

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

EXTRATO DA *Justicia brandegeana* COMO INIBIDOR ECO-AMIGÁVEL DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020 EM ÁCIDO SULFÚRICO

GEICY KELLY PIRES BARBOZA BADARÓ

2022



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

EXTRATO DA *Justicia brandegeana* COMO INIBIDOR ECO-AMIGÁVEL DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO AISI 1020 EM ÁCIDO SULFÚRICO

GEICY KELLY PIRES BARBOZA BADARÓ

Sob Orientação da Professora

Dr^a. Aurea Echevarria Aznar Neves Lima

e Co-orientação da Professora

Dr^a. Márcia Cristina Campos de Oliveira

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestra em Química**, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

Seropédica, RJ
Outubro/2022

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

B132e

Badaró, Geicy Kelly Pires Barboza, 1995-
Extrato da Justicia brandegeana como inibidor eco
amigável de corrosão do aço carbono AISI 1020 em ácido
sulfúrico / Geicy Kelly Pires Barboza Badaró. - Rio de
Janeiro, 2022.
80 f.: il.

Orientadora: Aurea Echevarria Aznar Neves Lima.
Coorientadora: Márcia Cristina Campos de Oliveira.
Dissertação(Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós-graduação em
Química, 2022.

1. Justicia brandegeana. 2. Inibidor de corrosão.
3. Eco-amigável. 4. Aço carbono. 5. Efeito quelante.
I. Lima, Aurea Echevarria Aznar Neves, 1950-, orient.
II. de Oliveira, Márcia Cristina Campos, 1969-,
coorient. III Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro. Programa de Pós-graduação em Química. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

GEICY KELLY PIRES BARBOZA BADARÓ

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestra em Química,
no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 25/10/2022

Aurea Echevarria Aznar Neves Lima
(Dr.^a) UFRRJ (Orientadora)

Luciano Ramos Suzart
(Dr.) UFRRJ

Janaina Cardozo da Rocha
(Dr.^a) UFRJ



Emitido em 2022

TERMO Nº 1119/2022 - PPGQ (12.28.01.00.00.00.60)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 25/10/2022 13:23)
AUREA ECHEVARRIA AZNAR NEVES LIMA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQO (11.39.00.23)
Matrícula: 387189

(Assinado digitalmente em 26/10/2022 13:42)
LUCIANO RAMOS SUZART
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQO (11.39.00.23)
Matrícula: 1221906

(Assinado digitalmente em 25/10/2022 12:41)
JANAÍNA CARDOZO DA ROCHA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 083.492.877-99

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número:
1119, ano: 2022, tipo: TERMO, data de emissão: 25/10/2022 e o código de verificação: cc5890eec8

AGRADECIMENTOS

A Deus por todas as bênçãos que Ele me proporcionou durante toda a minha caminhada até aqui. A minha mãe Maria, por me cobrir com seu manto protetor e ser luz em meu caminho.

A São Francisco de Assis por todo ensinamento e amadurecimento que me proporcionou com o Seu caminhar, e ao meu Anjo da Guarda por guiar meus passos nestes 27 anos de caminhada.

Aos meus pais Cleonice e Jorge, e a minha irmã Geicianny Alicia, por todo apoio durante minha jornada acadêmica. Ao mesmo quando reclamavam que eu não estava presente, pois estava sempre no computador, me incentivavam a seguir adiante.

Ao meu esposo Tiago Antônio, por toda paciência e companheirismo, principalmente em meio a Pandemia do covid-19, em que tivemos que conciliar estudo, família e trabalho durante a quarentena. Obrigada por tanto. Te amo.

A todos os meus irmãos da Igreja São João Batista e da Fraternidade Chicão, pelas conversas e desabafos, em especial a Marina Andrade e Christina Marcos.

A minha querida orientadora Aurea Echevarria pela confiança e amizade nestes 4 anos de laboratório. Você é incrível!

A minha co-orientadora Marcia Cristina pelo auxílio no projeto, mesmo com a mudança de tema devido às limitações causadas pela pandemia.

Aos demais companheiros e amigos do laboratório NUSQUIMED, em especial Igor Resendes, Mariana Falcão, Willian Queiroz e Felipe Pires. Obrigada por alegrarem meus dias, por me ouvirem e pelas fofquinhas. Sem vocês tudo seria muito mais difícil!

A minha amiga e madrinha de casamento, Dandara Candido, por enfrentar estes anos de mestrado comigo, mesmo em áreas distintas, sempre me apoiando e ouvindo. Você vai longe!

A todos os docentes do Instituto de Química, que foram extremamente importantes no meu processo de aprendizado profissional.

Aos membros titulares e suplentes da banca avaliadora: Janaina da Rocha e Luciano Suzart, Maria Aparecida Maciel e Glauco Bauerfeldt, respectivamente, por terem aceitado o convite para avaliar este trabalho.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de financiamento 001.

RESUMO

BADARÓ, Geicy Kelly Pires Barboza. **Extrato da *Justicia brandegeana* como inibidor eco-amigável de corrosão do aço carbono AISI 1020 em ácido sulfúrico**. 2022. 80 p. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2022.

A busca por novos inibidores orgânicos de corrosão eco-amigáveis apresenta-se cada vez mais necessária, tendo em vista o elevado custo causado pela corrosão e a existência de inibidores convencionais altamente contaminantes. Desta forma, nesta dissertação foi investigado o efeito anticorrosivo do extrato em etanol das partes aéreas da espécie *Justicia brandegeana* (Acanthaceae), popularmente conhecida como camarão-vermelho para o aço carbono AISI 1020 em meio ácido. Foram realizadas duas coletas, a primeira em junho de 2021 e a segunda em outubro de 2021 apresentando elevados teores de umidade (70% e 69%, respectivamente) e baixos rendimentos (4% e 3%, respectivamente). Os extratos de ambas foram analisados por infravermelho, onde notou-se que a sazonalidade interferiu apenas na intensidade das bandas, preservando a natureza das classes de substâncias extraídas. Foram identificados grupamentos polares, com capacidade de apresentar boa inibição da corrosão, como álcoois, carbonilas de ésteres carboxílicos, e o RMN ^1H e ^{13}C possibilitaram a identificação da classe dos carboidratos. Para todas as técnicas variou-se a concentração do extrato em 250, 450, 750, 1000 e 1500 ppm. As técnicas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), polarização potenciodinâmica (PP) e resistência a polarização linear (RPL) foram realizadas em um OCP de 5400 s e foram consistentes entre si, apresentando boas eficiência de inibição da corrosão para todas as concentrações estudadas, mostrando ainda, que a eficiência de inibição é dependente da concentração do inibidor. As curvas de PP permitiram analisar, também, que o extrato se caracteriza como um inibidor misto, com tendência para a região catódica. Análises gravimétricas de perda de massa possibilitaram uma avaliação em maiores tempos de imersão do aço carbono no meio corrosivo, sendo eles: 3, 6, 24 e 48 horas. Os resultados mostraram boa eficiência de inibição da corrosão para todas as concentrações avaliadas, sendo mais expressivo a 1500 ppm com 94% de inibição em 6 h de imersão. Todas as concentrações obtiveram seu máximo eficiência a 6 h, se estabilizando em 24 h, com decaimento em 48 h de imersão. Ao avaliar o efeito da variação da temperatura o extrato apresentou boa estabilidade térmica, com 82% de inibição a 70 °C, indicando uma fisissorção, e a eficiência foi corroborada pelos parâmetros físico-químicos de E_a , ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger . A atividade quelante do extrato em etanol, também, foi investigada frente aos íons de Fe^{+2} , e o extrato apresentou 52% de efeito quelante, estando assim em consonância com os resultados obtidos pelas técnicas de avaliação da atividade anticorrosiva. Além disso, as imagens da morfologia da superfície metálica, geradas pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) indicaram uma proteção da superfície com a presença do extrato vegetal, minimizando assim a rugosidade. Estes resultados então propiciam considerar o extrato em etanol da *Justicida brandegeana* como um agente eco-amigável eficiente na prevenção da corrosão do aço carbono AISI 1020 em meio de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} .

Palavras-chave: *Justicia brandegeana*, camarão-vermelho, inibidor de corrosão, eco-amigável, efeito quelante, aço carbono.

ABSTRACT

BADARÓ, Geicy Kelly Pires Barboza. **Extract of *Justicia brandegeana* as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel AISI 1020 in sulfuric acid.** 2022. 80 p. Master's Thesis (Master's Degree in Chemistry). Institute of Chemistry, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ. 2022.

The search for new organic eco-friendly corrosion inhibitors is increasingly necessary, given the high cost caused by corrosion and the existence of highly contaminant conventional inhibitors. Thus, in this dissertation was investigated the anticorrosive effect of the extract in ethanol of the aerial parts of the species *Justicia brandegeana* (Acanthaceae), popularly known as red shrimp for carbon steel AISI 1020 in acid medium. Two samples were collected, the first in June 2021 and the second in October 2021 with high moisture content (70% and 69%, respectively) and low yields (4% and 3%, respectively). The extracts of both were analyzed by infrared, where it was noted that seasonality interfered only in the intensity of the bands, preserving the nature of the extracted classes of substances. Polar groups were identified, with the ability to present good corrosion inhibition, such as alcohols, carbonyls of carboxylic esters, and ¹H and ¹³C NMR allowed the identification of the carbohydrate class. For all techniques the concentration of the extract varied in 250, 450, 750, 1000 and 1500 ppm. The electrochemical techniques of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), potentiodynamic polarization (PP) and linear polarization resistance (LPR) were performed in an OCP of 5400 s and were consistent with each other, showing good corrosion inhibition efficiency for all concentrations studied, also showing that the inhibition efficiency is dependent on the inhibitor concentration. The PP curves also allowed to analyze that the extract is characterized as a mixed inhibitor, with a tendency to the cathodic region. Gravimetric analysis of mass loss allowed an evaluation in greater immersion times of carbon steel in the corrosive medium, which are: 3, 6, 24 and 48 hours. The results showed good corrosion inhibition efficiency for all concentrations evaluated, being more expressive at 1500 ppm with 94% inhibition at 6 h of immersion. All concentrations obtained their maximum efficiency at 6 h, stabilizing at 24 h, with decay at 48 h of immersion. When evaluating the effect of temperature variation, the extract showed good thermal stability, with 82% inhibition at 70 °C, indicating a physisorption, and the efficiency was corroborated by the physicochemical parameters of E_a , ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger . The chelating activity of the extract in ethanol was also investigated against Fe^{+2} ions, and the extract showed 52% chelating effect, being thus in line with the results obtained by the techniques of evaluation of anticorrosive activity. In addition, the images of the morphology of the metallic surface, generated by scanning electron microscopy (SEM) indicated a surface protection with the presence of the plant extract, thus minimizing the roughness. These results make it possible to consider the ethanol extract of *Justicia brandegeana* as an eco-friendly agent efficient in preventing corrosion of carbon steel AISI 1020 in H_2SO_4 1,0 mol L⁻¹ medium.

Keywords: *Justicia brandegeana*, red shrimp, corrosion inhibitor, eco-friendly, chelating effect, carbon steel.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Composição química do aço carbono AISI 1020.	19
Tabela 2. Variações realizadas na técnica gravimétrica de perda de massa.	41
Tabela 3. Parâmetros obtidos por EIE para aço carbono AISI 1020 em solução de H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ na ausência e presença do extrato em etanol da <i>J. brandegeana</i>	51
Tabela 4. Parâmetros obtidos por PP para aço carbono AISI 1020 em solução de H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ na ausência e presença do extrato em etanol da <i>J. brandegeana</i>	53
Tabela 5. Parâmetros obtidos por RPL para aço carbono AISI 1020 em solução de H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ na ausência e presença do extrato em etanol da <i>J. brandegeana</i>	54
Tabela 6. Resultados das taxas de corrosão (W_{corr} em mg cm ² h ⁻¹) na ausência e na presença do extrato em etanol da <i>J. brandegeana</i> em H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ frente ao aço carbono AISI 1020, e das eficiências de inibição η (%) a 30 °C com variação do tempo de imersão e da concentração do inibidor.	55
Tabela 7. Resultados das taxas de corrosão (W_{corr} em mg cm ² h ⁻¹) e das eficiências de inibição η (%) com 3 horas de imersão em H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ frente ao aço carbono AISI 1020, e variação de temperatura, na ausência e na presença do extrato em etanol da <i>J. brandegeana</i>	56
Tabela 8. Valores de E_a , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger associados ao processo corrosivo do aço carbono AISI 1020 em meio de H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ , na ausência e na presença do extrato em etanol da espécie vegetal <i>J. brandegeana</i> a 1000 ppm.	58
Tabela 9. Comparação da eficiência de inibição da corrosão da <i>Justicia brandegeana</i> com outros inibidores naturais obtidos a partir de espécies vegetais frente ao aço carbono em H ₂ SO ₄ pela técnica de perda de massa.	59
Tabela 10. Comparação entre os valores de K_{ads} e ΔG°_{ads} obtidos através da isoterma de adsorção de Langmuir a partir dos resultados de perda de massa, EIE, PP e RPL, considerando o extrato em etanol da <i>J. brandegeana</i> em aço carbono AISI 1020 em H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ . .	63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Ilustração esquemática da corrosão eletroquímica na liga de ferro. FONTE: da própria autora.....	17
Figura 2. Formas de corrosão. Fonte: adaptado de Palanisamy (2019).	18
Figura 3. Espécies vegetais estudadas quanto a sua atividade anticorrosiva.	26
Figura 4. Partes aéreas da <i>Justicia brandegeana</i> . FONTE: fotos da própria autora.....	27
Figura 5. Principais metabólicos identificados por CG/MS no extrato de éter de petróleo da <i>J. brandegeana</i> (SHEHAWY <i>et al.</i> , 2020).	28
Figura 6. Representação gráfica do Diagrama de Nyquist (RIBEIRO, 2020).	30
Figura 7. Representação gráfica do Diagrama de Bode (RIBEIRO <i>et al.</i> , 2015).....	30
Figura 8. Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel (WOLYNEC, 2003).	31
Figura 9. Esquema do processo extrativo das partes aéreas da <i>Justicia brandegeana</i>	38
Figura 10. Arranjo esquemático utilizado para as técnicas eletroquímicas. FONTE: da própria autora.....	39
Figura 11. Esquema de placas de aço carbono AISI 1020 submersas em H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ . FONTE: da própria autora.....	41
Figura 12. Espectrofotômetro UV-vis da marca Shimadzu, modelo UV-1800.	42
Figura 13. Sobreposição dos espectros de infravermelho, em ATR, para os extratos obtidos a partir das coletas em junho de 2021 (A) e outubro de 2021 (B).	45
Figura 14. Sobreposição dos espectros de RMN ¹ H em DMSO-d ⁶ , na potência de 500 MHz para os extratos obtidos a partir das coletas em junho de 2021 (A) e outubro de 2021 (B). ...	46
Figura 15. Espectro de RMN ¹³ C em DMSO-d ⁶ , na potência de 500 MHz para o extrato da <i>Justicia brandegeana</i> coletado em junho de 2021.....	46
Figura 16. Gráficos da variação de OCP obtidos na ausência e na presença do extrato em etanol da <i>J. brandegeana</i> nas variadas concentrações.....	48
Figura 17. (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode, obtidos na ausência e presença do extrato em etanol da <i>J. brandegeana</i> para o aço carbono AISI 1020 em H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	49

Figura 18. Modelo de circuito equivalente ajustado para os dados experimentais da EIE.....	50
Figura 19. Curvas de PP obtidas na presença e ausência do extrato em etanol da <i>J. brandegeana</i> em variadas concentrações para o aço carbono AISI 1020 em H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	52
Figura 20. Gráfico de Arrhenius para o processo corrosivo do aço carbono AISI 1020 em H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ na ausência (branco) e na presença do extrato em etanol da <i>J. brandegeana</i> a 1000 ppm.....	57
Figura 21. Gráfico de Eyring para o processo corrosivo do aço carbono AISI 1020 em meio de H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ na ausência (branco) e na presença do extrato em etanol da <i>J. brandegeana</i> a 1000 ppm.....	58
Figura 22. Isotermas de adsorção para o efeito anticorrosivo apresentado pelo extrato em etanol da <i>Justicia brandegeana</i> em aço carbono AISI 1020 em solução de H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ : (A) Frumkin, (B) El-Awady, (C) Flory–Huggins e (D) Temkin.....	60
Figura 23. Isotermas de adsorção de Langmuir para o efeito anticorrosivo apresentado pelo extrato em etanol da <i>Justicia brandegeana</i> em aço carbono AISI 1020 em solução de H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹	61
Figura 24. Gráficos obtidos para a aplicação da isoterma de adsorção de Langmuir para o extrato em etanol de <i>J. brandegeana</i> em aço carbono AISI 1020 em solução de H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ pelas técnicas de perda de massa, EIE, PP e RPL.....	62
Figura 25. Espectro de UV-Vis para o extrato em etanol da <i>Justicia brandegeana</i> (125 ppm) na presença e ausência dos íons Fe ⁺² (1,87x10 ⁻⁶ mol L ⁻¹).....	64
Figura 26. Micrografias de MEV (2000x) de aço carbono AISI 1020 sem imersão em meio corrosivo (Amostra I); imersa em H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ , na ausência do inibidor por 24 horas (Amostra II); imersa em H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ , na presença do extrato vegetal a 1000 ppm por 24 horas (Amostra III).	65

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1. Cálculo da resistência de polarização (R_p) por PP.....	31
Equação 2. Cálculo da resistência de polarização (R_p) por RPL.....	32
Equação 3. Eficiência de inibição por perda de massa (η).....	32
Equação 4. Isoterma de Langmuir.....	33
Equação 5. Isoterma de Frumkin.....	33
Equação 6. Isoterma de Temkin.....	34
Equação 7. Isoterma de Flory-Huggins.....	34
Equação 8. Isoterma de El-Awady.....	34
Equação 9. Eficiência de inibição por EIE (η_{EIE}).....	40
Equação 10. Eficiência de inibição por PP (η_{PP}).....	40
Equação 11. Eficiência de inibição por RPL (η_{RPL}).....	40
Equação 12. Equação de Arrhenius.....	42
Equação 13. Equação Eyring.....	42
Equação 14. Cálculo da atividade quelante.....	43
Equação 15. Cálculo da capacitância elétrica da dupla camada (C_{dl}).....	50
Equação 16. Cálculo do grau de cobertura superficial (θ) por EIE.....	50
Equação 17. Cálculo do grau de cobertura superficial (θ) por perda de massa.....	59
Equação 18. Cálculo da energia livre padrão de adsorção de Gibbs (ΔG^o_{ads}).....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IBRAM	Instituto Brasileiro de Mineração
PIB	Produto Interno Bruto
API	American Petroleum Institute
AISI	American Iron and Steel Institute
W_{corr}	Taxa de corrosão
pH	Potencial hidrogeniônico
η	Eficiência de inibição
UHPLC	Cromatografia líquida de ultra eficiência
DNA	Ácido desoxirribonucleico
CG/MS	Cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas
ppm	Parte por milhão
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
RPL	Resistência de Polarização Linear
PP	Polarização Potenciodinâmica
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
R_{ct}	Resistência à transferência de carga
R_p	Resistência de polarização
$\log Z $	Logaritmo da impedância
Φ	Ângulo de fase
$\log \omega$	Logaritmo da frequência angular
R_ω	Resistência da frequência angular
C_{dl}	Capacitância de dupla camada elétrica
E_{corr}	Potencial de corrosão
E	Potencial do eletrodo
i	Corrente
b_a e b_c	Coefficientes anódico e catódico
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
i_a e i_c	Densidade de corrente anódica e catódica
θ	Grau de cobertura superficial

K_{ads}	Constante de equilíbrio da adsorção
K_{FH}	Constante de equilíbrio de adsorção de Flory-Huggins
RMN	Ressonância magnética nuclear
E_a	Energia de ativação aparente
ΔH^\ddagger	Entalpia aparente de ativação
ΔS^\ddagger	Entropia aparente de ativação
DMSO-d ⁶	Dimetilsulfóxido deuterado
R	Constante universal dos gases
A	Fator pré-exponencial
h	Constante de Plank
K_b	Constante de Boltzmann
ER	Eletrodo de referência
CE	Contra eletrodo
ET	Eletrodo de trabalho
OCP	Potencial de circuito aberto
UV-vis	Espectroscopia no ultravioleta visível
EDTA	Ácido etilenodiamino tetra-acético
Z'	Impedância real
Z''	Impedância imaginária
R_s	Resistência da solução
f	Frequência
ΔG°_{ads}	Energia livre padrão de adsorção de Gibbs
ρ_{H_2O}	Densidade da água

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
1.1.	A corrosão	17
1.2.	Aço carbono	19
1.2.1.	Corrosão do aço por H ₂ SO ₄	19
1.3.	Métodos para o controle da corrosão	20
1.3.1.	Inibidores de corrosão	21
1.3.1.1.	Inibidores convencionais	22
1.3.1.2.	Inibidores eco-amigáveis.....	23
1.4.	Extratos vegetais como inibidores de corrosão do aço carbono	24
1.5.	Material vegetal: <i>Justicia brandegeana</i>	27
1.6.	Técnicas para avaliação da atividade anticorrosiva	29
1.6.1.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE.....	29
1.6.2.	Polarização Potenciodinâmica	31
1.6.3.	Resistência à Polarização Linear.....	32
1.6.4.	Técnica Gravimétrica	32
1.7.	Fenômenos de adsorção	32
1.8.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
3.	OBJETIVOS	36
3.1.	Objetivo Geral	36
3.2.	Objetivos específicos	36
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	37
4.1.	Equipamentos	37
4.2.	Reagentes e solventes	37
4.3.	Coleta e identificação do material vegetal	37
4.4.	Preparação do extrato etanólico de <i>J. brandegeana</i>	38
4.5.	Avaliação da atividade anticorrosiva por técnicas eletroquímicas	39
4.5.1	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	40
4.5.2	Polarização Potenciodinâmica (PP).....	40
4.5.3	Resistência à Polarização Linear (RPL)	40
4.6	Avaliação da atividade anticorrosiva por Perda de massa	41
4.7	Avaliação da atividade quelante	42

4.8	Avaliação da superfície metálica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	43
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1.	Caracterização do extrato em etanol da <i>Justica brandegeana</i>	44
5.2.	Avaliação da atividade anticorrosiva	47
5.2.1.	Ensaio eletroquímico	47
5.2.1.1.	Análise do OCP.....	47
5.2.1.2.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE	48
5.2.1.3.	Polarização Potenciodinâmica – PP	52
5.2.1.4.	Resistência à Polarização Linear - RPL	54
5.2.2.	Ensaio gravimétrico.....	55
5.2.2.1.	Perda de massa com variação do tempo de imersão e da concentração do inibidor ..	55
5.2.2.2.	Perda de massa com variação da temperatura.....	56
5.3.	Fenômeno de adsorção	59
5.3.1.	Comparação da aplicação da isoterma de Langmuir nas diferentes técnicas	62
5.4.	Atividade quelante	63
5.5.	Avaliação da superfície por MEV	65
6.	CONCLUSÕES	66
7.	PERSPECTIVAS FUTURAS	67
8.	REFERÊNCIAS	68
	ANEXO A	77
	ANEXO B	79

1. INTRODUÇÃO

1.1. A corrosão

Inúmeras áreas de produção, como a indústria química, de construção civil, setor automobilístico, odontológico e outras, são diretamente impactadas pelo processo corrosivo, que afeta em sua maioria os metais. Neste processo, estes materiais tendem a retornar a sua forma mais estável e de menor energia, ou seja, de seus minérios de partida. Estas modificações se caracterizam como um grande risco às atividades industriais, desde acidentes de trabalho e ambientais a contaminações de produto, além de apresentar altos custos com reparos e manutenções.

Comumente os metais são encontrados na natureza na forma de minerais, sendo termodinamicamente mais estáveis, porém no processo de transformação do minério em metal há a inserção de energia, que é liberada durante o processo de corrosão, tendendo assim o retorno do material a sua forma mais estável e de menor energia. Sendo assim, a corrosão (onde ocorre a reação de oxidação) é o inverso da metalurgia (onde ocorre a reação de redução) (GENTIL, 2014; NUNES, 2007).

Kadhim *et al.* (2021) afirma que a corrosão se classifica entre química/seca ou eletroquímica/úmida, de acordo com a natureza dos ambientes corrosivos. Porém, em sua maioria a corrosão é classificada como aquosa ou eletroquímica, que ocorre na presença de água líquida com formação de pilhas ou células eletroquímicas.

Observa-se na figura 1 a corrosão eletroquímica do ferro, onde o anodo sofre a corrosão, liberando íons para a solução e um fluxo de elétrons para o catodo, que sofre a redução, e em contato com o ar forma óxido de ferro III (ferrugem) (GENTIL, 2014; POPOOLA, 2019).

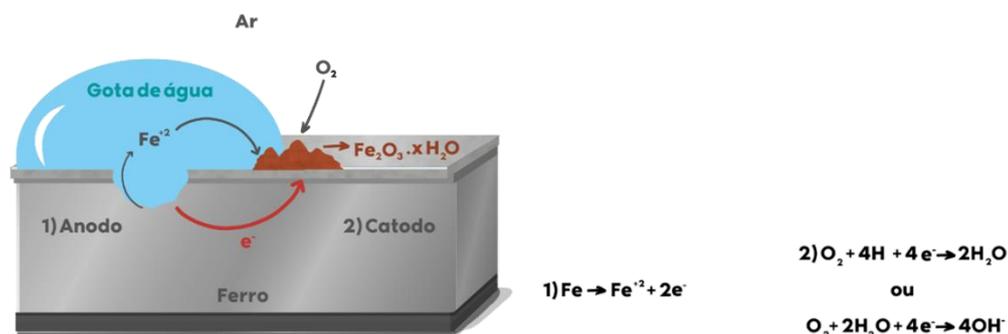


Figura 1. Ilustração esquemática da corrosão eletroquímica na liga de ferro.

FONTE: da própria autora.

O processo corrosivo afeta direta ou indiretamente diversos setores da sociedade e prova disto é o alto custo à economia mundial. Segundo o Instituto Brasileiro de Mineração

(IBRAM), estima-se que em 2019 o custo anual com a corrosão consistiu em 4% do PIB, equivalente a aproximadamente R\$ 290 bilhões. O IBRAM afirma que de acordo com a Nexa, com as devidas prevenções à corrosão, a economia poderia ser de R\$ 75 bilhões por ano.

Palanisamy (2019) classifica as formas de corrosão em duas grandes categorias, como descrito na figura 2, como intrínseca, que independe da configuração do projeto, ou extrínseca, sendo dependente da configuração. Além disso, a extensão e a taxa de corrosão são dependentes da natureza do metal e do ambiente.

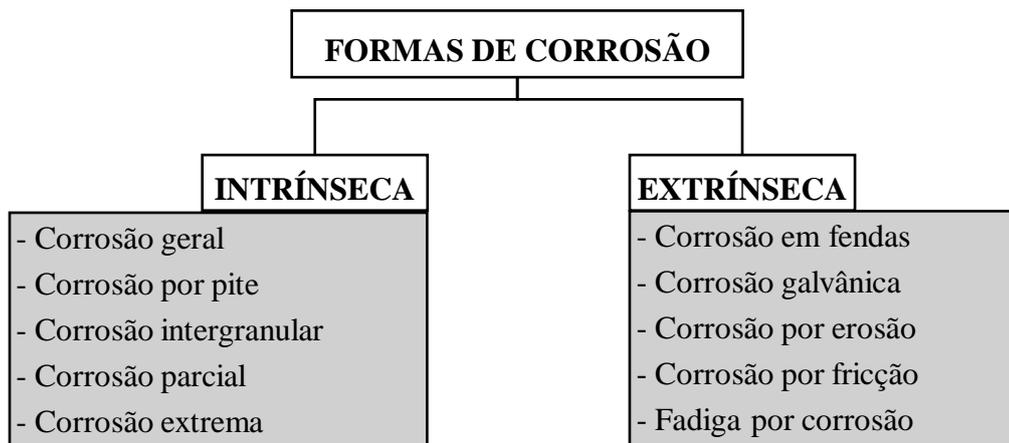


Figura 2. Formas de corrosão.
Fonte: adaptado de Palanisamy (2019).

Na indústria petrolífera, segundo Al-Moubaraki e Obot (2021), a corrosão se classifica como a ameaça mais grave para as refinarias e pode ocorrer em vários seguimentos, sendo dependente da interação entre o material metálico e o ambiente. A existência da corrosão nestes ambientes é consequência de produtos químicos agressivos, como a presença de partículas de enxofre nas indústrias de hidrocarbonetos. Assim, a taxa de corrosão é dependente de três fatores: da qualidade do petróleo bruto, dos seus constituintes ácidos e do ambiente do transporte (TAMALMANI; HUSIN, 2020).

Dentre os diversos materiais que podem sofrer corrosão o aço carbono é o mais utilizado industrialmente devido ao seu baixo custo e, também, pela facilidade de soldagem e conformação. E, segundo Santos *et al.* (2019), as tubulações utilizadas na produção e transporte de petróleo são condutos de aço carbono fechados de seção circular e ocos, que são desenvolvidos de acordo com as especificações de segurança API (American Petroleum Institute), para a distribuição do petróleo e seus derivados.

1.2. Aço carbono

O aço carbono consiste em uma liga de ferro-carbono que contém entre 0,008% a 2,0% de carbono, além de outros elementos residuais que são resultantes do processo de fabricação, como o fósforo, enxofre, manganês e silício. Ele pode ser dividido em três classes, de acordo com o teor de carbono: baixo carbono ($C \leq 0,30\%$), médio carbono ($0,30\% < C < 0,50\%$) e alto carbono ($C \geq 0,50\%$) (GENTIL, 2014).

Com o aumento no teor de carbono, a resistência do aço também aumenta, mas isto diminui sua capacidade de deformação (ductibilidade). *Suzhou Waldun Steel*, informa na tabela 1 a composição do aço AISI 1020, que foi objeto de estudo deste trabalho, classificando-o como um aço de baixo carbono.

Tabela 1. Composição química do aço carbono AISI 1020.

Componente Químico	%
Carbono	0,18 - 0,23
Manganês	0,3 – 0,6
Fósforo	$\leq 0,04$
Silício	0,15 – 0,35
Enxofre	$\leq 0,05$

Fonte: Suzhou Waldun Steel

As tubulações de aço carbono são responsáveis pelo transporte de grandes volumes de petróleo, derivados e gás natural, porém este material apresenta limitações, como a baixa resistência à corrosão durante exposições prolongadas a altas temperaturas, podendo ocasionar graves problemas na indústria. Faz-se então necessária a busca e desenvolvimento de ações que minimizem estes danos (KOBZAR; FATYEYEVA, 2021; SANTOS *et al.*, 2019).

1.2.1. Corrosão do aço por H_2SO_4

World of Chemicals destaca o ácido sulfúrico como o produto químico mais utilizado no mundo, estando presente em diversas rotas industriais, desde o branqueamento do açúcar a baterias automotivas; além da indústria petrolífera que o utiliza como catalizador no processo de refino do petróleo bruto.

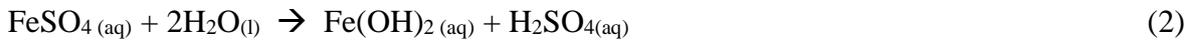
Na indústria petrolífera, a maioria dos problemas de corrosão a baixa temperatura em refinarias de petróleo e plantas petroquímicas são causados por compostos inorgânicos em vez de hidrocarbonetos processados, como H₂O, HCl, H₂S, NH₃, H₂SO₄, NaOH, Na₂CO₃ e oxigênio dissolvido (AL-MOUBARAKI; OBOT, 2021).

O H₂SO₄ possui elevada corrosividade, e este, ao entrar em contato com o aço carbono ataca imediatamente a superfície metálica, produzindo gás hidrogênio e íons ferrosos, ocasionando elevadas taxas de corrosão (W_{corr}) no início da exposição, que é dependente da concentração da solução ácida (NASHIR; SUWARNO, 2020).

De acordo com a reação 1, os íons ferrosos provenientes da oxidação do ferro, levam à formação de gás hidrogênio e FeSO₄ (PANOSSIAN *et al.*, 2012).



O FeSO₄ pode reagir com a água e hidrolisar, regenerando assim o H₂SO₄, como mostra a reação 2, e formando hidróxido metálico (GENTIL, 2014).



Porém, a dissociação anódica de ferro em soluções aquosas também envolve a formação de intermediários adsorvidos (FeOH)_{ads}. A deposição do ferro ocorre a partir da reação 3, no catodo, onde a hidroxila reage com íons Fe⁺², alcançando o equilíbrio mostrado na reação 4 (HEUSLER, 1958; OGUZIE *et al.*, 2008; SARVGHAD *et al.*, 2019).



Desta forma, tendo em vista toda a problemática gerada pela corrosão a partir do ácido sulfúrico, buscaram-se inúmeras metodologias para controlá-la.

1.3. Métodos para o controle da corrosão

A corrosão pode ser controlada por inúmeros meios, desde a modificação do processo ou do meio corrosivo, à aplicação de revestimentos protetores.

Segundo Nunes (2007), o controle através da modificação do meio geralmente é empregado em sistemas de refrigeração, água de caldeira e de injeção em poços de petróleo, como a desaeração, que consiste na retirada de oxigênio do meio, que favorece a polarização catódica e conseqüente diminuição da corrosão; o controle de pH a valores ligeiramente básicos, favorece a passivação dos metais; o controle da temperatura e da velocidade dos fluidos, favorece a polarização anódica e catódica; e o controle da umidade relativa.

Os revestimentos protetores consistem na aplicação de uma película entre o metal e o meio corrosivo, prevenindo tanto a corrosão atmosférica, quanto por imersão ou no solo. Os não-metálicos podem se subdividir em revestimentos de conversão (ou de produtos da reação do metal), orgânicos ou cerâmicos (NUNES, 2007).

Outra possibilidade são os inibidores de corrosão, que podem ser adicionados a graxas, tintas e óleos de emulsões, além de serem simples e de baixo custo.

1.3.1. Inibidores de corrosão

De acordo com Bharatiya *et al.* (2019), os inibidores de corrosão se classificam como anódicos, catódicos ou mistos; não críticos (que quando ausentes em um sistema sob a ação da inibição, a velocidade de corrosão não é maior que a do sistema onde não se realiza nenhum tratamento); críticos (quando ausentes em um sistema em tratamento, a velocidade da corrosão é maior do que no sistema sem tratamento); oxidante ou não-oxidante; e orgânicos ou inorgânicos.

Gentil (2014) relata que os inibidores anódicos atuam retardando as reações do anodo, formando um filme aderente e insolúvel na superfície metálica, ocorrendo a polarização anódica e a passivação do anodo.

Existem dois tipos de inibidores passivadores: os ânions oxidantes, como cromatos, nitritos e nitratos que podem passivar o aço na ausência de oxigênio; e os íons não oxidantes como fosfatos, tungstos e molibdatos que requerem a presença de oxigênio para passivar o aço (PALANISAMY, 2019). No caso dos carbonatos como mostram as reações 5 e 6, inicialmente o carbonato hidrolisa, formando íons OH^- que, em seguida reagem com os íons metálicos formados pela oxidação do anodo.



Os inibidores catódicos atuam reprimindo as reações do catodo, fornecendo íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade do catodo, produzindo compostos insolúveis, havendo a polarização catódica. Como exemplo tem-se o sulfato de zinco, onde os íons Zn^{+2} reagem com as hidroxilas, no catodo, formando $Zn(OH)_2$ (hidróxido insolúvel) que cessará a atividade corrosiva (GENTIL, 2014).

Já os inibidores mistos retardam, simultaneamente as reações do anodo e do catodo, formando precipitados que indiretamente bloqueiam estas regiões. Os mais comuns são os silicatos e os fosfatos (PALANISAMY, 2019).

A utilização de inibidor em um processo industrial depende dos resultados esperados, como: inibir, retardar ou eliminar o agente corrosivo do meio. Porém, seu principal objetivo é criar uma barreira de proteção entre o metal e o eletrólito. Na indústria do petróleo e seus derivados os inibidores de adsorção (orgânicos) são os mais comumente empregados (QURASHI *et al.*, 2021).

Autores afirmam que a eficácia dos inibidores está relacionada à afinidade da molécula com a superfície metálica, à natureza dos grupos funcionais do inibidor, à estrutura molecular espacial, à estrutura eletrônica molecular, e ainda à aromaticidade e os possíveis efeitos estéricos (FLORES-DE LOS RÍOS *et al.*, 2015; GUTIÉRRES *et al.*, 2016).

Atrelado aos fatores responsáveis pela eficácia dos inibidores estão as características moleculares necessárias para que isso ocorra. Dentre os inibidores já estudados e conhecidos observam-se a presença de heteroátomos, como oxigênio, nitrogênio e enxofre, ligações múltiplas e/ou anéis aromáticos, que permitirão a adsorção à superfície metálica devido a presença de pares de elétrons livres e/ou elétrons π (FLORES-DE LOS RÍOS *et al.*, 2015; FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014; GUTIÉRRES *et al.*, 2016; POORNIMA *et al.*, 2011; QURASHI *et al.*, 2021; TORRES *et al.*, 2011; WEI *et al.*, 2020).

1.3.1.1. Inibidores convencionais

Dentre os inibidores, destacam-se os de uso convencional com caráter anódico, como já citados, os cromatos, dicromatos, nitritos, fosfatos e silicatos. Já com caráter catódico, destacam-se os íons de zinco, polifosfatos, taninos e ligninas. Os inibidores tipicamente empregados para o aço em meio de ácido sulfúrico são aminas aromáticas, tioureia, piridinas, quinolinas, tiocianatos orgânicos e fenilacridina (FINSGAR; JACKSON, 2014).

Gentil (2014) destaca os mais usados nos poços de petróleo da indústria petrolífera: aminas graxas, ácidos graxos, imidazolininas e sais quaternários de amônio; e nas tubulações para gasolina e querosene: óleos sulfonados e nitrito de sódio.

O uso destes inibidores, porém vai contra as leis ambientais, devido sua toxicidade, como no caso dos cromatos, sendo necessário o tratamento de materiais e efluentes contaminados, além dos riscos à saúde humana, o que intensifica assim a busca por inibidores eco-amigáveis (POSSANI *et al.*, 2019; TAMALMANI; HUSIN, 2020; TORRES *et al.*, 2011; UMOREN *et al.*, 2019).

1.3.1.2. Inibidores eco-amigáveis

Inibidores eco-amigáveis estão diretamente relacionados ao conceito de química verde, que busca iniciativas que eliminem ou minimizem problemas de poluição química e gerenciamento de resíduos, alinhados assim à sustentabilidade (HOSSAIN *et al.*, 2020).

Os inibidores, para serem considerados verdes ou eco-amigáveis, de acordo com Umoren *et al.* (2019) e Verma *et al.* (2021), precisam atender a três requisitos: (i) não devem ser bioacumuláveis, (ii) devem ser biodegradáveis e (iii) devem ter um nível de toxicidade marinha nulo ou muito baixo.

Wei *et al.* (2020) lista algumas fontes comuns para obtenção de inibidores verdes: (a) medicamentos, como penicilina e cefalosporina apresentam eficiências inibitórias razoáveis, e o interesse em sua utilização se dá, principalmente pelo viés econômico, dando um novo destino para os medicamentos vencidos, minimizando a contaminação ambiental; (b) líquidos iônicos, como imidazolim e derivados da pirimidina que possuem alta densidade de grupos funcionais e conseqüentemente alta eficiência inibitória; (c) espécies vegetais (extratos e óleos) contendo, por exemplo, compostos fenólicos, ácidos orgânicos, flavonóides, catequinas e alcalóides.

Os extratos das plantas têm sido vastamente estudados como inibidores devido seu baixo custo, abundante disponibilidade e biodegradabilidade. As diferentes partes das plantas são úteis, como a casca, caule, raiz, folhas, flores e sementes, ou até mesmo rejeitos e subprodutos da agroindústria, no entanto podendo apresentar diferentes eficiências de inibição devido às quantidades dos metabólitos especiais e outras substâncias orgânicas (PANCHAL *et al.*, 2021; POSSANI *et al.*, 2019; SALLEH *et al.*, 2021; SIVAKUMAR; SRIKANTH, 2020; WEI *et al.*, 2020).

De acordo com um relatório realizado pela *Reports and Data* e apresentado pela *Globe Newswire*, há uma estimativa para um crescimento no mercado global de inibidores de corrosão,

partindo de US\$ 7,2 bilhões em 2018 para US\$ 9,6 bilhões até 2026. Este avanço está atrelado a inovações na área de inibidores verdes e ecologicamente corretos, como os extratos vegetais.

1.4. Extratos vegetais como inibidores de corrosão do aço carbono

Tendo em vista a gama de estudos existentes sobre plantas e resíduos da agroindústria com características inibitórias da corrosão, pode-se exemplificar com a citação de trabalhos os a seguir, cujas espécies vegetais estão apresentadas na figura 3.

Extratos de resíduos industriais como cascas de alimentos são, também, amplamente estudados, a fim de promover um novo destino a esses materiais, como extratos aquosos da casca de manga e laranja que foram avaliados por Rocha *et al.* (2014) frente ao HCl 1 mol L⁻¹, e que apresentaram uma eficiência de inibição dependente da concentração do extrato. Na faixa de concentração de 200 a 600 ppm, a eficiência de inibição variou de 79 a 96% para a casca da manga e 70 a 90% para a da laranja.

Cordeiro *et al.* (2018) avaliou a eficiência de inibição (η) do extrato aquoso da casca do café a 800 ppm em meio de HCl 1,0 mol L⁻¹ sob 24 h de imersão, apresentando 89,2%. No mesmo meio corrosivo, Dehghani *et al.* (2019) avaliou o extrato aquoso da casca da fruta da *Chinese gooseberry* (Kiwi), e obteve 92% de η em 2,5 h de imersão a 1000 ppm.

Extratos hidroalcológicos a 400 ppm das cascas de laranja, manga, maracujá e caju, além da semente de mamão e do bagaço da uva foram avaliados em dois diferentes meios: neutro e meio HCl 1,0 mol L⁻¹. Os extratos não apresentaram boa inibição em meio neutro, com exceção do bagaço de uva concentrado a 2%, que apresentou 74% de eficiência em 72 h de imersão pela técnica gravimétrica. Porém, obtiveram uma variação de 93 - 97% de eficiência de inibição em meio ácido (ROCHA; GOMES, 2018).

Esponjas marinhas, também foram estudadas em extrato em metanol/acetato de etila (1:1), como por exemplo a espécie *Ircinia strobilina* frente ao HCl 1,0 mol L⁻¹, que demonstrou que a eficiência de inibição é dependente da concentração do extrato, apresentando 55% a 500 ppm e 82% a 2000 ppm (FERNANDES *et al.*, 2019).

Santana *et al.* (2020) estudou o extrato aquoso de mamona, também a 800 ppm e obteve 97,8% de eficiência pelo método gravimétrico no mesmo meio e tempo de imersão, se mostrando, a mamona, um inibidor misto, atribuído a existência do ácido ricinoleico em sua composição.

Outro grupo amplamente estudado são as partes aéreas de diversas plantas, como o extrato aquoso das folhas de *Citrus aurantifolia*, estudado por Haldhar *et al.* (2019) em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, obtendo 96,46% de eficiência de inibição a 250 ppm.

O extrato hidroalcolólico do hibisco-colibri (*Malvaviscus arboreus*) foi testado frente ao H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e apresentou uma estabilização na eficiência de inibição de 97,5% a 3 h, 24 h e 48 h a 500 ppm. Mesmo com variação da temperatura o extrato ainda manteve boa inibição: 96,5% (40 °C), 96% (50 °C), 93,5% (60 °C) (VALBON *et al.*, 2019).

O extrato aquoso das sementes de *Coriandrum sativum* foi avaliado em dois diferentes meios ácidos (H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$), e apresentou boas eficiências de inibição para ambos os meios na concentração de 1000 ppm, sendo 96,7% e 93,7% respectivamente (KADIRI *et al.*, 2018).

O extrato em acetona de *Thaumatococcus daniellii* foi avaliado frente ao aço carbono em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e apresentou eficiência de inibição da corrosão de 82% e 50% por polarização potenciodinâmica e perda de massa, respectivamente, na concentração de 10×10^3 ppm (AIGBOGUN; ADEBAYO, 2021).

Alvarez *et al.* (2018) avaliou a η do extrato metanólico de *Rollinia occidentalis* em meio de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e obteve 85,7% de η com o extrato a 1000 ppm, sendo definido como inibidor misto. Já em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, Saxena *et al.* (2018a) testou o extrato em etanol das folhas da *Sida cordifolia* a 500 ppm, que apresentou 98,96% de eficiência de inibição com características de inibição mista, em 2018b os autores testaram, também, o extrato etanólico da semente de *Saraca ashoka*, que apresentou 95,48% de inibição da corrosão a 100 ppm.

Satapathy *et al.* (2009) avaliou as partes aéreas de *Justicia gendarussa*, que faz parte do mesmo gênero da planta que é objeto de estudo deste trabalho. O extrato em metanol foi estudado frente HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, e apresentou 93% de eficiência de inibição a 150 ppm.



Casca da manga e da laranja
(ROCHA *et al.*, 2014)



Casca do café
(CORDEIRO *et al.*, 2018)



Chinese gooseberry
(DHEGHANI *et al.*, 2019)



Casca de laranja, manga, maracujá e caju; semente de mamão e bagaço de uva (ROCHA; GOMES, 2018)



Ircinia strobilina
(FERNANDES *et al.*, 2019)



Mamona
(SANTANA *et al.*, 2020)



Citrus aurantifolia
(HALDHAR *et al.*, 2019)



Hibisco-colibri
(VALBON *et al.*, 2019)



Coriandrum sativum
(KADIRI *et al.*, 2018)



Rollinia occidentalis
(ALVAREZ *et al.*, 2018)



Sida cordifolia
(SAXENA *et al.*, 2018a)



Saraca ashoka
(SAXENA *et al.*, 2018b)



Thaumatococcus daniellii
(AIGBOGUN; ADEBAYO, 2021)



Justicia gendarussa
(SATAPATHY *et al.*, 2009)

Figura 3. Espécies vegetais estudadas quanto a sua atividade anticorrosiva.

Tendo em vista a gama e a importância de estudos com extratos de espécies vegetais, propõe-se, então, a análise da *Justicia brandegeana*, planta ornamental, como objeto de estudo deste trabalho.

1.5. Material vegetal: *Justicia brandegeana*

A *J. brandegeana* é popularmente conhecida como Camarão Vermelho, como mostra a figura 4, e pertence à família Acanthaceae, originária do México. É uma planta arbustiva, sendo utilizada para fins ornamentais em climas tropicais e subtropicais (O'NEILL, 2010; RODRIGUES *et al.*, 2016).

A Camarão Vermelho possui entre 0,6 a 1,0 m de altura, com folhagem verde e inflorescência do tipo espiga de 6 a 7 cm, de coloração rósea-avermelhada. Suas flores são pequenas e brancas. Multiplica-se facilmente por estacas e divisão da planta, sendo necessária uma umidade constante, terra drenada e boa exposição ao sol (SARTIN *et al.*, 2014).



Figura 4. Partes aéreas da *Justicia brandegeana*.
FONTE: fotos da própria autora.

A primeira investigação fitoquímica da *Justicia brandegeana* foi realizada por Jiang *et al.* (2014), onde foi analisado seu óleo essencial, com identificação de 32 compostos, representando 96,19% do óleo total, tendo como principal classe os álcoois (68,42%), seguido de aldeídos e cetonas (9,92%), ésteres (6,59%) e alcanos (1,10%).

Dentre as demais espécies da família Acanthaceae, a *J. brandegeana* ainda é pouco estudada quanto a ecologia, fisiologia e propriedades terapêuticas. E, de acordo com Cassola *et al.* (2019), a morfologia do Camarão Vermelho é bastante semelhante a outras espécies de *Justicia*, como a *J. gendarussa* e a *J. pectoralis*, que já são utilizadas farmacologicamente, o que possibilita posteriores estudos e aplicações.

Um outro estudo demonstrou a eficácia do extrato de éter de petróleo da *Justicia brandegeana* a 1200 ppm como um agente de biocontrole frente ao *Rhynchophorus ferrugineus*, mais conhecido como caruncho vermelho, que é uma praga de rápida dispersão em diversas espécies de palmeira. Esta eficácia é devido ao seu efeito perturbador do sistema enzimático nas proteínas e danos no DNA. A partir do estudo fitoquímico, identificaram-se glicosídeos, cumarinas, flavonóides, fenóis, óleos voláteis e triterpenos. Na figura 5, observam-se as estruturas dos principais componentes identificados através da cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (CG/MS) do extrato em éter de petróleo. Detectou-se um percentual de 98,47% de ácidos graxos totais, sendo 11,98% ácidos graxos saturados, principalmente o ácido palmítico; 86,49% de ácidos graxos insaturados, sendo o principal componente o ácido linoleico com 37,4% (SHEHAWY *et al.*, 2020).

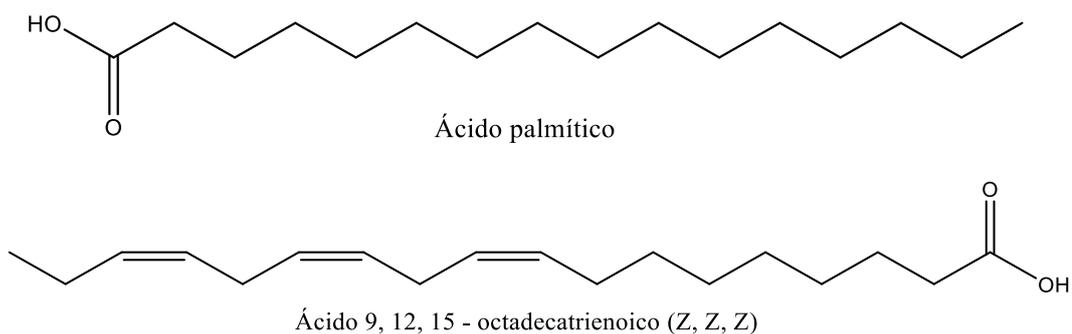


Figura 5. Principais metabólitos identificados por CG/MS no extrato de éter de petróleo da *J. brandegeana* (SHEHAWY *et al.*, 2020).

A partir de uma escolha randômica, de posse destes estudos sobre a espécie vegetal publicados na literatura e por ser uma planta ornamental pouco estudada e de fácil manejo,

decidiu-se avaliar a capacidade anticorrosiva de seu extrato em etanol, frente ao aço carbono em meio de H_2SO_4 a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

1.6. Técnicas para avaliação da atividade anticorrosiva

A atividade anticorrosiva pode ser avaliada por diferentes técnicas, como as eletroquímicas: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Resistência de Polarização Linear (RPL) e Polarização Potenciodinâmica (PP); a técnica gravimétrica de Perda de Massa, ou ainda a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

1.6.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIE

O princípio da técnica de EIE consiste na aplicação de um potencial alternado de pequena amplitude a um eletrodo inserido em um eletrólito, e permite identificar os processos que ocorrem na interface metal/eletrólito, como a adsorção e a resistência à transferência de carga (GOULART *et al.*, 2013; RIBEIRO *et al.*, 2015).

De acordo com Wolynech (2003) esta técnica apresenta vantagens quando comparada a outras técnicas com corrente contínua, como a possibilidade de medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade e a utilização de sinais pouco intensos, que não perturbam as propriedades do eletrodo.

Dois diagramas são utilizados na técnica EIE, o de Nyquist e o de Bode. Ribeiro *et al.* (2015) descreve o diagrama de Nyquist como um plano complexo (real-imaginário) de coordenadas cartesianas, em que no eixo x tem-se a parte real (termos resistivos) e no eixo y, a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos).

Na figura 6 observa-se um diagrama típico de Nyquist, onde faz-se a extrapolação da parte direita do semicírculo até encontrar o eixo horizontal. Neste exemplo, a resistência à transferência de carga (R_{ct}) é o diâmetro do semicírculo, que equivale à resistência de polarização (R_p), visto que há a presença de um único arco capacitivo. Assim, quanto maior o diâmetro do semicírculo, maior a resistência R_p e, conseqüentemente, menor a taxa de corrosão.

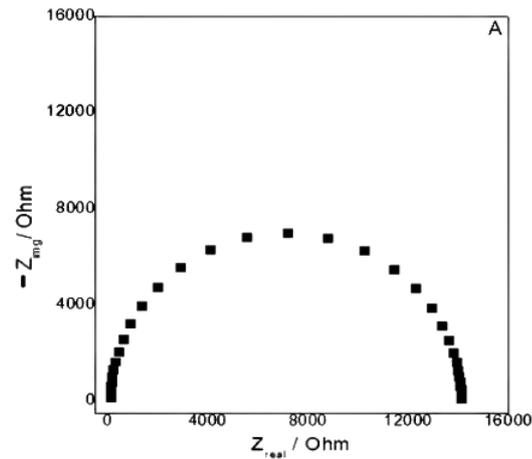


Figura 6. Representação gráfica do Diagrama de Nyquist (RIBEIRO, 2020).

Na plotagem do diagrama deve-se atentar para que seja de forma quadrática e utilizando a mesma escala (tanto o tamanho dos eixos, quanto a dimensão do gráfico devem ter o mesmo comprimento e largura), pois caso contrário pode-se obter uma deformação no espectro (RIBEIRO, 2020).

No diagrama de Bode, têm-se duas grandezas no eixo y: logaritmo da impedância ($\log |Z|$) e o ângulo de fase (Φ); e no eixo x, tem-se o logaritmo da frequência angular ($\log \omega$), como mostra a figura 7.

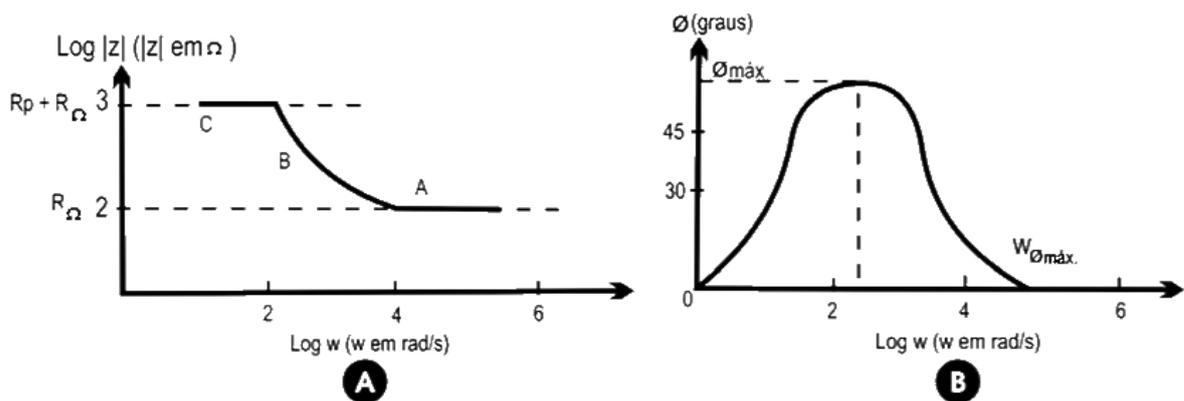


Figura 7. Representação gráfica do Diagrama de Bode (RIBEIRO *et al.*, 2015).

A região (A), na figura 7, refere-se a alta frequência, caracterizada pela presença de películas de passivação e outros tipos de revestimento sobre a superfície metálica; a região de frequência média (região B), reflete a mudança de condutividade elétrica do revestimento durante exposição em meio corrosivo; e, a região de baixa frequência (região C), é onde a reação

de corrosão na interface metal/revestimento pode ser estudada (MA *et al.*, 2021; RIBEIRO *et al.*, 2015).

1.6.2. Polarização Potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica (PP), segundo Wolyneec (2003) consiste na aplicação de sobretensões em relação ao potencial de corrosão (E_{corr}), exercendo assim uma polarização no metal, havendo uma contínua variação do potencial do eletrodo (E). As curvas de polarização caracterizam-se como a representação gráfica entre E e a corrente (i) na interface, para se obter a densidade de corrente de corrosão a partir da extrapolação da reta de Tafel até o E_{corr} . A variação da corrente é expressa em $\log |i|$, de acordo com a figura 8.

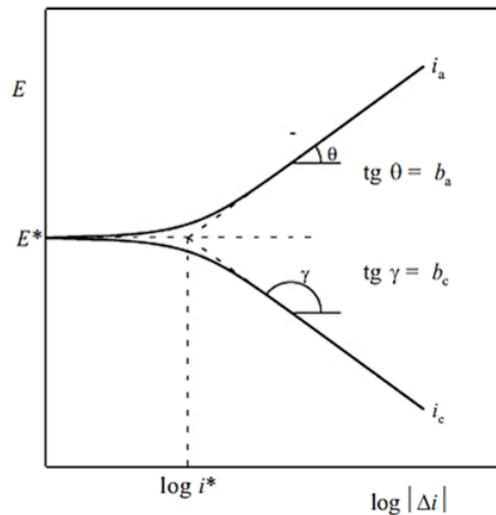


Figura 8. Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel (WOLYNEC, 2003).

Através da curva de polarização pode-se obter então os coeficientes anódicos (b_a) e catódicos (b_c) de Tafel, as densidades de corrente de corrosão i_{corr} , sendo i_a a densidade de corrente anódica e i_c a densidade de corrente catódica, e a resistência a polarização R_p que pode ser calculada pela equação 1, sendo obtida pela razão entre a variação do potencial (ΔE) e a variação da corrente (Δi) (MA *et al.*, 2021).

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right) \quad (1)$$

Os coeficientes de Tafel anódico (b_a) e catódico (b_c) podem ser obtidos a partir das tangentes das suas respectivas inclinações, como mostra a figura 8. Estes coeficientes são

afetados de acordo com o mecanismo de inibição do inibidor, podendo retardar o processo anódico e catódico (MA *et al.*, 2021).

1.6.3. Resistência à Polarização Linear

Segundo Wolyneec (2003), a RPL permite a determinação da resistência efetiva na interface metal-solução, em baixas frequências, onde a capacitância da dupla camada não é tão significativa para a corrente. Assim, utilizam-se valores de $|\Delta E|$ até 50 mV, ou menores. Com isso, o sistema fica susceptível a menos perturbações e menores problemas com queda ôhmica.

A RPL tem por base a equação de Stern & Geary para determinar a taxa de corrosão, como mostra a equação 2, onde a razão entre potencial e corrente é definida como resistência à polarização R_p que corresponde a inclinação da reta obtida através da curva de polarização; altos valores de R_p indicam que o material não é susceptível à corrosão, e baixos valores de R_p indicam elevado potencial corrosivo (FAN; SHI, 2021; WOLYNEC, 2003).

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \quad (2)$$

1.6.4. Técnica Gravimétrica

Segundo Gentil (2014), a técnica gravimétrica de perda de massa baseia-se na quantidade de massa perdida após a imersão do material metálico no meio corrosivo em um determinado tempo.

Mede-se a massa inicial do corpo de prova e a sua massa após a exposição ao meio, na presença e na ausência dos inibidores de corrosão. O cálculo da eficiência de inibição pode ser feito a partir da equação 3 (CARLOS *et al.*, 2021b; VALBON *et al.*, 2019).

$$\eta(\%) = \left(\frac{W_{corr}^0 - W_{corr}}{W_{corr}^0} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

1.7. Fenômenos de adsorção

A adsorção é caracterizada como a transferência de massa de substâncias presentes em um determinado fluido, denominadas adsorvato, à superfície sólida, chamada adsorvente. Quanto maior o adsorvente mais favorável é o processo (NASCIMENTO *et al.*, 2020).

Ituen *et al.* (2017) afirma que este fenômeno é comumente definido pelo grau de cobertura (θ), que pode ser obtido por diferentes técnicas, como a EIE e perda de massa, e que a adsorção de um inibidor à superfície metálica pode ocorrer por mecanismos físicos ou químicos, a depender do tipo das forças de ligação envolvidas.

Na adsorção física ou fisissorção, o adsorvente interage com a superfície metálica a partir de interações fracas, como as forças de van der Waals, de London ou dipolo-dipolo. Este tipo de mecanismo é caracterizado como não localizado, pois pode ocorrer em toda a superfície adsorvente, é rápido e reversível, e há a possibilidade da formação de várias camadas de moléculas adsorvidas. Já a adsorção química ou quimissorção é dita como localizada, pois só ocorre nos sítios ativos do adsorvente; seu mecanismo é resultante de novas ligações formadas pela troca ou compartilhamento de elétrons entre as moléculas do adsorbato e a superfície metálica, na qual o inibidor doa elétrons e o metal age como receptor, e é um processo irreversível (KOKALJ, 2022; AIGBOGUN; ADEBAYO, 2021)

No fenômeno de adsorção tem-se o estudo do equilíbrio de adsorção, onde expressa-se matematicamente a relação entre a concentração do adsorbato e a capacidade de adsorção do adsorvente, além da capacidade máxima de adsorção de um adsorvente. Este estudo ocorre a partir das diferentes isotermas de adsorção (MURTHY; VIJAYARAGAVAN, 2014; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

A isoterma de Langmuir é tida como a mais utilizada, e como pressupostos assume que a adsorção de moléculas na superfície é homogênea, sem ocorrer interações laterais; há um número definido de sítios com energias equivalentes e cada sítio comporta apenas uma molécula adsorvida, e a adsorção ocorre em monocamada, sem migração do adsorbato na superfície (EHIOMOGUE *et al.*, 2021).

Segundo Aigbogun e Adebayo (2021) é teoricamente aceito valores de inclinação da reta próximos da unidade, logo, quando a inclinação se distânciava deste valor, assume-se que a adsorção não corresponde ao modelo de Langmuir.

A isoterma de Langmuir está descrita na equação 4, onde θ representa o grau de recobrimento, C é a concentração do inibidor e K_{ads} é a constante de equilíbrio da adsorção (ITUEN *et al.*, 2017):

$$\frac{C}{\theta} = \left(\frac{1}{K_{ads}} + C \right) \quad (4)$$

Já no modelo de Frumkin há correlação entre a densidade superficial adsorvida com a concentração do adsorbato em solução. A adsorção ocorre em multicamada, o que permite

interações atrativas entre cadeias, ou repulsivas entre grupos polares em moléculas vizinhas. A equação 5 descreve a isoterma de Frumkin, onde acrescenta-se o grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas (g) (URBINA *et al.*, 2021).

$$\log\left(\frac{\theta}{(1-\theta/C)}\right) = \log K_{ads} + g\theta \quad (5)$$

Na isoterma de Temkin leva-se em consideração as interações adsorvente-adsorvato e a distribuição uniforme de energias de ligação. Essa isoterma assume que o calor de adsorção das moléculas tende a diminuir de forma linear com o aumento da cobertura do adsorvente e ignora valores de concentração extremamente altos ou baixos. A isoterma de Temkin está descrita na equação 6 (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; NASCIMENTO *et al.*, 2020).

$$\log\left(\frac{\theta}{C}\right) = \log K_{ads} + g\theta \quad (6)$$

No modelo isotérmico de Flory-Huggins a natureza do processo de adsorção está relacionada com a viabilidade e a espontaneidade do processo. Na equação 7, η_{FH} corresponde ao número de íons metálicos que ocupam os locais de adsorção em duas membranas, K_{FH} é a constante de equilíbrio de adsorção e C^0 é a concentração inicial dos íons adsorvidos. Quando η_{FH} é maior que uma unidade indica que mais de uma molécula de água é deslocada por uma única molécula do inibidor (AL-GHOUTI; DA'ANA, 2020; EHIOMOGUE *et al.*, 2021).

$$\log\left(\frac{\theta}{C^0}\right) = \log K_{FH} + \eta_{FH} \log(1 - \theta) \quad (7)$$

O modelo El-Awady considera o parâmetro de ocupação do local ativo (y), que fornece informações sobre a eficiência dos inibidores propostos. Se o parâmetro y for menor que uma unidade, demonstra que uma única molécula do inibidor pode ser adsorvida em mais de um sítio ativo do metal. A equação 8 descreve a isoterma de El-Awady (AIGBOGUN; ADEBAYO, 2021).

$$\log\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) = \log K_E + y \log(C) \quad (8)$$

1.8. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura utiliza feixes de elétrons de alta energia emitidos sobre a superfície da amostra para gerar imagens. Devido ao menor comprimento de onda dos

elétrons, estes são capazes de proporcionar maiores características e detalhamento das superfícies, com dimensão menor do que 1 nm e ampliação de até um milhão de vezes, para microscópicos modernos (UL-HAMID, 2018).

O MEV fornece características referentes a superfície da amostra analisada, como sua textura, forma e tamanho. Esta análise é realizada a partir da aplicação de um feixe de elétrons, de alta energia (entre 100 e 30000 elétrons volts) sobre a superfície, que penetram uma profundidade de 1 μm . Em seguida, os elétrons emitidos pela amostra varrida são detectados, a fim de gerar a imagem da superfície. São emitidos elétrons secundários e elétrons retroespalhados, que possuem menor energia. A fim de melhorar a resolução da imagem gerada, deve-se levar em consideração a distância de trabalho (distância entre a lente e a superfície da amostra), a energia da fonte e a densidade da corrente (AKHTAR *et al.*, 2018; BAZIN *et al.*, 2022; DAVIES *et al.*, 2021; MOHAMMED; ABDULLAH, 2018).

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo Geral

Investigar a atividade anticorrosiva do extrato em etanol da *Justicia brandegeana* frente ao aço carbono em meio ácido.

3.2. Objetivos específicos

- a. Preparar o extrato em etanol das partes aéreas (inflorescência, folhas e caules finos) da espécie vegetal *Justicia brandegeana*;
- b. Identificar por espectroscopia de infravermelho e RMN ^1H e ^{13}C os principais grupos funcionais dos metabólitos presentes no extrato bruto;
- c. Avaliar o extrato bruto de *J. brandegeana* pelo método gravimétrico de perda de massa quanto a sua atividade anticorrosiva, com variação de concentração, tempo e temperatura frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$;
- d. Avaliar o extrato bruto de *J. brandegeana* pelos métodos eletroquímicos de polarização potenciodinâmica, resistência a polarização linear e espectroscopia de impedância eletroquímica frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$;
- e. Calcular os parâmetros físico-químicos envolvidos no processo de corrosão, como energia de ativação aparente (E_a), entalpia aparente de ativação (ΔH^\ddagger) e entropia aparente de ativação (ΔS^\ddagger), através dos resultados de perda de massa;
- f. Estudar o fenômeno de adsorção envolvido no efeito anticorrosivo;
- g. Determinar a atividade quelante do extrato em etanol da *J. brandegeana*;
- h. Avaliar a superfície do aço carbono na presença e na ausência do extrato por microscopia eletrônica de varredura.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Equipamentos

- Balança da marca Bel Engineering;
- Banho de ultrassom da marca Ultra Cleaner, 1400 A da marca Unique;
- Rotaevaporador da marca IKA, modelo RV33 eco;
- Banho ultratermostático da marca Cole Parker, modelo 1268-14;
- Reator de micro-ondas da marca CEM, modelo Discover;
- Potenciostato Autolab PGSTAT 302N;
- Microscópio eletrônico de varredura da marca HITACHI, modelo TM 3000;
- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear da marca Bruker, modelo AVANCE – 500 MHz;
- Espectrofotômetro de Infravermelho da marca Bruker, modelo VERTEX 70;
- Espectrofotômetro UV-Vis da marca Shimadzu, modelo UV-1800.

4.2. Reagentes e solventes

Utilizou-se como solvente para as extrações do material vegetal, álcool etílico absoluto 95% P.A. da marca Anidrol e, para os ensaios gravimétricos e eletroquímicos, água Milli-Q e ácido sulfúrico da marca Neon em grau P.A.

A solução ácida utilizada para os ensaios foi preparada a partir de uma solução estoque de H_2SO_4 2,0 mol L^{-1} .

4.3. Coleta e identificação do material vegetal

As partes aéreas de *Justicia brandegeana* Washh. & L. B. Sm. foram coletadas em duas ocasiões, sendo uma em junho e outra em outubro de 2021 no jardim interno do Instituto de Química, localizado no Campus de Seropédica da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ). Situa-se a $-22^\circ 45' 53.2''$ de latitude (S) e a $-43^\circ 41' 10.8''$ de longitude (W), com uma altitude de 26 m e período chuvoso entre os meses de outubro e abril, segundo Topografic-Map e Weather Spark. Uma amostra foi depositada no Herbário do Departamento de Botânica do Instituto de Ciências Biológicas e da Saúde da UFRRJ, com o número de exsicata RBR 56243.

4.4. Preparação do extrato etanólico de *J. brandegeana*

O primeiro extrato foi preparado a partir de 500,0 g das partes aéreas da *J. brandegeana* (flores, inflorescências, folhas e hastes), *in natura*, coletadas em junho de 2021 que, após secagem à temperatura ambiente apresentou 70% de umidade. A massa seca de 149,9 g foi extraída por maceração estática em etanol durante 7 dias. Após a extração, o material vegetal foi seco a temperatura ambiente e novamente pesado, obtendo-se 143,9 g, com um rendimento de 4% em relação ao extrato bruto após secagem. Parte do extrato fluido foi seca em banho-maria a uma temperatura controlada de no máximo 40 °C, e enviada para as análises espectroscópicas de infravermelho, RMN ^1H e ^{13}C obtidos em DMSO- d_6 . O restante do extrato bruto foi utilizado para as análises gravimétricas de perda de massa.

Na segunda coleta, em outubro de 2021, pesou-se 502,4 g das partes aéreas da *J. brandegeana*, que apresentou 69% de umidade. A massa seca de 154,4 g foi extraída por maceração estática em etanol durante 7 dias. Após a extração e a secagem do material vegetal a temperatura ambiente obteve-se 150,1 g, com um rendimento de 3% em relação ao extrato bruto após secagem. A partir deste extrato realizaram-se análises espectroscópicas de infravermelho, RMN ^1H e ^{13}C obtidos em DMSO- d_6 , a fim de comparar os efeitos da sazonalidade, realizar as análises eletroquímicas e determinar a atividade quelante do extrato.

Na figura 9 mostra-se o processo extrativo para os extratos vegetais da *Justicia brandegeana*. O extrato fluido obtido pelas duas extrações que posteriormente será utilizado para realizar as técnicas de avaliação da atividade anticorrosiva foi armazenado em recipientes âmbar sob refrigeração de aproximadamente 4 °C.



Figura 9. Esquema do processo extrativo das partes aéreas da *Justicia brandegeana*.

4.5. Avaliação da atividade anticorrosiva por técnicas eletroquímicas

Na figura 10 está exemplificado o sistema utilizado para a realização das três técnicas eletroquímicas. Observa-se uma cela eletroquímica composta por três eletrodos, sendo eles: eletrodo de referência (ER) de Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o contra eletrodo (CE) de platina - material quimicamente inerte e condutor – e o eletrodo de trabalho (ET), que é constituído de aço carbono AISI 1020 embutido em resina epóxi, com área superficial exposta de aproximadamente 2,1 cm². Todas as medidas foram realizadas com o sistema dentro de uma gaiola de Faraday e os resultados foram analisados no software NOVA 2.1.5 (CARLOS *et al.*, 2021a).

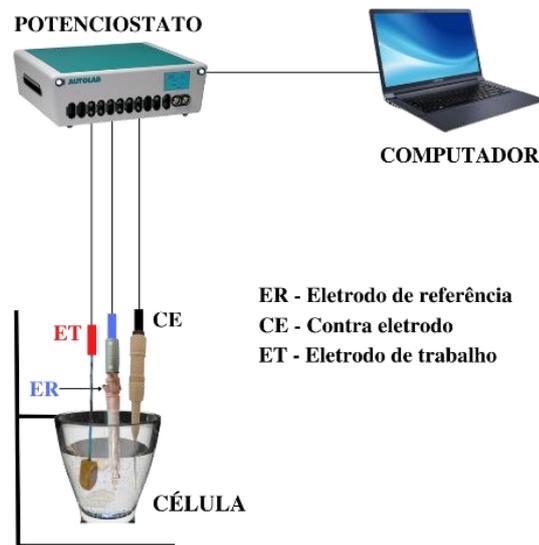


Figura 10. Arranjo esquemático utilizado para as técnicas eletroquímicas.
FONTE: da própria autora.

O eletrodo de trabalho, antes das análises, foi lixado com lixas de três granulometrias diferentes (400, 600 e 1200 mesh), lavado com água destilada, desgordurado com etanol e seco em papel toalha.

Analisou-se inicialmente a solução do branco, contendo apenas etanol e solução de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹. Posteriormente, foram analisadas as soluções contendo o extrato em etanol da *J. brandegeana* a 250 ppm, 450 ppm, 750 ppm, 1000 ppm e 1500 ppm, em temperatura de 32 °C com volume total de 50 mL na célula. As análises foram realizadas no mínimo em triplicata e uma das réplicas foi selecionada para representar os dados graficamente.

4.5.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Após a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) de 5400 segundos, obteve-se o OCP correspondente ao potencial de corrosão (E_{corr}) do eletrodo de trabalho.

A medida da impedância eletroquímica foi realizada em um intervalo de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz com 10 mV de amplitude pico a pico e a eficiência (η_{EIE}) do inibidor foi calculada usando a equação 9, onde R_{ct} é a resistência de transferência de carga na presença do inibidor e R_{ct}^0 é a resistência de transferência de carga na ausência do inibidor (CARLOS *et al.*, 2018):

$$\eta_{EIE}(\%) = \left(\frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \right) \cdot 100 \quad (9)$$

4.5.2 Polarização Potenciodinâmica (PP)

As medidas de PP foram realizadas na faixa de potencial de ± 200 mV em torno do potencial de circuito aberto (E_{ocp}), com uma taxa de varredura de 1 mVs^{-1} , e a eficiência de inibição (η_{PP}) foi calculada com a equação 10, onde $i_{corr,0}$ e i_{corr} são as densidades da corrente de corrosão na ausência e na presença de inibidor, respectivamente (CARLOS *et al.*, 2021b).

$$\eta_{PP}(\%) = \left(\frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \right) \cdot 100 \quad (10)$$

4.5.3 Resistência à Polarização Linear (RPL)

Os ensaios de RPL foram realizados usando uma taxa de varredura de 1 mV.s^{-1} na faixa de potencial de ± 10 mV em torno do potencial de circuito aberto (E_{ocp}), e a eficiência de inibição (η_{RPL}) foi calculada a partir da equação 11, na qual R_p e R_p^0 é a resistência da polarização na presença e na ausência do extrato, respectivamente. E, os valores de R_p foram obtidos a partir da equação 4 (VALBON *et al.*, 2018):

$$\eta_{RPL}(\%) = \left(\frac{R_p - R_p^0}{R_p} \right) \cdot 100 \quad (11)$$

4.6 Avaliação da atividade anticorrosiva por Perda de massa

Os ensaios de perda de massa foram realizados com amostras de aço carbono AISI 1020 de 3,0 x 3,0 x 0,15 cm em solução de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} . O meio corrosivo foi preparado a partir de uma solução estoque de H_2SO_4 2,0 mol L^{-1} , utilizando-se o volume de 25 mL em cada célula, além de uma faixa de concentração do extrato de 250 -1500 ppm, em um volume de 50 mL de eletrólito em cada experimento.

As placas foram tratadas com lixas de três granulometrias diferentes (400, 600 e 1200 mesh) e limpas primeiramente com água destilada, a fim de remover quaisquer resíduos das lixas, e depois com etanol para desengordurar a superfície metálica. Por fim foram secas com jato de ar quente, pesadas e imersas em solução de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} na presença e na ausência do extrato, de acordo com a figura 11 (CARLOS *et al.*, 2022; VALBON *et al.*, 2019).



Figura 11. Esquema de placas de aço carbono AISI 1020 submersas em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} .
FONTE: da própria autora.

Os ensaios gravimétricos foram feitos em triplicatas e com variação de tempo, temperatura e concentração do inibidor, como mostra a tabela 2. Além disso, a técnica foi realizada sob controle de temperatura com o auxílio de um banho termostático.

Tabela 2. Variações realizadas na técnica gravimétrica de perda de massa.

Parâmetros	Fixo	Variação
Tempo (horas)	30 °C	3, 6, 24 e 48
Concentração do extrato (ppm)	-	250, 450, 750, 1000 e 1500
Temperatura (°C)	3 h	30, 40, 50, 60 e 70

Após os ensaios, as placas foram lavadas em água destilada e ficaram durante um minuto em etanol no ultrassom para retirada da camada de óxido formada. Em seguida, foram pesadas novamente e suas massas anotadas.

As eficiências de inibição foram calculadas utilizando a equação 5 e os parâmetros físico-químicos de E_a , ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger foram obtidos em seguida a partir das equações de Arrhenius e Eyring (12 e 13), respectivamente (CARLOS *et al.*, 2021b).

$$\ln W_{corr} = -\frac{E_a}{R.T} + \ln A \quad (12)$$

$$\ln \frac{W_{corr}}{T} = \ln \left[\frac{K_b}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} \right] - \frac{\Delta H^\ddagger}{R.T} \quad (13)$$

onde, E_a é a energia de ativação aparente (kJmol^{-1}), R é a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), A é fator pré-exponencial, h é a constante de Plank ($6,63 \times 10^{-34} \text{ J s}$), K_b é a constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$), ΔS^\ddagger e ΔH^\ddagger são a entropia aparente e a entalpia aparente de ativação, respectivamente.

4.7 Avaliação da atividade quelante

Para a determinação da atividade quelante do extrato em etanol da *Justicia brandegeana* utilizou-se a espectrofotometria na região do UV-vis obtida a partir do equipamento mostrado na figura 12. Os espectros foram obtidos em cubeta de quartzo (1,5 mL) e, a fim de determinar a interação entre o extrato vegetal e os íons de Fe^{+2} utilizou-se solução de FeSO_4 na concentração final de $1,87 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, e soluções do extrato a 125 ppm, concentrações estas que proporcionaram as melhores curvas (ALBUQUERQUE *et al.*, 2013).

A análise foi realizada após 10 minutos de repouso a temperatura ambiente. Usou-se EDTA como controle positivo para a atividade quelante na concentração de $2,32 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, e a sobreposição dos espectros de UV-vis obtidos foi realizada no programa OriginPro 8.



Figura 12. Espectrofotômetro UV-vis da marca Shimadzu, modelo UV-1800.

A atividade quelante do extrato em etanol da *J. brandegeana* foi calculada e expressa em porcentagem a partir da equação 14, onde correlacionam-se as absorbâncias máximas da amostra e do controle, $A_{amostra}$ e $A_{controle}$, respectivamente (TAHERKHANI, 2017).

$$Atividade\ quelante\ (\%) = - \left[1 - \left(\frac{A_{amostra}}{A_{controle}} \right) \right] \cdot 100 \quad (14)$$

4.8 Avaliação da superfície metálica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise da superfície metálica foi realizada pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) na presença e na ausência do extrato em etanol da *J. brandegeana*. Três amostras foram analisadas: superfície metálica sem imersão em nenhum meio (Amostra I), superfície metálica após imersão em meio corrosivo H_2SO_4 $1,0\ mol\ L^{-1}$ na ausência do extrato em etanol da espécie vegetal por 24 horas a $30\ ^\circ C$ (Amostra II) e superfície metálica após imersão em meio corrosivo H_2SO_4 $1,0\ mol\ L^{-1}$ na presença do extrato em etanol da espécie vegetal a 1000 ppm por 24 horas a $30\ ^\circ C$ (Amostra II). O tratamento empregado às placas de aço antes e após a análise foram os mesmos realizados nos demais testes de perda de massa (AIGBOGUN; ADEBAYO, 2021; LI *et al.*, 2021).

As micrografias foram obtidas com uma tensão de aceleração de 15 kV e com ampliação de 2000x. A análise foi realizada utilizando o Microscópio Tabletop HITACHI TM 3000, localizado no Departamento de Física da UFRRJ pelo professor Marcelo Neves.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Caracterização do extrato em etanol da *Justica brandegeana*

Os efeitos da sazonalidade para os extratos em etanol de *J. brandegeana* coletados em duas ocasiões diferentes foram avaliados quanto à presença dos principais grupos funcionais presentes nos metabólitos, como apresentado por Ribeiro *et al.* (2018), através de análises espectroscópicas de infravermelho, RMN ^1H e RMN ^{13}C para cada uma das coletas. O Anexo A contém os espectros para o extrato da espécie vegetal coletada em junho de 2021 e o Anexo B para o extrato da espécie vegetal coletada em outubro de 2021.

O espectro de infravermelho para o extrato obtido a partir da coleta em junho apresentou uma banda larga em 3299 cm^{-1} relativa a presença de OH com interações intermoleculares oriundas de ligações de hidrogênio. Bandas em 2923 e 2854 cm^{-1} foram atribuídas aos estiramentos assimétrico e simétrico de C-H alifático, respectivamente. A banda em 1733 cm^{-1} pode ser atribuída a grupos carbonilas de éster ou ácidos carboxílicos (SATAPATHY *et al.*, 2009). A banda de intensidade média em 1614 cm^{-1} pode indicar vibrações de C=C conjugada à carbonila. Em 1400 cm^{-1} observou-se a absorção relativa ao dobramento OH, e em 1051 cm^{-1} o estiramento relativo a álcool primário. A presença dessas bandas indica a existência de heteroátomos como o oxigênio e elétrons π , que são desejáveis em inibidores orgânicos de corrosão.

O espectro de infravermelho do extrato da segunda coleta (outubro) apresentou grande similaridade com a coletada em junho, indicando que o efeito da sazonalidade mostrou alteração apenas na intensidade das bandas do espectro, sendo neste caso menos intensas, não havendo assim modificação da natureza das classes de substâncias extraídas. A figura 13 mostra a sobreposição dos espectros de infravermelho para melhor visualização.

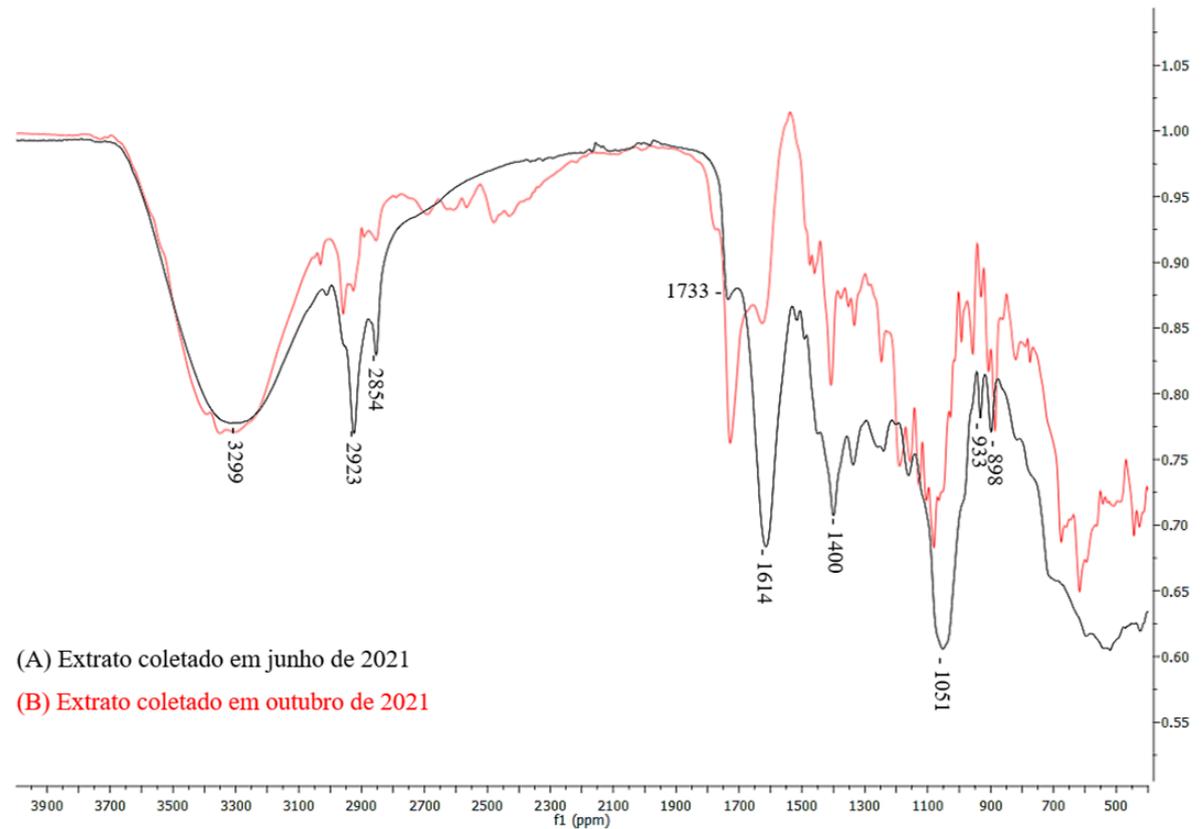


Figura 13. Sobreposição dos espectros de infravermelho, em ATR, para os extratos obtidos a partir das coletas em junho de 2021 (A) e outubro de 2021 (B).

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^1H) para os extratos em etanol de *J. brandegeana* nas coletas de junho e outubro mostraram-se muito similares variando apenas na intensidade dos sinais, sendo alguns mais intensos para o extrato da coleta de junho e outros para a coleta de outubro, bem como os espectros de ^{13}C -DEPTQ. A figura 14 mostra a sobreposição dos espectros de RMN de hidrogênio e a figura 15 o espectro de ^{13}C -DEPTQ para o extrato em etanol de *J. brandegeana* coletado em junho.

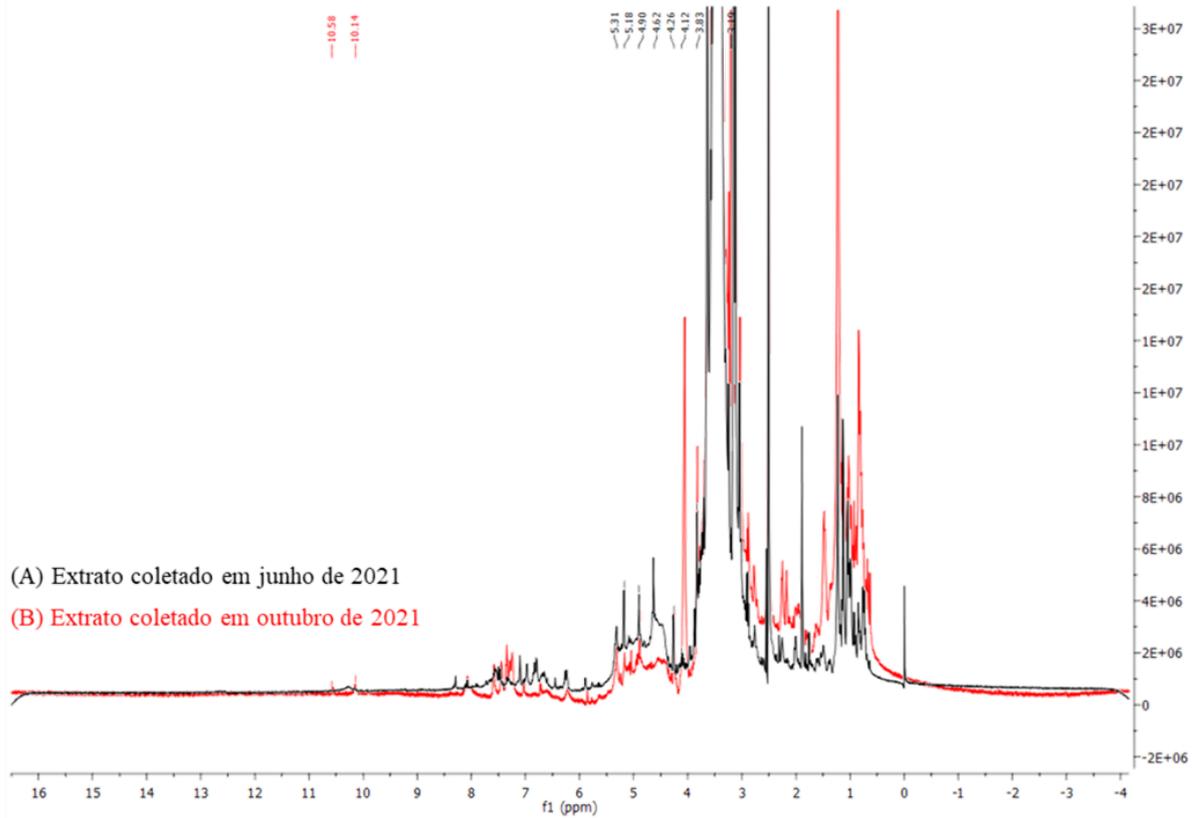


Figura 14. Sobreposição dos espectros de RMN ^1H em DMSO- d_6 , na potência de 500 MHz para os extratos obtidos a partir das coletas em junho de 2021 (A) e outubro de 2021 (B).

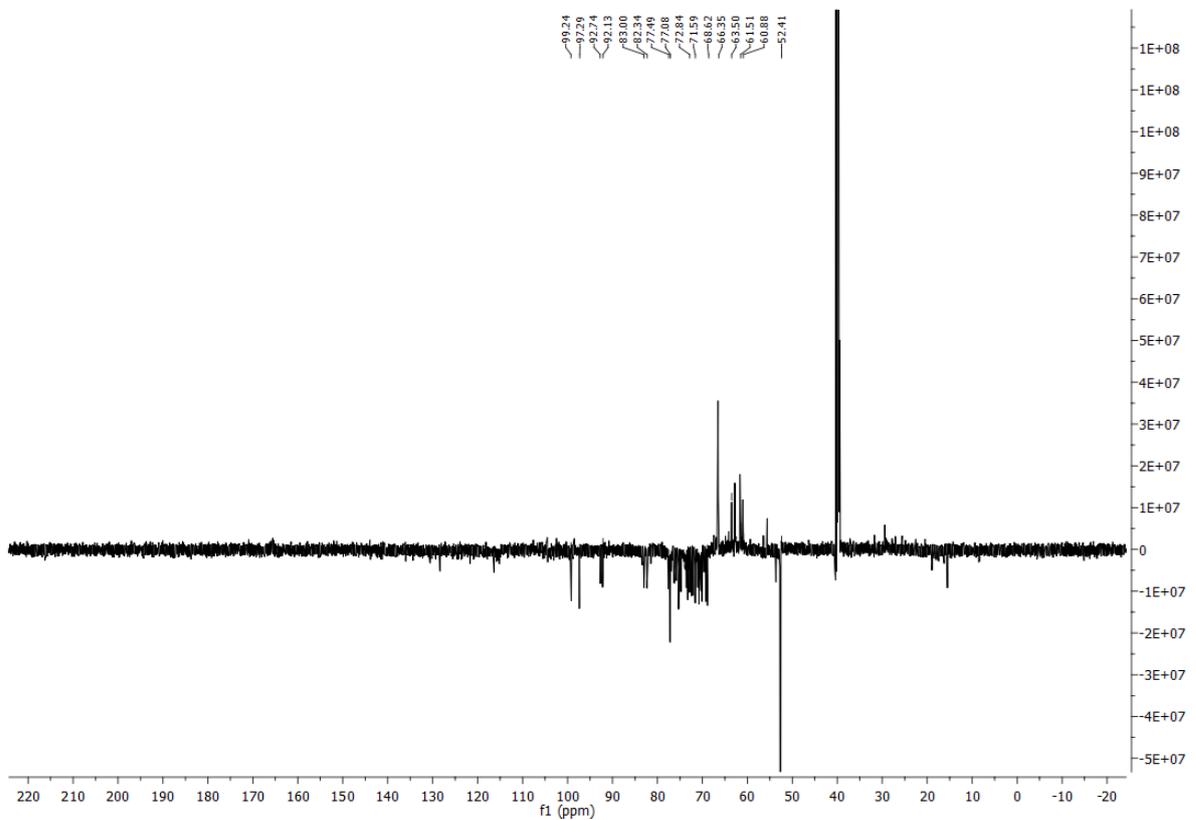


Figura 15. Espectro de RMN ^{13}C em DMSO- d_6 , na potência de 500 MHz para o extrato da *Justicia brandegeana* coletado em junho de 2021.

A prospecção realizada através dos espectros de RMN de hidrogênio e carbono-13 para os extratos vegetais das duas coletas, possibilitou identificar a classe dos carboidratos através dos sinais na faixa de 4,0 a 5,5 ppm e 60 a 80 ppm, respectivamente, com a presença de grupos metoxilas (3-4 ppm para ^1H e 52,4 ppm para ^{13}C). Além disso, sinais em 10,18 e 10,58 ppm nos espectros de RMN ^1H indicaram a presença de grupos OH de ácidos carboxílicos e/ou de álcoois em acordo com as bandas observadas nos espectros de infravermelho. Deslocamentos químicos nos espectros de RMN ^{13}C na faixa de 100 a 60 ppm sugeriram a presença de dissacarídeos de acordo com a literatura (DUQUESNOY *et al.*, 2008), destacando-se as absorções em 99,24 ppm: carbono anomérico de beta-D-frutopiranoose, 97,29 ppm: carbono anomérico de beta-D-glicopiranoses, 92,13 e 92,74 ppm: carbono anomérico de alfa-D-glicopiranoses, 82,34 e 83,00 ppm: CH (C5) de α -D-frutofuranoses, 68,62 -77,08 ppm: -CHOH de glico ou frutopiranoses, 60,88 – 63,50 ppm: CH₂-OH de glico ou frutopiranoses.

5.2. Avaliação da atividade anticorrosiva

5.2.1. Ensaio eletroquímico

5.2.1.1. Análise do OCP

A figura 16 apresenta a evolução do potencial de circuito aberto por 5400 segundos, até sua estabilização, na presença e na ausência do extrato vegetal em diferentes concentrações. A estabilização do OCP é necessária para que não haja variação de potencial durante as medições. O branco estabilizou em -0,427 V, enquanto nas demais concentrações do extrato vegetal da *J. brandegeana* o OCP variou na faixa de -0,438 a -0,432 V na faixa de 250 a 1000 ppm, com valores mais negativos que o branco, como mostra a tabela 3. Já a 1500 ppm, a estabilização ocorreu em -0,420 V, potencial mais positivo que o branco.

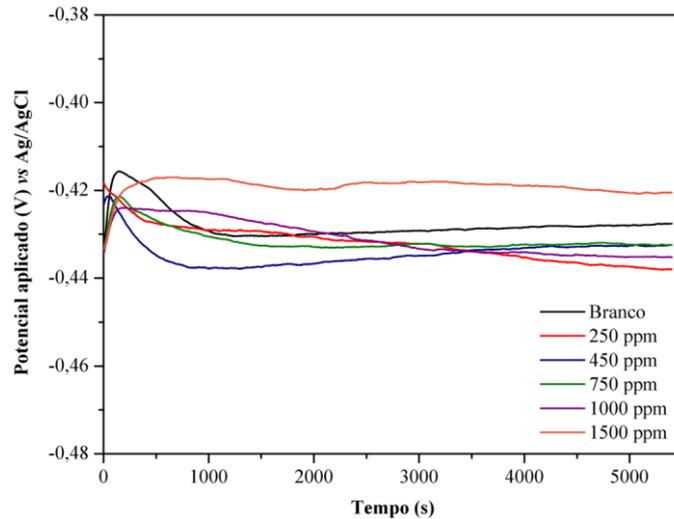


Figura 16. Gráficos da variação de OCP obtidos na ausência e na presença do extrato em etanol da *J. brandegeana* nas variadas concentrações.

5.2.1.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica – EIE

O extrato em etanol da *Justicia brandegeana* nas concentrações de 250, 450, 750, 1000 e 1500 ppm foi avaliado utilizando a espectroscopia de impedância eletroquímica frente ao aço carbono AISI 1020 imerso em solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a $32 \text{ }^\circ\text{C}$.

Com a estabilização do potencial, obtiveram-se os diagramas de Nyquist e Bode, mostrados na figura 17a e figura 17b, respectivamente, obtidos pela técnica de EIE. O diagrama de Nyquist é uma alternativa para representar os resultados em frequências características, usando a função de transferência de carga, com variação da frequência de zero ao infinito (FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2018).

O gráfico obtido para o diagrama de Nyquist mostra um único semicírculo, que corresponde a um arco capacitivo, com deslocamento ao longo do eixo de impedância real (Z') para o branco e para as variações da concentração do extrato vegetal. O deslocamento para maiores valores de Z' indica que a reação de corrosão está sob o controle da transferência de carga e da capacitância de dupla camada, desta forma, quanto maior a concentração, maior o diâmetro do semicírculo, indicando uma adsorção das substâncias do extrato vegetal à superfície metálica promovendo uma barreira inibidora para as reações de transferência de carga que ocorrem na interface metal-inibidor (GURUPRASAD; SACHIN, 2021).

Observa-se que não há alteração na forma das curvas na presença e na ausência do inibidor, que segundo Carlos *et al.* (2022) indica a adsorção do extrato na superfície, sem alterar o mecanismo de corrosão do metal. Além disso, as curvas na ausência e na presença do inibidor apresentam um achatamento que pode estar relacionado a não homogeneidade, a presença de

rugosidade na superfície metálica, causada pelo próprio processo corrosivo e pela formação de uma camada protetora, ocasionando a dispersão da frequência (DZULKIFLI *et al.*, 2022; OLASUNKANMI; EBENSO, 2020).

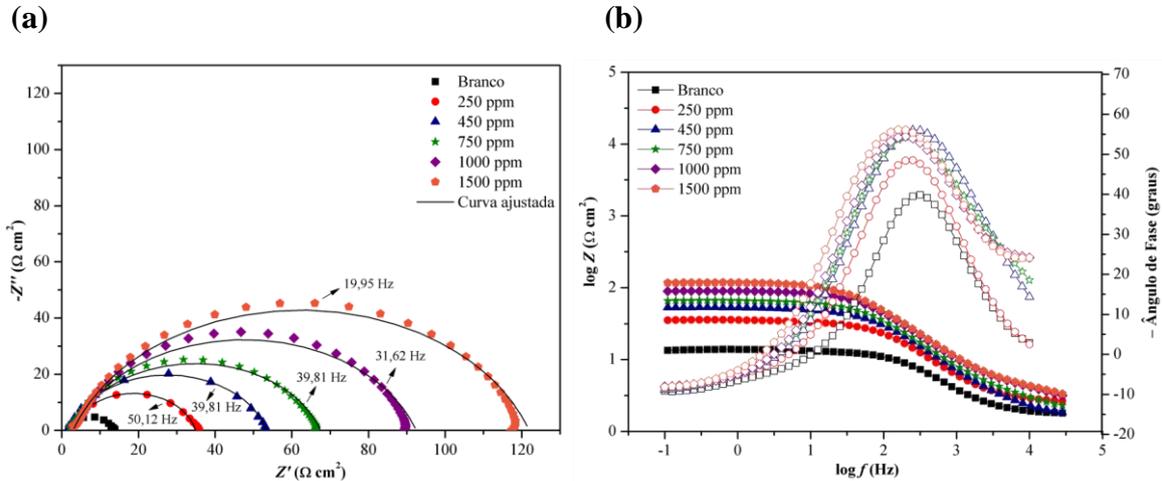


Figura 17. (a) Diagrama de Nyquist e (b) Diagrama de Bode, obtidos na ausência e presença do extrato em etanol da *J. brandegeana* para o aço carbono AISI 1020 em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Ao analisar os diagramas de Bode, temos na primeira porção $\log f$ vs ângulo de fase, no qual pode-se observar a presença de uma única fase constante para o processo de corrosão, representado por uma única crista na presença e na ausência do inibidor (FERNANDES *et al.*, 2019).

Nota-se, também, que com o aumento da frequência ocorre o aumento do ângulo de fase na ausência e na presença do inibidor, porém, no branco tem-se um ângulo máximo de $42,7^\circ$, enquanto na presença do inibidor há uma variação na faixa de $50,4^\circ$ a $57,1^\circ$ em 250 ppm e 1500 ppm, respectivamente, exibindo ainda uma única constante de tempo (GUIMARÃES *et al.*, 2020). Tal fato indica que com o aumento do tempo de contato do extrato com o aço carbono, e da concentração do inibidor há um aumento do ângulo de fase e da capacitância, sugerindo uma modificação na microestrutura na superfície metálica, devido a formação de uma película protetora, visto que um capacitor ideal ocorre com um ângulo de fase máximo de 90° (CARLOS *et al.*, 2022; MA *et al.*, 2021).

Ao observar a porção $\log Z$ vs $\log f$ nota-se que, em baixa frequência há um aumento da impedância na presença do inibidor, sendo demonstrado por linhas paralelas progressivas de acordo com o aumento da concentração do extrato, sugerindo a proteção da superfície metálica (OLASUNKANMI; EBENSO, 2020). Ambos os resultados observados nos diagramas de Bode, corroboram os resultados observados nos diagramas de Nyquist.

A partir dos resultados obtidos pela EIE, o modelo de circuito equivalente que se ajustou a todas as curvas foi o circuito de Randles, apresentado na figura 18, no qual a resistência da solução (R_s) está em série com a resistência a transferência de carga (R_{ct}), e esta em paralelo com o circuito de fase constante (CPE) (MURMU *et al.*, 2019).

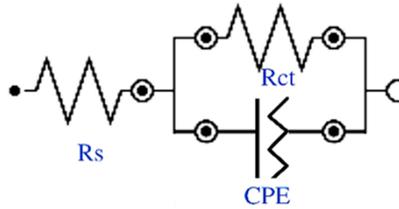


Figura 18. Modelo de circuito equivalente ajustado para os dados experimentais da EIE.

Cada componente do circuito equivalente fornece informações sobre o que ocorreu na interface metal/inibidor, e de acordo com Ma *et al.* (2021) o valor de R_{ct} sofre influência da concentração do inibidor pela formação de um filme na superfície metálica. Este filme gera uma nova camada na interface do metal/eletrólito que é avaliado pela C_{dl} .

O modelo de circuito de fase constante (CPE) é inserido para justificar a natureza heterogênea do revestimento do inibidor, em que a capacitância não é ideal, buscando assim um ajuste mais preciso (MA *et al.*, 2021). Insere-se, também, um parâmetro n , que inclui a rugosidade da superfície, adsorção do inibidor e/ou dessorção e formação de filme poroso, sendo o desvio do comportamento ideal entre 1 e -1 (DZULKIFLI *et al.*, 2022; GUIMARÃES *et al.*, 2020).

A capacitância elétrica da dupla camada (C_{dl}) foi calculada pela equação 15, através de elementos de fase constante (SOUZA *et al.*, 2020).

$$C_{dl} = Y_o(2\pi f_{max})^{n-1} \quad (15)$$

onde Y_o é a magnitude da CPE e f_{max} é a frequência onde o componente imaginário da impedância é máximo.

Para obter o grau de cobertura superficial (θ) utilizou-se a equação 16, seguida do cálculo da eficiência de inibição da corrosão (equação 9), onde R_{ct} é a resistência da transferência de carga no branco e R_{ct}^o , a resistência de transferência de carga na presença do inibidor. Assim, na tabela 3 estão dispostos os resultados obtidos e calculas por EIE.

$$\theta = \frac{R_{ct} - R_{ct}^o}{R_{ct}} \cdot 100 \quad (16)$$

$$\eta_{EIE}(\%) = \left(\frac{R_{ct} - R_{ct}^o}{R_{ct}} \right) \cdot 100 \quad (179)$$

Tabela 3. Parâmetros obtidos por EIE para aço carbono AISI 1020 em solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença do extrato em etanol da *J. brandegeana*.

Inibidor (ppm)	OCP Ag/AgCl (V)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	f_{max} (Hz)	N	Y^o ($\Omega^{-1} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^n$)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	θ	η_{EIE} (%)
Branco	-0,427	11,49	1,81	100	0,894	65,24	32,95	-	-
250	-0,438	31,73	2,68	50,12	0,884	43,14	22,74	0,619	62
450	-0,432	50,43	1,93	39,81	0,860	36,09	16,66	0,746	75
750	-0,432	63,62	2,15	39,81	0,850	32,86	14,35	0,795	80
1000	-0,435	85,70	4,04	31,62	0,873	28,05	14,32	0,849	85
1500	-0,420	115,70	3,91	19,95	0,848	29,29	14,05	0,885	88

Ao observar os resultados obtidos por EIE, nota-se que com o aumento da concentração do extrato em etanol da *J. brandegeana* há o aumento da eficiência de inibição da corrosão, chegando a 88% em 1500 ppm. Juntamente com este dado ocorre o aumento de R_{ct} , indicando que a resistência a transferência de carga é dependente da concentração do inibidor, sendo justificada pelo aumento de θ , assim como o aumento da resistência da solução.

Nota-se, também, a diminuição da C_{dl} , que sugere a diminuição da constante dielétrica local e/ou aumento da viscosidade da dupla camada elétrica, que demonstra uma substituição lenta de moléculas de água e íons por moléculas inibidoras, criando assim, uma película protetora na superfície metálica (CARLOS *et al.*, 2021b; MA *et al.*, 2021).

5.2.1.3. Polarização Potenciodinâmica – PP

Os ensaios de polarização potenciodinâmica (PP) foram realizados nas mesmas condições que EIE para o extrato em etanol da *J. brandegeana* e mesmas concentrações. Na figura 19 é possível observar as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas, a fim de identificar o comportamento do extrato vegetal da *J. brandegeana*, classificando-o como inibidor catódico, anódico ou misto.

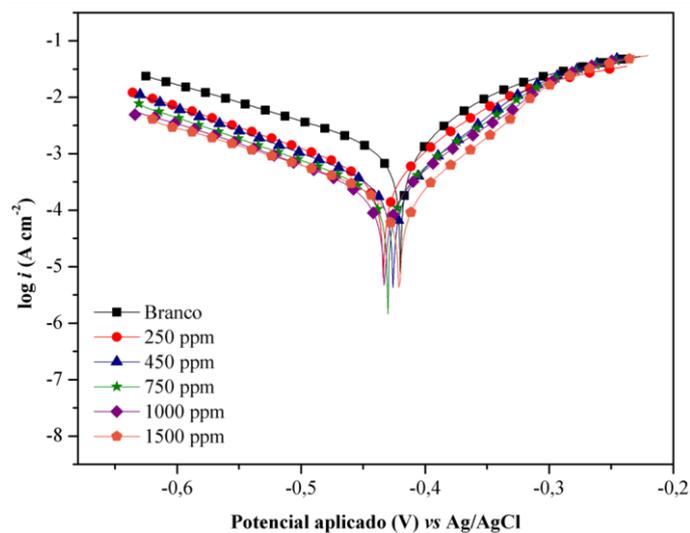


Figura 19. Curvas de PP obtidas na presença e ausência do extrato em etanol da *J. brandegeana* em variadas concentrações para o aço carbono AISI 1020 em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Pode-se observar que houve uma diminuição na densidade de corrente com a presença do extrato em etanol, tanto na porção anódica, quanto catódica, sugerindo a adsorção dos inibidores à superfície metálica. A diminuição ficou constante para todas as concentrações estudadas, sendo maior na porção catódica em relação ao branco.

Nota-se um discreto deslocamento do E_{corr} para valores mais negativos, sendo mais pronunciado em 250 ppm com 13,85 mV de deslocamento, indicando um bloqueio das áreas catódicas da superfície metálica. De acordo com Fernandes *et al.* (2019) e Ma *et al.* (2021) para que se tenha uma classificação do inibidor como catódico ou anódico este deslocamento deve atingir valores maiores que 85 mV.

Neste caso, os resultados indicam que o extrato em etanol da *J. brandegeana* pode ser considerado como um inibidor misto, inibindo tanto a dissolução do metal no anodo, quanto a redução de íons de hidrogênio no catodo, porém com tendência catódica (CARLOS *et al.*, 2021b; TEIXEIRA *et al.*, 2021).

Observa-se, também, na área anódica, para um potencial acima de -0,3 V, a formação de um platô em alta densidade de corrente, que corresponde a um processo de passivação, que pode ser explicado pela adsorção de moléculas inibidoras à superfície metálica simultaneamente à dessorção destas moléculas causada pela dissolução do metal no meio corrosivo. Neste platô então, a taxa de dessorção do inibidor é maior do que a taxa de adsorção, sendo observado pelo aumento da densidade de corrente com o aumento do potencial (DZULKIFLI *et al.*, 2022; TACHIBANA *et al.*, 2009; XU *et al.*, 2014)

Na tabela 4 estão descritos os parâmetros eletroquímicos de potencial de corrosão (E_{corr}), densidade da corrente de corrosão pela área superficial (j_{corr}), constante anódica (b_a) e catódica (b_c) de Tafel, obtidos pela extrapolação de Tafel. A eficiência de inibição η_{PP} foi obtida a partir da equação 10.

$$\eta_{PP}(\%) = \left(\frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \right) \cdot 100 \quad (10)$$

Tabela 4. Parâmetros obtidos por PP para aço carbono AISI 1020 em solução de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ na ausência e presença do extrato em etanol da *J. brandegeana*.

Inibidor (ppm)	E_{corr} vs. Ag/AgCl (mV)	j_{corr} (mA cm ⁻²)	b_a (mV dec ⁻¹)	b_c (mV dec ⁻¹)	θ	η_{PP} (%)
Branco	-419,81	1,195	70,01	151,73	-	-
250	-433,66	0,445	70,03	143,24	0,628	63
450	-425,61	0,306	65,46	139,72	0,744	74
750	-429,95	0,292	70,94	169,40	0,756	76
1000	-432,76	0,230	72,30	148,77	0,807	81
1500	-420,68	0,186	69,28	144,53	0,845	84

Os resultados tabelados mostram que com o aumento da concentração do inibidor ocorre a diminuição da densidade de corrente da corrosão e consequentemente o aumento da eficiência de inibição, apresentando 84% a 1500 ppm, indicando a inibição da superfície metálica pela adsorção das moléculas presentes no extrato (GUIMARÃES *et al.*, 2020).

Além disso, as inclinações catódicas (b_c) e anódicas (b_a) de Tafel apresentam pouca variação na presença do extrato vegetal, tal fato atrelado aos resultados de impedância sugerem a inibição da corrosão sem modificação do mecanismo das reações catódicas e anódicas (HAQUE *et al.*, 2020).

5.2.1.4. Resistência à Polarização Linear - RPL

A resistência à polarização linear (RPL) também foi avaliada nas mesmas condições das demais análises eletroquímicas, e a eficiência de inibição foi calculada a partir da equação 11, e os valores da resistência de polarização na presença (R_p) e ausência (R_p^0) do extrato vegetal estão descritos na tabela 5.

$$\eta_{RPL}(\%) = \left(\frac{R_p - R_p^0}{R_p} \right) \cdot 100 \quad (11)$$

Tabela 5. Parâmetros obtidos por RPL para aço carbono AISI 1020 em solução de H_2SO_4 1,0 mol L⁻¹ na ausência e presença do extrato em etanol da *J. brandegeana*.

Inibidor (ppm)	r^2 a	R_p (Ω cm ²)	θ	η_{RPL} (%)
Branco	0,999	13,06	-	-
250	0,999	34,46	0,621	62
450	0,999	52,48	0,751	75
750	0,998	66,51	0,804	80
1000	0,999	88,89	0,853	85
1500	0,999	114,80	0,886	89

a: Coeficiente de correlação linear

Bons coeficientes de correlação linear foram obtidos para o branco e para as demais concentrações do extrato, e observou-se que com o aumento da concentração ocorreu o aumento de R_p e consequentemente o aumento da eficiência de inibição, complementando os resultados obtidos em EIE e PP. Na maior concentração, de 1500 ppm, a adsorção do inibidor à superfície metálica foi mais eficiente apresentando 89% de inibição, minimizando a intensidade da corrosão no metal.

5.2.2. Ensaios gravimétricos

5.2.2.1. Perda de massa com variação do tempo de imersão e da concentração do inibidor

Os ensaios iniciais da perda de massa foram realizados em placa de aço carbono AISI 1020, com área de 19,80 cm², frente ao extrato em etanol da *J. brandegeana* com variação de concentração do extrato e tempo de imersão na temperatura fixa de 30 °C. Na tabela 6 constam os resultados destes testes a partir da equação 3, já citada anteriormente, com seus respectivos desvios padrão.

$$\eta(\%) = \left(\frac{W_{corr}^0 - W_{corr}}{W_{corr}^0} \right) \cdot 100 \quad (3)$$

Tabela 6. Resultados das taxas de corrosão (W_{corr} em mg cm² h⁻¹) na ausência e na presença do extrato em etanol da *J. brandegeana* em H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ frente ao aço carbono AISI 1020, e das eficiências de inibição η (%) a 30 °C com variação do tempo de imersão e da concentração do inibidor.

Inibidor (ppm)	3 horas		6 horas		24 horas		48 horas	
	W_{corr}	η (%)	W_{corr}	η (%)	W_{corr}	η (%)	W_{corr}	η (%)
Branco	2,688 ± 0,004	-	2,607 ± 0,028	-	1,534 ± 0,030	-	0,615 ± 0,067	-
250	0,676 ± 0,003	75	0,241 ± 0,004	91	0,158 ± 0,012	90	0,201 ± 0,005	67
450	0,398 ± 0,001	85	0,227 ± 0,005	91	0,148 ± 0,005	90	0,191 ± 0,043	69
750	0,359 ± 0,008	87	0,219 ± 0,006	92	0,136 ± 0,002	91	0,168 ± 0,066	73
1000	0,325 ± 0,001	88	0,210 ± 0,002	92	0,135 ± 0,004	91	0,133 ± 0,027	78
1500	0,252 ± 0,003	91	0,168 ± 0,001	94	0,133 ± 0,003	91	0,106 ± 0,014	83

Ao comparar os valores das W_{corr} do branco e dos extratos, observa-se que houve um decaimento considerável dos valores das taxas de inibição, indicando um efeito inibitório do extrato vegetal. Nota-se, também, que com o aumento da concentração do extrato ocorreu o aumento da inibição da corrosão, que foi mais pronunciado após 6 horas de imersão, podendo assim considerar que o aumento da concentração do extrato ocasionou a formação de uma camada protetora na superfície metálica (CORDEIRO *et al.*, 2018).

Ao analisar os valores da η (%) em 24 horas de imersão observa-se uma estabilidade da camada protetora formada, e a 48 horas de imersão houve um decaimento na eficiência,

podendo ser explicado pela sua instabilidade no meio e dessorção gradual dos compostos presentes no extrato que interagem com a superfície metálica (KARKI *et al.*, 2020; AZIZ *et al.*, 2022). Sendo assim, entre os resultados, destaca-se o tempo de 6 horas, como melhor tempo avaliado, apresentando 94% de eficiência de inibição a 1500 ppm.

Dentre as concentrações estudadas, as que apresentaram melhores resultados inibitórios foram de 1000 e 1500 ppm, e tendo em vista a pequena diferença entre as eficiências de inibição de ambas, optou-se por seguir com a concentração de 1000 ppm para as demais avaliações.

5.2.2.2. Perda de massa com variação da temperatura

O efeito da temperatura também foi estudado para o extrato em etanol da espécie vegetal *J. brandegeana*, mantendo a concentração de 1000 ppm, e variando a temperatura a 30 °C, 40 °C, 50 °C, 60 °C e 70 °C, como mostra a tabela 7.

Tabela 7. Resultados das taxas de corrosão (W_{corr} em $\text{mg cm}^2 \text{h}^{-1}$) e das eficiências de inibição η (%) com 3 horas de imersão em H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} frente ao aço carbono AISI 1020, e variação de temperatura, na ausência e na presença do extrato em etanol da *J. brandegeana*.

Temp. (°C)	Branco	Extrato (1000 ppm)	
	W_{corr}	W_{corr}	η (%)
30	2,688 ± 0,004	0,325 ± 0,001	88
40	3,878 ± 0,055	0,527 ± 0,011	86
50	5,157 ± 0,005	0,791 ± 0,006	85
60	8,019 ± 0,010	1,319 ± 0,012	84
70	16,605 ± 0,198	2,918 ± 0,041	82

Pode-se observar que com o aumento da temperatura houve um decaimento da eficiência de inibição, e conseqüentemente, um aumento na W_{corr} , porém, esse decaimento pode ser considerado brando, indicando uma estabilidade térmica do extrato, com uma variação de 6% considerando-se o aumento da temperatura de 30 °C para 70 °C, proporcionando ainda, uma boa eficiência de inibição a 70 °C ($\eta = 82\%$). Relato na literatura realizado por Satapathy *et al.* (2009) apresentou para o extrato em metanol da espécie *Justicia gendarussa* em HCl 1,0 mol L^{-1} a 300 ppm na temperatura de 70 °C inibição da corrosão de 80%, de maneira similar aos resultados obtidos neste trabalho para a espécie *J. brandegeana*.

Além da estabilidade térmica, estes resultados mostraram que o processo de inibição da corrosão ocorre por fisissorção, ou seja, a adsorção entre o extrato vegetal e a superfície metálica, ocorre, principalmente, através de interações por forças de van der Waals. O processo

da fisissorção pode ser proposto devido a diminuição da eficiência de inibição da corrosão com o aumento da temperatura, indicando um mecanismo de adsorção reversível.

A partir dos resultados da perda de massa obtidos calculou-se os parâmetros físico-químicos envolvidos no processo de corrosão, para o extrato em etanol a partir das equações de Arrhenius (equação 12) e Eyring (equação 13), mostradas anteriormente. Todos os resultados estão descritos na tabela 8.

$$\ln W_{corr} = -\frac{E_a}{R.T} + \ln A \quad (12)$$

$$\ln \frac{W_{corr}}{T} = \ln \left[\frac{K_b}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} \right] - \frac{\Delta H^\ddagger}{R.T} \quad (13)$$

Através da equação de Arrhenius gerou-se o gráfico de $\ln W_{corr}$ vs $1/T$ mostrado na figura 20 no qual, a partir da regressão linear dos dados obteve-se uma reta, sendo possível calcular a energia de ativação do extrato (E_a).

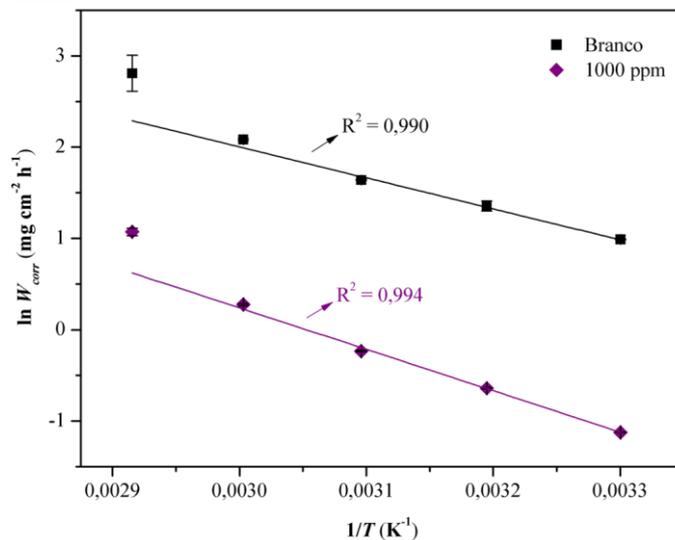


Figura 20. Gráfico de Arrhenius para o processo corrosivo do aço carbono AISI 1020 em H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ na ausência (branco) e na presença do extrato em etanol da *J. brandegeana* a 1000 ppm.

Considerando-se a equação de Eyring construiu-se o gráfico de $\ln W_{corr}/T$ vs $1/T$, como mostra na figura 21, foi possível obter a entalpia aparente de ativação e entropia aparente de ativação para o processo corrosivo na presença do extrato em etanol de *J. brandegeana* frente ao aço carbono AISI 1020 em H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹.

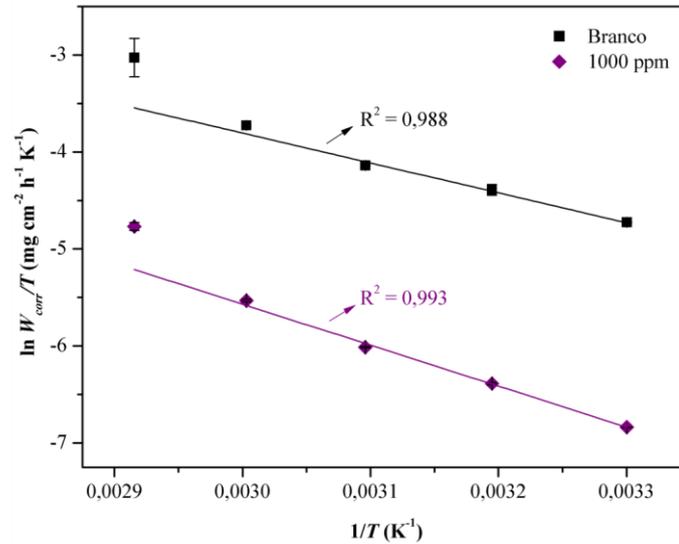


Figura 21. Gráfico de Eyring para o processo corrosivo do aço carbono AISI 1020 em meio de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ na ausência (branco) e na presença do extrato em etanol da *J. brandegeana* a 1000 ppm.

Tabela 8. Valores de E_a , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger associados ao processo corrosivo do aço carbono AISI 1020 em meio de H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹, na ausência e na presença do extrato em etanol da espécie vegetal *J. brandegeana* a 1000 ppm.

Parâmetros	Branco	1000 ppm
E_a (kJ mol ⁻¹)	28,22	37,72
ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	25,60	35,10
ΔS^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-152,38	-138,53

Os valores mais altos de E_a e ΔH^\ddagger para o extrato em comparação com o branco indicou a necessidade de uma maior barreira de energia para iniciar o processo corrosivo, devido a formação de interações entre o extrato e a superfície metálica (DHEGHANI *et al.*, 2019; GURUPRASAD; SACHIN, 2021).

Em relação a ΔS^\ddagger , observou-se valor menos negativo com a adição do extrato vegetal, indicando uma maior desordem no sistema, devido a dessorção das moléculas de água e de íons sulfato da superfície metálica e adsorção do extrato vegetal (CORDEIRO *et al.*, 2018). Este resultado caracteriza uma transferência de massa relevante para o sistema, corroborando com a maior eficiência de inibição após 6 horas de imersão, pela técnica gravimétrica de perda de massa, sugerindo uma lenta transferência de massa, com um alto tempo de indução.

Com a finalidade de verificar se a eficiência obtida para a *Justicia brandegeana* é condizente com outros extratos vegetais, realizou-se um estudo comparativo, mostrado na tabela 9, com as demais espécies encontradas na literatura para o aço carbono frente ao H₂SO₄ em duas diferentes concentrações, sendo analisadas pela mesma técnica, de perda de massa.

Tabela 9. Comparação da eficiência de inibição da corrosão da *Justicia brandegeana* com outros inibidores naturais obtidos a partir de espécies vegetais frente aço carbono em H₂SO₄ pela técnica de perda de massa.

Espécie vegetal	Conc. de H ₂ SO ₄	Conc. do extrato (ppm)	Tempo de imersão	η (%)	Referência
<i>Sida cardifolia</i>		500	24 horas	90,70	Saxena <i>et al.</i> , 2018 ^a
<i>Solanum surattense</i>	0,5 mol L ⁻¹	500	24 horas	92,80	Haldhar <i>et al.</i> , 2021
<i>Artabotrys odoratissimus</i>		1250	12 horas	92,85	Rathod <i>et al.</i> , 2022
<i>Ficus hispida</i>		250	2 horas	86,56	Muthukrishnan <i>et al.</i> , 2020
<i>Malvaviscus arboreus</i>		500	3 horas	97,50	Valbon <i>et al.</i> , 2019
<i>Equisetum hyemale</i>	1,0 mol L ⁻¹	1000	6 horas	82,00	Karki <i>et al.</i> , 2021
<i>Euphorbia heterophylla</i>		2000	6 horas	92,72	Odidika <i>et al.</i> , 2020
<i>Justicia brandegeana</i>		1500	6 horas	94,00*	Presente estudo

* valor obtido pela técnica de perda de massa a 6h de imersão, a 30 °C.

A partir deste estudo observou-se que a concentração máxima utilizada para a *Justicia brandegeana* é aceitável frente as demais espécies estudadas no mesmo meio corrosivo (H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹), apresentando eficiência de inibição superior às demais espécies pela mesma técnica de análise e mesmo tempo de imersão.

Além disso, as espécies vegetais empregadas em um meio menos corrosivo (H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹) necessitaram de maiores tempo de imersão para obter eficiências de inibição próximas à encontrada para a *Justicia brandegeana*.

5.3. Fenômeno de adsorção

A inibição da corrosão é dependente da capacidade de adsorção do inibidor na superfície metálica, o que pode ser avaliado pela isoterma de adsorção. As isotermas de adsorção podem seguir diferentes modelos matemáticos e, faz-se necessário calcular o grau de cobertura da superfície pelo inibidor (θ). Os valores de θ podem ser obtidos utilizando-se a técnica gravimétrica de perda de massa, através da equação 18 (VALBON *et al.*, 2019).

$$\theta = \frac{w_{corr}^0 - w_{corr}}{w_{corr}^0} \quad (1719)$$

onde, w_{corr}^0 é a taxa de corrosão na ausência do inibidor e w_{corr} na presença do inibidor.

Avaliando-se qual a isoterma de adsorção que melhor se adequasse aos resultados obtidos para o efeito anticorrosivo do extrato de *J. brandegeana*, utilizaram-se os modelos de Frumkin, Temkin, Flory–Huggins, El-Awady e Langmuir, cujas equações (4 – 8) já foram descritas anteriormente na Introdução deste trabalho. Os gráficos gerados para os quatro primeiros modelos de isotermas estão apresentados na figura 22, sendo que estes não apresentaram uma boa correlação com os resultados mostrando baixos coeficientes de correlação linear.

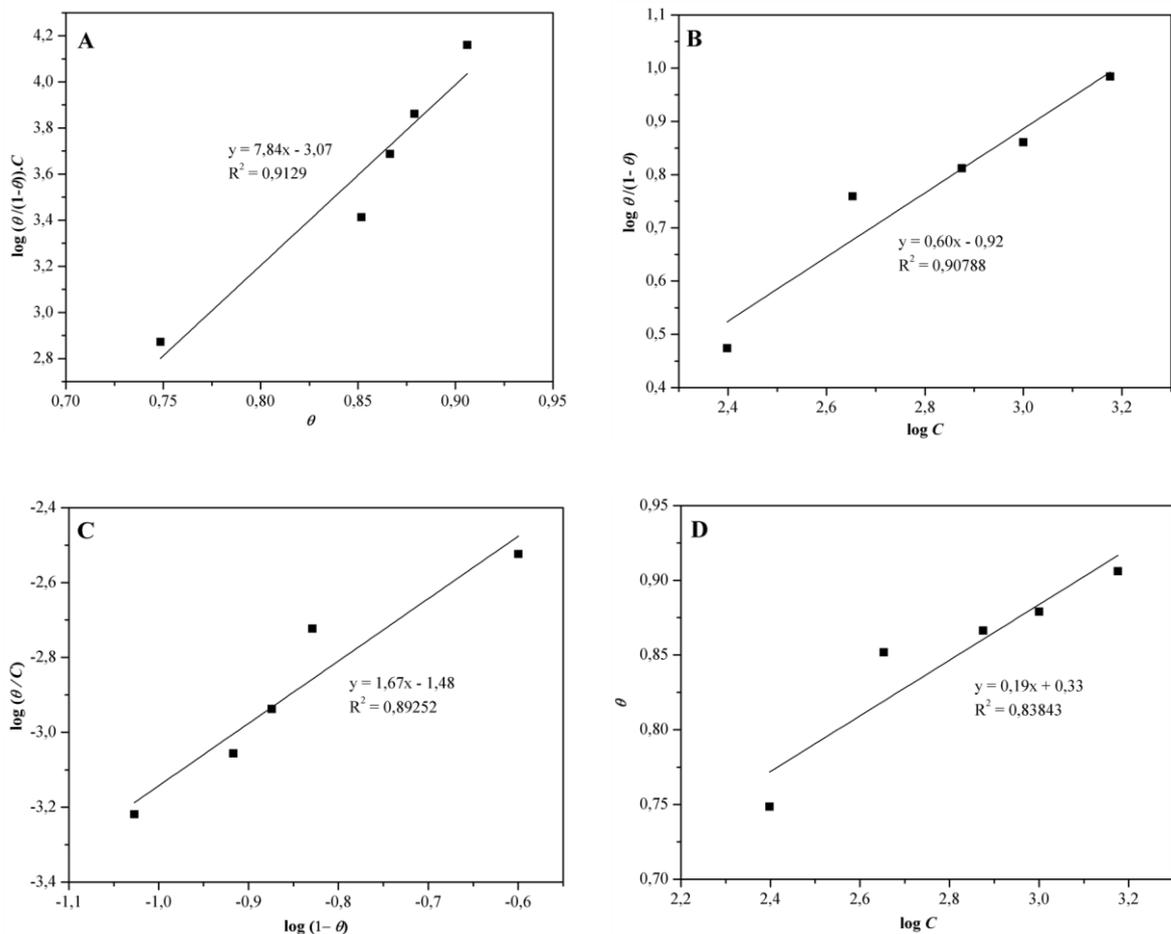


Figura 22. Isotermas de adsorção para o efeito anticorrosivo apresentado pelo extrato em etanol da *Justicia brandegeana* em aço carbono AISI 1020 em solução de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} : (A) Frumkin, (B) El-Awady, (C) Flory–Huggins e (D) Temkin.

O melhor ajuste foi obtido para a isoterma de Langmuir, apresentando 0,99957 de coeficiente de correlação linear e 1,06 de coeficiente angular, como mostrado na figura 23. O valor do coeficiente angular próximo a unidade confirma a adequação à isoterma de Langmuir, que indica a adsorção do extrato vegetal em monocamada, com cada sítio comportando apenas uma molécula adsorvida, que não sofrem interações laterais ou impedimento estéreo entre elas (ITUEN *et al.*, 2017; VALBON *et al.*, 2019).

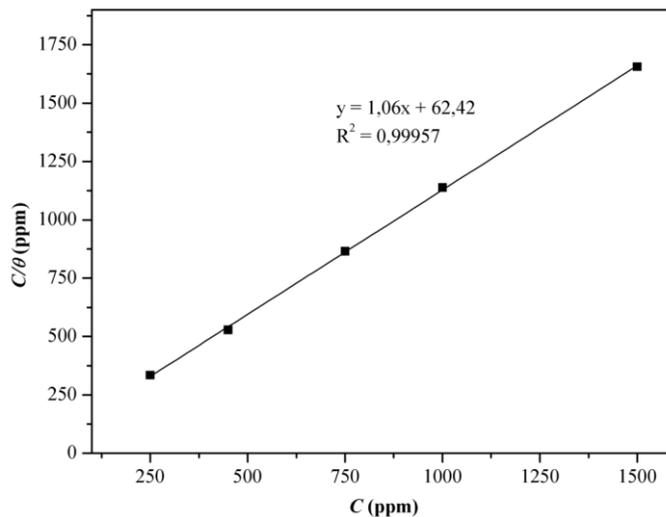


Figura 23. Isotermas de adsorção de Langmuir para o efeito anticorrosivo apresentado pelo extrato em etanol da *Justicia brandegeana* em aço carbono AISI 1020 em solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Calculou-se o K_{ads} a partir da isoterma de Langmuir (equação 4), obtendo-se o valor de $0,0160 \text{ L mg}^{-1}$ que é comparável a valores encontrados na literatura para outros extratos vegetais como o extrato aquoso da borra do café ($0,0571 \text{ L mg}^{-1}$), o extrato aquoso de Cumaru ($0,0690 \text{ L mg}^{-1}$) e o extrato em solução contendo acetato de etila, água destilada e etanol na proporção 8:22:70 da *Equisetum arvense* ($0,0166 \text{ L mg}^{-1}$) (DEYAB *et al.*, 2022; TEIXEIRA *et al.*, 2021; TORRES *et al.*, 2011).

A partir da obtenção do K_{ads} calculou-se a energia livre padrão de adsorção (ΔG_{ads}^0) pela equação 20, que auxilia na avaliação da interação do inibidor com a superfície metálica:

$$\Delta G_{ads}^0 = -R \cdot T \cdot \ln (\rho_{H_2O} \cdot K_{ads}) \quad (18)$$

onde R é a constante universal dos gases ($\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), T é a temperatura em K e ρ_{H_2O} é a densidade da água (mg L^{-1}) (GOLCHINVAFA *et al.*, 2020; KADAPPARAMBIL *et al.*, 2017).

Obteve-se o valor de $-24,39 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a energia livre padrão de adsorção, indicando que o processo de adsorção das moléculas inibidoras na superfície metálica é espontâneo. Ademais, de acordo com a literatura, valores de ΔG^o_{ads} menores que -40 kJ mol^{-1} indicam que o processo de inibição da corrosão ocorre por quimissorção, enquanto valores próximos de -20 kJ mol^{-1} ou menos negativos indicam fisissorção (DEGHANI *et al.*, 2019; HELEN *et al.*, 2014; KOKALJ, 2022; LI *et al.*, 2021; VICTORIA *et al.*, 2015).

Assim, para o presente sistema, com o valor de ΔG^o_{ads} se apresentando próximo ao valor -20 kJ mol^{-1} pode ser indicado que o mecanismo de inibição da corrosão deve ocorrer por fisissorção, corroborando com os dados encontrados pela técnica gravimétrica de perda de massa com variação de temperatura, onde foi observado uma diminuição da eficiência inibitória com o aumento da temperatura.

5.3.1. Comparação da aplicação da isoterma de Langmuir nas diferentes técnicas

Comparando-se os resultados de K_{ads} e ΔG^o_{ads} obtidos a partir do grau de cobertura da superfície pela técnica de perda de massa com os obtidos nas demais técnicas eletroquímicas, aplicou-se os valores de θ na equação da isoterma de Langmuir, resultando na figura 24, e os valores detalhados na tabela 10.

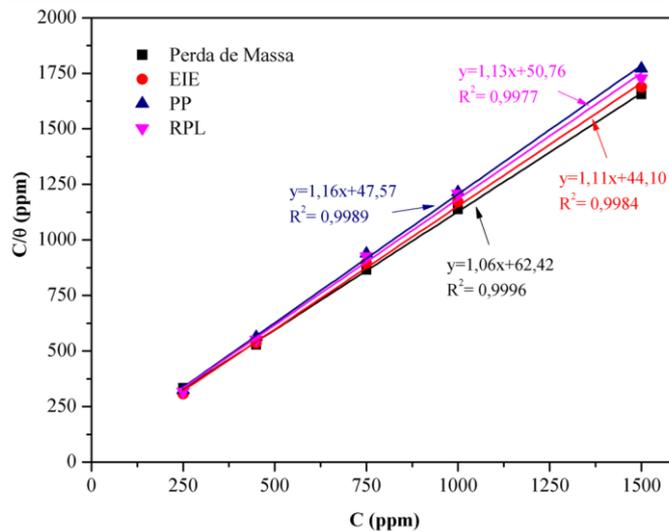


Figura 24. Gráficos obtidos para a aplicação da isoterma de adsorção de Langmuir para o extrato em etanol de *J. brandegeana* em aço carbono AISI 1020 em solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ pelas técnicas de perda de massa, EIE, PP e RPL.

Tabela 10. Comparação entre os valores de K_{ads} e ΔG^o_{ads} obtidos através da isoterma de adsorção de Langmuir a partir dos resultados de perda de massa, EIE, PP e RPL, considerando o extrato em etanol da *J. brandegeana* em aço carbono AISI 1020 em H_2SO_4 1,0 mol L⁻¹.

Técnica	Slope	R ²	K_{ads} (L mg ⁻¹)	ΔG^o_{ads} (kJ mol ⁻¹)
Perda de massa	1,06	0,9996	0,016	-24,39
RPL	1,13	0,9977	0,020	-24,91
PP	1,16	0,9989	0,021	-25,07
EIE	1,11	0,9984	0,023	-25,26

Observando-se os resultados na tabela 10 nota-se a obtenção de valores maiores para o K_{ads} , e mais negativos para ΔG^o_{ads} para as técnicas eletroquímicas, porém ao analisarmos as linearizações das retas, observa-se que todas as obtidas pelas técnicas eletroquímicas apresentam piores coeficientes de correlação linear e não se adequam à isoterma de Langmuir, apresentando coeficientes angulares muito maiores que uma unidade. Tal fato reforça a perda de massa como uma técnica mais consistente para obtenção dos resultados de K_{ads} e ΔG^o_{ads} .

5.4. Atividade quelante

A técnica de espectroscopia UV-Vis foi utilizada para analisar a atividade quelante do extrato em etanol da *Justica brandegeana* frente ao Fe⁺². A análise foi realizada em 3 modos: (I) apenas o extrato em etanol a 125 ppm; (II) solução do extrato em etanol a 125 ppm e FeSO₄ a 1,87x10⁻⁶ mol L⁻¹ na proporção 1:1 e (III) solução do extrato em etanol a 125 ppm e FeSO₄ a 1,87x10⁻⁶ mol L⁻¹ na proporção 2:1. O espectro com os 3 modos de análise está apresentado na figura 25, onde é possível observar a mudança da intensidade das absorções em 400 nm e 675 nm, efeito hipocrômico, sugerindo a formação do complexo com o Fe⁺².

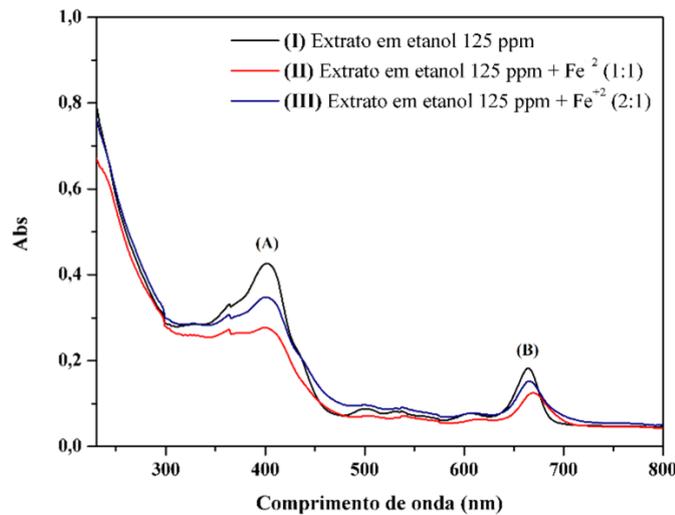


Figura 25. Espectro de UV-Vis para o extrato em etanol da *Justicia brandegeana* (125 ppm) na presença e ausência dos íons Fe^{+2} ($1,87 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$).

Pode-se observar que nos espectros obtidos na proporção 1:1 e 2:1, II e III respectivamente, há um leve deslocamento batocrômico, para a região do vermelho. Há também um deslocamento hipocrômico, para menores valores de absorvância quando comparado ao extrato sem os íons de Fe^{+2} (I), sendo mais pronunciado na proporção 1:1 entre o extrato em etanol e o Fe^{+2} . Este deslocamento pronunciado demonstra uma mudança nos níveis de energia das substâncias envolvidas e presentes no extrato, sugerindo assim a complexação com o Fe^{+2} .

Nota-se no espectro UV-Vis que as bandas estão deslocadas para maiores comprimentos de onda, efeito ocasionado pela coloração verde-amarelada da solução, que absorve no violeta em 400 - 435 nm, onde é possível observar o comprimento de onda de máxima absorção (VERMA; MISHRA, 2018). Há também a presença de duas zonas: a primeira zona (A) na faixa de comprimento de onda de 399 a 403 nm que está relacionada às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ de ligações C=C e a segunda zona (B) na faixa de 664 a 670 nm que está relacionada às transições $n \rightarrow \pi^*$, atribuídas aos grupos C-O, OH que devem estar presentes nas substâncias que compõem o extrato vegetal (HALDHAR *et al.*, 2021).

A partir das sobreposições dos espectros quantificou-se o efeito quelante do extrato em etanol da *J. brandegeana* frente aos íons Fe^{+2} através da equação 14 já mostrada anteriormente. O controle positivo de EDTA a $2,32 \times 10^{-4}$ apresentou 83% de efeito quelante, já o extrato vegetal em etanol mostrou 54% de atividade quelante para o modo II, e 22% de atividade quelante para o modo III, confirmando que o extrato em etanol forma complexo com o Fe^{+2} , sendo mais eficaz na proporção 1:1. O efeito quelante observado na presença de íons de Fe^{+2} pode ser relacionado ao efeito de inibição da corrosão pelo extrato em etanol de *J. brandegeana*.

5.5. Avaliação da superfície por MEV

Três amostras de aço carbono AISI 1020 foram submetidas a análise da superfície por MEV, após imersão em solução de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na presença e ausência do extrato vegetal. As imagens obtidas estão apresentadas na figura 26, na qual a amostra I é relativa a superfície metálica tratada com lixas de 3 granulometrias diferentes (400, 600 e 1200 mesh) sem estar imersa em nenhum meio; a amostra II se refere à superfície metálica após 24 horas de imersão a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ em meio corrosivo de H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência do extrato em etanol da *J. brandegeana*; e a amostra III se refere à superfície metálica após 24 horas de imersão a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ em meio corrosivo H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, na presença do extrato em etanol da *J. brandegeana* na concentração de 1000 ppm.

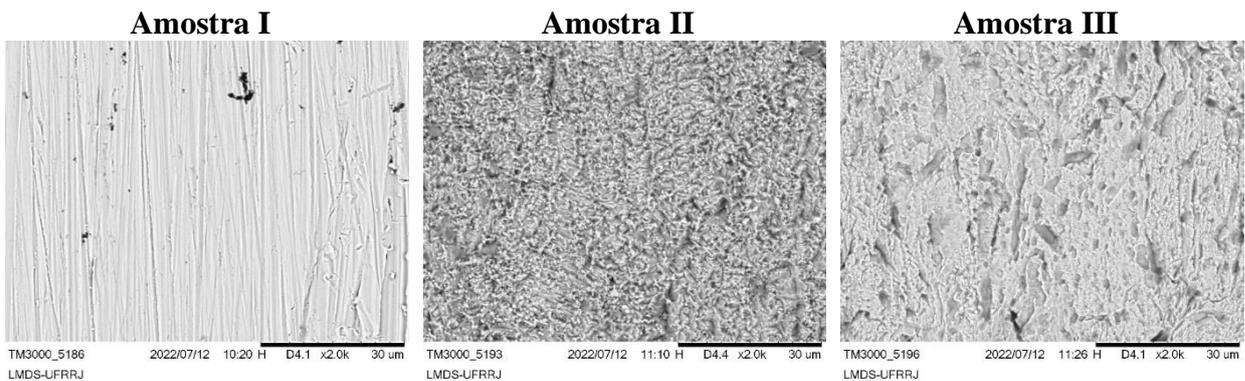


Figura 26. Micrografias de MEV (2000x) de aço carbono AISI 1020 sem imersão em meio corrosivo (Amostra I); imersa em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência do inibidor por 24 horas (Amostra II); imersa em H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, na presença do extrato vegetal a 1000 ppm por 24 horas (Amostra III).

Na amostra I observa-se uma superfície lisa, sendo visível as marcas oriundas do tratamento com as lixas. Já na amostra II, pode-se observar uma superfície mais áspera e irregular devido a deterioração do metal causada pela presença do ácido sulfúrico, onde não é possível observar nenhuma marca proveniente do lixamento.

Na amostra III, mesmo não se observando marcas de lixamento, nota-se uma melhoria significativa no aspecto morfológico da superfície metálica, estando assim mais preservada em comparação com a amostra II, indicando uma proteção na superfície devido a formação da camada protetora, minimizando o ataque do ácido.

6. CONCLUSÕES

As partes aéreas da *Justicia brandegeana* apresentaram altos teores de umidade, ocasionando baixos rendimentos. De acordo com os espectros de infravermelho realizados para as duas coletas, há a presença de heteroátomos, como o oxigênio.

Da mesma forma os espectros de infravermelho, juntamente com o espectro ultravioleta confirmaram a presença de classes que contém elétrons π , bem como suas transições eletrônicas, assim como os espectros de RMN que possibilitaram a identificação da classe dos carboidratos.

As análises eletroquímicas de EIE, PP e RPL foram consistentes entre si em um OCP de 5400 s, apresentando boa eficiência inibitória da corrosão, mostrando que o aumento da inibição é dependente da concentração do inibidor, tendo maiores valores a 1500 ppm (88% em EIE, 84% em PP e 89% em RPL). Destaca-se, também, que as características das curvas de PP sugeriram que extrato se comporta como um inibidor misto, com tendência para a região catódica.

Os resultados de perda de massa permitiram análises em maiores tempos de imersão, e indicaram que todas as concentrações estudadas para o extrato em etanol apresentavam boas eficiências inibitórias frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de H_2SO_4 1,0 mol L^{-1} , sendo a melhor na concentração de 1500 ppm (94% a 6 h de imersão). Foi observada uma estabilidade na eficiência de inibição entre 6 h e 24 h de imersão, com decaimento a 48 h para todas as concentrações.

Ao avaliar a eficiência de inibição com variação de temperatura, o inibidor apresentou boa estabilidade térmica na ampla faixa estudada, apresentando 82% de eficiência de inibição a 70 °C em 3 horas de imersão, sugerindo um processo de fisissorção. Os resultados obtidos foram confirmados pelos parâmetros físico-químicos de E_a , ΔH^\ddagger e ΔS^\ddagger .

A adsorção do extrato em etanol de *J. brandegeana* à superfície metálica foi observada de acordo com a isoterma de Langmuir. A partir desta isoterma o K_{ads} calculado se adequou a demais valores para extratos vegetais dispostos na literatura, e o valor de ΔG_{ads}^o calculado corroborou com os resultados gravimétricos, confirmando uma adsorção física do extrato vegetal à superfície metálica.

Observou-se, ainda, que o extrato em etanol apresentou atividade quelante com os íons de Fe^{+2} , na proporção 1:1 (54% de efeito quelante), apoiando os resultados encontrados nas análises de avaliação da atividade anticorrosiva.

Além disso, o MEV proporcionou a visualização da morfologia da superfície metálica na presença e ausência do inibidor, evidenciando que na presença do extrato vegetal há uma maior preservação e menor rugosidade da superfície metálica, evidenciando a formação de uma película protetora. Assim, todos os resultados sugerem a utilização do extrato em etanol da *Justicia brandegeana* como um potencial inibidor eco-amigável da corrosão do aço carbono AISI 1020 em meio de H_2SO_4 1,0 mol L⁻¹.

7. PERSPECTIVAS FUTURAS

- a. Avaliar a toxidez do extrato em etanol das partes aéreas da *Justicia brandegeana* frente a *Artemia salina*.
- b. Acompanhar pelas técnicas eletroquímicas de EIE, RPL e PP a variação do tempo de imersão, com OCPs acima de 5400 s.
- c. Particionar o extrato bruto da *Justicia brandegeana* em solvente apolar (hexano) e polar não hidrofóbico (acetato de etila) para posterior obtenção dos espectros de IV, RMN de ¹H e ¹³C visando uma melhor elucidação das classes presentes no extrato.

8. REFERÊNCIAS

- AIGBOGUN, J. A.; ADEBAYO, M. A. Green inhibitor from *Thaumatococcus daniellii* Benn for corrosion mitigation of mild steel in 1M HCl. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, p. 100201, 2021.
- AKHTAR, K.; KHAN, S. A.; KHAN, S. B.; ASIRI, A. M. Scanning electron microscopy: Principle and applications in nanomaterials characterization. In: **Handbook of materials characterization**. Springer, Cham, 2018. p. 113-145.
- ALBUQUERQUE, M. A.; GOULART, C. M.; AMORIM, A. P. O.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. Novas formulações de tiossemicarbazonas e extrato vegetal de *Talinum triangulare* com potencial atividade anticorrosão. **Revista Virtual de Química**, v. 5, n. 4, p. 734-745, 2013.
- AL-GHOUTI, M. A.; DA'ANA, D. A. Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 393, p. 122383, 2020.
- AL-MOUBARAKI, A. H.; OBOT, I. B. Corrosion challenges in petroleum refinery operations: Sources, mechanisms, mitigation, and future outlook. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 25, n. 12, p. 101370, 2021.
- ALVAREZ, P. E.; FIORI-BIMBI, M. V.; NESKE, A.; BRANDÁN, S. A.; GARVASI, C. A. *Rollinia occidentalis* extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 58, p. 92-99, 2018.
- AZIZ, I. A. A.; ABDULKAREEM, I. A.; ANOON, I. A.; HANOON, M.; ALKAABI, M. H.; SHAKER, L. M.; AL-AMIERY, A. A.; KADHUM, A. A. H. Corrosion inhibition potential of a new corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid solution determined by weight loss technique, complemented with adsorption studies and DFT calculations. **International Journal of Corrosion and Scale Inhibition**, v. 11, n. 1, p. 64-81, 2022.
- BAZIN, D.; BOUDERLIQUE, E.; DAUUDON, M.; FROCHOT, V.; HAYMANN, J. P.; LETAVERNIER, E.; TIELENS, F.; WEIL, R. Scanning electron microscopy—a powerful imaging technique for the clinician. **Comptes Rendus. Chimie**, v. 25, n. S1, p. 37-60, 2022.
- BHARATIYA, U.; GAL, P.; AGRAWAL, A.; SHAH, M.; SIRCAR, A. Effect of corrosion on crude oil and natural gas pipeline with emphasis on prevention by ecofriendly corrosion inhibitors: a comprehensive review. **Journal of Bio-and Tribo-Corrosion**, v. 5, n. 2, p. 1-12, 2019.
- CARLOS, M. F. L. P.; VALBON, A.; JUNIOR, N. F. X.; SANTOS, M. R. L.; BAUERFELDT, G. F.; ECHEVARRIA, A. β -enaminoesters as novel corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, p. 2542-2553, 2018.
- CARLOS, M. F. L. P.; JUNIOR, N. F. X.; JUNIOR, A. M. S.; NEVES, M. A.; ECHEVARRIA, A.; BAUERFELDT, G. F. Avaliação teórica e experimental da atividade anticorrosiva de enaminoésteres frente ao aço-carbono em meio ácido. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 2, p. 17518-17533, 2021a.

CARLOS, M. F. L. P.; VALBON, A.; NEVES, M. A.; SANTOS, M. R. L.; ECHEVARRIA, A. Synergy between experimental and theoretical investigations reveals the anti-corrosion efficiency of imine-chalcones. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 32, p. 1654-1669, 2021b.

CARLOS, M. F. P.; BARBOZA, G. K. P.; ECHEVARRIA, A. Anticorrosive effect of halogenated aniline enaminoesters on carbon steel in HCl. **International Journal of Corrosion**, v. 2022, 2022.

CASSOLA, F.; SILVA, N. H. R.; BARGHI, A. A.; LUSA, M. G.; SAWAYA, A. C. H. F.; GARCIA, V. L.; MAYER, J. L. S. Morphoanatomical characteristics, chemical profiles, and antioxidant activity of three species of *Justicia* L. (Acanthaceae) under different growth conditions. **Industrial Crops and Products**, v. 131, p. 257-265, 2019.

CORDEIRO, R. F. B.; BELATI, A. J. S.; PERRONE, D.; D'ELIA, E. Coffee husk as corrosion inhibitor for mild steel in HCl media. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, n. 12, p. 12188-12207, 2018.

DAVIES, T. E.; LI, H.; BESSETTE, S.; GAUVIN, R.; PATIENCE, G. S.; DUMMER, N. F. Experimental methods in chemical engineering: Scanning electron microscopy and X-ray ultra-microscopy—SEM and XuM. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, 2022.

DEHGHANI, A.; BAHLAKEH, G.; RAMEZANZADEH, B. A detailed electrochemical/theoretical exploration of the aqueous *Chinese gooseberry* fruit shell extract as a green and cheap corrosion inhibitor for mild steel in acidic solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 282, p. 366-384, 2019.

DEYAB, M. A.; MOHSEN, Q.; GUO, L. Theoretical, chemical, and electrochemical studies of *Equisetum arvense* extract as an impactful inhibitor of steel corrosion in 2 M HCl electrolyte. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1-14, 2022.

DUQUESNOY, E.; CASTOLA, V.; CASANOVA, J. Identification and quantitative determination of carbohydrates in ethanolic extracts of two conifers using ¹³C NMR spectroscopy. **Carbohydrate Research**, v. 343, n. 5, p. 893-902, 2008.

DZULKIFLI, N. N.; RAZALI, N. Z. K.; SAHANI, N. I.; GHAZALI, S. A. I. S. M.; ABIDIN, D. Z.; ABDULLAH, A.; NOR, N. M. A brief review on corrosion inhibition study of organic ligand: electrochemical, morphology, and isotherm studies. **Malaysian Journal of Analytical Sciences**, v. 26, n. 4, p. 867-883, 2022.

EHIOMOGUE, P.; AHUCHAOGU, I. I.; AHANEKU, I. E. Review of adsorption isotherms models. **Acta Technica Corviniensis-Bulletin of Engineering**, v. 14, n. 4, 2021.

FAN, L.; SHI, X. Techniques of corrosion monitoring of steel rebar in reinforced concrete structures: A review. **Structural Health Monitoring**, v. 21, n. 4, p. 1879-1905, 2021.

FERNANDES, C. M.; FAGUNDES, T. D. F.; SANTOS, N. E.; ROCHA, T. S. M.; GARRETT, R.; BORGES, R. M.; MURICY, G.; VALVERDE, A. L.; PONZIO, E. A. *Ircinia strobilina* crude extract as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. **Electrochimica Acta**, v. 312, p. 137-148, 2019.

FINSGAR, M.; JACKSON, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. **Corrosion Science**, v. 86, p. 17-41, 2014.

FLORES-DE LOS RÍOS, J. P.; SÁNCHEZ-CARRILLO, M.; NAVA-DINO, C. G.; CHACÓN-NAVA, J. G.; ESCOBEDO-BRETADO, M. A.; MONREAL-ROMERO, H. A.; BAUTISTA-MARGULIS, R. G.; NERI-FLORES, M. A.; MARTÍNEZ-WILLAFANE, A. Corrosion inhibition of mild steel using agavoideae extract in 1M HCl Solution. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, p. 10210-10222, 2015.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A corrosão e os agentes anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 293-309, 2014.

FRAUCHES-SANTOS, C.; BAUERFELDT, G. F.; ECHEVARRIA, A. Corrosion inhibition of carbon steel in HCl and H₂SO₄ acids by novel 1,3,4-thiadiazolium-2-phenylamine salts. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, p. 6978-6995, 2018.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, p. 36, 61, 161, 226-227, 230, 2014.

GLOBE NEWSWIRE. **Espera-se que o mercado de inibidores de corrosão atinja US\$ 9,6 bilhões até 2026**. Disponível em: <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/03/18/1756527/0/en/Corrosion-Inhibitor-Market-Is-Expected-To-Reach-USD-9-6-Billion-by-2026.html> Acesso em 10 out. 2022.

GOLCHINVAFA, A.; ANIJAN, S. H. M.; SABZI, M.; SADEGHI, M. The effect of natural inhibitor concentration of *Fumaria officinalis* and temperature on corrosion protection mechanism in API X80 pipeline steel in 1 M H₂SO₄ solution. **International Journal of Pressure Vessels and Piping**, v. 188, p. 104241, 2020.

GOULART, C. M.; ESTEVES-SOUZA, A.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGUES, C. J. F.; MACIEL, M. A. M.; ECHEVARRIA, A. Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. **Corrosion Science**, v. 67, p. 281-291, 2013.

GUIMARÃES, T. A. S.; CUNHA, J. N.; OLIVEIRA, G. A.; SILVA, T. U.; OLIVEIRA, S. M.; ARAÚJO, J. R.; MACHADO, S. P.; D'ELIA, E.; REZENDE, M. J. C. Nitrogenated derivatives of furfural as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 9, n. 4, p. 7104-7122, 2020.

GURUPRASAD, A. M.; SACHIN, H. P. Novel cost-effective aqueous *Amorphophallus paeoniifolius* leaves extract as a green corrosion inhibitor for mild steel corrosion in hydrochloric acid medium: A detailed experimental and surface characterization studies. **Chemical Data Collections**, v. 34, p. 100734, 2021.

GUTIÉRREZ, E.; RODRÍGUEZ, J. A.; CRUZ-BORBOLLA, J.; ALVARADO-RODRÍGUEZ, J. G.; THANGARASU, P. Development of a predictive model for corrosion inhibition of carbon steel by imidazole and benzimidazole derivatives. **Corrosion Science**, v. 108, p. 23-35, 2016.

HALDHAR, R.; PRASAD, D.; BHARDWAJ, N. Extraction and experimental studies of *Citrus aurantifolia* as an economical and green corrosion inhibitor for mild steel in acidic media. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 33, n. 11, p. 1169-1183, 2019.

HALDHAR, R.; PRASAD, D.; BAHADUR, I.; DAGDAG, O.; KAYA, S.; VERMA, D. K.; KIM, S. Investigation of plant waste as a renewable biomass source to develop efficient, economical and eco-friendly corrosion inhibitor. **Journal of Molecular Liquids**, v. 335, p. 116184, 2021.

HAQUE, J.; SRIVASTAVA, V.; QURAIISHI, M. A.; CHAUHAN, D. S.; LGAZ, H.; CHUNG, I. Polar group substituted imidazolium zwitterions as eco-friendly corrosion inhibitors for mild steel in acid solution. **Corrosion Science**, v. 172, p. 108665, 2020.

HELEN, L. Y. S.; RAHIM, A. A.; SAAD, B.; SALEH, M. I.; RAJA, P. B. *Aquilaria crassna* leaves extracts—a green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, n. 2, p. 830-846, 2014.

HEUSLER, V. K. E. Der Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration auf das elektrochemische Verhalten des aktiven Eisens in sauren Lösungen Der Mechanismus der Reaktion $Fe \rightleftharpoons Fe^{+++} + 2e$. **Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie**, v. 62, n. 5, p. 582-587, 1958.

HOSSAIN, N.; CHOWDHURY, M. A.; KCHAOU, M. An overview of green corrosion inhibitors for sustainable and environment friendly industrial development. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 35, n. 7, p. 673-690, 2020.

INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Processo de corrosão faz com que 30% da produção mundial de ferro e aço seja desperdiçada**. Disponível em: <https://ibram.org.br/noticia/processo-de-corrosao-faz-com-que-30-da-producao-mundial-de-ferro-e-aco-seja-desperdicada/>. Acesso em: 07 abr. 2022.

ITUEN, E.; AKARANTA, O.; JAMES, A. Evaluation of performance of corrosion inhibitors using adsorption isotherm models: an overview. **Chemical Science International Journal**, v. 18, n. 1, p. 1-34, 2017.

JIANG, X.; XIE, Y.; LI, J.; NING, D. Essential oil composition of *Justicia brandegeana*. **Chemistry of Natural Compounds**, v. 50, n. 1, p. 149-150, 2014.

KADAPPARAMBIL, S.; YADAV, K.; RAMACHANDRAN, M.; SELVAM, N. V. Investigação eletroquímica do mecanismo de inibição da corrosão do extrato de folhas de *Tectona grandis* para aço inoxidável SS304 em ácido clorídrico. **Corrosion Reviews**, v. 35, n. 2, pág. 111-121, 2017.

KADHIM, A.; AL-AMIERY, A. A.; ALAZAWI, R.; AL-GHEZI, M. K. S.; ABASS, R. H. Corrosion inhibitors. A review. **International Journal of Corrosion and Scale Inhibition**, v. 10, n. 1, p. 54-67, 2021.

KADIRI, L.; GALAI, M.; OUAKKI, M.; ESSAADAOU, Y.; OUASS, A.; CHERKAOU, M.; RIFI, E.; LEBKIRI, A. *Coriandrum sativum*. L seeds extract as a novel green corrosion inhibitor for mild steel in 1.0 M hydrochloric and 0.5 M sulfuric solutions. **Analytical and Bioanalytical Electrochemistry**, v. 10, p. 249-268, 2018.

KARKI, N.; NEUPANE, S.; CHAUDHARI, Y.; GUPTA, D. K.; YADAV, A. P. *Equisetum hyemale*: A new candidate for green corrosion inhibitor family. **International Journal of Corrosion and Scale Inhibition**, v. 10, n. 1, p. 206-227, 2021.

KARKI, N.; NEUPANI, S.; CHAUDHARI, Y.; GUPTA, D. K.; YADAV, A. P. *Berberis aristata*: a highly efficient and thermally stable green corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. **Analytical and Bioanalytical Electrochemistry**, v. 12, n. 7, p. 970-988, 2020.

KOBZAR, Y. L.; FATYEYEVA, K. Ionic liquids as green and sustainable steel corrosion inhibitors: Recent developments. **Chemical Engineering Journal**, v. 425, p. 131480, 2021.

KOKALJ, A. Corrosion inhibitors: physisorbed or chemisorbed?. **Corrosion Science**, v. 196, p. 109939, 2022.

LI, H.; ZHANG, S.; QIANG, Y. Corrosion retardation effect of a green cauliflower extract on copper in H₂SO₄ solution: Electrochemical and theoretical explorations. **Journal of Molecular Liquids**, v. 321, p. 114450, 2021.

MA, I. A. W.; AMMAR, S.; KUMAR, S. S. A.; RAMESH, K.; RAMESH, S. A concise review on corrosion inhibitors: types, mechanisms and electrochemical evaluation studies. **Journal of Coatings Technology and Research**, p. 1-28, 2021.

MOHAMMED, A.; ABDULLAH, A. Scanning electron microscopy (SEM): A review. In: **Proceedings of the 2018 International Conference on Hydraulics and Pneumatics—HERVEX, Băile Govora, Romania**. p. 7-9, 2018.

MURMU, M.; SAHA, S. K.; MURMU, N. C.; BANERJEE, P. Effect of stereochemical conformation into the corrosion inhibitive behavior of double azomethine based Schiff bases on mild steel surface in 1 mol L⁻¹ HCl medium: An experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study. **Corrosion Science**, v. 146, p. 134-151, 2019.

MURTHY, Z. V. P.; VIJAYARAGAVAN, K. Mild steel corrosion inhibition by acid extract of leaves of *Hibiscus sabdariffa* as a green corrosion inhibitor and sorption behavior. **Green Chemistry Letters and Reviews**, v. 7, n. 3, p. 209-219, 2014.

MUTHUKRISHNAN, P.; PRAKASH, P. Adsorption and charge transfer resistance behavior of *Ficus hispida* leaf extract on mild steel against acid attack. **Journal of Failure Analysis and Prevention**, v. 20, n. 5, p. 1803-1809, 2020.

NASCIMENTO, R. F.; LIMA, A. C. A.; VIDAL, C. B.; MELO, D. Q.; RAULINO, G. S. C. **Adsorção: aspectos teóricos e aplicações ambientais**. 2. ed. Fortaleza: Imprensa Universitária - UFC, 2020.

NASHIR, M.; SUWARNO. Efeito da concentração de ácido sulfúrico na taxa de corrosão do aço ASTM A213-T12. In: **Materiais Chave de Engenharia**. Trans Tech Publications Ltd, p. 213-217, 2020.

NUNES, L. P. **Fundamentos de Resistência à Corrosão**. Rio de Janeiro: Ed. Interciência: IBP: ABRACO, p. 1, 107, 146, 2007.

ODIDIKA, C. C.; AJIWE, V. I. E.; EBOAGU, N. C.; AWUZIE, C.H. Corrosion inhibitive action of *Euphorbia heterophylla* leaves extract on mild steel in 1M H₂SO₄ solution. **Open Science Journal of Analytical Chemistry**, v. 5, n. 1, p. 1-8, 2020.

OGUZIE, E. E.; WANG, S. G.; WANG, F. H. Corrosion and corrosion inhibition characteristics of bulk nanocrystalline ingot iron in sulphuric acid. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 12, n. 6, p. 721-728, 2008.

OLASUNKANMI, L. O.; EBENSO, E. E. Experimental and computational studies on propanone derivatives of quinoxalin-6-yl-4, 5-dihydropyrazole as inhibitors of mild steel corrosion in hydrochloric acid. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 561, p. 104-116, 2020.

O'NEILL, C. S. Anatomy of the shrimp plant, *Justicia brandegeana* (Acanthaceae). **SURG Journal**, v. 3, n. 2, p. 41-47, 2010.

PALANISAMY, G. Corrosion Inhibitors. **Corrosion Inhibitors**, p. 24, 2019.

PANCHAL, J.; SHAH, D.; PATEL, R.; SHAH, S.; PRAJAPATI, M.; SHAH, M. Comprehensive review and critical data analysis on corrosion and emphasizing on green eco-friendly corrosion inhibitors for oil and gas industries. **Journal of Bio-and Tribo-Corrosion**, v. 7, n. 3, p. 1-29, 2021.

PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, N. L.; SOUSA, R. M. F.; PIMENTA, G. S.; MARQUES, L. B. S. Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: a review. **Corrosion Science**, v. 58, p. 1-11, 2012.

POORNIMA, T.; NAYAK, J.; SHETTY, A. N. Effect of 4-(N, N-diethylamino) benzaldehyde thiosemicarbazone on the corrosion of aged 18 Ni 250 grade maraging steel in phosphoric acid solution. **Corrosion Science**, v. 53, n. 11, p. 3688-3696, 2011.

POPOOLA, L. T. Organic green corrosion inhibitors (OGCIs): a critical review. **Corrosion Reviews**, v. 37, n. 2, p. 71-102, 2019.

POSSANI, G. K.; SCHNEIDER, E. L.; SCIENZA, L. C. A proteção à corrosão do aço carbono numa perspectiva sustentável. **Anais: volume 01**, 2019.

QURAIISHI, M. A.; CHAUHAN, D. S.; ANSARI, F. A. Development of environmentally benign corrosion inhibitors for organic acid environments for oil-gas industry. **Journal of Molecular Liquids**, v. 329, p. 115514, 2021.

RATHOD, M. R.; MINAGALAVAR, R. L.; RAJAPPA, S. K. Effect of *Artabotrys odoratissimus* extract as an environmentally sustainable inhibitor for mild steel corrosion in 0.5 M H₂SO₄ media. **Journal of the Indian Chemical Society**, v. 99, n. 5, p. 100445, 2022.

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **Revista IBRACON de Estruturas e Materiais**, v. 8, p. 529-546, 2015.

RIBEIRO, S. M.; BONILLA, O. H.; LUCENA, E. M. P. Influência da sazonalidade e do ciclo circadiano no rendimento e composição química dos óleos essenciais de *Croton* spp. da Caatinga. **Iheringia, Série Botânica**, v. 73, n. 1, p. 31-38, 2018.

RIBEIRO, J. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica: Uma ferramenta nas investigações eletroquímicas. **Revista Virtual de Química**, v. 12, n. 6, 2020.

ROCHA, J. C.; GOMES, J. A. C. P.; D'ELIA, E. Aqueous extracts of mango and orange peel as green inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution. **Materials Research**, v. 17, p. 1581-1587, 2014.

ROCHA, J. C.; GOMES, J. A. C. P. Inibidores de corrosão naturais: proposta de obtenção de produtos ecológicos de baixo custo a partir de resíduos industriais. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 22, 2018.

RODRIGUES, J. P.; ZOTTELE, L.; BOROTO, R. C.; AOYAMA, E. M. Enraizamento e anatomia de estacas caulinares de *Justicia brandegeana* WASSH. & LB SM. (Acanthaceae) em diferentes substratos. **Revista Brasileira de Iniciação Científica**, v. 4, n. 1, p. 45-56, 2016.

SALLEH, S. Z.; YUSOFF, A. H.; ZAKARIA, S. K.; TAIB, M. A. A.; SEMAN, A. A.; MASRI, M. N.; MOHAMAD, M.; MAMAT, S.; SOBRI, S. A.; ALI, A.; TEO, P. T. Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 304, p. 127030, 2021.

SANTANA, C. A.; CUNHA, J. N.; RODRIGUES, J. G. A.; GRECO-DUARTE, J.; FREIRE, D. M. G.; D'ELIA, E. Aqueous extracts of the castor beans as a corrosion inhibitor of mild steel in HCl media. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 31, p. 1225-1238, 2020.

SANTOS, B. M.; SOUZA, R. A.; BEZERRA, E. C. M. Utilização de aços em dutos na indústria do petróleo. In. **10º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em petróleo e gás**, Natal - RN. Unidade Acadêmica de Engenharia de Petróleo, UFCG, 2019.

SARTIN, R. D.; PEIXOTO, J. C.; LOPES, D. B.; PAULA, J. R. Flora do Bioma Cerrado: Abordagem de estudos da família *Acanthaceae* Juss – Espécies Ornamentais no Brasil. **Fronteiras: Journal of Social, Technological and Environmental Science**, v. 3, n. 2, p. 164-179, 2014.

SARVGHAD, M.; DEL AGUILA, D.; WILL, G. Optimized corrosion performance of a carbon steel in dilute sulfuric acid through heat treatment. **Applied Surface Science**, v. 491, p. 460-468, 2019.

SATAPATHY, A. K.; GUNASEKARAN, G.; SAHOO, S. C.; AMIT, K.; RODRIGUES, P. V. Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**, v. 51, n. 12, p. 2848-2856, 2009.

SAXENA, A.; PRASAD, D.; HALDHAR, R.; SINGH, G.; KUMAR, A. Use of *Sida cordifolia* extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 1, p. 694-700, 2018a.

SAXENA, A.; PRASAD, D.; HALDHAR, R.; SINGH, G.; KUMAR, A. Use of *Saraca ashoka* extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄. **Journal of Molecular Liquids**, v. 258, p. 89-97, 2018b.

SHEHAWY, A. A.; IBRAHIM, M. T.; ABOUTALEB, E. S.; QARI, S. H. Bioactivity and biochemical efficacy of chitinase and *Justicia brandegeana* extract against Red Palm Weevil *Rhynchophorus ferrugineus* Olivier (Coleoptera: Curculionidae). **Food Science & Nutrition**, v. 8, n. 8, p. 4625-4636, 2020.

SIVAKUMAR, P. R.; SRIKANTH, A. P. Green corrosion inhibitor: A comparative study. *Sādhanā*, v. 45, n. 56, 2020.

SOUZA, A. V.; ROCHA, J. C.; GOMES, J. A. C. P.; PALERMO, L. C. M.; MANSUR, C. R. E. Development and application of a passion fruit seed oil microemulsion as corrosion inhibitor of P110 carbon steel in CO₂-saturated brine. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v. 599, p. 124934, 2020.

SUZHOU WALDUN STEEL. **Aço carbono AISI 1020**. Disponível em: <https://waldunsteel.com/pt/products/aisi-1020-carbon-steel/>. Acesso em 06 abr. 2022.

TACHIBANA, M.; ISHIDA, K.; WADA, Y.; AIZAWA, M.; FUSE, M. Study of polarization curve measurement method for type 304 stainless steel in BWR high temperature-high purity water. *Journal of Nuclear Science and Technology*, v. 46, n. 2, p. 132-141, 2009.

TAHERKHANI, M. Chemical constituents, total phenolic content, antimicrobial, antioxidant and radical scavenging properties, chelating ability, tyrosinase inhibition and in vitro cytotoxic effects of *Artemisia aucheri* herbs. *Pharmaceutical Chemistry Journal*, v. 50, n. 11, p. 736-745, 2017.

TAMALMANI, K.; HUSIN, H. Review on corrosion inhibitors for oil and gas corrosion issues. *Applied Sciences*, v. 10, n. 10, p. 3389, 2020.

TEIXEIRA, V. M.; OLIVEIRA, G. A.; REZENDE, M. J. C.; D'ELIA, E. Aqueous extract of Cumaru (*Dipteryx odorata*) seeds as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid solution. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 32, p. 413-428, 2021.

TOPOGRAPHIC-MAP. **Seropédica**. Disponível em: <https://pt-br.topographic-map.com/maps/g2d3/Serop%C3%A9dica/>. Acesso em 31 ago. 2022.

TORRES, V. V.; AMADO, R. S.; SÁ, C. F.; FERNANDEZ, T. L.; RIEHI, 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, n. 7, p. 2385-2392, 2011.

UL-HAMID, A. **A beginners' guide to scanning electron microscopy**. Cham, Switzerland: Springer International Publishing, 2018.

UMOREN, S. A.; SOLOMON, M. M.; OBOT, I. B.; SULEIMAN, R. K. A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, v. 76, p. 91-115, 2019.

URBINA, P. A. M.; BERTO, M.; GRECO, P.; SENSI, M.; BORGHI, S.; BORSARI, M.; BORTOLOTTI, C. A.; BISCARINI, F. Physical insights from the Frumkin isotherm applied to electrolyte gated organic transistors as protein biosensors. *Journal of Materials Chemistry C*, v. 9, n. 33, p. 10965-10974, 2021.

VALBON, A.; NEVES, M. A.; ECHEVARRIA, A. Anticorrosive effect of PVP 40000 against AISI 1020 carbon steel in HCl. *Materials Research*, v. 21, 2018.

VALBON, A.; RIBEIRO, B. F.; SOARES, M. A. F.; OLIVEIRA, M. C. C.; NEVES, M. A.; ACHEVARRIA, A. Extrato de hibisco-colibri como inibidor verde de corrosão do aço-carbono em ácido sulfúrico. *Química Nova*, v. 42, p. 797-802, 2019.

VERMA, G.; MISHRA, M. Development and optimization of UV-vis spectroscopy – A review. **World Journal of Pharmaceutical Research**, v. 7, n. 11, p. 1170-1180, 2018.

VERMA, D. K.; DEWANGAN, Y.; DEWANGAN, A. K.; ASATKAR, A. Heteroatom-based compounds as sustainable corrosion inhibitors: an overview. **Journal of Bio-and Tribo-Corrosion**, v. 7, n. 1, p. 1-18, 2021.

VICTORIA, S. N.; PRASAD, R.; MANIVANNAN, R. *Psidium guajava* leaf extract as green corrosion inhibitor for mild steel in phosphoric acid. **International Journal of Electrochemical Sciences**, v. 10, p. 2220-2238, 2015.

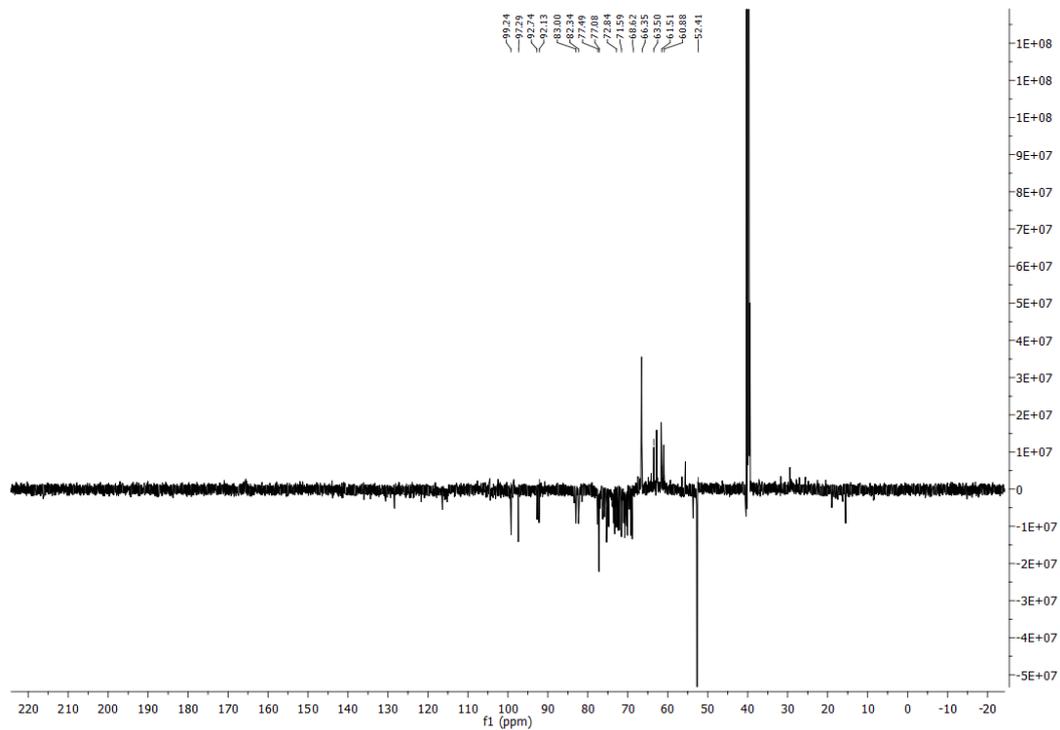
WEATHER SPARK. **Clima e condições meteorológicas médias em Seropédica no ano todo**. Disponível em: <https://pt.weatherspark.com/y/30560/Clima-caracter%C3%ADstico-em-Serop%C3%A9dica-Brasil-durante-o-ano>. Acesso em 31 ago. 2022.

WEI, H.; HEIDARSHENAS, B.; SHOU, L.; HUSSAIN, G.; LI, Q.; OSTRIKOV, K. Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art. **Materials Today Sustainability**, v. 10, p. 100044, 2020.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. v. 49. São Paulo: Edusp, 2003.

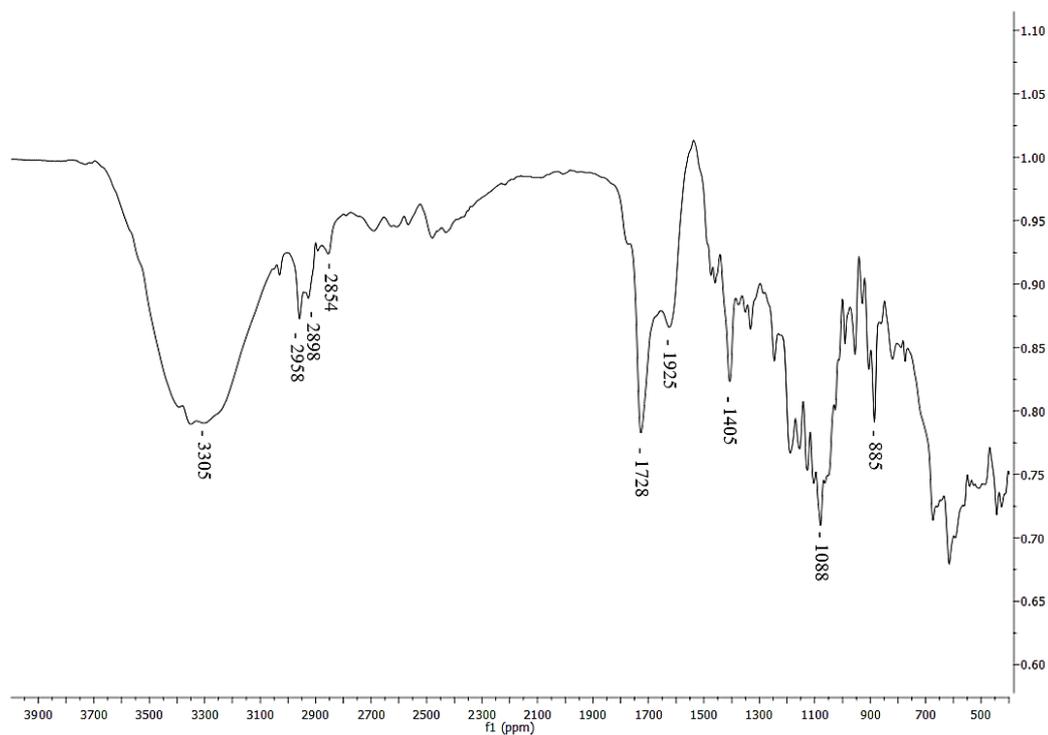
WORLD OF CHEMICALS. **Industrial Applications of Sulfuric Acid**. Disponível em: <https://www.worldofchemicals.com/430/chemistry-articles/industrial-applications-of-sulfuric-acid.html#:~:text=Sulphuric%20acid%20is%20an%20important,oil%20splitting%20and%20pH%2Dadjustments>. Acesso em 19 abr. 2022.

XU, B.; YANG, W.; LIU, Y.; YIN, X.; GONG, W.; CHEN, Y. Experimental and theoretical evaluation of two pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**, v. 78, p. 260-268, 2014.

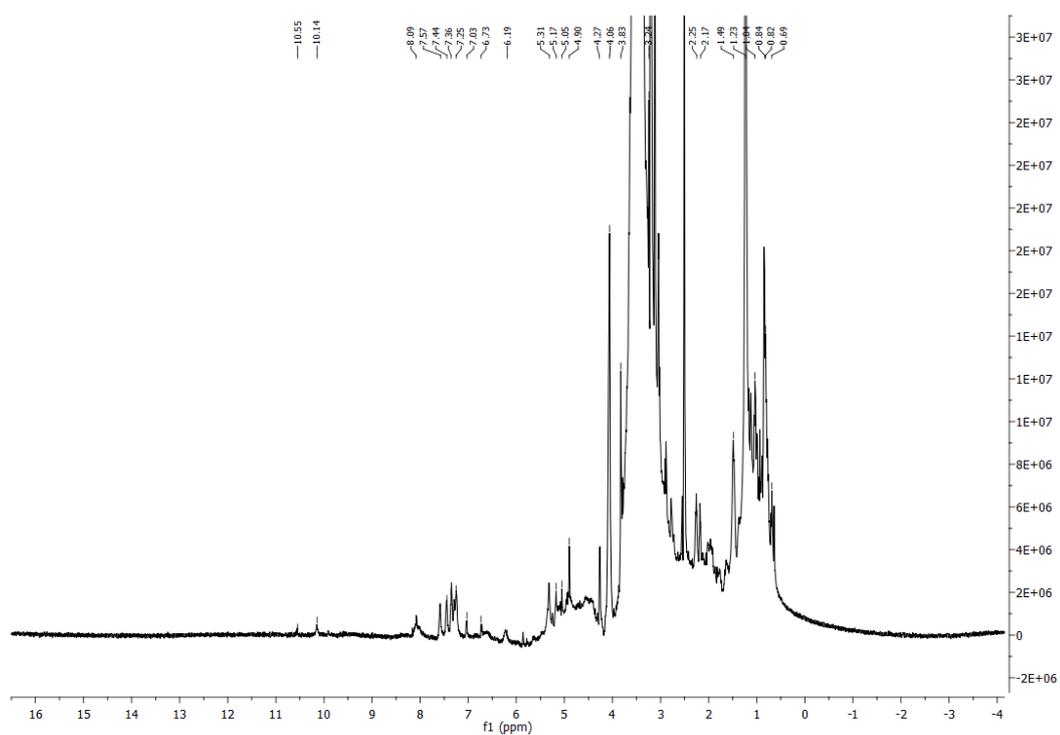


Espectro de RMN ^{13}C em DMSO-d_6 , na potência de 500 MHz para o extrato da *Justicia brandegeana* coletado em junho de 2021.

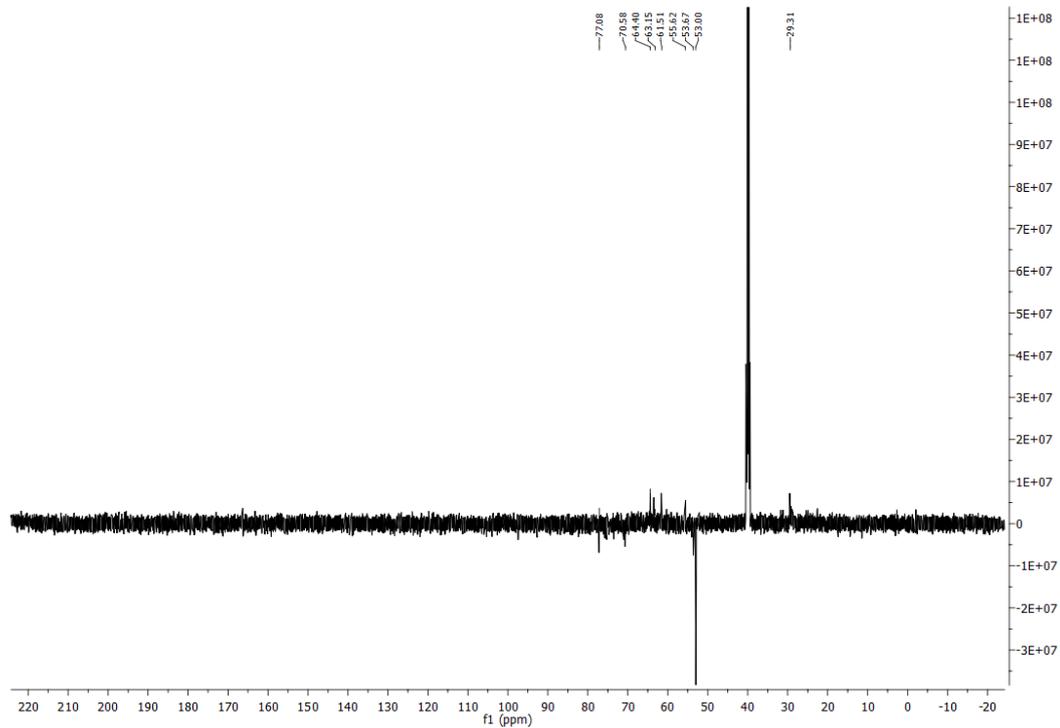
ANEXO B



Espectro de IV, em ATR, para o extrato em etanol da *Justicia brandegeana* coletado em outubro de 2021.



Espectro de RMN ^1H em DMSO-d_6 , na potência de 500 MHz para o extrato da *Justicia brandegeana* coletado em outubro de 2021.



Espectro de RMN ^{13}C em DMSO-d_6 , na potência de 500 MHz para o extrato da *Justicia brandegeana* coletado em outubro de 2021.