



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA  
INSTITUTO DE QUÍMICA



**AVALIAÇÃO DA AÇÃO INIBIDORA DA POLPA DE JUÇARA  
(*Euterpe edulis*) COMO INIBIDOR DE CORROSÃO NA INDÚSTRIA  
DE PETRÓLEO**

ALEX DE MELO MONTEIRO

RIO DE JANEIRO  
2017

ALEX DE MELO MONTEIRO

**AVALIAÇÃO DA AÇÃO INIBIDORA DA POLPA DE JUÇARA (*Euterpe edulis*) COMO INIBIDOR DE CORROSÃO NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau para conclusão do curso Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientadores: Prof.<sup>a</sup>. Dra Eliane D'Elia

Prof.<sup>o</sup>. Dr. Daniel Perrone Moreira

Prof.<sup>o</sup>. Dr. Alexandre Guedes Torres

Rio de Janeiro, RJ

2017

ALEX DE MELO MONTEIRO

**AVALIAÇÃO DA AÇÃO INIBIDORA DA POLPA DE JUÇARA (*Euterpe edulis*) COMO INIBIDOR DE CORROSÃO NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO**

Projeto de conclusão de curso apresentado ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau para conclusão do curso de Química com Atribuições Tecnológicas.

Data de Aprovação: \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_

Banca examinadora:

---

Eliane D'Elia – Prof.<sup>a</sup>. Dra. – DQI/IQ- UFRJ (Orientador)

---

Emerson Schwingel Ribeiro – Prof. Dr., UFRJ

---

Klícia Carla de Santana de Lima – M<sup>a</sup>., UFRJ

*Dedico esta conquista a minha Mãe, Neuza, que nos momentos mais difíceis ao qual pensei em desistir, me deu forças e incentivo até este momento. À ela que foi meu porto seguro, renovando minhas forças para continuar a caminhada.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por ter me possibilitado chegar ao fim de uma longa e árdua jornada. À minha mãe Neuza Cavalcante, pelo incentivo e empenho ao me garantir um ensino de qualidade, sempre me ensinando a importância do esforço e acreditando no meu potencial mesmo nos momentos em que nem eu acreditava. Sem seu apoio, tenho certeza que essa conquista não seria possível e não estaria em uma das melhores universidades do país.

Agradeço aos professores que com grande maestria, foram capazes de transmitir seu conhecimento se tornando imprescindíveis para o meu crescimento profissional. Obrigado àqueles que me deram o exemplo de profissionalismo, ao qual me espelharei. Em especial, agradeço à professora Marta Eloísa Medeiros, por ser mais que uma profissional de educação de excelência, mas por ter se tornado uma grande amiga, me aconselhando em muitos momentos durante minha vida acadêmica. Meu obrigado à ela pelos diversos momentos de conversa e orientações sobre a carreira e a faculdade.

À ela que me orientou durante todo esse projeto, Eliane D'Elia. Agradeço pela orientação, que me proporcionou oportunidades de aprendizado que vão muito além da área desse projeto, acreditando no meu potencial enquanto estudante e pesquisador. Por manter sempre a porta aberta para os alunos, sendo sempre solícita às nossas dúvidas e questionamentos. Meu muito obrigado não somente pelos conhecimentos transmitidos, mas também pelas horas de conversas, pelas risadas, pela confiança e amizade depositada em mim.

Aos professores Daniel Perrone e Alexandre Torres, pela ajuda e pelo oferecimento dos materiais. Sempre muito solícitos às dúvidas e perguntas.

Aos amigos que fizeram parte da construção do sonho UFRJ desde o início, In-coelli Tavares, Ana Carolina, Luiz Cláudio Roque. Apesar de cada um ter ido para universidades diferentes, estivemos sempre juntos na realização dos nossos sonhos desde o pré vestibular. Agradeço a vocês, amigos, por serem

ouvidos às minhas reclamações, serem sorrisos nas minhas conquistas, pelos anos juntos acompanhando cada vitória e conquista um do outro. Sem vocês, minha caminhada seria muito mais árdua.

Aos amigos e companheiros de faculdade, Thamiris Pontes, Jessica Suhett, Léa Smarzaró, Vinícius Bayeh, Gabriel Luz pelos momentos divertidos, grupos de estudos, conhecimentos compartilhados e o apoio. Em especial, à Guilherme Barbosa, Taissa Souza, Érica, Kelly Ribeiro e Michelle André, cuja amizade e troca de conhecimentos foram imprescindíveis para minha formação e execução desse trabalho. Nada seria possível sem a companhia de vocês.

A grande amiga Nádila Maria que me ajudou e viveu grandes momentos na minha vida, a ela que jamais esquecerei o companheirismo e os momentos em que se disponibilizou me ouvir quando ninguém mais me entenderia. A minha gêmea de dia de aniversário, jamais poderei mensurar sua importância na minha formação e nem conseguirei agradecer suficiente a sua grande amizade e irmandade.

À doutora Klícia Carla de Santana de Lima e professor doutor Emerson Schwingel Ribeiro por aceitarem participar da banca de avaliação, contribuindo enormemente para o aperfeiçoamento deste trabalho.

À ANP e à PETROBRÁS, pelo apoio financeiro nesse projeto final de curso. Ao Programa Químico de Petróleo e Biocombustíveis pela oportunidade de realização desse projeto e do grande aprendizado com os docentes do programa durante as disciplinas ministradas.

Esse Trabalho de Conclusão de Curso foi realizado com o apoio financeiro da ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

## RESUMO

MONTEIRO, Alex de Melo. AVALIAÇÃO DA AÇÃO INIBIDORA DA POLPA DE JUÇARA (*Euterpe edulis*) COMO INIBIDOR DE CORROSÃO. Orientadores: Eliane D'Elia, Daniel Perrone Moreira e Alexandre Guedes Torres. Projeto Final de curso. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Este estudo avaliou a ação inibidora da polpa de juçara liofilizada na corrosão do aço-carbono 1020 em solução 1 mol L<sup>-1</sup> de HCl. Este estudo foi realizado através de ensaios gravimétricos, eletroquímicos de medidas de potencial de circuito aberto, curvas de polarização anódica e catódica e de impedância eletroquímica, além da análise morfológica da superfície do aço-carbono 1020 por microscopia eletrônica de varredura. A eficiência de inibição da polpa de juçara aumentou com a concentração do inibidor e tempo de imersão. A eficiência de inibição variou de 71 a 94% para 1000 mg L<sup>-1</sup> do inibidor após 4 e 24 horas de imersão respectivamente. Nos ensaios com variação de temperatura, a presença do inibidor diminuiu a energia de ativação do processo de corrosão e aumentou a eficiência de inibição, caracterizando um mecanismo de quimisorção do inibidor sobre a superfície metálica. As curvas de polarização potenciodinâmica indicaram que a polpa de juçara atuou como inibidores de adsorção, diminuindo a densidade de corrente anódica e catódica. Pelos ensaios de impedância eletroquímica, os diagramas de Nyquist indicaram aumento da resistência de transferência de carga na presença do inibidor em todas as concentrações e a adsorção do inibidor na superfície metálica obedeceu à isoterma de Langmuir. A análise morfológica da superfície do aço-carbono por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrou que a superfície aço-carbono 1020 imerso em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> apresenta uma superfície rugosa, característica de corrosão uniforme. Entretanto, quando imerso em solução contendo o inibidor, observa-se uma superfície muito menos rugosa, mostrando que a superfície do metal foi protegida. Em meio altamente salino, os ensaios gravimétricos não apresentaram resultados satisfatórios como em meio ácido, obtendo-se uma eficiência de inibição de 55% para 1000 mg L<sup>-1</sup> de inibidor após 8 horas de imersão.

## ABSTRACT

MONTEIRO, Alex de Melo. AVALIAÇÃO DA AÇÃO INIBIDORA DA POLPA DE JUÇARA (*Euterpe edulis*) COMO INIBIDOR DE CORROSÃO NA INDÚSTRIA DE PETRÓLEO. Orientadores: Eliane D'Elia, Daniel Perrone Moreira e Alexandre Guedes Torres. Projeto Final de curso. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

In this study, it was investigated the inhibition effect of the juçara's lyophilized pulp on the corrosion of carbon steel 1020 in 1 mol L<sup>-1</sup> of HCl. This study was performed by weight loss measurements, open circuit potential measurements, anodic and cathodic polarization curves, electrochemical impedance and morphological analysis of 1020 carbon steel by scanning electron microscopy (SEM). The inhibition efficiency of the juçara's pulp has been increased as the inhibitor concentration and by the time of the analysis. Inhibition efficiency ranged from 71 to 94% for 1000 mg L<sup>-1</sup> inhibitor after 4 and 24 hours immersion respectively. In the variation temperature analyses, the presence of the inhibitor decreased the apparent activation energy associated with carbon steel corrosion process and increased the inhibition efficiency, characterizing a chemisorption's mechanism of the inhibitor on metal surface. The polarization curves showed that juçara's pulp acted as an adsorption inhibitor, decreasing the anodic and cathodic current density. By the electrochemical impedance analysis, the Nyquist's diagrams showed the resistance charge transfer increased in the presence of the inhibitor in all concentrations. The adsorption of the inhibitor on the steel surface was consistent with the Langmuir adsorption isotherm. The morphological analysis of carbon steel surface by SEM indicated that the surface of the 1020 carbon steel immersed in HCl 1 mol L<sup>-1</sup> has a rough surface indicating a uniform corrosion. However, when immerse in a solution containing the inhibitor, it was observed a smoother surface proving that the metal surface was protected. In highly saline medium, gravimetric analysis did not show satisfactory results as in acid medium, obtaining an inhibition efficiency of 55% for 1000 mg L<sup>-1</sup> of inhibitor after 8 hours of immersion.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Panorama do consumo de derivados do petróleo.....	24
Figura 3.2 - Produção mundial de petróleo. ....	25
Figura 3.3 - Diagrama de polarização demonstrando a ação de um inibidor anódico: (a) com inibidor e (b) sem inibidor.....	28
Figura 3.4 – Diagrama de polarização demonstrando a ação de um inibidor catódico: (a) com inibidor e (b) sem inibidor.....	29
Figura 3. 5 - Estrutura básica dos flavonóides. Fonte: Martínez-Flórez et al., 2002..	33
Figura 3.6 - Espectro de cores em soluções de antocianinas, variando o pH do meio. .....	34
Figura 3.7 - Estruturas das antocianinas encontradas em alimentos, de acordo com posição do substituintes. ....	35
Figura 3.8 - Curvas de Polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ ). Fonte: Stephan Wolyneec.....	37
Figura 3.9 - Representação de um método da extrapolação das retas de Tafel. ....	39
Figura 3. 10 - Diagrama de Nyquist para um processo corrosivo simples de uma única constante de tempo. ....	42
Figura 4.1 - Polpa de Juçara após liofilização.....	48
Figura 4.2 - Sistema para ensaio gravimétrico variando a concentração e o tempo à temperatura ambiente, em meio ácido. ....	49
Figura 4.3 - Sistema de aquecimento, utilizado nos ensaios gravimétricos com variação de temperatura .....	50
Figura 4.4 - Potenciostato acoplado a um microcomputador usado nas análises de impedância eletroquímica e polarização. ....	52
Figura 4.5 - Célula Eletroquímica composta por 3 eletrodos contendo $1000 \text{ mg L}^{-1}$ de polpa de juçara em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ . ....	53
Figura 4.6 - Microscópio eletrônico de varredura do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM).....	55
Figura 5.1 - Gráfico de Arrhenius para o aço-carbono 1020 em solução $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ após 2 h de imersão na ausência e presença de $200 \text{ mg L}^{-1}$ da polpa de juçara .....	59

Figura 5.2 – Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e na presença da polpa de juçara em diferentes concentrações. ....	61
Figura 5.3 - Isotherma de Langmuir obtida a partir dos ensaios de EIE, em solução de HCl 1 mol L <sup>-1</sup> , em diferentes concentrações de polpa de juçara. ....	62
Figura 5.4 - Curvas de polarização anódica e catódica, obtidas para o aço-carbono 1020 em solução HCl 1 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença da polpa de juçara em diferentes concentrações. ....	63
Figura 5. 5 - Análise morfológica da superfície do aço carbono 1020 pela técnica de MEV após 2 horas de imersão. (A) corpo de prova em solução aquosa HCl 1 mol L <sup>-1</sup> ; (B) corpo de prova em solução aquosa HCl 1 mol L <sup>-1</sup> na presença de 400 mg L <sup>-1</sup> de polpa de juçara. ....	65

## LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Exemplos de Inibidores e suas funções.....	26
Tabela 3.2 - Tabela comparativa entre Juçai e Açaí - EMBRAPA 2010 .....	31
Tabela 3.3 - Tabela comparativa de compostos fenólicos entre frutos de Juçara e Jaboticaba	32
Tabela 4.1- Composição química do aço carbono 1020 .....	46
Tabela 5.1 - Ensaio Gravimétrico para aço-carbono 1020, na ausência e presença da polpa de juçara em diferentes concentrações e tempos de imersão em solução de HCl 1 mol L <sup>-1</sup> . .....	56
Tabela 5.2 - Ensaio Gravimétrico para aço-carbono 1020, na ausência e presença de 1000 mg L <sup>-1</sup> da polpa de juçara após 8 horas de imersão em solução altamente salina.....	57
Tabela 5.3 - Ensaio gravimétrico para aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L <sup>-1</sup> , após 2 h de imersão na ausência e presença de 200 mg L <sup>-1</sup> da polpa de juçara em diferentes temperaturas.....	58
Tabela 5.4 - Parâmetros eletroquímicos dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e na presença da polpa de juçara em diferentes concentrações.....	60
Tabela 5.5 - Parâmetros cinéticos obtidos das curvas de Tafel para o aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença da polpa de juçara.....	64
Tabela 8.1 - Resultados dos ensaios gravimétricos para aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença da polpa de juçara em diferentes concentrações com tempo de imersão de 4 horas.....	74
Tabela 8.2 - Resultados dos ensaios para aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença da polpa de juçara em diferentes concentrações com tempo de imersão de 24 horas.....	75

Tabela 8.3 - Resultados dos ensaios gravimétricos para aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença da polpa de liofilizada em diferentes concentrações com tempo de imersão de 48 horas.....76

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>AISI</b>	American Iron and Steel Institute
<b>C<sub>dl</sub></b>	Capacitância da dupla camada elétrica
<b>CE</b>	Contra-eletrodo
<b>DP</b>	Desvio padrão
<b>E<sub>a</sub></b>	Energia de ativação aparente
<b>E<sub>CA</sub></b>	Potencial de circuito aberto
<b>E<sub>corr</sub></b>	Potencial de corrosão
<b>ECS</b>	Eletrodo de calomelano saturado
<b>EI</b>	Eficiência de inibição
<b>EIE</b>	Espectroscopia de impedância eletroquímica
<b>ER</b>	Eletrodo de referência
<b>ET</b>	Eletrodo de trabalho
<b>F</b>	Constante de Faraday
<b>f<sub>max</sub></b>	Frequência correspondente ao máximo da impedância imaginária
<b>FRA</b>	Frequency Response Analyse
<b>GPES</b>	General Purpose Electrochemical System
<b>j<sub>a</sub></b>	Densidade de corrente anódica
<b>j<sub>c</sub></b>	Densidade de corrente catódica
<b>j<sub>corr</sub></b>	Densidade de corrente de corrosão
<b>K<sub>ads</sub></b>	Constante de equilíbrio de adsorção
<b>MET</b>	Método da extrapolação de Tafel
<b>MEV</b>	Microscopia eletrônica de varredura
<b>η</b>	Sobretensão
<b>PJL</b>	Polpa de Juçara Liofilizada
<b>r</b>	Coeficiente de correlação linear
<b>R<sub>ct</sub></b>	Resistência de transferência de carga
<b>R<sub>p</sub></b>	Resistência de polarização
<b>R<sub>s</sub></b>	Resistência da solução

<b>SAE</b>	Society of automotive engineers
<b><math>W_{\text{corr}}</math></b>	Taxa de corrosão
<b><math>Z_i</math></b>	Impedância imaginária
<b><math>Z_r</math></b>	Impedância real
<b><math>\beta_a</math></b>	Constante anódica de Tafel
<b><math>\beta_c</math></b>	Constante catódica de Tafel
<b><math>\theta</math></b>	Grau de recobrimento
<b><math>\omega</math></b>	Frequência angular

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	18
2 OBJETIVOS .....	19
2.1. Objetivo Geral .....	19
2.2. Objetivos Específicos .....	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	20
3.1. Corrosão .....	20
3.1.1. Conceitos básicos sobre a corrosão .....	20
3.1.2. Aço-carbono .....	21
3.1.3. Corrosão do aço-carbono em meio ácido e altamente salino .....	22
3.1.4. Corrosão na indústria do petróleo .....	23
3.2. Inibidores de Corrosão .....	26
3.2.1. Conceitos gerais .....	27
3.2.2. Inibidores Anódicos .....	27
3.2.3. Inibidores Catódicos .....	29
3.2.4. Inibidores Adsorção .....	30
3.3. Juçara ( <i>Euterpe edulis</i> ) .....	30
3.3.1. Composição Química do fruto da Juçara .....	31
3.3.2. Antocianinas .....	32
3.4. Técnicas Eletroquímicas .....	35
3.4.1. Determinação do potencial de corrosão e medidas de polarização .....	36
3.4.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	39
3.5. Adsorção .....	43
3.5.1. Adsorção Química .....	43
3.5.2. Adsorção Física .....	44
3.6. Isoterma de Langmuir .....	44

3.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	45
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	46
4.1. Meio Corrosivo .....	46
4.1.1. Meio de HCl 1mol L <sup>-1</sup> .....	47
4.1.2. Meio salino saturado com CO <sub>2</sub> .....	47
4.2. Obtenção do Inibidor de estudo e determinação da composição química da polpa de juçara. ....	47
4.2.1 Obtenção do Inibidor.....	47
4.3. Ensaio gravimétricos e determinação das eficiências de inibição (EI) com variação de tempo, concentração e temperatura .....	48
4.3.1. Ensaio gravimétricos com variação de tempo e concentração em meio ácido HCl 1 mol L <sup>-1</sup> .....	48
4.3.2. Ensaio gravimétricos com variação de temperatura .....	50
4.3.3. Ensaio gravimétricos em meio altamente salino e saturado de CO <sub>2</sub> .....	51
4.4. Ensaio eletroquímicos .....	52
4.5. Análise morfológica da superfície usando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	56
5.1. Ensaio gravimétrico na presença e ausência da polpa de juçara em diferentes concentrações e tempos de imersão .....	56
5.1.1 Em meio ácido de HCl 1 mol L <sup>-1</sup> .....	56
5.1.2 Em meio altamente salino saturado de CO <sub>2</sub> .....	57
5.2. Ensaio gravimétrico com variação de temperatura na presença e ausência da polpa de juçara .....	58
5.3. Ensaio eletroquímicos .....	60
5.3.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	60
5.5.2. Curvas de polarização potenciodinâmica .....	63
5.4. Análise morfológica da superfície do aço carbono 1020 pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	64

6 CONCLUSÕES .....	66
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	68
8 APÊNDICE .....	74

## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão ou deterioração de um material é responsável por diversos problemas encontrados pelos segmentos da construção civil e industrial, tais como, explosões de caldeiras, rompimento de adutoras de água ou derramamentos de petróleo, provocados por furos em tanques e oleodutos. A corrosão representa uma enorme perda econômica, sendo estimado o custo total anual da corrosão nas cidades industrializadas em torno de 4% do produto nacional bruto. Há uma estimativa que no Brasil os prejuízos decorrentes do processo de corrosão ultrapassam a casa dos bilhões de dólares (CHIAVERINI, 2002).

Uma das maneiras mais estudadas e utilizadas nesses segmentos em forma de combate frente à corrosão é a utilização de inibidores. O uso destes compostos retarda o processo de corrosão e mantém a taxa relativa destes processos em valores mínimos, oferecendo um aumento expressivo da vida útil dos materiais. Vários inibidores de corrosão vêm sendo estudados na tentativa de conter o problema de corrosão em ligas metálicas empregadas na indústria petroquímica. Devido ao aumento necessário de políticas ambientais mais severas, a busca incansável por um inibidor de corrosão ambientalmente adequado se tornou primordial (CARDOSO, 2015; SÁ, 2011).

Atualmente os trabalhos na área ambiental estão em crescente desenvolvimento não só em corrosão mas em diversas vertentes industriais. Esses inibidores são hoje chamados de inibidores naturais, verdes ou ecológicos e têm sido amplamente discutido em fóruns científicos. Dentre as matérias primas naturais, os extratos de plantas, frutas e os resíduos industriais têm se destacado, sendo vistos como uma fonte ambientalmente adequada, renovável e barata e que podem ser extraídos através de procedimentos simples e de baixo custo (RAJA e SETHURAMAN, 2008; SOUZA, 2014; SPINELLI, 2009).

## **2 OBJETIVOS**

### **2.1. Objetivo Geral**

Realizar um estudo da polpa de Juçara liofilizada como potencial inibidor natural da corrosão do aço-carbono AISI 1020, em meio ácido  $1 \text{ mol L}^{-1}$  e em meio altamente salino saturado com  $\text{CO}_2$ . Serão realizados ensaios gravimétricos em ambos meios corrosivos e ensaios eletroquímicos em meio ácido, usando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, curvas de polarização potenciodinâmica e análise morfológica da superfície.

### **2.2. Objetivos Específicos**

1. Analisar o comportamento do inibidor através de ensaios gravimétricos em diferentes concentrações e tempos de imersão em ambos os meios.
2. Avaliar o efeito da temperatura na eficiência de inibição do aço-carbono 1020 na ausência e presença da polpa de Juçara em meio ácido, obtendo informações acerca do mecanismo de inibição.
3. Avaliar o efeito da concentração da polpa de Juçara, através de ensaios eletroquímicos em meio ácido.
4. Analisar a morfologia da superfície metálica, verificando se houve inibição do ataque corrosivo em meio ácido.

## **3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **3.1. Corrosão**

#### **3.1.1. Conceitos básicos sobre a corrosão**

Num aspecto geral, a corrosão é definida como a deterioração de um material geralmente metálico, através de um processo químico ou eletroquímico do meio ao qual está inserido, sendo ela associada ou não a esforços mecânicos. Essa deterioração, provocada pela interação físico-química entre o material e o meio, pode gerar alterações prejudiciais indesejáveis, tornando-o inadequado para o uso. A corrosão é, geralmente, um fenômeno que ocorre de modo espontâneo, os metais tendem a reagir espontaneamente com líquidos ou gases presentes no meio operacional ao qual está inserido. Este processo está constantemente transformando os materiais metálicos, de modo que a durabilidade e o desempenho dos mesmos deixam de satisfazer o fim a que se destinam (GENTIL, 2011).

Alguns autores também consideram como um processo de corrosão a deterioração de materiais não metálicos, como o concreto, borracha, polímeros e madeira. Por exemplo, a deterioração desses materiais seja por ação de sulfato como no cimento, a perda da elasticidade da borracha devida a oxidação por ozônio ou até mesmo a perda da resistência mecânica da madeira exposta à solução de ácidos ou sais ácidos relativos à hidrólise da celulose são considerados casos de corrosão (GENTIL, 2011).

Os processos de corrosão de materiais metálicos se passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. Os problemas causados devido à corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades como, por exemplo, nas indústrias química, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transporte aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações (CHAUHAM, 2007).

As medidas de controle e prevenção são necessários e planejados já no projeto inicial, visto que a corrosão é responsável por elevados gastos com substituição de peças e equipamentos degradados. A perda de peças metálicas por ação da corrosão tem preocupado especialistas da área industrial no país que buscam constantemente não só o aperfeiçoamento dos processos, o desenvolvimento de novos métodos e materiais visando a proteção, como também a investigação de novas ligas que apresentem maior resistência à corrosão. (CHIAVERINI, 2002).

### **3.1.2. Aço-carbono**

As ligas metálicas chamadas de aço-carbono são constituídas basicamente de ferro e carbono, apresentando alguns traços de manganês, fósforo, silício e enxofre. A quantidade de carbono, principal elemento endurecedor, define sua classificação e é constituído por cerca de 0,008% a 2,0% de carbono (FERRANTE, 1996; KODAMA, 2011).

O sistema de classificação mais adotado são os da American Iron and Steel Institute – AISI” e o da “Society of Automotive Engineers – SAE”. As ligas de aço-carbono possuem baixo custo em comparação a outras, uma boa resistência mecânica, fácil manipulação, fazendo dessa liga muito viável a ser usada nas plantas industriais e construção de estruturas e equipamentos. Suas aplicações são amplas também na indústria automobilística e na petroquímica, constituindo parafusos, tubos, dutos e tanques (CHIAVERINI, 2002).

O custo mais baixo, a facilidade de fabricação dos equipamentos, a resistência e a disponibilidade do aço carbono fazem deste material uma das ligas mais usadas na indústria do petróleo. Assim a necessidade de medidas para minimizar o processo de degradação e, conseqüentemente evitar prejuízos econômicos em virtude da substituição periódica de equipamentos e/ou paradas de produção se tornaram imprescindíveis (ROCHA, 2012).

### 3.1.3. Corrosão do aço-carbono em meio ácido e meio altamente salino

A indústria de petróleo é um dos setores onde há grande incidência de problemas associados à corrosão, que podem ocorrer nas etapas de extração do óleo e gás, durante o transporte, em operações de refino e, também, na estocagem dos produtos finais (SILVA, 2013)

No processo de extração do petróleo, pode-se exemplificar a etapa de acidificação da matriz com o objetivo de promover a estimulação de poços, etapa essa que é necessária por causa do depósito de substâncias sólidas que obstruem parcialmente os espaços porosos e canais da matriz rochosa, diminuindo assim a capacidade de produção do poço. Uma solução de ácido clorídrico de 15 a 28% é empregada em rochas carbonáticas. O grande gargalo no uso do ácido clorídrico, é a elevada taxa de corrosão imposta aos diferentes materiais metálicos que constituem a estrutura do poço (CARDOSO, 2005).

O ácido clorídrico, comumente empregado e o meio deste estudo, é extremamente usado em banhos de decapagem ácida na indústria petroquímica com finalidade de remover incrustações. Para o ferro, principal componente do aço carbono, o ataque corrosivo do ácido clorídrico sobre a superfície metálica se verifica pela dissolução do ferro, dada pela seguinte reação apresentada abaixo (ROCHA, 2014):



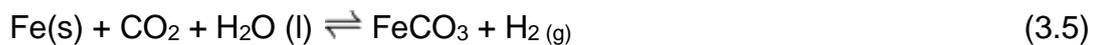
No mecanismo eletroquímico ocorrem as reações catódicas e anódicas. A corrosão em meio ácido é um mecanismo eletroquímico no qual o ferro metálico sofre oxidação (reação anódica) e o hidrogênio sofre redução (reação catódica).



Somando-se as equações (3.2) e (3.3), obtém-se a equação global de oxidação-redução apresentada abaixo:



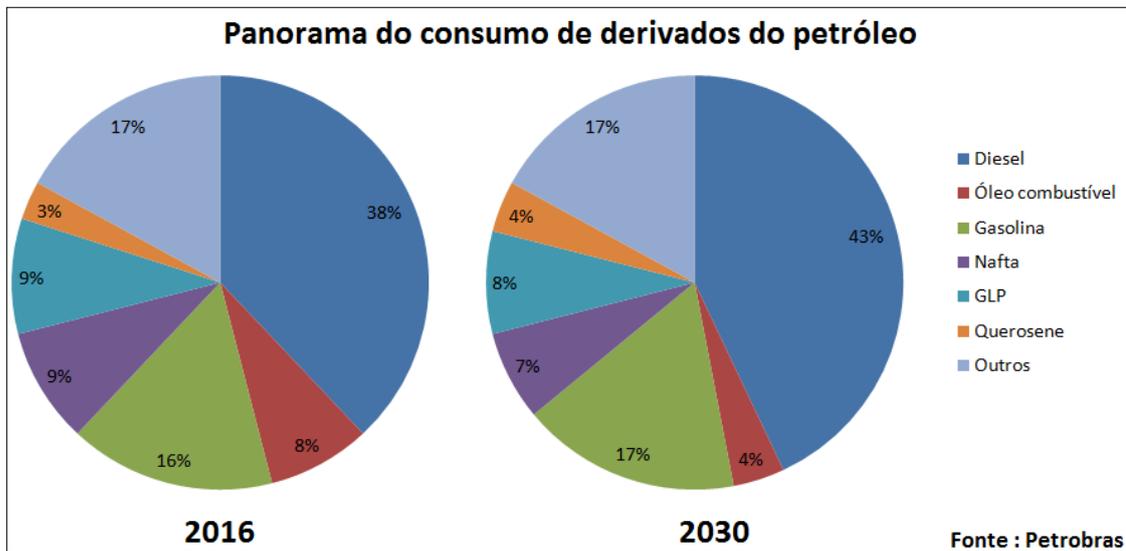
O processo de corrosão por  $\text{CO}_2$  (sweet corrosion) ataca os materiais metálicos devido à natureza ácida do dióxido de carbono dissolvido, que gera o  $\text{H}_2\text{CO}_3$  (ácido carbônico).



#### 3.1.4. Corrosão na indústria do petróleo

Com o avanço tecnológico na indústria petroquímica, inclusive no meio de exploração não tão comum como o do pré-sal, os custos da corrosão evidentemente se elevam. Os gastos com este processo tornaram-se um fator de importância ainda maior a ser considerado já na fase de projeto de grandes instalações industriais para evitar ou minimizar futuros problemas relativos ao processo corrosivo dos materiais na planta industrial (MACEDO, 2013).

As pesquisas apontam que 30% do aço produzido no mundo são destinados não mais a produção novos equipamentos e sim na reposição e manutenção de peças, partes de equipamentos e instalações degradadas pela corrosão. Os EUA possuem prejuízos anuais na ordem de 300 bilhões de dólares. No Brasil estima-se um prejuízo por volta de 3,5% de seus PIB. Portanto, uma das tarefas mais desafiadoras e difíceis para as indústrias é a proteção dos metais contra a corrosão (KOCH, 2012; MACEDO, 2013)



**Figura 3.1 - Panorama do consumo de derivados do petróleo.**

O segmento de exploração, desenvolvimento e refino do setor petroquímico está em constante expansão devido à alta demanda pelos produtos desses processos e pela necessidade por novas tecnologias para aprimorar cada vez mais tanto o desenvolvimento da indústria quanto para se enquadrar as regras ambientais (FELIPE, 2013).

A demanda desses produtos deve crescer, acompanhando a expansão do setor nacional de petróleo e gás. A produção de petróleo e gás está ligada à demanda global por energia. Na figura 3.2, a projeção esperada para os próximos 5 anos é um crescimento de 2,1% na produção mundial de petróleo.

Estima-se que cerca de 40% dos problemas em plantas industriais estão relacionados a processos de corrosão. As perdas econômicas geradas pela corrosão podem ser de ordem direta (associadas à substituição de peças ou equipamentos) ou indireta (relacionadas às paralisações do processo industrial por motivo de limpeza ou substituição de peças corroídas, ou perda de eficiência do setor entre outros) (Gentil, 2011).

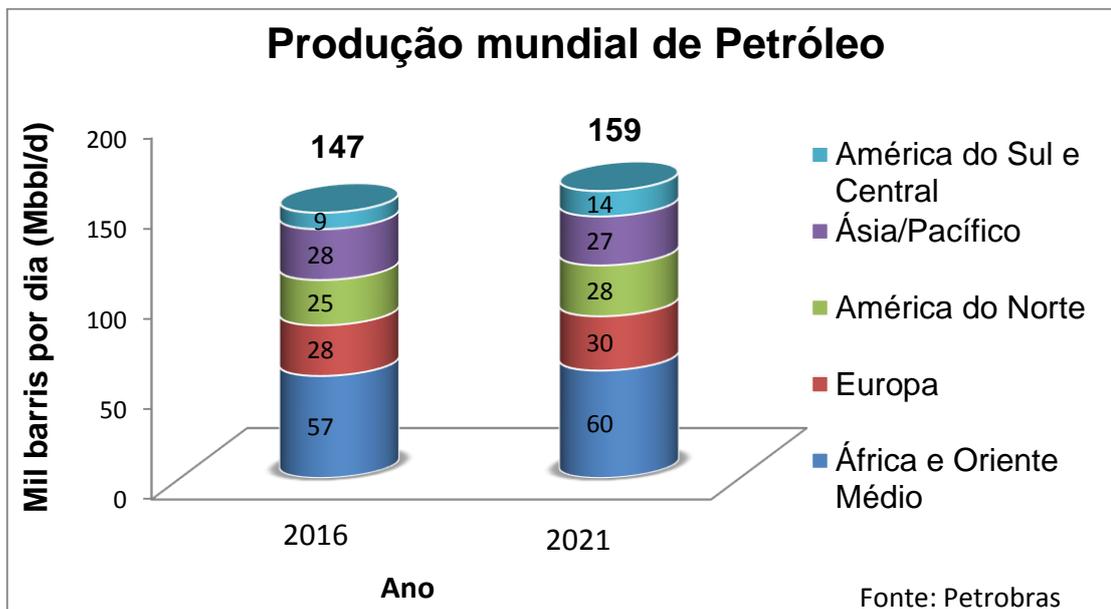


Figura 3.2 - Produção mundial de petróleo.

Atualmente, com a demanda de políticas ambientais, o cuidado para que não ocorra algum acidente ou vazamento pelo qual o meio ambiente possa ser afetado cresceu esporadicamente. Os vazamentos de tanques de armazenamento de combustíveis, de tubulações de transporte e oleodutos que causariam danos ambientais tanto solos, lençóis freáticos, mares, rios e lagos, provocados pela corrosão geram impactos de custos elevadíssimos e na maioria das vezes difíceis de serem contornados. Os inibidores de corrosão são adicionados aos fluidos de perfuração, principalmente aos fluidos a base de água, com objetivo de proteger tanques de armazenamento, colunas de perfuração, tubulações e outras estruturas metálicas. Segundo especialistas, o mercado desses inibidores foi maior do que 50 milhões de dólares em 2013 (PERREIRA, 2013; MENEES, 2007).

Por esses motivos, há uma forte necessidade de se estabelecer um método de proteção desses dutos, preferencialmente em fase de projeto, seja ele em forma de revestimentos, inibidores de corrosão, proteção catódica, monitoração periódica preventiva a fim de acompanhar o estado real dessas tubulações, evitando assim, um custo ainda maior com danos porventura ocorridos (GENTIL, 2011; ALENCAR, 2013).

### 3.2. Inibidores de Corrosão

As famílias químicas dos inibidores são muito variadas, sendo na sua maioria, protegidas por patentes. Atualmente existe pressão para regularização desses produtos. O mercado hoje começa a exigir a utilização de inibidores, tanto de corrosão quanto de incrustação, mais amigáveis ao meio ambiente, especialmente em ambientes *offshore*. Os órgãos ambientais do Reino Unido, Noruega, Dinamarca e Holanda impuseram critérios de biodegradabilidade, limite de toxicidade marinha e bioacumulação para os inibidores de corrosão e incrustação que são usados no Mar do Norte. Logo, essas medidas e imposições geram uma grande demanda por inibidores de corrosão ecológicos. A tabela 3.1 mostram alguns exemplos de inibidores empregados na indústria (RIOS, 2011; MAINIER, 2004; ROCHA, 2010).

**Tabela 3. 1 - Exemplos de Inibidores e suas funções.**

<b>Produtos Químicos</b>	<b>Função</b>
Amidas	Inibidores de corrosão
Aminas	Inibidores de corrosão
Sais de Amônio quaternário	Inibidores de corrosão
Sais de Aminas	Inibidores de corrosão
Sais de Amônio quaternário imidazolina	Inibidores de corrosão
Polissulfonato de vinila	Inibidores de incrustação (HTHP)
Ácido fosfônico	Inibidores de incrustação
Fosfonatos	Inibidores de incrustação
Copolímeros de ácido acrílico e sulfonato de vinila	Inibidores de incrustação

### 3.2.1. Conceitos gerais

Segundo Gentil, podemos definir um inibidor como sendo uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações apropriadas no meio corrosivo consegue reduzir ou eliminar o ataque corrosivo. Os inibidores de corrosão são usados nos mais diversos segmentos industriais, como medida de proteção contra corrosão em equipamentos, estruturas metálicas, sistemas de refrigeração, na geração a vapor, na produção, transporte e armazenamento de petróleo e gás (MAINIER, 2004).

Para o uso dos inibidores, alguns fatores devem ser considerados como as causas da corrosão, o custo dos inibidores e a vida útil do equipamento a fim de avaliar a sua viabilidade econômica do seu uso e por fim o grau de toxicidade para adequação as normas ambientais.

Os inibidores de corrosão atuam através da formação de uma barreira ou de um filme sobre a superfície metálica, impedindo ou retardando as reações de corrosão. Podem inclusive, modificar o meio corrosivo de modo a amenizar a agressividade desse meio. Existem diferentes classificações para os inibidores de corrosão, entre as quais aquelas baseadas na composição e no comportamento. Quanto à composição, podemos classificá-los como inibidores orgânicos ou inorgânicos. E em relação ao comportamento, podemos classificá-los então como inibidores anódicos, catódicos, de adsorção, entre outros (MAINIER, 2004).

### 3.2.2. Inibidores Anódicos

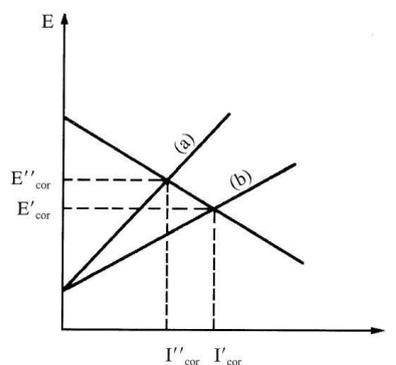
Os inibidores anódicos agem reprimindo reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação do anodo. Normalmente, reagem com o produto de corrosão inicialmente formado, gerando assim um filme aderente e extremamente insolúvel na superfície do metal, resultando numa polarização anódica. Substâncias como hidróxidos, carbonatos, silicatos e boratos são exemplos clássicos de inibidores anódicos. Essas substâncias reagem com os íons metálicos  $M^{n+}$  produzidos no

anodo, resultando em produtos insolúveis que apresentam ação protetora para a superfície metálica (GENTIL, 2011).

Nos inibidores anódicos, esses produtos insolúveis são quase sempre hidróxidos, proveniente da hidrólise dos inibidores tipo carbonatos, silicatos, entre outros, o que produz íons hidróxido. Podemos usar como exemplo, os carbonatos que têm sua hidrólise com formação do íon hidroxila reage com o íon metálico formado no anodo (MAINER, 2004).



Os inibidores anódicos possuem uma concentração crítica para inibição. Se a concentração do inibidor for menor do que esta concentração crítica, o produto insolúvel e protetor não se forma em toda a extensão da superfície a proteger, tendo-se então corrosão localizada nas áreas não protegidas. Deve-se, portanto, manter a concentração do inibidor acima do valor crítico, em todas as partes do sistema (GENTIL, 2011). A ação de um inibidor anódico faz com que haja deslocamento do potencial de corrosão para valores mais elevados, com diminuição da densidade de corrente de corrosão.



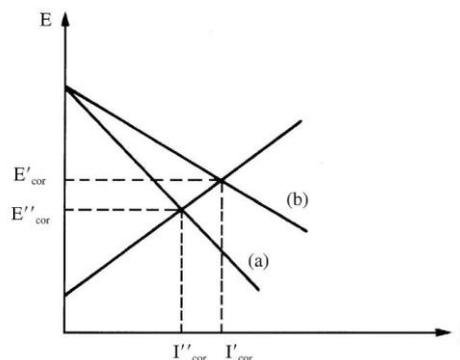
Fonte: Vicente Gentil

**Figura 3.3 - Diagrama de polarização representando a ação de um inibidor anódico: (a) com inibidor e (b) sem inibidor.**

### 3.2.3. Inibidores Catódicos

O inibidores catódicos atuam reprimindo as reações catódicas. Algumas substâncias, como sais de arsênio, atuam como inibidores catódicos, diminuindo o desprendimento de hidrogênio. Outros exemplos deste tipo de inibidor são os sulfatos de zinco, magnésio e níquel, pois os íons desses metais formam com as hidroxilas os seus respectivos hidróxidos insolúveis –  $Zn(OH)_2$ ,  $Mg(OH)_2$  e  $Ni(OH)_2$  – ocorrendo a precipitação, bloqueando a superfície e assim cessando o processo de corrosão. Os inibidores catódicos atuam realizando uma polarização catódica (GENTIL, 2011).

O metal, no catodo, não entra em solução mesmo que este não esteja totalmente coberto, não podendo haver a corrosão localizada nessas áreas específicas. Os inibidores catódicos, em quaisquer concentrações utilizadas, são mais seguros que os inibidores anódicos. A ação de um inibidor catódico faz com que o potencial de corrosão seja deslocado para valores menores, com diminuição da densidade de corrente de corrosão (WOLYNEC, 2003).



Fonte: Vicente Gentil

**Figura 3.4 – Diagrama de polarização representando a ação de um inibidor catódico: (a) com inibidor e (b) sem inibidor**

### 3.2.4. Inibidores Adsorção

Os inibidores de adsorção funcionam como películas protetoras sobre a superfície metálica. Algumas substâncias apresentam a capacidade de formar películas sobre as regiões anódicas e catódicas, interferindo assim na ação eletroquímica. Neste grupo estão incluídas moléculas orgânicas com grupos fortemente polares. Dentre as substâncias desse grupo, destacam-se os coloides e substâncias orgânicas com átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre. Pode-se citar também os aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, ureia e tiouréias substituídas (GENTIL, 2011).

### 3.3. Juçara (*Euterpe edulis*)

A juçara (*Euterpe edulis* Martius) é uma palmeira nativa da Mata Atlântica, no Brasil. Muito explorada pela indústria alimentícia pois seu caule é usado para produção de palmito de excelente qualidade a ser comercializado, possuindo uma alta demanda no mercado. Além do caule, a palmeira também produz frutos bem parecidos com o açaí (DIAZ, 2008).

A palmeira juçara atualmente se encontra ameaçada de extinção devido à prática indiscriminada do extrativismo do palmito e a redução efetiva da área composta pelo bioma. A palmeira possui um grande potencial de exploração em termos ecológicos e econômicos, por isso surge a necessidade de propor projetos e esforços como medida de proteção da extinção dessa palmeira e avaliar alternativas tecnológicas para o aproveitamento dos frutos. O processamento do fruto da juçara para obtenção da polpa, um dos projetos de valorização da palmeira, ainda é uma atividade recente.

Uma das alternativas altamente viáveis e que está em crescente estudo e prática seria o aproveitamento e processamento dos frutos da palmeira juçara. Obtém-se um produto muito parecido, em termos de textura, cor, sabor e valor nutricional, ao açaí da espécie de palmeira *Euterpe oleraceae* (SILVA, 2004).

### 3.3.1. Composição Química do fruto da Juçara

Pertencente ao mesmo gênero botânico *Euterpe*, as palmeiras Juçara e Açaí produzem frutos muito semelhantes entre si, em termos de sabor, cor e textura. Porém, pesquisas salientam que o fruto da juçara possui cerca de 4 vezes mais antocianina (antioxidante) que o fruto do Açaí. Além disso, o fruto da Juçara possui também 30 vezes mais antocianinas que o próprio vinho. A tabela 3.2 faz um comparativo entre os frutos ( FIGUEREDO, 2008).

Em uma comparação nutricional entre os frutos da Juçara e do Açaí, foi notado que os frutos da Juçara possuem mais ferro (70% a mais), potássio (63% a mais) e provitamina A que os frutos do açaí. Muitas pesquisas têm sido focadas nesses compostos fenólicos, os quais estão presentes na casca de uvas escuras e, conseqüentemente no vinho tinto. A presença de polifenol em vinhos de uma forma geral é mais abundante em vinhos tintos do que em vinhos brancos. Os componentes presentes no vinho tinto são conhecidos como potentes antioxidantes, seriam eles os flavonóides (TOMEI, 2007).

**Tabela 3. 2 - Tabela comparativa entre Juçará e Açaí**

Empresa	Sólidos Totais	Antocianinas <sup>a</sup> (mg/100g)	Atividade antioxidante (µmol/g)
Juçará <sup>b</sup>	14,40	162,06	55,38
Açaí fino <sup>c</sup>	10,4	36	19,9

a - expresso em cianidina-3-glucosídeo; b - polpa do fruto de juçara; c - polpa do fruto do açaí

INADA *et al* mostraram em seu recente trabalho, um comparativo entre os compostos fenólicos da juçara e da jabuticaba. A polpa da juçara apresenta um alto teor de antocianinas, compostos fenólicos pertencentes ao grupo dos flavonóides, especificamente a cianidina-3-O-rutinosídeo e cianidina-3-O-glicosídeo como pode ser visto na tabela 3.3. O teor de compostos fenólicos presentes nos frutos da Juçara são maiores inclusive que Açaí, amora, mirtilo, framboesa e morango.

As antocianinas apresentam grande importância devido ao seu poder antioxidante. Atualmente se conhece 20 antocianinas, mas apenas 6 delas são importantes na tecnologia de alimentos: pelargonidina, cianidina, delphinidina, peonidina, petunidina e malvidina. As demais são relativamente raras e são normalmente encontradas em flores e folhas (DEGÁSPARI, 2004).

**Tabela 3. 3 - Tabela comparativa de compostos fenólicos entre frutos de Juçara e Jabuticaba**

Composto	Juçara		Jabuticaba	
	Fruta inteira	Polpa	Fruta inteira	Polpa
Ácido gálico	28.4±0.1	2.8±0.2	54.3±1.0	21.6±0.3
Cianidina-3-O-glicosídeo	611.4±8.4	4251.8±77.6	2799.4±176.5	4.39±0.0
Cianidina-3-O-rutinosídeo	1951.9±195.6	12552.1±164.5	ND	ND

### 3.3.2. Antocianinas

O termo antocianina é de origem grega, anthos, uma flor, e kyanos, azul escuro. Elas compõem o maior grupo de pigmentos de origem vegetal. Suas funções nos vegetais são variadas, antioxidantes, proteção à ação da luz, mecanismo de defesa e função biológica. Os pesquisadores descrevem que as antocianinas possuem um potente poder antioxidante comparado com antioxidantes mais clássicos. As antocianinas são pertencentes ao grupo dos flavonóides, grupo de pigmentos naturais com estruturas fenólicas variadas (NIJVELDT et al, 2001, SCHULTZ, 2008).

Os flavonóides, por sua vez, são compostos químicos com estruturas polifenólicas de baixo peso molecular. São os responsáveis pela coloração das folhas e flores. Segundo Beecher (2003) já foram identificados mais de 8000 componentes da família dos flavonóides. Esse grande número de compostos surge da ampla variação de combinações de grupos metil e hidroxil como substituintes na estrutura química básica dos flavonóides (SCHULT, 2008; LIMA, 2002).

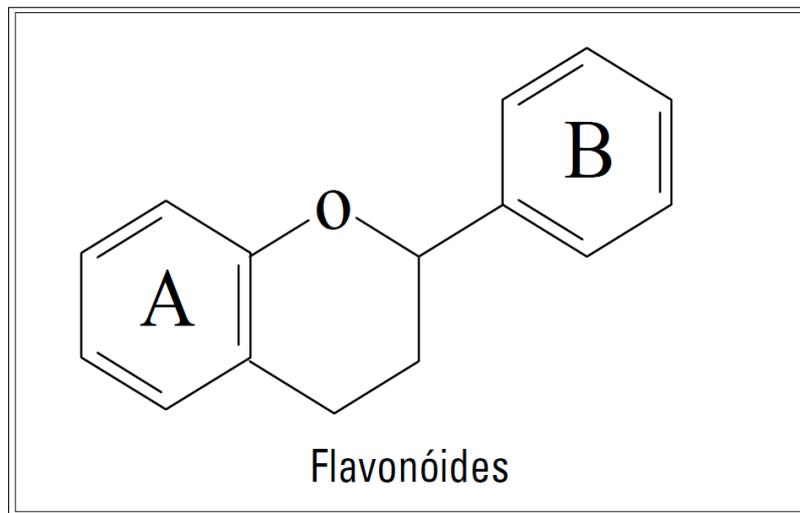
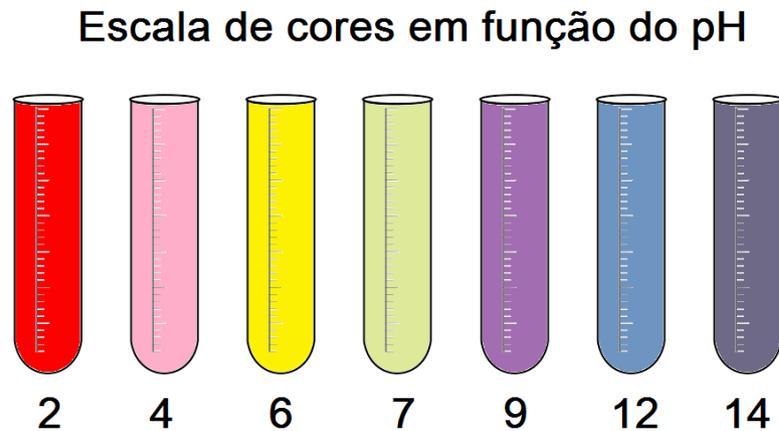


Figura 3. 5 - Estrutura básica dos flavonóides. Fonte: Martínez-Flórez et al., 2002.

Os flavonóides têm uma estrutura química constituída de dois anéis aromáticos (A e B) que são ligados por uma cadeia de três átomos de carbono, que formam um heterociclo oxigenado. São divididos em classes de acordo com sua estrutura molecular (compostos fenólicos). A estrutura básica dos flavonóides são, estruturas com cerca de 15 carbonos distribuídos em dois anéis aromáticos como mostrado na figura 3.5 (VOLP, 2008; MARTINEZ-FLORES et al, 2002).

As antocianinas são componentes da composição química de muitas frutas vermelhas e hortaliças escuras, apresentando grande concentração nas cascas de uvas escuras, amoras, açaí, jabuticaba e frutos da juçara. Elas representam um significativo papel, pois atuam como potentes antioxidantes. Seu espectro de cor (figura 3.6) varia do vermelho ao azul em função do pH do meio, apresentando-se

também como uma mistura de cores resultando em tons de púrpura. (BEECHER, 2003)



**Figura 3.6 - Espectro de cores em soluções de antocianinas, variando o pH do meio.**

Os polifenóis são doadores efetivos de hidrogênio. As antocianinas são incluídas na lista dos compostos naturais capazes de agir como potentes antioxidantes. Seu potencial antioxidante é regulado por suas diferenças na estrutura química. A variação da posição e os tipos de grupos funcionais que irão substituir nos anéis aromáticos das antocianinas, vão afetar também na sua capacidade de aceitar elétrons desemparelhados. Seu potencial de atividade antioxidante também será dependente da posição dos grupos hidroxilas, assim como da presença de elétrons doadores no anel da estrutura, devido à capacidade que o grupo aromático tem de suportar o desaparecimento de elétrons. (VOLP, 2008; MARÇO, 2008).

Um recente trabalho mostrou o efeito de duas antocianinas, cianidina-3-glicosídeo e cianidina-3-rutinosídeo (presentes inclusive na polpa de juçara), relatando que a atividade antioxidante dessas duas moléculas foi superior a da vitamina E. Nos flavonóides, quanto maior número de grupos hidroxila maior será observada a atividade antioxidante. (VOLP,2008).

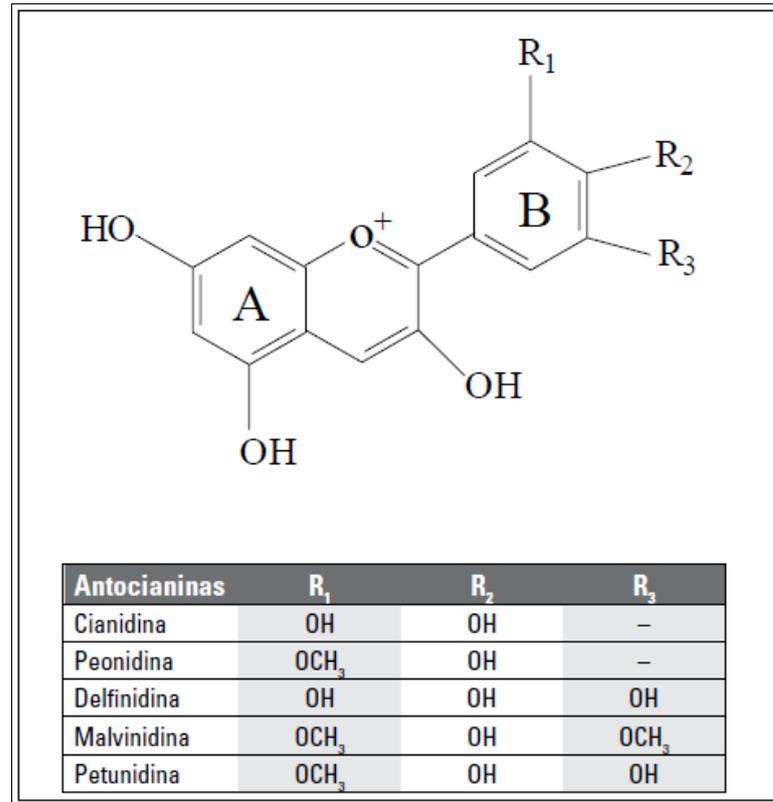


Figura 3.7 - Estruturas das antocianinas encontradas em alimentos, de acordo com posição do substituintes.

### 3.4. Técnicas Eletroquímicas

A corrosão de metais pode se manifestar em diferentes meios, sendo o meio aquoso o de maior frequência. O mecanismo de corrosão nesse meio é essencialmente eletroquímico, possibilitando assim o uso de técnicas eletroquímicas para avaliação, controle e na investigação da corrosão de metais que sofrem diferentes tipos de ataques corrosivos. O fenômeno de corrosão envolve uma variedade de mecanismos, podendo ser reunidos em quatro grupos distintos apresentados abaixo (WOLYNEC, 2003).

- Corrosão em meio aquoso ( ~90%)
- Oxidação e corrosão a quente ( ~8%)
- Corrosão em meios orgânicos ( ~1,8%)
- Corrosão por metais líquidos ( ~0,2%)

### 3.4.1. Determinação do potencial de corrosão e medidas de polarização

Um metal, numa dada solução de baixa resistividade elétrica, e que sofre um processo de corrosão, vai assumir um potencial característico determinado como potencial de corrosão (WOLYNEC, 2013). O aço-carbono sofre corrosão em meio ácido, cujas reações envolvidas neste processo são basicamente a reação de dissolução anódica do ferro e a reação catódica de evolução de hidrogênio.

Quando um metal é imerso em uma solução iônica, ocorre a reação de dissolução do metal, resultando na formação de íons na solução, deixando o metal mais negativo. Um campo elétrico é criado entre o metal e a solução devido à presença desses elétrons e íons positivos que ficam retidos na interface metal-solução. O equilíbrio entre os íons positivos e os elétrons é então alcançado, formando a dupla camada elétrica. Aos materiais que são capazes de criar uma dupla camada elétrica quando mergulhados em uma solução iônica, dá-se o nome de eletrodo (WOLYNEC, 2003).

No processo de corrosão, a velocidade da reação anódica é igual a velocidade da reação catódica. Com isso, a densidade de corrente da reação de dissolução do ferro ( $j_a$ ) é igual a densidade de corrente de redução do hidrogênio ( $j_c$ ), que são iguais a densidade corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ) para a corrosão do aço carbono em meio de HCl.

No momento em que o estado estacionário é atingido, o sistema adquire um valor de potencial intermediário entre os dois potenciais de equilíbrio. Esse potencial, que é constante com o tempo, é determinado como potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ). Quando este potencial é alterado por qualquer processo significa que o mesmo sofreu uma polarização. O potencial de corrosão, é um parâmetro importante tanto na investigação dos processos corrosivos, bem como na avaliação da eficiência de inibidores de corrosão que promovem proteção. Ele pode ser determinado pelo método de extrapolação das retas de Tafel (WOLYNEC, 2003).

Sempre que houver circulação de corrente no eletrodo, o potencial sofrerá alteração e um novo valor de potencial é observado, dependendo da corrente aplicada. A diferença entre os potenciais é chamada de sobretensão ( $\eta$ ), diz-se então que o eletrodo está polarizado. A partir do momento que um eletrodo estiver polarizado, as reações ocorrerão no sentido de fazer com que o estado estacionário seja novamente atingido.

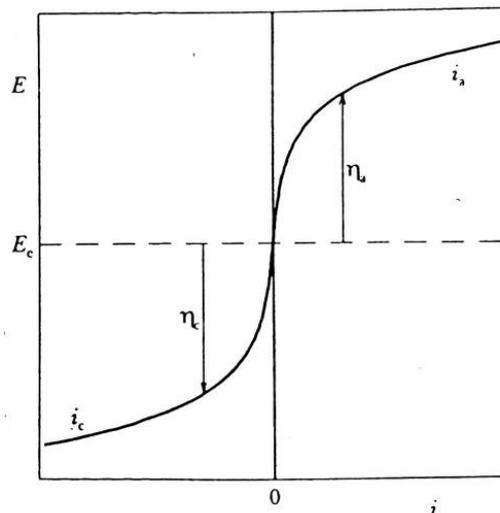


Figura 3.8 - Curvas de Polarização anódica ( $i_a$ ) e catódica ( $i_c$ ). Fonte: Stephan Wolyneec.

É possível se obter, através de representação gráfica em diagramas de potencial de eletrodo ( $E$ ) versus densidade de corrente ( $j$ ), a influência da polarização sobre a densidade de corrente. A figura 3.8, mostra as curvas de polarização anódica e catódica num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos,  $i_a$  assume valores positivos e  $i_c$  valores negativos, enquanto a densidade de corrente assume valor nulo no potencial de equilíbrio ( $E_c$ ). A técnica de polarização potenciodinâmica é utilizada para determinação das curvas de polarização por varredura contínua do potencial (WOLYNEC, 2003).

Tafel, químico e metalúrgico suíço, simplificou a equação geral da cinética de eletrodo, também conhecida como equação de Butler-Volmer, tornando então a relação entre a sobretensão ( $\eta$ ) e o  $\log j$  linear. A equação simplificada é conhecida como a equação de Tafel e é representada da seguinte forma:

$$\eta = a + b \log j \quad (3.7)$$

Onde se tem para polarização anódica (equação 3.8) e catódica (equação 3.9), as seguintes expressões:

$$\eta_a = a_a + b_a \log j_a \quad (3.8)$$

Onde:

$$a_a = (-2,3 RT/\beta nF) \log j_{\text{corr}}$$

$$b_a = 2,3 RT/\beta nF$$

$$\eta_c = a_c - b_c \log j_c \quad (3.9)$$

Onde:

$$a_c = (-2,3 RT/(1-\beta) nF) \log j_{\text{corr}}$$

$$b_c = 2,3 RT/(1-\beta) nF$$

Os parâmetros  $a$  e  $b$  são conhecidos como constantes de Tafel,  $R$  é a conhecida constante dos gases,  $\beta$  o coeficiente de transferência de carga da reação anódica e  $(1-\beta)$  o coeficiente de transferência de carga da reação catódica,  $n$  é o número de elétrons transferidos e  $F$  a constante de Faraday.

A equação de Tafel pode ser representada através de um gráfico do potencial ( $E$ ) versus  $\log j$ , como pode ser visto na figura 3.9. A polarização anódica ou catódica inicia-se a partir do potencial de circuito aberto, sendo possível a determinação da corrente para cada valor de sobretensão ( $\eta$ ).

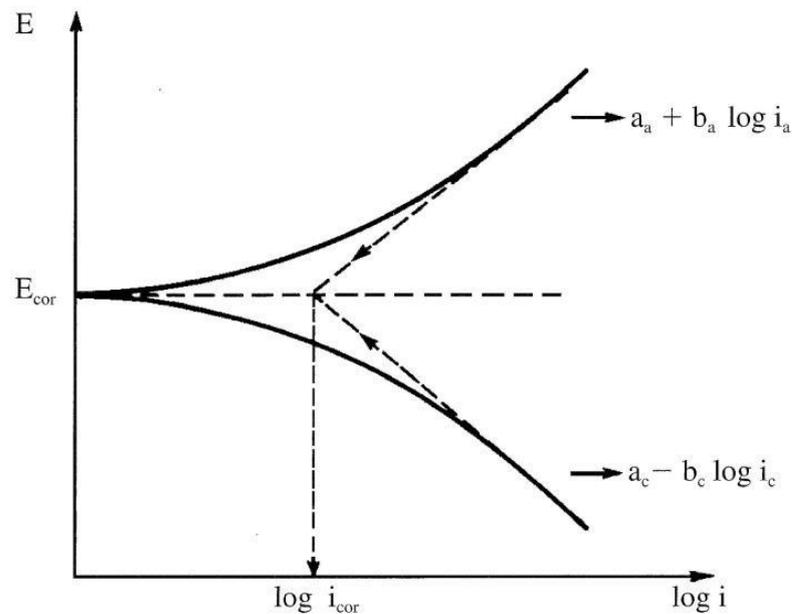


Figura 3.9 - Representação de um método da extrapolação das retas de Tafel.

Nota-se que, à medida que a polarização aumenta, a reação catódica e anódica torna-se cada vez mais independentes entre si. A extrapolação das retas de Tafel permite a determinação do potencial de corrosão, bem como o valor da densidade de corrente ( $j_{\text{corr}}$ ), já que no potencial de corrosão  $E_{\text{corr}}$  temos que:  $j_a = j_c = j_{\text{corr}}$  (GENTIL, 2011).

### 3.4.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica nos fornece uma visão completa e bem detalhada das características elétricas e análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica, tais como transferência de carga, adsorção de compostos e fenômenos de transporte de matéria entre outros. Estas informações são de grande interesse na eletroquímica aplicada ou básica. O método, no lugar de se aplicar um potencial de eletrodo de corrente contínua, se aplica um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência. Atualmente, a EIE é utilizada em ampla gama de estudos desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores, até o estudo de

processos cinéticos eletroquímicos que ocorrem em células fotovoltaicas e sistemas de corrosão (CARVALHO, 2006).

O método de impedância eletroquímica tem muitas vantagens em relação as outras técnicas que utilizam corrente contínua. A vantagem da técnica está, por exemplo, na utilização de sinais extremamente pequenos de modo a não perturbar as propriedades do eletrodo, na possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade e na possibilidade da resistência de polarização e a capacitância da dupla camada elétrica serem, determinadas em uma mesma medida ( WOLYNEC, 2003).

A técnica de impedância eletroquímica consiste basicamente em se aplicar um potencial senoidal de pequena amplitude, a um eletrodo inserido em um eletrólito. Nessa técnica, as perturbações de pequenas amplitudes impostas ao sistema não alteram as propriedades do eletrodo. As medidas de impedância, por meio de um sinal senoidal em um amplo intervalo de frequência, têm sido largamente empregadas.

Em um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico  $E(t)$  varia com o tempo  $t$  e pode ser expressado da seguinte forma:

$$E(t) = A \text{ sen } \omega t \quad (3.10)$$

Onde  $\omega$ , a frequência angular, é igual a  $\omega = 2\pi f$ ; e  $f$  é a frequência com que a corrente alternada oscila. A resposta da corrente elétrica  $I(t)$  à oscilação do potencial é descrita segundo a equação 3.11, em que  $\phi$  é o ângulo de fase, em outras palavras, é a defasagem da corrente com relação ao potencial.

$$I(t) = B \text{ sen } (\omega t + \phi) \quad (3.11)$$

O potencial e a corrente podem ser relacionados pela seguinte equação:

$$E(t) = ZI(t) \quad (3.12)$$

A impedância ( $Z$ ) é um vetor, ele possui um módulo  $|Z|$  e um ângulo de fase  $\phi$ . Este vetor também pode ser representado em um plano complexo em função de sua componente real ( $Z_r$ ) e de sua componente imaginária ( $Z_i$ ). Sendo representado pela seguinte equação (WOLYNEC, 2003):

$$Z = Z_r + jZ_i; \text{ onde } j^2 = -1 \quad (3.13)$$

As medidas de impedância são obtidas utilizando-se um potenciostato, o qual envia à célula eletroquímica um potencial alternado, e a resposta recebida pelo detector é a corrente alternada. Os resultados podem ser expressos de duas formas, nos diagramas de Niquist e de Bode (WOLYNEC, 2003).

Nos diagramas de Niquist são apresentados os valores experimentais de  $Z$  real ( $Z_r$ ) e  $Z$  imaginário ( $Z_i$ ) através de um gráfico  $-Z_i$  versus  $Z_r$ . No início do semicírculo, onde os valores obtidos em alta frequência podem ser vistos, o valor que intercepta o eixo  $Z$  é o valor da resistência do eletrólito,  $R_e$ . No final do semicírculo, onde os valores de impedância são obtidos em baixa frequência, o ponto correspondente a  $\omega=0$  está sobre o eixo real e corresponde ao valor de  $R_e + R_p$ , onde  $R_p$  é o valor da resistência de polarização (WOLYNEC, 2003).

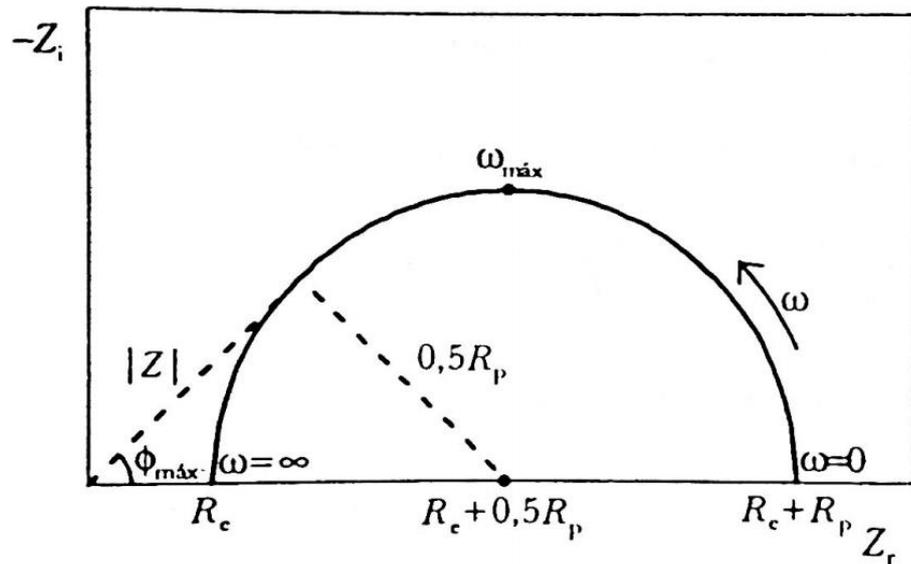


Figura 3. 10 - Diagrama de Nyquist para um processo corrosivo simples de uma única constante de tempo.

Em um processo eletroquímico simples, onde existe apenas uma constante de tempo, o diagrama é representado por um único arco capacitivo. Com isso, o valor da resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) será igual valor de  $R_p$ . Com os valores de  $R_{ct}$  determinados, é possível obter informações a cerca da interface metal-solução. Dessa forma, o valor da capacitância da dupla camada elétrica pode ser determinado utilizando-se a seguinte expressão: (WOLYNEC, 2003).

$$C_{dl} = \frac{1}{2R_{ct}f_{m\acute{a}x}} \quad (3.13)$$

Onde  $f_{m\acute{a}x}$  é o valor da frequência correspondente ao valor máximo da impedância imaginária.

### 3.5. Adsorção

Pode-se definir adsorção como sendo a interação entre moléculas de um fluido e a superfície de uma substância sólida, chamada adsorvente. Dentro do fenômeno da adsorção podemos distinguir duas diferentes classes de interação entre as moléculas e a superfície metálica, baseando-se na natureza das forças que as unem.

#### 3.5.1. Adsorção Química

A adsorção química ou quimissorção ocorre quando há uma interação química entre as moléculas do inibidor e a superfície adsorvente, nela ocorre a formação de ligações covalentes, ocorrendo lentamente e, com alto calor de adsorção. A energia liberada na formação da ligação varia de 50 a 400 kJ mol<sup>-1</sup>. São processos irreversíveis, em que são formadas ligações covalentes entre ácidos e bases de Lewis, com o inibidor doando elétrons e o metal atuando como receptor (ATKINS, 2012).

Esse tipo de adsorção é mais vantajoso no processo de corrosão uma vez que ocorre uma diminuição da energia de ativação. Desta forma, os inibidores mais eficientes são os adsorvidos quimicamente, relacionando a interação metal/inibidor com a estrutura do inibidor de corrosão, sendo razoável correlacionar características estruturais do inibidor com as propriedades inibidoras (CARDOSO, 2005).

Nas análises de corrosão, o mecanismo de adsorção química é atribuído quando, na presença de inibidor, ocorre diminuição da energia de ativação da reação de corrosão e aumento da eficiência de inibição com a temperatura em relação aos ensaios realizados na ausência de inibidor.

### 3.5.2. Adsorção Física

Também conhecida como fisissorção. Neste tipo de adsorção a interação entre as moléculas, o adsorbato e o adsorvente, é rápida e fraca com ligações do tipo intermoleculares, baseadas em forças de Van der Wals e/ou de interações eletrostáticas, como as de dipolo. Normalmente, a adsorção física é um processo reversível (CARDOSO, 2005).

Ela é invariavelmente exotérmica, comprovado pela termodinâmica. A energia liberada quando uma partícula é adsorvida é baixa, da ordem de  $20 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Tal energia não é suficiente para romper ligações químicas, logo, uma molécula fisicamente adsorvida mantém sua identidade uma vez que não é alterada quimicamente (ATKINS, 2012).

### 3.6. Isoterma de Langmuir

Irving Langmuir, em 1918, apresentou seu modelo de adsorção de espécies em superfícies superfície uniforme, simples e infinita, recebendo então o Nobel em 1932 por seu trabalho em química de superfícies. Langmuir, propôs que uma dada superfície de um sólido possui um certo número de sítios de adsorção equivalentes onde uma dada molécula poderá se adsorver, formando com isso uma monocamada. O modelo leva em consideração que as moléculas adsorvidas em um sítio não interagem umas com as outras e nem saltam de um sítio para outro (ATKINS, 2012). A isoterma de Langmuir pode ser descrita a partir da equação 3.7 :

$$C/\theta = (1/K_{\text{ads}} + C) \quad (3.7)$$

Onde:

$\theta$  é o grau de recobrimento;

$C$  é a concentração do inibidor;

$K_{\text{ads}}$  é a constante de equilíbrio de adsorção;

### **3.7. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica de caracterização microestrutural aplicada em diversas áreas. O microscópio eletrônico de varredura surgiu comercialmente no ano de 1965 e desde então se tornou uma ferramenta indispensável em muitos tipos de pesquisa nas áreas da odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia ( DEDAVID, 2007)

A interação de um dado feixe de elétrons sobre a área a ser analisada, reproduz uma série de sinais (detecção dos elétrons re-emitidos) como resposta que serão utilizados para a caracterização das propriedades de uma dada amostra. Essa técnica consegue fazer uma análise a cerca da composição de uma amostra, a morfologia da superfície, cristalografia entre outras aplicações. A resposta recebida pelos detectores, é interpretado em varredura sincronizada com a do feixe, resultando em uma imagem. (SKOOG, 2009; GROSS, 2014).

Nos trabalhos, sobre de inibidores de corrosão, revestimentos anticorrosivos, entre outros, a microscopia eletrônica de varredura é uma técnica amplamente utilizada, pois permite uma análise morfológica da superfície metálica submetida aos meios corrosivos (TORRES, 2008; PEREIRA, 2010; ROCHA, 2014).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

O estudo da polpa de Juçara como inibidor natural de corrosão sobre o aço-carbono 1020 foi realizado através de algumas análises, que são elas:

1. Ensaio gravimétrico com variação do meio corrosivo, concentração do inibidor, tempo de imersão e temperatura do banho;
2. Ensaio Eletroquímico: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e obtenção de curvas de polarização potenciodinâmica; Determinação de medida do potencial de circuito aberto ( $E_{CA}$ );
3. Análise morfológica da superfície metálica utilizando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

O material dos corpos de prova utilizados nas análises apresentadas foi o aço-carbono AISI 1020 obtido comercialmente, cuja composição média está descrita na tabela 4.1. As ligas metálicas denominadas de aço-carbono são constituídas basicamente de ferro e carbono e muito utilizadas nos tanques das indústrias petroquímicas.

**Tabela 4.1 - Composição química do aço carbono 1020**

<b>Aço-carbono 1020</b>	<b>Fe</b>	<b>C</b>	<b>Mn</b>	<b>S</b>	<b>P</b>
% m/m	97 -99	0,18-0,23	0,30	0,05	0,04

### 4.1. Meio Corrosivo

Existem diversos meios corrosivos de natureza distinta, tais como a atmosfera, águas naturais, produtos químicos e até, em menor escala, alimentos e solventes orgânicos (GENTIL, 2011). O presente trabalho, apresenta um estudo em

dois meios distintos: meio ácido HCl 1 mol L<sup>-1</sup> muito usado em banhos de decapagem ácida nas indústrias e meio altamente salino saturado com CO<sub>2</sub> freqüentemente encontrado na exploração da camada do Pré-Sal.

#### **4.1.1. Meio de HCl 1mol L<sup>-1</sup>**

Para os ensaios realizados neste meio corrosivo, foram usadas soluções de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> em balões de 1000 mL a partir de ácido clorídrico 37% obtido comercialmente pela Merk KGaA e da diluição com água bidestilada.

#### **4.1.2. Meio salino saturado com CO<sub>2</sub>**

Nos ensaios gravimétricos realizados neste meio salino escolhido, foi preparado uma solução contendo cloreto de sódio (150.000 ppm) e bicarbonato de sódio (1.500 ppm) e um corpo de prova de aço-carbono 1020 com massa e área superficial previamente medidas. Essa solução foi borbulhada por 20 min com CO<sub>2</sub> em uma cuba de vidro, em seguida os corpos de provas foram imersos mantendo-se o fornecimento de CO<sub>2</sub> a essa solução constante até o término do ensaio.

### **4.2. Obtenção do Inibidor de estudo e determinação da composição química da polpa de juçara.**

#### **4.2.1 Obtenção do Inibidor**

Gentilmente cedida pela empresa Juçai, a amostra recebida da polpa de Juçara foi congelada e liofilizada utilizando um liofilizador da marca Liotop, modelo

L101. Com a polpa de juçara liofilizada (PJL) é que todas as análises apresentadas neste trabalho foram feitas.



**Figura 4.1 - Polpa de Juçara após liofilização.**

### **4.3. Ensaio gravimétrico e determinação das eficiências de inibição (EI) com variação de tempo, concentração e temperatura**

#### **4.3.1. Ensaio gravimétrico com variação de tempo e concentração em meio ácido HCl 1 mol L<sup>-1</sup>**

Nos ensaios gravimétricos com variação de tempo e concentração do inibidor em meio ácido, foram utilizados corpos de prova em aço-carbono 1020 com área de aproximadamente 14 cm<sup>2</sup>, previamente lixadas com auxílio da politriz de modelo Aropol 2V, de marca Arotec. Foram usados no polimento das placas, lixas de carbetto de silício de 100, 320, 400, 600 mesh respectivamente. Após o devido lixamento, as placas foram então lavadas com água bidestilada, acetona, secas com ar quente, jaetadas com micro esferas de vidro, e suas dimensões e massa foram medidas. Após o período de imersão, as placas são novamente lavadas com água bidestilada, acetona para desengordurar e secas com ar quente. Os parâmetros de

massa dos corpos de provas e área superficial foram medidos antes e depois do término de cada ensaio com intuito de determinar eficiência de inibição (EI).

Para o estudo do comportamento da EI em relação à variação de diferentes tempos de imersão no meio ácido com aumento da concentração de inibidor, foram realizados ensaios com períodos de 4 h, 24 h, e 48 h. O ensaio foi realizado na ausência e presença de 100 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup>, 300 mg L<sup>-1</sup>, 400 mg L<sup>-1</sup> e 1000 mg L<sup>-1</sup> de PJL.



Figura 4.2 - Sistema para ensaio gravimétrico variando a concentração e o tempo à temperatura ambiente, em meio ácido.

Com os parâmetros de massa e área superficial, pode-se determinar as taxas de corrosão ( $W_{corr}$ ) e a eficiência de inibição. Para os ensaios gravimétricos, a eficiência de inibição foi determinada segundo a equação abaixo:

$$W_{corr} = \frac{\Delta m}{A \cdot t} \quad (4.1)$$

$$EI\% = \frac{W_{corr,0} - W_{corr}}{W_{corr,0}} \times 100 \quad (4.2)$$

Onde;

$W_{corr,0}$  = taxa de corrosão na ausência do inibidor;

$W_{\text{corr}}$  = taxa de corrosão na presença do inibidor;

$\Delta m$  = variação de massa;

$A$  = Área do corpo de prova;

$t$  = Tempo de imersão do ensaio.

#### 4.3.2. Ensaios gravimétricos com variação de temperatura

Os ensaios gravimétricos com variação de temperatura foram realizados nas temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C, com tempo de imersão de 2 h, na ausência e presença de 400 mg L<sup>-1</sup> de PJL. As massas dos corpos de prova, previamente preparados como descrito anteriormente, foram determinados antes e após cada ensaio em balança analítica com quatro casas decimais de precisão. Os ensaios foram realizados com auxílio de um banho termostático com sistema de aquecimento automático, composto por duas cubas de vidro encamisados por uma jaqueta na qual o fluxo de água vinda do banho mantinha a temperatura constante.



Figura 4.3 - Sistema de aquecimento, utilizado nos ensaios gravimétricos com variação de temperatura

Com os resultados obtidos, foi possível determinar graficamente a energia de ativação aparente relacionada à taxa de corrosão de aço-carbono 1020 utilizando a equação de Arrhenius.

$$\log W_{\text{corr}} = \frac{-E_a}{2,303RT} + \log A \quad (4.3)$$

Onde:

$W_{\text{corr}}$  = taxa de corrosão ( $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ );

$E_a$  = energia de ativação aparente;

$R$  = constante universal dos gases ideais;

$T$  = temperatura absoluta;

$A$  = fator pré-exponencial.

#### **4.3.3. Ensaio gravimétrico em meio altamente salino e saturado de $\text{CO}_2$**

Nos ensaios gravimétricos no meio altamente salino, os corpos de prova em aço-carbono 1020 foram lixados e jateados como descrito na seção 4.3.1. Os ensaios foram realizados na ausência e presença de 1000  $\text{mg L}^{-1}$  de PJL como inibidor no meio altamente salino e saturado de  $\text{CO}_2$  como descrito anteriormente. Essa solução foi borbulhada com  $\text{CO}_2$  por 20 min em uma cuba de vidro. Em seguida, os corpos de prova foram imersos por 8 horas, mantendo-se o fornecimento de  $\text{CO}_2$  a essa solução constante até o término do ensaio.

Ao fim desse procedimento os corpos de prova foram imersos em solução de Clark para decapagem, retirada de possíveis óxidos formados, e lavadas com água bidestilada, etanol, acetona e seca com ar quente. Suas massas foram medidas novamente para determinação da EI, segundo a equação 4.1.

#### 4.4. Ensaios eletroquímicos

Para a obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica e a realização dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), foram utilizados um eletrodo de trabalho em aço-carbono 1020 de área aproximada de  $0,8 \text{ cm}^2$ , um eletrodo de calomelano saturado –  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  – como eletrodo de referência (ECS) e um fio de platina de 0,5 mm de espessura com grande área superficial como contra-eletrodo. A célula eletroquímica foi montada dentro de uma gaiola de Faraday, foi utilizado um potenciostato da marca Metrohn de modelo Autolab - PGSTAT 128 N acoplado a um microcomputador para a realização dos ensaios eletroquímicos.



**Figura 4.4 - Potenciostato acoplado a um microcomputador usado nas análises de impedância eletroquímica e polarização.**

Os corpos de prova foram lixados com lixa d'água de carbeto do silício, de 100 a 1200 mesh em uma politriz até o polimento uniforme da superfície (até a superfície ficar espelhada). Foram lavados com água bidestilada, acetona, secos e colocado em uma célula eletroquímica de vidro termostatizada como mostrado na figura 4.6.

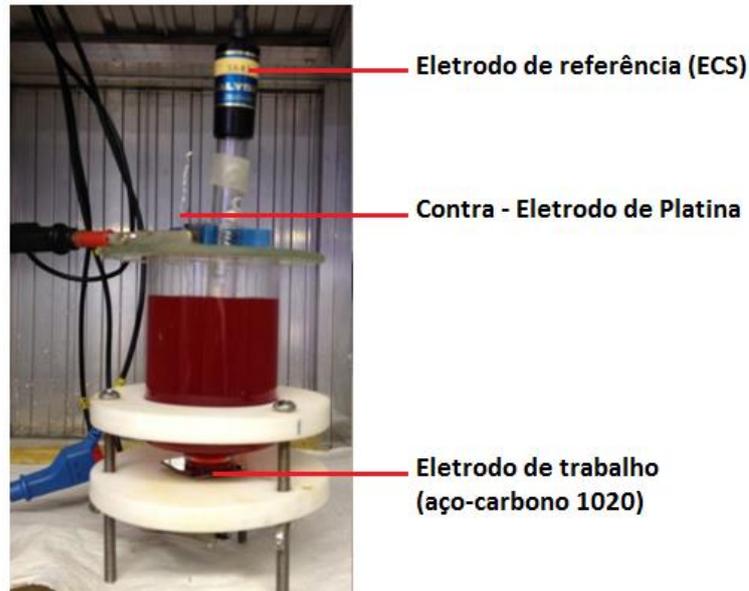


Figura 4.5 - Célula Eletroquímica composta por 3 eletrodos contendo 1000 mg L<sup>-1</sup> de polpa de juçara em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>.

Nos ensaios de polarização eletroquímica, para obtenção das curvas de polarização foi utilizado a extrapolação das retas de Tafel, onde as densidades de corrente de corrosão,  $j_{corr}$ , foram obtidas e os valores de eficiência de inibição foram conforme a equação 4.3.

$$EI\% = \frac{j_{corr,0} - j_{corr}}{j_{corr}} \times 100 \quad (4.4)$$

Onde:

$j_{corr,0}$  é a densidade de corrente na ausência do inibidor;

$j_{corr}$  é a densidade de corrente na presença do inibidor.

Nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica foi realizado com a utilização do programa FRA, aplicando 10 mV (rms) como perturbação em uma faixa de frequência que variou de 10 KHz a 10 mHz, com o eletrodo de trabalho polarizado no potencial de circuito aberto. Os parâmetros eletroquímicos foram determinados, assim como os valores de resistência de transferência de carga (Rct).

Com este valor atribuído é possível calcular o grau de recobrimento da superfície ( $\theta$ ) e a eficiência de inibição:

$$\theta = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \quad (4.5)$$

$$EI\% = \theta \times 100 \quad (4.6)$$

Onde:

$R_{ct}$  é a resistência de transferência de carga na presença do inibidor;

$R_{ct}^0$  é a resistência de transferência de carga na ausência do inibidor.

#### **4.5. Análise morfológica da superfície usando a técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Na realização da análise de morfologia da superfície metálica, foram utilizadas como corpos de prova duas placas de aço-carbono 1020 com aproximadamente 14 cm<sup>2</sup> de área superficial similares aos ensaios gravimétricos descritos anteriormente no presente trabalho. Os corpos de prova foram devidamente lixados com lixas de 100 a 2000 mesh. Após o polimento, as placas foram lavadas com água bidestilada, desengorduradas utilizando acetona, secas naturalmente e por fim determinadas suas massas e dimensões.

Foram preparadas uma solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> a ser usado como branco e uma solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> contendo 400 mg L<sup>-1</sup> da polpa liofilizada. O ensaio foi realizado por 2 horas de imersão. Após o término desse período, os corpos de prova foram retirados de suas respectivas soluções, lavados, desengordurados, secos e suas massas foram determinadas. Os corpos de provas foram levados imediatamente ao Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM)

do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais (PEMM), localizado no Centro de Tecnologia da UFRJ. Foram realizadas as análises morfológicas dos corpos de prova com um microscópio eletrônico de varredura, da marca JEOL, modelo JSM – 6460LV com magnitude de 2000x.



**Figura 4.6 - Microscópio eletrônico de varredura do Laboratório Multiusuário de Caracterização de Materiais (LMCM).**

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Ensaio gravimétrico na presença e ausência da polpa de juçara em diferentes concentrações e tempos de imersão

#### 5.1.1 Em meio ácido de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>

Os resultados apresentados na tabela 5.1 são referente a média da taxa de corrosão dos ensaios gravimétricos com aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> realizados na ausência e na presença da polpa de juçara liofilizada em diferentes concentrações e tempos de imersão.

**Tabela 5.1 - Ensaio Gravimétricos para aço-carbono 1020, na ausência e presença da polpa de juçara em diferentes concentrações e tempos de imersão em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>.**

Tempo de Imersão (h)	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Média W <sub>CORR</sub> (g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	DP (g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	EI %
4	0	0,001580	0,000024	-
	100	0,001005	0,000020	36,4
	200	0,000884	0,000004	44,1
	300	0,000649	0,000004	58,9
	400	0,000589	0,000007	62,7
	1000	0,000458	0,000027	71,0
24	0	0,002009	0,000080	-
	100	0,000849	0,000028	57,7
	200	0,000529	0,000014	73,7
	300	0,000354	0,000011	82,4
	400	0,000306	0,000009	84,7
	1000	0,000155	0,000002	92,3
48	0	0,001549	0,000003	-
	100	0,000615	0,000015	60,3
	200	0,000256	0,000008	83,5
	300	0,000177	0,000004	88,6
	400	0,000157	0,000005	89,8
	1000	0,000086	0,000001	94,4

Analisando os resultados, verifica-se uma diminuição significativa da taxa de corrosão de todos os ensaios realizados quando comparados com o ensaio na ausência do inibidor em estudo. Além disso, é observado uma diminuição na taxa de corrosão com o aumento da concentração do inibidor e com aumento do tempo de imersão.

Os resultados demonstram que a polpa de juçara liofilizada atua como um bom inibidor de corrosão do aço-carbono 1020 no meio estudado, apresentando eficiência máxima de 94,4% na presença de 1000 mg L<sup>-1</sup> após 48 h de imersão.

### 5.1.2 Em meio altamente salino saturado de CO<sub>2</sub>

Os resultados apresentados na tabela 5.2 são referentes à média da taxa de corrosão dos ensaios gravimétricos com aço-carbono 1020 em solução altamente salina e saturada de CO<sub>2</sub>, realizados na ausência e na presença da polpa de juçara liofilizada em concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> com tempo de imersão total de 8 horas. Verifica-se uma diminuição não tão significativa da taxa de corrosão quando comparados com o ensaio na ausência do inibidor em estudo. Para este meio, o inibidor em estudo não apresenta resultados tão satisfatórios como os encontrados para o meio de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. Por exemplo, para 1000 mg L<sup>-1</sup> da polpa, em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> foi obtida uma EI de 71,0% após 4 horas de imersão, enquanto que para o meio salino a EI ficou em 57,9% após 8 h de imersão.

**Tabela 5.2 - Ensaio Gravimétricos para aço-carbono 1020, na ausência e presença de 1000 mg L<sup>-1</sup> da polpa de juçara após 8 horas de imersão em solução altamente salina.**

Tempo de Imersão (h)	Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	Média W <sub>CORR</sub> (g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )	EI %
8	0	0,00007036	-
	1000	0,0000296	57,9
		0,0000345	51,0
		0,0000304	56,8

## 5.2. Ensaio gravimétrico com variação de temperatura na presença e ausência da polpa de juçara

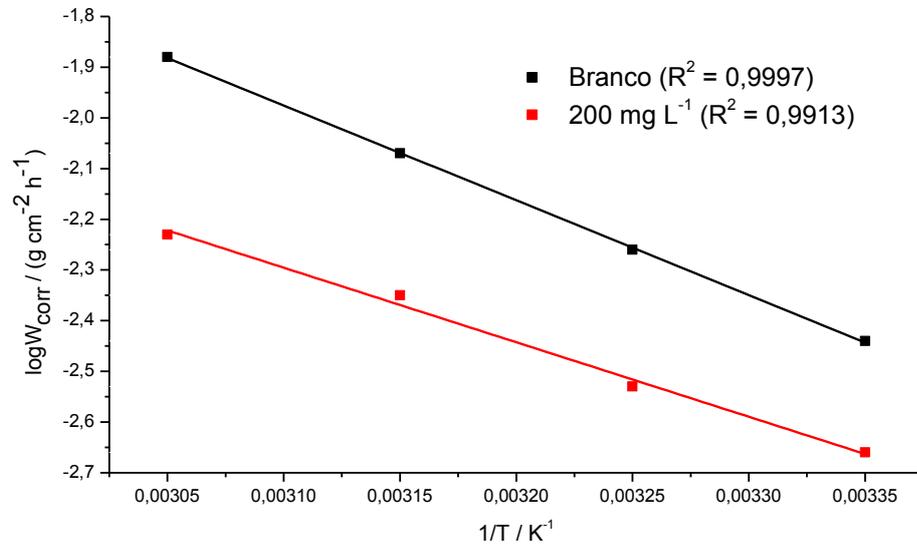
Na tabela 5.3 estão apresentados os resultados da média da taxa de corrosão em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  dos ensaios gravimétricos em solução  $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ , realizado durante duas horas de imersão total do aço-carbono 1020, na ausência e presença de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  da polpa de juçara liofilizada, entre  $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $55 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Tabela 5.3 - Ensaos gravimétricos para aço-carbono 1020 em solução de  $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ , após 2 h de imersão na ausência e presença de  $200 \text{ mg L}^{-1}$  da polpa de juçara em diferentes temperaturas.**

Temperatura $^{\circ}\text{C}$	Branco		Polpa de juçara liofilizada		
	Média $W_{\text{CORR}}$ ( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	DP ( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	Média $W_{\text{CORR}}$ ( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	DP ( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	EI %
25	0,003637	0,000173	0,002183	0,000143	40,0
35	0,005530	0,000153	0,002942	0,000125	46,8
45	0,008369	0,000248	0,004427	0,000155	47,1
55	0,013196	0,000206	0,005888	0,000127	50,1

Observa-se um aumento da taxa de corrosão tanto na ausência como na presença do inibidor com o aumento de temperatura. Também é observado um aumento da eficiência de inibição com o aumento da temperatura, ao fazer uma análise comparativa da taxa de corrosão, na presença e ausência do inibidor, em cada temperatura separadamente.

O cálculo da energia de ativação aparente ( $E_a$ ) relacionada ao processo de corrosão do aço-carbono 1020, pode ser determinada graficamente utilizando-se a equação de Arrhenius. A Figura 5.1 mostra a representação do gráfico de Arrhenius obtido a partir dos resultados dos ensaios gravimétricos com variação de temperatura apresentados na tabela 5.2. Os resultados apresentam boa linearidade, com coeficientes de correlação linear ( $r$ ) iguais a 0,9913 para o ensaio na presença do inibidor e 0,9997 para o ensaio na ausência.



**Figura 5.1 - Gráfico de Arrhenius para o aço-carbono 1020 em solução HCl 1 mol L<sup>-1</sup> após 2 h de imersão na ausência e presença de 200 mg L<sup>-1</sup> da polpa de juçara .**

A partir do gráfico de Arrhenius apresentado na Figura 5.1, foi determinado a equação da reta para o cálculo da energia de ativação aparente ( $E_a$ ). A  $E_a$  associada ao processo de corrosão é determinada igualando-se o coeficiente angular da reta de Arrhenius obtida experimentalmente com  $-E_a/2,303R$ . Os valores de energia de ativação aparente determinados foram: 35,8 kJ mol<sup>-1</sup> para os ensaios na ausência de inibidor, 28,1 kJ mol<sup>-1</sup> para os ensaios na presença do inibidor de estudo. Os resultados mostram uma diminuição nos valores da energia de ativação aparente na presença do inibidor em comparação ao meio sem inibidor.

Este comportamento, diminuição da energia de ativação aparente, caracteriza um mecanismo de adsorção química de substâncias presentes na polpa de juçara liofilizada sobre a superfície metálica do aço-carbono 1020.

### 5.3. Ensaio eletroquímicos

#### 5.3.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

A tabela 5.3 mostra os parâmetros eletroquímicos obtidos através dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica na ausência e presença do inibidor em diferentes concentrações, 100 mg L<sup>-1</sup>, 200 mg L<sup>-1</sup>, 300 mg L<sup>-1</sup>, 400 mg L<sup>-1</sup> e 1000 mg L<sup>-1</sup>. As EI foram calculadas a partir dos valores de resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ), mostrando seu aumento com a concentração do inibidor.

**Tabela 5.4 – Parâmetros eletroquímicos dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1mol L<sup>-1</sup>, na ausência e na presença da polpa de juçara em diferentes concentrações.**

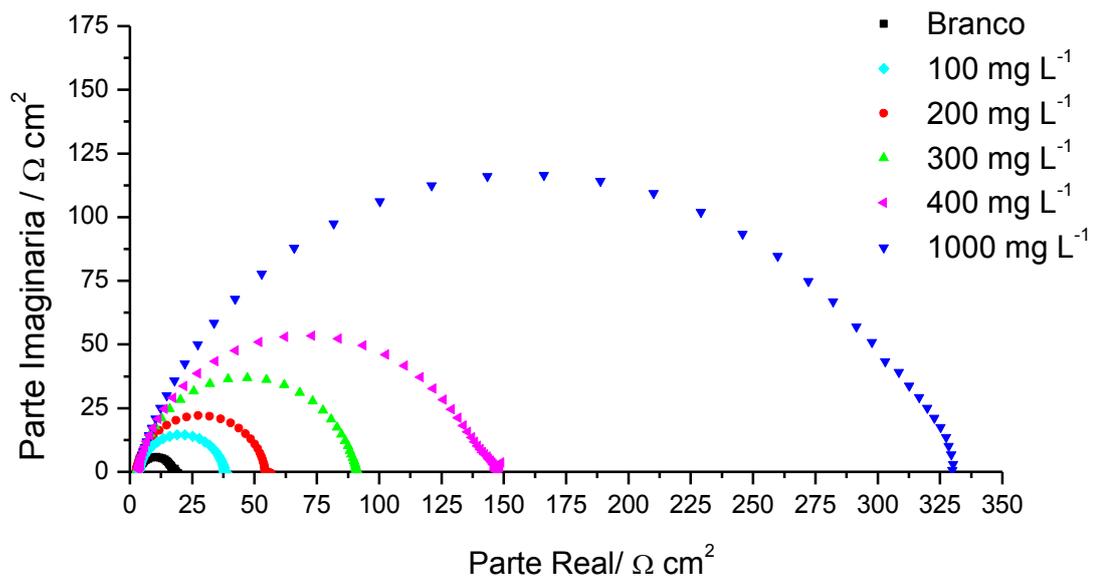
Concentração (mg L <sup>-1</sup> )	$f_{máx}$ (Hz)	Cdl ( $\mu\text{F cm}^{-2}$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	EI (%)
0	11,2	785	18,1	-
100	14	301	37,8	<b>52,1</b>
200	17,6	167	54,3	<b>66,7</b>
300	17,6	99,8	90,7	<b>80,0</b>
400	17,6	60,7	149	<b>87,9</b>
1000	11,1	43,5	330	<b>94,5</b>

Onde:  $f_{máx}$  – frequência máxima;  $C_{dl}$  – capacitância da dupla camada elétrica;  $R_{ct}$  – Resistência de transferência de carga;  $R_p$  – Resistência de polarização;  $E.I.$  – Eficiência de inibição.

Na presença dos extratos, é possível observar que houve aumento da resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ) em relação ao ensaio realizado na ausência de inibidor em todas as concentrações estudadas, mostrando um sistema mais resistivo. Observa-se também uma diminuição da capacitância da dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ), em relação ao ensaio realizado na ausência de inibidor. Esse comportamento pode ser atribuído à adsorção de substâncias, presentes no inibidor,

na interface metal/solução, indicando a diminuição da área ativa causada pela adsorção dessas moléculas.

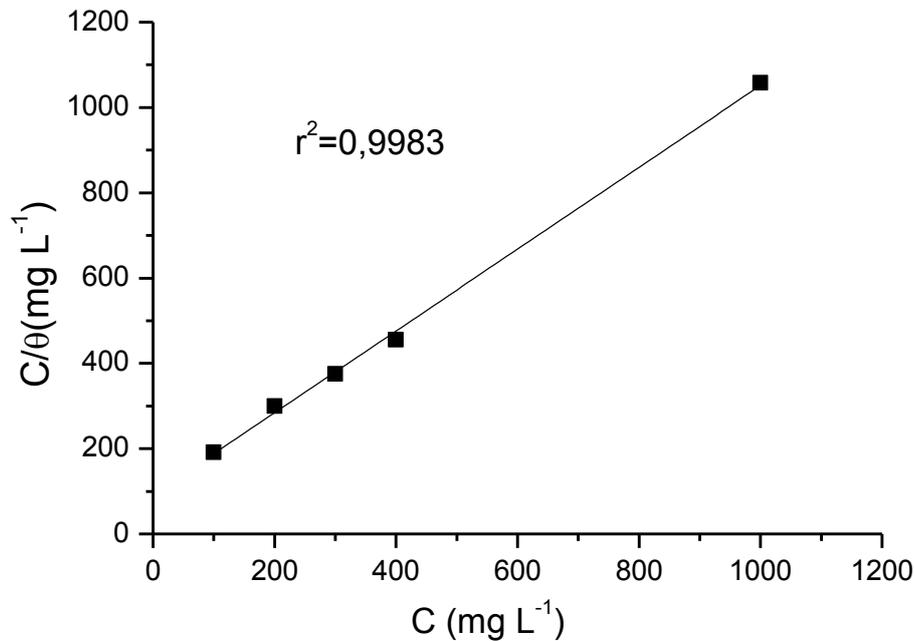
A Figura 5.2 mostra o diagrama de Nyquist obtido no potencial de circuito aberto para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e na presença de diferentes concentrações do inibidor de estudo. Ao analisar os diagramas, pode-se inferir que há somente um único arco capacitativo em todos os ensaios que aumentou substancialmente de tamanho com o aumento da concentração do inibidor no meio, mostrando um sistema bem mais resistivo. Esse arco capacitivo pode ser atribuído a uma constante de tempo de transferência de carga e à capacitância da dupla camada elétrica.



**Figura 5.2 – Diagramas de Nyquist obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e na presença da polpa de juçara em diferentes concentrações.**

A interação do inibidor com a superfície metálica do aço carbono 1020 podem ser descritas por isotermas de adsorção. A eficiência de inibição é proporcional à fração de superfície recoberta ( $\theta$ ) pelas moléculas adsorvidas na superfície coberta. Com grau de recobrimento da superfície metálica ( $\theta$ ) em relação à concentração do inibidor (C), pode-se propor a isoterma de adsorção que descreve

o sistema corrosivo. Para isso, foi usado o modelo de isoterma de Langmuir para descrever tal relação a partir dos resultados de  $R_{ct}$  obtidos através dos diagramas de impedância eletroquímica. A Figura 5.3 mostra a relação entre  $C/\theta$  e  $C$  para o aço-carbono 1020 em solução HCl 1 mol L<sup>-1</sup> na presença do inibidor em estudo.



**Figura 5.3 - Isoterma de Langmuir obtida a partir dos ensaios de EIE, em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, em diferentes concentrações de polpa de juçara.**

Os resultados do grau de recobrimento obtidos em função da concentração do inibidor se ajustaram à isoterma de Langmuir com ótima linearidade, apresentando um coeficiente de correlação linear igual a 0,998. A teoria de Langmuir diz que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, onde cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula. (TORRES, 2011) O resultado da isoterma indica que a ação inibidora ocorre pela formação de uma monocamada formada na superfície metálica pela adsorção de moléculas presentes no inibidor em estudo, obedecendo a isoterma de Langmuir.

### 5.5.2. Curvas de polarização potenciodinâmica

A Figura 5.4 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para o aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença de diferentes concentrações da polpa de juçara liofilizada, à temperatura ambiente. Os parâmetros eletroquímicos obtidos através da extrapolação Tafel, podem ser vistos na Tabela 5.5.

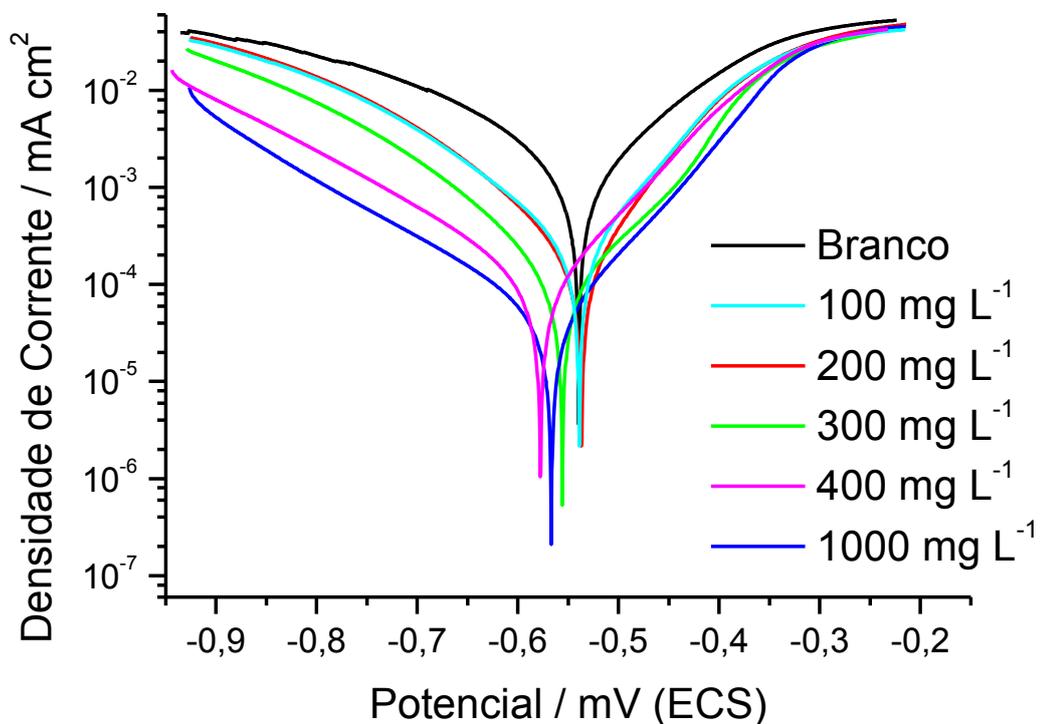


Figura 5.4 - Curvas de polarização anódica e catódica, obtidas para o aço-carbono 1020 em solução HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença da polpa de juçara em diferentes concentrações.

Os valores de  $E_{CA}$  foram obtidos após 4000 s de imersão total do eletrodo no meio ácido em circuito aberto, enquanto os valores de  $E_{corr}$  foram determinados pela extrapolação das retas de Tafel com eletrodo polarizado. A variação do potencial de circuito aberto e do potencial de corrosão são importantes para a elucidação do mecanismo de ação do inibidor. As curvas de polarização anódica e catódica apresentadas na Figura 5.4, mostram uma diminuição nas densidades de corrente anódica e catódica na presença do inibidor em estudo. Foi observado uma inibição

mais proeminente no ramo catódico, havendo deslocamento do  $E_{corr}$  para valores mais negativos na presença do inibidor.

**Tabela 5. 5 - Parâmetros cinéticos obtidos das curvas de Tafel para o aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença da polpa de juçara.**

<b>Concentração (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>E_{CA}</math> (mv/ECS)</b>	<b><math>E_{corr}</math> (mv/ECS)</b>	<b><math>j_{corr}</math> (mA cm<sup>-2</sup>)</b>	<b><math>\beta_a</math> (mv/dec)</b>	<b><math>-\beta_c</math> (mv/dec)</b>	<b>E.I. (%)</b>
Branco	-489	-450	0,759	67	139	-
100	-489	-451	0,3053	109	133	<b>59,8</b>
200	-481	-453	0,2686	104	134	<b>64,6</b>
300	-490	-477	0,1689	100	149	<b>77,7</b>
400	-491	-478	0,1015	108	155	<b>86,6</b>
1000	-496	-489	0,09726	104	159	<b>87,2</b>

*E<sub>CA</sub> - potencial de circuito aberto; E<sub>corr</sub> - potencial de corrosão; j<sub>corr</sub> - densidade de corrente de corrosão;  $\beta_a$  - constante anódica de Tafel; ( $\beta_c$ ) - constante catódica de Tafel; EI - Eficiência de inibição.*

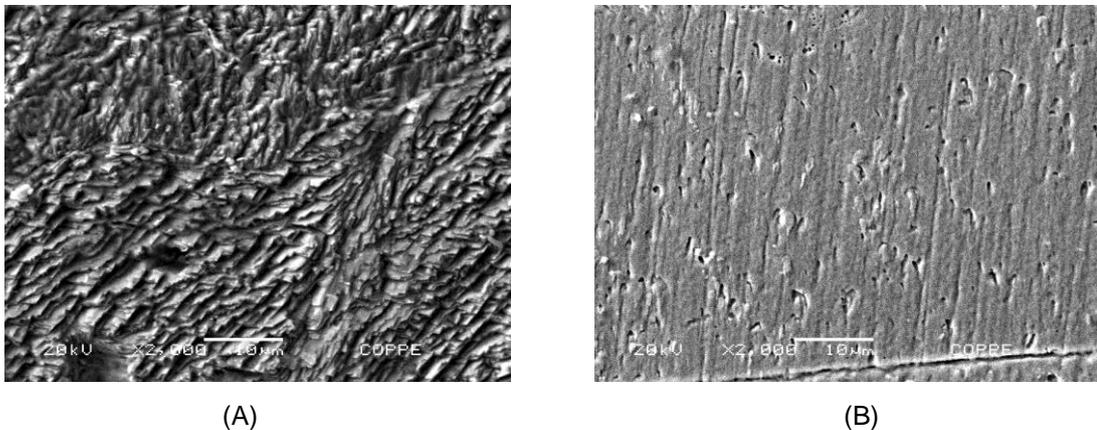
A Tabela 5.5 mostra que houve uma diminuição nas densidades de corrente de corrosão em comparação com o ensaio em branco em todas as concentrações estudadas. Foi observado uma EI máxima de 87% na concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup>, corroborando com ensaios anteriores na inibição da corrosão do aço-carbono 1020.

Analisando as constante de Tafel anódicas e catódicas, foi observado um aumento considerável na presença do inibidor em estudo, principalmente da constante anódica. Esse comportamento sugere que houve modificação do mecanismo da reação anódica de dissolução metálica.

#### **5.4. Análise morfológica da superfície do aço carbono 1020 pela técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV)**

Os ensaios realizados pela técnica de MEV possibilitaram a análise visual dos corpos de prova ao serem expostos a um meio corrosivo HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença do inibidor após 2 horas de imersão. A figura 5.5 (A) indica que a superfície metálica do aço-carbono 1020 na ausência do inibidor foi severamente

atacada, apresentando uma superfície extremamente rugosa devido ao ataque ácido do meio corrosivo. A corrosão foi relativamente uniforme sem evidência de um ataque localizado. Entretanto, na presença do inibidor, a imagem da superfície metálica revela uma redução expressiva da rugosidade evidenciado na figura 5.5 (B) quando comparado ao ensaio sem a presença do inibidor. Observa-se claramente as linhas de lixamento, mostrando assim o potencial inibitório frente à corrosão do meio estudado. Ao comparar ambas as imagens, pode-se concluir que houve proteção da superfície metálica do aço-carbono 1020 devido à adsorção na superfície, evidenciando os efeitos da inibição do processo de corrosão.



**Figura 5.5 - Análise morfológica da superfície do aço carbono 1020 pela técnica de MEV após 2 horas de imersão. (A) corpo de prova em solução aquosa HCl 1 mol L<sup>-1</sup>; (B) corpo de prova em solução aquosa HCl 1 mol L<sup>-1</sup> na presença de 400 mg L<sup>-1</sup> de polpa de juçara.**

## 6 CONCLUSÕES

As análises realizadas neste estudo, utilizando a polpa de juçara liofilizada como inibidor natural de corrosão do aço-carbono 1020, nos levaram às seguintes conclusões:

- Os ensaios gravimétricos em diferentes concentrações apresentaram comportamento semelhante entre eles, ou seja, foi observado um aumento na eficiência de inibição (EI) em relação ao aumento do tempo de imersão e aumento de concentração do inibidor. Isso mostra que houve uma diminuição da taxa de corrosão do aço-carbono 1020 com o aumento desses parâmetros. O inibidor apresentou eficiência máxima de 94,4% em 48 horas e 92,3% em 24 horas de imersão nos ensaios em meio ácido. Os resultados mostram que o inibidor em estudo atuou de forma eficiente na prevenção da corrosão do aço-carbono 1020 na presença de uma solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>.
- Em contrapartida, em meio altamente salino a polpa de juçara liofilizada não apresentou resultados tão satisfatórios, cerca de 55% para 8 horas de imersão. Inibidores atualmente usados na indústria petroquímica nos processos de exploração no pré-sal, mostram resultados superiores a 90%.
- Nos ensaios gravimétricos com variação de temperatura, a presença de 200 mg L<sup>-1</sup> do inibidor promoveu o aumento da eficiência de inibição e a diminuição da energia de ativação relativo ao processo de corrosão quando comparados aos ensaios na ausência de inibidor. Esse comportamento observado, apresenta um comportamento característico de um mecanismo de adsorção química dos componentes do inibidor na superfície metálica do aço-carbono 1020 e cujos resultados obedeceram à isoterma do modelo de Langmuir.
- Na presença do inibidor, as curvas de polarização potenciodinâmica indicam que houve diminuição da densidade de corrente anódica e catódica, caracterizando então um processo de proteção ao processo de corrosão do

metal. Nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, a presença do inibidor aumentou a resistência de transferência de carga e diminuiu a capacitância da dupla camada elétrica. Este comportamento pode ser atribuído à adsorção de substâncias presentes na polpa de juçara liofilizada na interface metal/solução.

- A análise da superfície morfológica do aço-carbono na presença de inibidor mostrou uma superfície bem menos rugosa, mostrando que houve proteção ao ataque ácido e confirmando os resultados de todos os ensaios realizados.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALENCAR, M. F. A.; de OLIVEIRA, L. R. F.; GOMES, R. da S.; GOMES, F. F. S; NETO, J. A. M. de A.; JÚNIOR, J. M. F.; da SILVA, R. C. B. **Extratos de planta da Caatinga como inibidor de corrosão**. 5<sup>o</sup> Congresso Norte-Nordeste de Química. Natal, 2013.

ATKINS, P. W.; DE PAULA, J.; **Physical Chemistry**, 10th ed., Oxford University Press, 2012.

BEECHER, G.R. **Overview of dietary flavonoids: nomenclature, occurrence and intake**. Journal of Nutrition. pag. 133, 2003.

CARDOSO, S. P. **Avaliação experimental e teórica de potenciais inibidores de corrosão para aços em ácido clorídrico**. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Metalúrgica). Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro – RJ, 2005.

CARDOSO, S. P.; SILVA, M. V. A.; PONCIANO GOMES, J. A. C. P; **Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão**, QuimicaNova, v. 28, n. 5, p. 756-760, 2005.

CARVALHO, L. A. D., ANDRADE, A. R. D., & BUENO, P. R. **Electrochemical impedance spectroscopy applied in the study of heterogeneous reactions at dimensionally stable anodes**. Química Nova, 29(4), 796-804. 2006.

CHAUHAM, L. R. ; GUNASEKARAN, G.. **Corrosion Science**, 49 , (2007), 1143.

CHIAVERINI, V..**Aços Carbono e Aços Liga: Características Gerais, Tratamentos Térmicos, Principais Tipos**. Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 7<sup>a</sup> ed., São Paulo, SP, 2002.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EdiPUCRS, 2007.

DEGÁSPARI, C. H.; WASZCZYNSKYJ, N.; **ANTIOXIDANTS PROPERTIES OF PHENOLIC COMPOUNDS**. Visão Acadêmica, Curitiba, v. 5, n. 1, p. 33-40, 2004.

DIAZ, V. S.; ZANATTA, R. A. F.; AMÊNDOLA, D.; PAOLINETI, V. W.; LIMA, A. D.; SEOANE, C. E. S., **Produção de açaí a partir dos frutos do palmito juçara**, VII Evento de Iniciação Científica da Embrapa Florestas, EMBRAPA, 2008.

EL-ETRE, A. Y., ABDALLAH, M. **Natural Honey as corrosion inhibitor for Metals and Alloys. II. C-steel in High Saline Water**. Corrosion Science, n. 42, p. 731-738, 2000.

EL-ETRE, A. Y..**Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves**. Journal of Colloid and Interface Science, 314, (2000), 578-583.

FELIPE, M. B., MACIEL, M. A. M., MEDEIROS, S. R., & SILVA, D. R. **Aspectos Gerais Sobre Corrosão e Inibidores Vegetais**. Revista Virtual de Química, 5(4), 746-759, (2013).

FERRANTE, M. **Seleção de Materiais**, 1st Ed., São Carlos – SP. Editora da UFSCar, 1996.

FIGUEREDO, M. J. M.; FERREIRA, T. A.; SILVA, A. R. Z.; HELM, C. V.; HANSEL, F. A., **Metodologia para obtenção de Antocianinas de frutos de juçara**, Embrapa Florestas, 2008.

GENTIL, 2011, V.,1996, **Corrosão**.3 ed.Rio de Janeiro, Livros técnicos e Científicos Editora S.A.

GROSS, E.; PIRES, M.; FERNANDES, V. **Curso Teórico Prático de Técnicas em Microscopia Eletrônica** - Universidade Estadual de Santa Cruz, 2014.

INADA, K.O.P.; OLIVEIRA, A.A.; REVOREDO, T. B.; PERRONE, D.; TORRES, A. G et al. **Screening of the chemical composition and occurring antioxidants in jaboticaba (*Myrciaria jaboticaba*) and jussara (*Euterpe edulis*) fruits and their fractions.** Journal of functional food. vol.17, pág. 422–433, 2015.

KOCH, G. H.; BRONGERS, M. P. H.; THOMPSON, N. G. **Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States.** Material Performance, July 2012, Supplement, pp. 7-35.

KODAMA, A. L.; HOTSUMI, T. N. **Investigação e Caracterização de Produtos Naturais como Inibidores de Corrosão Atóxicos para Aço Carbono em Meio de Ácido Clorídrico.** Escola Politécnica da Universidade São Paulo, Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação – 2011.

LIMA, V. L. A. G.de, MÊLO, E. de a., LIMA, U.dos S.; LIMA, D.E.da S. **Polpa Congelada de Acerola: Efeito da Temperatura sobre os Teores de Antocianinas e Flavonóis Totais.** Rev. Bras. Frutic., Jaboticabal - SP, v. 24, n. 3, p. 669-670, Dezembro 2002.

MACEDO, J. **Corrosão: Custo x Prevenção.** V Simpósio Mineiro de Química, Belo Horizonte, 2013.

MARTÍNEZ-FLÓREZ S.; GONZÁLEZ-GALLEGO J.; CULEBRAS J.M.; TUÑÓN M.J. **Los flavonóides: propiedades y acciones antioxidantes.** Nutr. Hosp. vol. 17, pag. 271-278.2002.

MAINIER, F.B., MARQUES, L.C.C., **Inibidor de corrosão à base de molibdato para fluidos salinos,** Petro & Química, ano XV, nº 144, outubro, 1991, p. 36-39.

MAINIER, F.B.; SILVA, R. R. C. M., **Formulações Inibidoras de Corrosão e o Meio Ambiente.** ENGEVISTA, v. 6, n. 3, p. 106-112, dezembro 2004.

MARÇO, P. H.; POPPI, R. J., **Procedimentos analíticos para identificação de antocianinas presentes em extratos naturais**, Química Nova, v. 31, n. 5, p. 1218-1223, 2008.

MENEZES, M. A. M. de. **Desenvolvimento de inibidores de corrosão para uso na etapa de acidificação de poços de petróleo**. 2007. 229 f. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, UFRJ/ TPQB. Rio de Janeiro – RJ, 2007.

NIJVELDT, R.J.; van NOOD E.; van HOORN D.E.; BOELEN PG, van NORREN K, van LEEUWEN P.A. **Flavonoids: a review of probable mechanisms of action and potential applications**. American Journal of Clinic Nutrition, vol. 74, pag 418-25, 2001.

PEREIRA, A. P. **Resistência à Corrosão de Aços Austeníticos Utilizados em Meio a Glicerina Ácida em uma Planta de Produção de Biodiesel**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte - MG, 2013.

PEREIRA, S. S. A. A.; PÊGAS, M. M.; FERNÁNDEZ, T. L.; MAGALHÃES, M.; SCHÖNTAG, T. G.; LAGO, D. C.; SENNA, L. F. de; D'ELIA, E. **Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution**, Corrosion Science 65 (2012) 360-366.

RAJA, P. B.; SETHURAMAN, M. G., **Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media** — A review, Mater. Lett. (2008).

RIOS, E. da C. **Estudo da corrosão de aço AISI 1020 em meio de petróleo**. Dissertação (Doutorado) – Departamento de Química, UFSCAR, 2011.

ROCHA, J. C.; GOMES, J. P.; D'ELIA, E. **Aqueous Extracts of Mango and Orange Peel as Green Inhibitors for Carbon Steel in Hydrochloric Acid Solution.** *Materials Research*. 17(6): 1581-1587, 2014.

ROCHA, J. C.; GOMES, J. P.; D'ELIA, E.; CRUZ, A. G.; CABRAL, L. M. C.; TORRES, A. G., & MONTEIRO, M. V. C. **Grape Pomace extracts as green corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solutions.** *Int. J. Electrochem. Sci*, 7(12), 11941-11956, (2012).

ROCHA, J.C. ; PONCIANO GOMES, J.A.C ; DELIA, E. . **Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts.** *Corrosion Science*, v. 52, p. 2341-2348, 2010.

SÁ, C. F. de. **Extratos de mate verde e carqueja como inibidores de corrosão do aço-carbono 1020 em meio de ácido clorídrico.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2011.

SCHULTZ, J. **Compostos fenólicos, antocianinas e atividade antioxidante de açais de Euterpe edulis Martius e Euterpe oleracea Martius submetidos a tratamentos para sua conservação.** 2008. 52p. Dissertação de mestrado – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

SILVA, A.B.; GOMES, J.A.C.P.; D'ELIA, E.; REZENDE, M.J.C.; PINTO, A.C.; SILVA, B.N.M.; SILVA, B.V. **Isatin-Derived Compounds as Carbon Steel Corrosion Inhibitors in Highly Saline Media.** *International Journal of Electrochemical Science*. v. 8, p. 9317–9331, 2013.

SILVA, M.G.C.P.C.; Barretto, W.S.; Serôdio, M.H., **Comparação nutricional da polpa dos frutos de juçara e de açai** , Ilhéus: Centro de Pasquisa do Cacau, Ministério da Agricultura, Agropecuária e Abastecimento, 2004.

SKOOG, D.A., HOLLER, F. J.; STANLEY, R. C. **Princípios de Análise Instrumental**. 6ª ed. Porto Alegre, Bookman, 2009.

SOUZA, E. C. C. A. **Estudo da ação inibidora das Melanoidinas na corrosão do aço-carbono 1020 em meio ácido**. 2014. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química. Rio de Janeiro – RJ, 2014. 107

SPINELLI, A.; de SOUZA, F.S.; **Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel**, Corrosion Science, v.51, Issue 3, 2009, (642-649)

TOMEI, R. R.; SALVADOR, M. J. **Metodologias Analíticas Atuais para Avaliação da Atividade Antioxidante de Produtos Naturais**. XI Encontro Latino Americano de Iniciação Científica e VII Encontro Latino Americano de Pós-Graduação. São José dos Campos, 2007.

TORRES, V. V. **Extratos de Produtos Naturais como inibidores de Corrosão para o Aço-carbono 1020**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2008.

TORRES,V.V., AMADO, R.S., SÁ, C. F.,et al. **Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution**, Corrosion Science, v.53, (2011), 2358-2392.

VOLP, A. C. P.; RENHE, I. R. T.; BARRA, K.; STRINGUETA, P. C. **Flavonóides antocianinas: características e propriedades na nutrição e saúde**. Revista Brasileira de Nutrição Clínica, vol.23, pag 141-149, 2008

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. Editora da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2003.

## 8 APÊNDICE

Tabela 8.1 - Resultados dos ensaios gravimétricos em triplicatas para aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença da polpa de juçara em diferente concentrações com tempo de imersão de 4 horas.

Inibidor mg L <sup>-1</sup>	Perda de Massa g cm <sup>-2</sup>	W <sub>corrosão</sub> g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	Média W <sub>CORR</sub> g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>	DP g cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup>
0	0,006263	0,001566	0,001580	0,000024
	0,006267	0,001567		
	0,006434	0,001608		
100	0,003946	0,000987	0,001005	0,000020
	0,004010	0,001002		
	0,004102	0,001025		
200	0,003539	0,000885	0,000884	0,000004
	0,003516	0,000879		
	0,003547	0,000887		
300	0,002592	0,000648	0,000649	0,000004
	0,002613	0,000653		
	0,002584	0,000646		
400	0,002372	0,000593	0,000589	0,000007
	0,002323	0,000581		
	0,002375	0,000594		
1000	0,001947	0,000487	0,000458	0,000027
	0,001733	0,000433		
	0,001821	0,000455		

**Tabela 8.2 - Resultados dos ensaios para aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença da polpa de juçara em diferente concentrações com tempo de imersão de 24 horas.**

<b>Inibidor mg L<sup>-1</sup></b>	<b>Perda de Massa g cm<sup>-2</sup></b>	<b>W<sub>corrosão</sub> g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup></b>	<b>Média W<sub>CORR</sub> g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup></b>	<b>DP g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup></b>
0	0,047662	0,001944	0,002009	0,000080
	0,046644	0,002098		
	0,050361	0,001986		
100	0,020031	0,000831	0,000849	0,000028
	0,020075	0,000881		
	0,021150	0,000835		
200	0,012787	0,000514	0,000529	0,000014
	0,012345	0,000541		
	0,012657	0,000533		
300	0,008274	0,000351	0,000354	0,000011
	0,008417	0,000367		
	0,009427	0,000345		
400	0,006321	0,000301	0,000306	0,000009
	0,007095	0,000316		
	0,007625	0,000301		
1000	0,003708	0,000154	0,000155	0,000002
	0,003819	0,000157		
	0,003590	0,000155		

**Tabela 8.3 - Resultados dos ensaios gravimétricos para aço-carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença da polpa de liofilizada em diferentes concentrações com tempo de imersão de 48 horas.**

<b>Inibidor</b> <b>mg L<sup>-1</sup></b>	<b>Perda de Massa</b> <b>g cm<sup>-2</sup></b>	<b>W<sub>corrosão</sub></b> <b>g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup></b>	<b>Média W<sub>CORR</sub></b> <b>g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup></b>	<b>DP</b> <b>g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup></b>
0	0,074270	0,001547	0,001549	0,000003
	0,074283	0,001548		
	0,074562	0,001553		
100	0,030225	0,000630	0,000615	0,000015
	0,029651	0,000618		
	0,002875	0,000599		
200	0,012702	0,000265	0,000256	0,000008
	0,011919	0,000248		
	0,012215	0,000254		
300	0,008330	0,000174	0,000177	0,000004
	0,008677	0,000181		
	0,008530	0,000178		
400	0,007296	0,000152	0,000157	0,000005
	0,007643	0,000159		
	0,007715	0,000161		
1000	0,004136	0,000086	0,000086	0,000001
	0,004136	0,000086		
	0,004221	0,000087		