



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



ESTUDO DO EXTRATO AQUOSO DE CASCA DE CEBOLA COMO INIBIDOR DE
CORROSÃO PARA O AÇO-CARBONO 1020 EM DIFERENTES MEIOS.

KELLY CRISTINA RIBEIRO FERREIRA

RIO DE JANEIRO

2017

KELLY CRISTINA RIBEIRO FERREIRA

**ESTUDO DO EXTRATO AQUOSO DE CASCA DE CEBOLA COMO INIBIDOR DE
CORROSÃO PARA O AÇO-CARBONO 1020 EM DIFERENTES MEIOS.**

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.

Orientador: Eliane D'Elia

Rio de Janeiro

2017

ESTUDO DO EXTRATO AQUOSO DE CASCA DE CEBOLA COMO INIBIDOR DE
CORROSÃO PARA O AÇO-CARBONO 1020 EM DIFERENTES MEIOS.

KELLY CRISTINA RIBEIRO FERREIRA

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

Data de Aprovação: ____/____/____

Banca examinadora:

Eliane D'Elia – Prof^a. Dsc, Orientador

Emerson Schwingel Ribeiro- Prof. Dr, UFRJ

Klícia Carla de Santana de Lima – Mestre, *UFRJ*

Rio de Janeiro

2017

*Dedico este trabalho aos meus pais, Tereza e
Lúcio, por todo incentivo e pela força que me
deram até aqui.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, pois sem a sua força eu não conseguiria chegar até este momento.

Aos meus pais, Lúcio e Tereza, pelo total apoio e por terem sempre acreditado em mim, pela educação concedida, por todo amor e carinho durante os momentos mais difíceis. Sem vocês não teria chegado até aqui e concluído mais essa etapa na vida.

Ao meu irmão, Rhodrigo Lúcio, por todo carinho e por sempre estar ao meu lado.

Ao meu namorado, Henrique Rocha, por toda compreensão, carinho, amor e por estar sempre ao meu lado, comemorando cada conquista e nos momentos mais difíceis da vida.

À professora e orientadora Eliane D'Elia, pela confiança, liberdade e oportunidade de aprendizado ao qual me proporcionou a realização desse trabalho. Por acreditar sempre no meu potencial, no meu trabalho, obrigada também pela amizade, pelos conselhos, por todas as risadas, por manter as portas abertas para futuros trabalhos. Seus ensinamentos e sua amizade foram fundamentais para a conclusão desta etapa.

Aos amigos, Michelle André, Taíssa Souza, Thamiris Pontes, Rayssa Musy, Thaís Machado, Rafaela Trindade, Carolina Vega por cada momento em que passamos juntos.

Em especial ao meus amigos queridos, Alex Monteiro, Guilherme Barbosa e Nádila Maria, por sempre estarem ao meu lado, por me fazerem acreditar em mim, por todos os conselhos, por não me deixarem desistir, pelos grupos de estudos, por cada risada, por tornarem essa longa caminhada mais fácil. Podem ter certeza sem vocês eu não conseguiria chegar até aqui. Não tenho nem palavras para descrever o quanto sou grata por ter vocês.

A todos os amigos do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica.

A todos que contribuíram de alguma forma para este trabalho, o meu 'Muito obrigada!'.

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.

Este trabalho de Conclusão de Curso foi realizado com apoio financeiro da ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

RESUMO

FERREIRA, Kelly Cristina Ribeiro. ESTUDO DO EXTRATO AQUOSO DE CASCA DE CEBOLA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO PARA O AÇO-CARBONO 1020 EM DIFERENTES MEIOS. Orientadora: Eliane D'Elia, D.sc. Projeto Final de curso. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

Este estudo avaliou a ação inibidora do extrato aquoso de casca de cebola na corrosão do aço-carbono 1020 em solução 1 mol L^{-1} de HCl e em meio altamente salino. Foram realizados ensaios de perda de massa com variação de tempo, concentração e temperatura, eletroquímicos de curvas de polarização anódica e catódica e de impedância eletroquímica, além de análise da superfície do aço carbono por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e teste para quantificação de compostos fenólicos. No meio ácido, os ensaios gravimétricos, apresentaram um aumento da eficiência de inibição com o tempo de imersão, concentração do extrato e temperatura. Os ensaios gravimétricos com variação de temperatura na presença do extrato mostraram uma diminuição da energia de ativação aparente associada ao processo de corrosão em relação ao branco, caracterizando assim, um mecanismo de adsorção química. A adsorção se adequou à Isoterma de Langmuir. Os ensaios de impedância eletroquímica mostraram que os valores da resistência de transferência de carga aumentaram na presença de inibidor, atingindo 94% de eficiência de inibição na presença de 300 mg L^{-1} do extrato. O deslocamento do potencial de corrosão e a ação inibitória em ambas as curvas de polarização anódica e catódica mostraram que o extrato da casca de cebola atuou como inibidor do tipo misto. A análise de superfície evidenciou a ação protetora do extrato pela menor rugosidade da superfície. Para o meio altamente salino, foram realizados ensaios gravimétricos e ensaios eletroquímicos. Os ensaios gravimétricos em diferentes concentrações apresentaram uma eficiência satisfatória de no máximo 73%. Os ensaios de impedância eletroquímica mostraram que os valores da resistência da transferência de carga aumentaram na presença do inibidor, atingindo 82,3% na presença de 400 mg L^{-1} .

ABSTRACT

FERREIRA, Kelly Cristina Ribeiro. ESTUDO DO EXTRATO AQUOSO DE CASCA DE CEBOLA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO PARA O AÇO-CARBONO 1020 EM DIFERENTES MEIOS. Orientadora: Eliane D'Elia, D.sc. Projeto Final de curso. Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2017.

This study evaluated the inhibitory action of the aqueous extract of onion skin in corrosion of carbon steel in 1020 in 1 mol L⁻¹ HCl and highly saline medium. Weight loss tests were performed with varying time, concentration and temperature of electrochemical polarization and anodic and cathodic electrochemical impedance curves, and surface analysis Carbon steel by Scanning Electron Microscopy (SEM) and testing for quantitation of phenolic compounds. In acidic medium, the gravimetric tests showed increased inhibition efficiency with the immersion time, temperature and concentration of the extract. The Gravimetric testing on temperature variation in the presence of the extract They showed a decrease in the apparent activation energy associated with the etching process with respect to White thus characterizing a chemical adsorption mechanism. The adsorption is adapted to the Langmuir isotherm. The electrochemical impedance tests showed that the charge transfer resistance values in the presence of inhibitor increased, reaching 94% inhibition efficiency in the presence of 300 mg L⁻¹ extract. The corrosion potential shift and the inhibitory action on both anodic and cathodic curves showed that the polarization onion skin extract acted as an inhibitor of the mixed type. Surface analysis showed the protective action of the extract by the lower surface roughness. For highly saline medium, electrochemical tests and gravimetric tests were performed. Gravimetric testing different concentrations showed a satisfactory efficiency at most 73%. The electrochemical impedance tests showed that the charge transfer resistance values increased in the presence of inhibitor, reaching 82.3% in the presence of 400 mg L⁻¹.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para aço X65 em meio de água de formação com diferentes concentrações de ácido acético saturado com CO ₂ (retirado de ZHANG, 2009)	28
Figura 3.2 - Diagrama de polarização: ação de inibidor anódico, (a) com inibidor; (b) sem inibidor. (GENTIL, 2011).	30
Figura 3.3 - Diagrama de polarização: ação de inibidor catódico. (a) com inibidor; (b) sem inibidor. (GENTIL, 2011).....	30
Figura 3.4 - Quercetina.....	35
Figura 3.5 - Antocianina.....	35
Figura 3.6 - Curvas de polarização anódica (j _a) e catódica (j _c). (WOLYNEC, 2003)	36
Figura 3.7 - Polarização anódica e catódica. (WOLYNEC, 2003).....	37
Figura 3.8 - Curvas de Tafel apresentando o modo de determinação de j _{corr} , E _{corr} e das constantes de Tafel (β _a e β _c) (Adaptado de Wolyneec, 2013).....	38
Figura 3.9 - Diagrama de Nyquist correspondente ao circuito elétrico.....	41
Figura 4.1 - Liofilizador utilizado para a obtenção do extrato de casca de cebola.	46
Figura 4.2 - Banhos com sistema de aquecimento, utilizado nos ensaios gravimétricos com variação de temperatura.	48
Figura 4.3 - Borbulhamento do sistema com CO ₂	49
Figura 4.4 - Sistema autoclave pressurizado a 5 bar	49
Figura 4.5 - Eletrodo de trabalho de aço-carbono 1020.....	50
Figura 4.6 - Potenciostato /galvanostato e célula eletrolítica utilizados nos ensaios.	50
Figura 4.7 – Microscópio eletrônico de varredura do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM).....	53
Figura 5.1 – Curva log W _{corr} x 1/T para o cálculo da energia de ativação aparente associada ao processo de corrosão realizado na presença e ausência do extrato de casca de cebola.....	57
Figura 5.2 – Curvas de polarização anódica e catódica, obtidas na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato de casca de cebola (5.2 A) na ausência e (5.2 B) presença de diferentes concentrações do extrato de casca de cebola.....	58

Figura 5.3 – Diagramas de impedância eletroquímica para o aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L ⁻¹ , (5.2 A) na ausência e (5.2 B) presença de diferentes concentrações do extrato de casca de cebola.....	60
Figura 5.4 – Isoterma de Langmuir obtida a partir dos resultados dos ensaios de Espectroscopia e Impedância Eletroquímica para o extrato da casca de cebola.....	61
Figura 5.5 – Diagramas de impedância eletroquímica para o aço-carbono 1020 em meio altamente salino saturado de CO ₂ na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato de casca de cebola.....	62
Figura 5.6 - Curvas de polarização anódica e catódica em meio altamente salino e saturado de CO ₂ , obtidas na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato de casca de cebola.....	64
Figura 5. 7 - 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 ⁻¹ ; (B) corpo de prova em solução aquosa HCl 1 mol L ⁻¹ na presença de 400 mg L ⁻¹ do extrato.....	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1: Estimativas do custo de corrosão.....	
.....	Erro! Indicador não definido.
Tabela 5. 1: – Resultados dos ensaios gravimétricos para o aço-carbono 1020 com variação de tempo e concentração no meio ácido	
.....	Erro! Indicador não definido.
Tabela 5. 2: Resultados dos ensaios gravimétricos para o aço-carbono 1020 com variação de concentração no meio altamente salino.....	Erro! Indicador não definido.55
Tabela 5. 3: Resultados dos ensaios gravimétricos na presença e ausência de 200 mg L ⁻¹ do extrato da casca de cebola, durante 2 horas com variação de temperatura..56
Tabela 5. 4: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas, obtidas na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato de casca de cebola.....	59
Tabela 5. 5: Parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	60
Tabela 5.6: Parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) no meio altamente salino.....	63
Tabela 5.7: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas, obtidas na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato de casca de cebola no meio altamente salino.....	64

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

FAO Food and Agriculture Organization of the United Nations

C_{dl} Capacitância da dupla camada elétrica

E_a Energia de ativação aparente

ECA Potencial de circuito aberto

E_{corr} Potencial de corrosão

ECS Eletrodo de calomelano saturado

EI Eficiência de inibição

EIE Espectroscopia de impedância eletroquímica

ER Eletrodo de referência

ET Eletrodo de trabalho

F Constante de Faraday

f_{max} Frequência correspondente ao máximo da impedância imaginária

FRA Frequency Response Analyse

GPES General Purpose Electrochemical System

j_a Densidade de corrente anódica

j_c Densidade de corrente catódica

j_{corr} Densidade de corrente de corrosão

K_{ads} Constante de equilíbrio de adsorção

MET Método da extrapolação de Tafel

MEV Microscopia eletrônica de varredura

η Sobretensão

r Coeficiente de correlação linear

R_{ct} Resistência de transferência de carga

R_p Resistência de polarização

R_s Resistência da solução

W_{corr} Taxa de corrosão

Z_i Impedância imaginária

Z_r Impedância real

β_a Constante anódica de Tafel

β_c Constante catódica de Tafel

θ Grau de recobrimento

ω Frequência angular

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	16
2. OBJETIVOS	17
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
3.1. Corrosão	18
3.2 Tipos de corrosão	18
3.2.1 Mecanismo	18
3.2.2 Morfologia.....	19
3.2.3. Fenomenologia	19
3.3 Métodos de Controle da Corrosão	21
3.4 Custos da Corrosão.....	22
3.5. Aço- Carbono	24
3.5.1. Corrosão do aço-carbono em meio ácido	25
3.5.2 Corrosão do aço-carbono em meio altamente salino.....	25
3.6 Inibidores de corrosão	28
3.6.1 Inibidores de corrosão anódicos	29
3.6.2 Inibidores Catódicos	29
3.6.3 Inibidores Mistos	30
3.6.4 Inibidores de adsorção	30
3.6.5 Inibidores naturais, verdes ou ecológicos.....	31
3.7 Cebola.....	32
3.8. Técnicas eletroquímicas	34
3.8.1 Potencial de Corrosão.....	34
3.8.2 .Polarização	36
3.8.3 Impedância Eletroquímica.....	38
3.9 Adsorção.....	41
3.9.1.Adsorção Física	41
3.9.2 Adsorção química.....	41
3.9.3 Isoterma de Langmuir.....	42
3.10. Microscopia Eletrônica de Varredura.....	42
4. MATERIAIS E MÉTODOS	43

4.1 Ensaio	43
4.2 Equipamentos	44
4.3 Corpo de prova	44
4.4. Meio Corrosivo	44
4.4.1 . Meio de HCl 1 mol L ⁻¹	45
4.4.2 Meio altamente salino saturado com CO ₂ .	45
4.5 Obtenção do extrato da casca de cebola	45
4.6 Ensaio Gravimétricos com variação de tempo e concentração em meio ácido	46
4.7 Ensaio gravimétricos com variação de temperatura	47
4.8 Ensaio gravimétricos em meio altamente salino e saturado de CO ₂	48
4.9 Medidas de potencial de circuito aberto	50
4.9.1 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	51
4.9.2 Ensaio de Polarização Eletroquímica	52
4.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	52
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
5.1 Ensaio gravimétrico na presença e ausência do extrato da casca da cebola com variação de tempo e concentração	54
5.1.1 Em meio ácido	54
5.1.2 Em meio altamente salino	55
5.1.3 Ensaio gravimétrico do aço carbono 1020 em HCl 1 mol L ⁻¹ na presença e ausência do extrato da casca de cebola com variação de temperatura	56
5.2 Ensaio Eletroquímicos	57
5.2.1 Polarização Eletroquímica	57
5.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	59
5.3 Resultados das medidas eletroquímicas em solução salina contendo 150.000 mg L ⁻¹ de Cl ⁻ , saturado com CO ₂	61
5.3.1 Impedância eletroquímica	61
5.3.2 Polarização Eletroquímica	63
5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	64
6 CONCLUSÕES	66
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

1. INTRODUÇÃO

Dentre os materiais que podem sofrer corrosão, o aço-carbono é o mais usado na indústria de maneira geral e, cerca de 20% do aço produzido destina-se a reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações corroídas (FRAUCHES-SANTOS et al., 2014).

O aço-carbono é uma liga metálica composta essencialmente de ferro e carbono, muito utilizada na indústria devido a seu baixo custo e excelentes propriedades mecânicas, o que lhe confere grande aplicação industrial. Entretanto, possui baixa resistência à corrosão (CHIAVERINI, 2002).

Perdas por corrosão chegam à casa dos bilhões a cada ano. Estima-se que o custo de corrosão nos países desenvolvidos, como os EUA e União Europeia é de cerca de 3-5% do seu produto nacional bruto. Portanto, uma das tarefas mais desafiadoras e difíceis para as indústrias é a proteção dos metais contra a corrosão (AL-OTAIBI et al., 2014).

Com a finalidade de reduzir os altos custos gerados, substâncias como inibidores de corrosão têm sido bastante utilizados por diversas indústrias como um dos melhores métodos para a proteção contra a deterioração de materiais, e muitas pesquisas visam a utilização de novos compostos com esse objetivo. (GENTIL, 2011)

Apesar de muitos compostos sintéticos mostrarem boa atividade anticorrosiva, a maior parte deles são altamente tóxicos, tanto para os seres humanos quanto para o meio ambiente, podendo causar danos irreversíveis. (RAJA e SETHURAMAN, 2008).

O conhecimento destes riscos tem motivado muitos pesquisadores a estudar e desenvolver inibidores provenientes de produtos naturais, com objetivo de substituir os sintéticos.

Nos últimos anos, foram realizadas pesquisas com inibidores verdes (EL-ETRE e ABDALLAH, 2000; SATAPATHY et. al., 2009; ABIOLA et. al., 2009; DA ROCHA et. al., 2012; TORRES et. al., 2011; PEREIRA et. al., 2012), que apontaram grandes resultados de eficiência de inibição. A partir destes resultados surgiu a motivação para o estudo da casca da cebola como inibidor de corrosão.

2.OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Avaliar a ação inibidora do extrato aquoso da casca de cebola, obtido por infusão, no processo de corrosão do aço-carbono 1020 em solução 1 mol L⁻¹ de HCl e meio aquoso naturalmente areado contendo 150.000 ppm de NaCl saturado a uma pressão de 5 bar com dióxido de carbono (CO₂). Esta investigação foi realizada através de técnicas eletroquímicas, como espectroscopia de impedância e curvas de polarização, ensaios gravimétricos com variações de tempo, concentração e temperatura, análise da morfologia do material utilizado como corpo de prova.

2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Avaliar a estabilidade do extrato realizando ensaios em diferentes tempos de imersão do metal nos meios corrosivos estudados na presença do inibidor.
- ✓ Avaliar o efeito da temperatura na taxa de corrosão e obter informações a respeito do mecanismo de inibição da corrosão do aço-carbono 1020 em solução aquosa de HCl 1 mol L⁻¹ na presença dos extratos;
- ✓ Estudar o mecanismo da ação inibidora do extrato através de técnicas eletroquímicas;
- ✓ Verificar se houve proteção da superfície do metal através da análise morfológica da superfície do aço-carbono após imersão na ausência e presença do extrato inibidor no meio de HCl 1 mol L⁻¹ ;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Corrosão

A corrosão pode ser definida, de modo geral, como a deterioração de um material, geralmente metálico, através de ação química ou eletroquímica do meio ambiente, podendo estar associada ou não a esforços mecânicos. (RAMANATHAN, 1990; GENTIL, 2011).

É, geralmente, um processo espontâneo e a deterioração gerada por esta interação físico-química entre o material e o meio provoca alterações prejudiciais indesejáveis aos materiais, como desgaste, variações químicas, alterações estruturais, impossibilitando seu uso (GENTIL 2011).

Os problemas de corrosão são frequentes nas mais variadas atividades como, por exemplo, na indústria química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transporte, nos sistemas de telecomunicações, na odontologia, na medicina e em obras de arte como os monumentos históricos (GENTIL, 2011).

3.2 Tipos de corrosão

Os tipos de corrosão podem ser apresentados considerando-se a aparência ou forma de ataque, bem como as diferentes causas da corrosão e seus mecanismos. Assim, pode-se ter corrosão segundo (GENTIL, 2011):

3.2.1 Mecanismo

Quanto ao mecanismo, a corrosão pode ser classificada como eletroquímica ou química.

A corrosão eletroquímica é um processo que ocorre quando o metal está em contato com um eletrólito, onde acontecem, simultaneamente, reações anódicas e catódicas. É mais frequente na natureza e se caracteriza por realizar-se necessariamente na presença

de água, na maioria das vezes à temperatura ambiente e com a formação de uma pilha de corrosão.

A corrosão química, também conhecida como seca, por não necessitar de água, corresponde ao ataque de um agente químico diretamente sobre o material, sem transferência de elétrons de uma área para outra.

3.2.2 Morfologia

A caracterização da morfologia auxilia no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção. Dentre os tipos citados abaixo, as mais comuns são a corrosão uniforme, também conhecida como corrosão generalizada, e a corrosão por pites.

- ✓ Uniforme: Corrosão que se processa em toda extensão da superfície, ocorrendo perda uniforme de espessura.
- ✓ Pite ou Localizada: Corrosão que ocorre em pontos ou pequenas áreas localizadas na superfície metálica produzindo pites, que são cavidades que apresentam o fundo em forma angulosa e profundidade geralmente maior do que o seu diâmetro.
- ✓ Intergranular ou Intercristalina – Este tipo de corrosão localiza-se entre os grãos da estrutura cristalina do material metálico, o qual perde suas propriedades mecânicas e pode fraturar quando submetido a esforços mecânicos menores que o esperado, como é o caso da corrosão sob tensão fraturante.
- ✓ .Corrosão Transgranular ou Transcristalina ou Intragranular – Este tipo de corrosão se processa nos grãos cristalinos da rede cristalina do material metálico, o qual, pela perda de suas propriedades mecânicas poderá fraturar à menor sollicitação mecânica, assim como no caso da corrosão intergranular – sendo que seus efeitos são muito mais catastróficos que o caso da corrosão intergranular.

3.2.3. Fenomenologia

Em relação aos fenômenos corrosivos, as classificações são: galvânica, eletrolítica, seletiva, induzida por microorganismo, atmosférica, corrosão-erosão, sob fadiga, sob tensão, aeração diferencial e em frestas.

- ✓ Corrosão Galvânica - Corrosão que ocorre quando dois materiais metálicos, com diferentes potenciais, estão em contato em presença de um eletrólito. Este contato causa uma transferência de carga elétrica de um material para outro devido a diferença de potenciais elétricos.
- ✓ Corrosão Eletrolítica – Corrosão ocasionada em estruturas metálicas enterradas ou submersas, como resultado de correntes elétricas de interferência que também são chamadas de correntes de fuga, estranhas, parasitas, vagabundas ou espúrias.
- ✓ Corrosão Seletiva – Corrosão em que há remoção preferencial de um ou mais elementos de liga. Ocorre por influência metalúrgica, do ambiente a que o material está exposto.
- ✓ Corrosão Induzida por Microorganismos (MIC) - Corrosão que pode ser desencadeada ou acelerada, pelo resultado da atividade metabólica dos microorganismos. Este tipo de corrosão pode causar várias formas de corrosão localizada, com altas taxas e podem ocorrer em locais onde não seria previsível.
- ✓ Corrosão por Aeração Diferencial - Ocorre frequentemente em regiões intermediárias entre dois meios, como ar e água ou ar e solo, por exemplo: em tubulações parcialmente enterradas, tubulações sujeitas à deposição de partículas sólidas.
- ✓ Corrosão em Frestas – Corrosão localizada que ocorre em fissuras ou fendas entre duas superfícies metálicas ou entre superfícies metálicas e não metálicas.
- ✓ Corrosão Atmosférica - Processo corrosivo de estruturas metálicas aéreas. A ação desta corrosão depende fundamentalmente dos fatores: umidade relativa, substâncias poluentes (gases, particulados), temperatura, tempo de permanência do filme de eletrólito na superfície metálica e fatores climáticos.

- ✓ Corrosão – Erosão - Corrosão decorrente da ação combinada e simultânea de fenômenos físicos e químicos sendo caracterizada por sua aparência sob forma de sulcos, crateras, ondulações, furos arredondados e por um sentido direcional de ataque.
- ✓ Corrosão sob Fadiga - Aparecimento de trincas nos metais ou ligas, decorrentes da associação de um processo corrosivo, geralmente de natureza eletroquímica, a tensões cíclicas na estrutura.
- ✓ Corrosão sob Tensão - Corrosão resultante da ação combinada de tensões e meios corrosivos. Neste tipo de corrosão, a perda de espessura é muitas vezes desprezível e a falha do material se manifesta por meio de trincas até chegar a fratura mesmo que submetido a esforços mecânicos menores que o esperado.

3.3 Métodos de Controle da Corrosão

Vários métodos e práticas ao combate da corrosão são aplicados a fim de neutralizar ou minimizar os danos associados à mesma. Segundo Gentil (2011), os principais métodos são:

1. Métodos baseados na modificação do processo
 - Condições da superfície
 - Projeto da estrutura
 - Por aplicação de proteção anódica ou catódica
2. Métodos baseados na modificação do meio corrosivo
 - Desaeração da água ou solução neutra
 - Purificação ou diminuição da umidade do ar
 - Adição de inibidores de corrosão

3. Métodos baseados na modificação do metal

- Aumento da pureza
- Adição de elementos
- Tratamento térmico

4. Métodos baseados em revestimentos protetores

- Revestimento com produtos da reação - tratamento químico ou eletroquímico da superfície metálica
- Revestimentos orgânicos – tintas, resinas, polímeros etc.
- Revestimentos inorgânicos – esmaltes, cimentos, etc.
- Revestimentos metálicos
- Proteção temporária – faz-se com inibidor impregnado em papel Kraft ou plásticos, para proteção durante armazenagem ou transporte.

Para todos esses métodos usados, o fator econômico é o mais importante. É necessária uma análise detalhada dos custos e das vantagens do uso de uma determinada proteção. De acordo com Gentil (2011) deve-se levar em consideração os gastos relacionados com a deterioração do equipamento e os prejuízos resultantes dessas deteriorações.

3.4 Custos da Corrosão

Com o avanço tecnológico mundialmente alcançado, os custos da corrosão se elevam, tornando-se um fator de grande importância a ser considerado já na fase de projeto de grandes instalações industriais para evitar futuros processos corrosivos. As perdas econômicas com a corrosão podem ser classificadas como indiretas e diretas.

Como exemplo de perdas diretas pode-se citar:

- Os custos de substituição de peças ou equipamentos que sofreram corrosão, incluindo-se energia e mão de obra;
- Os custos e a manutenção dos métodos de proteção (proteção catódica, revestimentos metálicos e não metálicos, pinturas, etc.).

As perdas indiretas são mais difíceis de serem avaliadas, nem sempre podem ser quantificadas e os custos podem ser mais elevados do que a perda direta. São perdas indiretas:

- Paralisações acidentais, para limpeza de trocadores de calor ou caldeiras, ou ainda para substituição de tubulações, eventos que apresentam custo não só pela reparação em si, mas também pela parada de produção.
- Perda de produto, como perdas de óleo, soluções, gás ou água através de tubulações ou tanques de estocagem corroídos.

Diversos estudos buscam relacionar a medida das perdas decorrentes da corrosão ao Produto Interno Bruto (PIB), de modo a permitir uma análise dos impactos sobre a economia do país.

É apresentado na tabela abaixo estimativas do custo de corrosão em alguns países

Fonte: Banco Mundial 2000

Tabela 3.1 – Estimativas do custo de corrosão

PAÍS	PIB	CORROSÃO
Alemanha	1873,00	65,55
Argentina	285,50	9,99
Brasil	594,20	20,79
Canadá	688,80	24,10
China	1100,00	38,50
Espanha	558,60	19,55
Estados Unidos	9896,40	346,37
França	1294,20	45,29
Índia	479,40	16,77
Itália	1074,00	37,59
Japão	4749,60	166,23
México	574,50	20,10
Reino Unido	1414,60	49,51

Fonte: Banco Mundial 2000

3.5. Aço- Carbono

O aço-carbono é uma liga metálica de ferro e carbono com percentagens desse último variando entre 0,008% m/m e 2,11% m/m, além de certos elementos residuais, resultantes dos processos de fabricação (manganês, silício, fósforo, enxofre e outros) (CHIAVERINI, 2005).

Os aços carbonos podem ser classificados conforme sua porcentagem de carbono e dureza, ou somente pelo seu teor de carbono, e sua descrição segue a norma ABNT: os dois primeiros algarismos indicam a classe do aço e os dois últimos indicam a média do teor de carbono empregado multiplicados por 100. Dessa forma, para o aço-carbono 1020, o número 10 representa a classe do aço: aço-carbono e o número 20 representa o percentual médio de carbono de 0,20%.

O aço-carbono é um material muito empregado na indústria química, devido ao seu baixo custo, alta resistência a impactos e a facilidade de soldagem. Muito utilizado na fabricação de dutos que transportam materiais como óleos, gases e minérios. Contudo,

apresentam certas limitações, sobretudo quando se desejam propriedades especiais de resistência à corrosão, resistência ao calor, características elétricas ou magnéticas, entre outras (NOGUEIRA, 2002).

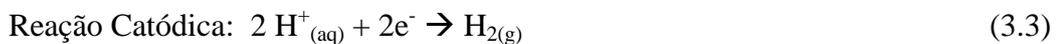
3.5.1. Corrosão do aço-carbono em meio ácido

O ácido clorídrico é muito utilizado nas indústrias petrolíferas, podendo ser utilizado em banhos de decapagem ácida para remover as incrustações ou na etapa de extração, que utiliza uma solução de ácido clorídrico 15 a 28% m/v (4,1 – 7,7 mols L⁻¹) em rochas carbonáticas. Tem como objetivo acidificar a matriz e promover a estimulação ou aumentar a produtividade de poços de petróleo, pois os espaços porosos e canais da matriz rochosa podem ser parcialmente obstruídos pelo depósito de substâncias sólidas, comprometendo a capacidade de produção do poço. Porém, o uso do ácido clorídrico eleva a taxa de corrosão dos materiais metálicos que constituem a estrutura do poço (CARDOSO et al., 2005)

O ataque pelo ácido clorídrico se processa pela dissolução do ferro, principal componente do aço-carbono, com a formação de gás hidrogênio, segundo a seguinte reação:



A corrosão do aço-carbono em solução aquosa é um mecanismo eletroquímico, onde o ferro metálico sofre oxidação a Fe²⁺ e o íon hidrogênio sofre redução a hidrogênio molecular, de acordo com as reações:



Somando as equações (3.2) e (3.3) obtém-se a equação global de oxirredução:

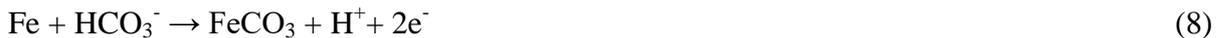


3.5.2 Corrosão do aço-carbono em meio altamente salino

Segundo ZHANG & CHENG (2009), a água de formação em produção do petróleo e gás normalmente contém sais como NaCl, KCl, MgCl₂, Na₂SO₄, CaCl₂ e NaHCO₃, ácido acético e CO₂ em várias concentrações. Os equilíbrios envolvendo a presença do gás CO₂ podem ser vistos abaixo (reações 4 a 6):



As reações eletroquímicas associadas à corrosão do aço-carbono na presença de CO₂ na água de formação podem ser vistas nas seguintes equações.



As reações anódicas representadas pelas equações 7 a 10 mostram a corrosão do ferro metálico a uma forma oxidada e as reações catódicas representadas pelas equações 11 a 13 sugerem o consumo de íons H⁺ com formação de H_{2(g)} e de carbonatos na superfície metálica.

F. FARELAS & A. RAMIREZ (2010) estudaram a ação inibidora de dois compostos derivados de imidazolina na corrosão do aço-carbono em meio de NaCl saturado com CO₂ a 80 °C, através da técnica de impedância eletroquímica. Foi visto que, na ausência dos inibidores, o diagrama de impedância mostrava a presença de dois arcos: um capacitivo na faixa de mais altas frequências, que foi associado com a capacitância da dupla camada elétrica e a resistência de transferência de carga, e um segundo indutivo na faixa de mais baixas frequências, que, segundo os autores, é frequentemente relacionado a uma espécie intermediária formada durante a dissolução do ferro de acordo com as reações a seguir:



O arco indutivo foi atribuído à dissolução ativa do aço-carbono através da espécie intermediária, FeOH_{ads} , de acordo com o mecanismo descrito acima.

O diagrama de impedância obtido para o aço-carbono em água de formação com elevado teor de carbonato mostrou três arcos que foram atribuídos a três constantes de tempo. O arco capacitivo em mais altas frequências, seguido de um indutivo e um segundo capacitivo em mais baixas frequências (Figura 3.1.(A)). O aparecimento deste novo arco capacitivo na faixa de mais baixa frequência foi relacionado à formação de um produto de corrosão FeCO_3 sobre a superfície do eletrodo. Alguns estudos têm demonstrado tal formação sobre o aço (M.SHAYEGANI.et.al.,2008, W.SUN.et.al.,2008, A.DUGSTAD.et.al.,1994). ZHANG et al. (2009) desenvolveram um mecanismo que ilustra a formação eletroquímica deste produto pela dissolução do ferro pelos íons bicarbonato e/ou pela sua precipitação com íons ferro (II).

Este modelo inclui o mecanismo de formação do intermediário FeOH_{ads} , previamente apresentado nas reações (14 a 16) e a formação de FeCO_3 conforme as reações a seguir:



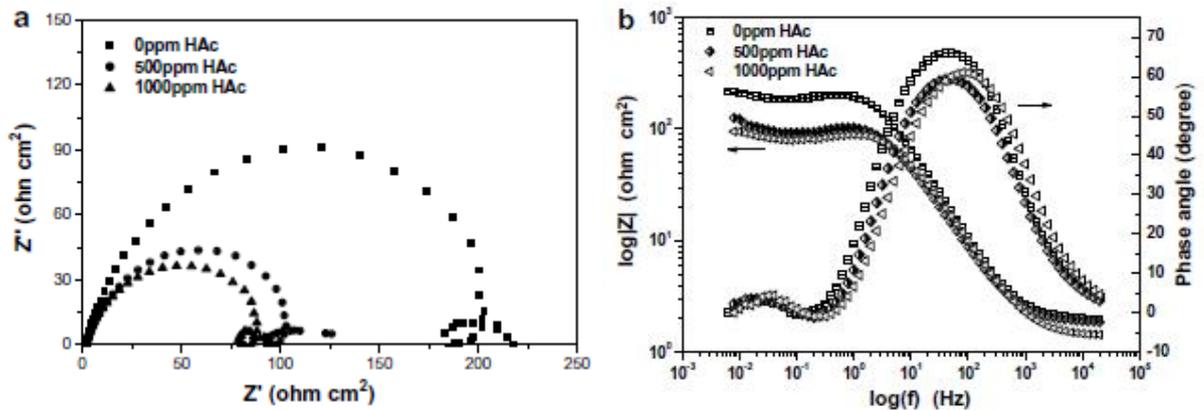


Figura 3. 1 Diagramas de Nyquist (a) e Bode (b) para aço X65 em meio de água de formação com diferentes concentrações de ácido acético saturado com CO₂ (retirado de ZHANG, 2009)

3.6 Inibidores de corrosão

Inibidores de corrosão são substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduzem ou eliminam a corrosão (GENTIL, 2011). Essas substâncias têm sido usadas largamente em diversas aplicações como um dos melhores métodos de proteção contra a corrosão, como em oleodutos, gasodutos e caldeiras das indústrias petrolíferas, nas áreas de decapagem ácida, fosfatização, geração de vapor e sistemas de refrigeração das indústrias metalúrgicas e mecânicas (MAINER, 2004).

Segundo Gentil, quatro aspectos devem ser considerados para que a utilização de um inibidor obtenha êxito, são eles: a causa da corrosão no sistema, a viabilidade econômica do uso do inibidor, as propriedades e os mecanismos de ação do inibidor a ser usado e as condições de aplicação e controle do inibidor.

Os inibidores de corrosão possuem duas principais classificações: quanto à composição, sendo subdivididos em inibidores orgânicos ou inorgânicos ou quanto ao comportamento, podendo ser categorizados em inibidores oxidantes, não oxidantes, bem como anódicos, catódicos e de adsorção (GENTIL, 2011).

Neste trabalho, estudaremos inibidores anódicos, catódicos, mistos e de adsorção.

3.6.1 Inibidores de corrosão anódicos

Os inibidores de corrosão anódicos são substâncias que geralmente, reagem com o produto formado pela corrosão, formando um filme aderente e insolúvel na superfície do metal eliminando ou reduzindo a reação de oxidação. Estes inibidores quando adicionados são capazes de deslocar o potencial de corrosão para valores mais elevados e diminuem a densidade de corrente de corrosão, provocando desta forma a polarização anódica. (Fig 3.2)(GENTIL, 2011) .

É importante que o controle da quantidade destes inibidores seja feito, pois se a concentração do inibidor apresentar valor mais baixo do que a concentração crítica, o produto insolúvel e protetor não se forma em toda a extensão da superfície, acarretando uma corrosão localizada nas áreas não protegidas. É necessário que se mantenha a concentração do inibidor acima do valor crítico, em todas as partes do sistema. (GENTIL, 2011)

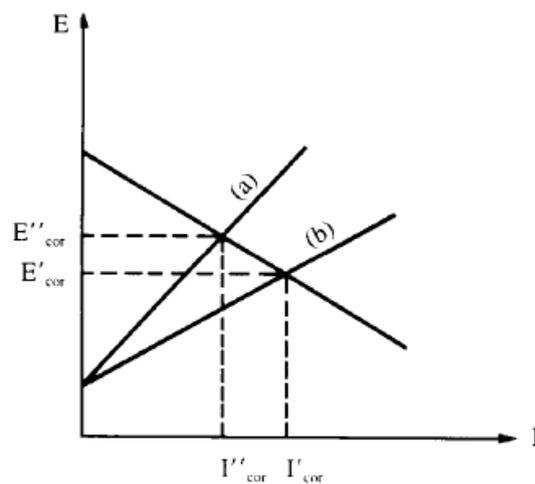


Figura 3.2 – Diagrama de polarização: ação de inibidor anódico, (a) com inibidor; (b) sem inibidor. (GENTIL, 2011)

3.6.2 Inibidores Catódicos

Os inibidores catódicos atuam realizando uma polarização catódica e, como o metal, no catodo, não entra em solução mesmo que este não esteja totalmente coberto, não

haverá corrosão localizada nessas áreas, fazendo com que esses inibidores, em quaisquer concentrações utilizadas, sejam mais seguros que os inibidores anódicos. O processo de inibição faz com que o potencial de corrosão seja deslocado para valores mais negativos, diminuindo a densidade de corrente de corrosão (Fig. 3.2).

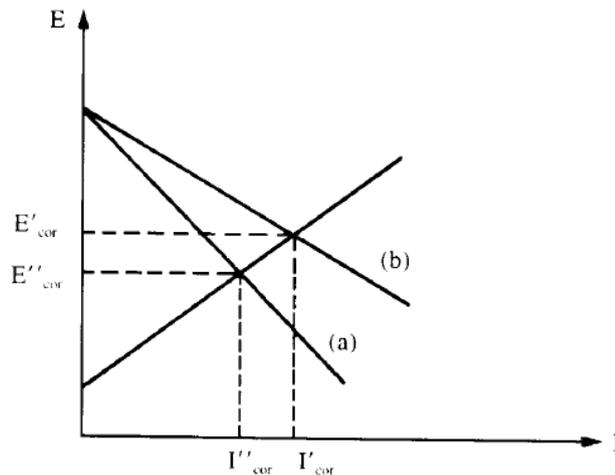


Figura 3.3 – Diagrama de polarização: ação de inibidor catódico. (a) Com inibidor; (b) sem inibidor. (GENTIL, 2011)

3.6.3 Inibidores Mistos

A combinação dos inibidores anódicos com os catódicos é denominada inibidores mistos. Estes inibidores acarretam em um efeito sinérgico com a formação do filme protetor tanto nas áreas anódicas quanto nas áreas catódicas da superfície metálica. Por exemplo, é comum o emprego conjunto de sais de zinco e polifosfatos em água de sistemas de resfriamento (GENTIL, 2011).

3.6.4 Inibidores de adsorção

Os inibidores de adsorção são caracterizados por formarem uma camada protetora sobre as superfícies anódicas e catódicas, interferindo na ação eletroquímica. (GENTIL, 2011). Nesse grupo estão incluídas substâncias orgânicas com grupos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre, que agem bloqueando o metal da ação dos agentes agressivos em solução, o que promovem a redução da velocidade de corrosão (POURBAIX, 1987).

As películas de proteção ocasionadas pelos inibidores de adsorção são afetadas por diversos fatores, tais como velocidade do fluido, volume e concentração do inibidor usado para tratamento, temperatura do sistema, tipo de substrato eficaz para adsorção do inibidor, tempo de contato entre o inibidor e a superfície metálica e a composição do fluido do sistema. (GENTIL, 2011)

3.6.5 Inibidores naturais, verdes ou ecológicos

Os inibidores de corrosão naturais surgem como alternativas promissoras, por serem de fontes renováveis, biodegradáveis, de fácil aquisição, baixo custo e, especialmente, por não conterem metais pesados. Pesquisas científicas têm mostrado a eficácia de produtos naturais e extratos vegetais como inibidores de corrosão em diferentes metais (e suas ligas) expostos a diversos meios corrosivos (FELIPE et al., 2013).

Produtos naturais como cascas de frutas, folhas e sementes de plantas estão sendo reaproveitadas para uso como inibidor de corrosão de diversos materiais e em diversas soluções.

El-Etre et al. (2000), avaliaram a ação inibidora do mel sobre a corrosão do aço-carbono usado na fabricação de dutos de petróleo em águas com elevada salinidade. A eficiência de inibição foi obtida por medições de perda de massa e técnica de polarização potencioestática. Verificou-se que o mel apresentou um desempenho bom como inibidor na corrosão do aço-carbono no meio em estudo. A eficiência de inibição aumentou com o aumento da concentração do mel. Porém, depois de algum tempo, a eficiência é diminuída devido ao crescimento de fungos no meio. A adsorção do mel no aço-carbono seguiu a isoterma de adsorção de Langmuir.

Em outro trabalho, El-Etre (2004) estudou o extrato aquoso da raiz de *Ferula harmonis* como inibidor de corrosão para o aço carbono ASTM A 573 Gr 70 em meio de HCl 2 mol L⁻¹, na faixa de temperatura de 25 a 70 °C, através de ensaios de perda de massa e técnicas de polarização potencioestática. O comportamento eletroquímico do extrato foi investigada através de voltametria cíclica. Verificou-se que a adição do extrato reduz a taxa de corrosão do aço-carbono e que a eficiência de inibição aumenta com o aumento da concentração do extrato. O efeito inibidor do extrato testado foi discutido em vista da adsorção dos seus

componentes sobre a superfície do aço. A adsorção dos componentes de extrato na superfície do aço seguiu isoterma de adsorção de Langmuir. A eficiência de inibição diminuiu com aumento da temperatura. A presença de extrato aumentou a energia de ativação do processo de corrosão do aço-carbono caracterizando um processo de adsorção física.

Torres e colaboradores (2011) estudaram a inibição à corrosão de extratos aquosos obtidos da borra de café (uma mistura das espécies *Coffea arabic* e *Coffea canéfora*) utilizando técnicas eletroquímicas e gravimétricas no monitoramento do processo corrosivo do aço carbono, em solução de HCl 1 mol L⁻¹. A eficiência de inibição desses extratos aumentou com a concentração e temperatura, caracterizando um processo de quimissorção.

Pereira e colaboradores (2012) estudaram a ação inibidora do extrato aquoso da casca do alho na corrosão do aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L⁻¹ e obtiveram, nos ensaios de impedância eletroquímica, uma eficiência de inibição máxima de 98% na presença de 400 mg L⁻¹ do extrato. Observou-se também, uma diminuição da energia de ativação obtida a partir dos ensaios gravimétricos com variação de temperatura com relação ao ensaio do branco, caracterizando uma adsorção química.

3.7 Cebola

A cebola (*Allium cepa* L.) é largamente cultivada e consumida há mais de 5.000 anos pelos hindus, egípcios, gregos e romanos da antiguidade, pertencendo à família Alliaceae, sendo originária da Ásia Central. Caracteriza-se por ser uma espécie polimórfica que exibe diferenças quanto à cor e nível de cerosidade das folhas, ao formato, tamanho e cor dos bulbos. (MELO, 2007).

Historicamente, a cebola é uma das hortaliças com maior trânsito global, estando envolvida em transações comerciais entre países de todos os continentes. Estava entre as primeiras plantas trazidas da Europa para serem cultivadas nas Américas. (BOITEUX e MELO, 2005).

É o segundo vegetal de maior consumo no mundo. A produção do alimento aumentou mais de 25% na última década, o que tem proporcionado o aumento de cebola processada,

acarretando em um aumento significativo na produção de resíduos, cerca de 500.000 toneladas por ano. (GONZALEZ- SAIZ et al, 2008).

Segundo a FAO (2011), China, Índia e os EUA são os principais produtores mundiais de cebola, representando 51,6% da produção mundial. No contexto continental, o Brasil é o maior produtor de cebola da América Latina (MELO, 2007); apesar disso, sua produtividade ainda é muito baixa (24,7 t ha⁻¹) quando comparado a outros países, como: Coreia do Sul (66,2 t ha⁻¹), Estados Unidos (56,1 t ha⁻¹), Espanha (55,2 t ha⁻¹), Austrália (53,9 t ha⁻¹), Holanda (51,6 t ha⁻¹) e Japão com produtividade de 46,6 t ha⁻¹ (FAO, 2011).

A produção brasileira de cebola é concentrada, principalmente, na região Sul (Santa Catarina, Rio Grande do Sul e Paraná), Sudeste (São Paulo) e Nordeste (Bahia e Pernambuco). As regiões Sul e Sudeste são as principais produtoras de cebola no País, respondendo pela sua quase totalidade. A região Sul detém a maior produção com 59,57% do total, porém com a menor produtividade: 17,48 hectares (RESENDE e COSTA, 2006).

A grande utilização da hortaliça é na fabricação de condimentos, visto que a cebola proporciona um sabor especial e característico aos pratos. Porém não é difícil de se encontrar na literatura a cebola sendo utilizada como fitoterápico, a hortaliça apresenta propriedades terapêuticas comprovadas como: redução de colesterol, evita a formação de coágulos sanguíneos, reduz a pressão arterial, além de auxiliar o organismo contra infecções e na expulsão de substâncias tóxicas.

Na medicina, o bulbo tem como indicação doenças como: câncer, úlcera, infecções, doenças respiratórias em geral, diabetes, cataratas, cardiopatias, verminoses, lúpus eritematoso, alergias, apresentando propriedade: antitumoral, antiséptica, antibiótica, expectorante, emenagoga, anti-histamínica, hipoglicemiante, antiinflamatória, analgésica, anticoagulante, anti-helmíntica, balsâmica,

Os efeitos farmacológicos do alho e da cebola têm sido atribuídos aos compostos orgânicos sulfurados, abundantes nos tecidos destas espécies (LORENZI; MATOS, 2002), derivados do aminoácido cisteína, subdivididos em sulfóxidos de S-alilcisteína e γ -glutamils-alilcisteína (SCHULZ; HÄNSEL; TYLER, 2002).

Os principais princípios ativos da cebola incluem os sulfóxidos alquila de cisteína (KUMARI; AUGUSTI, 2007) e compostos sulfurados como ajoeno, aliina e allicina (TSIAGANIS;

LASKARI; MELISSARI, 2006). Os derivados metil e propilssulfóxidos de cisteína são os compostos responsáveis pela irritação dos olhos, provocando o lacrimejamento durante a manipulação da cebola (SCHULZ; HÄNSEL; TYLER, 2002).

Além dos compostos organossulfurados, a cebola também é particularmente rica em flavonoides e saponinas. Dois subgrupos de compostos do tipo flavonoides predominam em cebolas: as antocianinas (Figura 3.5) (conferem a coloração avermelhada ou roxa aos bulbos) e os flavonois, destacando-se a quercetina (Figura 3.4) e seus derivados (conferem coloração amarelada ou cor de pinhão aos bulbos) (COSTA; RESENDE, 2007).

A quantidade de flavonoides totais apresenta variações quando compara-se a parte interna (polpa) com a parte externa (casca). Sendo a externa responsável por concentrações mais elevadas deste bioativo. (SHIM; KIM, 2011)

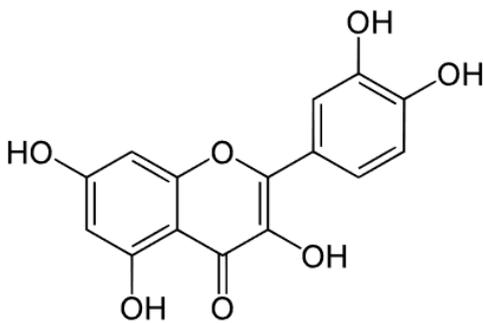


Figura 3.4. Quercetina

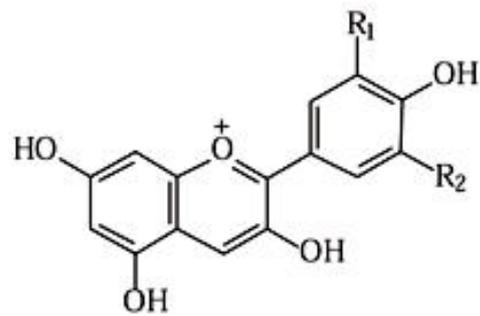


Figura 3.5 Antocianina

3.8. Técnicas eletroquímicas

3.8.1 Potencial de Corrosão

Um metal que sofre corrosão numa solução de baixa resistividade elétrica assume um potencial característico, designado como potencial de corrosão. O metal quando imerso em uma solução iônica, provoca uma reação de dissolução, com formação de íons na solução e permanência de elétrons no mesmo. Os elétrons, então, criam um campo elétrico na solução e os íons positivos ficam retidos na interface metal-solução. O equilíbrio entre os íons positivos e os elétrons é alcançado rapidamente, formando então a dupla camada elétrica. Aos metais

que são capazes de criar uma dupla camada elétrica quando mergulhados em uma solução iônica, dá-se o nome de eletrodo. (WOLYNEC, 2013)

O potencial de corrosão é dado pela intersecção da curva de polarização anódica com a de polarização catódica. O potencial de corrosão é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Como se trata de um potencial assumido pelo metal, é suficiente obter a medida direta desse potencial com relação a um eletrodo de referência. Essa medida é conhecida como medida de potencial de circuito aberto. (WOLYNEC, 2013)

Em circuito aberto, i.e, no potencial de corrosão, a velocidade da reação anódica é idêntica à velocidade da reação catódica em valor absoluto. Com isso, a densidade de corrente anódica (j_a) é igual a densidade de corrente catódica (j_c) que também é igual a densidade de corrosão (j_{corr}). (WOLYNEC, 2003)

$$j_{corr} = j_a = -j_c \quad (3.7)$$

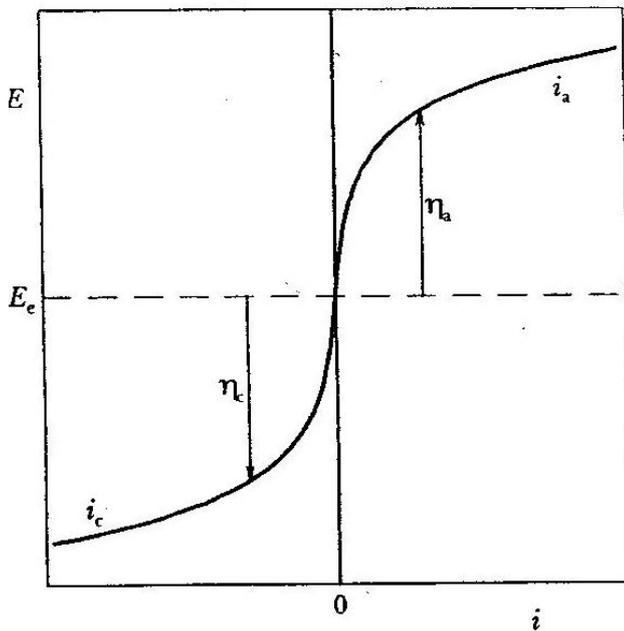


Figura 3.6 – Curvas de polarização anódica (j_a) e catódica (j_c). (WOLYNEC, 2003)

A figura 3.6 mostra as curvas de polarização anódica e catódica num diagrama em que as densidades de corrente assumem valores relativos, isto é, j_a assume valores positivos e j_c , valores negativos e a densidade de corrente é nula no potencial de equilíbrio.

3.8.2 .Polarização

A polarização é um método onde se utiliza o metal, como eletrodo de trabalho (ET) e o meio como eletrólito, cuja interação deseja estudar. Além do eletrodo de trabalho, outros dois eletrodos são utilizados: o eletrodo de referência (ER) e o contra-eletrodo (CE).

No método potenciodinâmico, as curvas de polarização são obtidas variando-se continuamente o potencial de eletrodo E, por meio da aplicação de sobretenções (η) em relação ao ECA, tanto no sentido anódico como no sentido catódico, exercendo assim uma polarização neste metal, e registrando a variação de Δi , que também varia de uma forma contínua (CASCUDO, 1997; WOLYNEC, 2013).

A polarização do potencial de corrosão resulta em um novo potencial e a diferença entre eles é chamada de sobretensão (η).

$$\eta = E - E_{\text{corr}} \quad (3.8)$$

Onde E é o potencial adquirido após a polarização.

Se η for positivo, significa que ocorreu uma polarização anódica e se for negativo, ocorreu uma polarização catódica. A figura a seguir, mostra graficamente os dois tipos de polarização que podem acontecer quando se aplica uma sobretensão positiva ou negativa.

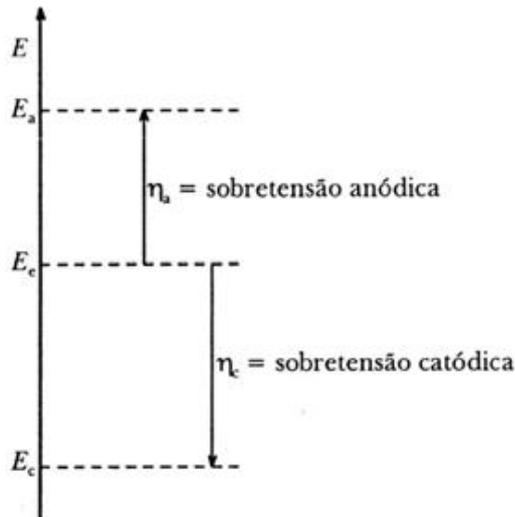


Figura 3.7 – Polarização anódica e catódica. (WOLYNEC, 2003)

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal num potencial diferente do potencial de corrosão (ou de equilíbrio) apresenta interesse prático e teórico. Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial diferente do E_{corr} é preciso utilizar fontes externas de potencial, como um potenciostato. Através deste é possível impor ao eletrodo o potencial desejado em relação ao eletrodo de referência, em meios com condutividade moderada a alta, e medir a corrente de polarização, além de registrá-la em função do potencial. Obtêm-se, assim, as curvas de polarização experimentais. A curva de polarização representa o efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo. (CASCUDO, 1997; WOLYNEC, 2013).

Quando o sistema está sob controle de transferência de carga, o método mais usado na análise das curvas de polarização é o método da extrapolação de Tafel (ARAÚJO, 2010), que fornece parâmetros como: coeficientes catódicos (β_c), coeficientes anódicos (β_a), bem como, o potencial de corrosão (E_{corr}) e as densidades de corrente de corrosão (neste trabalho $i_{corr} = j_{corr}$). A representação gráfica da lei de Tafel é mostrada na figura 3.8. (GENTIL, 2011):

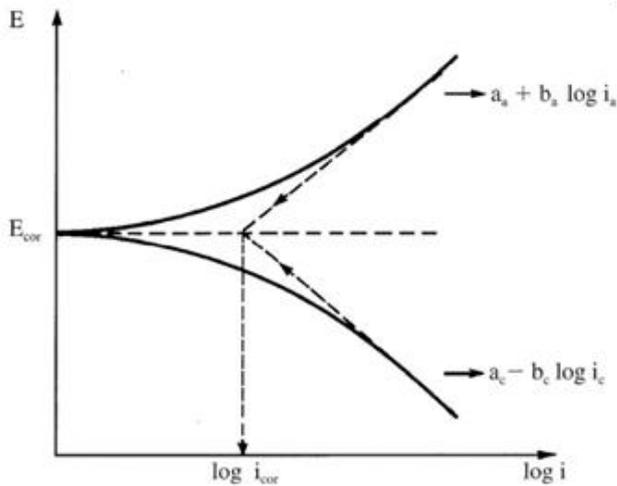


Figura 3.8: Curvas de Tafel apresentando o modo de determinação de j_{corr} , E_{corr} e das constantes de Tafel (β_a e β_c) (Adaptado de Wolyneec, 2013).

3.8.3 Impedância Eletroquímica

A impedância eletroquímica consiste em um método no qual se aplica um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência e pode ser chamado também de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. (WOLYNEC, 2003)

Este método apresenta vantagens em sua utilização, quando comparado às técnicas de corrente contínua, como:

- Utilização de pequenos sinais que não perturbem as propriedades do eletrodo;
- A possibilidade de estudar as reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade;
- É possível obter a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada elétrica numa mesma medida.

Porém, o método possui a desvantagem de determinar apenas a resistência de polarização; as inclinações das retas de Tafel têm que ser determinadas por polarização. (WOLYNEC, 2003)

A técnica consiste basicamente na aplicação de um potencial senoidal de pequena amplitude, a um eletrodo inserido em um eletrólito. Compara-se então, a “perturbação”

(aplicada) com a resposta (dada na forma senoidal de corrente elétrica alternada), pela medida da mudança de fase dos componentes de corrente e tensão e pela medida de suas amplitudes. Isto pode ser feito nos domínios de tempo ou de frequência, utilizando um analisador de espectro ou um analisador de resposta em frequência, respectivamente (JOUKOSKI, 2003).

Em um circuito de corrente alternada, o potencial elétrico $E(t)$ varia com o tempo t , conforme a seguinte expressão:

$$E(t) = A \text{ sen } \omega t \quad (3.17)$$

Onde ω é a frequência angular, que é representada por $\omega = 2\pi f$, sendo f a frequência com que a corrente alternada oscila.

A resposta da corrente elétrica $I(t)$ à oscilação do potencial pode ser representada pela seguinte equação:

$$I(t) = B \text{ sen } (\omega t + \phi) \quad (3.18)$$

Onde ϕ é o ângulo de fase.

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

$$E(t) = ZI(t) \quad (3.19)$$

Onde Z é chamado de impedância e utilizando arranjos matemáticos, pode ser representado pela equação (3.20).

$$Z = Z_r + jZ_i \quad (3.20)$$

Onde Z_r representa a parte real e Z_i , a parte imaginária do número complexo Z .

Em um processo eletroquímico simplificado, onde existe apenas um arco capacitivo, e somente uma constante de tempo é identificada, a resistência de transferência de carga (R_{ct}) coincide com o valor de R_p (Figura 3.9). (WOLYNEC, 2003). O valor da capacitância da

dupla camada elétrica formada na interface metal-solução é determinado pela seguinte equação:

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi R_{ct} f_{m\acute{a}x}} \quad (3.21)$$

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

Os resultados de medições por EIS podem ser representados de diversas maneiras, sendo o mais utilizado o diagrama de “Nyquist”, diagrama de impedância ou espectro de impedância. A análise do diagrama de Nyquist revela que a frequência máxima aparece no início do semicírculo, onde o intercepto com o eixo real Z' fornece a resistência do eletrólito (R_s); enquanto que o intercepto no valor de mais baixas frequências fornece a resistência à transferência de carga (R_{ct}) somada a R_s , isso considerando um processo eletroquímico simples de uma única constante de tempo. O valor de R_{ct} representa as características da interface metal/solução, isto é, quanto maior a R_{ct} maior será a resistência à corrosão do metal. Com o efeito, quanto maior o diâmetro do arco capacitivo, maior será a resistência à transferência de carga na interface indicando uma ação inibidora na superfície (BUENO, 2008).

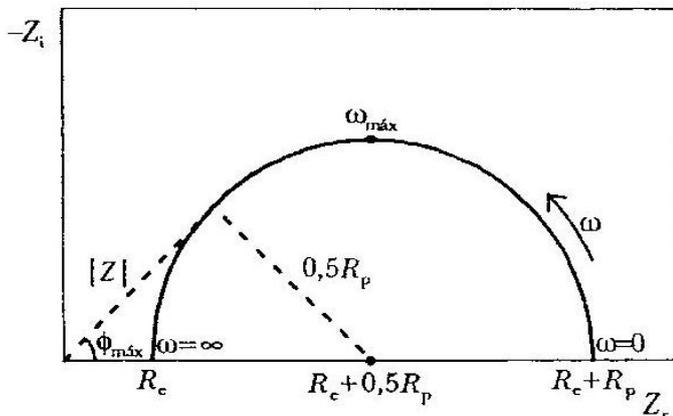


Figura 3.9 – Diagrama de Nyquist correspondente ao circuito elétrico mostrado acima

3.9 Adsorção

Adsorção é a adesão de moléculas de um fluido (o adsorvido) sobre uma superfície sólida (o adsorvente). O grau de adsorção depende da temperatura, da concentração e da área da superfície. A medida de recobrimento de uma superfície na adsorção é expressa comumente em termos do recobrimento relativo θ , que pode ser definido como:

$$\theta = \frac{\text{Número de sítios adsorção ocupados}}{\text{Número de sítio de adsorção disponível}}$$

As moléculas podem ser adsorvidas de diversas maneiras a uma superfície sólida e dependendo do tipo de interação entre a molécula adsorvida e a superfície sólida, teremos a adsorção física ou adsorção química.

3.9.1. Adsorção Física

Na adsorção física, ou fisissorção, há uma interação de Van der Waals (interação dipolo-dipolo e forças de polarização envolvendo dipolo induzido) entre as moléculas do adsorvato e o adsorvente. O equilíbrio é atingido rapidamente e é um fenômeno reversível onde se observa normalmente a deposição de mais de uma camada de adsorbato sobre a superfície adsorvente. (CARDOSO, 2005) .

As interações de Van der Waals são de longo alcance e, portanto, são fracas, e a energia liberada quando uma partícula é adsorvida é baixa, da ordem de 20 kJ mol^{-1} . Essa pequena variação de entalpia é insuficiente para romper as ligações químicas e com isso a molécula fisicamente adsorvida retém sua identidade, embora possa ser deformada na presença de campos de força da superfície (ATKINS, 2012)

3.9.2 Adsorção química

Na adsorção química ou quimissorção, as moléculas de adsorbato se unem à superfície do adsorvente através de ligações químicas (geralmente ligações covalentes) e tendem a se acomodar em sítios, de forma que o número de coordenação com o substrato seja máximo. Ocorre lentamente e , com alto calor de adsorção. É um processo irreversível com efetiva

troca de elétrons entre o sólido e a molécula adsorvida, ocasionando, formação de uma única camada sobre a superfície sólida, e liberação de uma quantidade de energia considerável (da ordem de uma reação química). (ATKINS, 2012)

Comparando com a adsorção física, a adsorção química é mais vantajosa visto que ocorre uma diminuição da energia de ativação. Desta forma, os inibidores mais eficientes são os adsorvidos quimicamente. (CARDOSO, 2005).

3.9.3 Isoterma de Langmuir

A isoterma de Langmuir é considerada o modelo mais simples utilizado para demonstrar a adsorção em monocamada e está baseada nas seguintes hipóteses (ATKINS, 2012):

- ✓ A adsorção não pode ir além do recobrimento com uma monocamada;
- ✓ Todos os sítios de adsorção são equivalentes uns aos outros e a superfície é uniforme ;
- ✓ A capacidade de uma molécula ser adsorvida num certo sítio é independente da ocupação dos sítios vizinhos.

A isoterma de Langmuir pode ser descrita a partir da equação 3.22 :

$$C/\theta = (1/K_{ads} + C) \quad (3.22)$$

Onde:

θ é o grau de recobrimento;

C é a concentração do inibidor;

K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção;

3.10. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia óptica é a metodologia mais clássica para se obter informações sobre as características da superfície de um material, no qual objeto é iluminado através de uma luz visível ou luz ultravioleta. Porém, os microscópicos ópticos apresentam uma limitação quanto ao limite da resolução, podendo atingir no máximo 2000 vezes, após este valor, haverá perda de detalhes menores que serão imperceptíveis. Para aumentar a resolução pode-se utilizar uma radiação com comprimento de onda menor que a luz visível como fonte de iluminação. (DEDAVID, 2007)

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV) utiliza um feixe de elétrons no lugar de fótons utilizados em um microscópio óptico convencional, o que permite solucionar o problema de resolução relacionado com a fonte de luz branca. (DEDAVID, 2007)

O MEV é capaz de fornecer rapidamente informações sobre a morfologia e identificação de elementos químicos de uma amostra sólida, caso esteja acoplado ao sistema de EDS (espectroscopia de energia dispersiva). Sua utilização é comum em biologia, odontologia, farmácia, engenharia, química, metalurgia, física, medicina e geologia. (DEDAVID, 2007)

Outra característica importante do MEV é a aparência tridimensional da imagem das amostras, resultado direto da grande profundidade de campo. (DEDAVID, 2007).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Ensaaios

A ação inibidora do extrato em estudo foi investigada na ausência e presença dos inibidores por meio dos seguintes ensaios:

- Ensaios gravimétricos: variando tempo, temperatura e concentração;

- Ensaios eletroquímicos: determinação do potencial de circuito aberto (ECA), ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e obtenção de curvas de polarização potenciodinâmica;
- Análise de Superfície: ensaio utilizando a Técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV);
- Análise Quantitativa de Fenóis Totais: ensaio utilizando a Técnica de Espectrofotometria de Absorção Molecular na região do UV-Visível.

4.2 Equipamentos

1. Balança analítica (Bioprecisa – FA2104N);
2. Liofilizador (Liotop – L101);
3. Politriz (Arotec – Aropol 2V);
4. Banho com sistema de aquecimento (Nova Ética);
5. Paquímetro digital (LEE TOOLS – 150 mm);
6. Eletrodo de calomelano saturado (Analyser – 3A41);
7. Potenciostato (Autolab – PGSTAT 128N);
8. Microscópio eletrônico de varredura (JEOL – JSM - 6460LV);
9. Espectrofotômetro (Perkin Elmer - Lambda XLS+).

4.3 Corpo de prova

Para todos os ensaios foram utilizados como corpo de prova uma liga de aço-carbono AISI 1020 (obtidas comercialmente), constituída basicamente por 99 % m/m de Ferro; 0,18 % m/m de Carbono; 0,30 % m/m de Manganês; 0,04 % m/m de Fósforo e 0,05 % m/m de Enxofre.

4.4. Meio Corrosivo

Este trabalho, apresenta um estudo em dois meios distintos: o primeiro estudado foi o meio ácido HCl 1 mol L⁻¹, simulando o banho de decapagem ácida. O segundo meio foi o altamente salino, simulando a condição encontrada na exploração do Pré-Sal.

4.4.1 . Meio de HCl 1 mol L⁻¹

Para os ensaios realizados neste meio foram usadas, soluções de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. Essas soluções foram obtidas a partir de ácido clorídrico 37%, fornecido pela Merck Co. (Darmstadt – Alemanha) e água bidestilada

4.4.2 Meio altamente salino saturado com CO₂.

Para os ensaios gravimétricos realizados neste meio foram preparadas soluções contendo 150.000 ppm NaCl P.A saturada com uma pressão de 5 bar de CO₂.

4.5 Obtenção do extrato da casca de cebola

O extrato aquoso da casca de cebola foi obtido por infusão. Pesou-se 5,0 gramas da casca de cebola em balança analítica com precisão de quatro casas decimais. Para a extração foi utilizado, um bécher de 500 mL, contendo 200 mL de água bidestilada. Em seguida, o bécher foi levado a placa de aquecimento no qual atingiu a temperatura de 100 ° C . A casca de cebola foi adicionada a água fervente e mantida em infusão por 60 minutos. Após este período, o extrato foi filtrado com algodão e o filtrado levado ao congelador, para então ser liofilizado, com o objetivo de retirar toda água contida na amostra sem que sua estrutura fosse modificada e armazenado a uma temperatura de - 4 °C, até sua utilização



Figura 4.1 – Liofilizador utilizado para a obtenção do extrato de casca de cebola.

4.6 Ensaios Gravimétricos com variação de tempo e concentração em meio ácido

Para a realização dos ensaios gravimétricos variando o tempo, a concentração e a temperatura foram utilizados corpos de prova de aço-carbono 1020, com área de aproximadamente 13 cm² que foram cortadas mecanicamente em seções de 3,0 cm x 1,0 cm x 1,0 cm. Antes de cada ensaio, os corpos de prova foram lixados, utilizando uma politriz Aropol 2V (Arotec) e lixas d'água de granulometrias de 100, 320, 600, 1200 e 2000 mesh, jateados com jato de areia, lavados com água bidestilada, desengordurados com acetona e secos ao ar quente. Os mesmos foram medidos com a utilização de um paquímetro digital e pesados na balança analítica antes de cada ensaio. Após a imersão do corpo de prova à solução na presença e na ausência do inibidor, o mesmo foi lavado, desengordurados, secos com jato de ar quente e pesados novamente na balança analítica, afim de obter a massa final.

Os ensaios foram feitos em triplicatas e imersos em solução de HCl 1 mol L⁻¹, de forma adequada, para que toda a superfície do corpo de prova permanecesse em contato com a solução.

Os ensaios gravimétricos de perda de massa variando o tempo de imersão, foram realizados por períodos de 6, 24 e 48 horas a 25 °C na ausência e presença do extrato aquoso da casca de cebola nas concentrações de 100, 200, 300, 400 e 1000 mg L⁻¹.

A eficiência de inibição (EI%) foi obtida pela média das eficiências obtidas na triplicata pela Eq 1

$$EI\% = \frac{W_{corr,0} - W_{corr}}{W_{corr,0}} \times 100 \text{ ou } \frac{\Delta m_0 - \Delta m}{\Delta m_0} \times 100$$

Onde:

W_0 e W são as taxas de corrosão na ausência e na presença do extrato, respectivamente, em g h⁻¹ cm⁻².

Δm e Δm_0 são as perdas de massa do aço-carbono 1020 em HCl 1mol L⁻¹, na presença e ausência do extrato, respectivamente em g cm⁻²;

4.7 Ensaio gravimétricos com variação de temperatura

Os ensaios gravimétricos com variação de temperatura foram realizados na ausência e presença de 200 mg L⁻¹ do extrato aquoso da casca de cebola no período de 2 horas em diferentes temperaturas de 25, 35, 45 e 55 °C, utilizando um banho termostatizado onde era possível controlar a temperatura (Figura 4.2). A cuba utilizada com capacidade para 150 mL de solução foi acoplada a um condensador, para evitar perdas da solução em análise.

Cada experimento foi feito em triplicata e a diferença entre os resultados obtidos não passaram de 3%, indicando uma boa reprodutividade. A média dos valores das triplicatas foi utilizada para o processamento dos dados. A energia de ativação aparente relacionada à corrosão do aço-carbono 1020 foi determinada graficamente, utilizando a equação de Arrhenius (Eq. 4.1):

$$\log W_{corr} = \log A - \frac{Ea}{RT}$$

Onde:

A é o fator pré-exponencial;

E_a é a energia de ativação;

R é a constante dos gases ideais;

T é a temperatura absoluta.



Figura 4.2- Banhos com sistema de aquecimento, utilizado nos ensaios gravimétricos com variação de temperatura

4.8 Ensaio gravimétrico em meio altamente salino e saturado de CO_2

Neste sistema, uma solução de NaCl ($150.000 \text{ mg L}^{-1}$) contendo o inibidor em diferentes concentrações e um corpo de prova de aço carbono 1020 com massa e área superficial previamente medidas, eram borbulhados por 20 min com CO_2 em uma cuba de vidro (resistente à pressão) para retirada de oxigênio do meio e posteriormente pressurizada até 5 bar com CO_2 sendo mantidas assim por 24h em um sistema de autoclave. Ao fim do processo a massa da placa era imersa em solução de Clark (preparada com 1 litro de HCl concentrado, 20 gramas de Sb_2O_3 e 50 gramas de SnCl_2) para decapagem, lavada sucessivamente com água destilada, etanol e acetona, seca com ar quente e novamente medidas suas massas para determinação da E.I. As figuras 4.3 e 4.4 apresentam o sistema montado para este meio.



Figura 4.3: Borbulhamento do sistema com CO₂ a 5 bar



Figura 4.4: Sistema autoclave pressurizado para troca de atmosfera

4.8 Ensaio Eletroquímicos

Para a realização dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e para a obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica, utilizou-se um eletrodo de trabalho de aço-carbono 1020. (Fig. 4.5). O eletrodo foi preparado embutindo a placa de aço-carbono 1020 em resina epóxi e expondo ao eletrólito uma área de superfície de aproximadamente 1 cm^2 . Antes de cada medição, as superfícies da amostra foram lixadas com lixas d'água de diferentes granulometrias de 400, 600 e 1000 mesh, lavadas com água bidestilada, desengorduradas com acetona e seco naturalmente. A fim de evitar a formação de frestas entre o metal e a resina, foi aplicada uma fina camada de esmalte sintético incolor nas bordas, entre a placa metálica e a resina. Após a secagem natural do esmalte, foi determinada a área do eletrodo, utilizando um paquímetro digital, com precisão de 3 casas decimais.



Figura 4.5 – Eletrodo de trabalho de aço-carbono 1020

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica de vidro termostatzada constituída de três eletrodos: o eletrodo de aço-carbono 1020 como eletrodo de trabalho, um eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência e um fio de platina de grande área superficial como eletrodo auxiliar. A célula eletroquímica foi montada dentro de uma gaiola de Faraday .O equipamento utilizado para a realização dos ensaios eletroquímicos foi um potenciostato modelo Autolab – PGSTAT 128 N da marca Metrohm, acoplado a um microcomputador (Fig. 4.6).



Figura 4.6: Potenciostato /galvanostato e célula eletrolítica utilizados nos ensaios eletroquímicos

4.9 Medidas de potencial de circuito aberto

Para todas as análises eletroquímicas, o potencial de circuito aberto foi monitorado, estipulando o tempo de 4000 segundos até que este se tornasse constante.

4.9.1 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de EIS foram realizados utilizando o programa FRA (Frequency Response Analyser System), que permite obter dados no intervalo de frequência de 10 kHz – 10 mHz, com o eletrodo de trabalho polarizado no potencial do circuito aberto.

Através desta técnica, foi possível determinar parâmetros eletroquímicos, como os valores de resistência de transferência de carga (R_{ct}). Com este valor atribuído é possível calcular o grau de recobrimento da superfície (θ) e a eficiência de inibição, EI%, que é dado pelas seguintes equações:

$$\theta = \frac{R_{ct} - R_{ct,0}}{R_{ct}}$$

$$EI\% = \theta \times 100 \quad (4.4)$$

Onde:

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

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

Com a obtenção dos valores de θ foi possível construir um gráfico (C/θ versus C), utilizando a isoterma de Langmuir, dada pela seguinte equação:

$$\frac{C}{\theta} = C + \frac{1}{K} \quad (4.5)$$

Onde,

C é a concentração do inibidor;

θ é o grau de recobrimento do inibidor;

K é a constante de adsorção.

4.9.2 Ensaio de Polarização Eletroquímica

As curvas de polarização potenciodinâmicas anódica e catódica das soluções na presença e na ausência do extrato foram obtidas através do programa GPES (General Purpose Electrochemical System), com velocidade de varredura de 1mV s^{-1} , de -300 mV a $+300\text{ mV}$ em relação ao potencial de circuito aberto (ECA) e os parâmetros cinéticos foram obtidos através do método da 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 4.6.

$$EI\% = \frac{j_{\text{corr},0} - j_{\text{corr}}}{j_{\text{corr}}} \times 100$$

Onde:

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

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

4.10 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para analisar a morfologia da superfície do aço-carbono 1020, duas placas foram preparadas como corpos de prova, sendo polidas com lixas d'água de granulometria de 100 a 2000 mesh, similares as que foram usadas nos ensaios gravimétricos. Após o lixamento, as placas foram lavadas com água bidestilada e acetona, secas naturalmente e pesadas na balança analítica.

Cada corpo de prova foi imerso nas soluções de HCl 1 mol L^{-1} por 2 h, na ausência e na presença de 400 mg L^{-1} do extrato da casca de cebola e após este período, foram retirados das soluções, lavados com água bidestilada e acetona, secos e pesados, afim de obter a massa final.

A análise morfológica foi realizada no Centro de Tecnologia Mineral (CETEM), utilizando um microscópio eletrônico de varredura FEI modelo Quanta 400 (Fig. X), com magnitude de 2000 x.



Figura 4.7 – Microscópio eletrônico de varredura do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM)

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Ensaio gravimétrico na presença e ausência do extrato da casca da cebola com variação de tempo e concentração .

5.1.1 Em meio ácido

Os resultados dos ensaios gravimétricos para o aço carbono 1020 com variação de tempo e concentração podem ser vistos na tabela 5.1.

Tabela 5.1 – Resultados dos ensaios gravimétricos para o aço-carbono 1020 com variação de tempo e concentração no meio ácido.

Tempo de imersão (h)	Inibidor (mg L ⁻¹)	W _{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹)	EI (%)
6	0	0,00243	-
	100	0,00053	78,2
	200	0,00038	84,4
	300	0,00036	85,2
	400	0,00033	86,4
	1000	0,00019	92,2
24	0	0,00252	-
	100	0,00018	92,9
	200	0,00016	93,7
	300	0,00014	94,4
	400	0,00014	94,4
	1000	0,00014	94,4
48	0	0,00221	-
	100	0,00009	95,9
	200	0,00008	96,4
	300	0,00008	96,4
	400	0,00007	96,8
	1000	0,00007	96,8

Analisando os resultados, verifica-se uma diminuição da taxa de corrosão dos ensaios quando comparados aos ensaios realizados na ausência do inibidor. Além disso, é observado um aumento da EI na presença do extrato conforme aumenta o tempo de imersão. Em apenas 6 horas de imersão, a EI aumentou de 78,2 % a 92,2% na faixa de concentração de 100 a 1000 mg L⁻¹. Com o passar do tempo, a EI na concentração de 100 mg L⁻¹ passou de 78,2 % a 95,9 %, o que indica que a eficiência da inibição permanece elevada após longos períodos de imersão e o processo de adsorção requer tempo. Observa-se que após 48 horas de ensaio, as EI não variam muito conforme aumenta a concentração do extrato, mostrando que trabalhando com a menor quantidade analisada, 100 mg L⁻¹, chegamos a resultados muito satisfatório de aproximadamente 96 % de inibição.

5.1.2 Em meio altamente salino

Os ensaios de perda de massa foram realizados em duplicata, em um reator, onde os corpos de prova foram submersos em solução aquosa contendo 150.000 mg L⁻¹ de NaCl, durante 24 h, à pressão de 5 bar de CO₂, simulando de forma bastante modesta o meio do Pré-Sal. Observou-se que, mesmo em altas concentrações, o extrato não atingiu uma eficiência de inibição tão satisfatória quando comparado ao meio ácido. Alcançando no máximo 73,3% na concentração de 300 mg L⁻¹, como visto na tabela 5.2

Tabela 5.2 - Resultados dos ensaios gravimétricos para o aço-carbono 1020 com variação de concentração no meio altamente salino.

Inibidor (mg L⁻¹)	W_{corr} (g cm⁻² h⁻¹)	EI (%)
0	0,00261	-
100	0,00022	26,2
200	0,00045	51,3
300	0,00044	73,3
400	0,00039	71,9
1000	0,00027	71,8

5.1.3 Ensaio gravimétrico do aço carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹ na presença e ausência do extrato da casca de cebola com variação de temperatura

Na tabela 5.3 estão apresentados os resultados obtidos para o ensaio de perda de massa do aço carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹ realizado durante 2 horas de imersão total, na ausência e presença de 200 mg L⁻¹ do extrato da casca de cebola em temperaturas que variavam de 25 °C a 45 °C.

Como podem ser vistos, os resultados indicam que houve um aumento da taxa de corrosão tanto na ausência como na presença do extrato. Observa-se que este aumento da taxa de corrosão com a temperatura foi maior na ausência do extrato, o que fez a eficiência de inibição aumentar com o aumento da temperatura.

Tabela 5.3 – Resultados dos ensaios gravimétricos do aço carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹ na presença e ausência de 200 mg L⁻¹ do extrato da casca de cebola, durante 2 horas com variação de temperatura.

Temperatura (°C)	Branco	Inibidor	EI %
	W _{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹)	W _{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹)	
25	0,002063	0,000869	57,9
35	0,003892	0,001260	67,6
45	0,006570	0,001907	71,0

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 obtida a partir dos resultados dos ensaios gravimétricos com variação de temperatura apresentados na tabela 5.2.

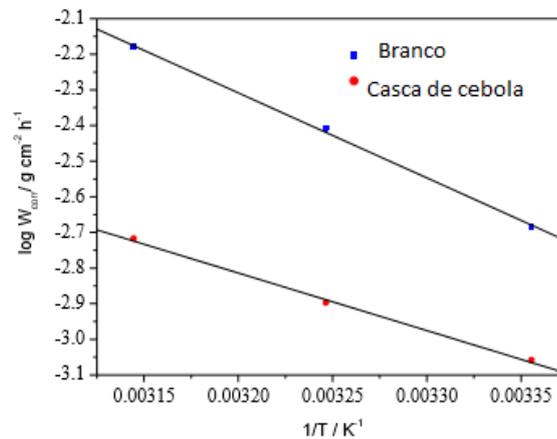


Figura 5.1 – Curva $\log W_{\text{corr}} \times 1/T$ para o cálculo da energia de ativação aparente associada ao processo de corrosão realizado na presença e ausência do extrato de casca de cebola.

A partir dos valores de coeficiente angular das retas e através da equação de Arrhenius (4.2), a energia de ativação aparente associada ao processo de corrosão foi determinada. A energia de ativação aparente obtida para o processo de corrosão na ausência do inibidor foi de $45,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, e de $30,9 \text{ kJ mol}^{-1}$ na presença do inibidor.

A diminuição da energia aparente do extrato de casca de cebola e o aumento da eficiência de inibição com a temperatura, mostram que o inibidor se adsorveu quimicamente ao aço-carbono 1020.

5.2 Ensaio Eletroquímicos

5.2.1 Polarização Eletroquímica

As curvas de polarização potenciodinâmica para o aço-carbono em solução de HCl 1 mol L^{-1} na ausência e presença do extrato aquoso da casca de cebola são apresentadas na Figura 5.2, para diferentes concentrações.

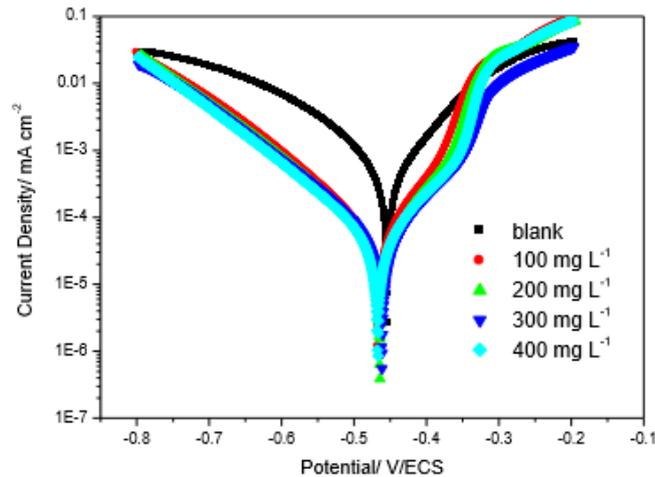
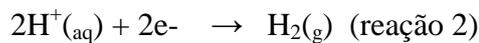
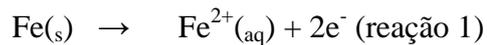


Figura 5.2- Curvas de polarização anódica e catódica do aço carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹, obtidas na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato de casca de cebola

Na presença do extrato houve uma inibição em ambos os processos, anódico e catódico, com uma diminuição mais proeminente das densidades de corrente catódica. Este resultado é típico para os inibidores de adsorção que, neste caso, são os compostos orgânicos presentes na casca da cebola. Estes compostos se adsorvem nos sítios ativos da superfície metálica, retardando a dissolução de metal (reação 1) e a evolução do hidrogênio (reação 2) retardando o processo de corrosão descrito como segue:



A partir destas curvas, como o sistema estudado está sob controle de transferência de carga, foi aplicada a técnica de extrapolação das retas de Tafel para que parâmetros eletroquímicos como os mostrados na tabela a seguir fossem obtidos.

Observou-se um ligeiro deslocamento do E_{corr} na presença do extrato aquoso da casca de cebola para potenciais mais catódicos em comparação com o branco (-26 mV na presença de L⁻¹ de 400 mg de extrato). De acordo com a literatura, quando a diferença de E_{corr} é maior do que ± 85 mV com relação a E_{corr} do branco o inibidor pode ser classificado como catódico ou anódico, respectivamente [7]. Tal resultado indica que este tipo de extrato atua como um inibidor de misto. Não houve alteração significativa nos valores de inclinação da reta de Tafel tanto para a curva catódica (β_c), quanto para a curva anódica (β_a) na presença do extrato

(tabela 1), indicando que o inibidor não modifica as reações anódica e catódica, responsáveis pela dissolução do metal e pela redução do hidrogênio, respectivamente.

Tabela 5.4 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas, obtidas na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato de casca de cebola.

Inibidor (mg L⁻¹)	OCP (mV/SCE)	E_{corr} (mV/SCE)	J_{corr} (mA cm⁻²)	β_a (mV dec⁻¹)	-β_c (mV dec⁻¹)	EI (%)
0	-452	-438	0,534	71	126	-
100	-500	-461	0,0496	69	108	90,7
200	-495	-461	0,0433	76	112	91,9
300	-497	-458	0,0394	82	113	92,6
400	-498	-464	0,0420	87	115	92,1

5.2.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

A Figura 5.3 mostra o diagrama de impedância eletroquímica, também conhecido como diagrama de Nyquist, obtido através do potencial de circuito aberto para o aço-carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença do extrato aquoso da casca de cebola em diferentes concentrações.

Neste diagrama é possível ver que para cada concentração, obtém-se apenas um arco capacitivo que pode ser relacionado à capacitância da dupla camada elétrica e a resistência de transferência de carga. Nota-se também que o valor da impedância aumenta com o aumento da concentração do inibidor, comportamento este atribuído à adsorção de substâncias do extrato na superfície do metal.

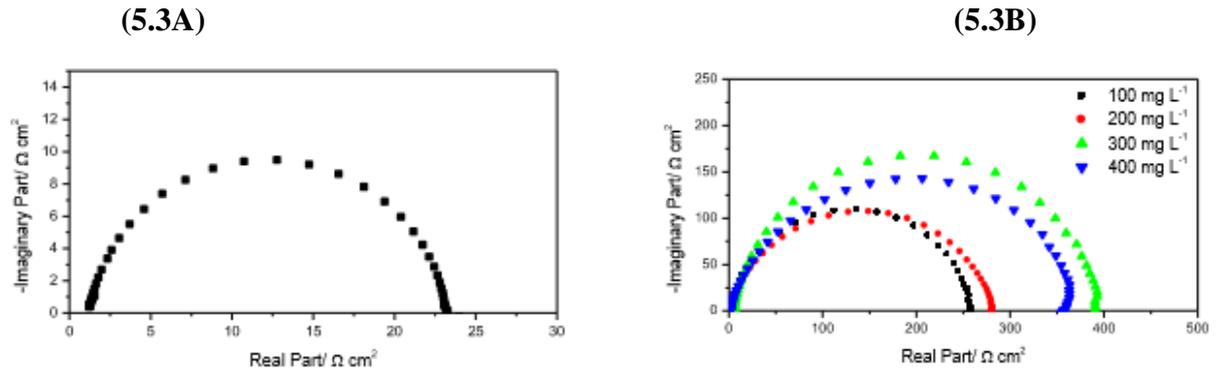


Figura 5.3 – Diagramas de impedância eletroquímica para o aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹, (5.2 A) na ausência e (5.2 B) presença de diferentes concentrações do extrato de casca de cebola.

A tabela 5.5 resume os dados de impedância obtidos dos experimentos EIS como a resistência de transferência de carga (R_{ct}), cujo valor representa a resistência à transferência de carga através da superfície e cujo valor é inversamente proporcional à taxa de corrosão.

Tabela 5.5 - Parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

Inibidor (mg L ⁻¹)	R_{ct} (Ω cm ²)	f_{max} (Hz)	C_{dl} (μ F cm ⁻²)	EI (%)
0	22	11,2	646	-
100	259	11,2	54,9	91,5
200	280	8,9	63,9	92,1
300	388	5,6	73,2	94,3
400	376	7,1	59,6	94,1

A capacitância da dupla camada foi calculada usando a equação (4).

Os valores de R_{ct} aumentaram conforme a concentração de inibidor foi aumentada, enquanto que os valores de C_{dl} diminuíram significativamente na presença do extrato. Estes resultados podem ser explicados por uma diminuição na área da superfície ativa causada por adsorção dos inibidores na superfície de aço carbono, o que torna o processo de corrosão prejudicado. Esta hipótese é suportada pelos resultados de curvas de polarização anódica e

catódica. Em que a concentração de 300 mg L^{-1} , obteve-se o melhor resultado para a eficiência de inibição, igual a 94,3%.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica, pôde-se determinar o grau de recobrimento da superfície metálica (Θ) para cada concentração do inibidor (equação 4.6) e, com isso, propor a isoterma de Langmuir como possível mecanismo de adsorção, como mostra o gráfico abaixo:

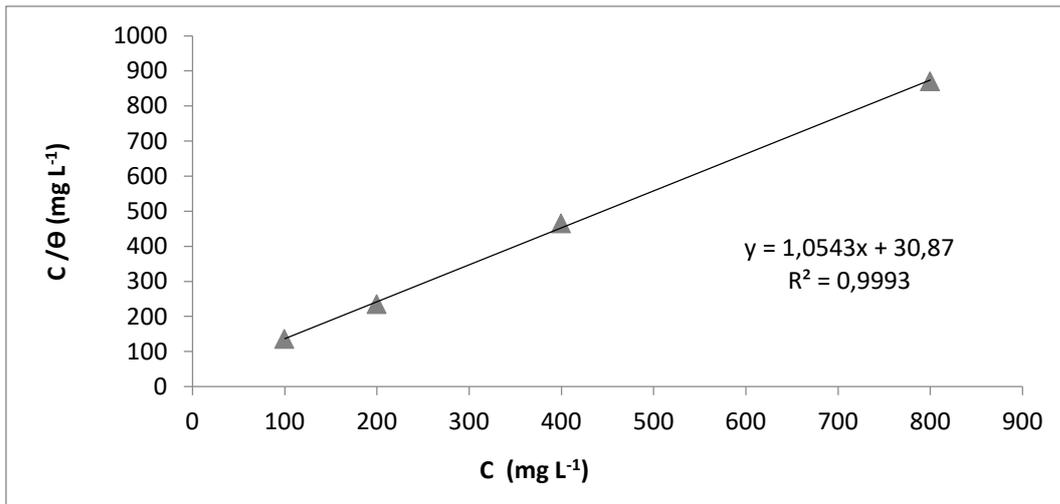


Figura 5.4 – Isoterma de Langmuir obtida a partir dos resultados dos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para o extrato da casca de cebola em meio HCl 1 mol L^{-1} .

A isoterma de Langmuir apresentou boa linearidade, obtendo coeficiente de correlação linear igual a 0,9993 e coeficiente angular igual a 1,05. A partir do coeficiente linear, a constante de equilíbrio de adsorção (K_{ads}) foi calculada e teve como valor $0,032 \text{ L mg}^{-1}$.

Nota-se que a curva se adequou bem à isoterma de Langmuir, confirmando a existência de uma monocamada na superfície do aço-carbono 1020.

5.3 Resultados das medidas eletroquímicas em solução salina contendo $150.000 \text{ mg L}^{-1}$ de Cl^- , saturado com CO_2 .

5.3.1 Impedância eletroquímica

A figura 5.5 (A) apresenta o diagrama de impedância eletroquímica (Nyquist) obtido para aço-carbono 1020 em meio de $150.000 \text{ mg L}^{-1}$ de Cl^- saturado com CO_2 na ausência do inibidor no potencial de circuito aberto. É possível observar na ausência do extrato, a partir deste diagrama, a presença de três arcos: o primeiro capacitivo na faixa de mais altas frequências, seguido de um de natureza indutiva em frequências intermediárias e um segundo capacitivo na faixa de mais baixas frequências. Conforme já foi apresentado no item 3.5 da Revisão Bibliográfica, este comportamento pode ser explicado pelo mecanismo de formação do intermediário FeOH_{ads} , previamente apresentado nas reações (14 a 16) e de formação de FeCO_3 conforme as reações 17 e 18.

Conforme podemos observar na figura 5.5 B, a presença do extrato aumenta a resistência de polarização com o aumento da concentração do mesmo. Provavelmente, as substâncias presentes no extrato estão sendo adsorvidas na superfície do aço-carbono. O arco indutivo desaparece na presença do extrato, mostrando que o extrato altera o mecanismo de dissolução do aço carbono.

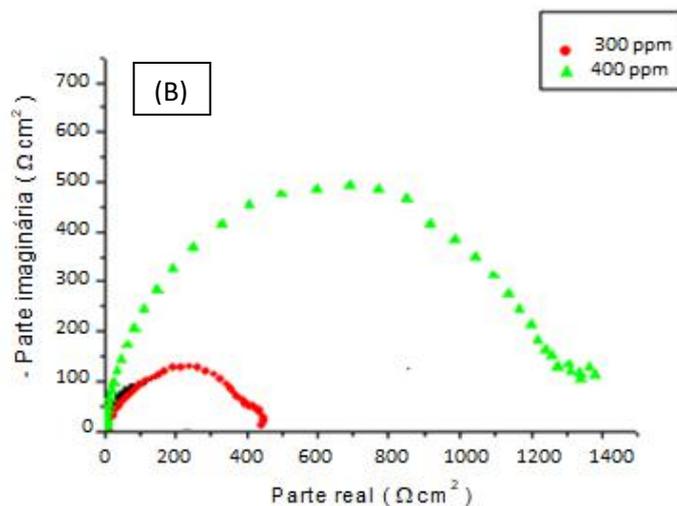
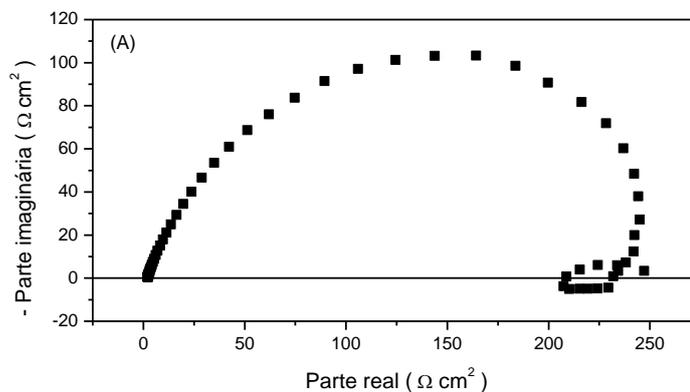


Figura 5.5 – Diagramas de impedância eletroquímica para o aço-carbono 1020 em meio altamente salino saturado de CO₂ na ausência (A) e presença de diferentes concentrações do extrato de casca de cebola(B).

Na tabela 5.6 estão apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos dados de Z_{AC} para o aço-carbono em solução de 150.000 mg L⁻¹ de Cl⁻, saturado com CO₂ na ausência e presença do extrato aquoso da casca de cebola. As eficiências de inibição foram calculadas a partir dos valores de resistência de polarização, mostrando seu aumento com a concentração do extrato. Podemos também, observar que há uma pequena diminuição no valor da capacitância de dupla camada, o aumento da R_{ct} associado com a diminuição da capacitância (C_{dl}) pode estar relacionado à adsorção do inibidor sobre a superfície metálica.

Tabela 5.6 -Parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) no meio altamente salino.

Inibidor (mg L⁻¹)	R_{ct} (Ω cm²)	f_{max} (Hz)	C_{dl} (μF cm⁻²)	EI (%)
0	235	2,197	308	-
300	448	2,774	128	81,2
400	1398	1,093	104	82,3

5.3.2 Polarização Eletroquímica

Na figura 5.6 estão representadas as curvas de polarização anódica e catódica do aço-carbono 1020, na ausência e presença do extrato aquoso da casca de cebola, em meio contendo 150.000 mg L⁻¹ de NaCl saturado com CO₂. Com os resultados obtidos é possível observar que há diminuição das densidades de correntes catódicas com deslocamento significativo das curvas obtidas na presença do extrato para direção catódica, com consequente deslocamento do E_{corr} para valores bem mais negativos, mostrando inibição durante a polarização catódica.

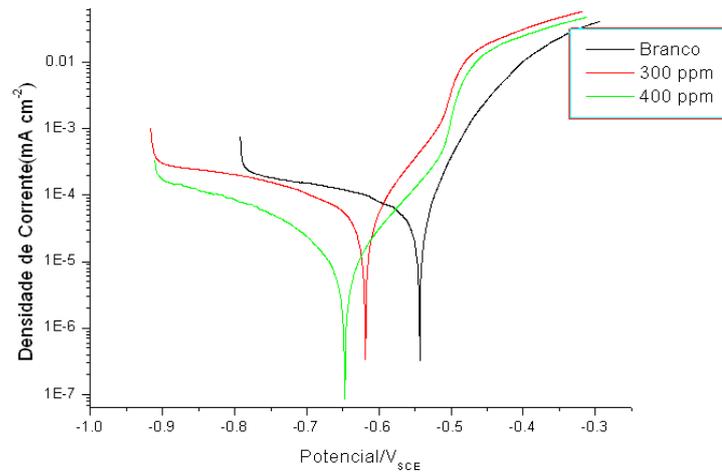


Figura 5.6 - Curvas de polarização anódica e catódica em meio altamente salino e saturado de CO₂, obtidas na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato de casca de cebola

Tabela 5.7 - Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização potenciodinâmicas, obtidas na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato de casca de cebola no meio altamente salino.

Inibidor mg L⁻¹	OCP (mV/ ECS)	E_{corr} (mV/ECS)	j_{corr} (mA/cm²)	β_a mV dec⁻¹	-β_c mV dec⁻¹	EI (%)
0	-652	-548	0,0767	79	348	-
300	-625	-637	0,0123	84	199	83,4
400	-623	-650	0,0121	81	210	84,2

5.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As figuras abaixo mostram os resultados da análise da superfície do aço-carbono 1020, após imersão em HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de 400 mg L⁻¹ do extrato da casca de cebola, por 2 horas de imersão.

Observa-se que na figura 5.7(a), a superfície se encontra mais rugosa devido ao ataque de HCl 1 mol L⁻¹. Já na figura 5.7(b), nota-se uma superfície mais lisa, inclusive, mostrando

as linhas formadas devido ao lixamento da placa. Indicando que a superfície do aço-carbono foi protegida por um filme de inibidor.

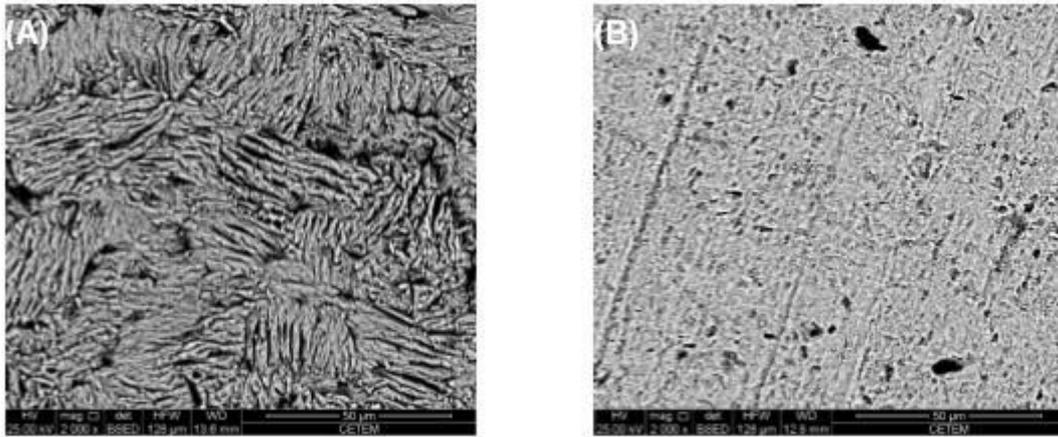


Figura 5. 7 - Análise morfológica da superfície do aço carbono 1020 pela técnica de MEV após 2 horas de imersão. (A) corpo de prova em solução aquosa HCl 1 mol L⁻¹; (B) corpo de prova em solução aquosa HCl 1 mol L⁻¹ na presença de 400 mg L⁻¹ do extrato aquoso de casca de cebola.

6 CONCLUSÕES

Os ensaios realizados neste estudo mostraram que o extrato aquoso de casca de cebola atuou como um eficiente inibidor na prevenção da corrosão do aço-carbono 1020 quando presente em uma solução 1 mol L^{-1} de HCl chegando a 94,4% de EI após 24 h de imersão na presença de 300 mg L^{-1} .

Nos ensaios gravimétricos com variação de tempo e concentração foi observada uma diminuição da taxa de corrosão com o aumento desses parâmetros, levando a uma crescente eficiência de inibição. O extrato apresentou uma EI de aproximadamente 96% após 48 horas de imersão do aço-carbono 1020 em uma solução de HCl 1 mol L^{-1} contendo a menor concentração estudada de 100 mg L^{-1} do inibidor.

Já os resultados dos ensaios gravimétricos com variação de temperatura na presença de 200 mg L^{-1} do extrato de casca de cebola, durante 2 horas de imersão total, mostraram um aumento da eficiência de inibição e diminuição da energia de ativação relativo ao processo de corrosão quando comparado ao ensaio na ausência de inibidor. Este comportamento é característico de um mecanismo de adsorção química.

Nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020 em HCl 1 mol L^{-1} , o aumento da concentração acarretou em um aumento da resistência de transferência de carga e uma diminuição da capacitância da dupla camada elétrica. Com os resultados de resistência de transferência de carga obtidos a partir deste ensaio, também foi capaz de afirmar que o processo de adsorção das substâncias presentes no extrato aquoso da casca de cebola se adequou à isoterma de Langmuir.

As curvas de polarização obtidas para o aço carbono 1020 em HCl 1 mol L^{-1} indicaram uma diminuição da densidade de corrente de corrosão em relação ao ensaio em branco e que o inibidor não modificou as reações anódica e catódica, já que não ocorreram mudanças significativas nos valores das constantes anódica e catódica de Tafel.

A análise da superfície morfológica do aço-carbono em HCl 1 mol L^{-1} na presença de inibidor mostrou uma superfície menos rugosa, mostrando que houve proteção ao ataque ácido e confirmando os resultados de todos os ensaios realizados.

No meio altamente salino, o extrato apresentou uma eficiência de inibição satisfatória, alcançando 73,3% após 24 h de imersão na presença de 300 mg L^{-1} do extrato.

Os ensaios eletroquímicos realizados no meio altamente salino mostraram que ação inibidora do extrato ocorre durante a polarização catódica e pelos diagramas de Z_{AC} uma modificação no mecanismo de dissolução do aço carbono pode ocorrer pela presença do extrato.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIOLA, O. K.; OTAIGBE, J. O. E.; KIO, O. J. ***Gossipium hirsutum L.* extracts as green corrosion inhibitor for aluminum in NaOH solution.** Corrosion Science, v. 51, n. 8, p. 1879-1881, 2009.

de 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.** 5º Congresso Norte-Nordeste de Química. Natal, 2013.

BARDAL, E. **Corrosion and Protection.** Springer-Verlag, 1ª ed., Londres, 2003.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos.** Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 7ª ed., São Paulo, 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.

EL-ETRE, A. Y.. **Natural Honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. I. copper in neutral aqueous solution.** Corrosion Science, v. 40, n. 11, p. 1845-1850, 1998.

EL-ETRE, A. Y., ABDALLAH, M., EL-TANTAWWY, Z. E. **Corrosion Inhibition of Metals Using Lawsonia Extract.** Corrosion Science, n. 47, p. 385-395, 2004.

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.

FELIPE, M. B. M. C.; MACIEL, M. A. M.; MEDEIROS, S. R. B.; SILVA, D. R.. **Aspectos Gerais Sobre Corrosão e Inibidores Vegetais.** Revista Virtual de Química, v. 5, n. 4, p. 746-759, 2013.

KARAM, T. K.; DALPOSSO, L. M.; CASA, D. M.; DE FREITAS, G. B. L. **Carqueja (*Baccharis trimera*): utilização terapêutica e biossíntese.** Revista Brasileira de Plantas Mediciniais, v. 15, n. 2, p. 280-286, 2013.

KOCH, G. H.; BRONGERS, M. P. H.; THOMPSON, N. G. **Corrosion Costs and Preventive Strategies in the United States.** Material Performance, 2002.

GARCIA, F. A. de O.; TANAE, M. M.; TORRES, L. M. B.; LAPA, A. J.; de LIMA-LANDMAN, M. T. R.; SOUCCAR, C. **A comparative study of two clerodane diterpenes from *Baccharis trimera* (Less.) DC. on the influx and mobilization of intracellular calcium in rat cardiomyocytes.** *Phytomedicine*, v. 21, n. 8, p. 1021-1025, 2014.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª ed. Rio de Janeiro: Livros técnicos e Científicos Editora, 2011.

LORENZI, H.; MATOS, F.J.A. **Plantas medicinais do Brasil: nativas e exóticas cultivadas**. 1ª ed. São Paulo: Instituto Plantarum, Nova Odessa, p.512, 2002.

MAINIER, F. B.; SILVA, R. R. C. M., **Formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente**. *Engevista*, v. 6, n. 3, p 106-112, 2004.

MANUAL AÇOTUBO. Gerdau. Disponível em: <http://www.industriahoje.com.br/wp-content/uploads/downloads/2013/04/acos.pdf>. Acessado em 20/06/2015.

de OLIVEIRA, R.N.; REHDER, V.L.G.; OLIVEIRA, A.S.S.; JERALDO, V. de L. S.; LINHARES, A.X.; ALLEGRETTI, S.M. **Antelmintic activity in vitro and in vivo of *Baccharis Trimeria* (Less) DC against immature and adult worms of *Schistosoma mansoni***. *Experimental Parasitology*. v. 139, p. 63-72, 2014.

PANNONI, F. **Aços Estruturais**, 2007 .Disponível em <http://www.gerdau.com.br/arquivos-tecnicos/12.brasil.es-ES.force.axd>. Acessado em 06/06/15.

POCÁ, A.M.P.C. **Biomassa, Óleo essencial, perfil fitoquímico e nutrientes da carqueja sob influência de fontes e doses de nitrogênio**. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Fitotecnia e Fitossanitarismo, Setor de Ciências Agrárias, UFPR, 2005.

PORTELLA, K.F.; GARCIA, C.M.; VERGÉS, G.R.; JOUKOSKI, A.; FREIRE, K.R.R. **Desempenho físico-químico de metais e Esetructuras de concenreto de redes de distribuição de energia: estudo de caso na região de Manaus**. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 724-734, 2006.

da ROCHA, J.C.; GOMES, J.A.C.P.; D'ELIA, E.; CRUZ, A.P.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. International Journal of Electrochemical Science, v. 7, p. 11941 – 11956, 2012.

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.

MENEZES, A. P. S.; da SILVA, J.; ROSSATO, R. R.; SANTOS, M. S.; DECKER, N.; da SILVA F. R., CRUZ, C.; DIHL, R. R.; LEHMANN, M.; FERRAZ, A. B. F. **Genotoxic and biochemical changes in *Baccharis Trimeria* induced by coal contamination.** Ecotoxicology and Environmental Safety. v. 114, p. 9-16, 2015.

SINGLETON, V.L., ORTHOFER, R., LAMUELA-RAVENTOS, R.M. **Analysis of total phenols and other oxidation substrates and antioxidants by means of Folin-Ciocalteu reagent.** Methods Enzymol.v. 299, p. 152-178, 1999.

SOUZA, T. F.; MAGALHÃES, M.; TORRES, V. V.; D'ELIA, E. **Inhibitory Action of *Ilex paraguariensis* Extracts on the Corrosion of Carbon Steel in HCl Solution.** International Journal of Electrochemical Science. v. 10, p. 22-33, 2015.

TORRES, V.V.; AMADO, R.S.; de SÁ, C.F.; FERNANDEZ, T.L.; RIEHL, C.A.S.; TORRES, A.G.; D'ELIA, E. **Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution.** Corrosion Science. v. 53, p. 2385–2392, 2011.

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

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