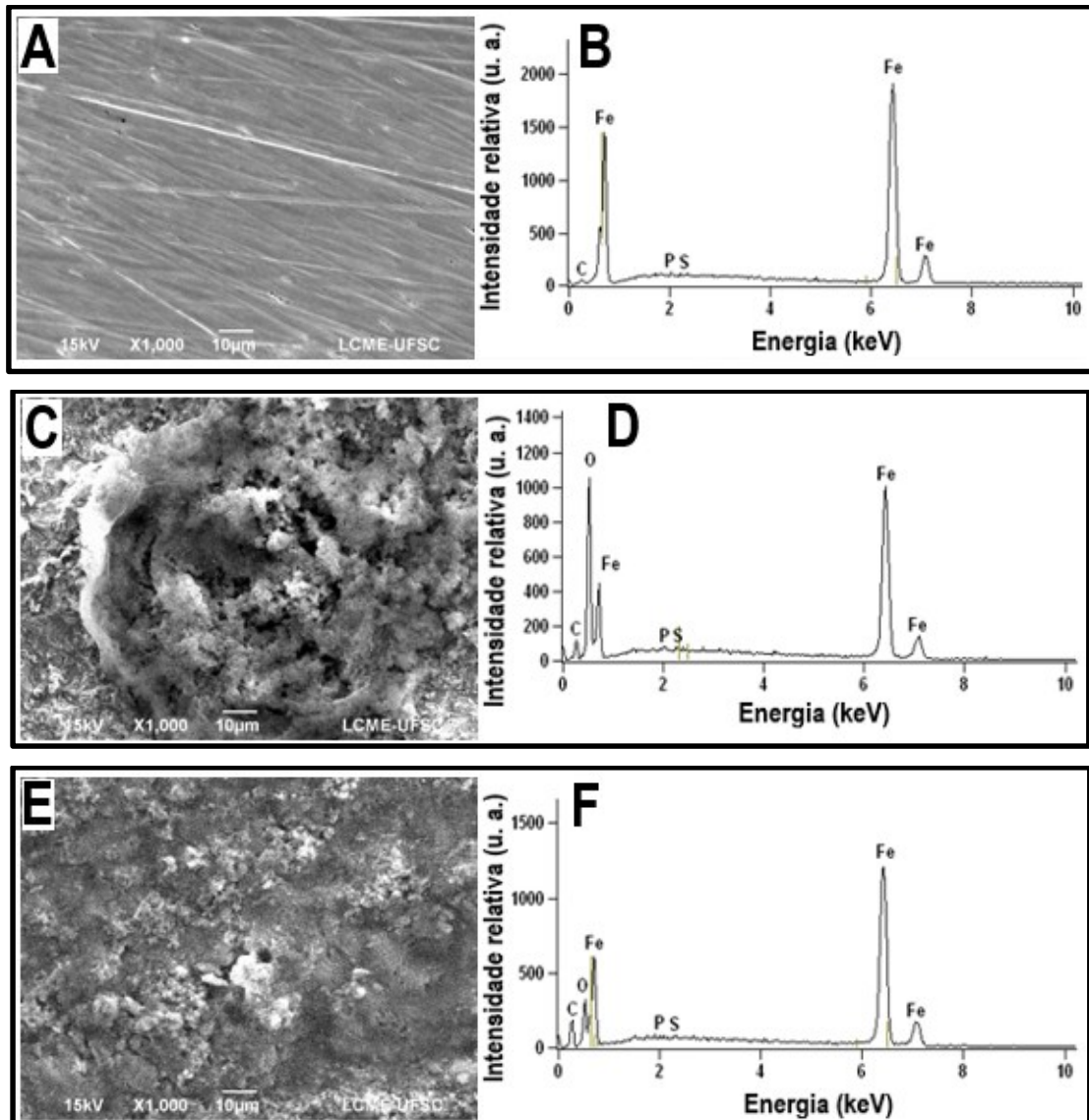


Fonte: elaborado pelo autor.

A micrografia à esquerda (Figura 12A) foi registrada após o polimento até lixa 1200. A dificuldade em obter um bom foco para captura da imagem óptica em solução ácida sem o extrato, devido ao ataque corrosivo da solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, foi observado na Figura 12B. A superfície do aço com o uso do HSSE (Figura 12C) é mais homogênea em comparação com a superfície danificada sob ataque ácido. Esta é uma evidência de que o HSSE protege a superfície do metal.

As micrografias de MEV com os espectros de EDS são apresentadas na Figura 13.

Figura 13 - Micrografias de MEV e seus respectivos espectros de EDS das superfícies de aço carbono: Aço polido (A e B); Aço após 12 horas de imersão em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência (C e D) e presença (E e F) de HSSE $1233,4 \text{ mg L}^{-1}$.



Fonte: LCME/elaborado pelo autor.

As imagens de MEV mostram o aspecto da superfície do aço na ausência e na presença do HSSE. A Figura 13A representa a placa de aço polida sem qualquer ataque. O resultado do ataque do ácido sulfúrico na superfície da liga pode ser visto na Figura 13C. O uso do HSSE como inibidor de corrosão em solução de ácido sulfúrico (Figura 13E) reduz o efeito do processo corrosivo, como observado a partir do menor grau de rugosidade e, conseqüentemente, maior homogeneidade da superfície.

Os resultados de EDS são demonstrados nas Figuras 13B, D e F. Os picos observados para o aço polido (Figura 13B) estão relacionados aos átomos de Fe. Na ausência do extrato, após a imersão em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 13D) um aumento no pico atribuído ao átomo de oxigênio pode ser observado. A presença do extrato (Figura 13F) causou aumento dos picos relativos aos átomos de C devido às moléculas orgânicas contidas no extrato natural. Componentes em menor quantidade como S e P foram também detectados. Ocorre uma diminuição nos picos relacionados com átomos de O, devido à inibição na formação de óxidos e hidróxidos durante o processo de corrosão. É importante frisar que moléculas contendo oxigênio estão presentes no extrato, que podem contribuir para os picos relacionados a esse átomo no espectro de EDS. Estes resultados indicam a formação de um filme de HSSE adsorvido na superfície do aço, que fornece proteção anticorrosiva à liga.

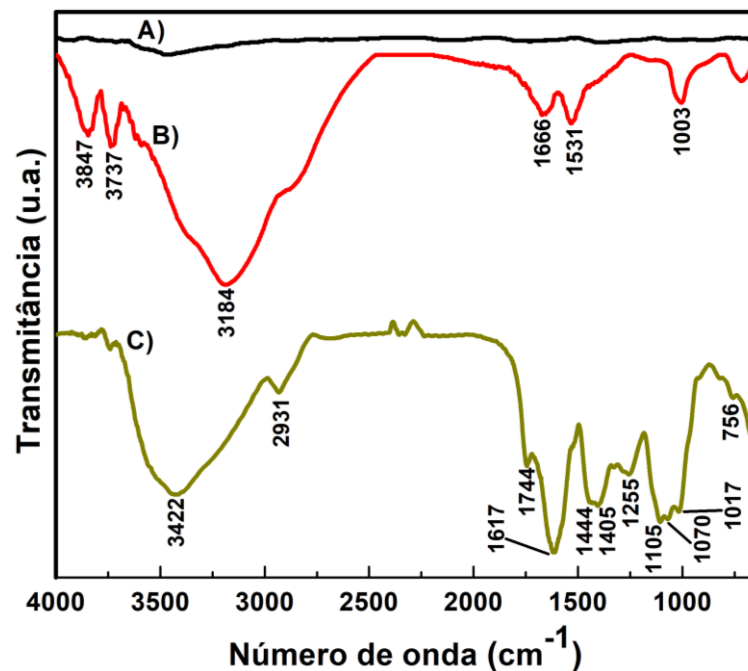
2.4.1.8 *Estudos espectroscópicos*

A espectroscopia FTIR/ATR foi realizada a fim de observar a interação entre as moléculas presentes no HSSE e a superfície do aço. Os espectros (Figura 14A e 14B) para os cupons de aço foram obtidos após a imersão das amostras durante 12 horas em solução aquosa de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença de HSSE, usando o modo ATR. O espectro de FTIR para o HSSE sólido (Figura 14C) foi obtido em pastilhas de KBr.

O aço imerso em H_2SO_4 na ausência de HSSE não revela bandas características. Na presença de HSSE, bandas associadas com compostos orgânicos foram observadas em 3737 , 3184 , 1666 , 1531 , 1003 e 715 cm^{-1} . As bandas centradas em 1666 e 1531 cm^{-1} podem ser atribuídas aos grupos C=O e C=N/C=C , respectivamente. Estes grupos estão presentes em moléculas orgânicas contidas no

HSSE e que podem se adsorver na superfície do aço. Nota-se que os espectros representados pelas Figuras 14B e 14C apresentam similaridade. A presença de anéis aromáticos, de heteroátomos (N, O) e ligações múltiplas pode auxiliar no processo de adsorção e diminuir a taxa de corrosão (HADDADI et al., 2019; MOHAMMADI; RAHSEPAR, 2018; SIĞIRCIK; YILDIRIM; TÜKEN, 2017).

Figura 14 - Espectros de FTIR para aço carbono após 12 horas de imersão em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (A), aço com HSSE $1233,4 \text{ mg L}^{-1}$ e H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ após 12 horas de imersão no modo ATR (B) e HSSE sólido em KBr (C).



Fonte: elaborado pelo autor.

Um estudo foi realizado por espectrofotometria de absorção UV-Vis, uma vez que as bandas de absorção do extrato podem fornecer informações sobre a interação do HSSE com a superfície do aço. A Figura 15A mostra os espectros de absorção UV-vis em meio aquoso ($\text{pH} = 7,1$) e em solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 0,3$). Os espectros foram obtidos sob estas duas condições, a fim de observar se o processo de interação é mantido com a alteração no pH e o perfil das bandas nestas duas condições.

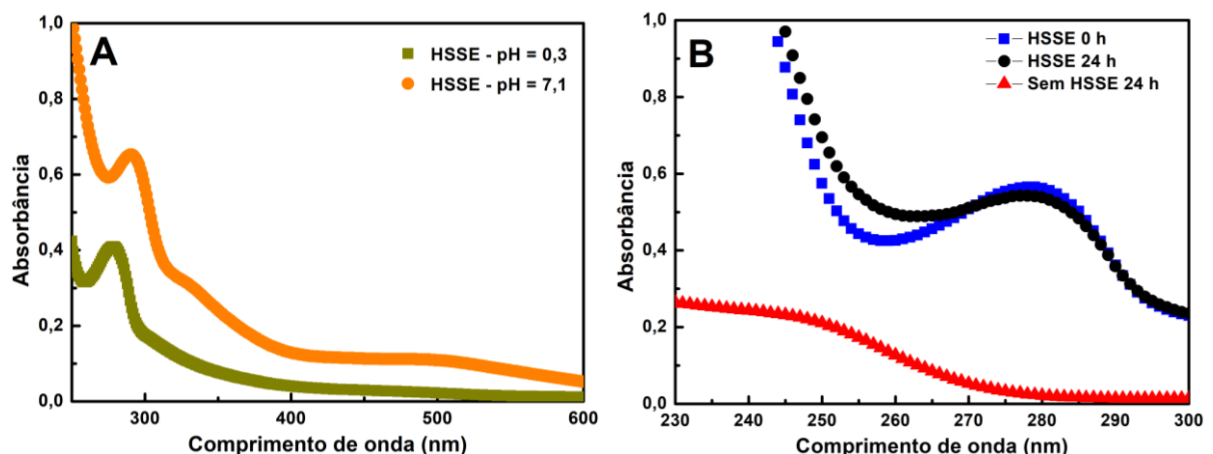
O espectro UV-vis do HSSE obtido em $\text{pH} 0,3$ mostra uma banda única centrada em 278 nm. Essa banda de absorção pode ser atribuída como uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$ (MOHAMMADI; RAHSEPAR, 2018; SIĞIRCIK; YILDIRIM; TÜKEN,

2017). Em pH 7,1, a banda se desloca para 291 nm e uma banda indefinida na região de 500 nm é observada. O aumento do pH conduz a uma diminuição no desdobramento energético da transição eletrônica e a banda desloca-se para um comprimento de onda maior.

Um estudo sobre a influência do tempo de imersão sobre a estabilidade do HSSE foi realizado por espectroscopia UV-Vis. Espectros em solução de H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e na presença de HSSE 1233,4 mg L^{-1} foram obtidos antes da imersão e após 24 horas de imersão de uma amostra do aço com 1 cm^2 de área. Os espectros mostrados na Figura 15B revelam uma pequena diminuição da intensidade da absorbância em 278 nm após 24 horas de imersão. A adsorção do HSSE na superfície do aço torna a solução menos concentrada, devido à difusão de moléculas presentes no extrato, da solução para a superfície sólida do aço (SIĞIRCIK; YILDIRIM; TÜKEN, 2017).

Espectros de reflectância difusa UV-Vis (Figura 16) das superfícies metálicas foram adquiridos para o aço em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (A), aço em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com 1233,4 mg L^{-1} de HSSE (B) e aço com 1233,4 mg L^{-1} HSSE (C) após 12 horas de imersão.

Figura 15 - Espectros UV-Vis: A) HSSE em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} (pH = 0,3) e em H_2O (pH = 7,1); B) Solução contendo H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e na presença de HSSE após imersão com aço carbono tomados em diferentes tempos.



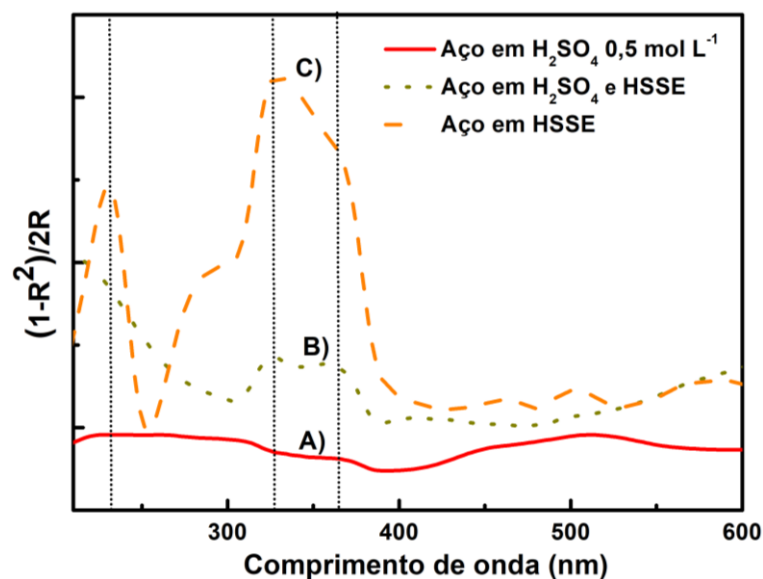
Fonte: elaborado pelo autor.

Para o aço imerso em ácido sulfúrico, bandas não foram identificadas (Figura 16A). Na presença de HSSE em ácido sulfúrico (pH = 0,3 – Figura 16B), as bandas

referentes às moléculas adsorvidas aparecem em 230, 328 e 360 nm. Para o aço imerso em HSSE, na ausência de H_2SO_4 (pH = 7,1 – Figura 16C), foram observadas bandas centradas em 230, 330, 462 e 502 nm.

A banda de absorção centrada em 230 nm pode ser relacionada à transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ or $n \rightarrow \pi^*$ relativas a pares isolados de elétrons de átomos de oxigênio, grupos carbonílicos e ligações múltiplas (GHAHREMANI et al., 2021; LI et al., 2021). As bandas centradas em 328 e 360 nm para a amostra contendo HSSE em pH 0,3 e a banda centrada a 330 nm para a amostra contendo HSSE em pH 7,1 (com um “ombro” em 360 nm) são relacionados a presença de complexos metálicos, formados por cations de Fe^{2+} e átomos de Fe com as moléculas oriundas do HSSE. As bandas centradas em 462 e 502 nm observadas na solução de pH 7,1 também são atribuídas a formação de complexos (SIGIRCIK; YILDIRIM; TÜKEN, 2017). Neste caso, moléculas orgânicas desprotonadas presentes no extrato participam do processo de adsorção. O perfil de adsorção do extrato se mantém mesmo com alteração do pH do meio de imersão. Na comparação entre os espectros UV-Vis obtidos em solução e por reflectância conclui-se que as moléculas do HSSE se encontram adsorvidas sobre a superfície do aço.

Figura 16 - Espectros de refletância difusa UV-vis para aço carbono após 12 horas de imersão em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} A), aço em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com HSSE 1233,4 mg L^{-1} B) e aço carbono com HSSE 1233,4 mg L^{-1} após 12 horas de imersão C).



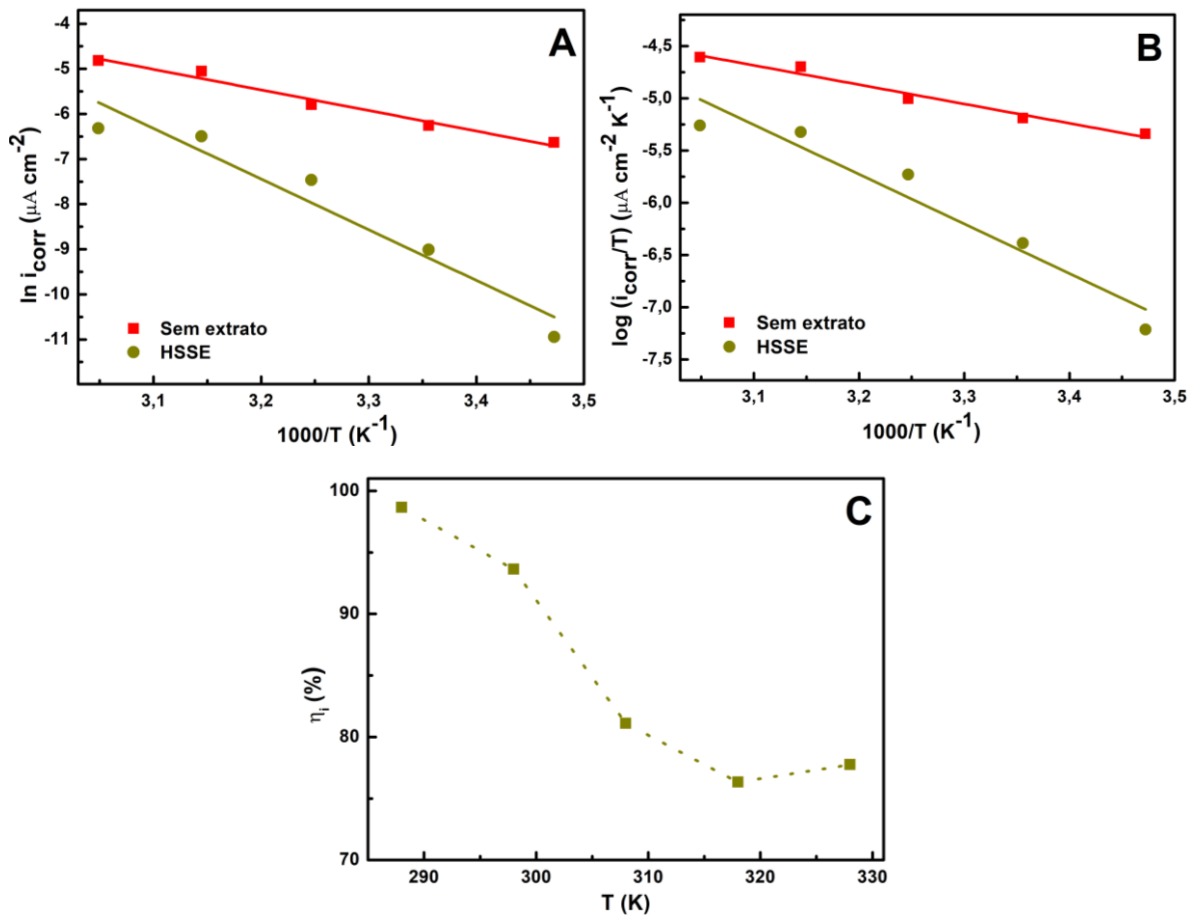
Fonte: elaborado pelo autor.

2.4.1.9 Parâmetros energéticos de ativação

O efeito da temperatura sobre a corrosão do aço na ausência e na presença de HSSE 1233,4 mg L⁻¹ foi investigada (Figura 17). Os resultados foram obtidos pelo método de extrapolação de Tafel com dados derivados de experimentos de PDP. Os valores da energia de ativação (E_a) foram obtidos usando a equação de Arrhenius adaptada (equação 19) (FERNANDES et al., 2019a), onde E_a é a energia de ativação (kJ mol⁻¹), R é a constante universal dos gases (8,314 J K⁻¹ mol⁻¹), T é a temperatura absoluta (K) e P_{exp} é o fator pré-exponencial ($\mu\text{A cm}^{-2}$).

$$\ln i_{corr} = \frac{-E_a}{RT} + \ln P_{exp} \quad (19)$$

Figura 17 - Gráfico de A) Arrhenius e B) Estado de transição para aço em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na ausência e presença de HSSE; C) Correlação entre eficiência de inibição e temperatura.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os valores calculados são apresentados na Tabela 5. Na presença de HSSE o valor de E_a é cerca de 2,5 vezes maior do que na ausência, o que significa que a barreira de energia para a ocorrência da reação redox se torna mais elevada. Este dado influencia a cinética de corrosão para o aço na presença do extrato, tornando a reação de corrosão mais lenta na presença de HSSE.

A Figura 17B mostra os gráficos para determinar os parâmetros energéticos de ativação: entalpia padrão de ativação ($\Delta^\ddagger H^\circ$) e entropia padrão de ativação ($\Delta^\ddagger S^\circ$) para a corrosão do aço. Eles foram calculados usando a equação 20, onde N_A é o número de Avogadro ($6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) e h é a constante de Planck ($6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$) (FERNANDES et al., 2019a).

$$\log \frac{i_{corr}}{T} = \log \frac{R}{N_A h} + \frac{\Delta^\ddagger S^\circ}{2,303R} - \frac{\Delta^\ddagger H^\circ}{2,303RT} \quad (20)$$

Os valores de $\Delta^\ddagger H^\circ$ e $\Delta^\ddagger S^\circ$ na ausência e na presença do extrato são listados na Tabela 5. A E_a e a $\Delta^\ddagger H^\circ$ são positivas e demonstram que o mecanismo do processo de corrosão possui uma etapa endotérmica na formação do complexo ativado. A diferença $E_a - \Delta^\ddagger H^\circ$ (equação 21), onde x é a molecularidade, é muito próxima ao valor médio de RT ($2,56 \text{ kJ mol}^{-1}$), o que indica que a etapa determinante da reação de corrosão envolve uma reação gasosa unimolecular, provavelmente a reação de despreendimento de hidrogênio (LAIDLER, 1963):

$$E_a - \Delta^\ddagger H^\circ = xRT \quad (21)$$

Tabela 5 - Parâmetros energéticos de ativação para o aço na ausência e na presença de HSSE

Parâmetro termodinâmico	Aço em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1}	Aço em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} com HSSE 1233,4 mg L^{-1}
E_a (kJ mol^{-1})	+37,95	+93,41
$\Delta^\ddagger H^\circ$ (kJ mol^{-1})	+35,40	+90,87
$E_a - \Delta^\ddagger H^\circ$ (kJ mol^{-1})	+2,55	+2,54
RT_m (kJ mol^{-1})		+2,56
$\Delta^\ddagger S^\circ$ ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)	-177,53	-16,46

Fonte: elaborado pelo autor.

A entropia de ativação possui valores negativos na ausência e para a amostra com o HSSE. A diminuição da entropia implica que o complexo ativado na etapa determinante representa um processo de associação em vez de um processo de dissociação, ou seja, ocorre uma menor dispersão de energia em solução (AZZAOUÏ et al., 2017b). Na presença de HSSE, o valor de $\Delta^\ddagger S^\circ$ é menos negativo, o que sugere que neste caso o complexo ativado possui mais graus de liberdade que na ausência de HSSE. A maior entropia de ativação na presença do extrato pode ser atribuída à saída de moléculas de H₂O e íons H₃O⁺ da dupla camada elétrica devido à substituição destas espécies por moléculas presentes na matriz do extrato vegetal com o processo de adsorção. Desta forma pode ocorrer uma maior dispersão da energia, o aumento do valor da entropia de ativação em comparação com o processo na ausência de HSSE.

A Figura 17C mostra a correlação entre a temperatura e a eficiência de inibição. O resultado sugere que o mecanismo de adsorção ocorra pelo processo de fisissorção, uma vez que com o mecanismo de adsorção química espera-se o aumento da eficiência de inibição com o aumento da temperatura. No processo de quimissorção a elevação da temperatura leva ao estabelecimento de interações mais estáveis entre o inibidor e a superfície sólida (FERNANDES et al., 2019a).

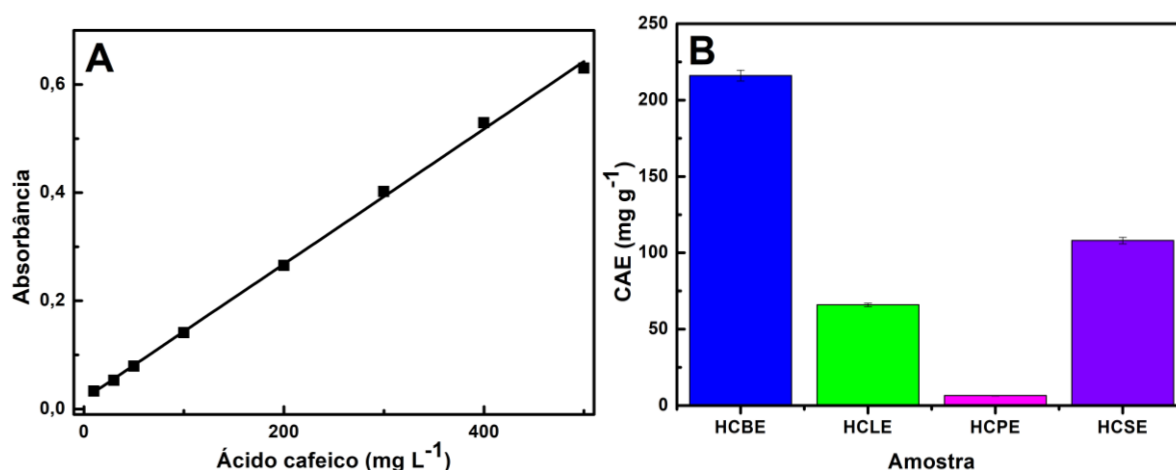
2.4.2 Extratos vegetais de diferentes partes da espécie *Hymenaea courbaril* como inibidores de corrosão

A espécie *Hymenaea courbaril* (HC) foi avaliada como matéria-prima para a produção de extratos vegetais inibidores de corrosão. As amostras obtidas para a produção dos extratos contemplam a espécie como um todo com exceção das raízes que não foram coletadas. As frações derivadas do tronco (HCBE), das folhas (HCLE), da polpa dos frutos (HCPE) e das cascas dos frutos (HCSE) foram submetidas a processos de extração em solução aquosa de forma análoga a que produziu o extrato HSSE. Os experimentos foram realizados de forma a permitir a comparação da inibição do processo de corrosão do aço promovido pelos extratos derivados da HC. Para cada extrato foram usadas as concentrações 0,5 g L⁻¹, 0,75 g L⁻¹ e 1,0 g L⁻¹. Na sequência estão demonstradas as etapas de caracterização dos extratos e os resultados dos testes de corrosão.

2.4.2.1 Conteúdo fenólico e flavonoides

Foi determinado o conteúdo fenólico total (CFT) para os extratos aquosos produzidos a partir da espécie HC. A curva de calibração usando ácido cafeico como padrão foi construída (Figura 18A) e os valores relativos de fenólicos totais foram estabelecidos (Figura 18B e Tabela 6). Os resultados mostram quantidades de compostos fenólicos na seguinte ordem: HCBE > HCSE > HCLE > HCPE.

Figura 18 – A) Curva de calibração usando ácido cafeico como padrão para estimativa do conteúdo de compostos fenólicos; B) Quantificação de compostos fenólicos para os extratos HCBE, HCLE, HCPE e HCSE.

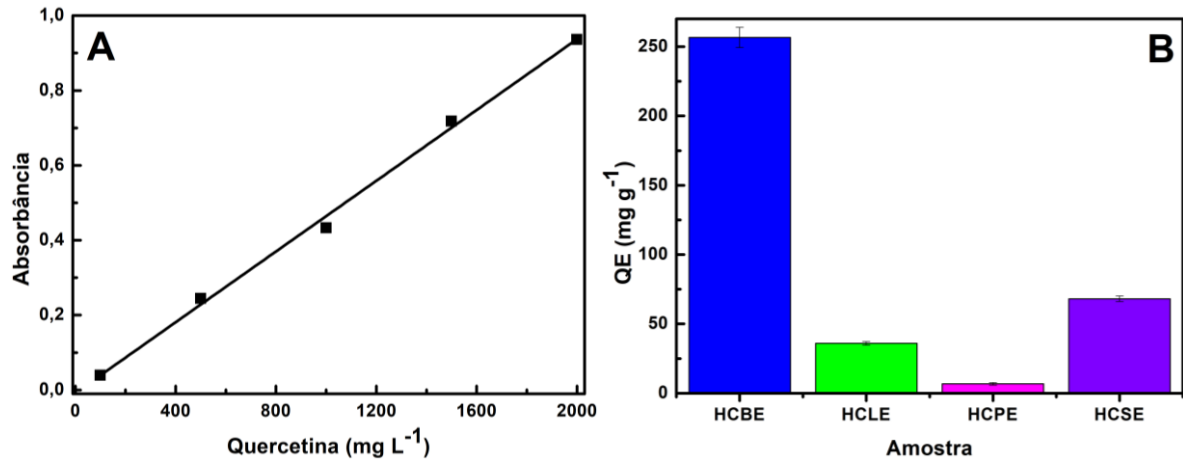


Fonte: elaborado pelo autor.

A determinação do conteúdo de flavonoides foi realizada mediante a construção da curva de calibração para o padrão quercetina (Figura 19A). Observa-se que assim como para o CFT, a quantidade de flavonoides encontrada nos extratos seguiu a tendência: HCBE > HCSE > HCLE > HCPE (Figura 19B e Tabela 6).

Foram analisadas as amostras secas dos extratos HCBE, HCLE, HCPE e HCSE por HPLC-ESI-MS/MS. O método utilizado permite detectar 46 compostos isoladamente. Destes, foram detectados 17 compostos. Foram detectados ácidos fenólicos como os ácidos elágico, p-cumárico e o protocatecuico, flavonoides como a miricetrina e a vitexina, aldeído fenólicos como a vanilina e terpenos como o carnosol (Tabela 7). Estas moléculas possuem características que são vantajosas no processo de inibição da corrosão, como a presença de anéis aromáticos, ligações duplas e a presença de heteroátomos (N e O) (OSTOVARI et al., 2009).

Figura 19 – A) Curva de calibração usando quercetina como padrão para estimativa do conteúdo de flavonoides; B) Quantificação de flavonoides para os extratos HCBE, HCLE, HCPE e HCSE.



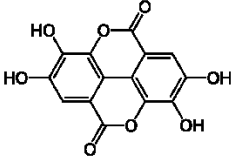
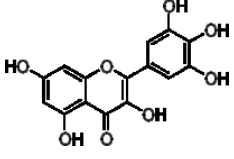
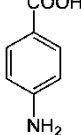
Fonte: elaborado pelo autor.

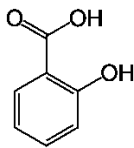
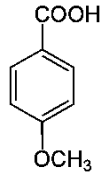
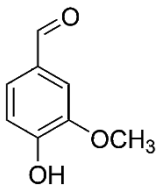
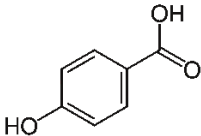
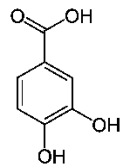
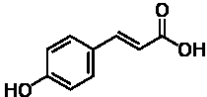
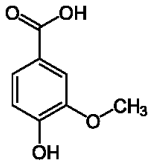
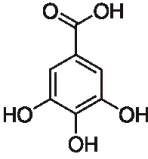
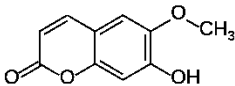
Tabela 6 – CFT e flavonoides nos extratos derivados de HC (massa seca)

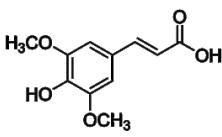
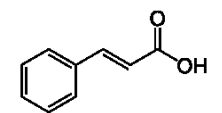
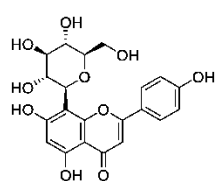
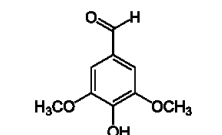
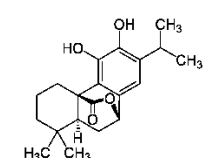
Amostra	CFT (mg CAE g ⁻¹)	Flavonoides (mg QE g ⁻¹)
HCBE	216,09 ± 3,55	256,61 ± 7,31
HCLE	65,88 ± 1,05	36,02 ± 1,22
HCPE	6,48 ± 0,22	6,82 ± 0,96
HCSE	108,12 ± 2,12	68,10 ± 1,94

Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 7 – Compostos fenólicos detectados por HPLC-ESI-MS/MS (mg kg⁻¹)

Composto	HCBE	HCLE	HCPE	HCSE	Estrutura
Ácido elágico	8,70±1,23	9,57±3,83	5,65±1,16	4,34±1,37	
Miricetrina	3,28±0,27	<LOQ*	<LOQ	3,15±0,09	
Ácido 4-aminobenzoico	<LOD*	8,05±2,29	<LOD	3,38±2,15	

Ácido salicílico	<LOD	9,72±1,79	<LOD	0,10±0,05	
Ácido p-anísico	<LOD	9,93±1,98	<LOD	10,36±4,3	
Vanilina	<LOD	2,41±0,26	<LOD	<LOD	
Ácido 4-hidroxibenzoico	<LOD	3,41±0,34	<LOD	<LOD	
Ácido protocatecuico	<LOD	15,45±4,6 8	<LOD	2,47±0,72	
Ácido p-cumárico	<LOD	4,19±0,11	<LOD	<LOD	
Ácido vanílico	<LOD	7,65±3,91	<LOD	<LOD	
Ácido gálico	<LOD	0,43±0,10	<LOD	<LOD	
Escopoletina	<LOD	0,10±0,01	<LOD	<LOD	

Ácido sinápico	<LOD	1,70±0,18	<LOD	<LOD	
Ácido cinâmico	<LOD	<LOD	5,47±1,59	<LOD	
Vitexina	<LOD	1,29±0,32	<LOD	<LOD	
Siringaldeído	<LOD	<LOD	<LOD	1,63±0,60	
Carnosol	<LOD	<LOD	<LOD	0,13±0,04	

*LOD: Limite de detecção e LOQ: Limite de quantificação.

Fonte: elaborado pelo autor.

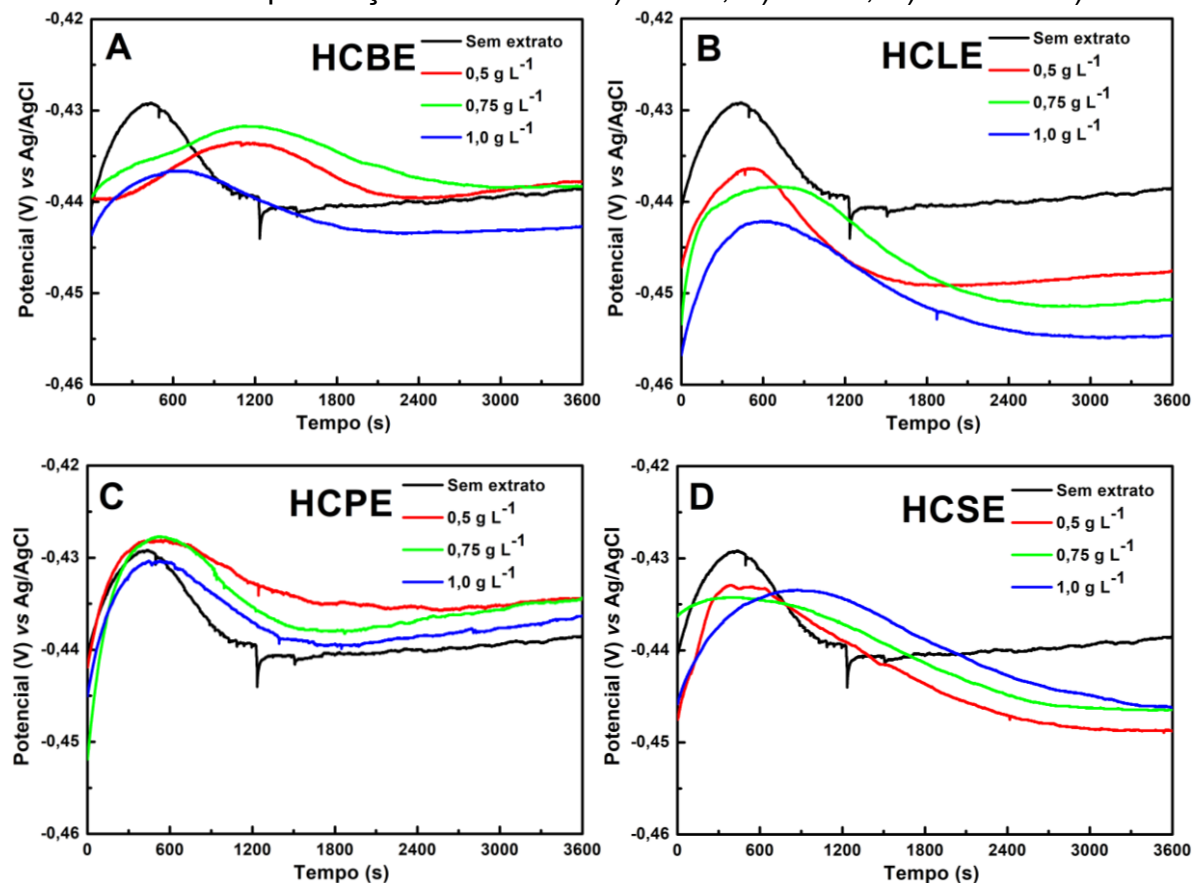
Nos extratos HCBE e HCPE foi detectada a menor quantidade de compostos, dois. O ácido elágico foi o composto comum a todos os extratos, com maior quantidade detectada, na casca e nas folhas da espécie. O HCLE apresentou a maior quantidade de compostos detectada, chegando a 13, enquanto que no HCSE foram encontrados 8 compostos.

2.4.2.2 Potencial de circuito aberto (OCP)

A Figura 20A-D demonstra os valores de OCP medido ao longo de 60 minutos para os sistemas contendo o eletrodo de aço, o eletrólito de natureza corrosiva e os extratos (HCBE, HCLE, HCPE e HCSE). Em todos os gráficos apresentados, as curvas de OCP *versus* tempo mostram um perfil semelhante. Inicialmente ocorre um deslocamento no sentido de potenciais mais positivos que pode ser explicado pelo

processo de adsorção de espécies, o estabelecimento de filmes e/ou películas termodinamicamente instáveis e a inibição dos primeiros processos de corrosão. Na sequência ocorre um deslocamento para potenciais mais negativos relacionado à dessorção de espécies e decomposição dos filmes e películas instáveis inicialmente formados. A curva de OCP sem extrato mostra a variação mais acentuada de potencial até o tempo de aproximadamente 1200 segundos, a partir do momento em que praticamente não se notam alterações significativas nos valores de OCP com o tempo. Este fator deve ocorrer pelo menor número de espécies presentes nesta condição e o rápido estabelecimento do estado estacionário. Após cerca de 2400 segundos (40 minutos) observa-se uma estabilização de potenciais, relacionada à condição de estado estacionário para todos os casos.

Figura 20 - Gráficos de OCP para o aço carbono em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença dos extratos A) HCBE; B) HCLE; C) HCPE e D) HCSE.



Fonte: elaborado pelo autor.

O decaimento da curva e a estabilização de potenciais indica que as moléculas e íons dos extratos não permanecem adsorvidas em condições de não

polarização do eletrodo e denotam a competição entre as espécies que se adsorvem e as espécies corrosivas, tais como o H_3O^+ . Na presença dos extratos, em comparação à condição sem extrato, percebe-se um tempo maior necessário para que a estabilização de potenciais ocorra. Devido ao grande número de possibilidades de interação, como a formação e destruição de camada passiva, a adsorção e dessorção de espécies tanto orgânicas quanto inorgânicas este é um processo que pode ser entendido como complexo, do ponto de vista de entendimento do mecanismo. Ao fim dos 60 minutos de medida se obtém os valores de OCP apresentados na Tabela 8.

Após 60 minutos, a diferença entre o OCP medido na ausência e na presença de moléculas de extrato foi de no máximo 20 mV, atribuído à adsorção e à inibição de processos tanto catódicos quanto anódicos (TAN et al., 2021). As diferenças nos valores de OCP dentro das faixas de concentração para cada extrato foi inferior a 7 mV.

2.4.2.3 Polarização potenciodinâmica (PDP)

A Figura 21A-D mostra as curvas de PDP em que, por meio do método de Tafel, os parâmetros de corrosão, apresentados na Tabela 8, foram obtidos.

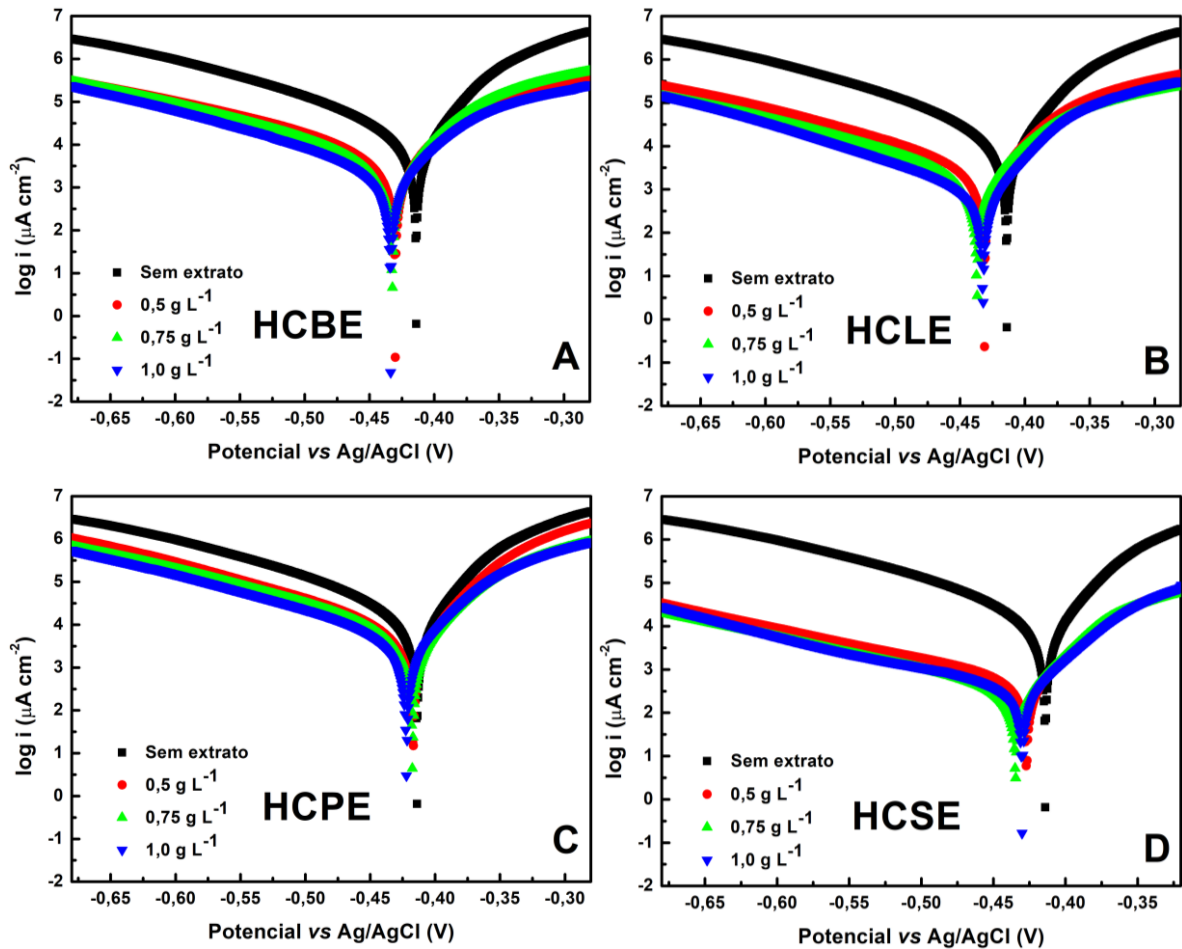
O valor E_{corr} para a amostra na ausência de extrato foi de -414 mV, um valor levemente mais positivo em comparação aos sistemas contendo diferentes concentrações dos extratos. O valor de E_{corr} para o HCBE apresenta variação insignificante, de -4 mV, das concentrações 0,5 a 1,0 g L⁻¹. Comportamentos semelhantes ocorrem para HCLE, HCPE e HCSE.

A variação do E_{corr} na presença de diferentes concentrações dos extratos foi de no máximo -25 mV, em comparação com o valor obtido na ausência de extrato. O deslocamento do E_{corr} , menor do que ± 85 mV indica que os extratos derivados da espécie HC utilizados são inibidores mistos, capazes de inibir a reação catódica e a reação anódica do processo corrosivo (TAN et al., 2021).

O E_{corr} se deslocou para potenciais mais negativos, inferindo que a atuação dos extratos ocorre preferencialmente em sítios catódicos, diminuindo a velocidade de reação de liberação de gás hidrogênio (TAN et al., 2021). O HCPE foi o extrato em que se observou a menor variação no valor de E_{corr} em comparação ao sistema sem extrato.

De acordo com a Tabela 8 fica demonstrada a queda nos valores de i_{corr} na presença dos extratos de HC, em que se aponta a diminuição das velocidades das reações de corrosão para o aço com o aumento da concentração dos extratos.

Figura 21 - Curvas de PDP para o aço carbono em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença dos extratos A) HCBE; B) HCLE; C) HCPE e D) HCSE.



Fonte: elaborado pelo autor.

Observa-se, na Figura 21, que as densidades de corrente catódicas (i_c) e anódicas (i_a) para HCBE, HCLE e HCSE apresentaram quedas semelhantes. Para o HCPE observa-se uma menor variação de i_c e i_a que resulta no menor valor de queda de i_{corr} para este grupo de dados.

Os coeficientes de Tafel (β_a e β_c) apresentaram variação de cerca $\pm 30 \text{ mV dec}^{-1}$ para os extratos HCBE, HCLE (com exceção da concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$) e HCPE, o que indica que o mecanismo de corrosão tende a permanecer o mesmo nestes sistemas. Para HCLE $1,0 \text{ g L}^{-1}$ e para o HCSE se nota uma variação nos

coeficientes de Tafel que excede os 30 mV dec⁻¹, que demonstra uma tendência de alteração no mecanismo do processo. Entretanto, os demais resultados como a variação de E_{corr} e OCP apontam no sentido de manutenção do mecanismo.

Tabela 8 - Resultados das Polarizações para aço carbono na ausência e na presença dos extratos HCBE, HCLE, HCPE e HCSE.

Identi- ficação	C_{ext} (g L ⁻¹)	OCP (mV)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (μ A cm ⁻²)	β_a	$-\beta_c$	CR	η_i %
					(mV dec ⁻¹)	(mV dec ⁻¹)	(mm ano ⁻¹)	
S/ ext.	0,0	-438	-414	1288,6	77	189	14,98	--
	0,5	-438	-430	637,5	79	188	7,42	50,5
HCBE	0,75	-438	-432	497,6	87	197	5,80	61,4
	1,0	-443	-434	323,8	90	178	3,77	74,9
	0,5	-448	-431	574,0	81	189	6,68	55,5
HCLE	0,75	-451	-437	397,1	82	187	4,62	69,2
	1,0	-455	-432	216,6	63	158	2,52	83,2
	0,5	-434	-417	719,0	66	172	8,37	44,2
HCPE	0,75	-434	-418	688,7	83	189	8,02	46,6
	1,0	-436	-422	522,5	76	179	6,08	59,5
	0,5	-449	-427	327,4	46	153	3,81	74,6
HCSE	0,75	-446	-439	232,2	61	170	2,70	82,0
	1,0	-446	-434	216,7	43	150	2,52	83,2

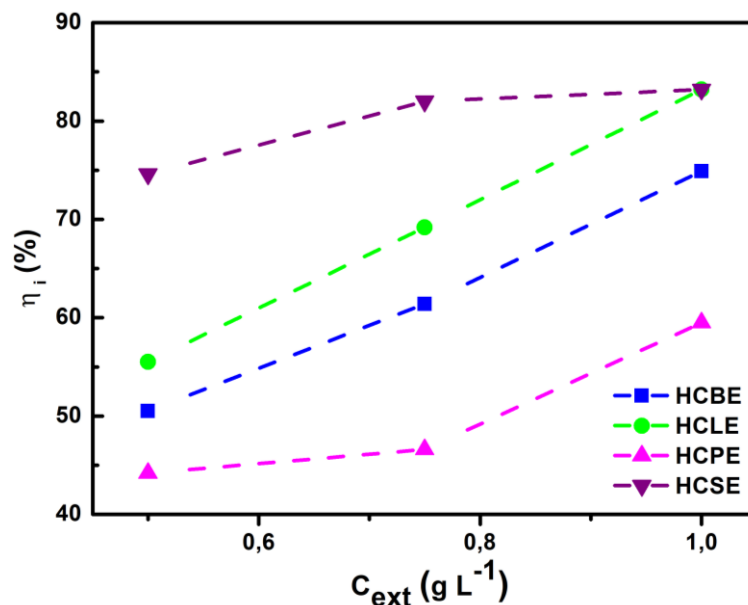
Fonte: elaborado pelo autor.

Os extratos, em menor ou maior grau, foram capazes de reduzir a CR. O valor da CR para o sistema sem extrato foi de $14,98 \text{ mm ano}^{-1}$, enquanto que para os sistemas contendo HCBE, HCLE, HCPE e HCSE na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ os valores foram reduzidos a $3,77$, $2,52$, $6,08$ e $2,52 \text{ mm ano}^{-1}$, respectivamente.

Conclui-se que a partir dos resultados apresentados na Tabela 8, que o aumento da concentração dos 4 extratos candidatos a inibidores apresentam valores de η_i que também aumentam. HCLE e HCSE na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ apresentam valores de η_i que atingem $83,2\%$. O HCPE, a $1,0 \text{ g L}^{-1}$, apresenta a menor η_i dentre os extratos, $59,5\%$. Desta forma, a ordem de eficiência entre os extratos utilizados se apresenta: $\text{HCSE} \geq \text{HCLE} > \text{HCBE} > \text{HCPE}$.

A Figura 22 mostra a correlação entre os valores de η_i com a concentração dos extratos. O aumento da concentração propicia o retardamento do processo corrosivo e protege a superfície do aço de dano acelerado. Os resultados apontam que os quatro extratos atuam por meio de mecanismo de adsorção, que não alteram o mecanismo das reações, mas que conferem a superfície do aço o bloqueio geométrico de sua estrutura (DE SOUZA; SPINELLI, 2009; FERNANDES et al., 2019b).

Figura 22 - Correlação da eficiência de inibição e taxa de corrosão com o aumento da concentração de HCBE, HCLE, HCPE e HCSE.

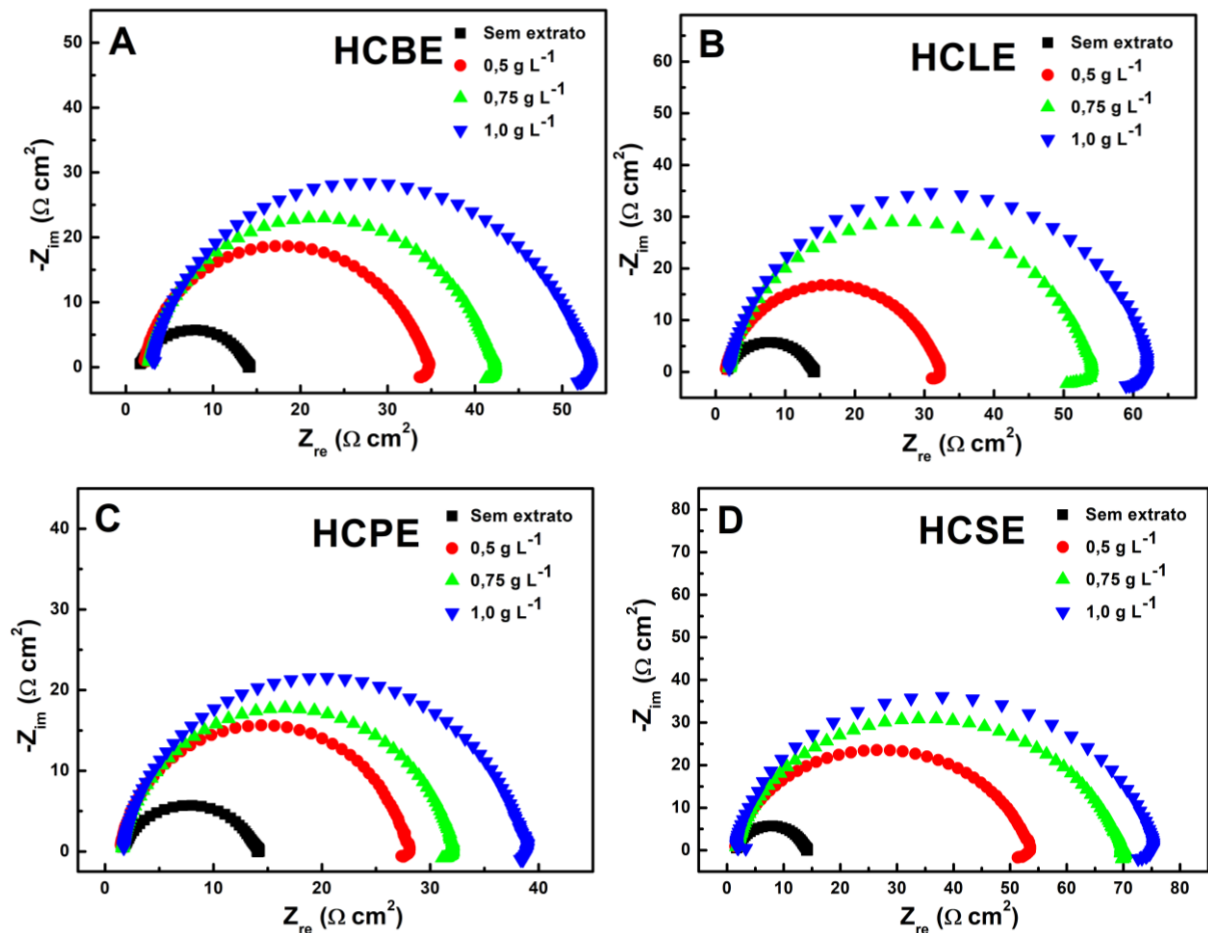


Fonte: elaborado pelo autor.

2.4.2.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A Figura 23 apresenta os gráficos de Nyquist e a Tabela 9 resume os dados adquiridos por EIS para os quatro extratos. Os espectros de EIS para os quatro sistemas de candidatos a inibidores e também o sistema na ausência de extratos apresentam perfis semelhantes contendo somente um semicírculo, apontando que o mecanismo de corrosão se mantém inalterado.

Figura 23 - Gráficos de Nyquist para aço carbono em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença dos extratos A) HCBE; B) HCLE; C) HCPE e D) HCSE.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os dados de EIS foram obtidos usando o mesmo modelo de circuito apresentado na seção 2.4.1.4 (Figura 9D), excluindo o pequeno loop indutivo em baixas frequências.

Os valores de R_s se encontram abaixo de $3,0 \Omega \text{ cm}^2$ em todos os sistemas indicando a baixa resistividade do eletrólito, H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 9 - Dados de impedância para aço em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença dos extratos obtidos de HC

Identificação	C_{ext} ($g \text{ L}^{-1}$)	n	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	f_{max} (Hz)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	$\eta_R\%$
S/ ext.	0	0,872	1,90	12,45	177,8	68,4	-
HCBE	0,5	0,896	2,06	32,23	115,1	36,53	61,4
	0,75	0,900	2,56	39,23	91,03	36,53	68,3
	1,0	0,896	2,98	49,53	80,94	32,08	74,9
HCLE	0,5	0,889	1,42	30,45	91,03	48,5	59,1
	0,75	0,901	1,89	51,38	61,05	40,6	75,8
	1,0	0,916	1,92	59,60	61,05	35,1	79,1
HCPE	0,5	0,900	1,36	26,48	91,03	64,22	53,0
	0,75	0,907	1,55	30,22	80,94	55,10	58,8
	1,0	0,908	1,66	36,86	71,97	48,49	66,2
HCSE	0,5	0,894	1,44	51,53	71,97	38,93	75,8
	0,75	0,894	1,60	67,79	56,90	37,31	81,6
	1,0	0,910	1,55	73,24	46,42	38,61	83,0

Fonte: elaborado pelo autor.

Corroborando com os dados apresentados na seção 2.4.2.3, o aumento da concentração dos extratos até $1,0 \text{ g L}^{-1}$ levou a um aumento no diâmetro do semicírculo e conseqüente aumento da R_{ct} . Os extratos aumentam o perfil resistivo do sistema com o aumento da concentração devido a adsorção de espécies capazes de formar filmes que bloqueiam a superfície do eletrodo de trabalho. Para o HCSE, o valor de R_{ct} atingiu $73,24 \Omega \text{ cm}^2$, um aumento significativo com relação ao sistema sem extrato ($12,45 \Omega \text{ cm}^2$).

O semicírculo achatado no gráfico de Nyquist indica que o elemento capacitivo deve ser modelado no circuito elétrico como um CPE devido a imperfeições na superfície dos eletrodos. O valor de n , relacionado ao CPE, calculado após o *fitting* do circuito proposto, para o sistema sem extrato foi de 0,872. Para os sistemas contendo os extratos os valores se situam na faixa entre 0,889 e 0,916, o que está relacionado a uma homogeneidade superior da superfície do eletrodo nestes sistemas em comparação à condição na ausência de extratos. A C_{dl} foi calculada usando a equação 22 (HIRSCHORN et al., 2010).

$$C_{dl} = Y_0^{1/n} \cdot \left(\frac{1}{R_{ct}} + \frac{1}{R_s} \right)^{(n-1)/n} \quad (22)$$

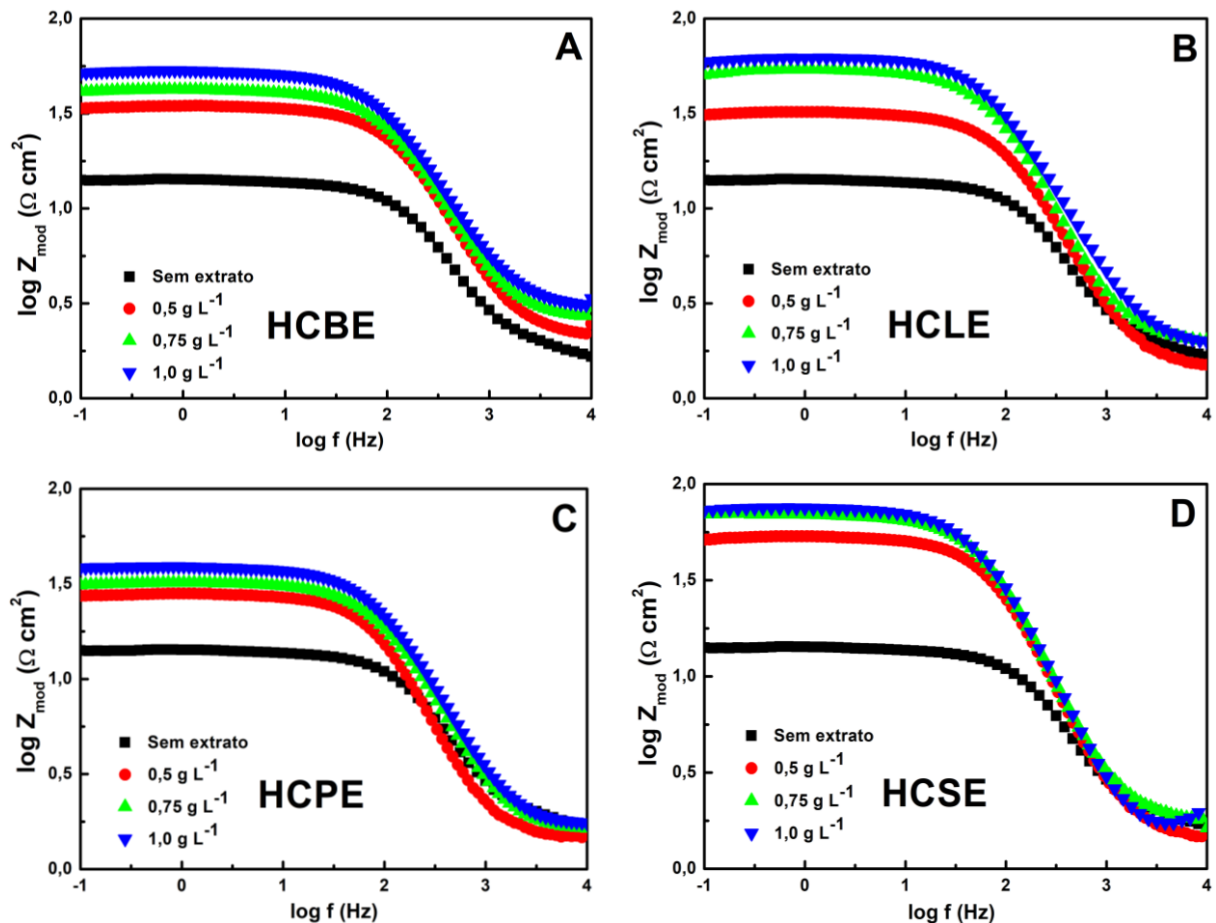
Os valores de C_{dl} diminuem com o aumento gradual das concentrações dos extratos. O HCPE apresenta a menor variação em comparação ao sistema sem extrato. Os sistemas contendo HCBE, HCLE e HCSE apresentam valores semelhantes para a C_{dl} , indicando que o processo e a magnitude da troca de espécies (íons e moléculas de água por moléculas orgânicas contidas nos extratos) com a superfície do eletrodo para o estabelecimento de um filme devem ocorrer de maneira semelhante nestes casos. O mecanismo envolve ainda a diminuição na área eletroativa exposta ao meio corrosivo e o aumento da espessura da dupla camada elétrica. O processo de adsorção na superfície do eletrodo é intermediado pela ação das moléculas presentes nos extratos.

Os gráficos de Bode relacionados à variação do módulo da impedância estão apresentados na Figuras 24. Confirmando os dados apresentados pelos gráficos de Nyquist, observa-se para os quatro extratos o aumento do valor de Z_{mod} com o aumento da concentração.

A Figura 25 relacionada a variação do ângulo de fase com o logaritmo da frequência mostra que os sistemas apresentam mecanismo semelhantes em que ocorre uma única constante de fase. Observa-se variação do ângulo de fase mais suave em relação à frequência, na comparação dos sistemas na presença e na ausência de extratos. Observa-se ainda o aumento dos ângulos de fase com o aumento das concentrações (sistema sem extrato, ângulo de fase de aproximadamente -20° e na presença de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ dos extratos os valores se

encontram na faixa entre -50° e -60°). Estes resultados apontam no sentido da adsorção de moléculas na superfície dos eletrodos de aço.

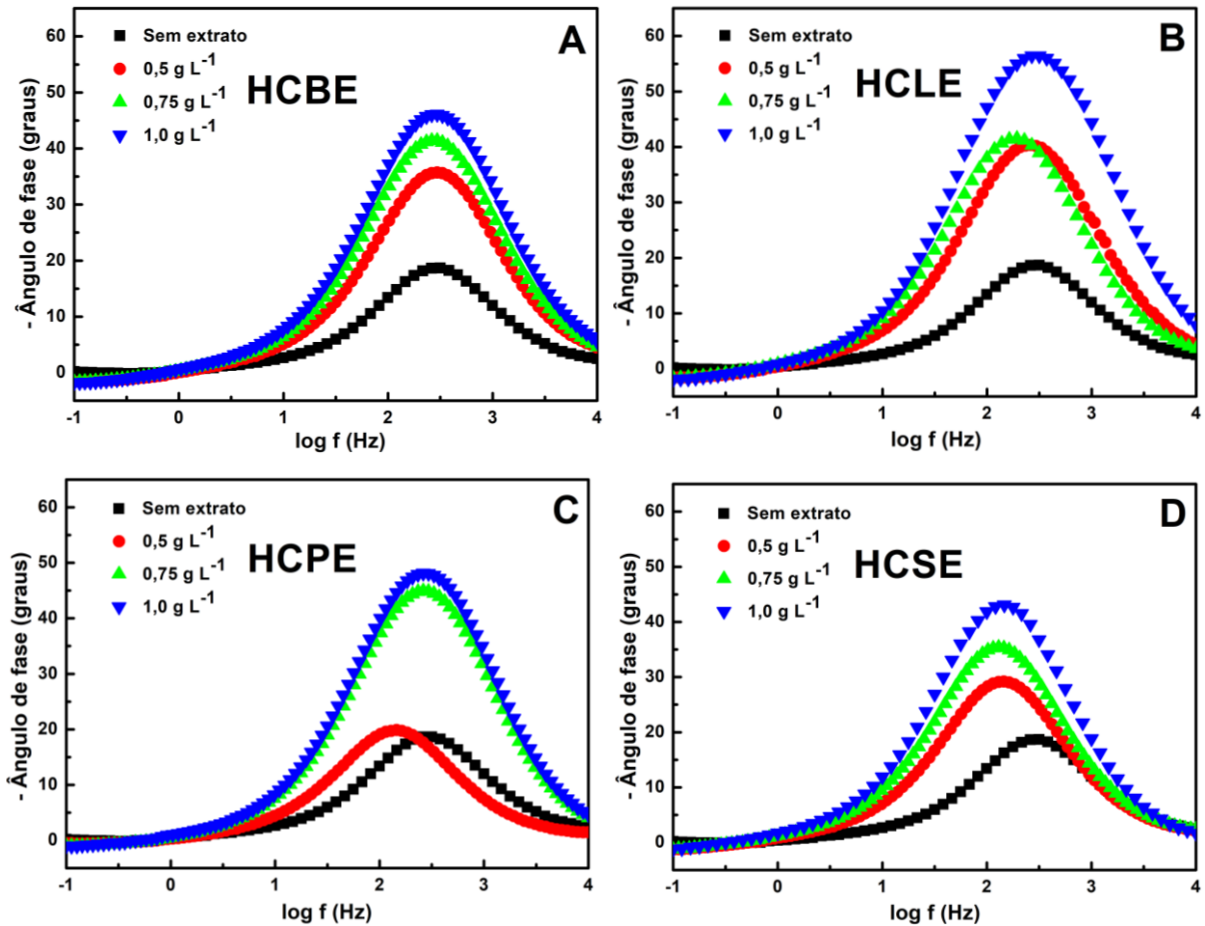
Figura 24 - Gráficos de Bode (módulo de impedância) para o aço carbono em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença dos extratos A) HCBE; B) HCLE; C) HCPE e D) HCSE.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os valores de η_R apresentam tendência de crescimento com o aumento da concentração dos extratos. O valor máximo observado para a η_R para o HCSE a $1,0 \text{ g L}^{-1}$ foi de $83,0\%$, valor análogo ao encontrado pela técnica de polarização. Para os extratos HCBE e HCLE a tendência segue padrão similar. Uma leve diferença é observada para o HCPE, em que se observou um ligeiro aumento dos valores de η_R ($66,2\%$), em comparação dos η_i ($59,2\%$), na concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$. Para o HCPE nas concentrações de $0,5$ e $0,75 \text{ g L}^{-1}$ essa tendência também é notada. Assim, a formação do filme de HCPE é negativamente influenciado em condições de polarização de eletrodo.

Figura 25 - Gráficos de Bode (ângulo de fase) para o aço carbono em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença dos extratos A) HCBE; B) HCLE; C) HCPE e D) HCSE.



Fonte: elaborado pelo autor.

2.4.2.5 Potencial de carga zero (E_{pzc})

O gráfico da Figura 26 mostra os perfis observados na obtenção dos valores de E_{pzc} . Os valores para E_{pzc} e E_r para o aço carbono em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença da concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ dos extratos estão apresentados na Tabela 10.

Os valores de E_{corr} para os sistemas estudados foram mais positivos, apontando no sentido de que o eletrodo possui carga líquida positiva no sistema sob corrosão em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. O valor de E_r para o sistema sem extrato foi de $+53 \text{ mV}$. Os valores de E_r para os extratos encontram-se na faixa entre $+28 \text{ mV}$ e $+46 \text{ mV}$.

Tabela 10 – Valores de E_{pzc} e E_r para o aço carbono em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} para os sistemas sem extratos e com HCBE, HCLE, HCPE e HCSE.

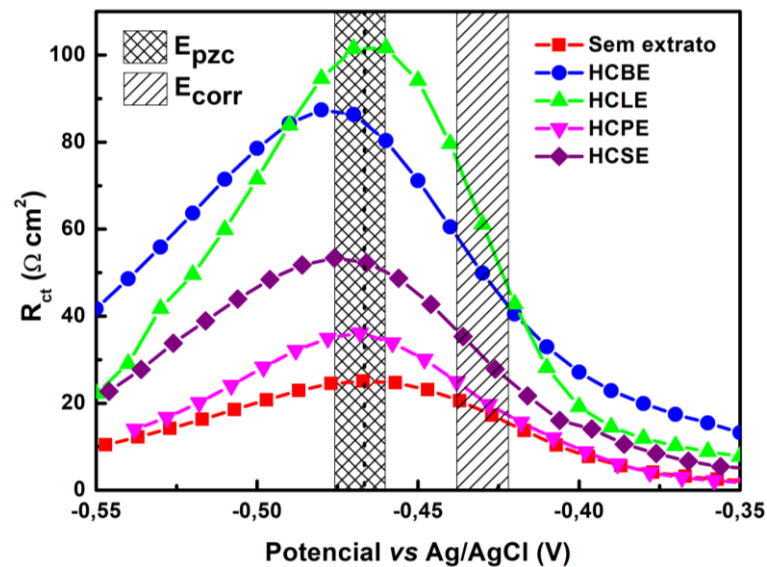
Identificação	E_{pzc} (V)	E_{corr} (V)	E_r (V)
Sem extrato	-0,467	-0,414	+0,053
HCBE	-0,480	-0,434	+0,046
HCLE	-0,460	-0,432	+0,028
HCPE	-0,468	-0,422	+0,046
HCSE	-0,476	-0,434	+0,042

Fonte: elaborado pelo autor.

No sistema sem extrato, íons (SO_4^{2-} , HSO_4^- , H_3O^+) e moléculas de H_2O são as espécies que estão em equilíbrio e podem se adsorver sobre o eletrodo de aço. Na superfície do eletrodo, a polarização é positiva.

Nos sistemas contendo extratos, além das interações entre as espécies citadas, moléculas orgânicas e íons derivados dos extratos podem se adsorver na superfície do eletrodo.

Figura 26 - R_{ct} vs potencial para aço carbono MS em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e presença dos extratos obtidos de HC



Fonte: elaborado pelo autor.

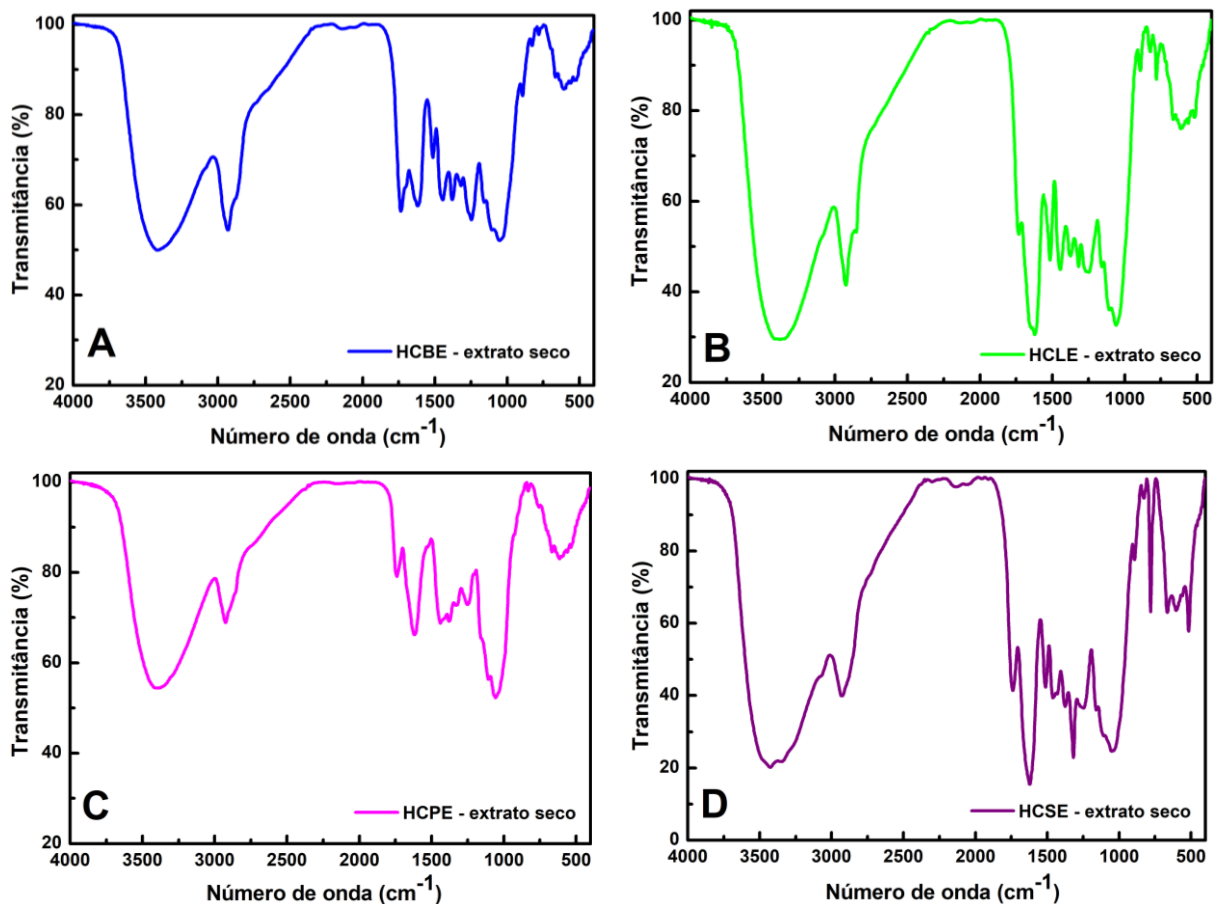
O valor de E_r menos positivo na presença dos extratos ocorre devido ao efeito da adsorção de moléculas orgânicas na superfície do eletrodo e o consumo de prótons que mediam a protonação de moléculas orgânicas a íons em meio ácido. Estes fatores reduzem o número de sítios ocupados por cations H_3O^+ . O HCLE, um dos extratos

com as maiores eficiências de inibição, foi o sistema no qual se observou um menor valor de E_r . Os extratos adicionados ao sistema ácido reduzem a probabilidade das reações de redução ocorrerem, pois diminui a difusão de H_2O e H_3O^+ para a superfície do eletrodo. Deste modo, pela inibição inicial da reação catódica ocorre a redução da taxa de corrosão global para o processo na presença dos extratos inibidores.

2.4.2.6 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros de FTIR para os extratos sólidos (Figura 27) mostram bandas características de compostos orgânicos presentes, como os compostos fenólicos e flavonoides identificados na seção 2.4.2.1.

Figura 27 - Espectros de FTIR em KBr dos extratos secos de A) HCBE; B) HCLE; C) HCPE e D) HCSE.



Fonte: elaborado pelo autor.

As moléculas encontradas possuem ligações múltiplas (C=C conjugadas e não conjugadas), grupos carbonílicos e carboxílicos (C=O e COOH), éteres (C-O-C), fenóis (Ar-OH), álcoois (OH) e grupos identificados no espectro de FTIR como sendo de compostos orgânicos em geral (C-H) (EL HOUSSE et al., 2021; HADDADI et al., 2019), vide a Tabela 11 abaixo com as atribuições de bandas.

Compostos contendo enxofre e nitrogênio também devem estar presentes em menores concentrações nos extratos, e devem ter as bandas superpostas pelos grupamentos listados acima.

Tabela 11 – Atribuições das bandas FTIR dos extratos secos de HC (Fig. 27).

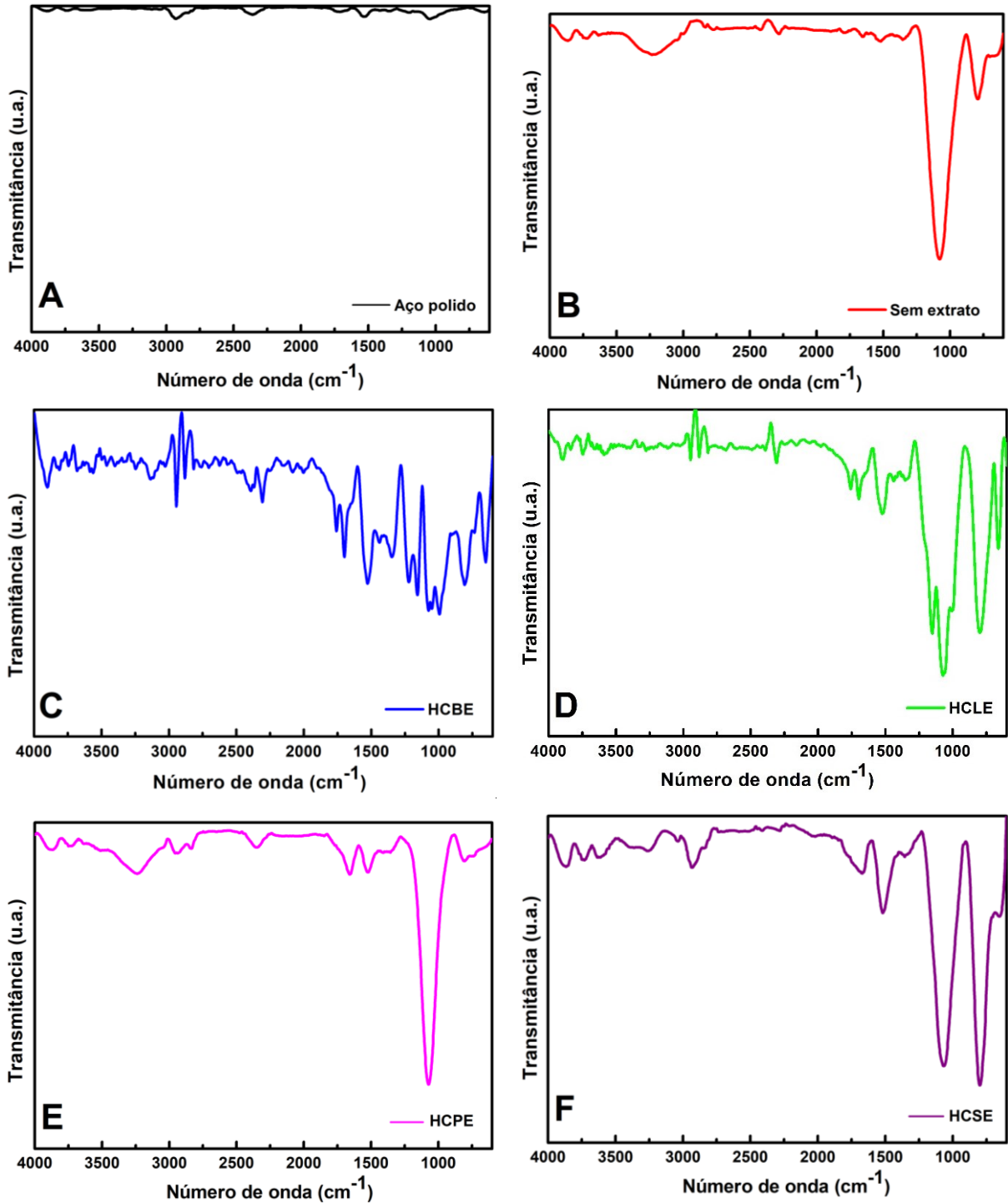
Atribuição	HCBE v (cm ⁻¹)	HCLE v (cm ⁻¹)	HCPE v (cm ⁻¹)	HCSE v (cm ⁻¹)
O-H	3419	3380	3384	3425
C-H	2931	2927	2925	2929
C=O	1735	1731	1740	1740
C=N/C=C	1617	1622	1618	1622
C=C (arom.)	1513	1515	--	1522
C=C (arom.)	1445	1446	1438	1459
C-H	1380	1373	1379	1375
C=O (conj.)	1320	1318	1330	1318
C-O-C	1245	1248	1252	1248
C-C/C-O	1158	1159	1159	1159
C-C/C-O	1106	1110	1108	1112
C-O	1050	1061	1057	1038
C-H	891	893	--	894
C-H	--	789	757	781
C-H/O-H	--	--	667	665
C-H	602	614	612	604
C-H	522	514	--	516

Fonte: elaborado pelo autor.

Os espectros de FTIR/ATR foram registrados com o intuito de identificar a interação entre as moléculas presentes nos extratos e a superfície do aço. Os espectros (Figura 28) para os cupons de aço foram obtidos após a imersão das amostras durante 12 horas em solução aquosa de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ na ausência e na presença de HCBE, HCLE, HCPE e HCSE, usando o modo ATR.

A superfície do aço polido (Figura 28A) não registrou bandas significativas. O aço imerso em H₂SO₄ na ausência de HSSE (Figura 28B) mostra duas bandas características em 1077 e 791 cm⁻¹, relacionadas a hidróxidos e óxidos de ferro (HADDADI et al., 2019; NASRAZADANI, 2000; RRUFF, [s.d.], [s.d.]).

Figura 28 - Espectros de FTIR para aço carbono A) polido; após 12 horas de imersão em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} B) sem extrato, C) com HCBE 1,0 g L^{-1} D) com HCLE 1,0 g L^{-1} , E) com HCPE 1,0 g L^{-1} F) com HCSE 1,0 g L^{-1} no modo ATR.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na presença dos extratos, na superfície do aço foram identificadas bandas associadas com compostos orgânicos. Para o aço submetido ao sistema contendo HCBE (Figura 28C), bandas em 2945, 2879, 1758, 1698, 1528, 1346, 1220, 1156, 993

e 651 cm^{-1} , relacionadas a compostos orgânicos foram detectadas. Além destas, as bandas em 1077 e 806 cm^{-1} estão relacionadas ao processo de formação de produtos de corrosão, Fe-O e O-H da lepidocrocita ($\gamma\text{-FeOOH}$) e da goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), respectivamente. Estes produtos de corrosão foram também detectados pela técnica de DRX discutida na seção 2.4.2.7 (HADDADI et al., 2019; NASRAZADANI, 2000; RRUFF, [s.d.], [s.d.]).

No sistema com HCLE (Figura 28D), foram identificadas bandas em 1758, 1697, 1523, 1438, 1340, 1154 e 1002 relacionadas à adsorção de moléculas orgânicas contidas no extrato. As bandas em 1077 e 806 cm^{-1} são atribuídas aos produtos de corrosão citados no parágrafo anterior.

O cupom de aço submetido ao sistema com HCPE (Figura 28E) apresentou bandas em 3239, 1655 e 1520 que estão relacionadas a presença de moléculas orgânicas que interagem com a superfície. As bandas em 1073 e 802 cm^{-1} se originam do processo de corrosão (HADDADI et al., 2019; NASRAZADANI, 2000).

A análise do sistema com HCSE (Figura 28F) permite identificar bandas atribuídas a moléculas orgânicas dos extratos em 3259, 2933, 1672, 1516 e 653 cm^{-1} e a presença das bandas em 1067 e 798 cm^{-1} relativas à deposição dos produtos de corrosão.

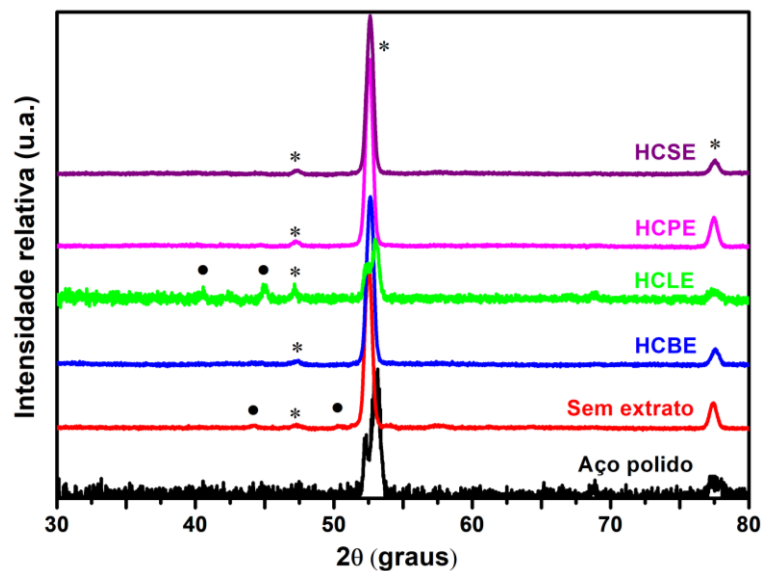
2.4.2.7 Difração de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X apresentados na Figura 29 foram obtidos para análise dos componentes presentes na superfície do aço carbono após o tempo de imersão de 24 horas em soluções de H_2SO_4 $0,5\text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença dos extratos na concentração $1,0\text{ g L}^{-1}$.

Os picos presentes em $2\theta = 53,0^\circ$ e $77,5^\circ$ se referem a matriz de ferro, basicamente a picos relacionados a α -ferrita. Estes picos de difração estão presentes em todas as amostras analisadas. Os picos em $2\theta = 44,1^\circ$ (Fe_3O_4), $47,3^\circ$ ($\delta\text{-FeOOH}$) e $50,3^\circ$ (Fe_3O_4) para o sistema sem extrato são relativos a óxidos de ferro que surgem no processo de corrosão (ABBOUD et al., 2012; QIAN; HOU; ZHENG, 2013; RAMESH; RAJESWARI; MARUTHAMUTHU, 2003; SETHURAMAN et al., 2017). O pico relativo a $\delta\text{-FeOOH}$ ($2\theta = 47,3^\circ$) é observado para as amostras dos sistemas contendo HCBE, HCLE, HCPE e HCSE. Para o sistema contendo HCLE além dos picos de difração atribuídos anteriormente se observam picos em $2\theta = 40,5^\circ$ e $45,0^\circ$

que podem ser atribuídos a outros óxidos de ferro ou ainda podem ser relacionados a formação de complexos metálicos Fe-HCLE. Observa-se que a presença dos extratos nos sistemas é capaz de inibir o processo de formação de espécies como a Fe_3O_4 (magnetita), apesar de que em todas as amostras foi detectada a presença de δ - FeOOH (lepidocrocita). Conclui-se que os extratos são capazes de diminuir o efeito cinético da corrosão, devido a formação de uma barreira física que permite o retardamento das reações envolvidas no processo redox.

Figura 29 – DRX para aço carbono polido e após 12 horas de imersão em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sem extrato e na presença de extratos obtidos de HC.



Fonte: elaborado pelo autor.

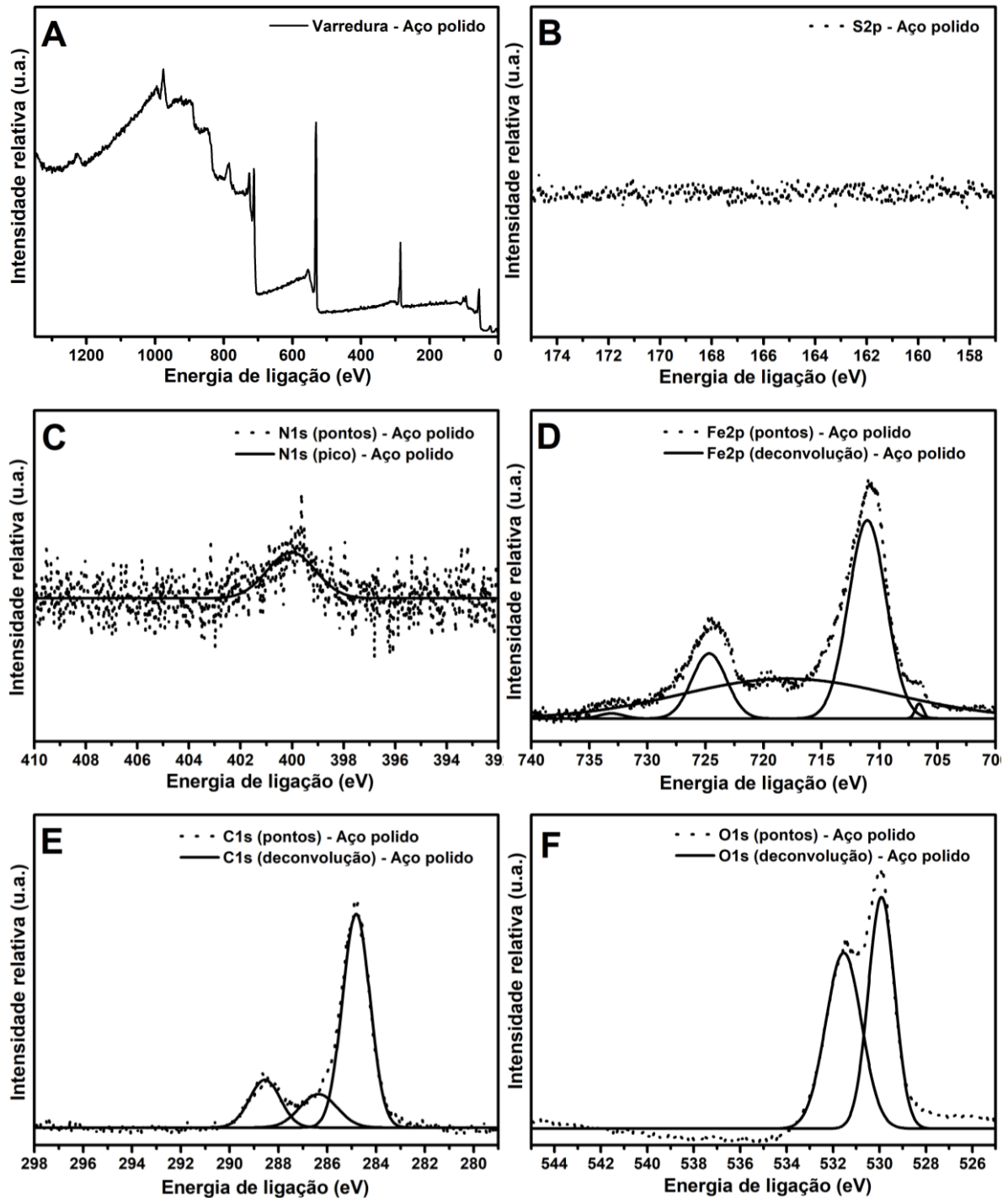
2.4.2.8 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A técnica de XPS foi utilizada com o intuito de analisar as espécies presentes na superfície do aço carbono.

As figuras nesta seção apresentam os espectros de XPS das ionizações com energia entre 0 a 1350 eV. Foram monitoradas as faixas de energia de ionização típicas das ligações envolvendo átomos de enxofre, nitrogênio, ferro, carbono e oxigênio nos modos S2p, N1s, Fe2p, C1s e O1p para as amostras.

A Figura 30 mostra os espectros de XPS para aço polido.

Figura 30 – Espectros de XPS para o aço carbono polido nas faixas de energia selecionadas. A) Varredura; B) S2p; C) N1s; D) Fe2p; E) C1s; O1s.



Fonte: elaborado pelo autor.

A Figura 30A mostra o espectro total para a amostra de aço polido. A Figura 30B, na faixa de ionização do enxofre (S2p) não apresenta pico. A Figura 30C apresenta apenas uma curva discreta para o nitrogênio (N1s) em meio ao ruído da análise em 400 eV atribuído à ligação C-N, que pode ocorrer na liga devido ao

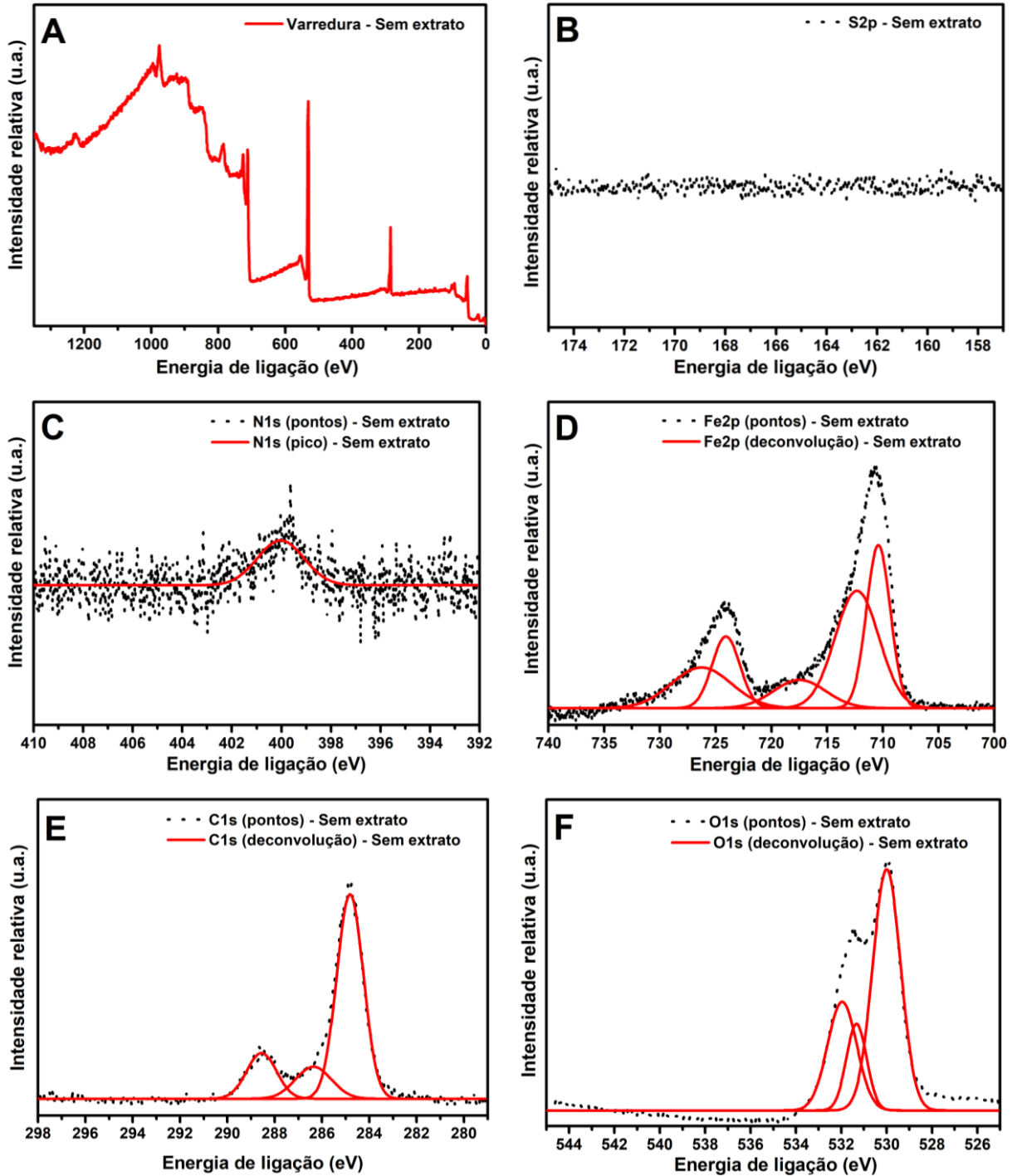
conteúdo de carbono do aço e impurezas atômicas de nitrogênio derivadas do processo siderúrgico. A Figura 30D apresenta picos em em 706,6 (Fe), 711,0 (Fe), 724,7 (Fe²⁺) e 733,1 (Fe³⁺) eV. Na figura 30E os picos em 284,8, 286,4 e 288,6 eV são atribuídos a ligações C-C, COO e C=O, respectivamente, devido às quantidades de carbono presentes na liga. Na Figura 30F o pico em 529,9 é referente ao íon O₂⁻, que participa do processo de formação dos óxidos Fe₂O₃ e Fe₃O₄. O pico em 531,5 eV é referente a espécie OH⁻, que é componente do produto de corrosão FeOOH. O resumo dos picos identificados está sumarizado na Tabela 12 (BAHLAKEH; RAMEZANZADEH; RAMEZANZADEH, 2017; EL HAMDANI et al., 2015; FDIL et al., 2018; FOUUDA; ABDEL NAZEER; EL BEHAIRY, 2018; GAO et al., 2020; TRUNG et al., 2021; WAN et al., 2021; ZHANG et al., 2021).

O aço polido apresentou picos referentes a degradação da amostra mesmo sem a imersão devido: a espontaneidade com que as reações ocorrem, ao tempo entre o transporte e a execução das medidas que foi de cerca de 30 dias, e a alta sensibilidade da técnica utilizada.

A Figura 31 mostra os espectros de XPS para aço submetido a imersão em meio ácido na ausência de extratos. Os perfis de XPS são semelhantes ao aço polido para os espectros referentes aos modos N1s, S2p e C1s (Figuras 31B, 31C e 31E). Para o espectro referente ao Fe2p se observam picos em 710,4 e 712,3 eV referentes a Fe³⁺. Os picos em 717,5, 724,1 e 726,3 eV são relativos a espécies de Fe presentes nos compostos α -Fe₂O₃, Fe₃O₄ e γ -FeOOH, que são os produtos de corrosão formados após a imersão na solução de ácido sulfúrico. O espectro referente a energia relativa a O1s (Figura 31F) além de apresentar os picos observados para a amostra de aço polido também apresenta pico em 532,0 eV referente a presença de grupos OH⁻ adsorvidos na superfície do aço.

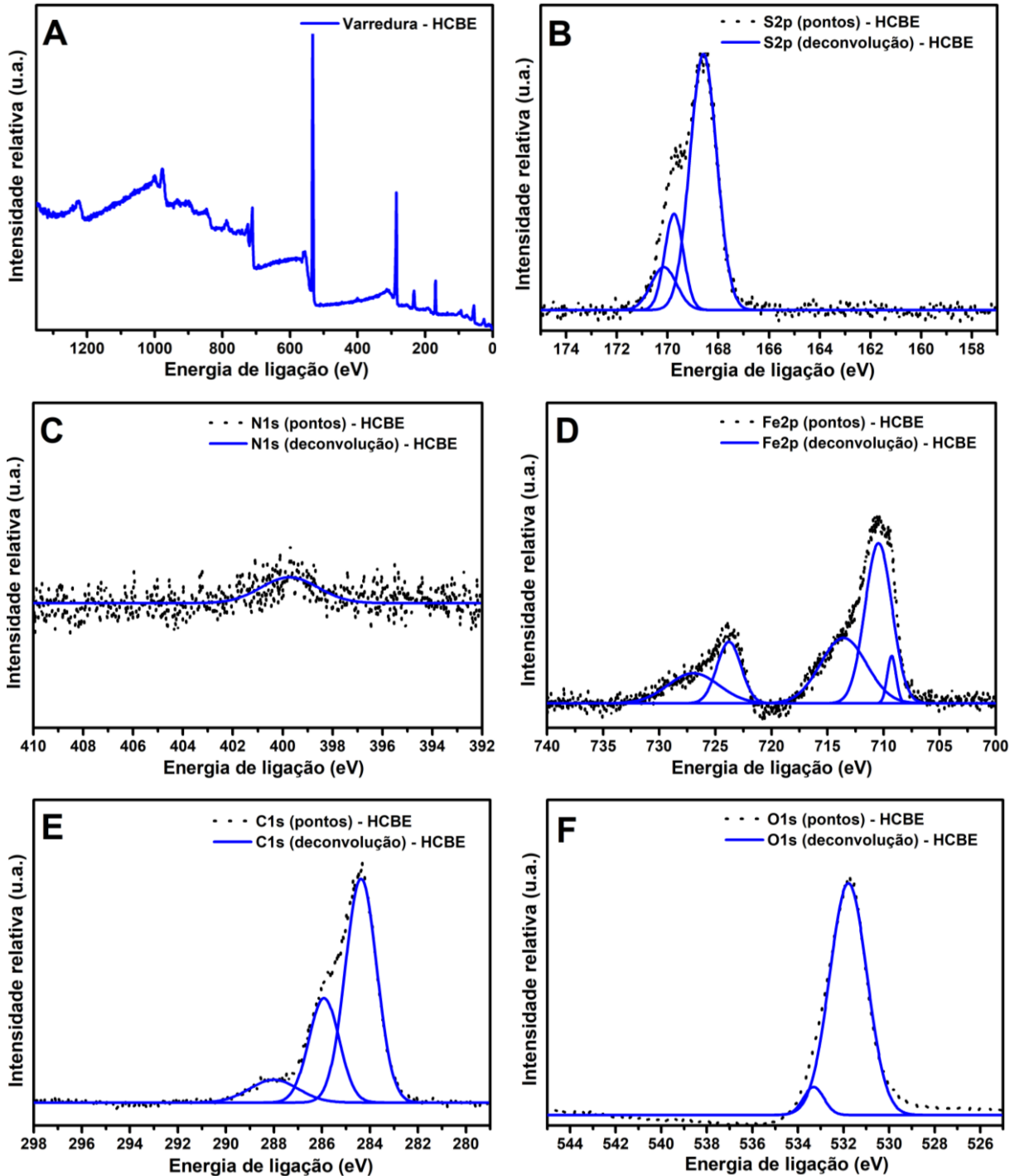
As Figuras 32B a 35B apresentam os espectros de XPS para aço nos sistemas contendo os extratos para S2p. Os espectros referentes ao átomo de enxofre mostram energias de ligação em aproximadamente 168,6 e 169,8 eV para os quatro sistemas aço-extrato. Além disso, apresenta o pico em cerca de 170,1 eV para os sistemas com HCBE, HCLE e HCPE. Estes três picos são referentes às ligações C-S, S-H e S-S que estão presentes na matriz dos extratos utilizados. Os extratos, ao serem extraídos em solução aquosa, carregam o seu conteúdo proteico que contém aminoácidos como a cisteína e também outras moléculas que contém enxofre em sua estrutura.

Figura 31 – Espectros de XPS para o aço carbono após 12 horas de imersão em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} sem extrato nas faixas de energia selecionadas. A) Varredura; B) S2p; C) N1s; D) Fe2p; E) C1s; O1s.



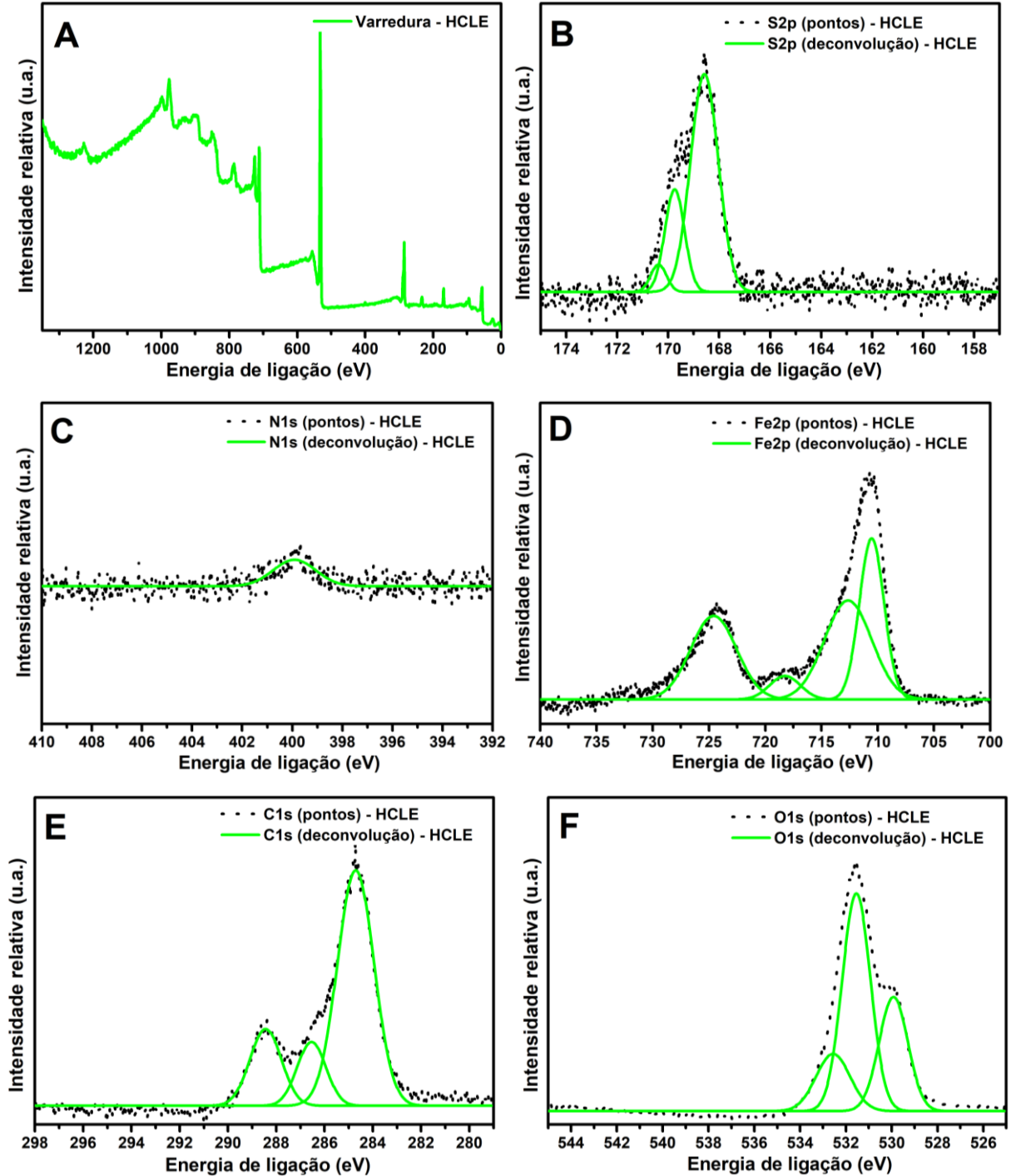
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 32 – Espectros de XPS para o aço carbono após 12 horas de imersão em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de HCBE $1,0 \text{ g L}^{-1}$ nas faixas de energia selecionadas. A) Varredura; B) S2p; C) N1s; D) Fe2p; E) C1s; O1s.



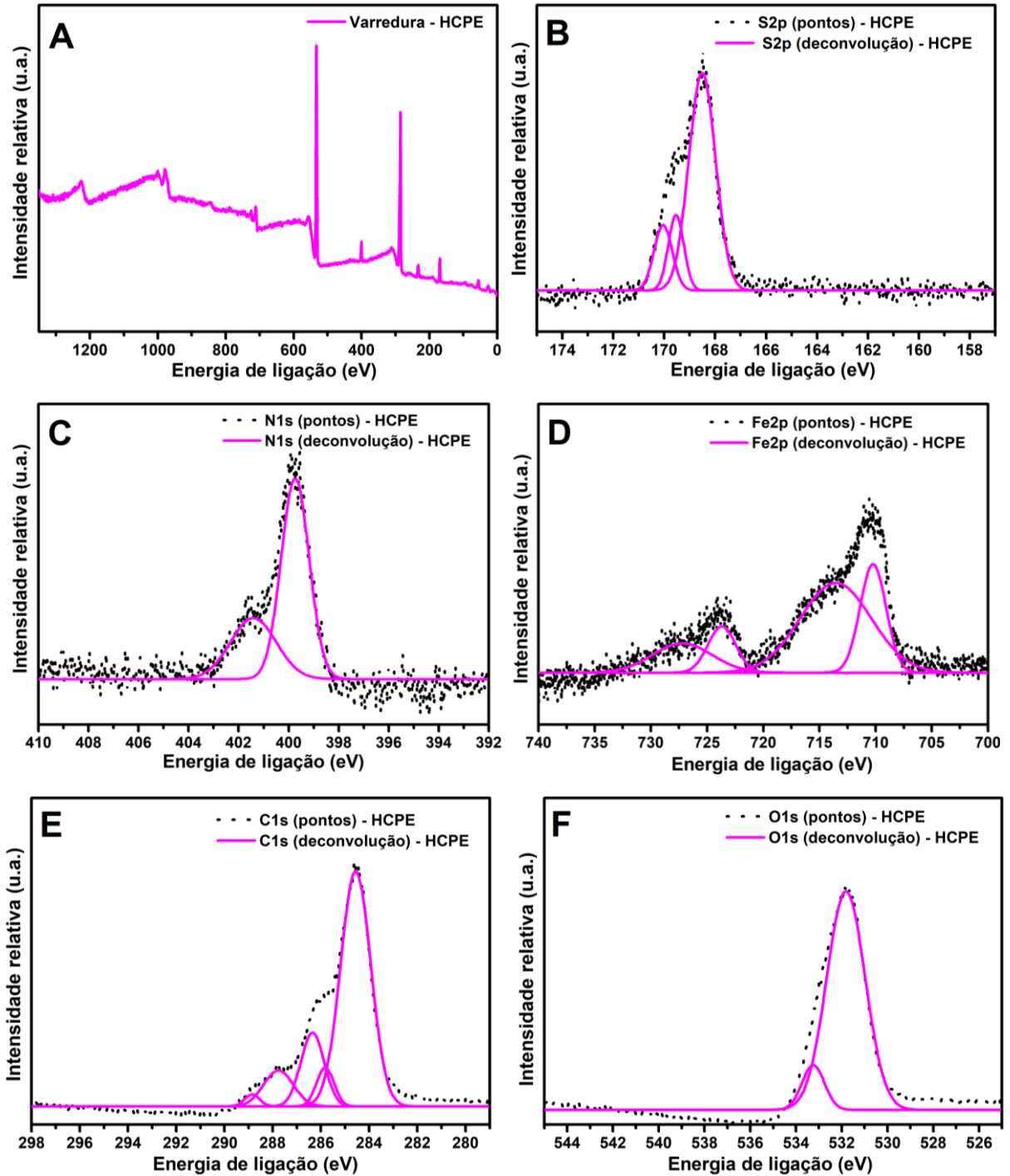
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 33 – Espectros de XPS para o aço carbono após 12 horas de imersão em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de HCLE $1,0 \text{ g L}^{-1}$ nas faixas de energia selecionadas. A) Varredura; B) S2p; C) N1s; D) Fe2p; E) C1s; O1s.



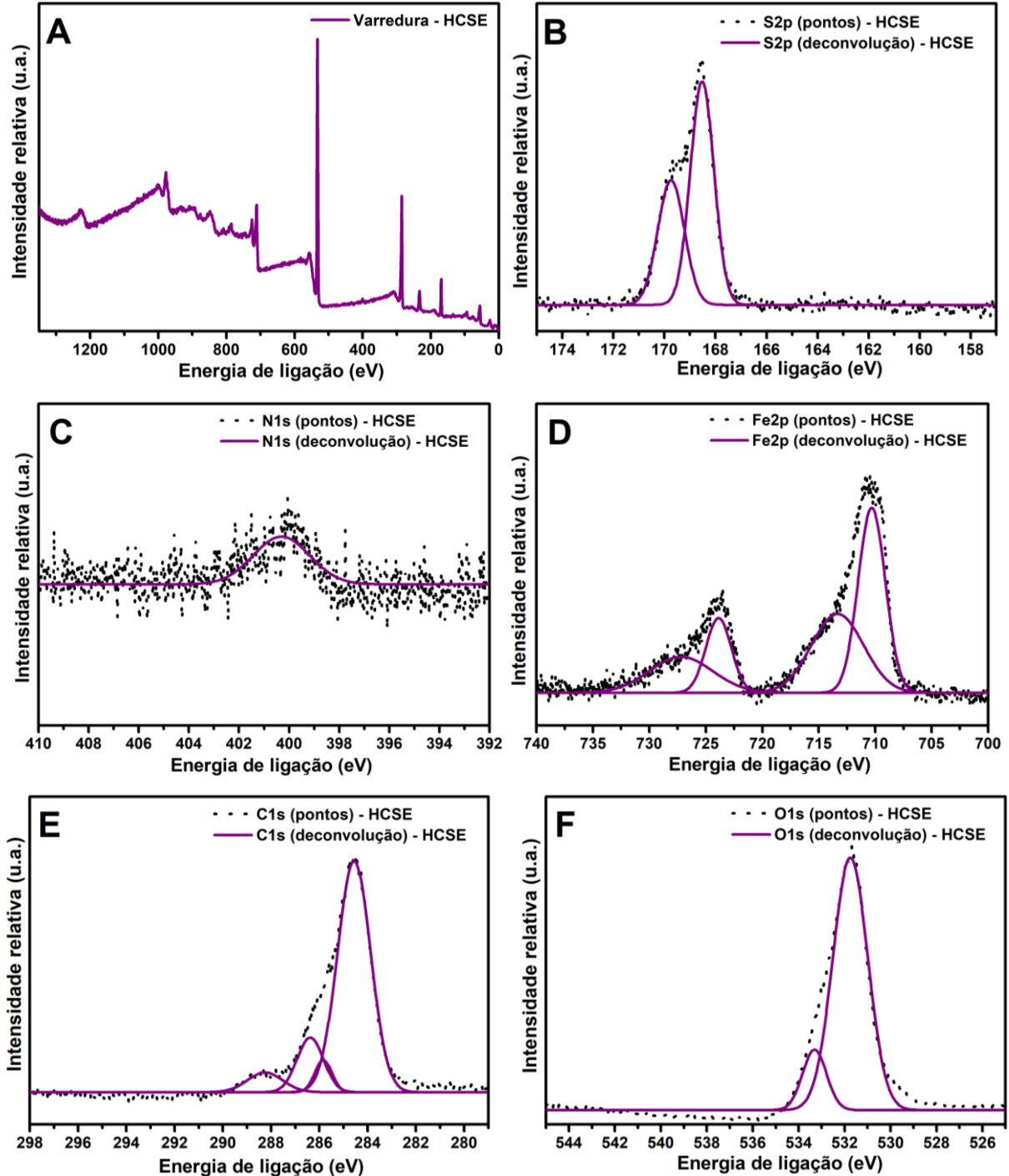
Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 34 – Espectros de XPS para o aço carbono após 12 horas de imersão em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de HCPE $1,0 \text{ g L}^{-1}$ nas faixas de energia selecionadas. A) Varredura; B) S2p; C) N1s; D) Fe2p; E) C1s; O1s.



Fonte: elaborado pelo autor.

Figura 35 – Espectros de XPS para o aço carbono após 12 horas de imersão em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de HCSE $1,0 \text{ g L}^{-1}$ nas faixas de energia selecionadas. A) Varredura; B) S2p; C) N1s; D) Fe2p; E) C1s; O1s.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 12 – Picos identificados pela técnica de XPS para as amostras.

Ident.	Aço polido	S/ ext.	HCBE	HCLE	HCPE	HCSE
N1s (eV)	400,0	400,0	399,8	399,9	399,7; 401,4	400,3
S2p (eV)	--	--	168,6; 169,8; 170,1	168,6; 169,8; 170,4;	168,5; 169,5; 170,0	168,5; 169,7
C1s (eV)	284,8; 285,9; 288,0	284,8; 286,4; 288,6	284,4; 285,9; 288,0	284,7; 286,5; 288,4	284,6; 285,8; 286,4; 287,8; 288,9	284,6; 285,8; 286,4; 288,2
O1s (eV)	529,9; 531,5	530, 531,3; 532,0	531,8; 533,3	530,0; 531,6; 532,6	531,8; 533,3	531,8; 533,3
Fe2p (eV)	706,6; 711,0; 724,7; 733,1	710,4; 712,3; 717,5; 724,1; 726,3	709,3; 710,5; 713,6; 723,8; 727,0	710,5; 712,6; 718,2; 724,6	710,2; 713,6; 723,7; 727,2	710,3; 713,3; 723,9; 727,2

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os espectros referentes ao nitrogênio (N1s - Figuras 32C a 35C) apresentam perfil semelhante ao observado para os sistemas aço polido e sem extrato, com exceção do sistema contendo HCPE. Na presença do HCPE são observados dois picos em 399,7 e 401,4 eV referentes a ligação C-N e a ligação Fe-N.

As energias de ligação para o átomo de Fe nos sistemas contendo extratos (Figura 32D a 35D) com picos entre aproximadamente 710 e 727 eV contemplam a formação de íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em ambientes de ligações, tais como Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , FeOOH e Fe-OH. Observa-se a presença de pelo menos 4 espécies de Fe nas amostras, sendo que para as amostras contendo HCBE, HCLE e HCSE a principal espécie é aquela que apresenta pico em cerca de 710,5 eV, referente à formação de FeOOH, produto inicial de corrosão. Para o sistema com HCPE a principal espécie detectada é referente à formação de Fe_3O_4 e Fe_2O_3 , produtos de corrosão formados após os estágios iniciais de corrosão.

Os espectros de XPS referentes ao carbono (C1s - Figura 32E a 35E) apresentam picos atribuídos a ligações típicas presentes em moléculas orgânicas: $\approx 284,6 \text{ eV} \rightarrow \text{C-C e C=C}$; $\approx 285,8 \text{ eV} \rightarrow \text{C-N, C=N e C-S}$; $\approx 286,5 \text{ eV} \rightarrow \text{C-O e E} > 288,0 \text{ eV} \rightarrow \text{C=O e COO}$.

Por fim, os espectros referentes às ligações contendo oxigênio (Figuras 32F a 35F) apresentam tanto picos referentes a produtos de corrosão em $530,0 \text{ eV}$ (formação de Fe_2O_3 e Fe_3O_4 , observado somente no sistema com HCLE) e aproximadamente $531,8 \text{ eV}$ (formação de FeOOH), quanto picos em cerca de $532,6$ e $533,3 \text{ eV}$ referentes a presença de ligações C-O, C=O e C-O-C. Nota-se que o pico referente a formação de FeOOH é comum a todas as amostras analisadas e deve ser o produto de corrosão inicialmente estabilizado.

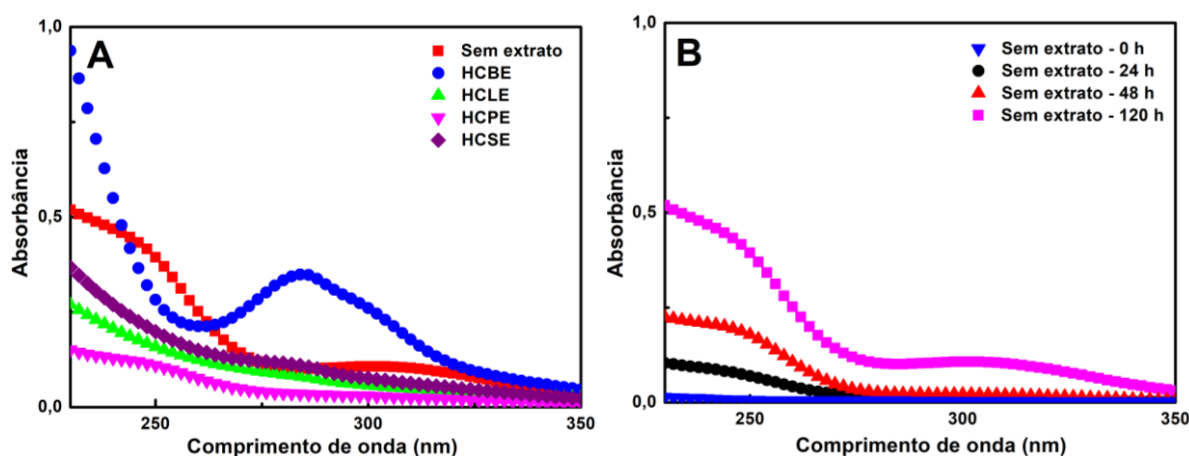
Os resultados obtidos indicam que moléculas orgânicas contidas nos extratos são capazes de se adsorver sobre a superfície do aço alterando a cinética de corrosão em meio ácido. A presença de moléculas contendo ligações múltiplas e heteroátomos nos extratos contribui para o processo de interação com a liga metálica. A eficiência de inibição está conectada ao processo que inibe a formação de produtos de corrosão termodinamicamente estáveis, tais como a hematita e a magnetita.

2.4.2.9 *Estudos espectroscópicos na faixa UV-Vis*

O aço carbono foi imerso na solução de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença dos extratos. Espectros na faixa UV-Vis das soluções foram adquiridos nos tempos iguais a 0 h, 24 h, 48 h e 120 h.

Na Figura 36A se nota, após o tempo de imersão de 5 dias, que apenas o sistema com HCBE possui uma banda de absorção definida, centrada em 284 nm . De acordo com os sistemas estudados, os picos de absorção ocorrem na faixa entre os 230 nm e 300 nm que em geral, estão relacionados a transições eletrônicas tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$. Na Figura 36B, para o sistema sem extrato é mostrado o aumento na absorbância em cerca de 300 nm e para λ menores que 270 nm . Espécies formadas durante o processo de corrosão que absorvem nestes comprimentos de onda aumentam suas concentrações com o tempo. Tais espécies como óxidos, hidróxidos e complexos de ferro são oriundas do processo que ocorre na superfície do eletrodo e detectadas em solução, após a migração dessas espécies.

Figura 36 – A; B) Espectros UV-Vis em solução com H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença de extratos após imersão com aço carbono em diferentes tempos.



Fonte: elaborado pelo autor.

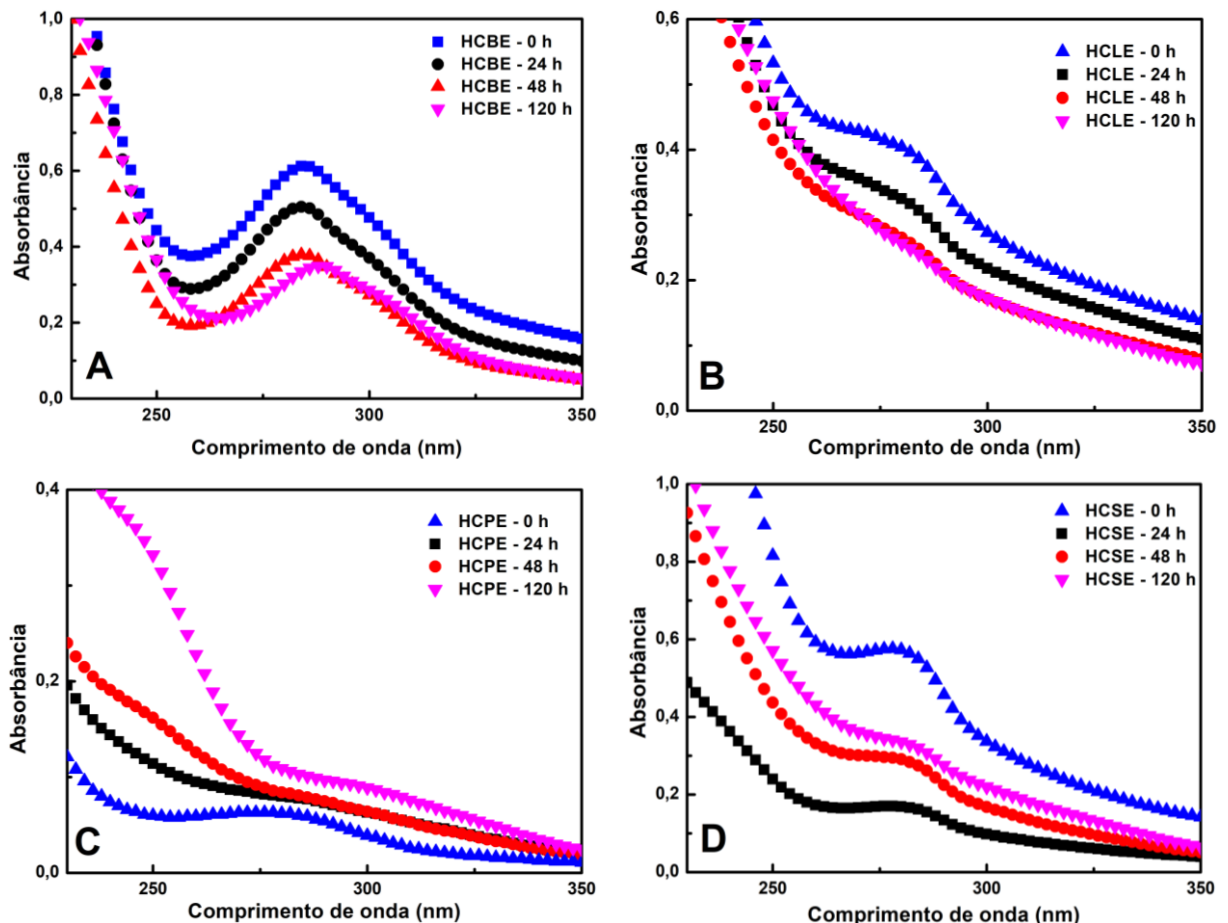
Para o sistema com HCBE (Figura 37A) se observa um pico centrado em 284 nm que é atribuído às transições relacionadas aos constituintes do extrato tais como compostos fenólicos e flavonoides. No tempo igual a zero, antes da imersão do corpo de prova, a absorbância no comprimento de onda citado é máxima. O aumento do tempo de imersão mostra a diminuição da absorbância, relacionada à migração de espécies em solução para a superfície do aço na participação do processo adsortivo. No tempo igual a 120 h percebe-se o aumento da absorbância em valores de λ menores que 268 nm, faixa em que os produtos de corrosão absorvem a radiação.

O sistema com HCLE (Figura 37B) apresenta uma banda de absorção em 278 nm (transição relacionada a compostos contendo oxigênio e ligações múltiplas). Ocorre a diminuição no valor de absorbância para este pico até o tempo igual a 48 h, relacionada ao transporte de espécies do seio da solução para a superfície do eletrodo. No tempo de 120 h o processo cessa (igualdade no valor de absorbância) e para a faixa de comprimentos de onda menores de 268 nm se nota o aumento da absorbância derivada do aumento na formação de produtos de corrosão que migram para a solução.

No sistema com HCPE (Figura 37C) no tempo igual a 0 h é mostrada uma banda alargada centrada em 282 nm, relativa aos constituintes do extrato. Com o aumento do tempo de imersão esta banda perde definição e se observa aumento da absorbância centrada em cerca de 300 nm e em λ menores que 268 nm, faixas relacionadas ao transporte dos produtos de corrosão da superfície para a solução.

Por fim, o sistema com HCSE (Figura 37D) apresenta uma queda na intensidade da absorbância do tempo 0 h a 24 h para a banda centrada em 280 nm (atribuída a compostos que constituem este extrato). Após 48 h se observa o aumento da absorbância neste comprimento de onda e para o restante da faixa analisada. Este fenômeno está relacionado a migração de espécies que adsorvem na superfície do aço até 24 h e que posteriormente são transportadas novamente para a solução. A partir de 48 h as espécies que constituem o eletrólito competem com as moléculas contidas no extrato pela superfície da liga, diminuindo o grau de adsorção, além da formação dos produtos de corrosão.

Figura 37 – Espectros UV-Vis em solução com H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ com aço carbono em diferentes tempos para A) HCBE; B) HCLE; C) HCPE e D) HCSE.



Fonte: elaborado pelo autor.

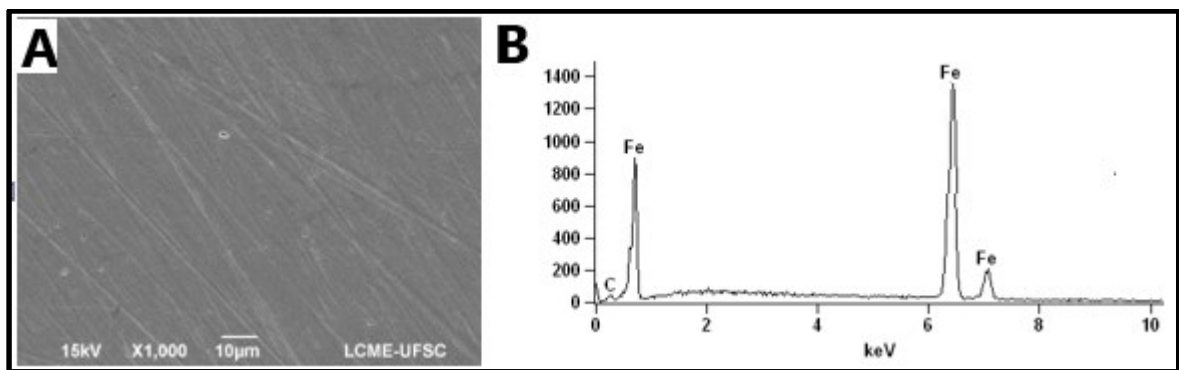
O estudo via espectroscopia UV-Vis corrobora a afirmação de que espécies contidas nos extratos são capazes de migrar do seio da solução e se adsorver na superfície do aço. O processo de inibição da corrosão é retardado na presença dos

extratos em meio ácido. Os espectros obtidos para o tempo de 120 h, mesmo na presença dos extratos, mostram o aumento significativo da concentração de produtos de corrosão.

2.4.2.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A micrografia de MEV (Figura 38A) mostra o aspecto da superfície do aço polido. A Figura 38B mostra o espectro de EDS nesta condição em que se demonstra basicamente as quantidades de C e Fe, os principais constituintes da liga. A porcentagem em massa de cada átomo está representada na Tabela 13.

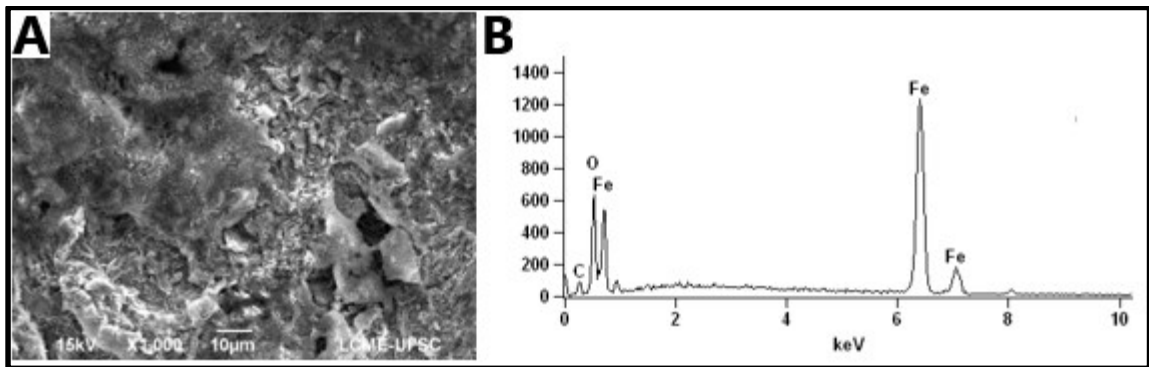
Figura 38 – A) Micrografias de MEV e B) espectro de EDS da superfície de aço carbono polido.



Fonte: elaborado pelo autor.

A imagem obtida após o ataque do ácido sulfúrico na superfície da liga na ausência de qualquer extrato está mostrada na Figura 39A. Observa-se a não-homogeneidade e a rugosidade da superfície. No EDS (Figura 39B) se observa o aparecimento do pico referente ao O, que demonstra o aparecimento de espécies como óxidos e hidróxidos derivadas do processo de corrosão. O valor percentual de oxigênio se eleva de zero para 7,37% e a porcentagem de ferro cai de 95,08% a 88,03% em comparação ao aço polido.

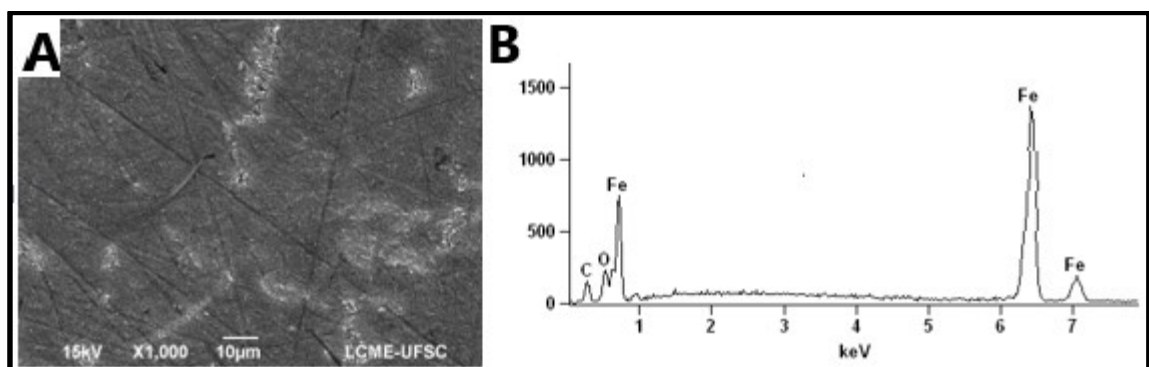
Figura 39 – A) Micrografias de MEV e B) espectro de EDS da superfície de aço após 12 horas de imersão em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} .



Fonte: elaborado pelo autor.

Na presença de HCBE (Figura 40A) se observa um aspecto mais homogêneo e menos rugoso da superfície em comparação ao sistema anterior, inclusive podem ser notados alguns riscos derivados do processo de lixamento do corpo de prova. Alguns pontos e manchas brancas indicam o início do processo de corrosão. No EDS (Figura 40B) é percebido o aumento na porcentagem de carbono (8,89%) devido à adsorção de espécies orgânicas contidas no extrato, e a redução na porcentagem de oxigênio (2,39%) derivado da inibição do processo corrosivo.

Figura 40 – A) Micrografias de MEV e B) espectro de EDS da superfície de aço após 12 horas de imersão em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na presença de HCBE 1,0 g L^{-1} .

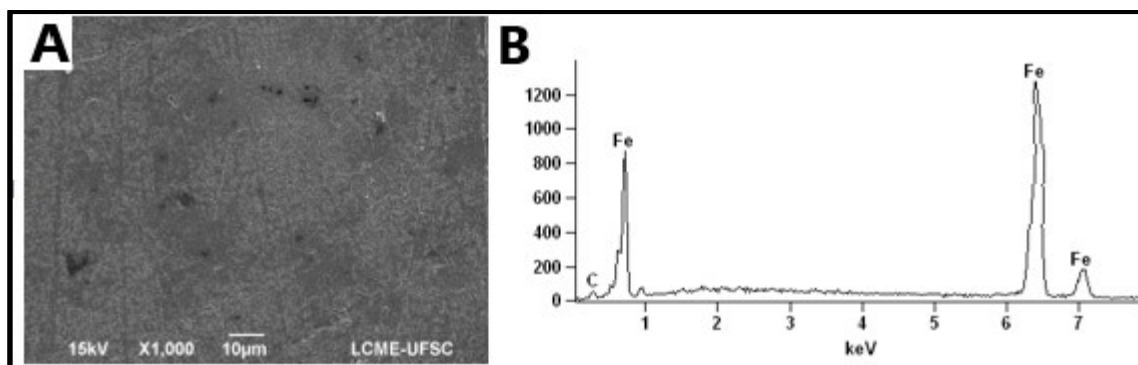


Fonte: elaborado pelo autor.

Com HCLE nota-se (Figura 41A) a integridade da amostra usada como corpo de prova em que não é possível identificar grandes danos causados pelo processo corrosivo, com exceção de alguns pontos de cor mais escura. O espectro de EDS (Figura 41B) demonstra a presença de átomos de ferro (94,08%) em condição próxima

ao aço polido, o que denota a proteção promovida pelo HCLE, que evita a ocorrência de reações de corrosão e consequente formação de óxidos/hidróxidos.

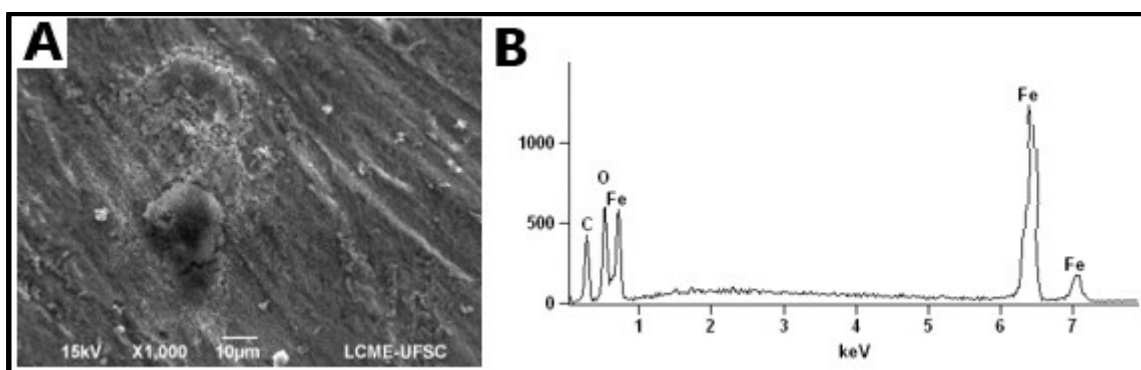
Figura 41 – A) Micrografias de MEV e B) espectro de EDS da superfície de aço após 12 horas de imersão em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de HCLE $1,0 \text{ g L}^{-1}$.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Figura 42A, a micrografia demonstra que na presença de HCPE se notam alguns pontos de corrosão. A Figura 42B com o espectro de EDS mostra a concentração de carbono mais elevada em comparação às demais amostras (19,14%), que pode ser atribuída à adsorção das espécies contidas neste extrato em condição de não-polarização após 24 horas de imersão. O aumento da concentração de oxigênio (7,0%) pode ser atribuído tanto ao processo corrosivo quanto a presença de espécies orgânicas como compostos fenólicos e flavonoides que são ricos em carbono e oxigênio.

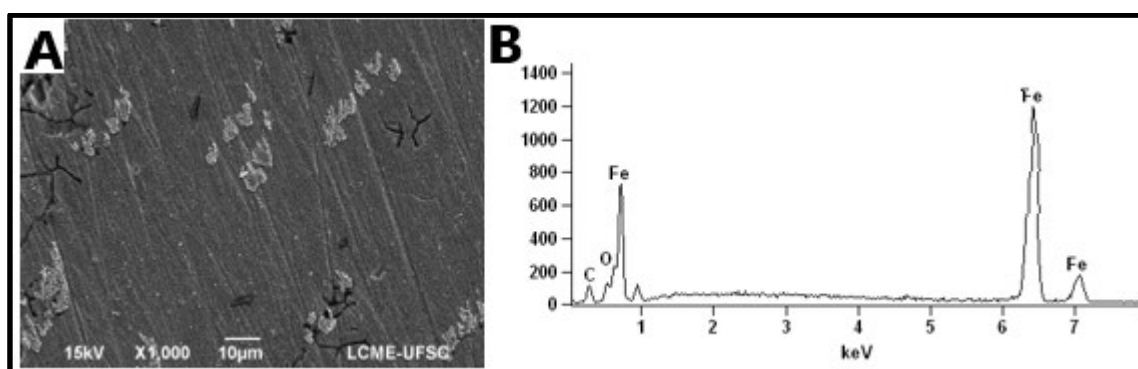
Figura 42 – A) Micrografias de MEV e B) espectro de EDS da superfície de aço após 12 horas de imersão em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de HCPE $1,0 \text{ g L}^{-1}$.



Fonte: elaborado pelo autor.

A amostra do sistema com HCSE (Figura 43A) apresenta aspecto em que é notada a homogeneidade da superfície ainda com a presença das marcas de lixamento originadas durante o preparo do corpo de prova. Entretanto, notam-se alguns pontos em que é possível perceber o início do processo de corrosão (fendas e pequenas manchas). O espectro de EDS (Figura 43B) mostra a elevação na quantidade relativa de carbono (7,16%) que se deve ao processo de adsorção de espécies orgânicas contidas no extrato. Nota-se que a porcentagem de oxigênio (1,53%) é menor em relação ao processo ocorrido sem extrato e que a porcentagem de ferro se mantém acima dos 90%, demonstrando a ação do HCSE em garantir a integridade do aço carbono.

Figura 43 – A) Micrografias de MEV e B) espectro de EDS da superfície de aço após 12 horas de imersão em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de HCSE $1,0 \text{ g L}^{-1}$.



Fonte: elaborado pelo autor.

Na Tabela 13 abaixo a porcentagem de carbono nas amostras de aço polido e aço sem extrato está acima do valor esperado para uma liga do tipo AISI 1020 (que deveria ter C% de 0,020% de acordo com as regras de classificação). O desvio no valor pode ser resultante do manuseio das amostras para posicionamento no equipamento, problemas de acerto no vácuo ou ainda desvios de calibração do equipamento para detecção de elementos de massa atômica baixa. Observa-se que os valores absolutos da porcentagem podem conter desvios, mas os valores relativos que servem de comparação entre as amostras seguem tendência que corroboram dados de outras técnicas como FTIR, UV-Vis, DRX e XPS.

Os resultados obtidos com a análise MEV/EDS indicam que os extratos listados acima são eficazes no processo de inibição da corrosão do aço em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 13 – Porcentagens em massa dos elementos detectados por EDS.

Amostra	Carbono (C)	Oxigênio (O)	Ferro (Fe)
Aço polido	4,92	--	95,08
Sem extrato	4,59	7,37	88,03
HCBE	8,89	2,36	88,75
HCLE	5,92	--	94,08
HCPE	19,14	7,00	73,86
HCSE	7,16	1,53	91,31

Fonte: elaborado pelo autor.

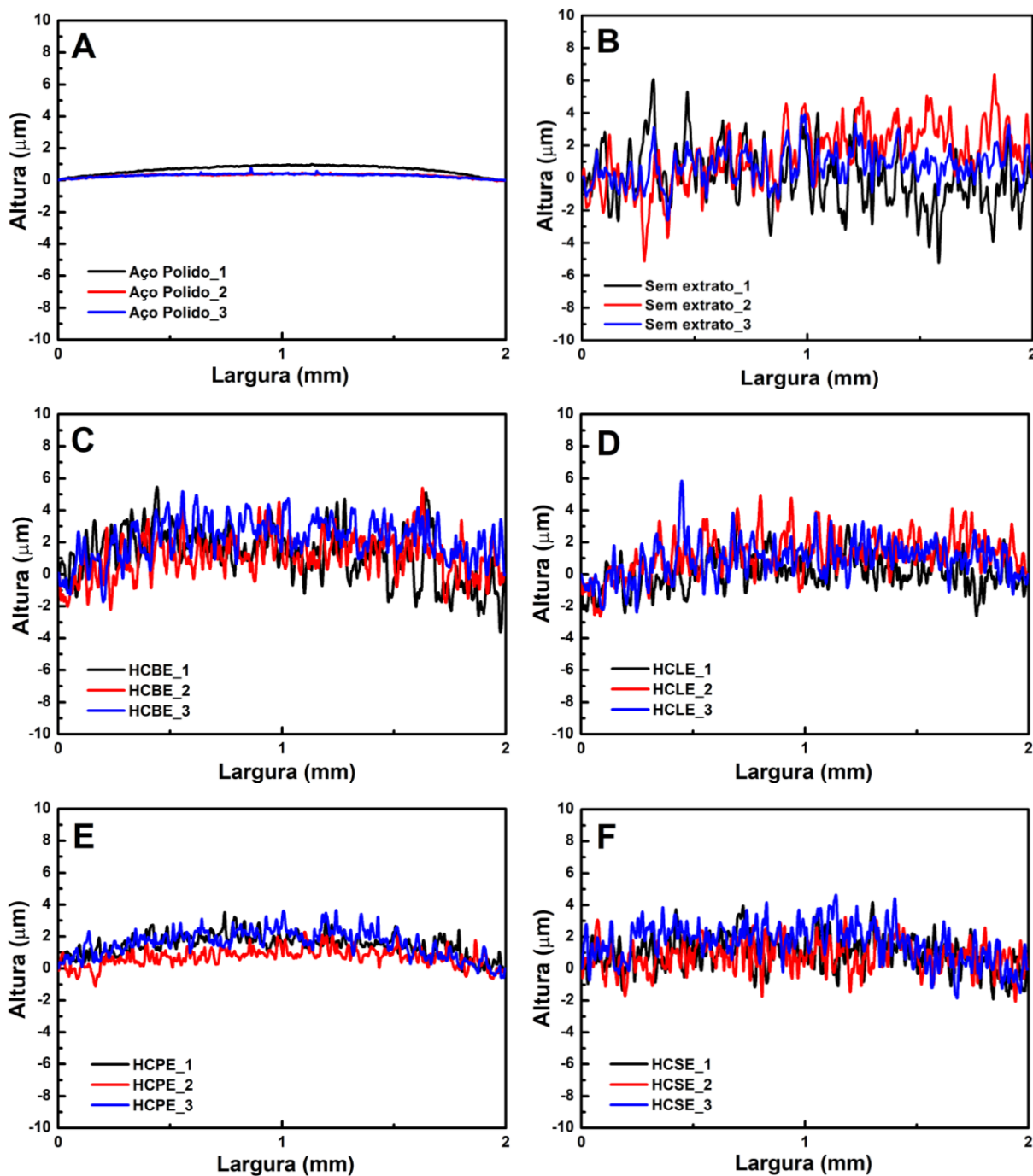
2.4.2.11 Perfilometria

Os ensaios de perfilometria foram realizados após imersão por 24 horas em soluções de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença da concentração de $1,0 \text{ g L}^{-1}$ dos extratos, com exceção da amostra de aço polido. Os gráficos estão representados na Figura 44.

A Figura 44A mostra, para o aço polido o perfil praticamente constante, resultante do polimento realizado durante o preparo do corpo de prova. Após imersão em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência de extrato (Figura 44B), a superfície apresenta picos e vales em toda a extensão da amostra analisada com valores que atingem $6 \mu\text{m}$. Os picos representam a formação de produtos de corrosão que se formam e se aglutinam na superfície do aço. Os vales ocorrem com a erosão da superfície devido ao consumo da matriz que ocorre pelo processo de oxidação dos átomos de ferro. Na presença dos extratos (Figuras 44C-F) se observam vales que atingem no máximo $2 \mu\text{m}$ de profundidade. As profundidades de vale menores observadas com o uso dos extratos de HC indicam a proteção da superfície do aço.

Para os conjuntos de amostras com HCBE e HCLE se observam picos que atingem cerca de $6 \mu\text{m}$ que estão relacionados tanto ao processo de estabilização de produtos de corrosão quanto ao estabelecimento de filmes adsorvidos na superfície do aço. Nos sistemas com HCPE e para o HCSE os picos atingiram no máximo $3 \mu\text{m}$ e $4 \mu\text{m}$. Nota-se que o sistema com HCPE apresenta o perfil com as menores variações de profundidades (eixo y) entre picos e vales, o que concorda com os dados obtidos por MEV/EDS.

Figura 44 – Perfilometria para aço carbono A) polido; após 12 horas de imersão em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} B) sem extrato, C) com HCBE 1,0 g L^{-1} D) com HCLE 1,0 g L^{-1} , E) com HCPE 1,0 g L^{-1} F) com HCSE 1,0 g L^{-1} .



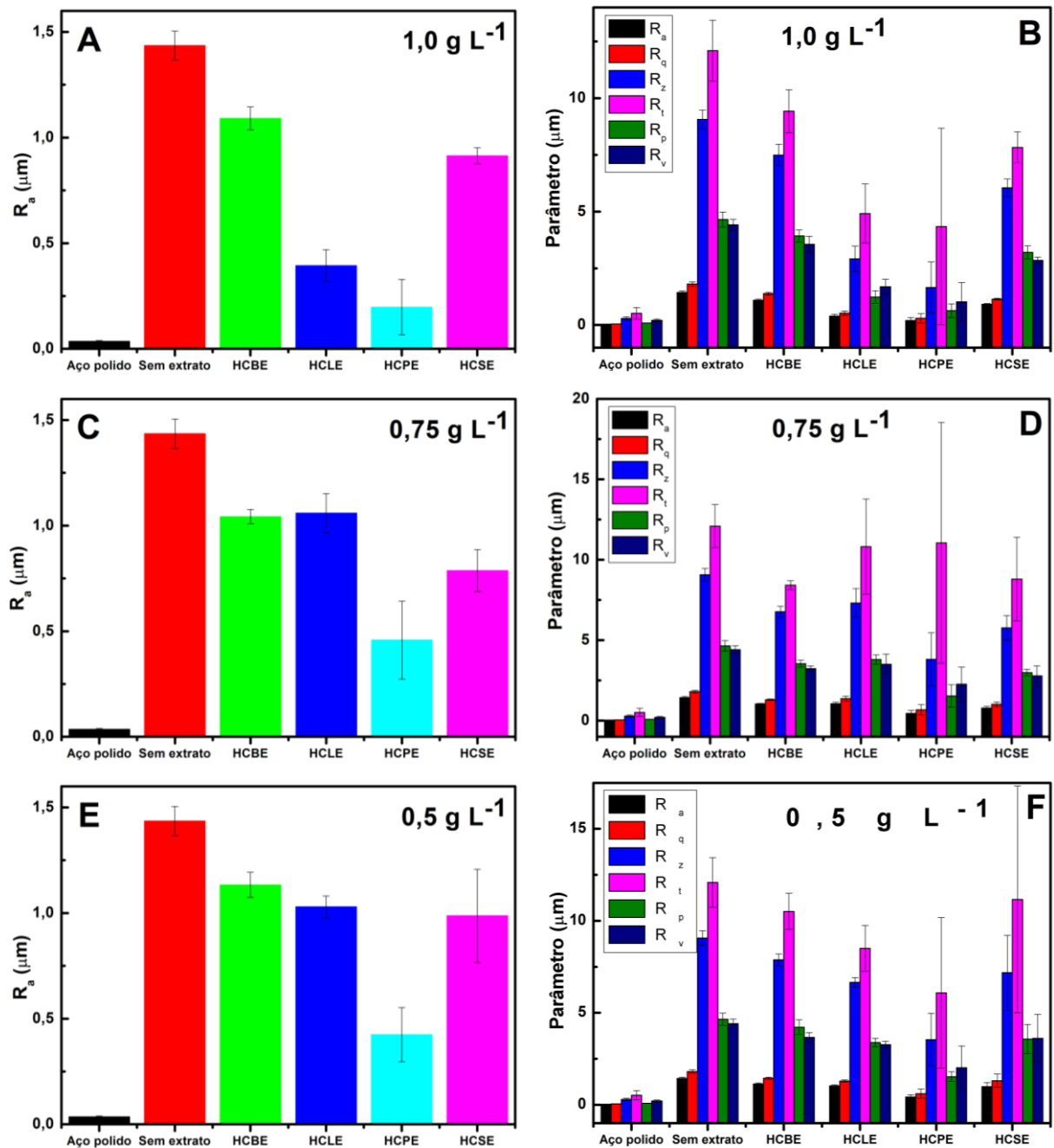
Fonte: elaborado pelo autor.

2.4.2.12 Rugosidade

Os ensaios para determinação de variáveis relacionadas a rugosidade foram realizados para o aço carbono após imersão por 12 horas em soluções de H_2SO_4 0,5

mol L⁻¹ na ausência e na presença de concentrações de 0,5, 0,75 e 1,0 g L⁻¹ dos extratos, com exceção para a amostra de aço polido. Os gráficos estão representados na Figura 45.

Figura 45 – Parâmetros de rugosidade para o aço polido e aço após 12 horas de imersão em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ e na presença de extratos de HC: A, B) 1,0 g L⁻¹; C, D) 0,75 g L⁻¹; E, F) 0,5 g L⁻¹.



Fonte: elaborado pelo autor.

Os significados dos termos apresentados estão definidos a seguir (SAJID; KIRAN, 2018): R_a é a rugosidade média dos valores absolutos das alturas medidas sobre o comprimento da amostragem; R_q é rugosidade média quadrática, a média das raízes quadradas das alturas do perfil ao longo do comprimento de avaliação; R_t é a altura máxima do perfil, a distância vertical entre os pontos mais altos e mais baixos do perfil no comprimento da amostragem; R_z é a média de valores sucessivos de R_t calculados no comprimento de avaliação, também denominado rugosidade média real; R_p é a altura máxima de pico do perfil, a distância entre o ponto mais alto do perfil e a linha média dentro do comprimento amostral; R_v é a profundidade máxima do vale do perfil, a distância entre o vale mais profundo do perfil e a linha média dentro do comprimento de avaliação.

Os valores de R_a e demais parâmetros de rugosidade é mínimo para o aço polido. Nos sistemas sem extratos, os valores de rugosidade atingem valores máximos dentro do conjunto de resultados. A R_a atinge cerca de $1,5 \mu\text{m}$ nesta condição.

Com a adição de concentrações crescentes de extratos se percebe a redução nos valores dos parâmetros de rugosidade. Os menores parâmetros para a rugosidade estão relacionados ao HCPE $1,0 \text{ g L}^{-1}$. Os ensaios realizados demonstram que o sistema com HCBE é mais rugoso, seguido dos sistemas com HCSE, HCLE e HCPE.

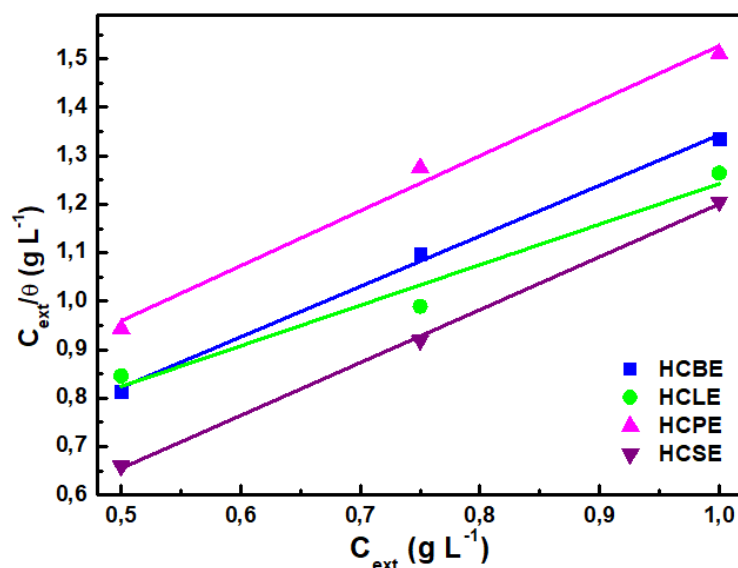
2.4.2.13 *Isotermas de adsorção*

A adsorção dos extratos HCBE, HCLE, HCPE e HCSE sobre a superfície do aço foi investigada usando o modelo de isoterma de Langmuir (Figura 46). Os valores de recobrimento de superfície (θ) foram calculados usando a equação 9.

O ajuste foi obtido com a equação 14 apresentada na seção 2.4.1.6 em que a *variável* C_{HSSE} foi substituída pela variável C_{ext} (g L^{-1}), em que C_{ext} é igual à concentração dos extratos usados nesta seção.

Os valores dos coeficientes de determinação (R^2) apresentados na Tabela 14 mostram o ajuste dos dados ao *fitting* para a isoterma de Langmuir. Este modelo foi utilizado para o estabelecimento do processo de adsorção.

Figura 46 – Isotermas de Langmuir para os extratos HCBE, HCLE, HCPE e HCSE.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 14 – Parâmetros de adsorção da isoterma de Langmuir para os extratos.

Identificação	Coefficiente angular ($g L^{-1}$)	R^2	K_{ads} ($L g^{-1}$)
HCBE	0,301	0,995	3,32
HCLE	0,406	0,936	2,46
HCPE	0,392	0,981	2,54
HCSE	0,110	0,998	9,09

Fonte: elaborado pelo autor.

A isoterma de Langmuir é modelada pela formação de monocamada de adsorção sem interação lateral entre adsorbatos. Os valores de $K_{ads} > 1$ para os quatro extratos indicam a estabilidade termodinâmica da camada de adsorbato sobre a superfície do aço. O HCSE é aquele que apresenta o maior valor de K_{ads} .

Os valores de K_L calculados (Tabela 15) se situam entre 0,1 e 0,5 e mostram que o estabelecimento do processo adsorptivo de espécies sobre o aço é favorável e aumenta com a concentração de cada extrato. Assim como para o valor de K_{ads} , o valor de K_L é mais favorável (mais próximo de zero) para a série de concentrações do HCSE.

Tabela 15 - Valores para o fator de separação adimensional (K_L) a 298 K

C_{ext} (g L ⁻¹)	HCBE	HCLE	HCPE	HCSE
0,5	0,376	0,448	0,441	0,180
0,75	0,287	0,351	0,344	0,128
1,0	0,231	0,289	0,282	0,099

Fonte: elaborado pelo autor.

2.4.2.14 Parâmetros energéticos de ativação

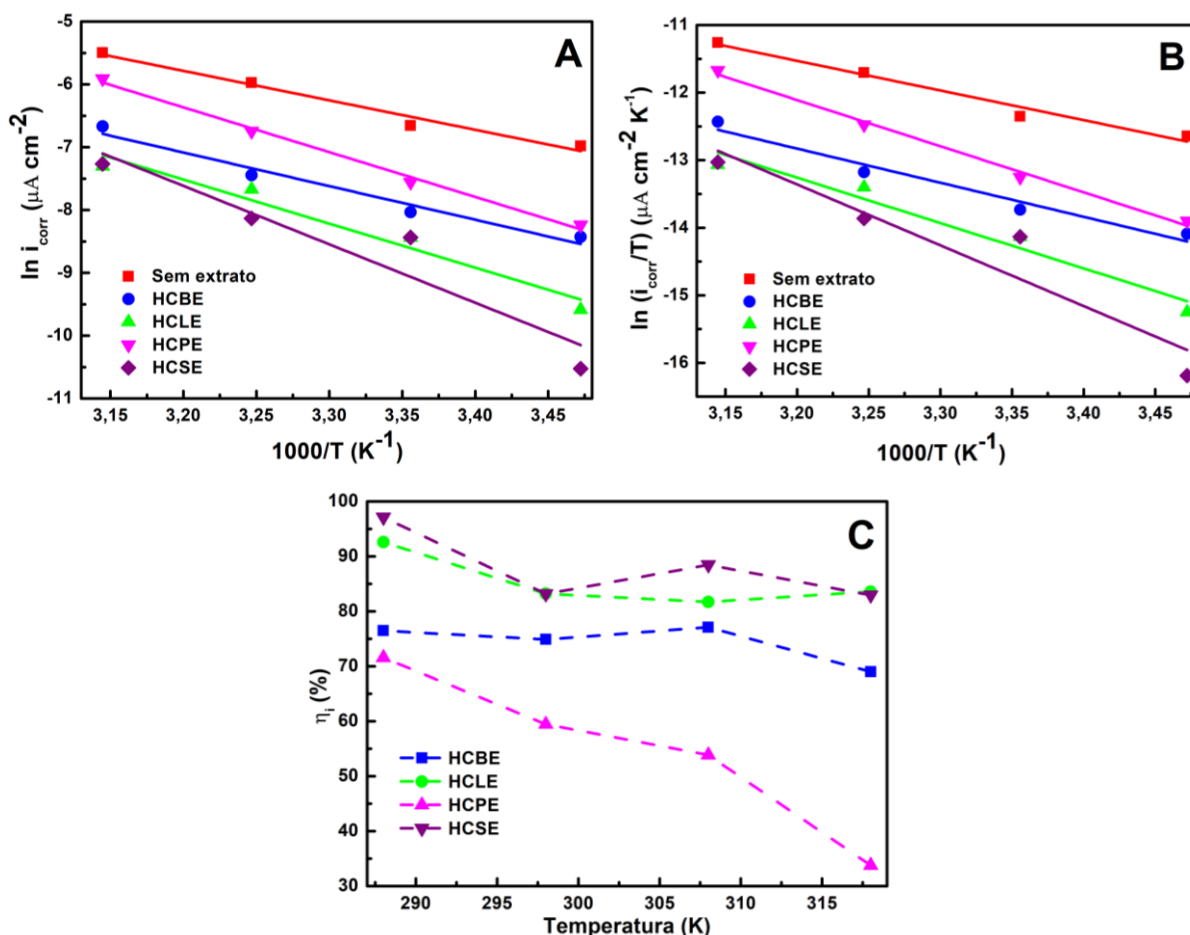
Os parâmetros energéticos de ativação para o processo de corrosão do aço foram determinados na ausência e na presença de extratos 1,0 g L⁻¹ em H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ (Figura 47). Os resultados foram obtidos pelo método de extrapolação de Tafel mediante a técnica de PDP. A E_a foi calculada por meio da equação 19.

A Tabela 16 mostra que na presença de HCBE, HCLE, HCPE e HCSE a E_a é cerca de até 2 vezes maior que a energia na ausência dos extratos, o que significa que a energia necessária para a formação de um complexo ativado se torna mais elevada e a reação redox se torna mais lenta. O HCSE é o extrato que apresenta o maior valor de E_a , que corrobora com os dados de eficiência de inibição encontrados.

O HCPE, apesar de apresentar a segunda maior E_a para a reação de corrosão, possui a mais baixa η_i . Esta observação pode ser explicada também pelo alto fator de colisão de Arrhenius (P_{exp}) encontrado, igual a $1,40 \times 10^7$. O valor de A é elevado também para o HCSE, mas a mais alta barreira energética compensa o aumento de A , tornando o extrato eficiente mesmo assim. O HCLE apresenta E_a semelhante ao HCPE, mas seu melhor desempenho em inibir o processo de corrosão pode ser explicado pelo menor valor de P_{exp} , do ponto de vista termodinâmico. Por fim o HCBE apresenta o menor valor de E_a e de P_{exp} entre os extratos.

Os valores de $\Delta^\ddagger H^\circ$ e $\Delta^\ddagger S^\circ$ foram obtidos na ausência e na presença dos extratos (Figura 47B) e estão listados na Tabela 16. A E_a e a $\Delta^\ddagger H^\circ$ apresentam valores positivos que leva a conclusão de que ocorre uma etapa endotérmica na formação do complexo ativado para que a reação de corrosão ocorra. A diferença $E_a - \Delta^\ddagger H^\circ$ (equação 21), é próxima ao valor médio de RT ($2,52 \text{ kJ mol}^{-1}$). O valor de $x \approx 1$ indica que a etapa determinante da reação redox é uma reação gasosa unimolecular, que deve ser a redução de H^+ a partir de H^+_{ads} , para a produção de $H_{2(g)}$.

Figura 47 – A) Gráfico de Arrhenius, B) de estado de transição e c) relação η_i vs temperatura para aço em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} na ausência e presença de extratos de HC.



Fonte: elaborado pelo autor.

A $\Delta^\ddagger S^\circ$ é negativa nos sistemas sem e com extratos. O sinal negativo da entropia de ativação indica que o complexo ativado na etapa determinante representa uma associação de espécies, ou seja, ocorre uma menor dispersão de energia em solução mediante a migração de espécies livres em solução para espécies que apresentam menor grau de liberdade. Na presença dos extratos o valor de $\Delta^\ddagger S^\circ$ se desloca para valores menos negativos, um indicativo de que o complexo ativado nestes sistemas atinge maior grau de liberdade em comparação ao sistema sem extratos. O HCSE dentre os extratos é aquele de apresenta a maior variação positiva do valor de $\Delta^\ddagger S^\circ$.

A elevação da $\Delta^\ddagger S^\circ$ pode ser atribuída à troca de espécies de menor volume e maior atividade em solução (H_2O e íons H_3O^+) na dupla camada elétrica por moléculas orgânicas e outras espécies que constituem os extratos. A formação do

complexo ativado ocorre na superfície do eletrodo, que é onde se desenvolve a reação de corrosão.

Tabela 16 - Parâmetros energéticos de ativação para os sistemas na ausência e na presença dos extratos obtidos de HC.

Parâmetro termodinâmico	Aço em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ – S/ ext.	Aço em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e HCBE 1,0 g L ⁻¹	Aço em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e HCLE 1,0 g L ⁻¹	Aço em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e HCPE 1,0 g L ⁻¹	Aço em H ₂ SO ₄ 0,5 mol L ⁻¹ e HCSE 1,0 g L ⁻¹
E_a (kJ mol ⁻¹)	+38,99	+44,46	+58,33	+59,29	+77,36
A (μA cm ⁻²)	1,014 10 ⁴	2,268 10 ⁴	3,067 10 ⁶	1,400 10 ⁷	4,209 10 ⁹
$\Delta^\ddagger H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	+36,48	+41,95	+55,81	+56,77	+74,85
$E_a - \Delta^\ddagger H^\circ$ (kJ mol ⁻¹)	+2,51	+2,51	+2,52	+2,52	+2,51
RT_m (kJ mol ⁻¹)			+2,52		
$\Delta^\ddagger S^\circ$ (J K ⁻¹ mol ⁻¹)	-176,65	-169,97	-129,68	-116,55	-69,11

Fonte: elaborado pelo autor.

Os resultados de η_i versus temperatura (Figura 47C) mostram para todos os extratos utilizados uma relação inversamente proporcional. Portanto, o fenômeno de adsorção física deve ser o mecanismo de adsorção, pois o aumento da temperatura eleva o nível de vibração no sistema levando a ruptura de interações de baixa energia. Em comparação, no processo de quimissorção a elevação da temperatura eleva o nível de interações entre espécies em solução e a superfície sólida. O HCLE e o HCSE são os extratos que apresentam a menor variação de η_i com a temperatura, que está relacionada a um grau de adsorção química oriundo das espécies (compostos ricos em oxigênio) contidas nestes extratos. Destes últimos, dois são também os extratos mais eficientes como inibidores, que devem resultar dessas interações de adsorção múltiplas com a superfície da liga metálica.

2.4.3 Proposta de mecanismo para inibição da corrosão

Um mecanismo de inibição foi proposto para os cinco extratos utilizados neste trabalho com base nos dados discutidos nas seções anteriores. Os resultados obtidos convergem tanto nos estudos eletroquímicos quanto nos estudos espectroscópicos.

Os valores de E_r mostram que a superfície do aço imersa em H_2SO_4 0,5 mol L^{-1} é carregada eletropositivamente, como demonstrado por outros autores (DÖNER; KARDAŞ, 2011).

O desenvolvimento da carga parcial está relacionado à oxidação do ferro e à presença de um excesso de íons H_3O^+ na superfície da liga metálica.

Por meio de interação eletrostática deve ocorrer a adsorção física entre os ânions hidrogenossulfato/sulfato e a superfície carregada positivamente. Este tipo de interação estabiliza as cargas positivas na superfície e garante a neutralidade para o sistema.

Os dados espectroscópicos e de microscopia demonstram que as moléculas presentes nos extratos candidatos a inibidores estão adsorvidas na superfície do aço em solução ácida.

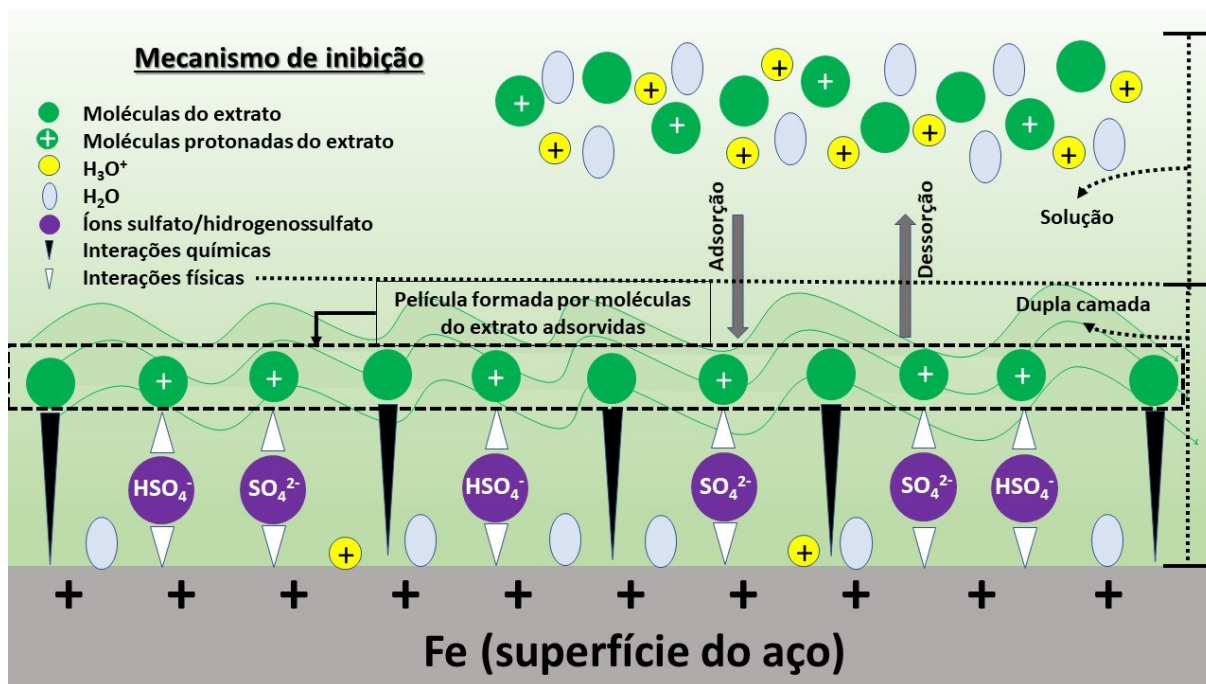
Na presença de cada um dos extratos utilizados neste trabalho (HSSE, HCBE, HCLE, HCPE e HCSE) em solução ácida, dois processos ocorrem: adsorção química e adsorção física.

No mecanismo de quimissorção grupos doadores de elétrons presentes nas moléculas orgânicas (átomos de N, O e S e ligações químicas duplas) estabilizam a superfície eletricamente positiva por meio de interações entre os elétrons π e os orbitais d desocupados dos átomos de ferro. Ligações coordenadas são estabelecidas e a adsorção química ocorre. O mecanismo de fisissorção ocorre pela interação de moléculas orgânicas protonadas presentes no extrato que interagem com ânions sulfato/hidrogenossulfato, e adsorvem por meio de um mecanismo eletrostático.

Mecanismos semelhantes foram relatados anteriormente para diferentes inibidores de corrosão (ABDEL-GABER; ABD-EL-NABEY; SAADAWY, 2009; GERENGI; SAHIN, 2012; MOBIN; RIZVI, 2017). Os dados suportam que as moléculas orgânicas presentes em cada extrato substituem a água e o H_3O^+ na superfície do aço e a adsorção ocorre via grupos polares, como os polifenóis. A parte hidrofóbica das moléculas orgânicas forma uma película protetora que diminui o acesso da solução corrosiva à superfície do aço. Desta forma, o número de sítios ativos disponíveis para a ocorrência de reações redox decai. A velocidade das reações químicas que resulta na corrosão do aço diminui, ou seja, a cinética de reação é retardada.

A Figura 48 ilustra um mecanismo de adsorção misto proposto para as moléculas protonadas e não protonadas de cada extrato utilizado.

Figura 48 – Proposta de mecanismo de corrosão para inibição da corrosão do aço em H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na presença de extratos derivados do gênero *Hymenaea*



* A presença de ânions foi suprimida do seio da solução para simplificação.

Fonte: elaborado pelo autor.

3 CONCLUSÃO

Este trabalho apresentou a caracterização e a avaliação de extratos vegetais ambientalmente amigáveis derivados do gênero *Hymenaea* como inibidores de corrosão para o aço carbono em solução de ácido sulfúrico 0,5 mol L⁻¹.

Foi demonstrada a eficiência do HSSE como um inibidor de corrosão produzido a partir do extrato da casca do fruto da espécie *Hymenaea stigonocarpa*. Os ensaios eletroquímicos de polarização demonstram uma eficiência de inibição de 87,2% com HSSE 1233,4 mg L⁻¹. Os espectros de impedância eletroquímica revelaram um aumento na resistência de transferência de carga e uma consequente diminuição da capacitância de dupla camada. A adsorção de espécies contidas no HSSE desempenhou papel central na inibição do processo corrosivo. A isoterma de Langmuir mostrou a espontaneidade da interação entre as moléculas presentes no HSSE e a superfície do aço. Estes resultados foram confirmados por microscopia e estudos espectroscópicos (FT-IR/ATR e UV-Vis/DRS). As moléculas e demais espécies contidas no HSSE foram adsorvidas na superfície do aço substituindo H₂O e íons H₃O⁺. A interpretação é apoiada pelos resultados obtidos para o potencial racional de corrosão de Antropov e por estudos termodinâmicos. Os estudos termodinâmicos mostraram que a energia de ativação e a entalpia de ativação aumentaram com o uso do extrato. A presença de moléculas orgânicas originárias do HSSE na superfície do aço alterou a entropia de ativação. A ação inibitória do HSSE pode ser explicada pela adsorção de moléculas orgânicas que bloqueiam principalmente os sítios de reação catódica, diminuindo a velocidade de redução de prótons e, conseqüentemente, a velocidade da reação de desprendimento do hidrogênio. A mudança na velocidade da semi-reação catódica diminuiu a velocidade geral da reação e retardou a corrosão do aço.

Os extratos produzidos a partir da espécie *Hymenaea courbaril* foram obtidos a partir do tronco, folhas, polpa do fruto e casca do fruto. Observou-se a eficiência dos extratos em inibir as reações de corrosão do aço carbono em meio ácido na sequência: HCSE > HCLE > HCBE > HCPE. A eficiência de inibição está associada aos compostos presentes nos extratos, identificados por cromatografia líquida. Os extratos HCSE e HCLE foram os extratos com maior número de compostos fenólicos identificados. Os ensaios eletroquímicos de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica mostram resultados convergentes em que a presença dos

extratos diminui a velocidade da reação de corrosão. O mecanismo de corrosão não foi alterado com a adição dos candidatos a inibidores. Os estudos de superfície (MEV, rugosidade, perfilometria, DRX e espectroscopia UV-Vis) para o aço carbono submetido a condições de corrosão mostraram o efeito dos extratos em diminuir a velocidade de corrosão do aço por um mecanismo de adsorção. A adsorção de espécies contidas nos extratos foi comprovada por ensaios de XPS, FTIR/ATR e espectroscopia UV-Vis. Assim como para o HSSE, o mecanismo envolve o bloqueio da superfície e aumenta a barreira energética para que o processo corrosivo ocorra. A reação catódica para a redução de H^+ originários da H_2O e íons H_3O^+ é inibida pelo processo de adsorção, que gera a redução da velocidade de corrosão.

Um mecanismo geral de inibição da corrosão foi proposto para a ação dos extratos vegetais derivados do gênero *Hymenaea*.

Os extratos propostos são de baixo custo e utilizam rotas ecologicamente corretas que se alinham aos princípios da Química Verde. Os extratos são oriundos de espécies distribuídas dentro de bioma característico do Brasil e não geram impactos ambientais negativos. A fração das espécies mais eficientes como inibidores de corrosão são as cascas dos frutos e as folhas que possuem substâncias com características estruturais necessárias para a interação com o aço carbono por meio do processo de adsorção.

Este trabalho comparou a inibição da corrosão do aço carbono em meio ácido por extratos produzidos a partir de diferentes frações da mesma espécie vegetal. Estas comparações são raramente encontradas na literatura científica da área, e contribuem para um melhor entendimento sobre o mecanismo e o aproveitamento de espécies, com o objetivo de produzir inibidores de corrosão verdes eficientes.

REFERÊNCIAS

- ABBASCHIAN, R.; ABBASCHIAN, L.; REED-HILL, R. E. **Physical metallurgy principles**. 4th ed ed. Stamford, CT: Cengage Learning, 2009.
- ABBOUD, Y. et al. 5-Naphthylazo-8-hydroxyquinoline (5NA8HQ) as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. **Research on Chemical Intermediates**, v. 38, n. 7, p. 1591–1607, set. 2012.
- ABDEL-GABER, A. M. et al. Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media. **Corrosion Science**, v. 48, n. 9, p. 2765–2779, set. 2006.
- ABDEL-GABER, A. M.; ABD-EL-NABEY, B. A.; SAADAWY, M. The role of acid anion on the inhibition of the acidic corrosion of steel by lupine extract. **Corrosion Science**, v. 51, n. 5, p. 1038–1042, maio 2009.
- AINSWORTH, E. A.; GILLESPIE, K. M. Estimation of total phenolic content and other oxidation substrates in plant tissues using Folin–Ciocalteu reagent. **Nature Protocols**, v. 2, n. 4, p. 875–877, abr. 2007.
- AKALEZI, C. O.; ENENEBAKU, C. K.; OGUZIE, E. E. Application of aqueous extracts of coffee senna for control of mild steel corrosion in acidic environments. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 3, n. 1, p. 13, dez. 2012.
- ANADEBE, V. C. et al. Experimental, theoretical modeling and optimization of inhibition efficiency of pigeon pea leaf extract as anti-corrosion agent of mild steel in acid environment. **Materials Chemistry and Physics**, v. 233, p. 120–132, maio 2019.
- ARIBO, S. et al. Green inhibitors for corrosion protection in acidizing oilfield environment. **Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences**, v. 24, n. 1, p. 34–38, out. 2017.
- ASLAM, R. et al. A comprehensive review of corrosion inhibitors employed to mitigate stainless steel corrosion in different environments. **Journal of Molecular Liquids**, v. 364, p. 119992, out. 2022.
- ASTM. **ASTM G5-14**: Standard reference test method for making potentiodynamic anodic polarization measurements. ASTM International, p. 1–9, 2014.
- ASTM. **ASTM G102-89**: Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. ASTM International, p. 1–7, 2015.
- ATHUL, K. K.; THILAGAVATHY, P.; NALINI, D. Inhibitory action of Macaranga peltata leaves extract on the corrosion of mild steel in 0.5 M sulphuric Acid- Quantum chemical approach. **Materials Today: Proceedings**, v. 47, p. 858–862, 2021.
- AZZAOUI, K. et al. Eco friendly green inhibitor Gum Arabic (GA) for the corrosion control of mild steel in hydrochloric acid medium. **Corrosion Science**, v. 129, n. August, p. 70–81, 2017a.

AZZAOUI, K. et al. Eco friendly green inhibitor Gum Arabic (GA) for the corrosion control of mild steel in hydrochloric acid medium. **Corrosion Science**, v. 129, p. 70–81, dez. 2017b.

BAHLAKEH, G.; RAMEZANZADEH, M.; RAMEZANZADEH, B. Experimental and theoretical studies of the synergistic inhibition effects between the plant leaves extract (PLE) and zinc salt (ZS) in corrosion control of carbon steel in chloride solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 248, p. 854–870, dez. 2017.

BASTOS, A. C.; DIAS, S. A. S.; DIAMANTINO, T. C. Uma introdução à técnica SVET. v. 32, p. 8, 2013.

BASTOS, A. C.; FERREIRA, M. G.; SIMÕES, A. M. Corrosion inhibition by chromate and phosphate extracts for iron substrates studied by EIS and SVET. **Corrosion Science**, v. 48, n. 6, p. 1500–1512, jun. 2006.

BATISTA, C.E.D. et al. Monitoramento da composição em ésteres do biodiesel do óleo de amêndoa da macaúba (*Acrocomia aculeata* (jacq.) Lodd. Ex mart.) em contato direto com o aço carbono e o aço carbono galvanizado. **Química Nova**, v. 42, n. 4, p. 387-396, abr. 2019.

BECCARIA, A. M.; POGGI, G.; CASTELLO, G. Gas chromatographic determination of carbonates in the corrosion products of metals. **Journal of Chromatography A**, v. 395, p. 641–647, jun. 1987.

BERDIMURODOV, E. et al. Green β -cyclodextrin-based corrosion inhibitors: Recent developments, innovations and future opportunities. **Carbohydrate Polymers**, v. 292, p. 119719, set. 2022.

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.

BRASIL. **Lei nº 13.123, de 20 de maio de 2015**. Regulamenta o inciso II do § 1º e o § 4º do art. 225 da Constituição Federal, o Artigo 1, a alínea j do Artigo 8, a alínea c do Artigo 10, o Artigo 15 e os §§ 3º e 4º do Artigo 16 da Convenção sobre Diversidade Biológica, promulgada pelo Decreto nº 2.519, de 16 de março de 1998; dispõe sobre o acesso ao patrimônio genético, sobre a proteção e o acesso ao conhecimento tradicional associado e sobre a repartição de benefícios para conservação e uso sustentável da biodiversidade; revoga a Medida Provisória nº 2.186-16, de 23 de agosto de 2001; e dá outras providências. Brasília, DF: Presidência da República, 2015. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2015/lei/l13123.htm. Acesso em: 17 jul. 2022.

BRASIL. **Decreto nº 8.772, de 11 de maio de 2016**. Regulamenta a Lei nº 13.123, de 20 de maio de 2015, que dispõe sobre o acesso ao patrimônio genético, sobre a proteção e o acesso ao conhecimento tradicional associado e sobre a repartição de benefícios para conservação e uso sustentável da biodiversidade. Brasília, DF: Presidência da República, 2016. Disponível em: http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/decreto/D8772.htm. Acesso em: 17 jul. 2022.

CHAUBEY, N. et al. Frontiers and advances in green and sustainable inhibitors for corrosion applications: A critical review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 321, p. 114385, jan. 2021.

CARVALHO, P. E. R. Jatobá-do-Cerrado *Hymenaea stigonocarpa*. **Embrapa - Colombo, PR**, Circular técnica 133, p. 1–8, 2007.

CARVALHO, H.; RODRIGUES, C. Projeto de recuperação da Ponte Hercílio Luz / SC. *In*: CONGRESSO BRASILEIRO DE PONTES E ESTRUTURAS, 9., Rio de Janeiro, RJ, p. 1-10, 2016.

DA SILVA CAMPELO BORGES, G. et al. Chemical characterization, bioactive compounds, and antioxidant capacity of jussara (*Euterpe edulis*) fruit from the Atlantic Forest in southern Brazil. **Food Research International**, v. 44, n. 7, p. 2128–2133, ago. 2011.

DARGAHI, M. et al. Green Technology: Tannin-Based Corrosion Inhibitor for Protection of Mild Steel. **Corrosion**, v. 71, n. 11, p. 1321–1329, nov. 2015.

DE BRITTO POLICARPI, P. et al. Nutritional potential, chemical profile and antioxidant activity of Chichá (*Sterculia striata*) nuts and its by-products. **Food Research International**, v. 106, p. 736–744, abr. 2018.

DE SOUZA, F. S. et al. Adsorption behavior of caffeine as a green corrosion inhibitor for copper. **Materials Science and Engineering: C**, v. 32, n. 8, p. 2436–2444, dez. 2012.

DE SOUZA, F. S.; SPINELLI, A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. **Corrosion Science**, v. 51, n. 3, p. 642–649, mar. 2009.

DEYAB, M. A. Adsorption and inhibition effect of Ascorbyl palmitate on corrosion of carbon steel in ethanol blended gasoline containing water as a contaminant. **Corrosion Science**, v. 80, p. 359–365, mar. 2014.

DÖNER, A.; KARDAŞ, G. N-Aminorhodanine as an effective corrosion inhibitor for mild steel in 0.5M H₂SO₄. **Corrosion Science**, v. 53, n. 12, p. 4223–4232, dez. 2011.

EL HAMDANI, N. et al. Alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. seeds used as novel eco-friendly inhibitor for carbon steel corrosion in 1 M HCl solution: Electrochemical and surface studies. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 1294–1305, 2015.

EL HOUSSE, M. et al. Valorization of *Crocus Sativus* L waste extracts as efficient, eco-friendly and economical inhibitors of scaling: Experimental and computational investigations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 344, p. 117718, dez. 2021.

EL-AWADY, A. A.; ABD-EL-NABEY, B. A.; AZIZ, S. G. Kinetic-Thermodynamic and Adsorption Isotherms Analyses for the Inhibition of the Acid Corrosion of Steel by Cyclic and Open-Chain Amines. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 139, n. 8, p. 2149–2154, 1 ago. 1992.

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.

FDIL, R. et al. Evaluation of alkaloids extract of *Retama monosperma* (L.) Boiss. stems as a green corrosion inhibitor for carbon steel in pickling acidic medium by means of gravimetric, AC impedance and surface studies. **Journal of Materials and Environmental Sciences**, v. 9, n. 1, p. 358–369, 1 jan. 2018.

FERNANDES, C. M. et al. Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses. **Corrosion Science**, v. 149, p. 185–194, abr. 2019a.

FERNANDES, C. M. et al. *Ircinia strobilina* crude extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 312, p. 137–148, jul. 2019b.

FERNANDES, C. M. et al. Pyrolysis of *Syagrus coronata*: Transforming agroindustrial waste into a new environmentally sustainable corrosion inhibitor. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 29, p. 100751, out. 2022.

FERNINE, Y. et al. Anti-corrosion performance of *Ocimum basilicum* seed extract as environmental friendly inhibitors for mild steel in HCl solution: Evaluations of electrochemical, EDX, DFT and Monte Carlo. **Journal of Molecular Liquids**, v. 355, p. 118867, jun. 2022.

FINŠGAR, 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.

FOUDA, A. S.; ABDEL NAZEER, A.; EL BEHAIRY, W. T. Assessment of *Begonia* Extract as New Eco-friendly Inhibitor for Low-Carbon-Steel Corrosion in Acidic Environment. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 4, n. 1, p. 7, mar. 2018.

FOUDA, A. S.; ELLITHY, A. S. Inhibition effect of 4-phenylthiazole derivatives on corrosion of 304L stainless steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 51, n. 4, p. 868–875, abr. 2009.

FUCHS-GODEC, R.; PAVLOVIĆ, M. G. Synergistic effect between non-ionic surfactant and halide ions in the forms of inorganic or organic salts for the corrosion inhibition of stainless-steel X4Cr13 in sulphuric acid. **Corrosion Science**, v. 58, p. 192–201, maio 2012.

G1-SC. Presidente da ALESC aprova criação da CPI da ponte Hercílio Luz. Florianópolis. 12 fev. 2019. Disponível em: <https://g1.globo.com/sc/santa-catarina/noticia/2019/02/12/presidente-da-alesc-aprova-criacao-da-cpi-da-ponte-hercilio-luz.ghtml>. Acesso em: 10 jul. 2022.

GAO, L. et al. A combined experimental and theoretical study of papain as a biological eco-friendly inhibitor for copper corrosion in H₂SO₄ medium. **Applied Surface Science**, v. 511, p. 145446, maio 2020.

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

GERENGI, H.; SAHIN, H. I. *Schinopsis lorentzii* Extract As a Green Corrosion Inhibitor for Low Carbon Steel in 1 M HCl Solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, n. 2, p. 780–787, 18 jan. 2012.

GHAHREMANI, P. et al. Golpar leaves extract application for construction of an effective anti-corrosion film for superior mild-steel acidic-induced corrosion mitigation at different temperatures. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 629, p. 127488, nov. 2021.

GRASSINO, A. N. et al. Utilization of tomato peel waste from canning factory as a potential source for pectin production and application as tin corrosion inhibitor. **Food Hydrocolloids**, v. 52, p. 265–274, jan. 2016.

GUMA, T. N. et al. Gas chromatography elemental analysis of some corrosion-coat-protective bitumen from Nigerian resources. v. 1, n. 4, p. 10, 2014.

GUO, D.; ROBINSON, C.; HERRERA, J. E. Mechanism of dissolution of minium (Pb_3O_4) in water under depleting chlorine conditions. **Corrosion Science**, v. 103, p. 42–49, fev. 2016.

HACKERMAN, N. Recent Advances in Understanding Of Organic Inhibitors. **Corrosion**, v. 18, n. 9, 332t, 1962.

HADDADI, S. A. et al. A detailed atomic level computational and electrochemical exploration of the Juglans regia green fruit shell extract as a sustainable and highly efficient green corrosion inhibitor for mild steel in 3.5 wt% NaCl solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 284, p. 682–699, jun. 2019.

HAMADI, L. et al. The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 27, n. 4, p. 1157–1165, dez. 2018.

HASSANNEJAD, H.; NOURI, A. Sunflower seed hull extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 254, p. 377–382, 2018.

HIRSCHORN, B. et al. Determination of effective capacitance and film thickness from constant-phase-element parameters. **Electrochimica Acta**, v. 55, n. 21, p. 6218–6227, ago. 2010.

HUSSIN, M. H. et al. The capability of ultrafiltrated alkaline and organosolv oil palm (*Elaeis guineensis*) fronds lignin as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M HCl solution. **Measurement**, v. 78, p. 90–103, jan. 2016.

IBGE - INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. Produto Interno Bruto - PIB. **Produto Interno Bruto - PIB**, 2022. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/pib.php#:~:text=O%20PIB%20do%20Brasil%20em,%24%202%20404%2C0%20bilh%C3%B5es>. Acesso em: 10 jul. 2022.

IDOINE, N. E. et al. World Mineral Production 2016-2020. **WORLD MINERAL PRODUCTION 2016–20**, p. 98, 2022.

ITUEN, E. et al. Green and sustainable local biomaterials for oilfield chemicals: Griffonia simplicifolia extract as steel corrosion inhibitor in hydrochloric acid. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 11, p. 12–18, abr. 2017.

JI, G. et al. Musa paradisiaca peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 90, p. 107–117, jan. 2015.

JONES, D. A. **Principles and prevention of corrosion**. 2nd ed. Upper Saddle River: Prentice-Hall, 1996.

KENY, S. J. et al. Gallic acid as a corrosion inhibitor of carbon steel in chemical decontamination formulation. **Corrosion Science**, v. 50, n. 2, p. 411–419, fev. 2008.

KHAYATKASHANI, M. et al. Insight into the corrosion inhibition of Biebersteinia multifida root extract for carbon steel in acidic medium. **Science of The Total Environment**, v. 836, p. 155527, ago. 2022.

KIM, D.-O.; JEONG, S. W.; LEE, C. Y. Antioxidant capacity of phenolic phytochemicals from various cultivars of plums. **Food Chemistry**, v. 81, n. 3, p. 321–326, jun. 2003.

KUSMIEREK, E.; CHRZESCIJANSKA, E. Tannic acid as corrosion inhibitor for metals and alloys: Tannic acid as corrosion inhibitor. **Materials and Corrosion**, v. 66, n. 2, p. 169–174, fev. 2015.

LAIDLER, K. J. **Reaction Kinetics: Homogeneous Gas Reactions**. v. I, Londres: Pergamon, 1963.

LI, H. et al. A green Brassica oleracea L extract as a novel corrosion inhibitor for Q235 steel in two typical acid media. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 616, p. 126077, maio 2021.

MA, W. et al. Experimental and simulation studies of the effect of surface roughness on corrosion behaviour of X65 carbon steel under intermittent oil/water wetting. **Corrosion Science**, v. 195, p. 109947, fev. 2022.

MAGNI, M. et al. Green Corrosion Inhibitors from Agri-Food Wastes: The Case of Punica granatum Extract and Its Constituent Ellagic Acid. A Validation Study. **Processes**, v. 8, n. 3, p. 272, 27 fev. 2020.

MANSFELD, F. Recording and Analysis of AC Impedance Data for Corrosion Studies. **Corrosion**, v. 37, n. 5, p. 301–307, 2011.

MARANHÃO, C. A. et al. Antitermitic and antioxidant activities of heartwood extracts and main flavonoids of Hymenaea stigonocarpa Mart. **International Biodeterioration & Biodegradation**, v. 79, p. 9–13, abr. 2013.

MARQUES, I. S. V. et al. Debris, Roughness and Friction of Stainless Steel Archwires Following Clinical Use. **The Angle Orthodontist**, v. 80, n. 3, p. 521–527, maio 2010.

MARTINEZ, S.; METIKOŠ-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.

MCCAFFERTY, E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method. **Corrosion Science**, v. 47, n. 12, p. 3202–3215, dez. 2005.

MCCAFFERTY, E. **Introduction to Corrosion Science**. New York, NY: Springer New York, 2010.

MCCAFFERTY, E.; BERNETT, M. K.; MURDAY, J. S. An XPS study of passive film formation on iron in chromate solutions. **Corrosion Science**, v. 28, n. 6, p. 559–576, jan. 1988.

M'HIRI, N. et al. Corrosion inhibition of carbon steel in acidic medium by orange peel extract and its main antioxidant compounds. **Corrosion Science**, v. 102, p. 55–62, jan. 2016.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Pantanal**, 3 jan. 2022a. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br/assuntos/ecossistemas-1/biomas/pantanal>. Acesso em: 17 jul. 2022.

MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE. **Cerrado**, 28 jan. 2022b. Disponível em: <https://www.gov.br/mma/pt-br/assuntos/ecossistemas-1/biomas/cerrado>. Acesso em: 17 jul. 2022.

MOBIN, M.; RIZVI, M. Polysaccharide from Plantago as a green corrosion inhibitor for carbon steel in 1M HCl solution. **Carbohydrate Polymers**, v. 160, p. 172–183, mar. 2017.

MOHAMMADI, Z.; RAHSEPAR, M. Characterization of Mazuj galls of Quercus infectoria tree as green corrosion and scale inhibitor for effective treatment of cooling water systems. **Research on Chemical Intermediates**, v. 44, n. 3, p. 2139–2155, mar. 2018.

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.

MOURYA, P.; BANERJEE, S.; SINGH, M. M. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by Tagetes erecta (Marigold flower) extract as a green inhibitor. **Corrosion Science**, v. 85, p. 352–363, 2014.

NASRAZADANI, S. The application of infrared spectroscopy to a study of phosphoric and tannic acids interactions with magnetite (Fe₃O₄), goethite (α-FeOOH) and lepidocrocite (γ-FeOOH). **Corrosion Science**, v. 39, n. 10-11, p. 1845–1859, 1997.

NOOR, E. A. Potential of aqueous extract of Hibiscus sabdariffa leaves for inhibiting the corrosion of aluminum in alkaline solutions. **Journal of Applied Electrochemistry**, v. 39, n. 9, p. 1465–1475, set. 2009.

OBOT, I. B. et al. 8-Hydroxyquinoline as an alternative green and sustainable acidizing oilfield corrosion inhibitor. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 14, p. 1–10, dez. 2017.

ODEWUNMI, N. A.; UMOREN, S. A.; GASEM, Z. M. Watermelon waste products as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 1, p. 286–296, mar. 2015.

OSTOVARI, A. et al. Corrosion inhibition of mild steel in 1M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -d-Glucose and Tannic acid). **Corrosion Science**, v. 51, n. 9, p. 1935–1949, set. 2009.

PANOSSIAN, Z. et al. Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review. **Corrosion Science**, v. 58, p. 1–11, maio 2012.

PEIMANI, A.; NASR-ESFAHANI, M. Application of Anise Extract for Corrosion Inhibition of Carbon Steel in CO₂ Saturated 3.0% NaCl Solution. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 54, n. 1, p. 122–134, jan. 2018.

QIAN, B.; HOU, B.; ZHENG, M. The inhibition effect of tannic acid on mild steel corrosion in seawater wet/dry cyclic conditions. **Corrosion Science**, v. 72, p. 1–9, jul. 2013.

QIANG, Y. et al. Evaluation of Ginkgo leaf extract as an eco-friendly corrosion inhibitor of X70 steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 133, n. January, p. 6–16, 2018.

RAJA, P. B.; SETHURAMAN, M. G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review. **Materials Letters**, v. 62, n. 1, p. 113–116, jan. 2008.

RAMESH, S.; RAJESWARI, S.; MARUTHAMUTHU, S. Effect of inhibitors and biocide on corrosion control of mild steel in natural aqueous environment. **Materials Letters**, v. 57, n. 29, p. 4547–4554, nov. 2003.

RIOS, E. C. et al. Analysis of AISI 1020 steel corrosion in seawater by coupling electrochemical noise and optical microscopy. **Electrochimica Acta**, v. 124, p. 211–217, abr. 2014.

RRUFF. **Goethite R050142**, [s.d.]. Disponível em: <https://rruff.info/goethite/display=default/R050142>. Acesso em: 17ago. 2022.

RRUFF. **Lepidocrocite R050454**, [s.d.]. Disponível em: <https://rruff.info/Lepidocrocite>. Acesso em: 17ago. 2022.

SAJID, H. U.; KIRAN, R. Influence of corrosion and surface roughness on wettability of ASTM A36 steels. **Journal of Constructional Steel Research**, v. 144, p. 310–326, maio 2018.

SALEH, M. M.; MAHMOUD, M. G.; ABD EL-LATEEF, H. M. Comparative study of synergistic inhibition of mild steel and pure iron by 1-hexadecylpyridinium chloride and bromide ions. **Corrosion Science**, v. 154, p. 70–79, jul. 2019.

SALLEH, S. Z. et al. Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 304, p. 127030, jul. 2021.

SASTRI, V.S.; REVIE, W. **Green Corrosion Inhibitors: theory and practice**. New Jersey: Wiley, 2011.

SATPATI, S. et al. Adsorption and anti-corrosion characteristics of vanillin Schiff bases on mild steel in 1 M HCl: experimental and theoretical study. **RSC Advances**, v. 10, n. 16, p. 9258–9273, 2020.

SAXENA, A. et al. Use of *Sida cordifolia* extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 694–700, fev. 2018.

SCHMITZHAUS, T. E. et al. An amino-based protic ionic liquid as a corrosion inhibitor of mild steel in aqueous chloride solutions. **Materials and Corrosion**, v. 71, n. 7, p. 1175–1193, jul. 2020.

SÉFORA BEZERRA SOUSA, M.; MORAIS VIEIRA, L.; LIMA, A. DE. Fenólicos totais e capacidade antioxidante in vitro de resíduos de polpas de frutas tropicais. **Brazilian Journal of Food Technology**, v. 14, n. 03, p. 202–210, 14 set. 2011.

SETHURAMAN, M. G. et al. Studies on Ervatinine – The anticorrosive phytoconstituent of *Ervatamia coronaria*. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S522–S530, fev. 2017.

SHANG, Z.; ZHU, J. Overview on plant extracts as green corrosion inhibitors in the oil and gas fields. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 15, p. 5078–5094, nov. 2021.

SHREIR, L. L.; BURSTEIN, G. T.; JARMAN, R. A. (EDS.). **Corrosion**. Oxford ; Boston: Butterworth-Heinemann, 1994.

SIĞIRCIK, G.; YILDIRIM, D.; TÜKEN, T. Synthesis and inhibitory effect of N,N'-bis(1-phenylethanol)ethylenediamine against steel corrosion in HCl Media. **Corrosion Science**, v. 120, p. 184–193, maio 2017.

SILVA, C. P. D. et al. Chemical composition and antioxidant activity of jatobá-do-cerrado (*Hymenaea stigonocarpa* Mart.) flour. **Food Science and Technology (Campinas)**, v. 34, n. 3, p. 597–603, set. 2014.

SOUZA, F. S. DE; GONÇALVES, R. S.; SPINELLI, A. Assessment of Caffeine Adsorption onto Mild Steel Surface as an Eco-Friendly Corrosion Inhibitor. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2013.

TAN, B. et al. Insight into anti-corrosion nature of Betel leaves water extracts as the novel and eco-friendly inhibitors. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 585, p. 287–301, mar. 2021.

TAN, K. W.; KASSIM, MOHD. J.; OO, C. W. Possible improvement of catechin as corrosion inhibitor in acidic medium. **Corrosion Science**, v. 65, p. 152–162, dez. 2012.

TASIĆ, Ž. Z. et al. Cephadrine as corrosion inhibitor for copper in 0.9% NaCl solution. **Journal of Molecular Structure**, v. 1159, p. 46–54, maio 2018.

TEIXEIRA, V. M. et al. Aqueous extract of cumaru (*Dipteryx odorata*) seeds as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, n. 2, p. 413-428, set. 2021.

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.

TRUNG, D. C. et al. The use of Piper Betle leaf extract for forming a barrier layer on steel surface in hydrochloric acid solution. **Progress in Organic Coatings**, v. 158, p. 106340, set. 2021.

UMOREN, S. A.; ABDULLAHI, M. T.; SOLOMON, M. M. An overview on the use of corrosion inhibitors for the corrosion control of Mg and its alloys in diverse media. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 20, p. 2060–2093, set. 2022.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MATO GROSSO DO SUL. Sabores do Cerrado & Pantanal - Valorização de Plantas Alimentícias do Pantanal e Cerrado. [s.d.]. Disponível em: <http://sabores.sites.ufms.br/indice-de-frutos/>. Acesso em: 08 ago. 2022.

VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência dos Materiais**. São Paulo: Edgard Blücher, 2000.

VARVARA, S. et al. Propolis as a green corrosion inhibitor for bronze in weakly acidic solution. **Applied Surface Science**, v. 426, p. 1100–1112, dez. 2017.

VEGGI, P. C. et al. Obtaining phenolic compounds from jatoba (*Hymenaea courbaril* L.) bark by supercritical fluid extraction. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 89, p. 68–77, maio 2014.

VERMA, C. et al. Substituents effect on corrosion inhibition performance of organic compounds in aggressive ionic solutions: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 251, p. 100–118, fev. 2018a.

VERMA, C. et al. An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media. **Journal of Molecular Liquids**, v. 266, p. 577–590, set. 2018b.

VERMA, C.; EBENSO, E. E.; QURAIISHI, M. A. Ionic liquids as green and sustainable corrosion inhibitors for metals and alloys: An overview. **Journal of Molecular Liquids**, v. 233, p. 403–414, maio 2017.

WAN, S. et al. Adsorption and anticorrosion mechanism of glucose-based functionalized carbon dots for copper in neutral solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 129, p. 289–298, dez. 2021.

WEI, H. et al. Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art. **Materials Today Sustainability**, v. 10, p. 100044, dez. 2020.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Edusp, 2013.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **Total production of crude steel**. Bruxelas, Bélgica: [s.n.]. Disponível em: <https://worldsteel.org/steel-by-topic/statistics/annual-production-steel-data/P1_crude_steel_total_pub/CHN/IND>. Acesso em: 23 set. 2022.

XIANG, Q.; HE, J. Combining theoretical and experimental researches to insight the anti-corrosion nature of Citrus reticulata leaves extract. **Journal of Molecular Liquids**, v. 325, p. 115218, mar. 2021.

XIE, X.; HOLZE, R. Experimental methods in corrosion research. **ChemTexts**, v. 4, n. 1, p. 5, mar. 2018.

ZAKERI, A.; BAHMANI, E.; AGHDAM, A. S. R. Plant extracts as sustainable and green corrosion inhibitors for protection of ferrous metals in corrosive media: A mini review. **Corrosion Communications**, v. 5, p. 25–38, mar. 2022.

ZHANG, Q. H. et al. Two amino acid derivatives as high efficient green inhibitors for the corrosion of carbon steel in CO₂-saturated formation water. **Corrosion Science**, v. 189, p. 109596, ago. 2021.

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, 2 nov. 2014.

APÊNDICE A – TABELA COM VALORES DE RUGOSIDADE

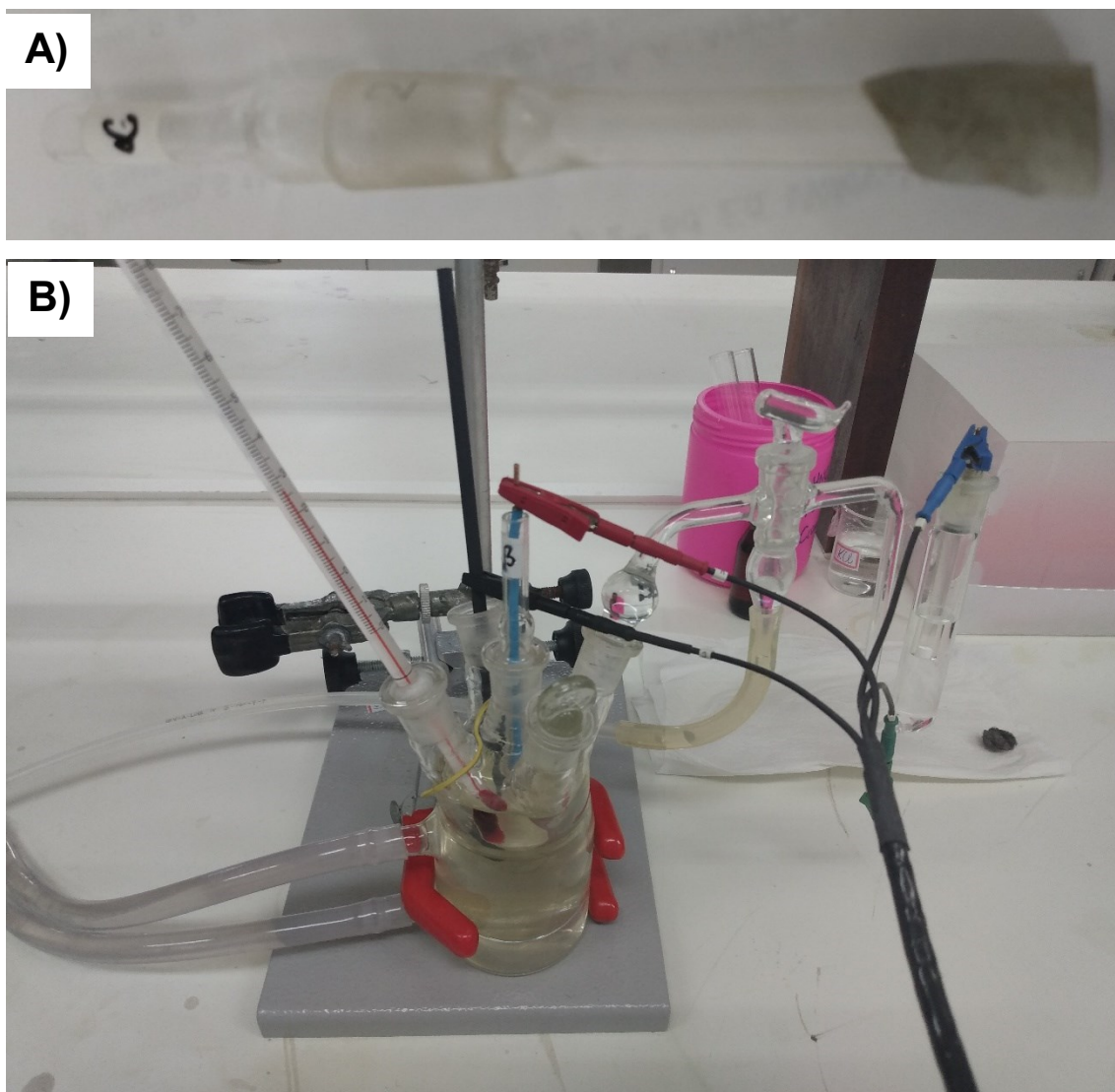
Tabela 17 – Valores encontrados para os parâmetros de rugosidade.

Ident.	Ra (μm)	Rz (μm)	Rt (μm)	Rp (μm)	Rv (μm)	Rq (μm)	
Polido	0,036±	0,289±	0,517±	0,085±	0,203±	0,050±	
	0,004	0,066	0,250	0,009	0,060	0,008	
S/ ext.	1,436±	9,067±	12,091±	4,652±	4,414±	1,804±	
	0,069	0,398	1,341	0,328	0,243	0,092	
1,0 g L ⁻¹	HCBE	1,091±	7,485±	9,423±	3,925±	3,560±	1,384±
		0,054	0,487	0,943	0,265	0,348	0,063
1,0 g L ⁻¹	HCLE	0,394±	2,918±	4,917±	1,230±	1,688±	0,524±
		0,076	0,560	1,301	0,280	0,332	0,095
1,0 g L ⁻¹	HCPE	0,197±	1,654±	4,343±	0,632±	1,022±	0,295±
		0,132	1,130	4,331	0,299	0,853	0,206
1,0 g L ⁻¹	HCSE	0,914±	6,048±	7,827±	3,202±	2,846±	1,144±
		0,037	0,391	0,678	0,287	0,147	0,035
0,75 g L ⁻¹	HCBE	1,042±	6,774±	8,420±	3,539±	3,235±	1,307±
		0,034	0,314	0,270	0,210	0,171	0,038
0,75 g L ⁻¹	HCLE	1,059±	7,313±	10,810±	3,803±	3,509±	1,368±
		0,093	0,897	2,958	0,289	0,630	0,158
0,75 g L ⁻¹	HCPE	0,458±	3,807±	11,050±	1,536±	2,271±	0,682±
		0,185	1,650	7,476	0,697	1,055	0,318
0,75 g L ⁻¹	HCSE	0,787±	5,770±	8,797±	2,987±	2,782±	1,024±
		0,099	0,771	2,592	0,202	0,632	0,141
0,5 g L ⁻¹	HCBE	1,133±	7,882±	10,512±	4,220±	3,662±	1,438±
		0,060	0,321	0,978	0,397	0,259	0,067
0,5 g L ⁻¹	HCLE	1,029±	6,654±	8,504±	3,385±	3,268±	1,289±
		0,052	0,257	1,246	0,228	0,175	0,056
0,5 g L ⁻¹	HCPE	0,424±	3,543±	6,081±	1,531±	2,012±	0,606±
		0,129	1,428	4,092	0,262	1,181	0,245
0,5 g L ⁻¹	HCSE	0,987±	7,182±	11,159±	3,570±	3,610±	1,309±
		0,221	2,029	6,168	0,789	1,308	0,359

Fonte: elaborado pelo autor.

APÊNDICE B – FOTOS DO SISTEMA ELETROQUÍMICO

Figura 49 – A) Eletrodo montado sobre o suporte de vidro; B) Sistema eletroquímico composto de cela com volume de 80 mL, três eletrodos (trabalho de aço, referência Ag/AgCl acoplado por meio de junção Luggin-Haber e auxiliar de grafite) com termômetro para aferição de temperatura.



ANEXO A – COMPROVANTES DE CADASTRO NO SISGEN



**Ministério do Meio Ambiente
CONSELHO DE GESTÃO DO PATRIMÔNIO GENÉTICO**

SISTEMA NACIONAL DE GESTÃO DO PATRIMÔNIO GENÉTICO E DO CONHECIMENTO TRADICIONAL ASSOCIADO

Comprovante de Cadastro de Acesso

Cadastro nº A8FA3F2

A atividade de acesso ao Patrimônio Genético, nos termos abaixo resumida, foi cadastrada no SisGen, em atendimento ao previsto na Lei nº 13.123/2015 e seus regulamentos.

Número do cadastro: **A8FA3F2**
 Usuário: **UF8C**
 CPF/CNPJ: **83.888.628/0001-82**
 Objeto do Acesso: **Patrimônio Genético**
 Finalidade do Acesso: **Pesquisa**

Espécie

Hymenaea courbaril

Título da Atividade: **Tese de Doutorado - EXTRATOS NATURAIS DA REGIÃO DO PANTANAL E DO CERRADO BRASILEIRO COM POTENCIAL USO PARA INIBIDORES DE CORROSÃO**

Equipe

Everton B Polloarpi UF8C
Almir Spinelli UF8C
Marous Vinícius Santiago Urquiza UFMS - Campus Pantanal

Parceiras Nacionais

15.481.510/0004-88 / Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Data do Cadastro: **22/10/2018 14:62:27**
 Situação do Cadastro: **Concluído**

Conselho de Gestão do Patrimônio Genético
 Situação cadastral conforme consulta ao SisGen em 16:38 de 22/10/2018.



SISTEMA NACIONAL DE GESTÃO
 DO PATRIMÔNIO GENÉTICO
 E DO CONHECIMENTO TRADICIONAL
 ASSOCIADO - SISGEN



Ministério do Meio Ambiente
CONSELHO DE GESTÃO DO PATRIMÔNIO GENÉTICO
 SISTEMA NACIONAL DE GESTÃO DO PATRIMÔNIO GENÉTICO E DO CONHECIMENTO TRADICIONAL ASSOCIADO

Comprovante de Cadastro de Acesso

Cadastro nº A763059

A atividade de acesso ao Patrimônio Genético, nos termos abaixo resumida, foi cadastrada no SisGen, em atendimento ao previsto na Lei nº 13.123/2015 e seus regulamentos.

Número do cadastro: A763059
 Usuário: UFSC
 CPF/CNPJ: 83.899.526/0001-82
 Objeto do Acesso: Patrimônio Genético
 Finalidade do Acesso: Pesquisa

Espécie

Hymenaea stigonocarpa

Título da Atividade: Tese de Doutorado - EXTRATOS NATURAIS DA REGIÃO DO PANTANAL E DO CERRADO BRASILEIRO COM POTENCIAL USO PARA INIBIDORES DE CORROSÃO

Equipe

Everton B Pollicarpi UFSC
 Almir Spinelli UFSC

Resultados Obtidos

Divulgação de resultados em meios científicos ou de comunicação

Identificação do meio onde foi divulgado: XXII Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Ele

Data do Cadastro: 22/10/2019 15:04:23

Situação do Cadastro: Concluído

Conselho de Gestão do Patrimônio Genético
 Situação cadastral conforme consulta ao SisGen em 15:39 de 22/10/2019.



SISTEMA NACIONAL DE GESTÃO
 DO PATRIMÔNIO GENÉTICO
 E DO CONHECIMENTO TRADICIONAL
 ASSOCIADO - **SISGEN**



Ministério do Meio Ambiente
CONSELHO DE GESTÃO DO PATRIMÔNIO GENÉTICO
 SISTEMA NACIONAL DE GESTÃO DO PATRIMÔNIO GENÉTICO E DO CONHECIMENTO TRADICIONAL ASSOCIADO

Comprovante de Cadastro de Acesso
Cadastro nº A9A3A63

A atividade de acesso ao Patrimônio Genético, nos termos abaixo resumida, foi cadastrada no SisGen, em atendimento ao previsto na Lei nº 13.123/2015 e seus regulamentos.

Número do cadastro: A9A3A63
 Usuário: UFSC
 CPF/CNPJ: 83.899.526/0001-82
 Objeto do Acesso: Patrimônio Genético
 Finalidade do Acesso: Pesquisa

Espécie

Hymenaea courbaril

Título da Atividade: Tese de Doutorado - EXTRATOS NATURAIS DA REGIÃO DO PANTANAL E DO CERRADO BRASILEIRO COM POTENCIAL USO PARA INIBIDORES DE CORROSÃO

Equipe

Everton B Pollicarpi UFSC
 Almir Spinelli UFSC
 Marcus Vinicius Santiago Urquiza UFMS - Campus Pantanal

Parcelas Nacionais

15.461.510/0004-86 / Fundação Universidade Federal de Mato Grosso do Sul

Data do Cadastro: 23/10/2019 08:57:16
 Situação do Cadastro: Concluído

Conselho de Gestão do Patrimônio Genético
 Situação cadastral conforme consulta ao SisGen em 8:57 de 23/10/2019.



SISTEMA NACIONAL DE GESTÃO
 DO PATRIMÔNIO GENÉTICO
 E DO CONHECIMENTO TRADICIONAL
 ASSOCIADO - **SISGEN**