

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

TESE

**INVESTIGAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO
AÇO AISI 1020 EM MEIO ÁCIDO NA PRESENÇA DE
TIOSSEMICARBAZONAS, EXTRATOS VEGETAIS E
SUAS FORMULAÇÕES**

MARIANA DE ALBUQUERQUE ALMEIDA

2017

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

**INVESTIGAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO
AÇO AISI 1020 EM MEIO ÁCIDO NA PRESENÇA DE
TIOSEMICARBAZONAS, EXTRATOS VEGETAIS E
SUAS FORMULAÇÕES**

MARIANA DE ALBUQUERQUE ALMEIDA

**Sob orientação da Professora
Dra. Aurea Echevarria Aznar Neves Lima
e Co-Orientação da Professora
Dra. Márcia Cristina Campos de Oliveira**

Tese submetida como
requisito parcial para obtenção
do grau de **Doutor em Ciências**,
no curso de Pós-Graduação em
Química, Área de concentração
Química Orgânica.

**Seropédica, RJ
Maio de 2017**

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

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

d4471 de Albuquerque Almeida, Mariana, 1986-
INVESTIGAÇÃO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DO AÇO AISI
1020 EM MEIO ÁCIDO NA PRESENÇA DE TIOSSEMICARBAZONAS,
EXTRATOS VEGETAIS E SUAS FORMULAÇÕES / Mariana de
Albuquerque Almeida. - 2017.
129 f.

Orientadora: Aurea Echevarria.
Coorientadora: Márcia Cristina Campos de Oliveira.
Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro, PPGQ/Química, 2017.

1. Inibidores orgânicos de corrosão. 2. Atividade
anticorrosiva. 3. Tiossemicarbazonas. 4. Extratos
vegetais. I. Echevarria, Aurea , 1950-, orient. II.
Cristina Campos de Oliveira, Márcia, 1969-, coorient.
III Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
PPGQ/Química. IV. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARIANA DE ALBUQUERQUE ALMEIDA

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Ciências**,
no curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração Química Orgânica.

TESE APROVADA EM 10 /05/ 2017

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

Dr^a. Marcia Cristina Campos de Oliveira (UFRRJ) – Co-Orientadora

Dr^a. Beatriz Grosso Fleury (Departamento de Ecologia – UERJ)

Dr^a. Priscila Tamiasso Martinhon (Departamento de Físico-Química – UFRJ)

Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt (Departamento de Química - UFRRJ)

Dr. Luciano Ramos Suzart (Departamento de Química – UFRRJ)

**À minha família: meus
pais, José Carlos e
Marília, a minha irmã,
Fabrícia, meu marido,
Luiz Fernando e a
afilhada, Izabella por
todo apoio e incentivo.**

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus por fazer com que esse projeto se tornasse realidade, pois sempre me guiou em toda minha caminhada.

À professora Aurea Echevarria que sempre me ajudou, ensinou e com todo o seu carinho e paciência me conduziu durante esse projeto, pois sempre esteve presente em todos os momentos que precisei por mais ocupada que ela estivesse.

À professora Márcia C. C. de Oliveira, que mais do que uma professora ela é minha amiga. Obrigada por me passar todo o seu conhecimento e experiência, sempre esteve presente me apoiando e incentivando! Obrigada também por “me emprestar” o seu marido Nei Gomes, sempre com boas ideias, ajudou e muito neste projeto, nosso engenheiro de materiais.

À todo corpo docente do programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.

À todos os meus amigos dos laboratórios que sempre me deram apoio.

À todos os meus amigos da Rural que apesar de não estarem presentes no laboratório sempre estavam comigo.

À Camila, Naza e Sabrina, que me ajudaram bastante, pois sabem muito bem o que estou vivendo. Obrigada por estarem comigo tanto nos momentos de descontração como nos de desespero me ajudando a superar os problemas e me dando bastante força e apoio.

À todos os meus amigos, primos e tios que cada um na sua forma sempre me apoiaram.

Às minhas madrinhas que sempre foram pacientes e acessíveis, por mais ocupadas que estivessem, estavam disponíveis para me ajudar e ensinaram-me muito do que sei hoje. Obrigada por me “colocarem no útero”.

Ao meu marido Luiz Fernando, que foi o mais incansável de todos, pois viveu comigo o início, meio e fim deste projeto. Sempre teve palavras e atitudes de apoio a mim, desde ajudar com ideias para o projeto até ouvir os meus desabafos e me ajudar a superar todas as adversidades desta caminhada. Muito obrigada por fazer parte da minha vida, sem você seria muito difícil concluir esta etapa. TE AMO!

À minha avó, Dulcinéia, e meu avô, Sady, que mesmo *in memoriam*, tenho certeza que sempre estiveram perto de mim me guiando, incentivando e iluminando o meu caminho.

À minha irmã, Fabrícia muito obrigada por fazer parte desse projeto e estar sempre presente, mesmo sem entender nada do que faço você e Izabella foram muito importantes para mim. AMO VOCÊS!

Aos meus pais, José Carlos e Marília, na verdade nem tenho palavras para descrever a importância de vocês. Vocês são a base de tudo, obrigada por me darem a melhor educação e proporcionar com que eu chegasse até aqui. Vocês sempre foram o meu porto seguro, a minha fortaleza e um exemplo a ser seguido. Muito obrigada por tudo! AMO VOCÊS!

À UFRRJ, pela oportunidade e qualidade de ensino.

À CAPES, pelo apoio financeiro da bolsa.

À banca examinadora, por aceitar o convite.

À todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

Índice de Tabelas

Tabela 1: Rendimentos e pontos de fusão das tiossemicarbazonas sintetizadas.....	33
Tabela 2: Principais sinais de absorção dos espectros de IV das tiossemicarbazonas sintetizadas.....	36
Tabela 3: Principais deslocamentos químicos de RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ) das tiossemicarbazonas sintetizadas.	37
Tabela 4: Principais deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ) das tiossemicarbazonas sintetizadas.	38
Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L^{-1} de HCl frente a 2-clorobenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-Cl).....	42
Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L^{-1} de HCl frente a 2-hidroxibenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-OH) em diversas concentrações.....	43
Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L^{-1} de HCl frente a 2-hidroxibenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-F).....	43
Tabela 8: Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L^{-1} de HCl frente a 2-bromobenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-Br) em diversas concentrações.	44
Tabela 9: Parâmetros eletroquímicos obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L^{-1} de HCl para a 2-clorobenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-Cl) em diversas concentrações.....	49
Tabela 10: Parâmetros eletroquímicos obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L^{-1} de HCl para a 2-hidroxibenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-OH) em diversas concentrações.	49
Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L^{-1} de HCl para a 2-fluorobenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-F) em diversas concentrações.....	50

Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L ⁻¹ de HCl para a 2-bromobenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-Br) em diversas concentrações.....	50
Tabela 13: Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (C_{dl}) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L ⁻¹ de HCl na presença da TIO-Cl.	52
Tabela 14. Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (C_{dl}) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L ⁻¹ de HCl na presença da TIO-OH.....	52
Tabela 15. Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (C_{dl}) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1mol.L ⁻¹ de HCl na presença da TIO-F.....	53
Tabela 16. Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (C_{dl}) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L ⁻¹ de HCl na presença da TIO-Br.....	53
Tabela 17. Parâmetros termodinâmicos obtidos para a adsorção da TIO-Cl, TIO-OH, TIO-F e TIO-Br sobre a superfície metálica.	56
Tabela 18: Taxonomia da espécie <i>Talinum triangulare</i>	62
Tabela 19: Taxonomia da espécie <i>Physalis angulata</i>	65
Tabela 20: Taxonomia da espécie <i>Theobroma cacao L</i>	68
Tabela 21: Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L ⁻¹ de HCl frente ao extrato aquoso TUS de <i>T. triangulare</i>	78
Tabela 22. Parâmetros eletroquímicos obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L ⁻¹ de HCl para o extrato aquoso de <i>T. triangulare</i> TUS.....	80
Tabela 23. Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (C_{dl}) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L ⁻¹ de HCl para o extrato aquoso de <i>T. triangulare</i> TUS.....	81
Tabela 24: Parâmetros eletroquímicos obtidos por Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L ⁻¹ de HCl frente extratos CD, CS e CH. .	84
Tabela 25. Parâmetros eletroquímicos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L ⁻¹ de HCl para os extratos CD, CS e CH nas concentrações 0,1 mg.mL ⁻¹ e 0,2 mg.mL ⁻¹	87

Tabela 26. Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (<i>C_{dl}</i>) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L ⁻¹ de HCl na presença dos extratos CD, CS e CH.....	88
Tabela 27. Parâmetros eletroquímicos obtidos por Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L ⁻¹ de HCl frente ao extrato PA.....	89
Tabela 28. Parâmetros eletroquímicos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L ⁻¹ de HCl para o extrato aquoso PA nas concentrações 0,1 mg.mL ⁻¹ e 0,2 mg.mL ⁻¹	91
Tabela 29: Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (<i>C_{dl}</i>) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L ⁻¹ de HCl na presença do extrato aquoso PA.....	92
Tabela 30. Parâmetros eletroquímicos obtidos por Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L ⁻¹ de HCl frente a fração PFAC.....	93
Tabela 31. Parâmetros eletroquímicos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L ⁻¹ de HCl para a fração PFAC nas concentrações 0,1 mg.mL ⁻¹ e 0,2 mg.mL ⁻¹	95
Tabela 32. Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (<i>C_{dl}</i>) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L ⁻¹ de HCl na presença da fração PFAC.	96
Tabela 33. Percentual de inibição obtido por espectroscopia de impedância eletroquímica para TIO-OH, 10.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ e 40.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ , e os extratos vegetais testados (TUS, CD, CS, CH, PA, PFAC).....	98
Tabela 34. Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L ⁻¹ de HCl para as formulações de tiossemicarbazonas 10.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ com 0,2 mg.mL ⁻¹ TUS.....	99
Tabela 35. Parâmetros eletroquímicos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L ⁻¹ de HCl para formulações de tiossemicarbazonas 10.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ com 0,2 mg.mL ⁻¹ TUS.....	101
Tabela 36. Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (<i>C_{dl}</i>) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L ⁻¹ de HCl na presença das formulações contendo as tiossemicarbazonas (10.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹) e TUS (0,2 mg.mL ⁻¹).	102
Tabela 37. Percentual de inibição obtido por polarização Potenciodinâmica (PP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para as tiossemicarbazonas 10.10 ⁻⁶	

mol.L ⁻¹ , o extrato TUS 0,2 mg.mL ⁻¹ e as suas formulações (TIO 10.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹ + 0,2 mg.mL ⁻¹ TUS).....	103
Tabela 38. Parâmetros obtidos por Perda de Massa para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.l ⁻¹ de HCl.	105
Tabela 39. Parâmetros obtidos por Perda de Massa para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.l ⁻¹ de HCl para as formulações de TIO-Cl (10.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹) com TUS (0,2 mg.mL ⁻¹).....	106
Tabela 40. Parâmetros obtidos por Perda de Massa para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.l ⁻¹ de HCl para as formulações de TIO-OH (10.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹) com TUS (0,2 mg.mL ⁻¹).....	106

Índice de Figuras

Figura 1: Exemplo do mecanismo de corrosão química.	3
Figura 2: Mecanismo eletroquímico de corrosão (adaptado de GOULART, 2010).....	4
Figura 3: Reações de redução do minério de ferro (1) e de oxidação do ferro (2) (adaptado de RAMANATHAN, 1997).....	6
Figura 4: Esquema de uma célula eletroquímica composta por três eletrodos e a passagem de corrente.	8
Figura 5: Estrutura das etanolaminas utilizadas como inibidores de corrosão.	11
Figura 6: Estrutura química do (E)-2-metil-N-(tiofen-2-yl-metilideno) anilina (AOUNITI et al., 2016).....	12
Figura 7: Estrutura do Benzotriazol (BTA).	13
Figura 8: Estrutura química dos compostos terpênicos eugenol (a), metileugenol (b), β -cariofileno (c) e mirceno (d) (ANUPAMA et al., 2015).....	15
Figura 9: Processo de formação do complexo lausona-Fe ²⁺ (OSTOVARI et al., 2009).	15
Figura 10: Arranjo esquemático para obtenção das curvas de polarização, onde ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência e CE = contra eletrodo (Woly nec, 2003).	19
Figura 11: Esquema ilustrativo da passagem de corrente pelo sistema.	19
Figura 12: Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão (Woly nec, 2003).....	20
Figura 13: Diagrama de Nyquist (Woly nec, 2003).	22
Figura 14: Sistema experimental clássico para representação das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos (Woly nec, 2003).....	23
Figura 15: esqueleto base da estrutura das tiossemicarbazonas.	25
Figura 16: Representação do modo de adsorção da tiossemicarbazona sobre uma superfície metálica (GOULART et al., 2013).	25
Figura 17: Estrutura química da 3-piridinacarboxaldeído (KHALED et al., 2010).....	26

Figura 18: Reação para obtenção da tiossemicarbazona.	29
Figura 19: Mecanismo proposto para síntese das tiossemicarbazonas (TENÓRIO et al., 2005).	34
Figura 20: Formas tautoméricas das tiossemicarbazonas (Tiona-Tiol).	36
Figura 21: Ilustração da formação de ligação de hidrogênio intramolecular que pode ocorrer nas tiossemicarbazonas.	37
Figura 22: Estrutura de ressonância das tiossemicarbazonas.	38
Figura 23: Sobreposição das curvas de Tafel para 2-clorobenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-Cl) frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de HCl 1 mol.L ⁻¹	40
Figura 24: Sobreposição das curvas de Tafel para 2-hidroxibenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-OH) frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de HCl 1 mol.L ⁻¹	40
Figura 25: Sobreposição das curvas de Tafel para 2-fluorobenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-F) frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de HCl 1 mol.L ⁻¹	41
Figura 26: Sobreposição das curvas de Tafel para 2-bromobenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-Br) frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de HCl 1 mol.L ⁻¹	41
Figura 27: Velocidade de corrosão x concentração do inibidor.	45
Figura 28: Sobreposição dos gráficos de Nyquist da TIO-Cl, nas diversas concentrações ensaiadas frente ao aço carbono AISI 1020 em meio ácido.	46
Figura 29: Sobreposição dos gráficos de Nyquist da TIO-OH, nas diversas concentrações ensaiadas.	47
Figura 30: Sobreposição dos gráficos de Nyquist da TIO-F, nas diversas concentrações ensaiadas.	47
Figura 31: Sobreposição dos gráficos de Nyquist da TIO-Br, nas diversas concentrações ensaiadas.	48
Figura 32: Circuito equivalente utilizado para os ajustes dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.	51

Figura 33: Isoterma de Langmuir para a adsorção da TIO-Cl sobre a superfície metálica.....	54
Figura 34: Isoterma de Langmuir para a adsorção da TIO-OH sobre a superfície metálica.....	55
Figura 35: Isoterma de Langmuir para a adsorção da TIO-F sobre a superfície metálica.....	55
Figura 36: Isoterma de Langmuir para a adsorção da TIO-Br sobre a superfície metálica.....	56
Figura 37: Gráfico de BODE da TIO-Cl.	57
Figura 38: Gráfico de BODE da TIO-OH.	58
Figura 39: Gráfico de BODE da TIO-F.....	58
Figura 40: Gráfico de BODE da TIO-Br.	59
Figura 41: A espécie vegetal <i>Talinum triangulare</i>	63
Figura 42: Compostos isolados de extrato de caule e folhas em <i>T. triangulare</i> (AMORIM et al., 2014).....	64
Figura 43: Folhas, flor e fruto de <i>Physalis angulata</i>	65
Figura 44: Esqueletos básicos de vitaesteróides (TOMASSINI <i>et al.</i> , 2000).	67
Figura 45: O fruto cacau, polpa e sementes.	68
Figura 46: Estrutura das procianidinas presentes no cacau (CÁDIZ-GURREA et al., 2014).	69
Figura 47: Estrutura geral da pectina (adaptado COELHO, 2008).	76
Figura 48: Sobreposição das curvas de Polarização Potenciodinâmica do extrato aquoso de <i>T. triangulare</i> obtido em banho de ultrassom (TUS) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.	78
Figura 49: Sobreposição dos gráficos de Nyquist para o extrato aquoso obtido em banho de ultrassom (TUS) de <i>T. triangulare</i>	80
Figura 50: Sobreposição das curvas de Tafel do extrato aquoso por decocção da casca de cacau (CD) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.	83

Figura 51: Sobreposição das curvas de Tafel do extrato aquoso por ultrassom da casca de cacau (CS) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.	83
Figura 52: Sobreposição das curvas de Tafel do extrato hidroalcolico da casca de cacau (CH) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.	84
Figura 53: Sobreposição das curvas de Nyquist dos extratos de casca de cacau CD, CS e CH frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.	86
Figura 54: Sobreposição das curvas de Tafel do extrato aquoso de <i>P. angulata</i> (PA) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.	89
Figura 55: Sobreposição das curvas de Nyquist do extrato aquoso de <i>P. angulata</i> (PA) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.	90
Figura 56: Sobreposição das curvas de Tafel da fração em acetato de etila do extrato das folhas de <i>P. angulata</i> (PFAC) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.	93
Figura 57: Sobreposição das curvas de Nyquist da fração em acetato de etila das folhas de <i>P. angulata</i> (PFAC) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio de HCl 1 mol.L ⁻¹	94
Figura 58: Sobreposição das curvas de Tafel das formulações contendo as tiossemicarbonas (10.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹) e TUS (0,2 mg.mL ⁻¹) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.	99
Figura 59: Sobreposição das curvas de Nyquist das formulações contendo as tiossemicarbonas (10.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹) e TUS (0,2 mg.mL ⁻¹) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.	100
Figura 60: Circuito equivalente utilizado para os ajustes dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.	101
Figura 61: Gráfico de tempo x velocidade de corrosão das formulações TIO-Cl + TUS e TIO-OH + TUS.	104
Figura 62: Gráfico de tempo x eficiência em inibição das formulações TIO-Cl + TUS e TIO-OH + TUS.	104
Figura 63: Espectro de Infravermelho da TIO-Cl.	117
Figura 64: Espectro de RMN ¹ H da TIO-Cl.	118
Figura 65: Espectro de RMN ¹³ C da TIO-Cl.	119

Figura 66: Espectro de Infravermelho da TIO-OH.	120
Figura 67: Espectro de RMN ¹ H da TIO-OH.	121
Figura 68: Espectro de RMN ¹³ C da TIO-OH.....	122
Figura 69: Espectro de Infravermelho da TIO-F.....	123
Figura 70: Espectro de RMN ¹ H da TIO-F.....	124
Figura 71: Espectro de RMN ¹³ C da TIO-F.	125
Figura 72: Espectro de Infravermelho da TIO-Br.	126
Figura 73: Espectro de RMN ¹ H da TIO-Br.	127
Figura 74: Espectro de RMN ¹³ C da TIO-Br.....	128

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

b_a	coeficiente anódico de Tafel
b_c	coeficiente catódico de Tafel
C_{dl}	capacitância de dupla camada
CD	extrato aquoso da casca do fruto de cacau por decocção
CH	extrato hidroalcolico da casca do fruto de cacau
CS	extrato aquoso da casca do fruto de cacau por ultrassom
DMSO	Dimetilsulfóxido
E_{corr}	potencial de corrosão
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
I	corrente
i	densidade de corrente
i_a	densidade de corrente anódica
i_c	densidade de corrente catódica
i_{corr}	densidade de corrente de corrosão
IV	Infravermelho
PA	extrato aquoso de <i>Physalis angulata</i>

PFAC	extrato hidroalcoólico das folhas de <i>Physalis angulata</i> e fração em acetato de etila
PP	Polarização Potenciodinâmica
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
R_{ct}	resistência a transferência de carga
R_p	resistência a polarização
TIO-Br	2-Bromobenzaldeído-tiossemicarbazona
TIO-Cl	2-Clorobenzaldeído-tiossemicarbazona
TIO-F	2-Fluorobenzaldeído-tiossemicarbazona
TIO-OH	2-Hidroxibenzaldeído-tiossemicarbazona
TUS	extrato aquoso de <i>Talinum triangulare</i> por irradiação de ultrassom
V_{corr}	velocidade de corrosão
δ	deslocamento químico
η	percentual de eficiência em inibição
ν	estiramento
θ	grau de cobertura do inibidor

Sumário

CAPÍTULO 1	1
1.1. INTRODUÇÃO	1
1.1.1 A Corrosão.....	1
1.1.1.1. Corrosão Química	3
1.1.1.2. Corrosão Eletroquímica	4
1.1.1.2.1 Aspectos eletroquímicos da corrosão.....	5
1.1.2. Os Agentes Inibidores da Corrosão	8
1.1.2.1. Espécies Vegetais como Agentes Inibidores de Corrosão	13
1.1.3. Técnicas de Avaliação da Atividade Anticorrosiva.....	16
1.1.3.1. Perda de Massa	16
1.1.3.2. Polarização Potenciodinâmica.....	18
1.1.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	21
CAPÍTULO 2	24
2.1. INTRODUÇÃO	24
2.1.1. As Tiossemicarbazonas.....	24
2.2. OBJETIVO	27
2.2.1. Objetivo Geral	27
2.2.2. Objetivos Específicos	27
2.3. MATERIAIS E MÉTODOS	28
2.3.1. Equipamentos	28
2.3.2. Reagentes e Solventes	28
2.3.3. Metodologia.....	29
2.3.3.1. Síntese das Tiossemicarbazonas.....	29
2.3.4. Determinação da Atividade Anticorrosiva.....	31
2.3.4.1. Polarização Potenciodinâmica	31

2.3.4.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	32
2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	33
2.4.1 Síntese das Tiossemicarbazonas	33
2.4.1.1. Caracterização espectroscópica das tiossemicarbazonas.....	35
2.4.1.1.1. Infravermelho.....	35
2.4.1.1.2. Ressonância Magnética Nuclear.....	36
2.4.1.1.2.1. RMN ¹ H	37
2.4.1.1.2.2. RMN ¹³ C.....	38
2.4.2. Determinação da Atividade Anticorrosiva das Tiossemicarbazonas.....	39
2.4.2.1. Polarização Potenciodinâmica	39
2.4.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	45
2.5. Conclusões	60
CAPÍTULO 3	61
3.1 INTRODUÇÃO	61
3.1.1. Os vegetais como agentes inibidores da corrosão	61
3.1.2. Espécie vegetal <i>Talinum triangulare</i> (Portulacaceae).....	61
3.1.3. Espécie vegetal <i>Physalis angulata</i> L. (Solanaceae).....	65
3.1.4. Espécie vegetal <i>Theobroma cacao</i> L. (Esterculiaceae)	68
3.2. OBJETIVO	71
3.2.1. Objetivo Geral	71
3.2.2. Objetivos Específicos	71
3.3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	72
3.3.1. Equipamentos	72
3.3.2. Solventes	72
3.3.3. Metodologia	72
3.3.3.1. Identificação e coleta das espécies vegetais.....	72
3.3.3.2. Obtenção dos extratos vegetais.....	73

3.3.3.2.1. Extrato aquoso de <i>T. triangulare</i> por irradiação de ultrassom (TUS).....	73
3.3.3.2.2. Extrato aquoso de <i>P. angulata</i> (PA)	73
3.3.3.2.3. Extrato hidroalcoólico das folhas de <i>P. angulata</i> e fração em acetato de etila (PFAC)	73
3.3.3.2.4. Extrato aquoso da casca do fruto de cacau por irradiação de ultrassom (CS) e Decocção (CD)	73
3.3.3.2.5. Extrato hidroalcoólico da casca do fruto de cacau (CH)	74
3.3.3. Determinação da Atividade Anticorrosiva.....	74
3.3.4.1. Ensaio Eletroquímico.....	74
3.3.4.1.1. Polarização Potenciodinâmica.....	74
3.3.4.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	74
3.3.4.2. Perda de Massa	75
3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	76
3.4.1. Obtenção dos extratos e seus rendimentos.....	76
3.4.2. Determinação da Atividade Anticorrosiva dos Extratos Vegetais.....	77
3.4.2.1. Ensaio de Polarização Potenciodinâmica realizados com o extrato aquoso de <i>T. triangulare</i> obtido por ultrassom (TUS).....	77
3.4.2.2 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica realizados com <i>T. triangulare</i> por ultrassom (TUS)	79
3.4.2.3. Ensaio de Polarização Potenciodinâmica realizados com extratos das cascas dos frutos de cacau (<i>Theobroma cacao L.</i>).....	82
3.4.2.4. Ensaio de espectroscopia de Impedância Eletroquímica realizados com extratos aquosos das cascas do cacau (<i>Theobroma cacao L.</i>).....	85
3.4.2.5. Ensaio de Polarização Potenciodinâmica realizados com o extrato aquoso de <i>Physalis angulata</i> (PA).....	88
3.4.2.6. Ensaio de espectroscopia de Impedância Eletroquímica realizados com o extrato aquoso de <i>Physalis angulata</i> (PA)	90
3.4.2.7. Ensaio de Polarização Potenciodinâmica realizados com a fração do extrato hidroalcoólico em acetato de etila das folhas de <i>Physalis angulata</i> (PFAC)	92
3.4.2.8. Ensaio de espectroscopia de Impedância Eletroquímica realizados com a fração em acetato de etila das folhas de <i>Physalis angulata</i> (PFAC)	94

3.4.3. Formulações.....	96
3.4.3.1. Avaliação da Atividade Anticorrosiva das Formulações por Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	97
3.4.3.2. Perda de Massa	103
3.5. CONCLUSÕES	107
4. CONSIDERAÇÕES FINAIS	108
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	109
6. ANEXOS.....	117
6.1. Espectros das Tiossemicarbazonas	117
6.1.1. 2-Clorobenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-Cl).....	117
6.1.2. 2-Hidroxibenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-OH).....	120
6.1.3. 2-Fluorbenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-F).....	123
6.1.4. 2-Bromobenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-Br)	126
7. Apêndice.....	129
7.1. Artigos publicados	129

RESUMO

Nesta Tese é apresentada a avaliação de quatro tiossemicarbazonas, dos extratos das espécies vegetais *Talinum triangulare*, *Physalis angulata* e *Theobroma cacao L.*, além de formulações obtidas pela combinação extrato vegetal:tiossemicarbazonas, como inibidores de corrosão frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de ácido clorídrico. As tiossemicarbazonas foram obtidas com bom grau de pureza, em rendimentos satisfatórios e, caracterizadas por IV, RMN de ^1H e ^{13}C . O extrato aquoso de *Talinum triangulare* foi obtido em aparelho de ultrassom, os extratos da espécie *Physalis angulata*, foram obtidos sob maceração em água e ~~o outro~~ em acetato de etila; já os extratos aquosos da espécie *Theobroma cacao L.* foram obtidos em aparelho de ultrassom e decocção e, finalmente, o extrato hidroalcoólico foi obtido por maceração em etanol:água (80:20).

As tiossemicarbazonas, os extratos vegetais e suas formulações foram testadas frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução 1mol.L^{-1} de HCl. Para tal avaliação foi utilizada a técnica gravimétrica de Perda de Massa e as técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Os resultados mostraram que a presença de tiossemicarbazonas, bem como, das formulações aumentam significativamente a resistência do aço carbono AISI 1020 em ácido.

Os resultados obtidos nos diferentes ensaios utilizados (Perda de Massa, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica) mostraram que estas técnicas são complementares quanto a avaliação da inibição da corrosão. A melhor eficiência anticorrosiva foi observada para as tiossemicarbazonas cloro e hidroxí-substituídas e, para suas formulações com o extrato da *T. triangulare* obtendo-se 88% e 87% de eficiência por espectroscopia de impedância eletroquímica, respectivamente.

Palavras-chave: inibidores orgânicos de corrosão, tiossemicarbazonas, *Talinum triangulare*, *Physalis angulata*, *Theobroma cacao L.*, atividade anticorrosiva, Perda de Massa, Polarização Potenciodinâmica, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

ABSTRACT

This dissertation presents the evaluation of four thiosemicarbazones, from extracts of species of vegetables *Talinum triangulare*, *Physalis angulata* e *Theobroma cacao L.* besides formulation obtained from the combination extract of thiosemicarbazones vegetables as corrosion inhibitor in the presence of carbon steel AISI 1020. Thiosemicarbazones were obtained with good level of purity, satisfactory throughput and identified by NMR of ^1H and ^{13}C . The watery extract of *Talinum triangulare* was obtained using ultrasound device. The extracts of *Physalis angulata* species were obtained by maceration in water and the other one in ethyl acetate. The watery extracts of *Theobroma cacao L.* species were obtained using ultrasound device and decoction and hydroalcoholic extract was obtained by maceration in ethanol:water (80:20).

The thiosemicarbazones, the vegetable extracts and their formulation were tested in the presence of corrosion of carbon steel AISI 1020 in solution 1 mol. L^{-1} of HCl. For this evaluation it was used the gravimetric technique of weight loss and electrochemical techniques of potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. The results showed that the presence of thiosemicarbazones, as well as, the formulation increased significantly the resistance of carbon steel AISI 1020 in acidic medium.

The results obtained in different used essays (weight loss, potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy) show that these techniques are complementary in relation to the evaluation of corrosion inhibition. The best anti-corrosion efficiency was observed for thiosemicarbazone chloro and hydroxy-substituted and its formulations with the extract of *T. triangulare* achieving 88% and 87% of efficiency, by electrochemical impedance spectroscopy, respectively.

Key words: organic inhibitors of corrosion, thiosemicarbazones, *Talinum triangulare*, *Physalis angulata*, *Theobroma cacao L.*, anticorrosive activity, weight loss, Potentiodynamic Polarization, Electrochemical Impedance Spectroscopy.

CAPÍTULO 1

1.1. INTRODUÇÃO

1.1.1 A Corrosão

A corrosão pode ser definida como a deterioração total ou parcial de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional apresenta alterações prejudiciais indesejáveis, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso. Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam (GENTIL, 2011).

Este processo de destruição de um material ocorre devido a uma reação com o seu ambiente, geralmente, na presença de oxigênio e umidade, envolvendo duas reações eletroquímicas, oxidação e redução, onde a oxidação ocorre na região anódica e a redução na região catódica (NOOR, 2011). Esse processo químico de degradação de materiais baseia-se, principalmente, nas reações de oxidação de metais, ou seja um processo inverso ao observado em sua produção. Na indústria siderúrgica os óxidos metálicos são usados como materiais de partida, por exemplo, e obtém-se o metal em estado elementar através de reações de redução, a reação de corrosão pode ser observada como a reação no sentido inverso (POMINI, 2013).

Frequentemente, a corrosão causa diferentes problemas nas mais variadas atividades, como por exemplo, na indústria química, petrolífera, petroquímica, naval, da construção civil, automobilística, nos meios de transporte aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na odontologia (restaurações metálicas, aparelhos de próteses), na medicina (ortopedia) e em obras de arte como monumentos e esculturas (GENTIL, 2011).

Os materiais podem sofrer corrosão quando expostos à meio agressivo. Porém é de extrema importância o conhecimento do sistema como um todo antes de se propor a utilização de um material, pois um meio pode ser agressivo para um determinado material, mas ser indiferente a outro. Assim, no estudo dos processos corrosivos deve-se sempre considerar as variáveis dependentes do material, do meio corrosivo e das condições operacionais, uma vez que o estudo em conjunto dessas variáveis permitirá indicar o material mais adequado a ser utilizado. De forma geral, os processos corrosivos podem estar vinculados aos seguintes meios agressivos: (GENTIL, 2011; FELIPE *et al.*, 2013).

- Atmosfera (material particulado, umidade, gases: CO, CO₂, SO₂, H₂S, NO₂)
- Água (organismos dispersos, sólidos suspensos, chuva ácida, e outros)
- Solo (acidez, porosidade)
- Produtos químicos

A importância de um determinado fenômeno, normalmente, é medida a partir do custo imposto à sociedade devido a sua ocorrência. Sob este aspecto a corrosão ocupa uma posição de destaque, tal o montante de recursos anualmente, despendidos no seu combate e implementação dos sistemas de proteção (SERRA *et al.*, 2001).

Um dos principais problemas da indústria é a corrosão dos materiais, ela está diretamente relacionada a perdas econômicas significativas, tais como: aumento com gastos na manutenção, desperdício, perda ou contaminação dos produtos, redução de produtividade, entre outros, tais problemas, dependendo da escala, podem até levar uma empresa a falência (GUTIÉRRES *et al.*, 2016).

Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos, porém a corrosão em meio aquoso (corrosão eletroquímica) é a mais comum, pois a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, na qual a água é o principal solvente (WOLYNEC, 2003).

Dependendo do tipo de ação e do meio corrosivo sobre o material, os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos, abrangendo todos os casos de deterioração por corrosão: Corrosão Eletroquímica e Corrosão Química.

1.1.1.1. Corrosão Química

No mecanismo de corrosão química não se tem o transporte de cargas ou elétrons, não havendo a formação, portanto, de uma corrente elétrica, na verdade este mecanismo de corrosão decorre do ataque de um agente químico diretamente sobre o material. Este processo consiste na reação química entre o meio corrosivo e o material exposto, resultando na formação de um produto de corrosão sobre a superfície do material. Esse mecanismo de corrosão, normalmente, ocorre em altas temperaturas, pois a baixas temperaturas ou a temperatura ambiente, o sistema não tem energia suficiente para que ocorra a reação entre o material e o meio corrosivo, portanto fornos, caldeiras e unidades de processo são exemplos onde ocorre tal mecanismo de corrosão.

A Figura 1 mostra um exemplo de corrosão química, onde o meio corrosivo é o sulfeto de hidrogênio (H_2S) e o metal a ser agredido é o ferro. Este exemplo mostra uma placa de ferro reagindo com sulfeto de hidrogênio (H_2S), na ausência de umidade. Primeiramente, ocorre a adsorção do gás H_2S na superfície do ferro e, em seguida, o H_2S reage com o ferro formando uma película de sulfeto ferroso (FeS), o qual é produto de corrosão. Esse mecanismo de corrosão é bastante comum na indústria petrolífera tanto na produção de petróleo quanto na sua extração (GOULART, 2010).

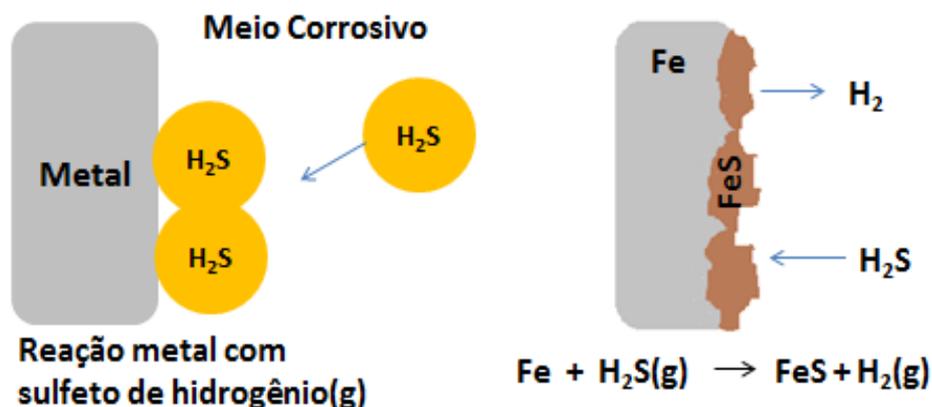


Figura 1: Exemplo do mecanismo de corrosão química.

1.1.1.2. Corrosão Eletroquímica

Devido ao fato da maioria das deteriorações ocorrerem em meio aquoso, os processos de maior destaque são os de caráter eletroquímico com condução iônica através do eletrólito em contato com o metal atrelado a uma passagem de corrente elétrica. A característica fundamental do mecanismo da corrosão eletroquímica é que ela só se verifica em presença de eletrólito, ou seja, este processo causa a deterioração do metal devido à ação dos eletrólitos sobre o mesmo. Para que a reação de corrosão ocorra, é necessário que aconteçam, simultaneamente, a reação anódica e a reação catódica, as quais são iniciadas devido ao contato do eletrólito com o metal. A reação anódica, ou seja, reação de oxidação, na qual o metal é dissolvido e transferido para a solução na forma de íons metálicos libera elétrons, os quais se deslocam para outros pontos do metal onde ocorre a reação catódica, reação de redução, a qual consome elétrons, causando assim a deterioração do metal. A Figura 2 mostra um exemplo do mecanismo de corrosão eletroquímica em diferentes meios (GOULART, 2010; FELIPE *et al.*, 2013).

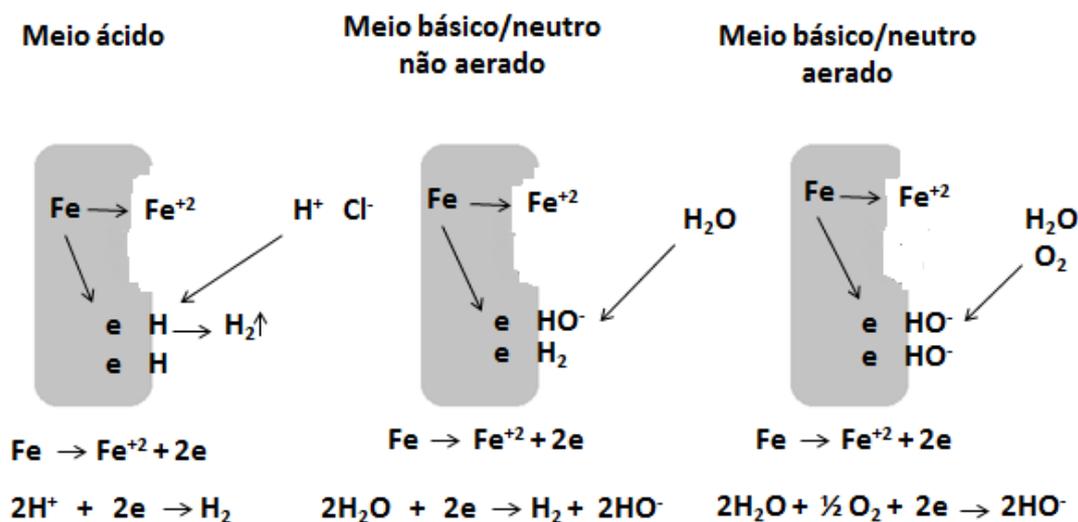


Figura 2: Mecanismo eletroquímico de corrosão (adaptado de GOULART, 2010).

Ao analisar a Figura 2, nota-se que nos 3 meios ocorreu a reação de oxidação do ferro produzindo Fe^{+2} , já as reações de redução não seguem um padrão. No meio ácido ocorre a redução do H^+ gerando H_2 , no meio básico não aerado tem-se a redução da água produzindo H_2 e duas hidroxilas (HO^-) e, no meio básico aerado ocorre a redução do oxigênio com produção de duas hidroxilas (HO^-).

1.1.1.2.1 Aspectos eletroquímicos da corrosão

Uma reação é considerada eletroquímica se estiver associada a passagem de corrente elétrica através de uma distância finita, maior que a distância interatômica (RAMANATHAN, 1997).

A reação de corrosão pode ser representada de forma similar a qualquer outra reação química, pela termodinâmica ou pela cinética. A termodinâmica fornece uma medida quantitativa da tendência de uma reação ocorrer em um determinado sentido, assim o grau de avanço está associado à variação da energia livre (ΔG). A termodinâmica prevê as reações de corrosão, porém não fornece qualquer informação sobre a velocidade com que a reação atinge o equilíbrio, ou sobre seu mecanismo detalhado. Já a cinética fornece informações sobre o mecanismo e velocidade das reações (RAMANATHAN, 1997; WOLYNEC, 2003).

A maioria dos elementos metálicos existem na natureza na sua forma mais estável, em forma de minérios (na forma de óxidos, sulfetos e carbonatos). Na indústria eles sofrem um processo de redução, com o intuito de se obter o metal. Durante o processo de usinagem, o minério sofre redução e produz o metal (reação 1), como a forma mais estável do metal é na forma de óxidos, carbonatos e sulfetos, o metal, espontaneamente, tende a voltar para sua forma mais estável, sofrendo oxidação (reação 2) (Figura 3). Ou seja, o processo corrosivo nada mais é que o metal que foi reduzido na indústria voltar a sua forma mais estável, retornar ao seu estado de menor energia, a figura 3 mostra um exemplo do que ocorre com o minério de ferro (RAMANATHAN, 1997; FELIPE *et al.*, 2013).

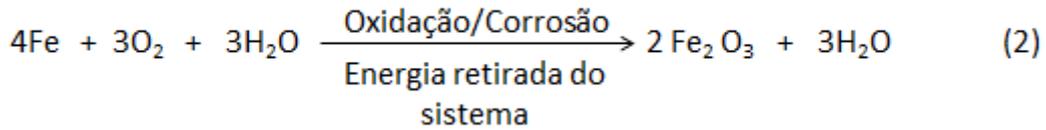
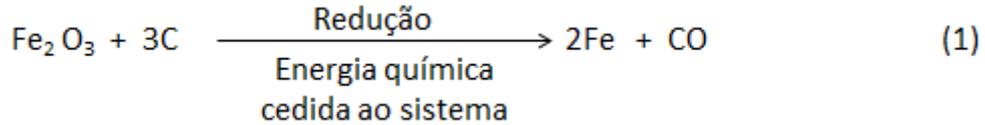


Figura 3: Reações de redução do minério de ferro (1) e de oxidação do ferro (2) (adaptado de RAMANATHAN, 1997).

Conforme citado anteriormente, a tendência de uma reação ocorrer é dada pela variação da energia livre (ΔG), considerando um processo eletroquímico (corrosão), a tendência para um metal sofrer corrosão pode, também, ser expressa em termos de força eletromotriz das células de corrosão, uma vez que a energia elétrica seja expressa como produto de volts por coulombs, isto é Joules, a relação entre a variação de energia expressa em Joules e f.e.m. “ E ” em volts é definida na equação 1 (RAMANATHAN, 1997).

$$\Delta G = -nFE \quad \text{Equação 1}$$

onde: n é o número de elétrons que participam da reação; F é a constante de Faraday (96500 C); E é a diferença de potencial na célula eletroquímica.

Com o intuito de permitir o cálculo de ΔG e E , as condições são padronizadas e definidas como “estado padrão” (ou estado de referência arbitrário). Assim, se os reagentes e produtos estiverem no seu estado padrão, o ΔG da reação será chamado de “variação da energia livre padrão” e representado por ΔG^0 . Desta forma a quantidade termodinâmica é relacionada com a constante de equilíbrio químico K , como mostra a equação 2 (RAMANATHAN, 1997).

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad \text{Equação 2}$$

onde: R é a constante universal dos gases; T é a temperatura; \ln é o logaritmo natural; K é definido por:

$$K = \frac{[\text{produtos}]}{[\text{reagentes}]}$$

Quando a reação envolve reagentes e produtos fora do estado padrão, a variação de energia livre pode então ser calculada pela equação 3 (RAMANATHAN, 1997).

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q \quad \text{Equação 3}$$

onde: Q é a razão entre a concentração dos produtos e dos reagentes fora do equilíbrio.

Uma vez que : $\Delta G = - nFE$, similarmente, tem-se que: $\Delta G^0 = - nFE^0$, onde E^0 é a f.e.m. quando reagentes e produtos estão no estado padrão. Assim, a equação 3, pode ser expressa como a equação 4.

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \cdot \ln Q \quad \text{equação 4}$$

A equação 4 é conhecida como a equação de Nernst, ela expressa a f.e.m. exata de uma reação em termos de atividade dos produtos e reagentes. A partir da Equação de Nernst é possível determinar o potencial de equilíbrio de uma reação eletroquímica em função das atividades dos produtos e reagentes, desde que o valor de E^0 seja conhecido (RAMANATHAN, 1997; WOLYNEC, 2003).

A partir do momento em que um metal é imerso numa solução aquosa, as reações de oxirredução começam a ocorrer gerando uma diferença de potencial (potencial de eletrodo) devido as espécies presentes no sistema, estas espécies deslocam-se constituindo uma corrente elétrica. A Figura 4 traz um esquema ilustrativo desse processo, ou seja, a montagem de uma célula eletroquímica composta por três eletrodos e a passagem de corrente (WOLYNEC, 2003).

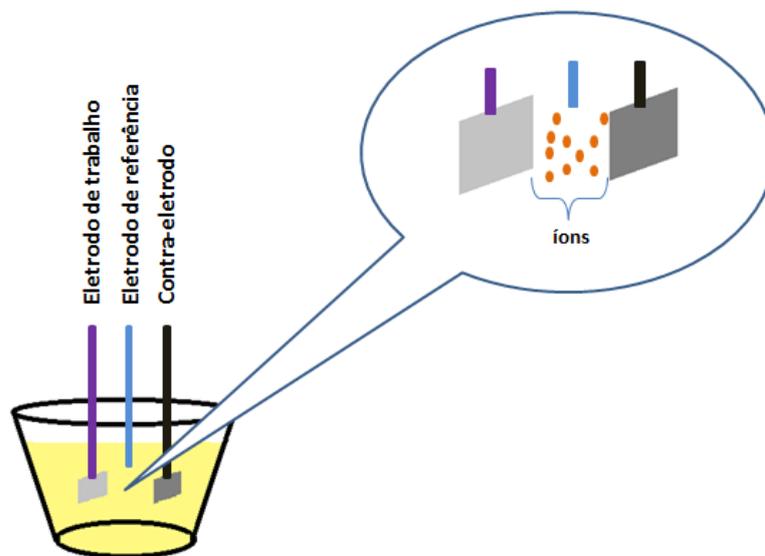


Figura 4: Esquema de uma célula eletroquímica composta por três eletrodos e a passagem de corrente.

Após a montagem da célula eletroquímica, estabelece-se uma situação de equilíbrio ou estado estacionário, caracterizada pela formação da dupla camada, este estado de equilíbrio é conhecido como equilíbrio dinâmico, momento no qual a velocidade das reações de redução e oxidação são iguais, neste momento o potencial é chamado de potencial de equilíbrio. Se, por algum processo, como por exemplo, a imposição de um potencial externo, este potencial for alterado, diz-se que o eletrodo sofreu uma polarização (WOLYNEC, 2003).

1.1.2. Os Agentes Inibidores da Corrosão

Como a corrosão causa diversos problemas tanto no âmbito econômico quanto no âmbito ambiental, diversas substâncias, que tenham a capacidade de reduzir ou eliminar a corrosão vêm sendo pesquisadas. Tais substâncias, são chamadas de inibidores de corrosão, e atualmente, são considerados como uma das melhores formas de proteção contra a corrosão. Assim, a busca por novos compostos ou novas formulações com esse objetivo, tem sido bastante estimulada pela indústria e nas pesquisas acadêmicas.

A maioria dos metais desgastam devido o contato com a água, umidade no ar, ácidos, bases, sais, polidores agressivos de metais, produtos químicos e sólidos corrosivos. Para conter este processo é preciso utilizar um método que seja eficaz, adequado e econômico, porém, este método varia de acordo com sistema utilizado. Um método bastante utilizado para prevenir este problema é a utilização de inibidores de corrosão, onde estes são adicionados a solução agressiva. Pesquisas mostram que um grande número de compostos inorgânicos e orgânicos têm sido sintetizados e empregados como inibidores de corrosão e sugerem que a corrosão no aço deve ser controlada pelo uso de substâncias contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre no sistema (GOVINDASAMY *et al.*, 2015).

Para entender melhor a ação destas substâncias químicas, é preciso conhecer um pouco sobre o mecanismo de corrosão. As reações de oxidação do ferro metálico, normalmente dependem de alguns fatores como, presença do agente corrosivo, ausência de precipitados apassivantes eficientes (óxido de cromo, óxido de níquel, carbonado de cromo e carbonato de níquel), presença de um meio eletrolítico aquoso capaz de promover a solubilização dos íons reagentes e produtos das reações, portanto, é imprescindível a presença de água para que as reações ocorram. Desta forma, quaisquer fatores que impeçam o contato entre a fase aquosa e a superfície metálica contribuem para minimização dos processos corrosivos (POMINI, 2013).

Tais inibidores são substâncias orgânicas ou inorgânicas, que quando adicionadas ao meio corrosivo, evitam ou diminuem o desenvolvimento das reações de corrosão. Esses inibidores normalmente são adsorvidos, fazendo um filme muito fino e persistente, o qual leva a uma diminuição na taxa de corrosão, devido ao abrandamento das reações anódicas, catódicas ou ambas. Além disso, os inibidores de corrosão podem atuar evitando reações anódicas (inibidores anódicos), as reações catódicas (inibidores catódicos) ou ambas (inibidores mistos) (SAFAK *et al.*, 2012).

A eficácia dos inibidores orgânicos está associada à natureza dos grupos funcionais contidos em sua estrutura, além de depender das taxas de adsorção e capacidade de cobertura sobre as superfícies metálicas, onde a adsorção depende da estrutura molecular, carga de superfície do metal e do

tipo de eletrólito. Uma grande quantidade de compostos orgânicos pode atuar como inibidores de corrosão, principalmente aqueles que contém em sua estrutura heteroátomos tais como fósforo (P), enxofre (S), oxigênio (O) ou nitrogênio (N), pois esses heteroátomos permitirão uma adsorção na superfície do metal devido a presença de pares de elétrons livres, e ou elétrons π presentes nessas moléculas. Os inibidores devem ter propriedades solúveis ou dispersáveis para prevenir a corrosão na presença de água. Caso contrário, eles não tem a capacidade de inibir a corrosão, mesmo se eles possuírem os heteroátomos mencionados acima, podendo até acelerar o processo de corrosão (YILDIRIM *et al.*, 2008; GUTIÉRRES *et al.*, 2016).

A fim de prever o mecanismo de inibição, o tipo de interação entre o composto inibidor e a superfície do metal deve ser conhecida. Muitos inibidores orgânicos de corrosão têm pelo menos uma unidade polar com um heteroátomo, onde esta unidade polar é considerada como o centro de reação durante o processo de adsorção. Além disso, conhecer a carga, o tamanho, a orientação, e propriedades eletrônicas da molécula são necessárias para determinar o grau de adsorção e, conseqüentemente, a eficácia do inibidor. Por exemplo, substâncias que contém enxofre favorecem a quimissorção sobre a superfície de ferro em meio ácido, ao passo que substâncias que contém nitrogênio favorecem a fisissorção. É relatado que substâncias que contém enxofre apresentam melhor efeito protetor comparadas com aquelas que contém nitrogênio, uma vez que o enxofre apresenta maior polarizabilidade e a presença de dois pares de elétrons livres para coordenação com os átomos da superfície metálica (POORNIMA *et al.*, 2011).

A maioria dos inibidores utilizados na indústria são compostos orgânicos, principalmente compostos contendo átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre. Os inibidores contendo ligações múltiplas desempenham um papel importante na facilitação da adsorção destes compostos em superfícies metálicas. Uma ligação pode ser formada entre o par de elétrons e / ou a nuvem eletrônica formada pelos elétrons π dos átomos doadores e a superfície do metal, reduzindo, assim, o ataque corrosivo em meio ácido (TORRES *et al.*, 2011).

O processo de proteção de um metal contra a corrosão se dá pela formação de uma película composta pelo referido inibidor de corrosão sobre a

superfície metálica para reduzir ou até mesmo impedir o contato do material com a solução agressora. Diversos compostos orgânicos já foram estudados e descritos como inibidores de corrosão onde notou-se que a interação destes compostos com a superfície metálica ocorre por atração eletrostática entre as moléculas carregadas do inibidor e o metal carregado; interação de pares de elétrons não compartilhados do inibidor com o metal; interação dos elétrons π do inibidor com metal (GUTIÉRRES *et al.*, 2016).

A utilização de compostos orgânicos contendo nitrogênio e enxofre como inibidores de corrosão com o intuito de reduzir o ataque de corrosão frente aos materiais, recebeu atenção destacada, uma vez que estes compostos agem na interface criada pelo produto de corrosão entre o metal e a solução aquosa. Estes compostos atuam na interação que ocorre na interface solução agressiva/ superfície metálica, geralmente via adsorção, muitas vezes levando a modificação desta interação, pois podem alterar o mecanismo do processo eletroquímico, a dupla camada ou a superfície disponível para o processo (ANUPAMA *et al.*, 2015).

Os compostos da classe das etanolaminas são inibidores de corrosão bastante interessantes, pois eles têm um grupo amina, responsável pelas interações com os orbitais vazios dos átomos dos metais e ancoragem do inibidor e, ainda, possui uma ou duas hidroxilas, as quais conferem a esta substância, alta solubilidade em água, facilitando, por exemplo, sua eficiência em condições eletrolíticas aquosas. Tais compostos podem, por exemplo, ser utilizados como inibidores de corrosão em procedimentos de acidificação de linhas de produção, poços de petróleo e reservatórios. A estrutura das etanolaminas em questão está representada na Figura 5 (POMINI, 2013).

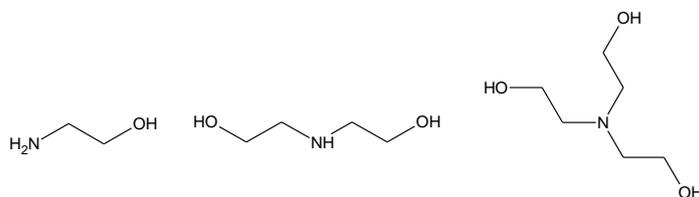


Figura 5: Estrutura das etanolaminas utilizadas como inibidores de corrosão.

As bases de Schiff são compostos heteropolares importantes que têm em sua composição o grupo C=N, são atóxicos e biodegradáveis. As moléculas que contenham este grupo em sua estrutura são interessantes no campo do combate à corrosão, pois os elétrons livres do N e da ligação π podem interagir com a superfície metálica e protegê-la, além de não serem agressivas ao meio ambiente. Desta forma, pesquisadores sintetizaram a (*E*)-2-metil-*N*-(tiofen-2-yl-metilideno) anilina com a finalidade de testá-la frente a corrosão do aço carbono em meio ácido (1 mol.L⁻¹ HCl), a Figura 6 mostra a estrutura química deste composto (AOUNITI *et al.*, 2016).

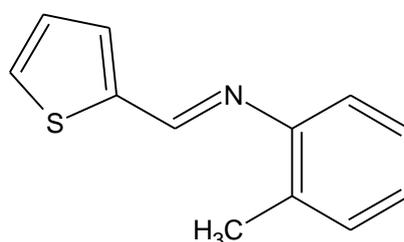


Figura 6: Estrutura química do (*E*)-2-metil-*N*-(tiofen-2-yl-metilideno) anilina (AOUNITI *et al.*, 2016).

Após estudos realizados com a (*E*)-2-metil-*N*-(tiofen-2-yl-metilideno) anilina (Figura 6), observou-se que este composto apresentou uma excelente atividade de inibir a corrosão, chegando a atingir 90% de eficiência de inibição na concentração de 1.10⁻⁵ mol.L⁻¹ frente ao aço carbono no meio de 1 mol.L⁻¹ de HCl. Tal fato pode ser atribuído ao par de elétrons livres do N e S, as ligações π e a planaridade da molécula, pois desta maneira a película que se formou sobre a superfície metálica foi mais resistente (AOUNITI *et al.*, 2016).

O benzotriazol (BTA) e seus derivados são bastante conhecidos no âmbito do combate à corrosão, pois são excelentes inibidores frente ao aço carbono e suas ligas, porém, ele apresenta uma desvantagem bastante relevante, sua toxicidade, assim, a utilização do BTA nos dias de hoje é bastante limitada. A Figura 7 apresenta a estrutura química do benzotriazol (BTA) (MURTHY *et al.*, 2014).

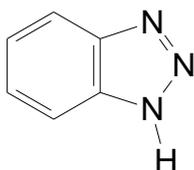


Figura 7: Estrutura do Benzotriazol (BTA).

Devido ao fato de diversos inibidores tóxicos serem largamente utilizados em processos industriais, a busca por inibidores menos tóxicos ao ambiente torna-se um foco importante para os grupos de pesquisa sobre a corrosão (MURTHY *et al.*, 2014).

1.1.2.1. Espécies Vegetais como Agentes Inibidores de Corrosão

O uso de inibidores é um dos métodos mais práticos para proteger o aço contra a corrosão, especialmente em soluções ácidas onde é fundamental para evitar a dissolução inesperada do metal e consumo de ácido. Apesar de muitos dos agentes anticorrosivos usados atualmente possuírem alta eficiência de inibição, a maioria apresenta efeitos colaterais indesejáveis, mesmo em pequenas concentrações, devido à sua toxidez, agressão ao meio ambiente e alto custo (PEREIRA *et al.*, 2012).

O ferro e suas ligas são dos metais mais aplicados nas indústrias, porém são altamente susceptíveis à corrosão, especialmente se forem expostos a meios ácidos. Embora os inibidores de corrosão sejam bastante eficientes, eles apresentam alto custo operacional e podem causar efeitos ambientais indesejáveis. Assim, a busca por novas alternativas vem ganhando destaque nas pesquisas e, desta forma, diversos pesquisadores buscam inibidores de corrosão que sejam menos agressivos ao meio ambiente. Os produtos naturais são fontes de compostos orgânicos tornando-os bastante atrativos para sua utilização como inibidores de corrosão ecologicamente mais adequados (*eco-friendly*) (JI *et al.*, 2015).

Diversas espécies vegetais tem sido estudadas para uso como agentes inibidores de corrosão. A literatura relata, por exemplo, o estudo do efeito dos extratos aquosos de cascas de laranja, manga, maracujá e caju como inibidores de corrosão de aço-carbono em solução ácida. Tais espécies, com

destacada ação antioxidante, são ricas em compostos fenólicos que adsorvem na superfície metálica inibindo os processos corrosivos (ROCHA *et al.*, 2010; TORRES *et al.*, 2011).

O desempenho dos extratos vegetais é, normalmente, atribuído à sua complexa composição, pois os vegetais contêm diversos compostos que apresentam características estruturais para atuarem como inibidores de corrosão, tais como taninos, flavonoides, ácidos fenólicos, alcaloides, hidratos de carbono, aminoácidos e proteínas, bem como seus produtos de hidrólise. Esses compostos orgânicos polares apresentam funções que contêm átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio, bem como ligações duplas conjugadas ou anéis aromáticos nas suas estruturas moleculares, que são os principais centros de adsorção. No entanto, ao confrontar a vasta variedade de espécies vegetais com os dados relativos ao uso industrial de extratos vegetais como inibidores de corrosão observa-se que este ainda é limitado (LI *et al.*, 2012).

As bananas são amplamente consumidas no mercado mundial, porém somente a polpa é consumida, gerando uma grande quantidade de resíduos (cascas) que são descartados no meio ambiente. Estudos relatam que as cascas das bananas apresentam compostos bioativos tais como galocatequina, catequina, ascorbato e dopamina. Ji e colaboradores (2015) pesquisaram o efeito inibidor dos extratos aquosos das cascas de bananas (verdes, maduras e amadurecidas), obtidos por decocção, frente a corrosão. Os resultados apresentados foram bastante interessantes, pois o extrato aquoso da casca da banana verde apresentou 90% em eficiência de inibição da corrosão em uma concentração de 300 mg.L⁻¹.

O estudo fitoquímico do extrato das folhas de *Pimenta dioica* revelou a presença de alcalóides, carboidratos, glicosídeos, taninos, flavonóides e proteínas, onde se incluem os terpenoides eugenol, metileugenol, β -cariofileno e mirceno, a Figura 8 apresenta a estrutura destes compostos (ANUPAMA *et al.*, 2015).

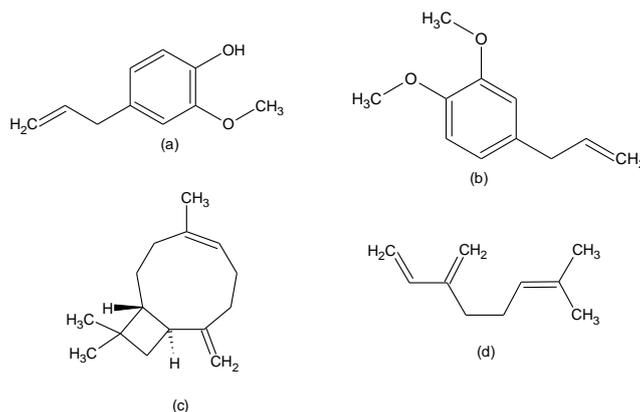


Figura 8: Estrutura química dos compostos terpênicos eugenol (a), metileugenol (b), β -cariofileno (c) e mirceno (d) (ANUPAMA et al., 2015).

Ao observar as estruturas dos compostos da *Pimenta dioica* (Figura 8) é possível prever que este extrato poderia atuar como um inibidor de corrosão, pois esses compostos apresentam heteroátomos e ligações π em sua estrutura. Diante deste fato, Anupama e colaboradores estudaram o extrato etanólico das folhas de *Pimenta dioica*. Os resultados obtidos foram bastante promissores uma vez que este extrato apresentou 95% de eficiência em inibição da corrosão frente ao aço carbono AISI 1020 em solução de 1 mol.L⁻¹ de HCl na concentração de 4% v/v (ANUPAMA et al., 2015).

Segundo estudos realizados por Ostovari e colaboradores, alguns produtos naturais foram isolados do extrato aquoso de henna, dentre eles a lausona, cuja estrutura e atuação frente aos íons Fe⁺² estão mostrados na Figura 9 (OSTOVARI et al., 2009).

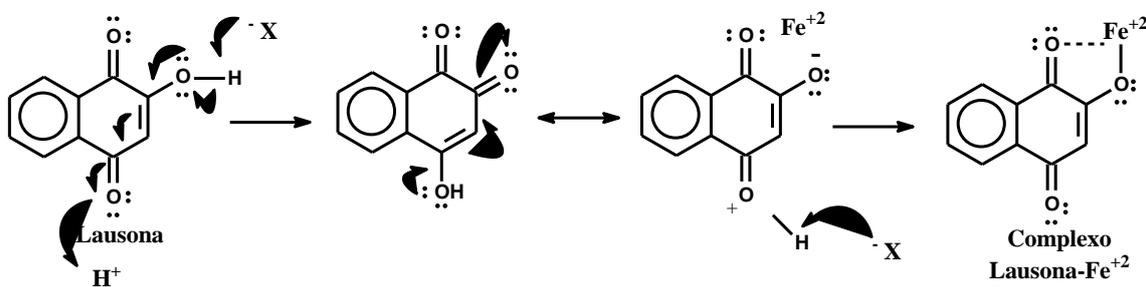


Figura 9: Processo de formação do complexo lausona-Fe²⁺ (OSTOVARI et al., 2009).

Analisando-se a Figura 9, a partir da estrutura da lausona, pode-se observar que a carbonila foi protonada, pois o meio é ácido e com isso ocorreu uma deslocalização de cargas, conforme as estruturas canônicas, onde o oxigênio permanece com carga negativa, a qual favorecerá a sua ligação com o Fe^{2+} , formando um complexo lausona- Fe^{2+} bastante estável, devido a deslocalização de cargas além da interação eletrostática do oxigênio carbonílico, caracterizando o processo de adsorção química.

1.1.3. Técnicas de Avaliação da Atividade Anticorrosiva

Diversas técnicas são utilizadas para determinar a atividade anticorrosiva de um composto, como por exemplo, Perda de Massa, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Ensaio de determinação do Potencial de Corrosão, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Algumas técnicas teóricas, como a Modelagem Molecular também são bastante utilizadas, especialmente para previsão, porém esta técnica não tem utilidade quando se trata de extratos vegetais. Este trabalho tem como foco as técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e, a técnica gravimétrica de Perda de Massa.

1.1.3.1. Perda de Massa

A Perda de Massa é uma técnica bastante utilizada para determinar a degradabilidade de um material frente a um meio corrosivo. Esta é uma técnica gravimétrica em que se determina a velocidade de corrosão de um material a fim de avaliar a sua resistência frente ao meio corrosivo.

O monitoramento da corrosão por perda de massa é uma técnica amplamente utilizada na avaliação dos processos de deterioração dos sistemas de produção de petróleo. Essa técnica consiste basicamente na avaliação da taxa de corrosão determinada através de perda de massa sofrida por corpos de prova de corrosão, após sua imersão na solução agressiva (OSTOVARI *et al.*, 2009).

Os corpos de prova de corrosão são pequenas chapas em aço carbono que são pesadas em balança de precisão analítica e medidas com o auxílio de um paquímetro a fim de determinar a área exposta a corrosão, e posteriormente são introduzidos em soluções corrosivas, normalmente ácidas, por um determinado tempo. Após esta introdução os corpos de prova são pesados novamente. Com a obtenção da massa inicial do corpo de prova e a sua massa final (após imersão) pode-se calcular o quanto de massa o corpo perdeu por diferença (GOULART, 2010).

A velocidade de corrosão está relacionada com a vida útil do material e isso confere a capacidade de relacioná-la com os custos de capital e de operação dos sistemas tais como: reparos, substituições, perda de produção e danos ambientais, portanto é essencial determinar a velocidade de corrosão. Para tanto o corpo de prova é introduzido na solução corrosiva tanto na presença quanto na ausência do inibidor, assim, tem-se a massa perdida nas duas condições. A velocidade de corrosão (v_{corr}) é determinada pela Equação 5:

$$v_{corr} = (massa_{inicial} - massa_{final}) / \text{área} \cdot \text{tempo} \quad \text{Equação 5}$$

Com o intuito de calcular o grau de cobertura do inibidor (θ) e a sua eficiência (η) por perda de massa utilizam-se a Equação 6 e a Equação 7, respectivamente.

$$\theta = (v_{corr \text{ sem inibidor}} - v_{corr \text{ com inibidor}}) / v_{corr \text{ sem inibidor}} \quad \text{Equação 6}$$

$$\eta = \theta \cdot 100 \quad \text{Equação 7}$$

onde: v_{corr} é a velocidade de corrosão, θ é *grau de cobertura do inibidor* e η percentual de eficiência do inibidor.

1.1.3.2. Polarização Potenciodinâmica

Há algum tempo a técnica eletroquímica de Polarização Potenciodinâmica (PP) vem sendo utilizada para caracterizar materiais metálicos sólidos quanto ao problema de corrosão. Essa técnica é amplamente aceita no meio científico devido à relativa simplicidade com que pode ser conduzida e por utilizar conceitos e metodologias amplamente conhecidas e bem consolidadas.

A Polarização Potenciodinâmica avalia a variação de corrente que circula no sistema eletroquímico na presença e na ausência de inibidores, ou seja, uma vez que um inibidor é adicionado a um meio corrosivo, um eletrólito, a densidade de corrente que circula no sistema tende a diminuir, visto que o inibidor fará uma interação com a superfície metálica diminuindo a formação dos produtos de oxidação e redução nas regiões anódicas e catódicas, respectivamente. Assim, quando um eletrodo de metal / liga é imerso em um líquido eletroliticamente condutor com uma superfície com poder oxidante, irá ocorrer um mecanismo eletroquímico (SERRAS *et al.*, 2001).

O conhecimento do valor do potencial de corrosão, E_{corr} , pode fornecer informações importantes tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão, como em investigações de processos corrosivos (WOLYNEC, 2003).

Experimentalmente, para se expor um eletrodo a um potencial diferente do potencial de corrosão é preciso utilizar fontes externas, por exemplo, um potenciostato. Através desse potenciostato é possível, além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também medir a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial por meio de um registrador. Pode-se, assim, obter as curvas de polarização, que apresentam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a corrente medida no potenciostato (WOLYNEC, 2003). A Figura 10 mostra o arranjo esquemático para a obtenção das curvas de polarização.

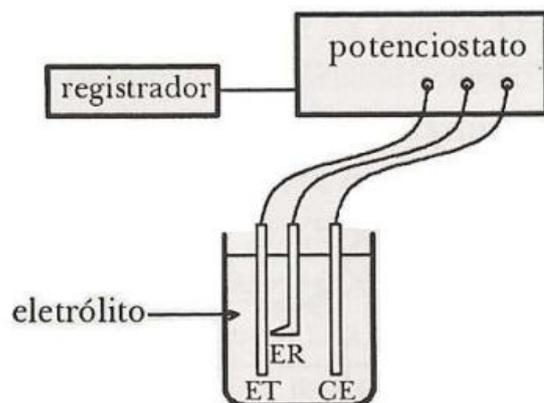


Figura 10: Arranjo esquemático para obtenção das curvas de polarização, onde ET = eletrodo de trabalho; ER = eletrodo de referência e CE = contra eletrodo (Wolyneec, 2003).

Ao aplicar-se um potencial ao eletrodo de trabalho uma corrente elétrica será gerada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo, isso se dá devido a presença de íons no sistema que por sua vez irão se deslocar gerando a corrente elétrica, como mostra a Figura 11. Essa corrente então será lida pelo registrador na presença e na ausência do inibidor e, os resultados obtidos (curvas de polarização ou curvas de Tafel) serão analisados com intuito de avaliar a eficiência e o tipo do inibidor em questão.

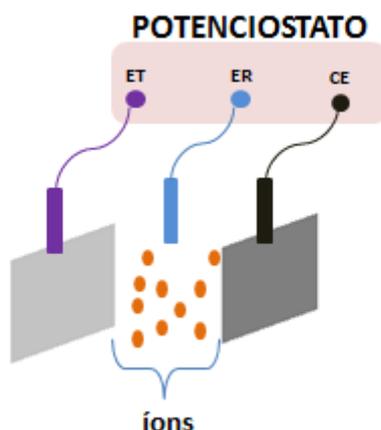


Figura 11: Esquema ilustrativo da passagem de corrente pelo sistema.

As curvas de polarização fornecem informações valiosas a respeito do mecanismo do eletrodo no eletrólito, tais como os coeficientes anódicos (b_a) e catódicos (b_c) de Tafel e, as densidades de corrente de corrosão, i_{corr} , onde i_a é a densidade de corrente anódica e i_c é a densidade de corrente catódica.

Devido ao fato da equação de Tafel ser de natureza logarítmica, as curvas de polarização devem ser representadas em um gráfico E vs. $\log |\Delta i|$, com a finalidade de facilitar a obtenção do i_{corr} , o qual deve ser determinado a partir da extrapolação da reta de Tafel até o E_{corr} , como pode ser observado na Figura 12.

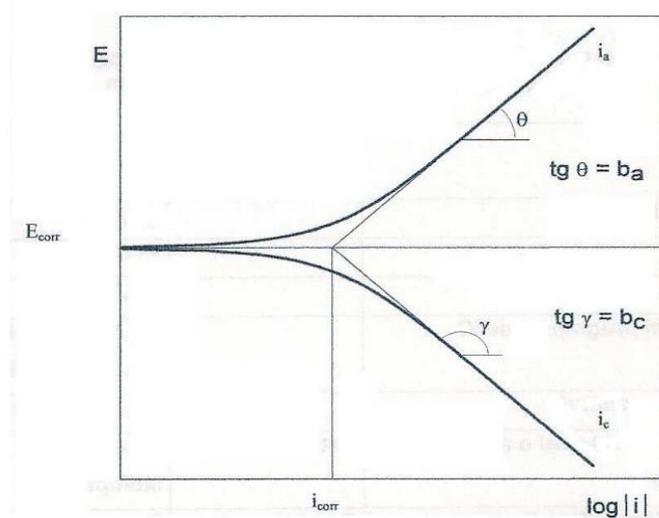


Figura 12: Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão (Wolyneec, 2003).

Para obter o valor da resistência a polarização, R_p , utiliza-se a equação dada pela razão entre a variação de potencial (ΔE) e a variação da corrente (Δi), conforme a Equação 8.

$$R_p = \Delta E / \Delta i \quad \text{Equação 8}$$

onde:

ΔE é a variação de potencial;

Δi é a variação da corrente.

Já para obter a densidade de corrente, i_{corr} , utiliza-se a Equação 9.

$$i_{corr} = b_a b_c / 2,303 R_p \quad \text{Equação 9}$$

onde:

R_p é resistência a polarização;

b_a é constante de Tafel anódica;

b_c é constante de Tafel catódica.

Com a obtenção dos valores da velocidade de corrosão, a partir da realização do ensaio de PP, o valor de θ é calculado. Este parâmetro indica quanto a superfície está protegida pelo inibidor de corrosão, uma vez que o θ é o grau de cobertura da superfície do metal. Esses cálculos podem ser feitos com base na Equação 10.

$$\theta = i_{corr0} - i_{corri} / i_{corr}^0 \quad \text{Equação 10}$$

onde:

i_{corr}^0 é a densidade de corrente da corrosão sem o inibidor;

i_{corri} é a densidade de corrente da corrosão com o inibidor.

Para determinar a eficiência de um inibidor de corrosão é necessário utilizar a Equação 11.

$$\eta = \theta \times 100 \quad \text{Equação 11}$$

onde:

η é o grau de cobertura, o qual determina a eficiência do inibidor;

θ é o grau de cobertura da superfície do metal.

1.1.3.3 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), é uma poderosa ferramenta empregada na caracterização de sistemas eletroquímicos. A EIE consiste em aplicar um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência ao material de análise e medir a resposta de corrente ao potencial aplicado (WOLYNEC, 2003).

Esta técnica apresenta algumas vantagens quando comparada as técnicas de corrente contínua, como por exemplo, a possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade (WOLYNEC, 2003).

Esta técnica tem como princípio a aplicação de um sinal alternado de pequena amplitude (5 a 20 mV) ao eletrodo de trabalho com posterior comparação da perturbação inicial (aplicada) com a resposta do eletrodo a

partir da medida da mudança de fase dos componentes de corrente e voltagem pela medida de suas amplitudes. Isso pode ser feito nos domínios de tempo ou nos domínios de frequência, para tanto é preciso utilizar um analisador de espectro ou um analisador de resposta de frequência, respectivamente. É de extrema importância frisar que a perturbação inicial corresponde a uma perturbação de potencial (ΔE), do tipo senoidal, que deve ser imposta no estado estacionário do sistema, e a resposta do eletrodo é uma corrente (Δi), também senoidal, porém, com uma diferença de fase Φ em relação ao sinal aplicado. Desta forma, a impedância, representada por Z , mede a relação entre ΔE e Δi (RIBEIRO *et al.*, 2015). Esta técnica fornece um gráfico conhecido como diagrama de Nyquist, o qual está apresentado na Figura 13.

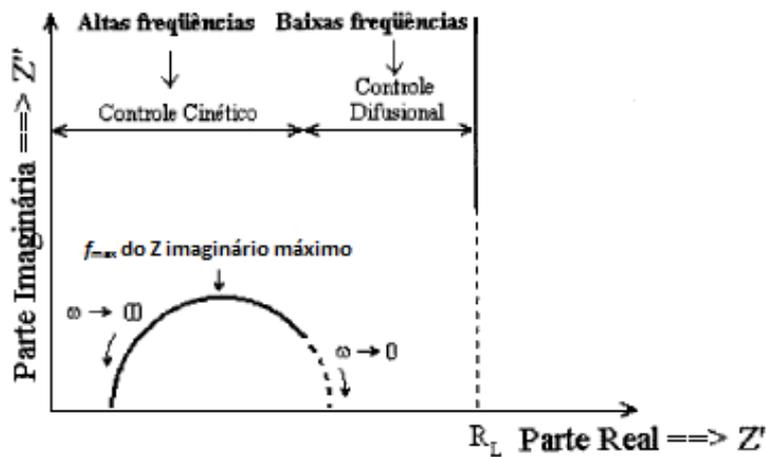


Figura 13: Diagrama de Nyquist (Wolyneq, 2003).

A Figura 14 ilustra um sistema experimental das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos.

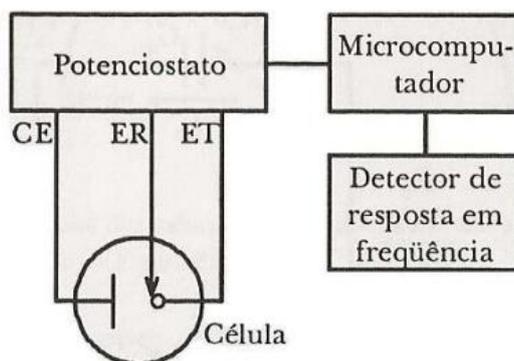


Figura 14: Sistema experimental clássico para representação das medidas de impedância em sistemas eletroquímicos (Wolyneq, 2003).

No sistema representado na Figura 14, a aplicação da corrente alternada à célula eletroquímica é realizada através de um potenciostato. A corrente alternada, com uma dada frequência, é programada pelo microcomputador e aplicada ao eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência, o qual encaminha os dados para microcomputador onde serão processados (WOLYNEC, 2003).

Para determinar a eficiência a resistência a polarização, utiliza-se a Equação 12.

$$\eta_{eis} = R_{ct} - R_{ct}^0 / R_{ct} \quad \text{Equação 12}$$

onde:

R_{ct}^0 é a resistência a polarização sem o inibidor

R_{ct} é a resistência a polarização com o inibidor.

Finalmente, a apresentação deste trabalho de tese de doutorado, para melhor apreciação, foi dividida em 3 capítulos, onde o capítulo 1 abordou a Introdução geral sobre a aplicação estudada, ou seja, a corrosão, o capítulo 2 apresenta a síntese, caracterização e as avaliações anticorrosivas realizadas com as tiossemicarbazonas e, o capítulo 3 descreve o uso de extratos vegetais e suas formulações com as tiossemicarbazonas sintetizadas neste trabalho, frente a inibição da corrosão do aço carbono AISI 1020 em meio ácido.

CAPÍTULO 2

2.1. INTRODUÇÃO

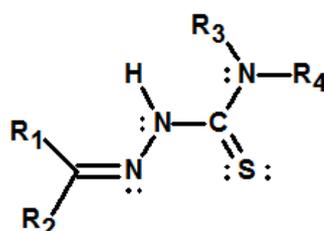
2.1.1. As Tiossemicarbazonas

As tiossemicarbazonas e seus derivados são objeto de extensa investigação devido a suas diversificadas atividades biológicas e, também, como agentes inibidores de corrosão. Estes compostos apresentam um amplo perfil farmacológico e constituem uma importante classe de compostos cujas propriedades têm sido extensivamente estudadas na Química Medicinal e, particularmente, na Química Medicinal Inorgânica, em razão de sua capacidade quelante e do papel da coordenação envolvendo metais no seu mecanismo bioquímico da ação biológica. As tiossemicarbazonas apresentam, entre outras, atividades como agentes antitumorais, antivirais, antifúngicos, antibacterianos e antimaláricos, onde a atividade antitumoral tem sido, a mais relatada (BERALDO, 2004; AMIM *et al.*, 2016).

Esta classe de compostos tem destaque na química medicinal, devido à simplicidade sintética, baixo custo de execução, boa possibilidade de se obter uma grande diversidade de derivados, o que permite sua modulação na farmacocinética, gerando assim, a otimização da atividade biológica. Além desses fatores, as tiossemicarbazonas são compostos heteropolares os quais demonstram grande eficácia como agentes anticancerígenos num amplo espectro contra diferentes tipos de linhagens celulares de câncer (BRAGA *et al.*, 2016). São conhecidos, também, pelas suas excelentes propriedades para formarem complexos organometálicos, comportando-se como agentes quelantes úteis em diversas aplicações (TENÓRIO *et al.*, 2005).

Estes compostos são geralmente obtidos pela reação de condensação quimiosseletiva de tiossemicarbazidas com aldeídos e/ou cetonas, e recebem a denominação da classe tiossemicarbazona após o nome do respectivo aldeído ou cetona condensado (TENÓRIO *et al.*, 2005).

As tiossemicarbazonas pertencem a uma classe especial de compostos contendo átomos de nitrogênio e enxofre, ricos em elétrons não ligantes, além de possuir o grupo funcional imina contendo uma ligação π . A Figura 15 apresenta o esqueleto base da estrutura da tiossemicarbazona.



$R_1, R_2, R_3, R_4 = H, \text{ grupos alquila ou arila}$

Figura 15: esqueleto base da estrutura das tiossemicarbazonas.

Ao observar a Figura 15, é possível prever que esta classe de compostos poderia atuar como inibidores de corrosão, pois, como já foi citado no capítulo 1, seus derivados possuem as características que bons inibidores de corrosão devem apresentar, como conter heteroátomos ricos em elétrons não ligantes e ligações π .

Estudos realizados por Goulart e colaboradores em 2013, mostraram, utilizando técnicas eletroquímicas, a capacidade inibitória da corrosão das tiossemicarbazonas, e a partir da técnica de modelagem molecular foi possível observar que esta classe de compostos interage com a superfície do metal como mostra a Figura 16.

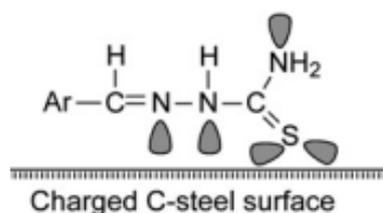


Figura 16: Representação do modo de adsorção da tiossemicarbazona sobre uma superfície metálica (GOULART et al., 2013).

Com base nos estudos realizados por Goulart e colaboradores e a partir da Figura 16, é possível perceber que os centros de adsorção são o grupo

azometino, o átomo de nitrogênio do grupo NH, e principalmente, o átomo de enxofre, além dessas moléculas apresentarem certa planaridade, que pode ser mais acentuada quando possuírem pelo menos um anel aromático, favorecendo, também, a interação tiossemicarbazona/metálica. Assim, as tiossemicarbazonas tornam-se uma alternativa promissora na inibição da corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução ácida.

Outro composto da classe das tiossemicarbazonas que também já foi estudado frente à corrosão foi a 3-piridinacarboxaldeído, sua estrutura química está apresentada na Figura 17.

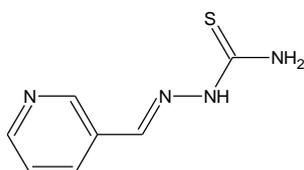


Figura 17: Estrutura química da 3-piridinacarboxaldeído (KHALED et al., 2010).

Segundo estudos realizados por Khaled e colaboradores (2010), a 3-piridinacarboxaldeído é um inibidor de corrosão eficaz chegando a atingir 72% e 94% de eficiência de inibição nas concentrações de 10^{-4} e 10^{-2} mol.L⁻¹, respectivamente, frente ao aço carbono em solução de 1mol.L⁻¹ de HCl, além de ter sido caracterizado como um inibidor do tipo misto, pois minimizou tanto as reações de redução quanto as de oxidação (KHALED *et al.*, 2010).

O potencial anticorrosivo desta classe de compostos não foi avaliado somente frente a corrosão do aço carbono, mas também frente ao alumínio, conforme relatos de Okafor e colaboradores (2004).

2.2. OBJETIVO

2.2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho neste capítulo foi sintetizar e avaliar as tiossemicarbazonas como agentes anticorrosivos.

2.2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos deste capítulo foram:

- A. Sintetizar quatro tiossemicarbazonas derivadas de benzaldeídos substituídos na posição *orto*;
- B. Caracterizar por infravermelho (IV) e ressonância magnética nuclear de carbono e hidrogênio (RMN ^{13}C e RMN ^1H , respectivamente) as tiossemicarbazonas obtidas;
- C. Avaliar a atividade anticorrosiva das tiossemicarbazonas frente ao aço carbono AISI 1020 em meio ácido pelas técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

2.3. MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1. Equipamentos

- ❖ Placas de aquecimento e agitação da marca Ika e Fisatom;
- ❖ Os pontos de fusão foram determinados utilizando-se um aparelho de ponto de fusão MEL-TEMP II, Laboratory Services USA;
- ❖ Balança analítica da marca BIOVERA;
- ❖ Ultrassom com aquecimento da marca BIOVERA;
- ❖ Os espectros de infravermelho foram obtidos em espectrômetro da Bruker, modelo Vertex 70, utilizando pastilhas de KBr para preparo das amostras;
- ❖ Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono 13 (RMN de ^1H e de ^{13}C) foram obtidos em espectrômetro da Bruker, modelo ULTRASHIELD 400 MHz;
- ❖ Potenciostato/Galvanostato Autolab modelo PGSTAT 302N para realização dos ensaios eletroquímicos.

2.3.2. Reagentes e Solventes

2-clorobenzaldeído;

2-hidróxibenzaldeído (salicilaldeído);

2-fluorbenzaldeído;

2-bromobenzaldeído;

Tiossemicarbazida;

Etanol;

Ácido sulfúrico;

Ácido clorídrico;

Acetato de etila;

Hexano;

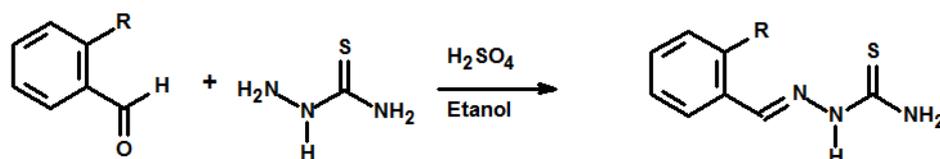
Água Milli-Q.

Os solventes utilizados na síntese e nos ensaios para a avaliação da atividade anticorrosiva foram da marca VETEC.

2.3.3. Metodologia

2.3.3.1. Síntese das Tiossemicarbazonas

Em um balão de fundo redondo (50 mL) foram adicionados o aldeído selecionado (4 mmol), tiossemicarbazida (4 mmol), etanol (20 mL) e três gotas de ácido sulfúrico concentrado. A mistura reacional foi agitada a temperatura ambiente por aproximadamente seis horas. O andamento da reação foi acompanhado por cromatografia em camada fina, com os solventes de eluição acetato de etila/hexano na proporção 7:3 (v/v), respectivamente (OLIVEIRA *et al.*, 2008).

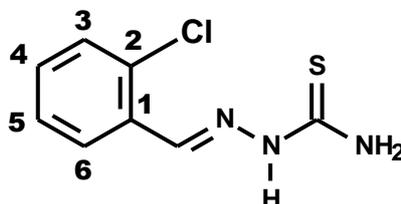


TIO-Cl R = Cl
TIO-OH R = OH
TIO-F R = F
TIO-Br R = Br

Figura 18: Reação para obtenção da tiossemicarbazona.

Caracterização das tiossemicarbazonas

2-Clorobenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-Cl)



Ponto de fusão: 207-208 °C (205-208°C, MONFORTE, 1964), rendimento: 61%

Infravermelho (KBr; cm^{-1})

3413 e 3245 (νNH_2); 3147 ($\nu \text{NH}_{\text{hidrazínico}}$); 1512 ($\nu \text{C=N}$); 1099 ($\nu \text{C=S}$).

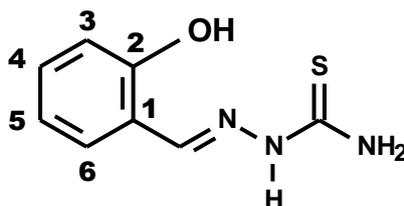
RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ)

11,66 (NH); 8,49 e 8,15 (NH_2); 8,35 (CH=N); 7,36 (H-4); 7,38 (H-5); 7,47 (H-3); 7,49 (H-6).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , δ)

178,6 (C=S); 138,5 (C=N); 133,5 (C-3); 131,9 (C-6); 131,6 (C-4); 130,1 (C-5); 127,7 (C-2) 127,9 (C-1).

2-Hidroxibenzaldeído-tiossemicarbazona (**TIO-OH**)



Ponto de fusão: 219-220 °C (219-220°C, YI *et al.*, 2009), rendimento: 84%

Infravermelho (KBr; cm^{-1})

3440 e 3170 (νNH_2); 3135 ($\nu \text{NH}_{\text{hidrazínico}}$); 3313 (νOH); 1535 ($\nu \text{C=N}$); 1060 ($\nu \text{C=S}$).

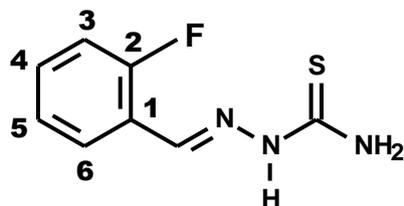
RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ)

11,41 (NH); 9,97 (OH); 8,39 (CH=N); 8,12 e 7,93 (NH_2); 7,22 (H-6); 6,89 (H-4); 6,87 (H-3); 6,84 (H-5).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , δ)

177,9 (C=S); 156,8 (C-OH); 140,2 (C=N); 131,6 (C-3); 127,1 (C-4); 120,7 (C-6); 119,8 (C-5); 116,4 (C-1).

2-Fluorbenzaldeído-tiossemicarbazona (**TIO-F**)



Ponto de fusão: 194-195 °C (194-197 °C, KARKI *et al.*, 2007), rendimento: 72%

Infravermelho (KBr; cm^{-1})

3430 e 3249 (νNH_2); 3147 ($\nu \text{NH}_{\text{hidrazínico}}$); 1515 ($\nu \text{C=N}$); 1062 ($\nu \text{C=S}$).

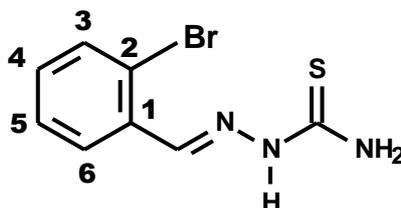
RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ)

11,59 (NH); 8,30 e 8,11 (NH_2); 8,32 (CH=N); 7,45 (H-6); 7,29 (H-4); 7,26 (H-3); 7,23 (H-5).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , δ)

178,6 (C=S); 162,2 (C-F); 135,1 (C=N); 132,1 (C-6); 127,2 (C-4); 125,1 (C-5); 122,2 (C-1); 116,1 (C-3).

2-Bromobenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-Br)



Ponto de fusão: 194-195 °C, rendimento: 72%

Infravermelho (KBr; cm^{-1})

3411 e 3240 3149 (νNH_2); ($\nu \text{NH}_{\text{hidrazínico}}$); 1510 ($\nu \text{C=N}$); 1095 ($\nu \text{C=S}$).

RMN ^1H (DMSO- d_6 , δ)

11,67 (NH); 8,44 e 8,2 (NH_2); 8,32 (CH=N); 8,27 (H-6); 7,63 (H-3); 7,39 (H-5); 7,31 (H-4).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , δ)

178,6 (C=S); 141,0 (C=N); 133,5 (C-1); 133,4 (C-6); 131,8 (C-4); 128,2 (C-5); 124,0 (C-3).

2.3.4. Determinação da Atividade Anticorrosiva

2.3.4.1. Polarização Potenciodinâmica

Os ensaios foram realizados em célula contendo três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial

de $0,64 \text{ cm}^2$ e $0,98 \text{ cm}^2$. Foram realizadas varreduras de potencial entre $\pm 200 \text{ mV}$, na velocidade de $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

As curvas de polarização foram obtidas através do uso do potenciostato acoplado a um microcomputador. O controle do ensaio e a coleta dos dados foram realizados através do Software NOVA 1.8, contido no pacote de programas da Autolab.

2.3.4.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios foram realizados em célula contendo três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial de $0,64 \text{ cm}^2$ e $0,98 \text{ cm}^2$. As medições foram realizadas em circuito de potencial aberto (E_{ocp}) ao longo de uma gama de frequências de 10 KHz a 100 mHz com uma amplitude de 10 mV pico-a-pico usando o sinal de CA.

As curvas de impedância eletroquímica foram obtidas através do uso do potenciostato acoplado a um microcomputador. O controle do ensaio e a coleta dos dados foram realizados através do Software NOVA 1.8, contido no pacote de programas da Autolab.

Nos ensaios eletroquímicos realizados, inicialmente foi testada a solução de HCl $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (branco) e, em seguida, foram testadas as demais soluções contendo os possíveis inibidores de corrosão.

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1 Síntese das Tiossemicarbazonas

Foram preparadas 4 tiossemicarbazonas, **TIO-Cl**, **TIO-OH**, **TIO-F** e **TIO-Br**, a partir dos benzaldeídos substituídos na posição 2, sendo: 2-clorobenzaldeído, 2-hidróxibenzaldeído (salicilaldeído), 2-fluorobenzaldeído e 2-bromobenzaldeído. A escolha dos grupos substituintes, bem como a posição de substituição, foi devido ao favorecimento do efeito quelante e da presença de pares de elétrons não ligantes nos referidos grupos. A síntese foi realizada a partir da condensação entre quantidades equimolares do aldeído selecionado e a tiossemicarbazida em presença de etanol como solvente e quantidades catalíticas de ácido sulfúrico concentrado, a temperatura ambiente sob agitação magnética durante períodos de seis horas. Os compostos obtidos foram purificados por recristalização em etanol. Posteriormente, foram analisados por cromatografia em camada fina para verificar a pureza dos mesmos, caracterizados através de ponto de fusão em comparação com a literatura e análise dos espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C .

A Tabela 1 mostra os rendimentos e pontos de fusão obtidos para as tiossemicarbazonas sintetizadas.

Tabela 1: Rendimentos e pontos de fusão das tiossemicarbazonas sintetizadas.

Composto	Rendimento (%)	Ponto de fusão (°C)	Ponto de fusão Literatura (°C)
TIO-Cl	61	207-208	205-208 ^a
TIO-OH	84	219-220	219-220 ^b
TIO-F	72	194-195	194-197 ^c
TIO-Br	71	246-247	n. o. ^d

^aMONFORTE, 1964; ^bYI *et al.*, 2009; ^cKARKI *et al.*, 2007; ^dnão observado

O mecanismo de reação para a obtenção das tiossemicarbazonas foi proposto de maneira semelhante ao de formação de iminas. Inicia-se com a ação do ácido sulfúrico através da protonação do oxigênio da carbonila do aldeído para formar o íon oxônio como intermediário, seguida de ataque nucleofílico do nitrogênio da tiossemicarbazida para formar um hemiaminal protonado como intermediário, o qual perde uma molécula de água, originando a tiossemicarbazona (TENÓRIO *et al.*, 2005). A Figura 19 apresenta o mecanismo proposto.

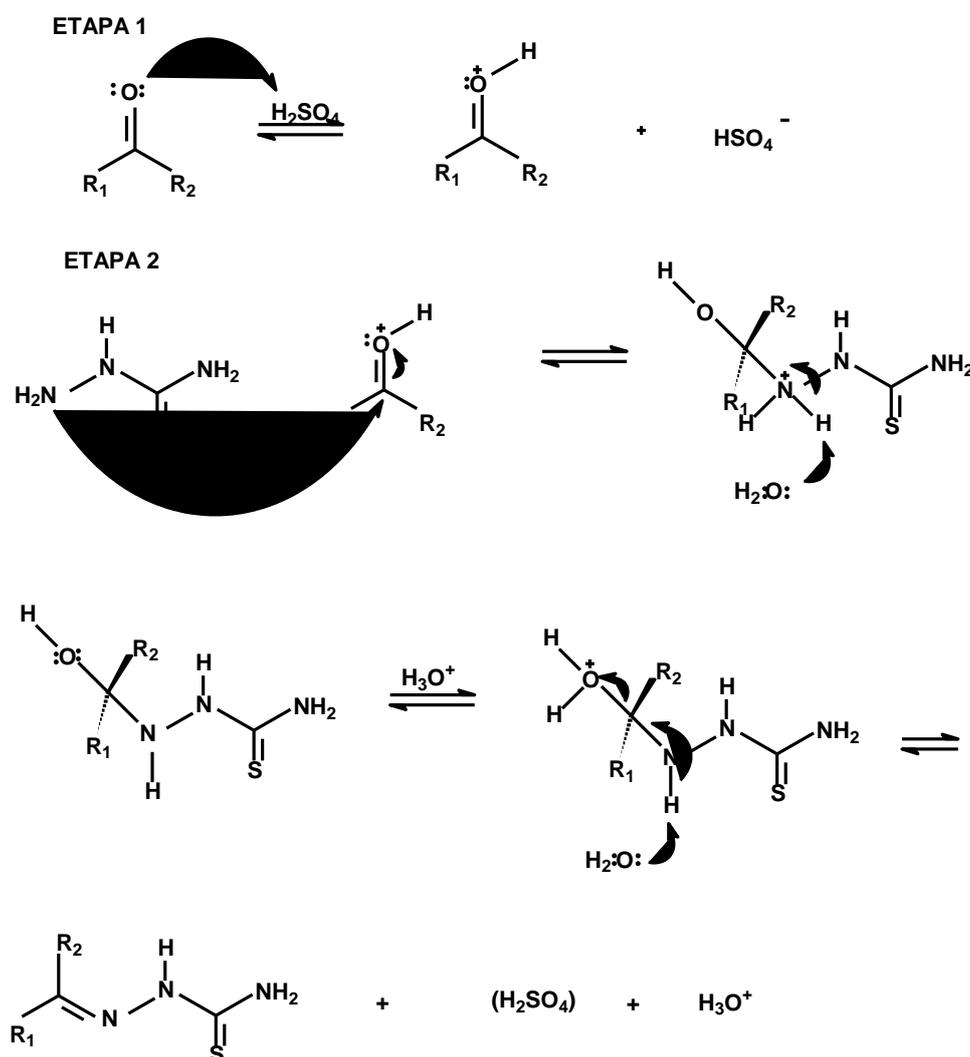


Figura 19: Mecanismo proposto para síntese das tiossemicarbazonas (TENÓRIO *et al.*, 2005).

2.4.1.1. Caracterização espectroscópica das tiossemicarbazonas

Com o intuito de caracterizar as tiossemicarbazonas sintetizadas foram obtidos os espectros de Infravermelho (IV), Ressonância Magnética Nuclear (RMN) de carbono (^{13}C) e hidrogênio (^1H) dos quatro compostos sintetizados. Os resultados mostrados nestas técnicas são bem próximos àqueles já apresentados na literatura. Os principais sinais de absorção e de deslocamentos químicos estão apresentados nas Tabelas 2, 3 e 4.

2.4.1.1.1. Infravermelho

Devido ao fato de os compostos orgânicos absorverem energia eletromagnética na região do infravermelho (IV) do espectro, é possível utilizar essa técnica para caracterizar as amostras orgânicas.

A radiação infravermelha não tem energia suficiente para provocar a excitação dos elétrons, mas faz com que os átomos, ou grupos de átomos, dos compostos orgânicos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem. Estas vibrações são quantizadas e, quando ocorrem, os compostos orgânicos absorvem energia IV em certas regiões do espectro (WILEY, 1996).

Os principais sinais nos espectros de infravermelho das tiossemicarbazonas sintetizadas são bastante similares. Desta forma, nos espectros de IV, os sinais na região de $3430\text{-}3240\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídos às frequências de deformação axial simétrica e assimétrica de N-H referente ao grupo NH_2 . As bandas de absorção na região de $3147\text{-}3149\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas à vibração de estiramento da ligação N-H. Já os sinais na região de $1510\text{-}1515\text{ cm}^{-1}$ foram atribuídos a frequência de deformação axial de C=N (DE-MELOS *et al.*, 2015).

A Figura 20 apresenta as formas tautoméricas tiona e tiol das tiossemicarbazonas, pois esta classe de compostos pode coexistir nessas duas formas devido ao efeito da tautomeria. No entanto, os sinais na região $1099\text{-}1062\text{ cm}^{-1}$ indicaram a predominância da forma tiona das tiossemicarbazonas,

uma vez que não foi observado nenhum sinal na região de 2500-2600 cm^{-1} característico da ligação S-H (TENÓRIO *et al.*, 2005). Os principais sinais de absorção do espectro de IV das tiossemicarbazonas sintetizadas estão apresentados na Tabela 2.

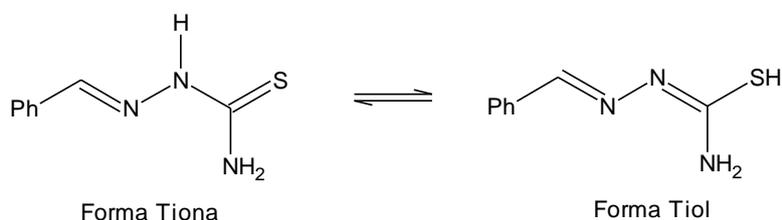


Figura 20: Formas tautoméricas das tiossemicarbazonas (Tiona-Tiol).

Tabela 2: Principais sinais de absorção dos espectros de IV das tiossemicarbazonas sintetizadas.

Amostra	ν (cm^{-1})				
	NH_2	N-H	C=N	C=S	OH
TIO-Cl	3413 e 3245	3147	1512	1099	-
TIO-OH	3440 e 3170	3135	1535	1060	3313
TIO-F	3430 e 3249	3147	1515	1062	-
TIO-Br	3411 e 3240	3149	1510	1095	-

2.4.1.1.2. Ressonância Magnética Nuclear

Os núcleos de certos elementos e isótopos comportam-se como se fossem ímãs girando em torno de um eixo, os núcleos do hidrogênio comum (^1H) e do carbono 13 (^{13}C) apresentam esta propriedade. Portanto, quando se coloca um composto contendo átomos de ^1H ou de ^{13}C num campo magnético muito forte e simultaneamente se irradia o composto com energia eletromagnética, os núcleos podem absorver energia num processo denominado ressonância magnética. Esta absorção de energia é quantizada e produz um espectro característico do composto (WILEY, 1996).

2.4.1.1.2.1. RMN ¹H

A Tabela 3 apresenta os principais deslocamentos químicos de RMN de ¹H para as tiossemicarbazonas sintetizadas.

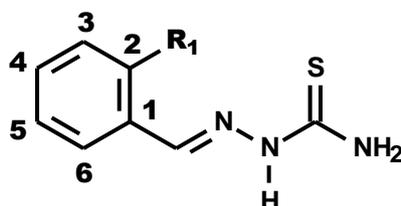


Tabela 3: Principais deslocamentos químicos de RMN de ¹H (DMSO-d6, δ) das tiossemicarbazonas sintetizadas.

Amostra	δ NH	δ NH ₂	δ CH=N	δ OH
TIO-Cl	11,66	8,49 e 8,15	8,35	-
TIO-OH	11,41	8,12 e 7,93	8,39	9,97
TIO-F	11,59	8,30 e 8,11	8,32	-
TIO-Br	11,67	8,44 e 8,12	8,32	-

Ao observar a Tabela 3 foi possível perceber que os deslocamentos químicos dos hidrogênios do grupo NH₂ apareceram em diferentes regiões, como dois singletos entre δ 8,11 e 8,49 (anexo página 115-126). Este fato pode ser explicado pois, pode ocorrer a formação de ligação de hidrogênio intramolecular com o nitrogênio do grupo azometino (-CH=N-), tal estrutura pode ser vista na Figura 21 (DE-MELOS *et al.*, 2015).

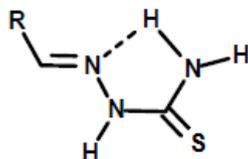


Figura 21: Ilustração da formação de ligação de hidrogênio intramolecular que pode ocorrer nas tiossemicarbazonas.

Conforme mostra a Tabela 3, os sinais entre $\delta 11,41$ e $11,69$ foram atribuídos aos hidrogênios do grupo NH, pois esse hidrogênio é mais desblindado devido à carga positiva que o nitrogênio apresenta por causa do efeito de ressonância que ocorre na molécula, esse efeito pode ser observado na Figura 22 (DE-MELOS *et al.*, 2015).

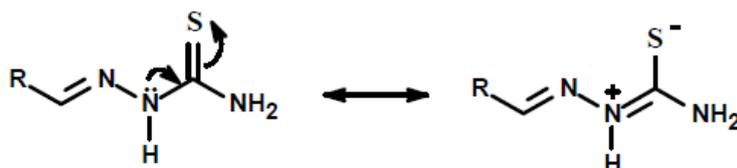


Figura 22: Estrutura de ressonância das tiossemicarbazonas.

2.4.1.1.2.2. RMN ^{13}C

A Tabela 4 apresenta os principais deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C para as tiossemicarbazonas sintetizadas.

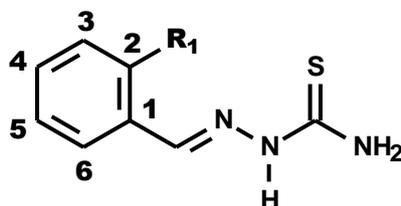


Tabela 4: Principais deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ) das tiossemicarbazonas sintetizadas.

Amostra	$\delta \text{ C=S}$	$\delta \text{ C=N}$	$\delta \text{ C-R}_1$	$\delta \text{ C-1}$
TIO-Cl	178,6	138,6	127,7	127,9
TIO-OH	177,9	140,2	156,8	116,4
TIO-F	178,6	135,1	162,2	122,2
TIO-Br	178,6	141,0	n. o. ^a	133,4

^a não observado.

Após observar a Tabela 4 nota-se que o deslocamento químico entre 177,9 e 178,6 foi característico da tiocarbonila (C=S), já os deslocamentos químicos entre δ 135,1 e 141,0 foram atribuídos ao carbono imínico (C=N), o qual caracteriza a formação da tiossemicarbazona, uma vez que os seus precursores são benzaldeídos, devidamente substituídos, e a tiossemicarbazida (C=S, δ 193,4). Os valores dos deslocamentos químicos do C=N apresentaram-se de acordo com o efeito eletrônico dos substituintes do anel aromático e do grupo tiossemicarbazona e, de acordo com a literatura (DE-MELOS *et al.*, 2015).

2.4.2. Determinação da Atividade Anticorrosiva das Tiossemicarbazonas

A avaliação e determinação quantitativa do comportamento de um composto como inibidor frente à corrosão de um determinado metal pode ser realizada através de técnicas eletroquímicas e gravimétricas, de maneira geral, pois consideram a interação inibidor-metal mais adequadamente. Portanto, com a finalidade de determinar a eficiência das tiossemicarbazonas sintetizadas neste trabalho como inibidores de corrosão, foram utilizadas a técnica gravimétrica de Perda de Massa, e as eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

2.4.2.1. Polarização Potenciodinâmica

A técnica eletroquímica de Polarização Potenciodinâmica permitiu avaliar a atividade anticorrosiva a partir das densidades de corrente apresentadas para cada amostra. O tratamento dos dados obtidos com esses ensaios, possibilitou a confecção das curvas de Tafel, $\log i_{\text{corr}}$ x potencial de corrosão, e com o auxílio das equações 10 e 11, já apresentadas no capítulo 1 página 21, (SAFAK *et al.*, 2012; TORRES *et al.*, 2011), foram calculados os valores de eficiência de inibição.

O ensaio da Polarização Potenciodinâmica foi realizado com as tiossemicarbazonas **TIO-Cl**, **TIO-OH**, **TIO-F** e **TIO-Br** e, as curvas de Tafel obtidas estão apresentadas nas Figuras 23, 24, 25 e 26, respectivamente, de forma sobreposta com a finalidade de comparar os efeitos produzidos nas diversas concentrações. Para realizar os cálculos de eficiência de inibição através da técnica Polarização Potenciodinâmica utilizou-se as equações 10 e 11, página 21 do capítulo 1.

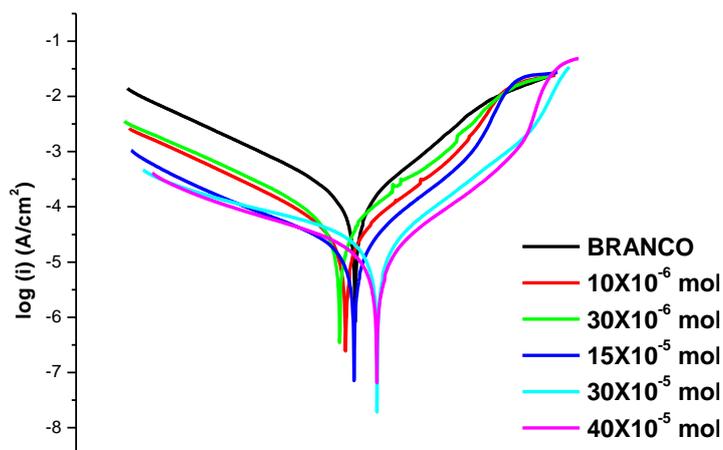


Figura 23: Sobreposição das curvas de Tafel para 2-clorobenzaldeído-tiossemicarbazona (**TIO-Cl**) frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de HCl 1 mol.L⁻¹.

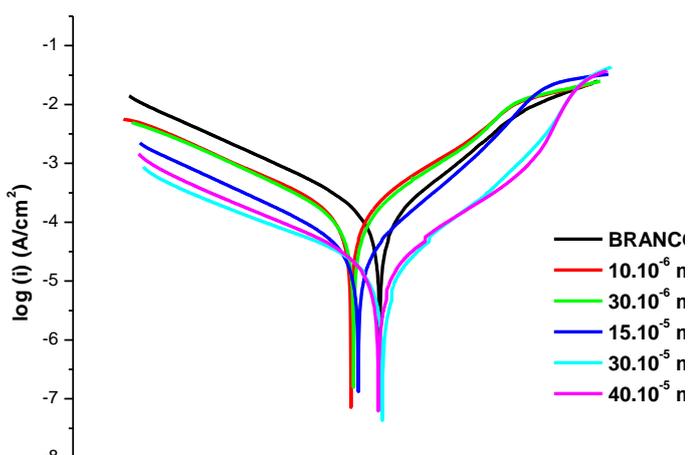


Figura 24: Sobreposição das curvas de Tafel para 2-hidroxibenzaldeído-tiossemicarbazona (**TIO-OH**) frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de HCl 1 mol.L⁻¹.

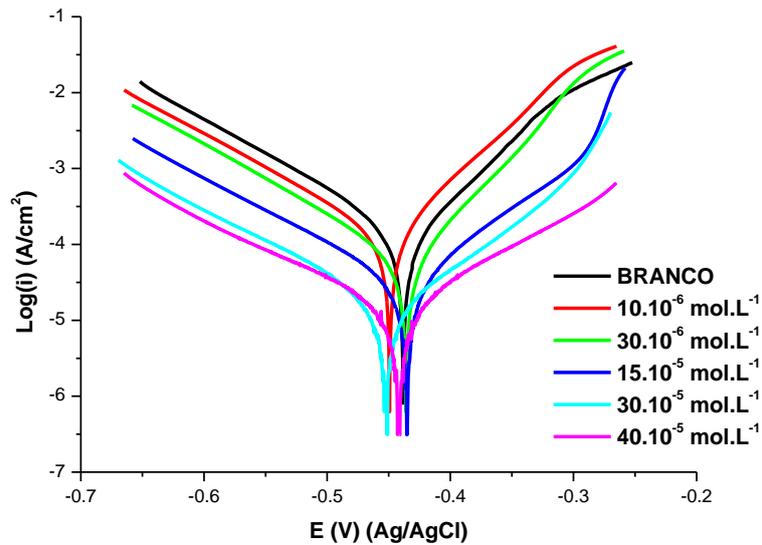


Figura 25: Sobreposição das curvas de Tafel para 2-fluorobenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-F) frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de HCl 1 mol.L⁻¹.

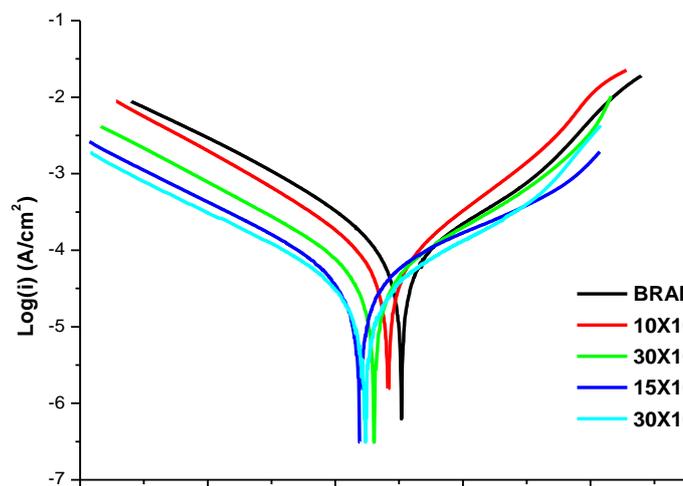


Figura 26: Sobreposição das curvas de Tafel para 2-bromobenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-Br) frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de HCl 1 mol.L⁻¹.

As curvas obtidas mostraram que com o aumento da concentração dos inibidores na solução eletrolítica, o percentual de inibição da corrosão também aumentou. A partir da análise das curvas de Tafel (Figuras 23, 24, 25 e 26) foi possível observar que as tiossemicarbazonas ensaiadas, poderiam atuar como inibidores de corrosão visto que houve decréscimo nas curvas de Tafel, conforme o aumento na concentração dos inibidores, logo a corrente que passa no sistema estava sendo menor, na presença dos inibidores em comparação com o sistema na ausência do inibidor (branco), mostrando que a quantidade

de íons que passa na solução é menor na presença do inibidor. Observou-se, também, que as tiossemicarbazonas substituídas apresentaram inibição diferenciadas, já que a **TIO-Cl** e **TIO-OH**, poderiam atuar como inibidores de corrosão mistos com tendências anódicas nas maiores concentrações, pois nas Figuras 23 e 24 nota-se um deslocamento das curvas de Tafel para baixo e para direita no ramo anódico. No entanto, a tiossemicarbazona flúor substituída (**TIO-F**) poderia atuar como inibidor de corrosão do tipo misto, uma vez que se observou apenas um deslocamento para baixo nas curvas de Tafel, conforme a Figura 25, e a bromo substituída (**TIO-Br**) poderia atuar como inibidor misto com tendência catódica, de acordo com o efeito observado na Figura 26, onde as curvas de Tafel deslocam-se para baixo e para esquerda (ramo catódico).

As Tabelas 5, 6, 7 e 8 mostram os valores das eficiências de inibição para cada concentração das tiossemicarbazonas (**TIO-Cl**, **TIO-OH**, **TIO-F** e **TIO-Br**) e, a respectiva intensidade de corrente no meio eletrolítico obtidos no ensaio de Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl.

Tabela 5: Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl frente a 2-clorobenzaldeído-tiossemicarbazona (**TIO-Cl**).

TIO-Cl (mol.L ⁻¹)	β_a (V.dec ⁻¹)	β_c (V.dec ⁻¹)	Velocidade de corrosão (mm.ano ⁻¹)	i_{corr} 10 ⁻⁵ (A.cm ⁻²)	η (%)
Branco	0,1020	0,0960	2,2232	19,1	-
10.10 ⁻⁶	0,1258	0,1081	1,3472	11,6	39
30.10 ⁻⁶	0,1063	0,0823	0,6535	5,62	70
15.10 ⁻⁵	0,1885	0,0762	0,2944	2,53	87
30.10 ⁻⁵	0,1646	0,1100	0,1964	1,69	91
40.10 ⁻⁵	0,1400	0,0869	0,1805	1,55	92

Tabela 6: Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl frente a 2-hidroxibenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-OH) em diversas concentrações.

TIO-OH (mol.L ⁻¹)	β_a (V.dec ⁻¹)	β_c (V.dec ⁻¹)	Velocidade de corrosão (mm.ano ⁻¹)	i_{corr} 10 ⁻⁵ (A.cm ⁻²)	η (%)
Branco	0,1020	0,0960	2,2232	19,1	-
10.10 ⁻⁶	0,1349	0,0892	2,0711	17,8	7
30.10 ⁻⁶	0,1277	0,0934	1,9819	17,1	10
15.10 ⁻⁵	0,0950	0,0664	0,4071	3,50	81
30.10 ⁻⁵	0,1152	0,0699	0,1902	1,64	91
40.10 ⁻⁵	0,0946	0,0699	0,1223	1,05	94

Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl frente a 2-hidroxibenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-F).

TIO-F (mol.L ⁻¹)	β_a (V.dec ⁻¹)	β_c (V.dec ⁻¹)	Velocidade de corrosão (mm.ano ⁻¹)	i_{corr} 10 ⁻⁵ (A.cm ⁻²)	η (%)
Branco	0,1020	0,0960	2,2232	19,1	0
10.10 ⁻⁶	0,0664	0,1089	1,4477	12,4	35
30.10 ⁻⁶	0,1117	0,0668	0,8097	6,95	64
15.10 ⁻⁵	0,1220	0,0894	0,3873	3,32	83
30.10 ⁻⁵	0,1210	0,1156	0,2242	1,92	90
40.10 ⁻⁵	0,1580	0,1256	0,2156	1,85	90

Tabela 8: Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl frente a 2-bromobenzaldeído-tiossemicarbazona (**TIO-Br**) em diversas concentrações.

TIO-Br (mol.L ⁻¹)	β_a (V.dec ⁻¹)	β_c (V.dec ⁻¹)	Velocidade de corrosão (mm.ano ⁻¹)	i_{corr} 10 ⁻⁵ (A.cm ⁻²)	η (%)
Branco	0,0981	0,1184	1,2227	10,5	0
10.10 ⁻⁶	0,0964	0,0888	0,89562	7,69	27
30.10 ⁻⁶	0,1172	0,1259	0,70277	6,03	42
15.10 ⁻⁵	0,1232	0,1404	0,54878	4,71	55
30.10 ⁻⁵	0,1272	0,1234	0,39936	3,43	67
40.10 ⁻⁵	-	-	-	-	-

Ao observar as Tabelas 5, 6, 7 e 8 nota-se que as tiossemicarbazonas apresentaram um ótimo efeito de inibir a corrosão, onde as **TIO-Cl**, **TIO-OH** e **TIO-F** atingiram 91%, 94% e 90% de eficiência de inibição, respectivamente. A **TIO-Br** (bromo-substituída) também apresentou resultados interessantes referentes à eficiência de inibição, porém, na concentração de 40.10⁻⁵ mol.L⁻¹, ela precipitou na solução, o que inviabilizou a realização do ensaio. Com base nos dados obtidos para velocidade de corrosão de cada composto foi possível construir um gráfico de velocidade de corrosão x concentração do inibidor, como mostra a Figura 27.

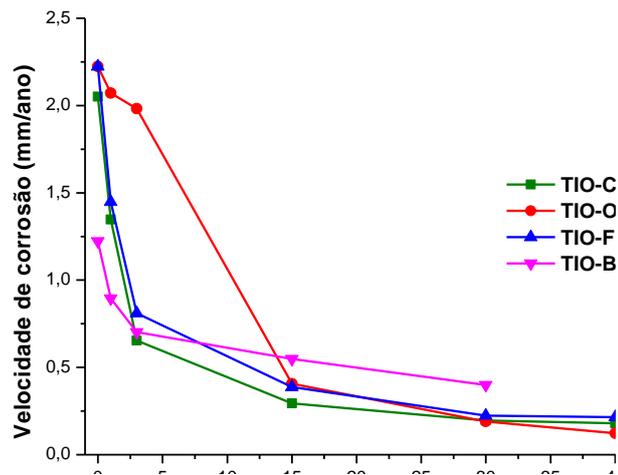


Figura 27: Velocidade de corrosão x concentração do inibidor.

Ao analisar a Figura 27, é fácil perceber que conforme a concentração do inibidor aumenta a velocidade de corrosão diminui mostrando que a eficiência de inibição de corrosão depende da concentração do inibidor testado.

2.4.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios realizados utilizando-se a técnica da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica confirmaram os resultados obtidos pela Polarização Potenciodinâmica para todas as tiossemicarbazonas ensaiadas.

O gráfico de Nyquist é uma alternativa para representar a resposta em frequência característica usando a própria função de transferência de carga, variando a frequência de zero ao infinito. Assim, foram obtidos os gráficos de Nyquist e para realizar os cálculos de eficiência de inibição utilizou-se a equação 12, já apresentada no capítulo 1 página 23, (SAFAK, 2012; TORRES, 2011).

Os resultados dos ensaios de EIE para as tiossemicarbonas possibilitaram a confecção dos gráficos de Nyquist que foram sobrepostos com o objetivo de comparar a eficiência da inibição da corrosão nas diferentes concentrações da **TIO-Cl**, **TIO-OH**, **TIO-F** e **TIO-Br** (Figuras 28, 29, 30 e 31). A partir da sobreposição dos gráficos de Nyquist, foi possível afirmar que a eficiência das **TIO-Cl**, **TIO-OH**, **TIO-F** e **TIO-Br** aumentou em função do aumento da concentração.

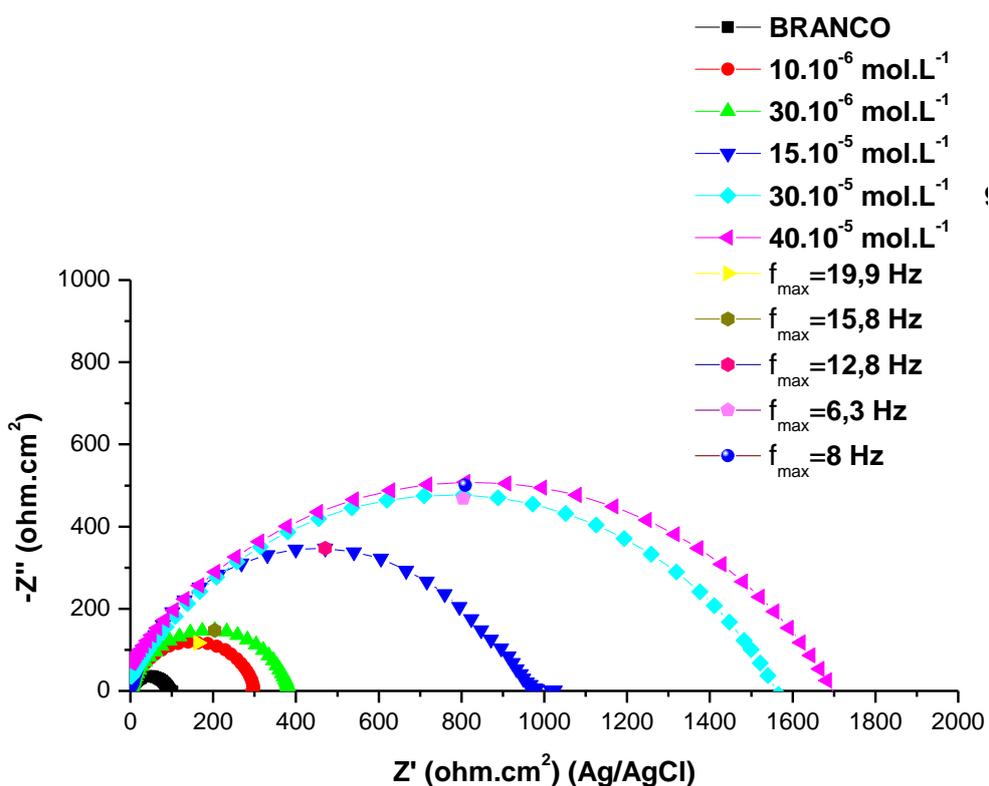


Figura 28: Sobreposição dos gráficos de Nyquist da **TIO-Cl**, nas diversas concentrações ensaiadas frente ao aço carbono AISI 1020 em meio ácido.

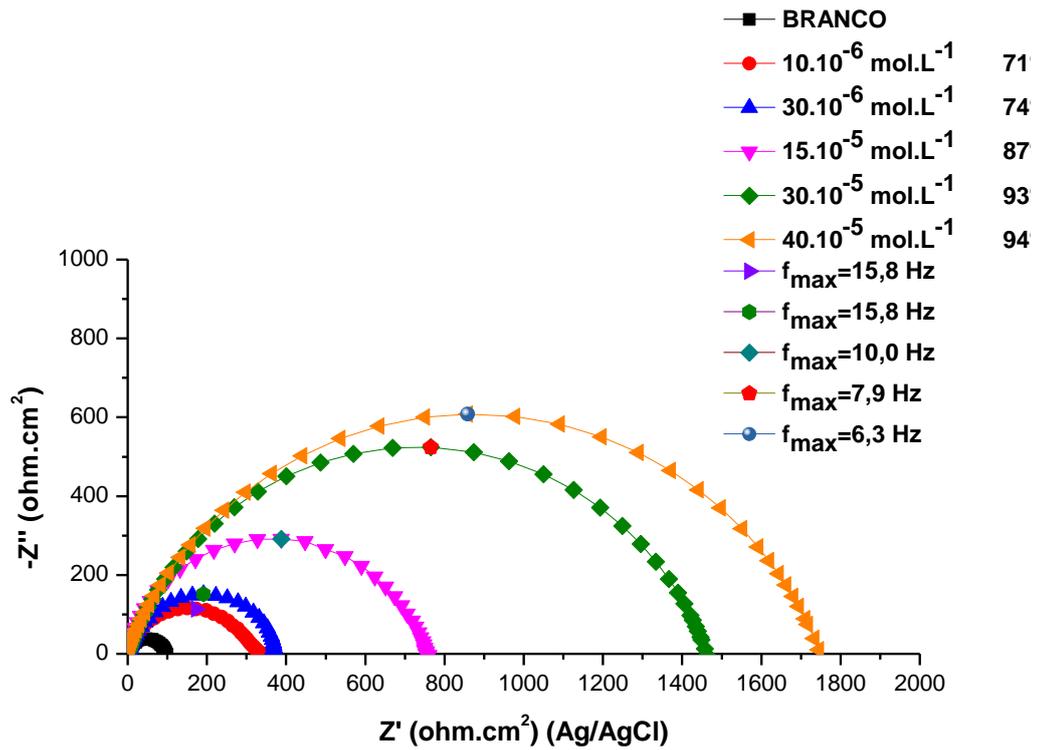


Figura 29: Sobreposição dos gráficos de Nyquist da TIO-OH, nas diversas concentrações ensaiadas.

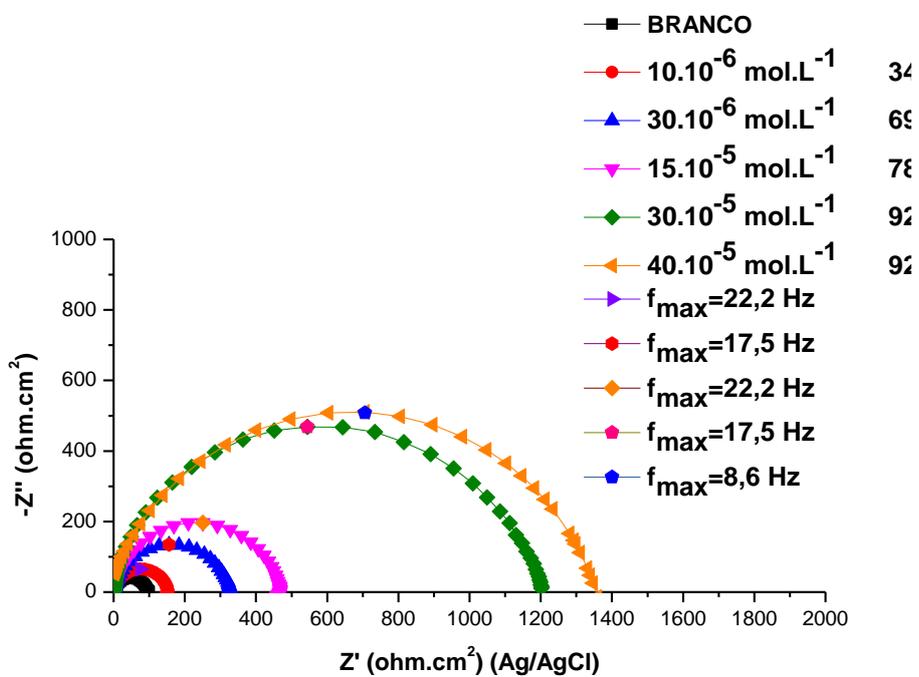


Figura 30: Sobreposição dos gráficos de Nyquist da TIO-F, nas diversas concentrações ensaiadas.

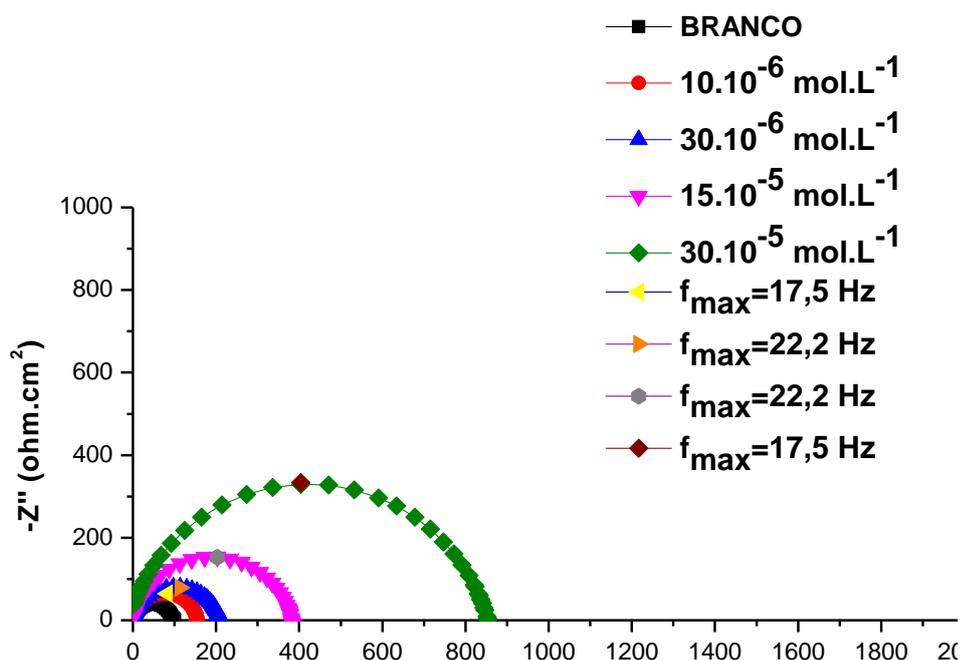


Figura 31: Sobreposição dos gráficos de Nyquist da **TIO-Br**, nas diversas concentrações ensaiadas.

Os cálculos de eficiência de inibição foram realizados utilizando-se a equação 12 e, as Tabelas 9, 10, 11 e 12 apresentam os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl na presença da **TIO-Cl**, **TIO-OH**, **TIO-F** e **TIO-Br** nas diversas concentrações ensaiadas. Com base nos resultados obtidos para eficiência de inibição, em porcentagem, foi possível perceber que o efeito anticorrosivo das tiossemicarbazonas aumentou em função do aumento da concentração, chegando a apresentar 94% de inibição da corrosão na concentração de 40.10⁻⁵ mol.L⁻¹ para as tiossemicarbazonas cloro e hidroxil-substituídas.

Tabela 9: Parâmetros eletroquímicos obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl para a 2-clorobenzaldeído-tiossemicarbazona (**TIO-Cl**) em diversas concentrações.

TIO-Cl (mol.L⁻¹)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	Eficiência de Inibição (%)
Branco	96,19	0
10.10 ⁻⁶	296,59	67
30.10 ⁻⁶	382,19	74
15.10 ⁻⁵	1015,97	90
30.10 ⁻⁵	1540,48	93
40.10 ⁻⁵	1665,22	94

Tabela 10: Parâmetros eletroquímicos obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl para a 2-hidroxibenzaldeído-tiossemicarbazona (**TIO-OH**) em diversas concentrações.

TIO-OH (mol.L⁻¹)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	Eficiência de Inibição (%)
Branco	96,19	0
10.10 ⁻⁶	336,46	71
30.10 ⁻⁶	366,70	74
15.10 ⁻⁵	753,92	87
30.10 ⁻⁵	1457,28	93
40.10 ⁻⁵	1745,20	94

Tabela 11: Parâmetros eletroquímicos obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl para a 2-fluorobenzaldeído-tiossemicarbazona (**TIO-F**) em diversas concentrações.

TIO-F (mol.L⁻¹)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	Eficiência de Inibição (%)
Branco	99,66	0
10.10 ⁻⁶	151,26	34
30.10 ⁻⁶	326,95	69
15.10 ⁻⁵	467,08	78
30.10 ⁻⁵	1206,80	92
40.10 ⁻⁵	1329,70	92

Tabela 12: Parâmetros eletroquímicos obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl para a 2-bromobenzaldeído-tiossemicarbazona (**TIO-Br**) em diversas concentrações

TIO-Br (mol.L⁻¹)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	Eficiência de Inibição (%)
Branco	99,664	0
10.10 ⁻⁶	152,79	34
30.10 ⁻⁶	204,10	51
15.10 ⁻⁵	381,98	74
30.10 ⁻⁵	854,99	88
40.10 ⁻⁵	-	-

Analisando-se as Tabelas 9, 10, 11 e 12, nota-se que ocorreu um aumento na resistência a transferência de carga (R_{ct}) promovida pelas tiossemicarbazonas através, provavelmente, da formação de uma barreira na

superfície metálica. Tal fato pode ser indicado por que ocorreu uma diminuição tanto na transferência de carga quanto na frequência devido a menor quantidade de corrente no sistema, ou seja, os inibidores formaram uma película protetora na interface metal-solução.

Com a finalidade de ajustar os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, projetou-se o circuito equivalente, Figura 32, onde R_s é a resistência ôhmica da solução, R_{tc} é a resistência a transferência de carga, cujo valor é uma medida de transferência de elétrons através da superfície e é inversamente proporcional à taxa de corrosão e o CPE é o elemento de fase constante.

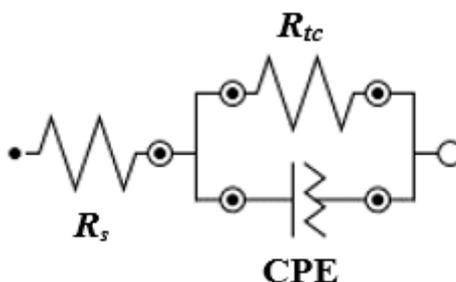


Figura 32: Circuito equivalente utilizado para os ajustes dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

A capacitância de dupla camada (C_{dl}) fornece informações sobre o filme de proteção que está sendo formado sobre a superfície do metal, portanto, a fim de calcular esse parâmetro utilizou-se a equação 13 (TORRES *et al.*, 2014). As Tabelas 13, 14, 15 e 16 mostram os valores utilizados para o cálculo da capacitância da dupla camada.

$$C_{dl} = Y_0(\omega_{max})^{n-1} \quad \text{Equação 13}$$

onde: Y_0 é a magnitude do CPE, $\omega_{max} = 2\pi f_{max}$ representa a frequência à qual a componente imaginária da impedância é máxima.

Tabela 13: Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (C_{dl}) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl na presença da TIO-Cl.

TIO-Cl (mol.L ⁻¹)	R_s (Ω)	R_p ($\Omega.cm^2$)	f_{max} (Hz)	Y_0 ($\mu F.cm^{-2}$)	η	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	EIE (%)
10x10 ⁻⁶	585	296,59	19,9	39,4	0,876	21,6	67
30x10 ⁻⁶	414	382,19	15,8	54,4	0,854	27,8	74
15x10 ⁻⁵	938	1015,97	12,8	26,2	0,853	13,7	90
30x10 ⁻⁵	1490	1540,48	6,3	31,3	0,796	14,7	93
40x10 ⁻⁵	1580	1665,22	8	24,1	0,810	11,4	94

Tabela 14. Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (C_{dl}) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl na presença da TIO-OH.

TIO-OH (mol.L ⁻¹)	R_s (Ω)	R_p ($\Omega.cm^2$)	f_{max} (Hz)	Y_0 ($\mu F.cm^{-2}$)	η	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	EIE (%)
10x10 ⁻⁶	1,35	336,46	15,85	58,4	0,848	29,0	71
30x10 ⁻⁶	1,15	366,70	15,85	58,2	0,826	26,1	74
15x10 ⁻⁵	1,24	753,92	10,00	30,6	0,896	19,9	87
30x10 ⁻⁵	0,17	1457,28	7,90	28,1	0,793	12,5	93
40x10 ⁻⁵	0,17	1745,20	6,30	28,0	0,808	13,8	94

Tabela 15. Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (C_{dl}) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L^{-1} de HCl na presença da TIO-F.

TIO-F (mol.L^{-1})	R_s (Ω)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	f_{max} (Hz)	Y_0 ($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$)	η	C_{dl} ($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$)	EIE (%)
10×10^{-6}	152	151,26	22,2	91,9	0,882	51,3	34
30×10^{-6}	327	326,95	17,5	52,5	0,881	30,0	69
15×10^{-5}	466	467,08	22,2	23,9	0,894	14,1	78
30×10^{-5}	1170	1206,80	17,5	13,1	0,902	8,2	92
40×10^{-5}	1300	1329,70	8,6	19,0	0,894	12,4	92

Tabela 16. Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (C_{dl}) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L^{-1} de HCl na presença da TIO-Br.

TIO-Br (mol.L^{-1})	R_s (Ω)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	f_{max} (Hz)	Y_0 ($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$)	η	C_{dl} ($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$)	EIE (%)
10×10^{-6}	-	152,79	17,57	-	-	-	34
30×10^{-6}	201	204,106	22,23	58,4	0,876	31,60	51
15×10^{-5}	378	381,98	22,23	30,5	0,886	17,36	74
30×10^{-5}	832	854,99	17,57	18,3	0,895	11,16	88
40×10^{-5}	-	-	-	-	-	-	-

A partir dos dados apresentados nas Tabelas 13, 14, 15 e 16 foi possível notar que ocorreu uma diminuição na capacitância de dupla camada (C_{dl}) com o aumento da concentração das tiossemicarbazonas. Esse efeito pode ser explicado, devido ao fato de que os inibidores podem funcionar como capacitores elétricos, formando uma película protetora sobre a superfície

metálica impedindo, ou dificultando a transferência de carga no sistema, ou seja, inibindo a corrosão.

Com o objetivo de obter a isoterma de adsorção, a relação linear entre o grau de cobertura da superfície e a concentração dos inibidores, das **TIO-Cl**, **TIO-OH**, **TIO-F** e **TIO-Br** sobre a superfície metálica, investigou-se as possíveis isotermas de adsorção, ou seja, Langmuir, Frumkin e Temkin. Onde, a isoterma que mais se adequou aos resultados obtidos através dos ensaios de EIE foi a de Langmuir. Isso pode ser verificado pela linearidade do gráfico que correlaciona $C_{inh}/\theta \times C_{inh}$, conforme as Figuras 33, 34, 35 e 36. Assim, foi possível calcular-se o valor da constante de equilíbrio da adsorção (K_{ads}) a partir da isoterma de Langmuir, utilizando-se a equação 14 (SAFAK *et al.*, 2012; TORRES *et al.*, 2011).

$$C_{inh} / \theta = 1/K_{ads} + C_{inh} \quad \text{Equação 14}$$

onde: C_{inh} é a concentração do inibidor (mol.L^{-1}) e K_{ads} é a constante de equilíbrio da adsorção.

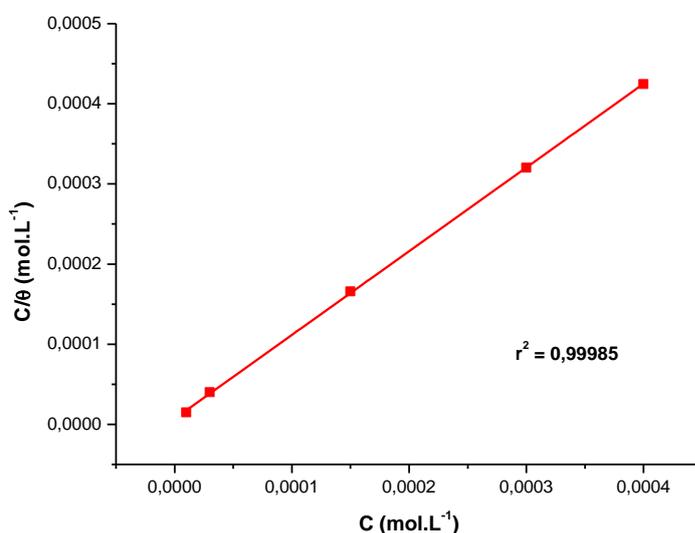


Figura 33: Isotherma de Langmuir para a adsorção da **TIO-Cl** sobre a superfície metálica.

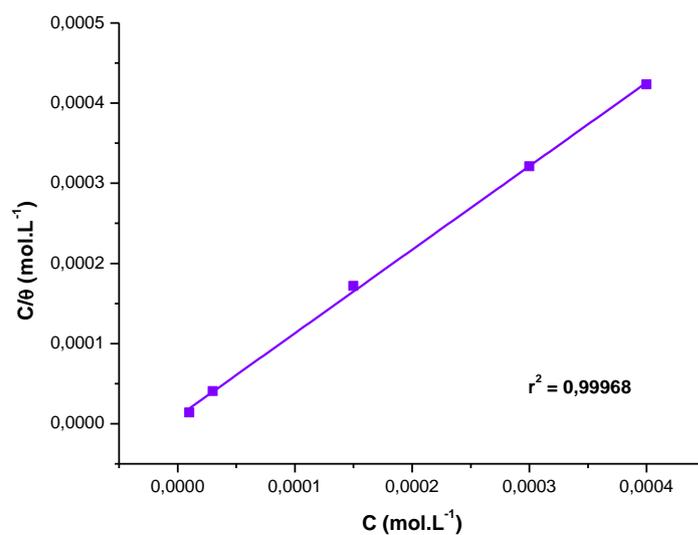


Figura 34: Isoterma de Langmuir para a adsorção da **TIO-OH** sobre a superfície metálica.

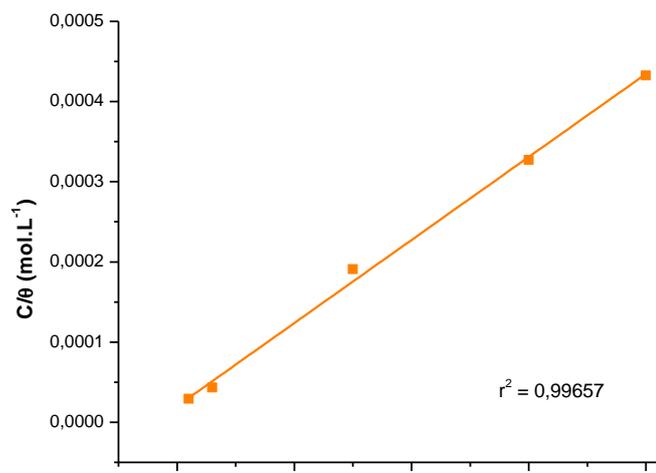


Figura 35: Isoterma de Langmuir para a adsorção da **TIO-F** sobre a superfície metálica.

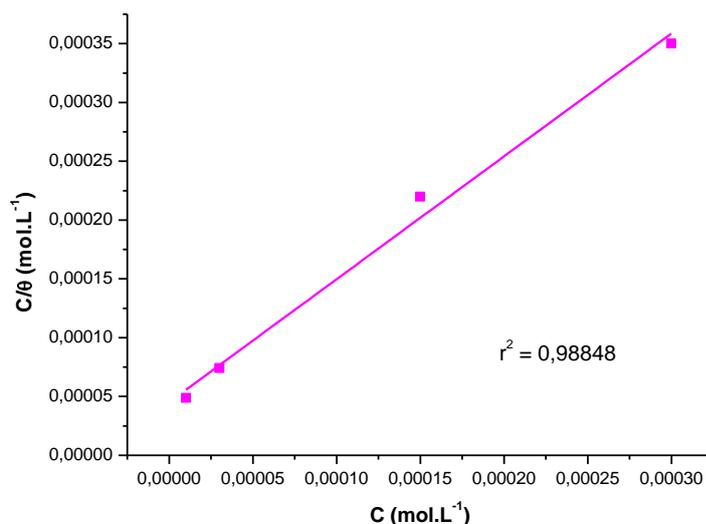


Figura 36: Isoterma de Langmuir para a adsorção da **TIO-Br** sobre a superfície metálica.

A isoterma de Langmuir possibilitou o cálculo da energia livre de adsorção de Gibbs (ΔG_{ads}), utilizando-se a equação 15 (SAFAK *et al.*, 2012). Os parâmetros termodinâmicos obtidos para as **TIO-Cl**, **TIO-OH**, **TIO-F** e **TIO-Br** estão apresentados na Tabela 17.

$$\Delta G_{ads} = -RT \cdot \ln(55,5 \cdot K_{ads})$$

Equação 15

onde: R é a constante universal dos gases ($J \cdot k^{-1} \cdot mol^{-1}$), T é a temperatura (K), 55,5 é a concentração molar ($mol \cdot L^{-1}$) da água em solução e K_{ads} é a constante de equilíbrio da adsorção.

Tabela 17. Parâmetros termodinâmicos obtidos para a adsorção da **TIO-Cl**, **TIO-OH**, **TIO-F** e **TIO-Br** sobre a superfície metálica.

Inibidor	A	B	K_{ads}	r^2	$\Delta G_{ads}(kJ \cdot mol^{-1})$
TIO-Cl	1,04	$7,063 \times 10^{-6}$	$39,90 \times 10^3$	0,99994	-36,18
TIO-OH	1,04	$8,64 \times 10^{-6}$	$38,98 \times 10^3$	0,99968	-36,00
TIO-F	1,03	$20,11 \times 10^{-6}$	$28,92 \times 10^3$	0,99871	-35,40
TIO-Br	1,04	$45,26 \times 10^{-6}$	$17,09 \times 10^3$	0,99615	-33,00

Os elevados valores de K_{ads} apresentados pelas tiossemicarbazonas testadas em solução de HCl 1 mol.L^{-1} frente ao aço carbono, Tabela 17, indicaram uma forte interação das tiossemicarbazonas com a superfície metálica, tal fato pode ser explicado pela presença de heteroátomos e elétrons π nos inibidores em questão.

Como já foi dito anteriormente, para que o processo corrosivo seja cessado ou minimizado, é preciso que ocorra a adsorção de moléculas do inibidor sobre a superfície a ser protegida, desta forma, determinação da energia livre adsorção de Gibbs (ΔG_{ads}) permite investigar espontaneidade da reação. Na Tabela 17 é possível observar que todas as tiossemicarbazonas testadas apresentam valor de negativo de ΔG_{ads} , mostrando que a adsorção sobre a superfície metálica é espontânea e a monocamada adsorvida sobre a superfície do aço carbono é estável.

A partir do ensaio de EIE foi possível construir os diagramas de BODE (de módulo e de fase), esses diagramas são uma outra forma de caracterizar sinais no domínio da frequência, as Figuras 37, 38, 39 e 40 apresentam os diagramas de BODE para as **TIO-Cl**, **TIO-OH**, **TIO-F** e **TIO-Br**, respectivamente.

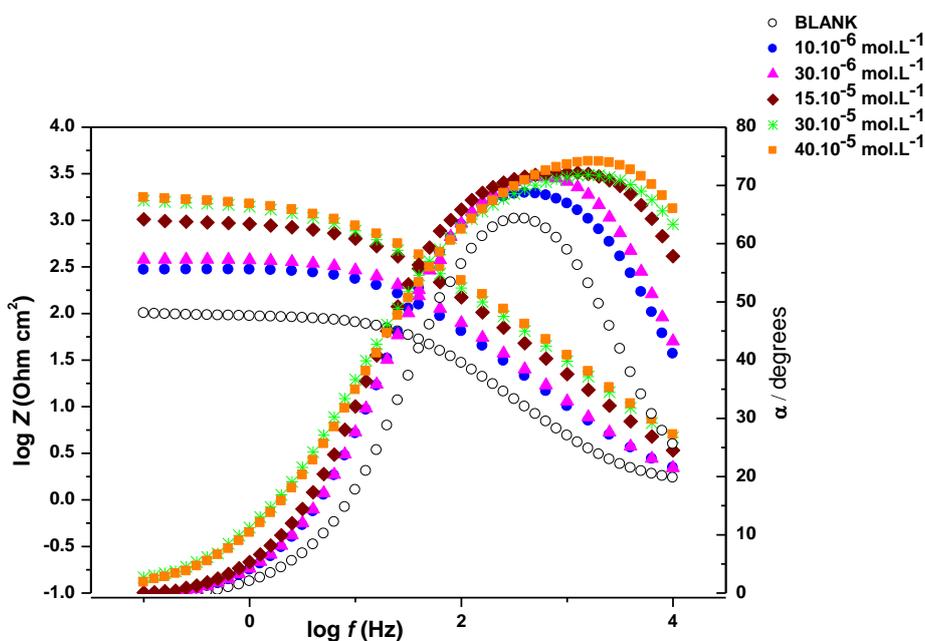


Figura 37: Gráfico de BODE da TIO-Cl.

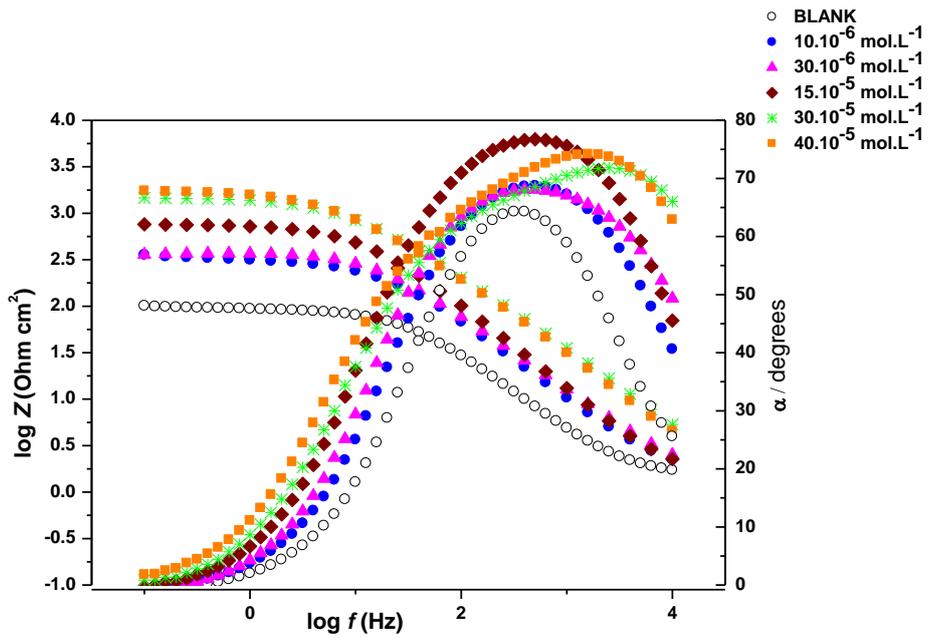


Figura 38: Gráfico de BODE da TIO-OH.

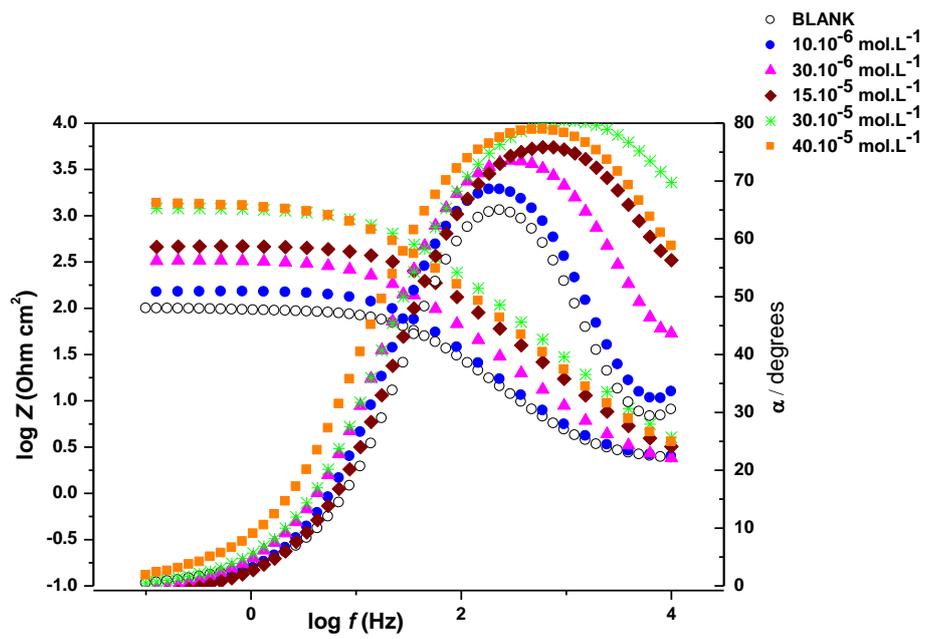


Figura 39: Gráfico de BODE da TIO-F.

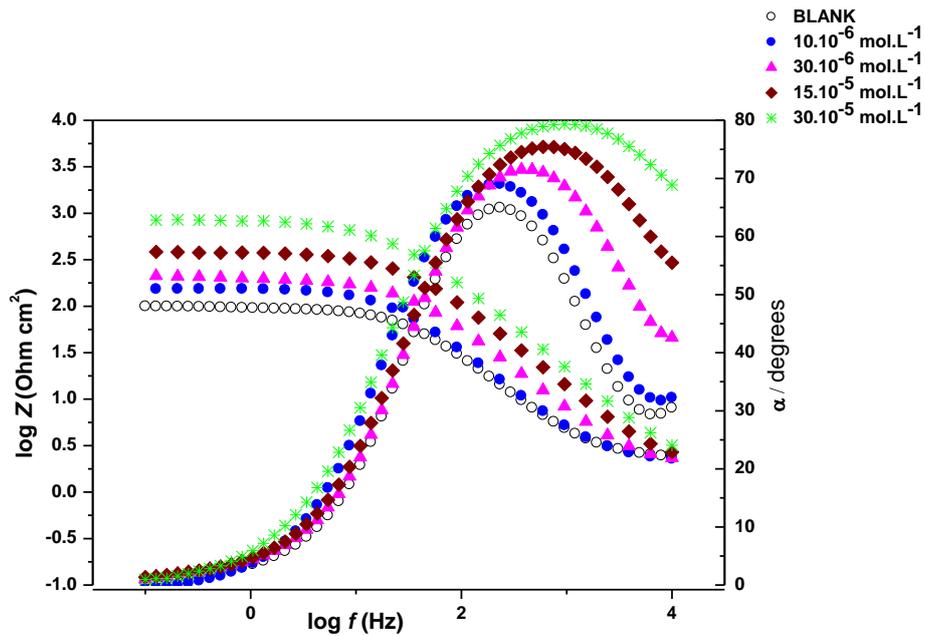


Figura 40: Gráfico de BODE da TIO-Br.

Ao analisar os diagramas de BODE, foi possível confirmar os resultados já apresentados pelos gráficos de Nyquist, pois conforme aumenta o valor de Z_{mod} melhor foi o desempenho do inibidor, assim observando as Figuras 37, 38, 39 e 40 nota-se que o valor de Z_{mod} aumenta conforme aumenta a concentração dos inibidores, logo pode-se dizer que a eficiência destes inibidores foi dependente da sua concentração, conforme a concentração das tiossemicarbazonas aumentam a sua eficiência em inibir a corrosão também aumenta.

2.5. Conclusões

As tiossemicarbazonas **TIO-Cl**, **TIO-OH** e **TIO-F** mostraram que são possíveis inibidores de corrosão misto chegando a atingir 94%, 94% e 92% de eficiência em inibição por EIE na concentração de $40 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente. Já a **TIO-Br** mostrou ser um possível inibidor de corrosão misto com tendência catódica apresentando 88% de eficiência em inibição por EIE na concentração de $30 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Os resultados apresentados pelas tiossemicarbazonas mostram que elas apresentam uma ótima atividade anticorrosiva em concentrações relativamente baixas.

As tiossemicarbazonas inibem a corrosão por mecanismo de adsorção química e seguem a isoterma de Langmuir.

CAPÍTULO 3

3.1 INTRODUÇÃO

3.1.1. Os vegetais como agentes inibidores da corrosão

A maioria dos inibidores de corrosão apresentam toxicidade e um alto custo, portanto a busca por novos inibidores que diminuam esses efeitos impõe-se como uma necessidade. Para tanto a alternativa encontrada foi a investigação sobre a possível utilização de extratos vegetais como inibidores de corrosão, os quais são chamados de inibidores de corrosão ecologicamente corretos (eco-friendly corrosion inhibitors). Desta forma, recentemente tem sido relatado na literatura diversos estudos envolvendo extratos de plantas como inibidores de corrosão, uma vez que as plantas constituem uma rica fonte de compostos químicos sintetizados naturalmente (ABIOLA *et al.*, 2011). Portanto, neste capítulo será abordado o estudo dos vegetais *Talinum triangulare*, *Physalis angulata* L. e *Theobroma cacao* L. como potenciais inibidores de corrosão e suas formulações com as tiossemicarbazonas sintetizadas neste trabalho de tese (FELIPE *et al.*, 2013).

3.1.2. Espécie vegetal *Talinum triangulare* (Portulacaceae)

A família Portulacaceae, é constituída de trinta gêneros e quinhentas espécies, predominando em regiões tropicais e subtropicais. O gênero *Talinum* inclui cerca de cinquenta espécies e está distribuído nos trópicos, subtropicais e regiões temperadas do mundo, podendo destacar-se a espécie *Talinum triangulare* (Jacq.) Willd., a qual é original da África tropical, mas atualmente ela é amplamente cultivada no oeste da África, na Ásia e na América do Sul. Ela tem sido utilizada na prevenção de doenças hepáticas e câncer e em especial, os extratos aquosos tem notável atividade antioxidante (LIANG *et al.*, 2011). A Tabela 18 mostra a taxonomia da espécie vegetal *T. triangulare*.

Tabela 18: Taxonomia da espécie *Talinum triangulare*.

Reino	Plantae
Filo	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Ordem	Caryophyllales
Família	Portulacaceae
Gênero	<i>Talinum</i>
Espécie	<i>Talinum triangulare</i> (Jacq.) Willd

Conhecida popularmente no Brasil como João Gomes e caruru do Pará *T. triangulare* é uma planta considerada invasora, bastante apreciada na culinária dos estados do Amazonas e Pará (AMORIM, 2007). Em sua composição química foram identificados, flavonoides, catequinas, feofitinas, que são classes de metabólitos com elevada capacidade de formação de complexos com metais. A capacidade de complexação desta espécie vegetal com íons ferro já foi relatada, sendo o indício de uma possível capacidade de inibição da corrosão (AMORIM *et al.*, 2013; CARVALHO *et al.*, 2011).

A *T. triangulare* é uma planta perene normalmente encontrada em ambientes tropicais, adapta-se bem ao tempo quente e úmido local, bem como à baixa fertilidade do solo (Figura 41). Devido ao fato desse vegetal ser manejável e, não necessitar de alto custo para sua produção, ele torna-se bastante atraente, no âmbito econômico, para os pequenos produtores (AMORIM, 2007).



Figura 41: A espécie vegetal *Talinum triangulare*.

Estudos realizados por Amorim e colaboradores, mostraram que, o extrato hidroalcoólico do caule de *T. triangulare* possui substância capazes de formar complexos com íons Fe^{2+} , além de apresentar atividade antioxidante frente ao DPPH e de inibição da enzima tirosinase (AMORIM *et al.*, 2013).

Estudos relataram, ainda, que este vegetal pode atuar, na medicina popular, como um imunoestimulante sendo utilizado no tratamento e prevenção de doenças hepáticas e do câncer. Além dessas funções, seus extratos vegetais funcionam como antioxidantes, inibidores da enzima de conversão da angiotensina e antibióticos. Já na África Central, é tradicionalmente valorizada devido aos bons resultados no tratamento de diabetes, icterícia, cancro, acidente vascular cerebral, obesidade e sarampo (LIAO *et al.*, 2015; SWARNA *et al.*, 2015).

Amorim e colaboradores em 2014 relataram o estudo fitoquímico de *T. triangulare*, os resultados mostram a presença de diversos metabólitos em sua composição química. A Figura 42 mostra as estruturas destes metabólitos.

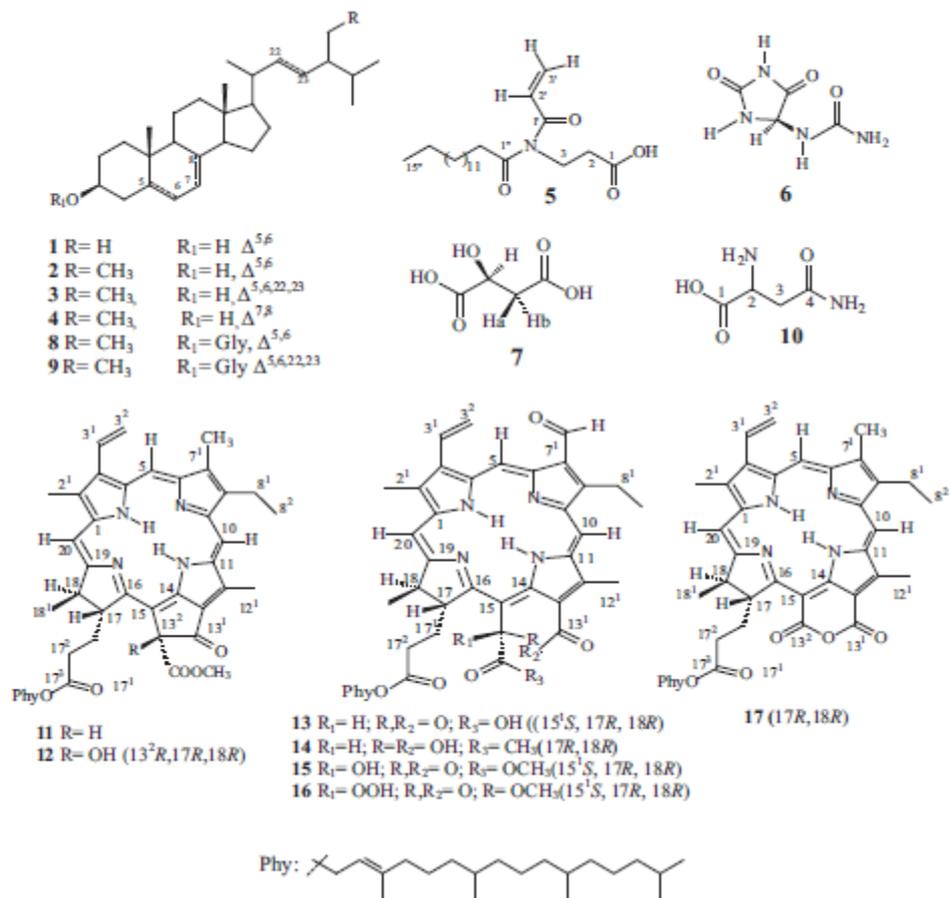


Figura 42: Compostos isolados de extrato de caule e folhas em *T. triangulare* (AMORIM et al., 2014).

Na Figura 42, é possível observar diversas classes de metabólitos, e que em sua maioria estes compostos apresentam heteroátomos (nitrogênio e oxigênio) assim como ligações π , tais características indicam que este vegetal pode atuar como um agente inibidor de corrosão. Dentre estes compostos as feofitinas (compostos **11-17**) apresentam características estruturais que possibilitam a complexação com metais. Esses metabólitos pertencem a classe das clorofilas, porém, de forma diferente, não estão complexadas com o Mg^{+2} . Assim, visando a inibição do processo corrosivo, este fato é bastante relevante, pois desta forma as feofitinas podem complexar com os metais protegendo-os do meio agressivo.

3.1.3. Espécie vegetal *Physalis angulata* L. (Solanaceae)

Physalis angulata (Figura 43) pertence à família Solanaceae e inclui cerca de 120 espécies de plantas com características e hábitos perenes, dentre elas *P. alkekengi*, *P. alkekengi var francheti*, *P. angulata*, *P. ixocarpa*, *P. lanifolia*, *P. mínima*, *P. peruviana*, *P. phyladelphia*, *P. pubescens*, e *P. viscosa*, porém neste trabalho apenas a *P. angulata* será abordada (TOMASSINI, 2000). Sua taxinomia está apresentada na Tabela 19.



Figura 43: Folhas, flor e fruto de *Physalis angulata*.

Tabela 19: Taxonomia da espécie *Physalis angulata*.

Reino	Plantae
Filo	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Ordem	Solanales
Família	Solanaceae
Gênero	<i>Physalis</i>
Espécie	<i>Physalis angulata</i> L

P. angulata é distribuída em todas as regiões subtropicais. Os seus extratos ou infusões são usados em diversos países na medicina popular para o tratamento de uma variedade de doenças, como asma, malária, hepatite, entre outras. Estudos fitoquímicos demonstraram a presença de esteroides, conhecidos como fisalinas, fisagulinas e flavonoides (BASTOS *et al.*, 2005).

Estudos *in vitro* demonstraram que as fisalinas isoladas do gênero *P. angulata*, apresentaram atividade imunomoduladora. Diante desses resultados Guimarães e colaboradores investigaram os efeitos das fisalinas frente à parasitos do gênero *Leishmania* (GUIMARÃES *et al.*, 2010).

Das espécies do gênero *Physalis* já estudadas fitoquimicamente foram extraídas dezenove fisalinas, além de vitanolídeos, vitafisalinas, flavonoides simples ou glicossilados, esteroides, ácido ascórbico e alcaloides (TOMASSINI *et al.*, 2000).

Os vitaesteróides são largamente encontrados em vegetais da família Solanaceae, estes metabólitos apresentam diversas estruturas as quais podem ser classificadas em oito grupos como: vitanolidos (1), vitanolidos "modificados" (anéis A ou D aromatizados 2,3), vitafisalinas (4), acnistinas (5), ixocarpalactonas (6), perulactonas (7) e fisalinas (8), suas estruturas estão mostradas na Figura 44. Estes oito grupos estruturais encontram-se distribuídos nos seguintes gêneros da família Solanaceae: *Acnistus*, *Nicandra*, *Datura*, *Physalis*, *Deprea*, *Salpichroa*, *Dunalia*, *Trechonates*, *Lochroma*, *Tubocapsicum*, *Jaborosa*, *Withania*, *Lycium* e *Witheringia*, onde a maior produção de vitanolídes ocorre no gênero *Withania* e de fisalinas ocorre no gênero *Physalis* (TOMASSINI *et al.*, 2000).

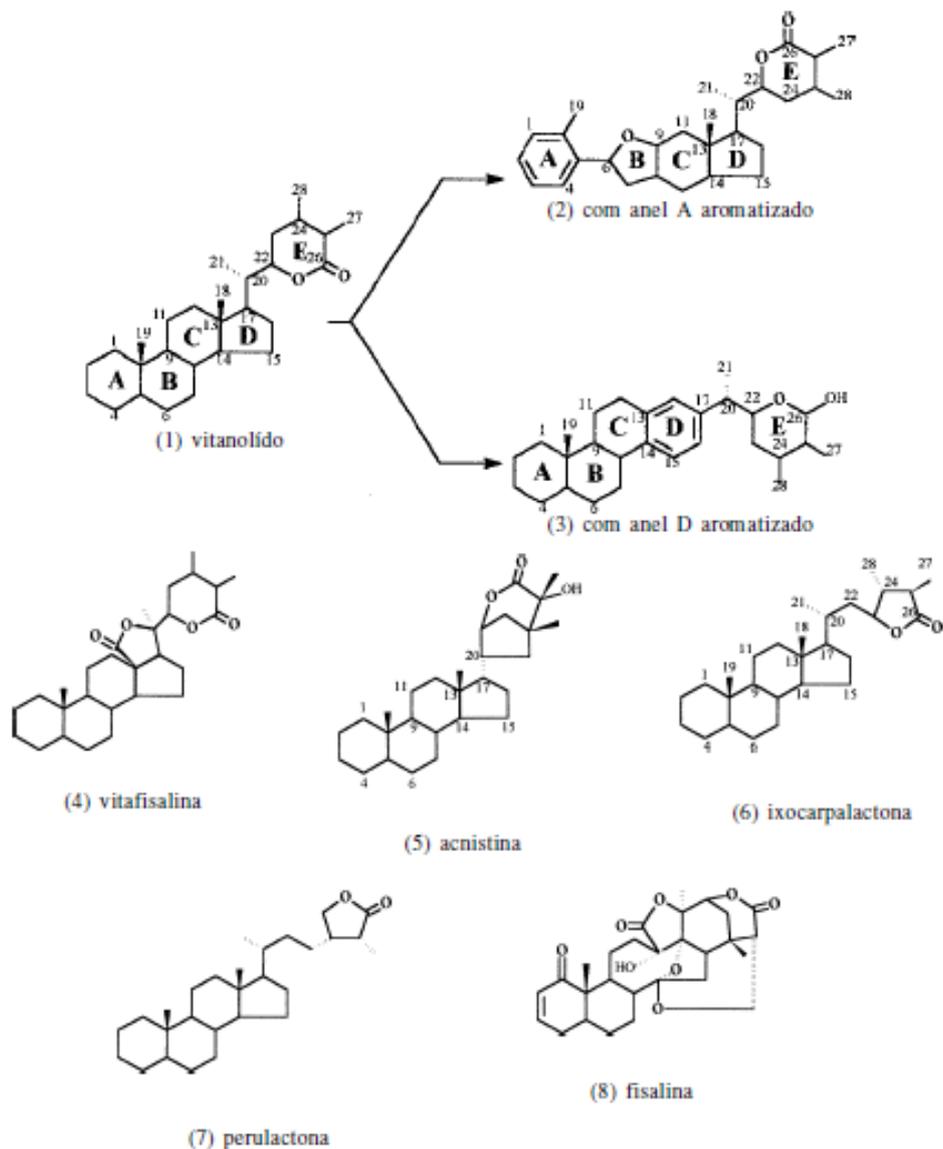


Figura 44: Esqueletos básicos de vitaesteróides (TOMASSINI *et al.*, 2000).

Observando atentamente a Figura 44, e dando maior destaque a classe das fisalinas, que são os maiores constituintes do gênero *Physalis*, nota-se que estes compostos apresentam grupos funcionais oxigenados como lactonas, hidroxilas e éter. Assim, diante desta informação e, sabendo-se que seus frutos são muito consumidos, porém sua colheita gera uma grande quantidade de resíduo vegetal que é totalmente descartado, logo, esta espécie poderia ser uma boa alternativa a investigação quanto à possível atividade anticorrosiva. Seu extrato vegetal deverá apresentar seus principais metabólitos, os quais possuem os requisitos de um inibidor de corrosão. Além disso, por se tratar de

um resíduo da lavoura após a colheita de seus frutos, poderia contribuir para um aproveitamento ecologicamente correto.

3.1.4. Espécie vegetal *Theobroma cacao* L. (Esterculiaceae)

A *Theobroma cacao* L. é uma espécie do gênero *Theobroma*, sub-família das Esterculiaceas, a qual apresenta como fruto o cacau. *T. cacao* se apresenta como árvore e, é originária das florestas tropicais da América onde sua cultura se estendeu a áreas equatoriais da África e Ásia. Apenas a polpa e as sementes do cacau têm grande interesse industrial, já a casca é descartada gerando quantidade significativa de resíduo (SALVADOR, 2011). A Figura 45 traz uma ilustração do cacau: polpa, semente e casca, já a Tabela 20 apresenta a taxonomia de *Theobroma cacao* L.



Figura 45: O fruto cacau, polpa e sementes.

Tabela 20: Taxonomia da espécie *Theobroma cacao* L.

Reino	Plantae
Filo	Magnoliophyta
Classe	Magnoliopsida
Ordem	Malvales
Família	Malvaceae
Gênero	<i>Theobroma</i>
Espécie	<i>Theobroma cacao</i> L

Estudos fitoquímicos mostraram que o cacau é rico em flavonóides, ácidos graxos e alcalóides, a Figura 46 apresenta estrutura de 3 procianidinas que, segundo a literatura, estão presentes no cacau. Tais metabólitos apresentam atividade antioxidante, antiinflamatória e antitumoral (CARVALHO *et al.*, 2008; SALVADOR, 2011; LECUMBERRI *et al.*, 2007; CÁDIZ-GURREA *et al.*, 2014).

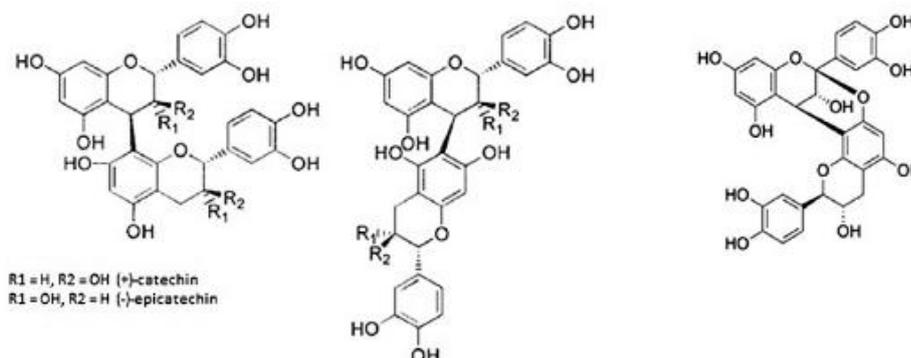


Figura 46: Estrutura das procianidinas presentes no cacau (CÁDIZ-GURREA *et al.*, 2014).

A presença desses flavonoides (Figura 46), bem como de outros, indica que este extrato poderia atuar como um inibidor de corrosão, pois os elétrons livres dos heteroátomos e das ligações π podem interagir com a superfície do material metálico fazendo uma “barreira” contra a solução agressiva.

Na literatura têm-se diversos relatos sobre o teor de polifenóis nos produtos de cacau, onde a quantidade desse metabólito é bastante variada, de 3,3 a um máximo de 65 mg.g⁻¹ de pó de cacau ou 1,7-36,5 mg.g⁻¹ de polifenóis totais no chocolate escuro, destacando-se os flavanóis (epicatequina e catequina monomérica, assim como seus oligômeros, as procianidinas), com pequenas quantidades de antocianinas (principalmente cianidina glicosíada) e flavonóis (glicosídeos de quercetina) (LECUMBERRI *et al.*, 2007).

Os polifenóis de cacau demonstraram ter atividade antimutagênica, diminuição dos níveis de 8-hidroxi-20-deoxiguanosina, um biomarcador de danos oxidativos de DNA, além de ser sugerido para melhorar a saúde cardiovascular através da inibição da peroxidação lipídica, ativação plaquetária ou ciclo-oxigenase e da lipoxigenase, além dos níveis de reforço do fator de relaxamento derivado do endotélio, o óxido nítrico (LECUMBERRI *et al.*, 2007).

Além do que já foi citado anteriormente, o cacau e o chocolate ainda apresentam outros metabolitos com diversas propriedades funcionais, onde são úteis no tratamento auxiliar do mal de Parkinson, de mastites, de hepatopatias, de impotência sexual, febre, cistites, resfriados, queimaduras, asma e bronquites, diabetes e obesidade. Dentre esses metabólitos compreendem a quercetina, a rutina, os ácidos ferúlico, cafeico e cumárico, as catequinas, as metilxantinas, como por exemplo, teofilina, teobromina e cafeína, além de diversos compostos polifenólicos e flavonoides, citados acima (FERRARI *et al.*, 2002).

Assim, as três espécies vegetais destacadas nesta introdução, serão objeto dos estudos no âmbito deste trabalho de Tese quanto aos possíveis efeitos inibidores de corrosão de seus extratos e, em formulações contendo compostos da classe das tiossemicarbazonas. Destaca-se que as espécies *P. angulata* e *T. cacao* não possuem na literatura nenhum relato sobre inibição da corrosão.

3.2. OBJETIVO

3.2.1. Objetivo Geral

O objetivo geral do trabalho neste capítulo foi avaliar extratos vegetais e suas formulações com substâncias sintéticas visando suas aplicações como agentes anticorrosivos.

3.2.2. Objetivos Específicos

Os objetivos específicos foram:

- A. Obter o extrato aquoso das folhas de *T. triangulare*, o extrato aquoso das cascas de *T. cacao* (cacau) por diferentes meios de extração, e os extratos aquoso e em acetato de etila das folhas de *P. angulata*;
- B. Avaliar a atividade anticorrosiva de todos os extratos vegetais obtidos utilizando as técnicas eletroquímicas de PP e EIE;
- C. Avaliar a atividade anticorrosiva das formulações contendo os extratos vegetais com as tiossemicarbazonas, pelas técnicas eletroquímicas de PP e EIE;
- D. Avaliar a atividade anticorrosiva das formulações com melhores efeitos anticorrosivos utilizando a técnica gravimétrica de Perda de Massa.

3.3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1. Equipamentos

- ❖ Placas de aquecimento com agitação da marca Ika e Fisatom;
- ❖ Balança analítica da marca BIOVERA;
- ❖ Rotaevaporador da marca Büchii para concentração dos extratos vegetais;
- ❖ Liofilizador L101 da marca LIOTOP para liofilização dos extratos aquosos;
- ❖ Banho de ultrassom com aquecimento da marca BIOVERA;
- ❖ Potenciostato/Galvanostato Autolab modelo PGSTAT 302N para realização dos ensaios eletroquímicos.

3.3.2. Solventes

Etanol;

Água destilada;

Água Milli-Q;

Ácido clorídrico

Todos solventes utilizados na preparação dos extratos e nos ensaios de corrosão foram da marca VETEC.

3.3.3. Metodologia

3.3.3.1. Identificação e coleta das espécies vegetais

O material vegetal de *T. triangulare* foi coletado no município de Seropédica (RJ), e identificado pelo Sr. Pedro Germano Filho do Departamento de Botânica da UFRRJ. Uma exsicata nº SBR26906 encontra-se depositada no Herbário do Departamento de Botânica da UFRRJ.

Espécimes de *P. angulata* foram plantados e coletados no Departamento de Fisiologia e Entomologia do Instituto de Biologia da UFRRJ, com supervisão do professor João Pedro Pimentel do DEF-ICBS-UFRRJ.

Os frutos de *T. cacao* foram coletados no distrito de Santa Cruz da Serra do município de Duque de Caxias -RJ.

3.3.3.2. Obtenção dos extratos vegetais

3.3.3.2.1. Extrato aquoso de *T. triangulare* por irradiação de ultrassom (TUS)

O material vegetal (folhas e caule), no estado *in natura*, foi cortado em pequenas partes e pesado (85 g). Posteriormente, foi posto no banho de ultrassom por 2 horas. A solução foi filtrada, congelada e liofilizada.

3.3.3.2.2. Extrato aquoso de *P. angulata* (PA)

As folhas e os caules frescos de *P. angulata* foram cortados em pequenos pedaços, e o material (2431 g) foi posto sob maceração em água por 7 dias. A solução foi filtrada, congelada e levada ao liofilizador para desidratação.

3.3.3.2.3. Extrato hidroalcoólico das folhas de *P. angulata* e fração em acetato de etila (PFAC)

Este extrato já estava disponível no laboratório de Fitoquímica da UFRRJ obtido em trabalho anterior da Prof^a. Márcia Cristina de Oliveira Campos (SOARES et al.,2012)

3.3.3.2.4. Extrato aquoso da casca do fruto de cacau por irradiação de ultrassom (CS) e Decocção (CD)

Os frutos de *T. cacao* tiveram a polpa descartada e, as cascas foram trituradas em liquidificador caseiro, utilizou-se 300g de material para fabricar cada extrato.

Para obter o extrato por ultrassom, o material foi congelado e submetido à extração em água no banho de ultrassom durante 2 horas. Já para obter o

extrato em decocção, material foi colocado em decocção em água por um período de 2 horas a temperatura de 100 °C. As soluções extrativas foram congeladas e concentradas no liofilizador.

3.3.3.2.5. Extrato hidroalcoólico da casca do fruto de cacau (CH)

As cascas (300g) foram trituradas em liquidificador caseiro, e o material resultante foi submetido à maceração em etanol:H₂O (80:20 v/v). As soluções extrativas foram concentradas em rotaevaporador.

3.3.3. Determinação da Atividade Anticorrosiva

3.3.4.1. Ensaio Eletroquímico

3.3.4.1.1. Polarização Potenciodinâmica

Os ensaios foram realizados em célula contendo três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial de 0,64 cm² e 0,98 cm². Foram realizadas varreduras de potencial entre ± 200 mV, na velocidade de 1 mV/s.

As curvas de polarização foram obtidas através do uso do potenciostato acoplado a um microcomputador. O controle do ensaio e a coleta dos dados foram realizados através do Software NOVA 1.8, contido no pacote de programas da Autolab.

3.3.4.1.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios foram realizados em célula contendo três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial de 0,64 cm² e 0,98 cm². As medições foram realizadas em circuito de potencial

aberto (E_{ocp}) ao longo de uma gama de frequências de 10 KHz a 100 mHz com uma amplitude de 10 mV pico-a-pico usando o sinal de CA.

As curvas de impedância eletroquímica foram obtidas através do uso do potenciostato acoplado a um microcomputador. O controle do ensaio e a coleta dos dados foram realizados através do Software NOVA 1.8, contido no pacote de programas da Autolab.

Nos ensaios eletroquímicos realizados, inicialmente foi testada a solução 1 mol.L^{-1} de HCl (branco) e, em seguida, foram ensaiadas as demais soluções contendo os possíveis inibidores de corrosão.

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados, no mínimo, em triplicata.

Para fins de melhor comparação, os ensaios para determinação da atividade anticorrosiva dos extratos foram realizados da mesma forma que estes foram realizados para as tiossemicarbazonas.

3.3.4.2. Perda de Massa

Este ensaio foi realizado utilizando-se *cupons* de prova de aço carbono AISI 1020. As dimensões dos *cupons* utilizados foram de 3,0 x 3,0 x 0,1 cm com área de 9 cm^2 . Inicialmente, os *cupons* foram polidos com lixa fina para metal, desengordurados com acetona e secos ao ar. Após o tratamento dos *cupons*, eles foram pesados e imergidos em uma solução de 1 mol.L^{-1} HCl (branco) e, em seguida, foram testadas as demais soluções contendo as formulações (**TIO** $10 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ + **TUS** $0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$). Após os tempos determinados, 6, 24, 48, 72 e 120h os *cupons* foram pesados novamente para obter-se a taxa de corrosão e calcular a eficiência de inibição. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1. Obtenção dos extratos e seus rendimentos

O extrato de *T. triangulare* em ultrassom (**TUS**) apresentou um rendimento de 2%, destacando-se que este resultado foi satisfatório, pois foram obtidos 1,697 g de extrato, sendo esta quantidade suficiente para a realização de todos os ensaios anticorrosivos. Além disso, esse rendimento encontra-se na faixa normalmente encontrada para os extratos vegetais.

O extrato aquoso de *P. angulata*, apresentou um rendimento de 3%, a partir de 2,431 g de material vegetal obtiveram-se 62 g de extrato.

Já os extratos obtidos a partir das cascas de *T. cacao* apresentaram rendimentos diferentes em função da metodologia utilizada. O extrato obtido por ultrassom (**CS**) apresentou 2%, por decocção (**CD**) apresentou 1% e o hidroalcolico (**CH**) 3% de rendimento. Esta diferença no rendimento dos extratos ocorreu devido à presença de pectina.

A pectina é um polissacarídeo ramificado onde a sua estrutura básica consiste em uma cadeia linear de unidades α -D-ácido galacturônico. Alguns monossacarídeos como L-ramnose também estão presentes, e algumas pectinas contêm cadeias de arabinogalactanas ramificadas ou cadeias curtas, compostas de unidades de D-xilose na cadeia de ramnogalacturonoglicana. Suas ramificações “aprisionam” a água ao seu redor, e, desta forma o meio torna-se mais gelatinoso, por isso este composto é bastante utilizado na indústria alimentícia para gelificação dos produtos, a Figura 47 apresenta a estrutura geral da pectina (COELHO, 2008).

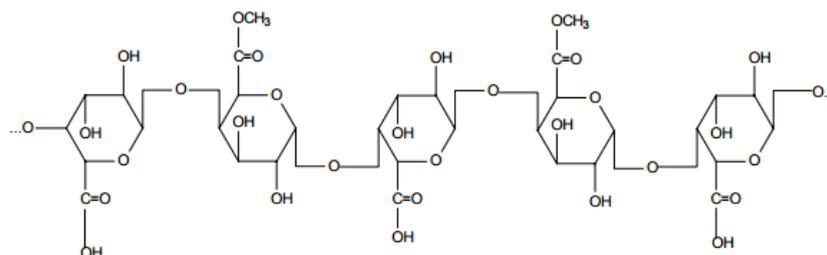


Figura 47: Estrutura geral da pectina (adaptado COELHO, 2008).

O extrato **CH** apresentou o melhor rendimento (3%), pois devido ao fato de ter-se utilizado etanol:H₂O (80:20 v/v) como solvente produziu-se uma quantidade menor de pectina, pois esta apresenta solubilidade em etanol. Já o extrato **CS** (2%) apresentou melhor rendimento que o extrato **CD** (1%), pois o material utilizado para obtenção deste extrato foi submetido, previamente, à congelamento. A temperatura pode ter sido um dos fatores que influenciaram a solubilidade da pectina, ou seja, diminuindo a tendência para formar um gel que interfere na preparação do extrato.

A seleção dos solventes para fabricação dos extratos foi realizada de forma a otimizar a extração dos metabólitos mais polares, pois sabe-se que estes podem ser mais eficientes frente ao combate a corrosão.

3.4.2. Determinação da Atividade Anticorrosiva dos Extratos Vegetais

As técnicas eletroquímicas Polarização Potenciodinâmica (PP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), segundo a literatura, são bastante úteis para determinar a eficiência de um inibidor de corrosão, além de fornecerem informações sobre o mecanismo de inibição, a camada do filme protetor formado sobre o metal e, como ocorre a interação metal-inibidor. Assim, estas duas técnicas serão utilizadas para avaliar se os extratos vegetais podem ou não atuar como inibidores de corrosão.

3.4.2.1. Ensaio de Polarização Potenciodinâmica realizados com o extrato aquoso de *T. triangulare* obtido por ultrassom (TUS)

Os ensaios utilizando a técnica eletroquímica de Polarização Potenciodinâmica foram realizados frente ao eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1210 em meio de HCl 1 mol.L⁻¹ com o extrato aquoso de *T. triangulare* obtido pela técnica do ultrassom (**TUS**). A partir do tratamento dos dados obtidos com esses ensaios foram confeccionadas as curvas de PP para o **TUS** em duas concentrações avaliadas, ou seja, 0,1 mg.mL⁻¹ e 0,2 mg.mL⁻¹.

As curvas obtidas, Figura 48, foram sobrepostas com o intuito de comparar os efeitos produzidos nas duas concentrações do extrato aquoso

TUS em comparação com o branco, e assim, avaliar a eficiência na inibição da corrosão.

Para realizar os cálculos de eficiência de inibição através da técnica PP utilizou-se as equações 10 e 11, conforme descrita no capítulo 1, página 21.

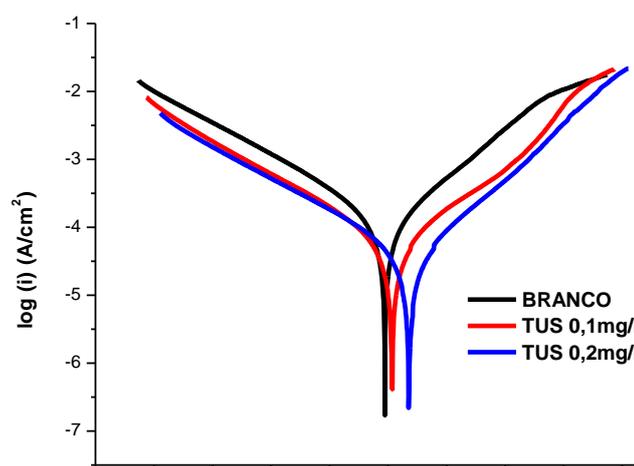


Figura 48: Sobreposição das curvas de Polarização Potenciodinâmica do extrato aquoso de *T. triangulare* obtido em banho de ultrassom (**TUS**) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.

A Tabela 21 mostra os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de PP para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl com o extrato aquoso de *T. triangulare*.

Tabela 21: Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl frente ao extrato aquoso **TUS** de *T. triangulare*.

Amostra	β_a (V.dec ⁻¹)	β_c (V.dec ⁻¹)	Velocidade de corrosão (mm.ano ⁻¹)	$i_{corr} 10^{-5}$ (A.cm ⁻²)	η (%)
Branco	0,0982	0,0839	2,0513	17,7	0
TUS^a	0,1094	0,1000	0,8372	7,21	59
TUS^b	0,0950	0,0950	0,4573	3,94	78

^aconcentração 0,1mg.mL⁻¹ ^bconcentração 0,2 mg.mL⁻¹.

Analisando-se o gráfico, Figura 48, e os dados obtidos nos ensaios da PP (Tabela 21), foi possível observar que o extrato **TUS**, apresentou uma eficiência de inibição satisfatória atingindo 59% e 78% na concentração de 0,1 mg.mL⁻¹ e 0,2 mg.mL⁻¹, respectivamente.

O efeito da inibição da corrosão pode ser observado na Figura 48, pois ela mostra que o extrato **TUS** levou a uma diminuição das curvas tanto no ramo catódico quanto anódico, e, ele ainda provocou um deslocamento para a direita nas duas concentrações ensaiadas, indicando que o extrato **TUS** pode atuar como um inibidor de corrosão misto com tendência anódica, ou seja, a densidade de corrente que passa no sistema na presença do inibidor é menor que quando comparada com o branco.

3.4.2.2 Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica realizados com *T. triangulare* por ultrassom (TUS)

Os ensaios eletroquímicos utilizando a técnica de EIE foram realizados com o extrato aquoso de *T. triangulare* **TUS** nas mesmas condições experimentais utilizadas nos ensaios de PP. A partir do tratamento dos dados obtidos nesses ensaios, obtiveram-se os gráficos de Nyquist para o extrato **TUS**.

Os gráficos foram sobrepostos com o objetivo de comparar o comportamento do extrato aquoso com o branco, e assim, avaliar a eficiência na inibição da corrosão nas duas concentrações ensaiadas. Portanto, a Figura 49, apresenta o gráfico de Nyquist para o extrato aquoso **TUS**.

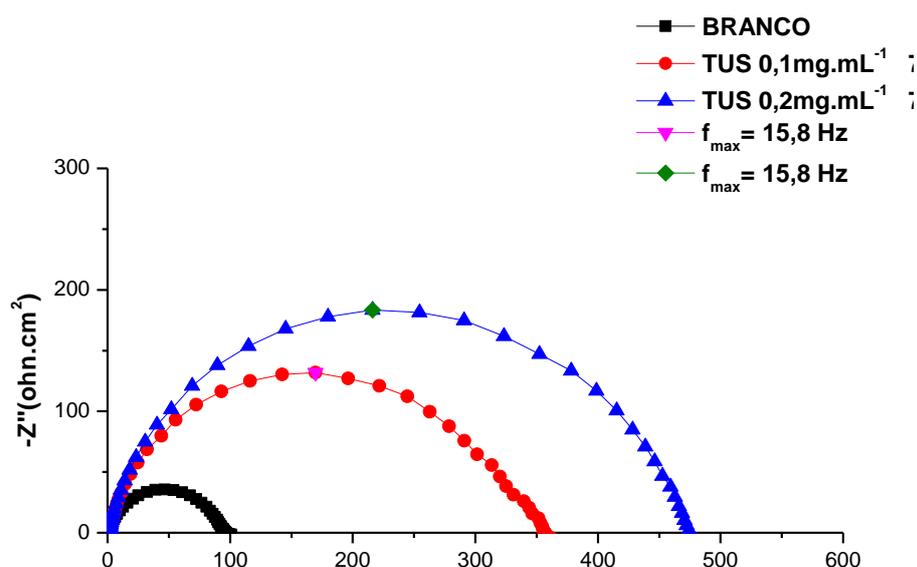


Figura 49: Sobreposição dos gráficos de Nyquist para o extrato aquoso obtido em banho de ultrassom (TUS) de *T. triangulare*.

A Tabela 22 mostra os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos gráficos de Nyquist para o extrato aquoso **TUS**. Analisando-se a Figura 49 e os parâmetros eletroquímicos obtidos nestes ensaios (Tabela 22), foi possível perceber que, este extrato aquoso apresenta atividade anticorrosiva corroborando com os resultados obtidos com a técnica de PP.

Tabela 22. Parâmetros eletroquímicos obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl para o extrato aquoso de *T. triangulare* **TUS**.

Amostra	Concentração mg.mL ⁻¹	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	θ	Eficiência de Inibição (%)
Branco	-	100,76	-	-
TUS	0,1	357,07	0,73	71
TUS	0,2	474,39	0,80	79

A atividade anticorrosiva deste extrato pode ser observada, através das curvas de Nyquist sobrepostas (Figuras 49), pois notou-se uma diminuição da frequência e um aumento do diâmetro do semicírculo quando comparados com o branco. Esses efeitos mostraram que ocorreu uma diminuição na

transferência de carga, e, com isso tem-se um aumento na resistência a polarização (R_{ct}). A frequência diminuiu por que a quantidade de corrente que passava no sistema, ou seja, a transferência de carga, também diminuiu, pois, os inibidores formaram uma película protetora na interface metal-solução.

A fim de obter informações sobre o filme protetor que se formou na superfície do metal, calculou-se a capacitância de dupla camada (C_{dl}) utilizando-se a equação 13 descrita do capítulo 2, página 51. A Tabela 23 mostra os valores utilizados para o cálculo da capacitância da dupla camada.

Tabela 23. Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (C_{dl}) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl para o extrato aquoso de *T. triangulare* **TUS**.

Amostra	Concentração (mg.mL ⁻¹)	$f_{máx}$ (Hz)	R_s (Ω)	R_p ($\Omega.cm^2$)	Y_0 ($\mu F.cm^{-2}$)	η	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)
Branco	-	-	-	109,21	-	-	-
TUS	0,1	15,85		357,07	-	-	28,12
TUS	0,2	15,85	464	474,39	41,2	0,88	21,16

Comparando-se os dados da capacitância de dupla camada (C_{dl}) do extrato **TUS**, nas duas concentrações testadas, foi possível observar que ocorreu uma diminuição na concentração de 0,2 mg.mL⁻¹ em relação a concentração de 0,1 mg.mL⁻¹ levando a um aumento na resistência a transferência de cargas. Esse efeito pode ser explicado porque o extrato **TUS** na concentração de 0,2 mg.mL⁻¹ forma um filme protetor mais eficiente quando comparado com a concentração de 0,1 mg.mL⁻¹.

Os inibidores podem ser classificados como capacitores elétricos, onde podem favorecer ou desfavorecer a passagem dos íons ou moléculas da solução para a superfície do metal. O interessante é que os inibidores funcionem como capacitores elétricos que diminuam a passagem destas espécies químicas, porque assim eles formarão um filme de proteção na interface metal-solução. Desta forma, os inibidores se adsorvem sobre o metal “expulsando” as moléculas de água e outros íons que possam originalmente estar adsorvidos no metal, formando um filme bastante espesso sobre sua

superfície diminuindo a transferência de carga, ou seja, inibindo a corrosão (SPINELLI, 2009).

3.4.2.3. Ensaio de Polarização Potenciodinâmica realizados com extratos das cascas dos frutos de cacau (*Theobroma cacao L.*)

Os ensaios utilizando a técnica eletroquímica de PP foram realizados frente ao eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1210 em meio ácido com os extratos aquosos das cascas de cacau por decocção (**CD**) e ultrassom (**CS**), e com o extrato hidroalcoólico obtido por maceração (**CH**). Essa técnica permitiu avaliar a atividade anticorrosiva a partir das densidades de corrente apresentadas para cada amostra. A partir do tratamento dos dados obtidos com esses ensaios foram confeccionadas as curvas de Tafel, $\log i_{\text{corr}}$ x potencial de corrente, para os respectivos extratos.

As curvas obtidas estão apresentadas nas Figuras 50, 51 e 52, para os extratos aquosos obtidos pelas diferentes técnicas de extração, **CD** e **CS** e para o extrato hidro-alcoólico **CH**, respectivamente. As Figuras 50, 51 e 52 mostram os efeitos nas 2 concentrações ensaiadas em comparação com a ausência do inibidor (branco), o que possibilitou observar o tipo de inibidor da corrosão. Para realizar os cálculos de eficiência de inibição através da técnica de PP utilizou-se as equações 10 e 11, conforme descrita no capítulo 1, página 21.

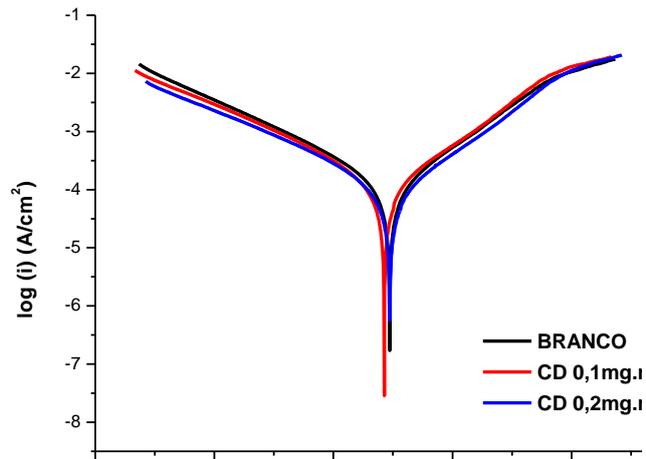


Figura 50: Sobreposição das curvas de Tafel do extrato aquoso por decocção da casca de cacau (CD) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.

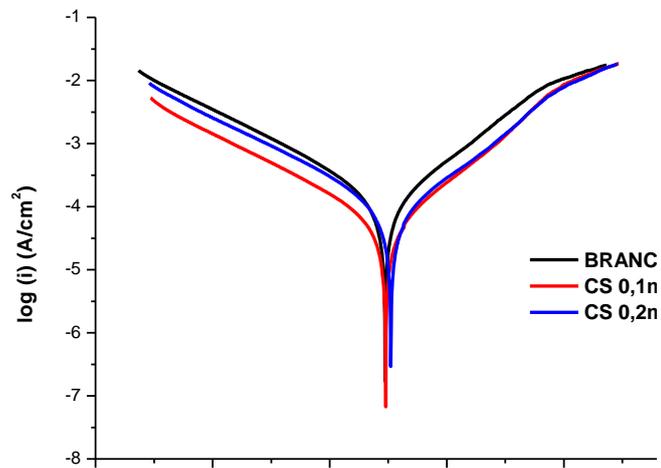


Figura 51: Sobreposição das curvas de Tafel do extrato aquoso por ultrassom da casca de cacau (CS) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.

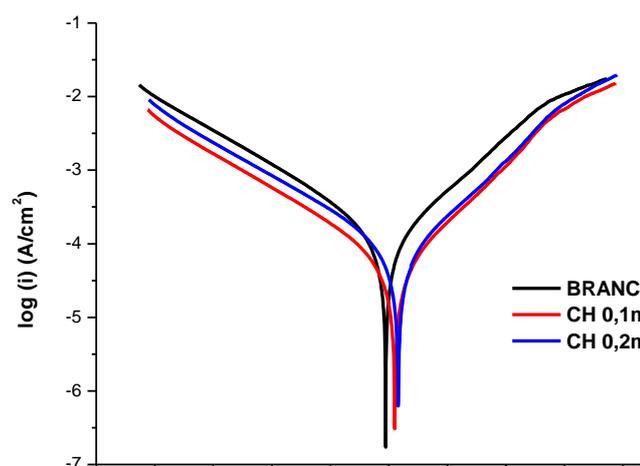


Figura 52: Sobreposição das curvas de Tafel do extrato hidroalcoólico da casca de cacau (**CH**) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.

A Tabela 24 mostra os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de PP para os extratos **CD**, **CS** e **CH** frente ao aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl.

Tabela 24: Parâmetros eletroquímicos obtidos por Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl frente extratos **CD**, **CS** e **CH**.

Amostra	β_a (V.dec ⁻¹)	β_c (V.dec ⁻¹)	Velocidade de corrosão (mm.ano ⁻¹)	$i_{corr} 10^{-5}$ (A.cm ⁻²)	η (%)
Branco	0,0982	0,0839	2,0513	17,7	-
CD^a	0,0833	0,0768	1,2543	10,8	39
CD^b	0,0847	0,0754	0,9947	8,56	52
CS^a	0,0956	0,0763	0,6270	5,40	69
CS^b	0,0758	0,0749	0,7806	6,72	62
CH^a	0,0918	0,0729	0,6015	5,18	71
CH^b	0,1010	0,0827	0,9865	8,49	52

^aconcentração 0,1mg.mL⁻¹ ^bconcentração 0,2 mg.mL⁻¹.

Analisando-se as Figuras 50, 51 e 52, foi possível observar que, os extratos apresentaram inibição da corrosão, tal efeito pode ser observado, pois nota-se um suave decréscimo nas curvas de Tafel, indicando que a corrente que passa no sistema contendo o extrato vegetal estava sendo menor do que a corrente na ausência deste, este comportamento indica que os extratos vegetais ensaiados podem atuar como inibidores de corrosão mistos.

Considerando-se os extratos aquosos pode-se observar que a técnica de extração por irradiação de ultrassom, **CS**, levou à maior efeito de inibição com a menor concentração, ou seja, 71% com $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$, indicando maior eficiência na extração dos metabólitos que atuam como inibidores. No caso do extrato hidroalcoólico, também foi observado o melhor efeito anticorrosivo, 71% na menor concentração testada. Este fato pode ser justificado pela saturação dos sítios da superfície metálica pelo extrato, ou seja, os sítios ativos do metal já encontram-se ocupados na concentração de $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$, então mesmo que aumente-se a concentração do inibidor, a atividade anticorrosiva deste, não será aumentada (JAMBO *et al.*, 2008).

3.4.2.4. Ensaios de espectroscopia de Impedância Eletroquímica realizados com extratos aquosos das cascas do cacau (*Theobroma cacao* L.)

Os ensaios eletroquímicos utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados com os extratos de casca de cacau **CD**, **CS** e **CH** nas mesmas condições experimentais utilizadas nos ensaios de polarização potenciodinâmica. A partir do tratamento dos dados obtidos nesses ensaios, obtiveram-se os gráficos de Nyquist para todos os extratos.

Os gráficos de Nyquist são uma alternativa para representar a resposta em frequência característica usando a própria função de transferência de carga, variando a frequência de zero ao infinito. Assim, os gráficos de Nyquist obtidos foram sobrepostos com o objetivo de comparar a eficiência da inibição de todas as amostras ensaiadas, conforme a Figura 53.

Para realizar os cálculos de eficiência de inibição através da técnica de EIE utilizou-se a equação 12, descrita no capítulo 1, página 23.

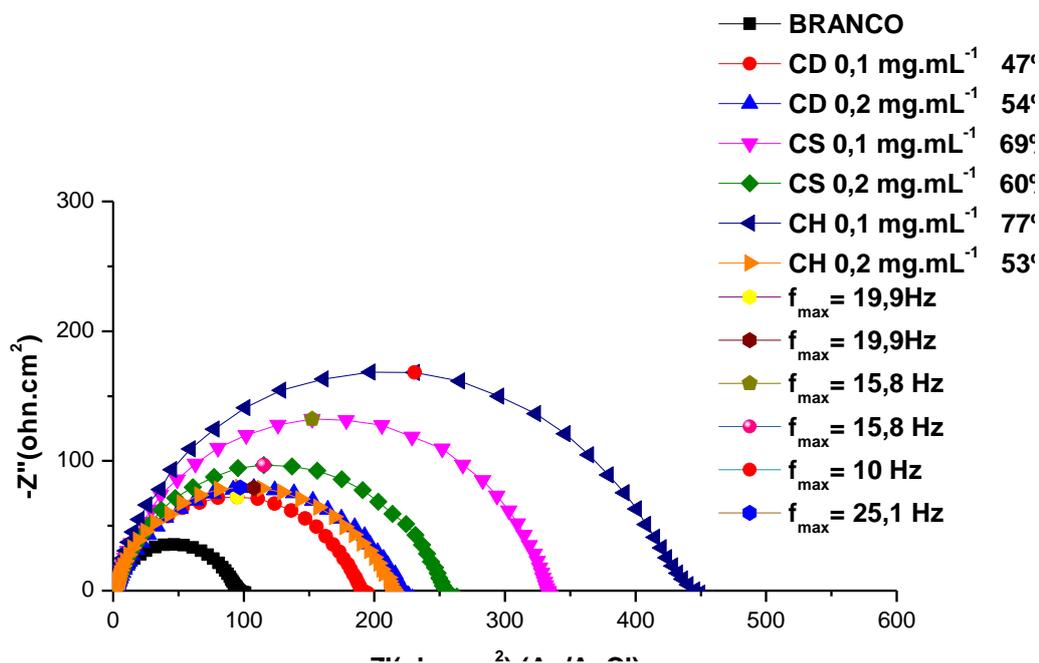


Figura 53: Sobreposição das curvas de Nyquist dos extratos de casca de cacau **CD**, **CS** e **CH** frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.

A atividade anticorrosiva dos extratos pode ser observada nas curvas de Nyquist através da diminuição da frequência e o aumento do diâmetro do semicírculo para os extratos quando comparados com o branco (Figura 53). Esses efeitos mostraram que ocorreu uma diminuição na transferência de carga, e, com isso tem-se um aumento na resistência a polarização (R_p). A frequência diminuiu por que a quantidade de corrente que passa no sistema, ou seja, a transferência de carga, também diminuiu, pois, os inibidores formaram uma película protetora na interface metal-solução.

A Tabela 25 apresenta os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl na presença dos extratos **CD**, **CS** e **CH** nas duas concentrações ensaiadas (0,1 mg.mL⁻¹ e 0,2 mg.mL⁻¹). Com base nos resultados obtidos para eficiência de inibição, em porcentagem, foi possível observar que o extrato hidroalcoólico **CH** em 0,1 mg.mL⁻¹ apresentou maior efeito chegando a inibir 77% da corrosão. Os ensaios utilizando a EIE foram coerentes com os resultados obtidos por PP.

Tabela 25. Parâmetros eletroquímicos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl para os extratos **CD**, **CS** e **CH** nas concentrações 0,1 mg.mL⁻¹ e 0,2 mg.mL⁻¹.

Amostra	Concentração (mg.mL⁻¹)	R_p (Ω.cm²)	η (%)
Branco	-	100,76	0
CD	0,1	190,30	47
CD	0,2	220,80	54
CS	0,1	331,94	69
CS	0,2	255,76	60
CH	0,1	445,54	77
CH	0,2	214,63	53

Analisando a Tabela 25, nota-se que ocorreu um aumento na resistência a polarização (R_p) promovida pelos extratos **CD**, **CS** e **CH** através, provavelmente, da formação de uma barreira na superfície do metal. Tal fato pode ser indicado devido a menor quantidade de corrente no sistema, ou seja, os inibidores formaram uma película protetora na interface metal-solução.

Para se obter informações sobre a película protetora que se formou na superfície do metal, calculou-se a capacitância de dupla camada (C_{dl}) utilizando-se a equação 13, capítulo 2, página 51. A Tabela 26 mostra os valores utilizados para o cálculo da capacitância da dupla camada.

Tabela 26. Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (C_{dl}) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl na presença dos extratos **CD**, **CS** e **CH**.

Amostra	$f_{m\acute{a}x}$ (Hz)	R_s (Ω)	R_p ($\Omega.cm^2$)	Y_0 ($\mu F.cm^{-2}$)	η	C_{dl} ($\mu F.cm^{-2}$)	η (%)
Branco	-	-	96,19	-	-	-	0
CD ^a	19,90	1,57	190,30	84,90	0,86	43,80	47
CD ^b	19,90	1,57	220,80	108,00	0,79	39,50	54
CS ^a	15,80	1,64	331,94	62,70	0,87	34,17	69
CS ^b	15,80	1,56	255,76	91,90	0,86	47,80	60
CH ^a	10,00	1,88	445,54	55,90	0,89	34,70	77
CH ^b	25,10	1,34	214,63	67,60	0,87	34,30	53

^a concentração do extrato 0,1 mg.mL⁻¹; ^b concentração do extrato 0,2 mg.mL⁻¹.

Comparando-se os dados da capacitância de dupla camada (C_{dl}) para os extratos **CD**, **CS** e **CH**, foi possível observar que, ocorreu uma diminuição conforme o aumento da eficiência de inibição, exceto para **CD** 0,1 mg.mL⁻¹. Esse efeito pode ser explicado porque, principalmente, os extratos **CS** e **CH**, do mesmo modo que anteriormente, formaram um filme protetor sobre a superfície metálica, dificultando, ou até mesmo, impedindo que a superfície do metal ficasse em contato com a solução agressora, desta forma, o metal permaneceu protegido dos efeitos da corrosão.

3.4.2.5. Ensaio de Polarização Potenciodinâmica realizados com o extrato aquoso de *Physalis angulata* (PA)

Os ensaios utilizando a técnica eletroquímica de polarização potenciodinâmica foram realizados frente ao eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1210 em meio de HCl 1 mol.L⁻¹ com o extrato aquoso de *Physalis angulata* (**PA**). A Figura 54 apresenta as curvas de Tafel, $\log i_{corr}$ x potencial de corrente, obtidas para o extrato **PA**, para efeito de comparação e avaliação do possível tipo de inibidor da corrosão, elas foram sobrepostas. Para realizar os cálculos de eficiência de inibição através da técnica PP utilizou-se as equações 10 e 11, descrita no capítulo 1, página 21.

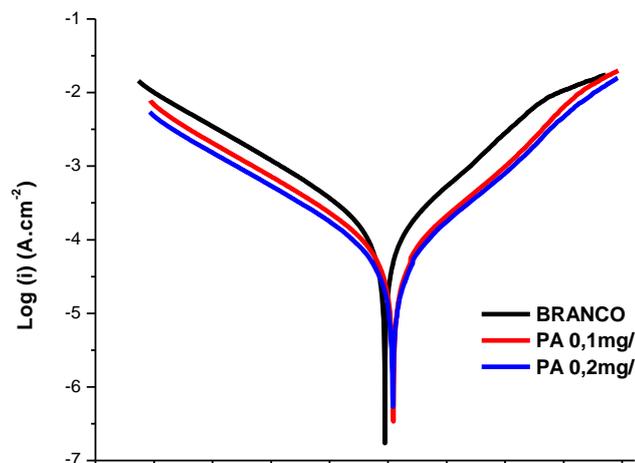


Figura 54: Sobreposição das curvas de Tafel do extrato aquoso de *P. angulata* (**PA**) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.

A Tabela 27 mostra os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica para o extrato **PA** frente ao aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl.

Tabela 27. Parâmetros eletroquímicos obtidos por Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl frente ao extrato **PA**.

Amostra	β_a (V.dec ⁻¹)	β_c (V.dec ⁻¹)	Velocidade de corrosão (mm.ano ⁻¹)	$i_{corr} 10^{-5}$ (A.cm ⁻²)	η (%)
Branco	0,0982	0,0839	2,0513	17,70	0
PA^a	0,0979	0,0848	0,7990	6,88	61
PA^b	0,0985	0,0810	0,6070	5,22	70

^aconcentração 0,1mg.ml⁻¹ ^bconcentração 0,2 mg.mL⁻¹.

Após analisar as curvas de Tafel (Figura 54), foi possível observar que ocorreu um decréscimo das curvas referentes ao inibidor (extrato **PA**) quando comparadas com o branco, além disso, as curvas apresentaram um suave deslocamento para direita. Esses dois efeitos mostram que o extrato **PA** pode

ser caracterizado como um inibidor de corrosão misto com discreta tendência anódica, pois as curvas deslocaram-se para baixo em ambos os ramos, e no sentido do ramo anódico. A Tabela 27, mostra que o extrato **PA** na concentração $0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$ foi mais eficiente, chegando a uma eficiência de 70%, quando comparado com o mesmo extrato na concentração $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ (61%).

3.4.2.6. Ensaios de espectroscopia de Impedância Eletroquímica realizados com o extrato aquoso de *Physalis angulata* (PA)

Os ensaios utilizando a técnica de EIE foram realizados com o extrato aquoso de *P. angulata* (PA) nas mesmas condições experimentais já citadas. Com o tratamento dos dados obtidos neste ensaio foi possível produzir o gráfico de Nyquist para o extrato **PA**. Desta forma, as curvas obtidas foram sobrepostas com o objetivo de comparar a eficiência da inibição do extrato **PA**, conforme a Figura 55.

Para realizar os cálculos de eficiência de inibição através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica utilizou-se a equação 12, descrita no capítulo 1, página 23.

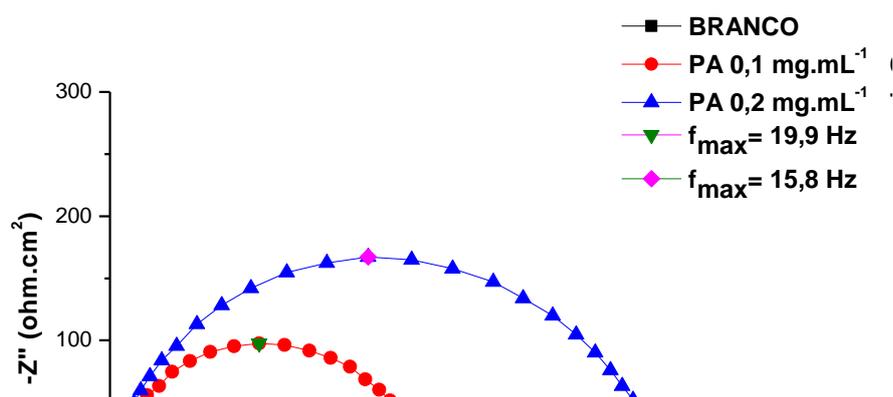


Figura 55: Sobreposição das curvas de Nyquist do extrato aquoso de *P. angulata* (PA) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.

Com base na Figura 55, pode-se dizer que o extrato **PA** na concentração de 0,2 mg.mL⁻¹ também apresentou uma melhor inibição da corrosão, pois o diâmetro do semicírculo mostrou-se maior que o diâmetro do semicírculo quando comparado com a concentração de 0,1 mg.mL⁻¹. Esse efeito indicou um aumento na resistência a polarização na concentração de 0,2 mg.mL⁻¹.

A Tabela 28 apresenta os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl na presença do extrato aquoso **PA** nas duas concentrações ensaiadas (0,1 mg.mL⁻¹ e 0,2 mg.mL⁻¹). Com base nos resultados obtidos para eficiência de inibição, em porcentagem, foi possível observar que o extrato **PA** em 0,2 mg.mL⁻¹ apresentou maior efeito chegando a inibir 77% da corrosão sendo este resultado correlacionado com o obtido pela técnica PP.

Tabela 28. Parâmetros eletroquímicos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl para o extrato aquoso **PA** nas concentrações 0,1 mg.mL⁻¹ e 0,2 mg.mL⁻¹.

Amostra	Concentração (mg.mL⁻¹)	R_p ($\Omega.cm^2$)	η (%)
Branco	-	100,76	0
PA	0,1	262,70	61
PA	0,2	451,52	77

A fim de obter maiores informações sobre a película protetora que se formou na superfície do metal, calculou-se a capacitância de dupla camada (C_{dl}) utilizando-se a equação 13, descrita no capítulo 2, página 51. A Tabela 29 mostra os valores utilizados para o cálculo da capacitância da dupla camada para o extrato aquoso **PA**.

Tabela 29: Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (C_{dl}) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L^{-1} de HCl na presença do extrato aquoso **PA**.

Amostra	$f_{\text{máx}}$ (Hz)	R_s (Ω)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	Y_0 ($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$)	η	C_{dl} ($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$)	η (%)
Branco	-	-	100,76	-	-	-	0
PA^a	19,90	1,44	262,70	63,90	0,88	35,30	61
PA^b	15,80	1,66	451,52	46,10	0,87	25,10	77

^a concentração do extrato $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$; ^b concentração do extrato $0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$.

Os dados apresentados pela Tabela 29 mostraram que os valores de (C_{dl}) diminuem à medida que a concentração do extrato **PA** aumenta, isto acontece devido à diminuição na constante dielétrica local e/ou aumento na espessura da dupla camada elétrica (MURALISANKAR *et al.*, 2017).

3.4.2.7. Ensaio de Polarização Potenciodinâmica realizados com a fração do extrato hidroalcoólico em acetato de etila das folhas de *Physalis angulata* (PFAC)

Os ensaios de PP foram realizados frente ao eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020 em meio ácido com o extrato das folhas de *P. angulata* (PFAC). As curvas de Tafel, $\log i_{\text{corr}}$ x potencial de corrente, obtidas para o extrato **PFAC** estão apresentadas na Figura 56, elas foram sobrepostas para melhor visualização da eficiência de inibição nas duas concentrações ensaiadas e do tipo de inibidor da corrosão. Para realizar os cálculos de eficiência de inibição através da técnica PP utilizou-se as equações 10 e 11, descritas no capítulo 1, página 21.

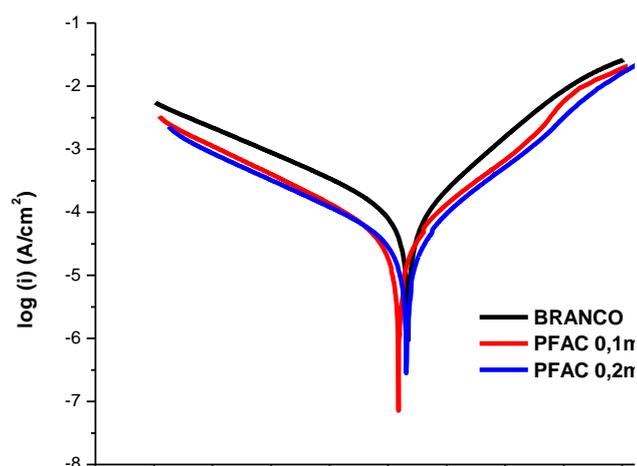


Figura 56: Sobreposição das curvas de Tafel da fração em acetato de etila do extrato das folhas de *P. angulata* (PFAC) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.

A Tabela 30 mostra os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica para a fração **PFAC** frente ao aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl.

Tabela 30. Parâmetros eletroquímicos obtidos por Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl frente a fração **PFAC**.

Amostra	β_a (V.dec ⁻¹)	β_c (V.dec ⁻¹)	Velocidade de corrosão (mm.ano ⁻¹)	$i_{corr} 10^{-5}$ (A.cm ⁻²)	η (%)
Branco	0,1030	0,0640	0,9348	8,02	-
PFAC^a	0,1136	0,0765	0,5113	4,40	45
PFAC^b	0,1253	0,0734	0,4454	3,83	52

^aconcentração 0,1mg.ml⁻¹ ^bconcentração 0,2 mg.mL⁻¹.

Ao analisar as curvas de Tafel (Figura 56), nota-se que ocorreu um deslocamento para baixo e levemente para esquerda das curvas de polarização, conforme aumento da concentração do inibidor, a fração **PFAC**, tais deslocamentos, mostraram comportamento de inibidor de corrosão misto com discreta tendência catódica. Segundo os dados apresentados na Tabela

30, a fração **PFAC** na concentração $0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$ foi mais eficiente (52%) em comparação com a concentração de $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ (45%).

3.4.2.8. Ensaios de espectroscopia de Impedância Eletroquímica realizados com a fração em acetato de etila das folhas de *Physalis angulata* (PFAC)

Os ensaios utilizando a técnica de EIE foram realizados com a fração de acetato de etila das folhas de *P. angulata* (**PFAC**) nas mesmas condições experimentais anteriormente relatadas. O tratamento dos dados obtidos neste ensaio possibilitou produzir o gráfico de Nyquist para **PFAC**. Para tanto, as curvas obtidas foram sobrepostas com o objetivo de comparar a eficiência da inibição da fração **PFAC** nas duas concentrações testadas, conforme mostra a Figura 57.

Para realizar os cálculos de eficiência de inibição através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica utilizou-se a equação 12, descrita no capítulo 1, página 23.

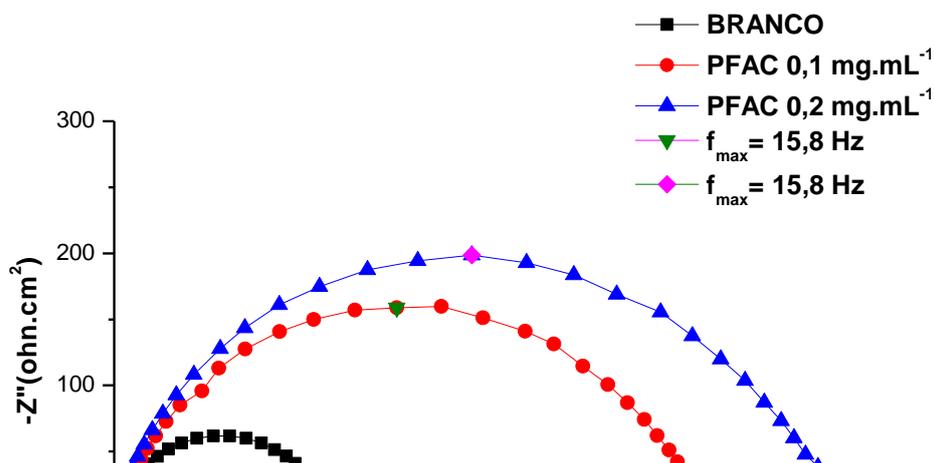


Figura 57: Sobreposição das curvas de Nyquist da fração em acetato de etila das folhas de *P. angulata* (**PFAC**) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio de HCl 1 mol.L^{-1} .

As curvas de Nyquist para o extrato **PFAC**, Figura 57, mostraram que conforme se aumenta a concentração do inibidor na solução, o diâmetro do

semicírculo também aumenta, indicando um aumento na resistência a polarização devido à presença da fração **PFAC**.

A Tabela 31 traz os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl na presença de **PFAC** nas duas concentrações ensaiadas (0,1 mg.mL⁻¹ e 0,2 mg.mL⁻¹). Os resultados mostram que **PFAC** foi mais eficiente na concentração de 0,2 mg.mL⁻¹, alcançando 71% de inibição da corrosão.

Tabela 31. Parâmetros eletroquímicos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl para a fração **PFAC** nas concentrações 0,1 mg.mL⁻¹ e 0,2 mg.mL⁻¹.

Amostra	Concentração (mg.mL⁻¹)	R_p (Ω.cm²)	η (%)
Branco	-	161,14	0
PFAC	0,1	455,05	64
PFAC	0,2	554,78	71

Com o intuito de saber maiores informações sobre a película protetora que se formou na superfície do metal, calculou-se a capacitância de dupla camada (C_{dl}) utilizando-se a equação 13, descrita no capítulo 2, página 51. A Tabela 32 mostra os valores utilizados para o cálculo da capacitância da dupla camada para a fração **PFAC**.

Tabela 32. Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (C_{dl}) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L^{-1} de HCl na presença da fração **PFAC**.

Amostra	$f_{\text{máx}}$ (Hz)	R_s (Ω)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	Y_0 ($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$)	η	C_{dl} ($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$)	η (%)
Branco	-	-	96,19	-	-	-	0
PFAC ^a	15,80	450	455,05	59,20	0,81	25,20	64
PFAC ^b	15,80	538	554,78	39,00	0,85	19,20	71

^a concentração do extrato $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$; ^b concentração do extrato $0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$.

Analisando-se os dados da Tabela 32, nota-se que capacitância de dupla camada (C_{dl}) diminuiu conforme aumentou a eficiência do inibidor. Essa diminuição pode ser explicada uma vez que a fração **PFAC** formou uma barreira sobre a superfície metálica, impedindo que essa permanecesse em contato com a solução ácida agressora.

A maior eficiência anticorrosiva foi observada, através das técnicas de PP e EIE, para a fração em acetato de etila, **PFAC**, em comparação com o extrato bruto em etanol:água, **PA**, indicando a importância da natureza do solvente usado na extração, pois possibilitou a extração de metabólitos, neste caso menos polares, mais efetivos para a atividade anticorrosiva.

3.4.3. Formulações

As formulações foram projetadas com o intuito de melhorar a eficiência de inibição de cada produto sintético que foi ensaiado, ou seja, que o extrato aumentasse o efeito inibidor de corrosão da tiossemicarbazona, possibilitando o uso de menor concentração do inibidor sintético.

Todas as formulações foram preparadas com base nos resultados já apresentados, onde utilizou-se a concentração de tiossemicarbazona com maior e menor eficiência de inibição com a concentração de extrato vegetal que se mostrou mais eficiente frente a inibição da corrosão em meio ácido, ou seja, $0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$.

3.4.3.1. Avaliação da Atividade Anticorrosiva das Formulações por Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

As formulações foram ensaiadas, inicialmente, apenas por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. Diversas formulações de **TIO-OH** (esta **TIO** foi eleita para fazer esta triagem, pois apresenta uma das melhores atividades anticorrosivas e o melhor rendimento em sua síntese) com os extratos que apresentaram melhor efeito anticorrosivo foram avaliadas. Os extratos foram: extrato aquoso de *T. triangulare* por ultrassom (**TUS**), o extrato aquoso da casca do cacau por decocção (**CD**), o extrato hidroetanólico de casca de cacau (**CH**); o extrato aquoso de casca de cacau por ultrassom (**CS**), o extrato aquoso de *P. angulata* (**PA**) e a fração do extrato hidroalcoólico das folhas de *P. angulata* em acetato de etila (**PFAC**).

A Tabela 33 apresenta o percentual obtido para: **TIO-OH**, os extratos testados (**TUS**, **CD**, **CS**, **CH**, **PA**, **PFAC**) e as formulações dos extratos com a **TIO-OH**, para melhor comparação. Os cálculos de eficiência de inibição através da técnica de EIE foram realizados utilizando-se a equação 12, descrita no capítulo 1, página 23.

Tabela 33. Percentual de inibição obtido por espectroscopia de impedância eletroquímica para **TIO-OH**, $10 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $40 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, e os extratos vegetais testados (**TUS**, **CD**, **CS**, **CH**, **PA**, **PFAC**).

Amostra	Eficiência de Inibição (%)		
		Formulações	
		TIO-OH ^a	TIO-OH ^b
TIO-OH^a	71	-	-
TIO-OH^b	94	-	-
TUS^c	79	87	95
CS^d	69	75	93
PA^c	77	76	94
CD^c	54	75	95
CH^d	77	73	92
PFAC^c	71	68	96

^a **TIO-OH** $10 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$; ^b **TIO-OH** $40 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$; ^c $0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$ de extrato; ^d $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ de extrato.

Os resultados apresentados na Tabela 33 mostram que as formulações apresentaram uma boa eficiência de inibição da corrosão, porém, quando utilizou-se a formulação com a **TIO-OH** na concentração de $40 \cdot 10^{-5} \text{ mol.mL}^{-1}$ tal efeito não foi muito pronunciado, pois a **TIO-OH**, isoladamente, apresentou uma excelente eficiência de inibição, chegando a atingir 94%. Ao analisarem-se os resultados das formulações com a **TIO-OH** na concentração de $10 \cdot 10^{-6} \text{ mol.mL}^{-1}$, nota-se que a formulação torna-se mais interessante que os produtos isoladamente, pois ocorreu um aumento no percentual de inibição, destacando-se a formulação **TIO-OH + TUS** que chegou a atingir 87% de inibição da corrosão, enquanto que a **TIO-OH** sozinha 71% e o **TUS** sozinho 79%.

Devido ao fato da formulação que contém em sua composição o extrato **TUS** ter apresentado melhor eficiência, também foram testadas por PP e EIE as formulações com as tiossemicarbazonas **TIO-Cl**; **TIO-F** e **TIO-Br**, como mostram as figuras 58 e 59, respectivamente, que incluem, também, a **TIO-OH**.

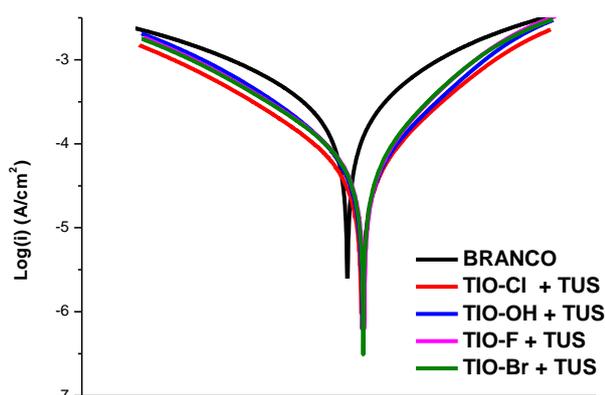


Figura 58: Sobreposição das curvas de Tafel das formulações contendo as tiossemicarbazonas ($10 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) e **TUS** ($0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.

Ao analisar as curvas de Tafel das formulações (Figura 58), nota-se que em todas as formulações ocorreu um decréscimo da densidade de corrente quando comparado com o branco e um deslocamento para a direita destas curvas. Tais fatos indicaram que as formulações podem atuar como inibidores de corrosão misto com tendências anódicas. A Tabela 34, apresenta os dados eletroquímicos obtidos por PP para as formulações.

Tabela 34. Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L^{-1} de HCl para as formulações de tiossemicarbazonas $10 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ com $0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$ TUS.

Amostra	β_a (V.dec ⁻¹)	β_c (V.dec ⁻¹)	Velocidade de corrosão (mm.ano ⁻¹)	i_{corr} $10^5 \text{ (A.cm}^{-2}\text{)}$	η (%)
Branco	0,20292	0,1527	3,3813	29,1	-
TIO-Cl+ TUS	0,1373	0,0999	0,6342	5,46	81
TIO-OH + TUS	0,1156	0,0959	0,6843	5,89	80
TIO-F + TUS	0,1381	0,0906	0,8009	6,89	76
TIO-Br + TUS	0,1416	0,0922	0,8258	7,11	76

A Figura 59 apresenta o gráfico de Nyquist para as formulações, e para realizar os cálculos de eficiência de inibição através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica utilizou-se a equação 12, descrita no capítulo 1, página 23.

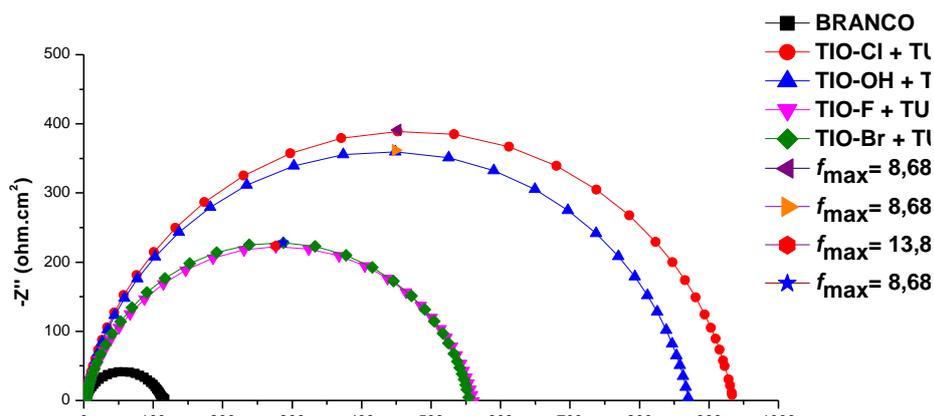


Figura 59: Sobreposição das curvas de Nyquist das formulações contendo as tiossemicarbazonas ($10 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) e **TUS** ($0,2 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$) frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.

Ao observar a Figura 59 foi possível perceber que dentre as formulações ensaiadas a **TIO-Cl + TUS** e **TIO-OH + TUS** foram as que apresentaram as melhores eficiências de inibição, chegando a atingir 88% e 87%, respectivamente, como mostra a Tabela 35. Tal atividade pode ser visualizada na Figura 59, pois tais formulações apresentam maior diâmetro do semicírculo das curvas de Nyquist, mostrando que **TIO-Cl + TUS** e **TIO-OH + TUS** têm maior resistência a polarização que as outras formulações testadas, ou seja, elas resistem mais ao processo corrosivo.

Tabela 35. Parâmetros eletroquímicos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl para formulações de tiossemicarbazonas 10.10⁻⁶ mol.L⁻¹ com 0,2 mg.mL⁻¹ TUS.

Amostra	R_p ($\Omega.cm^2$)	η (%)
Branco	114,05	0
TIO-Cl + TUS	933,25	88
TIO-OH + TUS	870,34	87
TIO-F + TUS	560,63	79
TIO-Br + TUS	554,66	79

Com o intuito de ajustar os ensaios de EIE, projetou-se o circuito equivalente, Figura 60, onde R_s é a resistência ôhmica da solução, R_{tc} é a resistência a transferência de carga e o CPE é o elemento de fase constante.

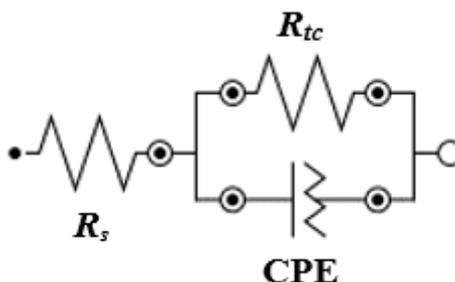


Figura 60: Circuito equivalente utilizado para os ajustes dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

A fim de obter-se informações sobre os filmes formados sobre a superfície metálica, calculou-se as capacitâncias de dupla camada (C_{dl}), segundo a equação 13, capítulo 2, página 51, (TORRES *et al.*, 2014), apresentada no capítulo 2, para tanto utilizou-se os parâmetros eletroquímicos que estão dispostos na Tabela 36.

Tabela 36. Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (C_{dl}) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L^{-1} de HCl na presença das formulações contendo as tiossemicarbazonas ($10.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) e **TUS** ($0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$).

Amostra	R_s (Ω)	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	f_{max} (Hz)	Y_0 ($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$)	η	C_{dl} ($\mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$)	η (%)
TIO-Cl + TUS	937	933,25	8,68	34,20	0,88	20,80	88
TIO-OH + TUS	870	870,34	8,68	33,40	0,88	20,70	87
TIO-F + TUS	556	560,63	13,89	36,80	0,88	21,10	79
TIO-Br + TUS	555	554,66	8,68	55,30	0,87	32,60	79

Ao se analisar a Tabela 36, nota-se que quanto maior a atividade inibitória da corrosão menor a capacitância de dupla camada (C_{dl}), mostrando que o filme formado sobre a superfície metálica exerce proteção em relação a solução agressora uma vez que uma “barreira” foi formada entre o metal e a solução.

Tanto os resultados obtidos por Polarização Potenciodinâmica como os de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica mostraram que as formulações com a composição contendo as **TIOs** ($10.10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) e o extrato **TUS** ($0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$) potencializaram o efeito de inibição da corrosão. Neste caso, pode-se dizer que estas formulações poderiam atuar como inibidores de corrosão mais eficientes que as tiossemicarbazonas e o extrato separadamente, uma vez que foi observado um aumento na eficiência de inibição da corrosão das formulações como mostra a Tabela 37.

Tabela 37. Percentual de inibição obtido por polarização Potenciodinâmica (PP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para as tiossemicarbazonas 10.10^{-6} mol.L⁻¹, o extrato **TUS** 0,2 mg.mL⁻¹ e as suas formulações (**TIO** 10.10^{-6} mol.L⁻¹ + 0,2 mg.mL⁻¹ **TUS**).

Amostra	PP η (%)	EIE η (%)	Formulação	PP η (%)	EIE η (%)
TIO-Cl	39	67	TIO-Cl + TUS	81	88
TIO-OH	7	71	TIO-OH + TUS	80	87
TIO-F	35	34	TIO-F + TUS	76	79
TIO-Br	27	34	TIO-Br + TUS	76	79
TUS	78	79	-	-	-

3.4.3.2. Perda de Massa

A Perda de Massa é uma técnica gravimétrica de avaliação anticorrosiva bastante interessante, pois possibilita o cálculo da taxa de corrosão e a eficiência do inibidor de forma mais realista, pois é a que mais se aproxima das condições reais de aplicação (SPINELLI *et al.*, 2009). Para calcular a atividade anticorrosiva das amostras por Perda de Massa, foi necessário utilizar as equações 5, 6 e 7, as quais já foram descritas no capítulo 1, página 17.

Utilizando-se a técnica de Perda de Massa foram testadas as formulações que apresentaram melhores eficiências nos ensaios eletroquímicos, ou seja, **TIO-Cl + TUS** e **TIO-OH + TUS**, nas concentrações de 10.10^{-6} mol.L⁻¹ para as tiossemicarbazonas e 0,2 mg.mL⁻¹ para o extrato vegetal. As Figuras 61 e 62 mostram os gráficos de tempo x velocidade de corrosão (v_{corr}) e tempo x eficiência η (%), respectivamente.

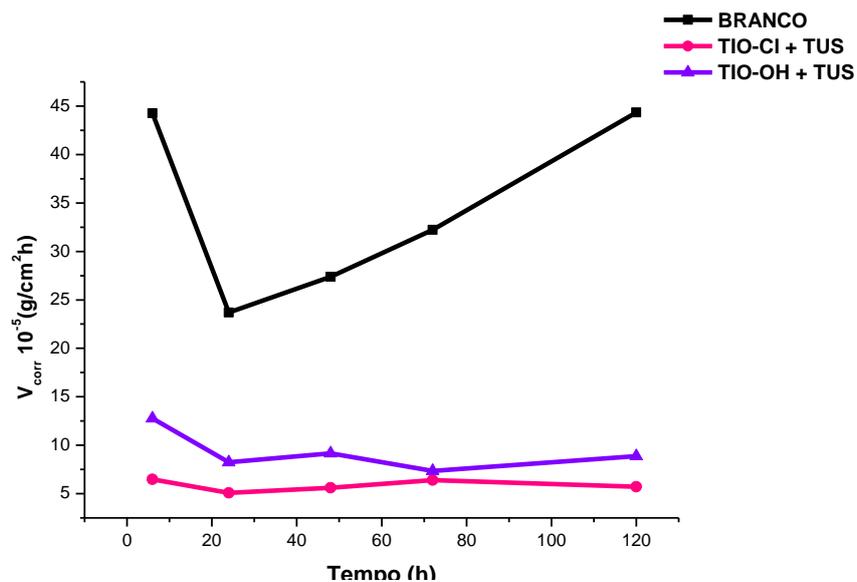


Figura 61: Gráfico de tempo x velocidade de corrosão das formulações TIO-Cl + TUS e TIO-OH + TUS.

Ao analisar a Figura 61, é possível notar que a velocidade de corrosão nas amostras que contém as formulações foi menor, ou seja, houve uma diminuição na velocidade conforme o avanço do processo corrosivo em comparação com o branco.

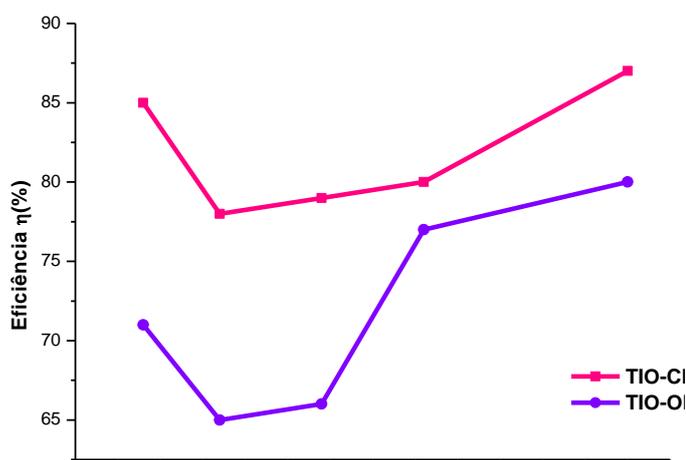


Figura 62: Gráfico de tempo x eficiência em inibição das formulações TIO-Cl + TUS e TIO-OH + TUS.

A formulação **TIO-Cl + TUS** chegou a atingir 87% de eficiência após 120 horas de exposição do *cupon* de prova de aço carbono na solução de HCl 1 mol.L⁻¹, e a formulação de **TIO-OH + TUS** atingiu 80% de eficiência nas mesmas condições.

Ao imergir o *cupon* de prova na solução ácida, observou-se a formação de inúmeras bolhas, que correspondem ao gás hidrogênio que foi gerado pela redução dos íons H⁺. Essas bolhas permaneceram adsorvidas sobre o *cupon* de prova impedindo o contato do aço carbono com a solução ácida e funcionando como uma espécie de barreira química e elétrica. Segundo a literatura, apenas quando o hidrogênio adsorvido é removido a reação prossegue (GENTIL, 2011). Tal fato pôde ser observado ao comparar-se o tempo de 6 horas de ensaio com os demais, pois com o passar do tempo a produção de hidrogênio foi minimizada deixando a superfície metálica livre desta “barreira de bolhas”.

As Tabelas 38, 39 e 40 trazem os parâmetros obtidos por Perda de Massa para as formulações **TIO-Cl + TUS** e **TIO-OH + TUS**.

Tabela 38. Parâmetros obtidos por Perda de Massa para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.l⁻¹ de HCl.

BRANCO	m _{inicial} (g)	m _{final} (g)	v _{corr} 10 ⁻⁴ (g.cm ⁻² .h ⁻¹)	η (%)
6 h	5,9874	5,9635	4,4259	-
24 h	5,5952	5,5440	2,3703	-
48 h	6,2006	6,0823	2,7384	-
72 h	5,9780	5,7692	3,2222	-
120 h	5,5182	5,0393	4,4342	-

Tabela 39. Parâmetros obtidos por Perda de Massa para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.l⁻¹ de HCl para as formulações de **TIO-Cl** (10.10⁻⁶ mol.L⁻¹) com **TUS** (0,2 mg.mL⁻¹).

TIO-Cl + TUS	m_{inicial} (g)	m_{final} (g)	v_{corr} 10⁻⁵ (g.cm⁻².h⁻¹)	η (%)
6 h	4,2940	4,2905	6,4814	85
24 h	5,6286	5,6176	5,0925	78
48 h	5,8758	5,8515	5,6250	79
72 h	5,0900	5,0485	6,4043	80
120 h	6,1321	6,0704	5,7129	87

Tabela 40. Parâmetros obtidos por Perda de Massa para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.l⁻¹ de HCl para as formulações de **TIO-OH** (10.10⁻⁶ mol.L⁻¹) com **TUS** (0,2 mg.mL⁻¹).

TIO-OH + TUS	m_{inicial} (g)	m_{final} (g)	v_{corr} 10⁻⁵ (g.cm⁻².h⁻¹)	η (%)
6 h	5,2081	5,2012	12,7777	71
24 h	4,7081	4,6903	8,2407	65
48 h	5,5695	5,5299	9,1666	66
72 h	4,9519	4,9043	7,3456	77
120 h	5,0797	4,9837	8,8888	80

3.5. CONCLUSÕES

O extrato TUS mostrou ser um possível inibidor de corrosão misto com tendência anódica onde a concentração de $0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$ mostrou ser mais eficiente, atingindo 79% de inibição por EIE.

Os extratos CD, CS e CH mostraram que são possíveis inibidores de corrosão misto onde o extrato CH em $0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$ mostrou ser o extrato de *Theobroma cacao L* mais eficiente, atingindo 77% de inibição por EIE.

Os extratos PA e PFAC mostraram que são possíveis inibidores de corrosão misto.

As formulações mostraram ser inibidores de corrosão eficientes pelos ensaios de PP e EIE, e, também pelo ensaio de perda de massa onde mostrou que sua atividade anticorrosiva se mantém, mesmo após 120 horas de exposição do aço ao meio corrosivo. Desta forma as formulações podem ser uma alternativa aos inibidores sintéticos.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

A avaliação da atividade anticorrosiva, realizada pelas técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, permitiu de forma eficaz, a análise do comportamento das tiossemicarbazonas, dos extratos vegetais e das formulações frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução ácida. Os ensaios eletroquímicos possibilitaram a investigação sobre o mecanismo de adsorção inibidor-metal, assim como, forneceram informações sobre o filme formado na superfície do metal.

As tiossemicarbazonas **TIO-Cl**, **TIO-OH**, **TIO-F** e **TIO-Br** apresentaram uma eficiência de inibição bastante interessante, dando maior destaque para as **TIO-Cl** e **TIO-OH** que chegaram a atingir 95% e 94% de eficiência de inibição, respectivamente.

Os extratos, de uma forma geral, apresentaram uma eficiência de inibição da corrosão satisfatória, onde o extrato aquoso de *Talinum triangulare* obtido por ultrassom (**TUS**) mostrou ser melhor que os demais extratos, uma vez que este chegou a inibir 79% da corrosão na concentração de 0,2 mg.mL⁻¹.

As formulações mostraram ser eficientes, destacando-se o uso da menor concentração da tiossemicarbazona e 0,2 mg.mL⁻¹ para o extrato **TUS**, sendo que as formulações mais efetivas foram **TIO-Cl + TUS** e **TIO-OH + TUS** (88 e 87% de eficiência por EIE, respectivamente).

As formulações **TIO-Cl + TUS** e **TIO-OH + TUS** também foram analisadas em função do tempo pelo ensaio de perda de massa, mostrando 87 e 80% de eficiência, respectivamente, mesmo depois de 120 horas de exposição do aço ao meio corrosivo.

Os resultados das formulações obtidos neste trabalho de Tese possibilitarão agregação de valor tanto aos produtos sintéticos, quanto ao extrato vegetal da *T. triangulare*, que hoje é considerada uma planta invasora sem valor comercial.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBUQUERQUE, M.A. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil (2013).

ABIOLA, O.K; JAMES, A.O.; The effects of *Aloe vera* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of zinc in HCl solution. *Corrosion Science*, 52, 661-664 (2011).

AMIM, R. S.; FIRMINO, G. S. S.; REGO, A. C. P. D.; NERY, A. L.; DA-SILVA, S. A. G.; SOUZA, M. V. N. PESSOA, C.; RESENDE, J. A. L. C.; FIGUEROA-VILLAR, J. D.; LESSA, J. A. Cytotoxicity and leishmanicidal activity of isoniazid-derived hydrazones and 2-pyrazineformamide thiosemicarbazones. *J. Braz. Chem. Soc.*, 27, (4), 769-777 (2016).

AMIN, M. A.; AHMED, M.A.; ARIDA, H.A.; KANDEMERLI, F.; SCARACAGLER, M.; ARSLAN, T.; BASARAM, M. A. Monitoring corrosion and corrosion control of iron in HCl by non-ionic surfactants of the TRITON-X series – Part III. Immersion time effects and theoretical studies. *Corrosion Science*, 53, 1895-1909 (2011).

AMORIM, A. P. O. *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil (2007).

AMORIM, A. P. O.; OLIVEIRA, M. C. C.; AMORIM, T. A.; ECHEVARRIA, A. Antioxidant, iron chelating and tyrosinase inhibitory activities of extracts from *Talinum triangulare* Leach Stem. *Antioxidants*, 2, 90-99 (2013).

AMORIM, A. P.; CARVALHO-JR, A. R.; LOPES, N. P.; CASTRO, R. N.; OLIVEIRA, M. C. C.; CARVALHO, M. G. Chemical compounds isolated from *Talinum triangulare* (Portulacaceae). *Food Chemistry*, 160, 204–208 (2014).

ANUPAMA, K. K.; RAMYA, K.; SHAINY, K. M. JOSEPH, A. Adsorption and electrochemical studies of *Pimenta dioica* leaf extracts as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 167, 28-41 (2015).

AOUNITI, A.; ELMSELLEM, H.; TIGHADOUINI, S.; ELAZZOUZI, M. RADY, S.; CHETOUANI, A.; HAMMOUTI, B.; ZARROUK, A. Schiff's base derived from 2-acetyl thiophene as corrosion inhibitor of steel in acidic medium. *Journal of Taibah University for Science*, 10, 774–785 (2016).

BASTOS, G.N.T.; SANTOS, A.R.S.; FERREIRA, V.M.M. Antinociceptive effect of the aqueous extract obtained from roots of *Physalis angulata* L. on mice. *Journal of Ethnopharmacology*, 241-245, (2005).

BERALDO, H. Semicarbazonas e tiosemicarbazonas: o amplo perfil farmacológico e usos clínicos. *Química Nova*, 27, (3), 461-471 (2004).

BRAGA, F. P.; FONSECA, N. C.; RAMOS, J. P.; SOUZA-FAGUNDES, E. M.; OLIVEIRA, R. B. Synthesis and cytotoxicity evaluation of thiosemicarbazones and their thiazole derivatives. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences*, 52, (2), 200-307 (2016).

CÁDIZ-GURREA, M.L.; LOZANO-SANCHEZ, J.; CONTRERAS-GÁMEZ, M.; LEGEAI-MALLET, L.; FERNÁNDEZ-ARROYO, S.; SEGURA-CARRETERO, A. Isolation, comprehensive characterization and antioxidant activities of *Theobroma cacao* extract. *Journal of functional foods*, 10, 485–498 (2014).

CARVALHO, G.G.P.; GARCIA, R.; PIRES, A.J.V.; PEREIRA, O.G.; FERNANDES, F.E.P.; CARVALHO, B.M.A. Características fermentativas de silagens de capim-elefante emurhecido ou com adição de farelo de cacau. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, 60, 234-242, 2008.

CARVALHO, M. G.; Oliveira, M. C. C.; Amorim, A. P. O.; Junior, A. R. C.; *Resumos da 3rd Brazilian Conference on Natural Products*, Ouro Preto, Brasil, (2011).

COELHO, M. T. *Trabalho acadêmico*, Universidade Federal de Pelotas Departamento de Ciência dos Alimentos, Pelotas, Rio Grande do Sul, Brasil, 2008.

DE-MELOS, J. L. R.; TORRES-SANTOS, E. C.; FAIÕES, V. S.; DEL-CISTIA, C. N.; SANT'ANNA, C. M. R.; RODRIGUES-SANTOS, C. E.; ECHEVARRIA, A. Novel 3,4-methylenedioxyde-6-X-benzaldehyde-thiosemicarbazones: Synthesis and antileishmanial effects against *Leishmania amazonenses*. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 103, 409-417 (2015).

FELIPE, M. B. M. C.; MACIEL, M. A. M.; MEDEIROS, S. R. B.; SILVA, D. R. Aspectos Gerais Sobre Corrosão e Inibidores Vegetais. *Revista Virtual de Química*, 5 (4), 746-758 (2013).

FERRARI, C. K. B.; TORRES, E. A. F.S. Alimentos funcionais: quando a boa nutrição melhora a nossa saúde. *Revista portuguesa de saúde pública-Educação Alimentar*, 20 (2), 31-34 (2002).

GENTIL, V. *Corrosão*; LTC: Rio de Janeiro, 2011, 6^a Ed.

GOULART, C. M. Dissertação de Mestrado, 2010, PPGQ, UFRRJ.

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*, 67, 281- 291 (2013).

GOVINDASAMY, R.; AYAPPAN, S. Study of corrosion inhibition properties of novel semicarbazones on mild steel in acidic solutions. *Journal of Chilean Chemical Society*, 60 (1), 2786-2798 (2015).

GUIMARÃES, E. T.; LIMA, M. S.; SANTOS, L. A.; RIBEIRO, I. M.; TOMASSINI, T. B. C.; SANTOS, R. R.; SANTOS, W. L. C.; SOARES, M. B. P. Effects of seco-steroids purified from *Physalis angulata* L., Solanaceae, on the viability of *Leishmania* sp. *Revista Brasileira de Farmacognosia, Brazilian Journal of Pharmacognosy*, 20 (6), 945-949, (2010).

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*, 108, 23–35 (2016).

JAMBO, H. C. M.; FÓFANO, S. *Corrosão: Fundamentos, Monitoração e Controle*; Ciência Moderna Ltda: Rio de Janeiro, 2008.

JI, G.; ANJUM, S.; SUNDARAM, S.; PRAKASH, R. Musa paradisica peel extract as green corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 90, 107–117 (2015).

KARKI, S. S.; THOTA, S.; DARJ, S. Y.; BALZARINI, J.; DE CLERCQ, E. Synthesis, anticancer, and cytotoxic activities of some mononuclear Ru(II) compounds. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 15 (21), 6632-6641 (2007).

KHALED, K. P.; ELHABIB, O. A.; EL-MGHRABY, A.; IBRAHIM, O. B.; IBRAHIM, M. A. M. Inhibitive effect of thiosemicarbazone derivative on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Journal of Materials and Environmental Science*, 1 (3), 139-150 (2010).

LECUMBERRI, E.; MATEOS, R.; IZQUIERDO-PULIDO, M.; RUPÉREZ, P.; GOYA, L.; BRAVO, L. Dietary fibre composition, antioxidant capacity and physico-chemical properties of a fibre-rich product from cocoa (*Theobroma cacao* L.), *Food Chemistry*, 104, 948–954 (2007).

LI, X.; DENG, S.; FU, H.; Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract. *Corrosion Science*, 62, 163-175 (2012).

LIANG, D.; ZHOU, Q.; GONG, Y.; KUI, Z.; HUIHE, N.; LI, J.; WIE, J.; WIE, C.; ZHANG, J. Studies on the antioxidant and hepatoprotective activities of polysaccharides from *Talinum triangulare*. *Journal of Ethnopharmacology*, 136, 316-321 (2011).

LIAO, D. Y.; CHAI, Y. C.; WANG, S. H.; CHEN, C. W.; TSAI, M. S. Antioxidant activities and contents of flavonoids and phenolic acids of *Talinum triangulare* extracts and their immunomodulatory effects. *Journal of Food and Drug Analysis*, 23, 294-302, (2015).

MONFORTE, P. Action of β-mercaptopropionic acid on some S-methylisothiosemicarbazones of aromatic aldehydes. *Atti della Societa Peloritana di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali*, 10(1), 65-70 (1964).

MURALISANKAR, M.; SREEDHARAN, R.; SUJITH, S.; BHUVANESH, N. S. P.; SREEKANTH, A. N(1)-pentyl isatin-N(4)-methyl-N(4)-phenyl thiosemicarbazone (PITSc) as a corrosion inhibitor on mild steel in HCl. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 171-182 (2017).

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*, 7 (3), 209–219 (2014).

NOOR, E.A. The impact of some factors on the inhibitory action of Radish seeds aqueous extract for mild steel corrosion in 1M H₂SO₄ solution. *Materials Chemistry and Physics*, 131, 160-169 (2011).

OKAFOR, P. C.; EBENSO, E. E.; EKPE, U.J. inhibition of the acid corrosion of aluminium by some derivatives of thiosemicarbazone. *Bulletin of Chemical Society of Ethiopia*, 18(2), 181-192 (2004).

OLIVEIRA, R. B.; SOUZA-FAGUNDES, E. M.; SOARES, R. P. P.; ANDRADE, A. A.; KRETTLI, A. U.; ZANI, C. L. Synthesis and antimalarial activity of semicarbazone and thiosemicarbazone derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43, 1983-1988 (2008).

OSTOVARI, A.; HOSEINIEH, S. M.; PEIKARI, M.; SHADIZADEH, S. R.; HASHEMI, S. J. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of inhibition by henna and its constituents (lawsone, gallic acid, α -d-glucose and taninic acid. *Corrosion Science*, 51, 1935-1949 (2009).

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

POMINI, A. M. *A química na produção de petróleo*; Interciência LTDA: Rio de Janeiro, 2013.

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*, 53 (11), 3688-3696 (2011).

RAMANATHAN, L. V. Corrosão e seu controle; HEMUS: Paraná, 1997, 3ª Ed.

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. *Ibracon Structures and Materials Journal*, 8 (4), 529-546 (2015).

ROCHA, J. C.; GOMES, J. A. C. P.; D'ELIA, E. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts. *Corrosion Science*, 52, 2341-2348 (2010).

SAFAK, S.; DURAN, B.; YURT. A. TÜRKÖGLU, G. Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution. *Corrosion Science*, 54, 251-259 (2012).

SALVADOR I. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2011.

SOARES, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C. *Physalis angulata* (Solanaceae) como Inibidor da Enzima Tirosinase. Apresentação de Trabalho/Congresso, (2012).

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

SWARNA, J.; RAVINDHRAN, R.; LOKESWARI, T. S. Characterization of *Talinum triangulare* (Jacq.) Willd. germplasm using molecular descriptors. *South African Journal of Botany*, 97, 59–68 (2015).

TENÓRIO, R. P.; GÓES, A. J. S.; LIMA, J. G.; FARIA, A. R.; ALVES, A. J.; AQUINO, T. M. Tiossemicarbazonas: métodos de obtenção, aplicações sintéticas e importância biológica. *Química Nova*, 28 (6), 1030-1037 (2005).

TOMASSINI, T. C. B.; BARBI, N. S.; RIBEIRO, I. M.; XAVIER, D. C. D. Gênero *Physalis* – Uma revisão sobre vitaesteróides. *Química Nova*, 23 (1), 47-57 (2000).

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

TORRES, V. V.; RAYOL, V.A.; MAGALHÃES, M.; VIANA, G.M.; AGUIAR, L.C.S.; MACHADO, S.P.; OROFINO, H.; D'Elia, E. Study of thioureas derivatives synthesized from a green route as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 79, 108-118 (2014).

WILEY, J. Solomons *Química Orgânica*; LTC: Rio de Janeiro, 1996, 6ª Ed.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*; Edusp: São Paulo, (2003).

YI, W.; CAO, R. H.; CHEN, Z. Y.; YU, L.; MA, L.; SONG, H. C. Design, synthesis and biological evaluation of hydroxy- or methoxy-substituted phenylmethylene-thiosemicarbazones as tyrosinase inhibitors. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 57 (11), 1273-1277 (2009).

YILDIRIM, A.; ÇETIN, M. Synthesis and evaluation of new long alkyl side chain acetamida, isoxazolidine and isoxazoline derivates as corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 50 (1), 155-165 (2008).

6. ANEXOS

6.1. Espectros das Tiossemicarbazonas

6.1.1. 2-Clorobenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-Cl)

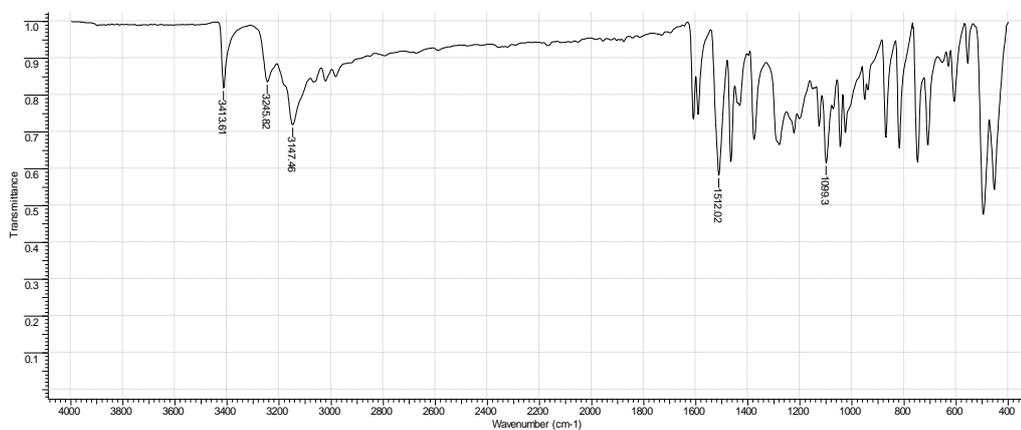
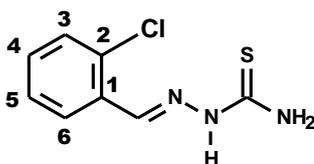


Figura 63: Espectro de infravermelho da TIO-Cl.

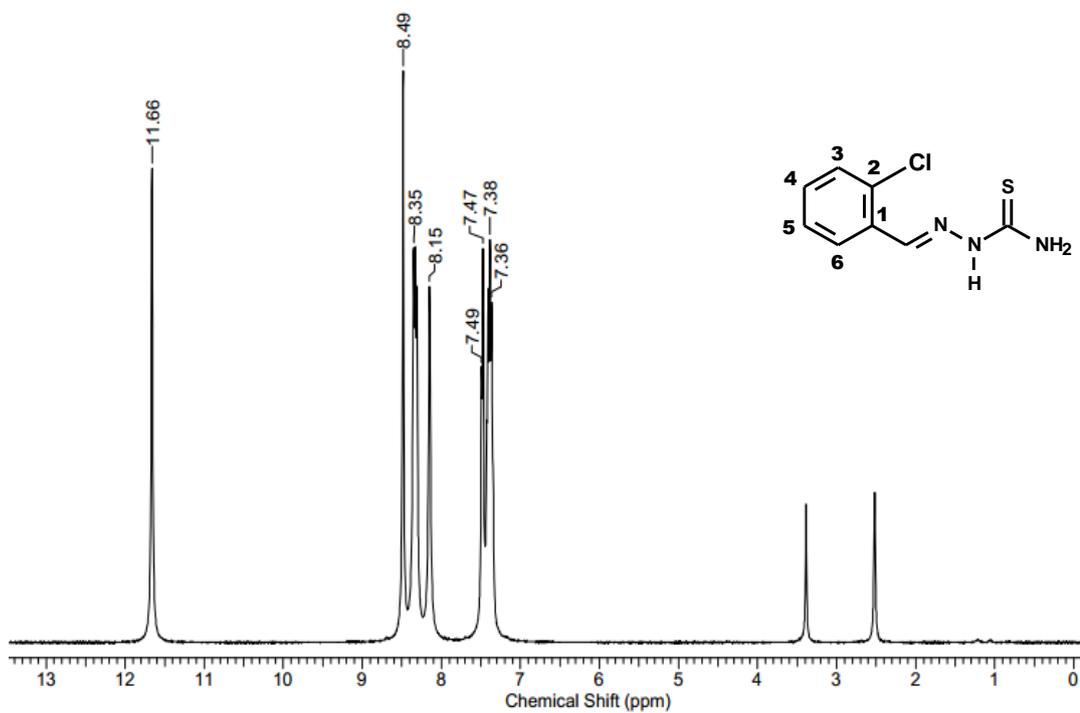


Figura 64: Espectro de RMN ^1H da TIO-Cl.

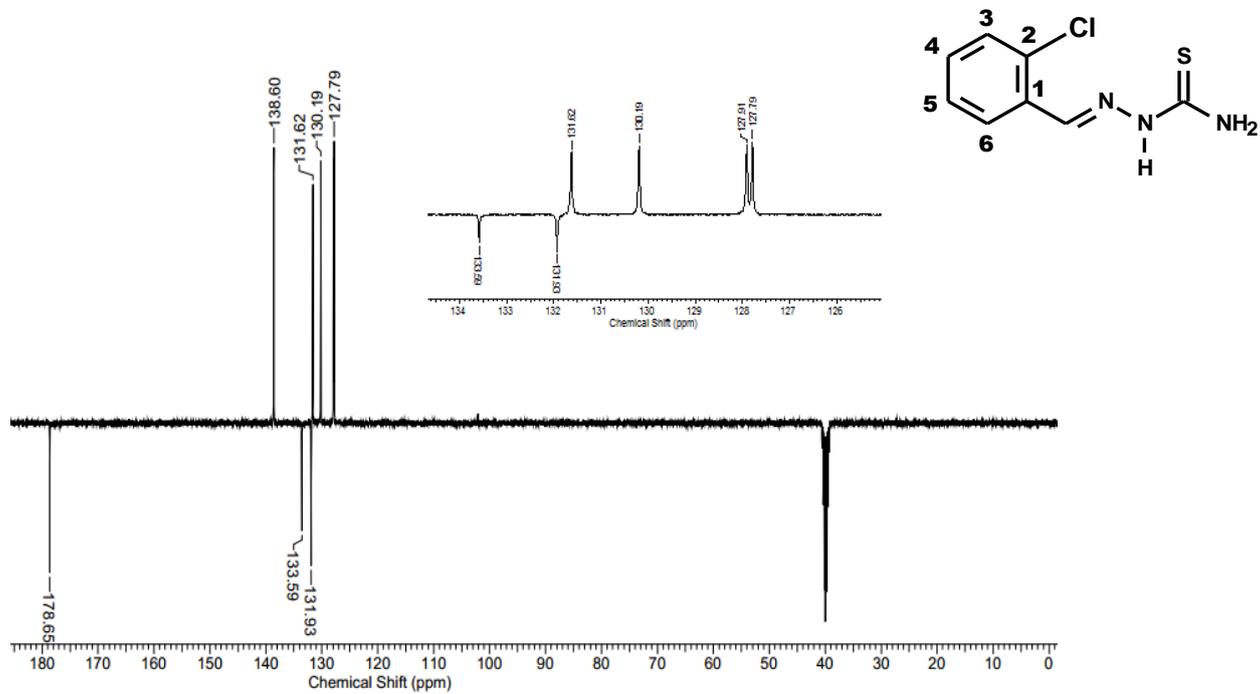


Figura 65: Espectro de RMN ^{13}C da TIO-Cl.

6.1.2. 2-Hidroxi-benzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-OH)

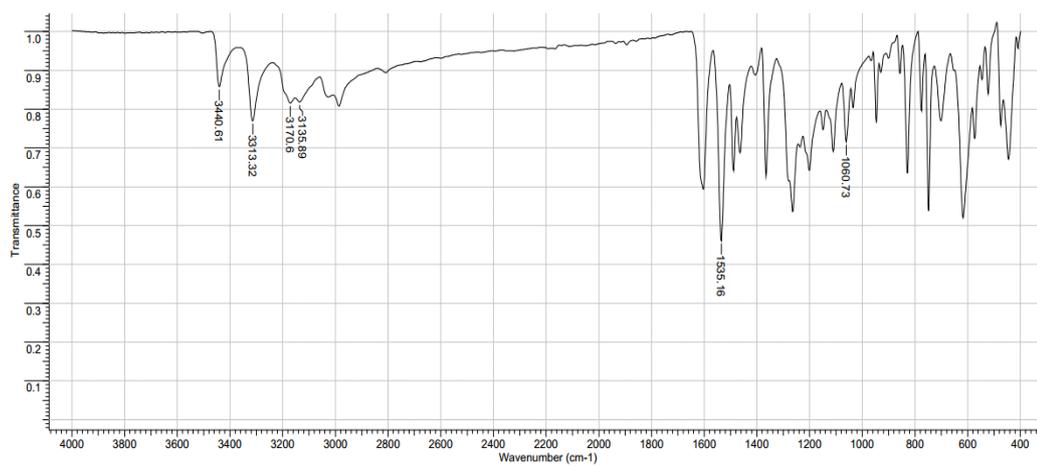
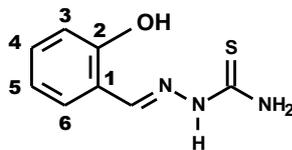


Figura 66: Espectro de infravermelho da TIO-OH.

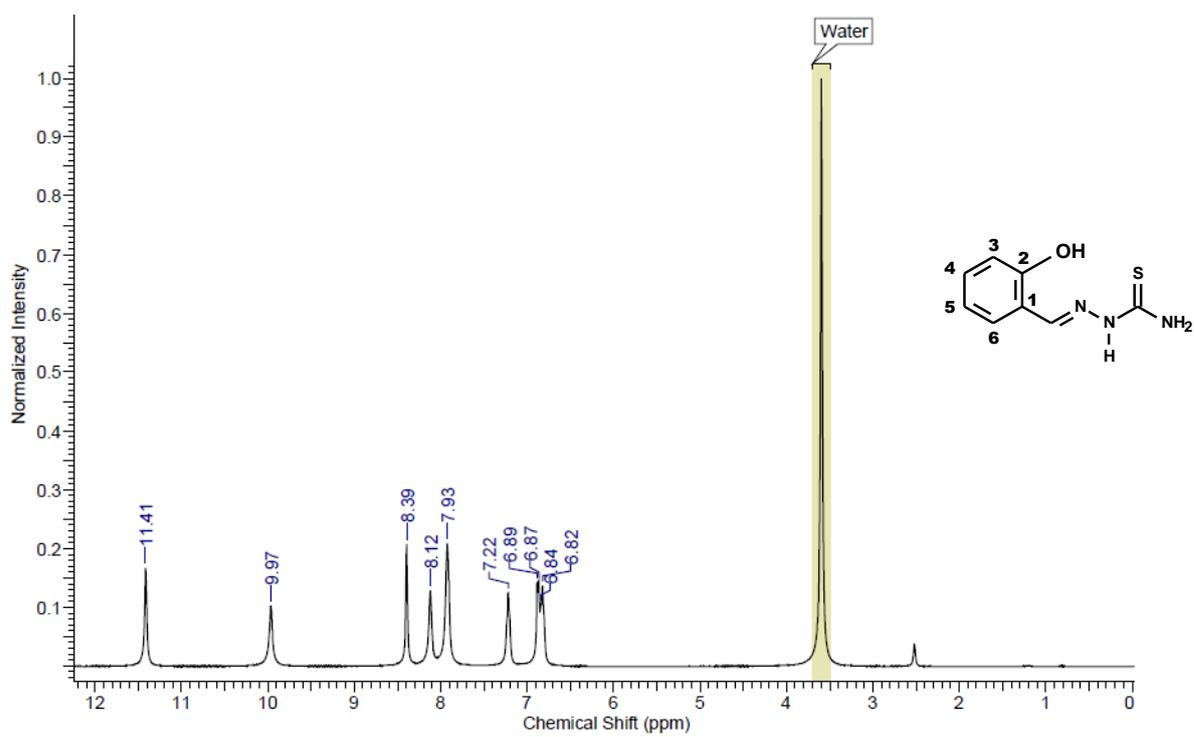


Figura 67: Espectro de RMN ^1H da TIO-OH.

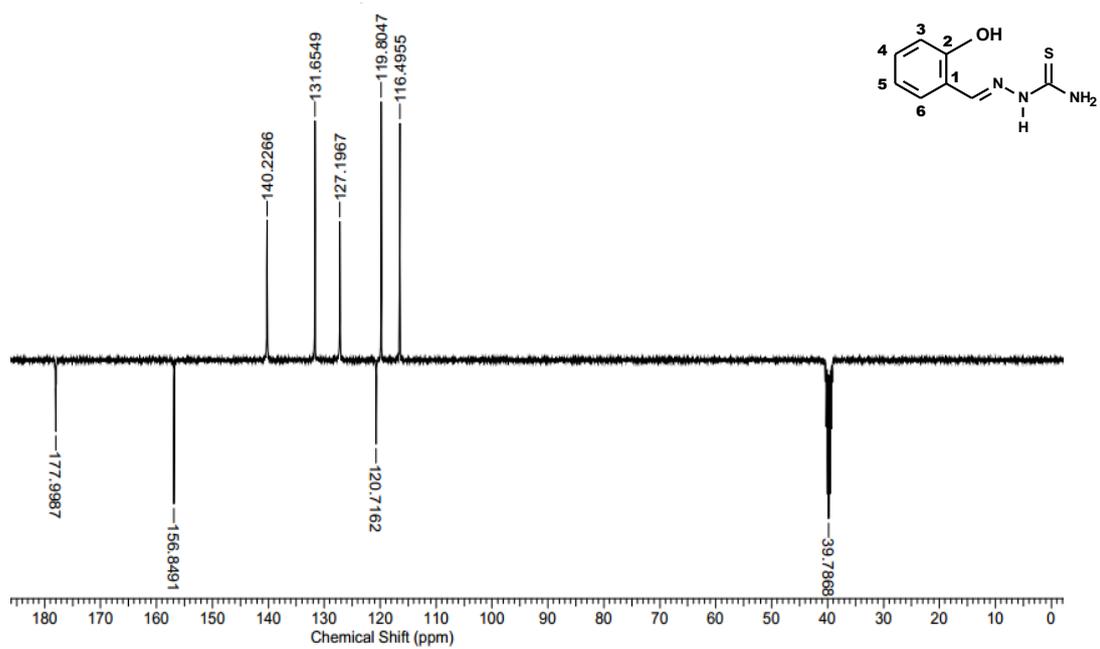


Figura 68: Espectro de RMN ^{13}C da TIO-OH.

6.1.3. 2-Fluorbenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-F)

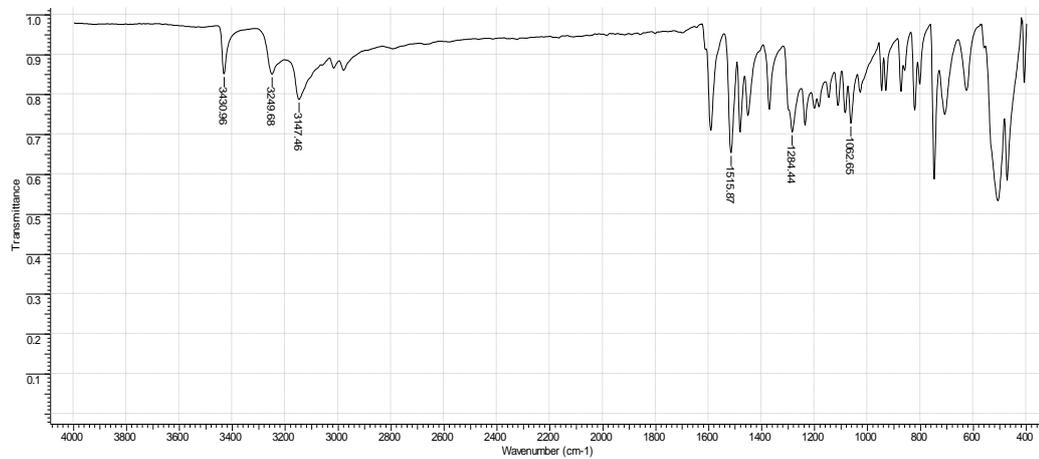
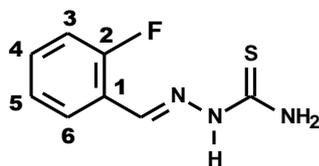


Figura 69: Espectro de infravermelho da TIO-F.

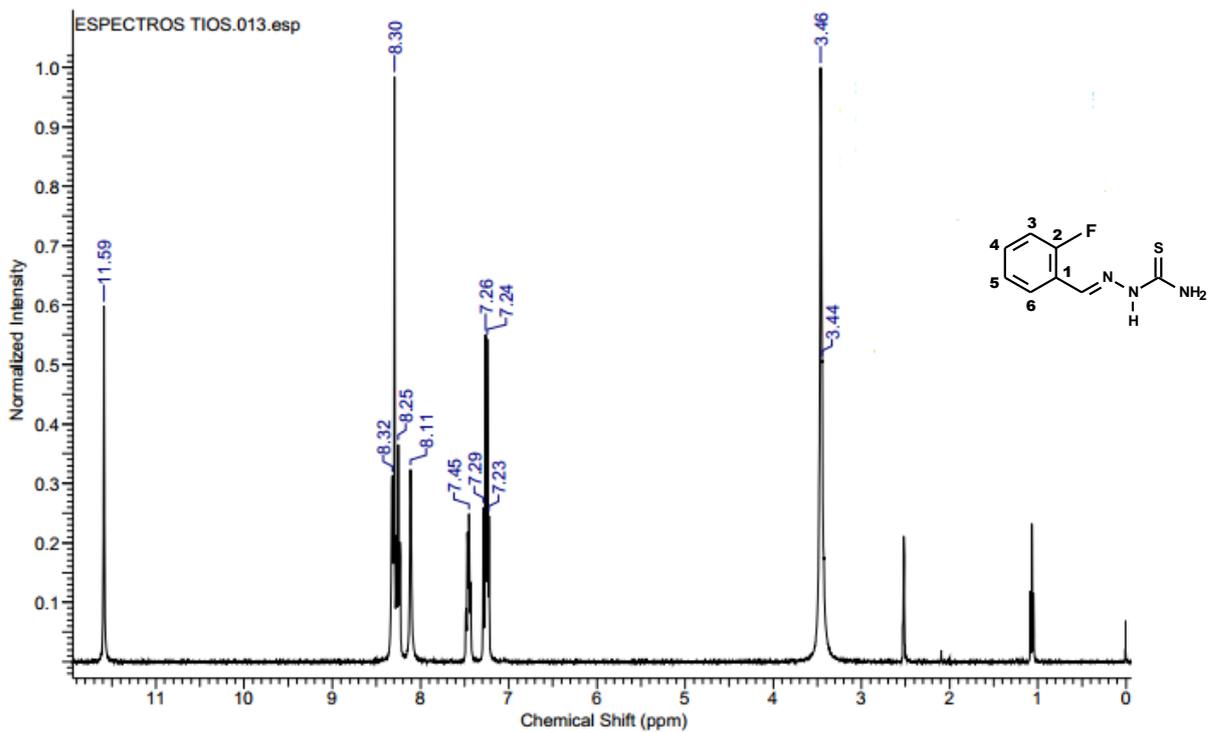


Figura 70: Espectro de RMN ¹H da TIO-F.

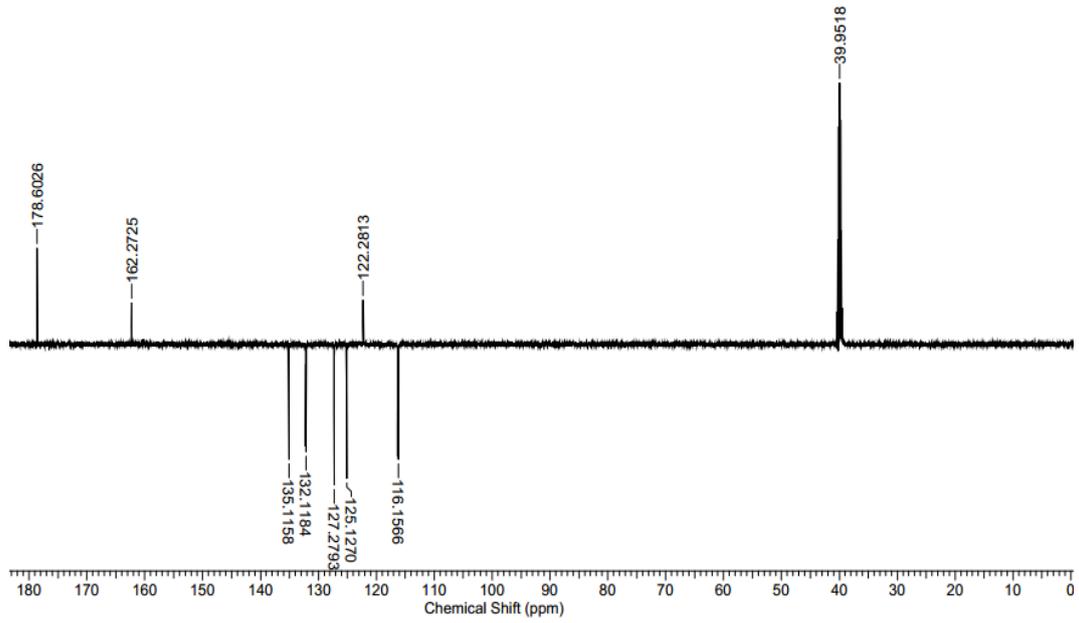
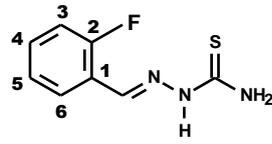


Figura 71: Espectro de RMN ¹³C da TIO-F.

6.1.4. 2-Bromobenzaldeído-tiossemicarbazona (TIO-Br)

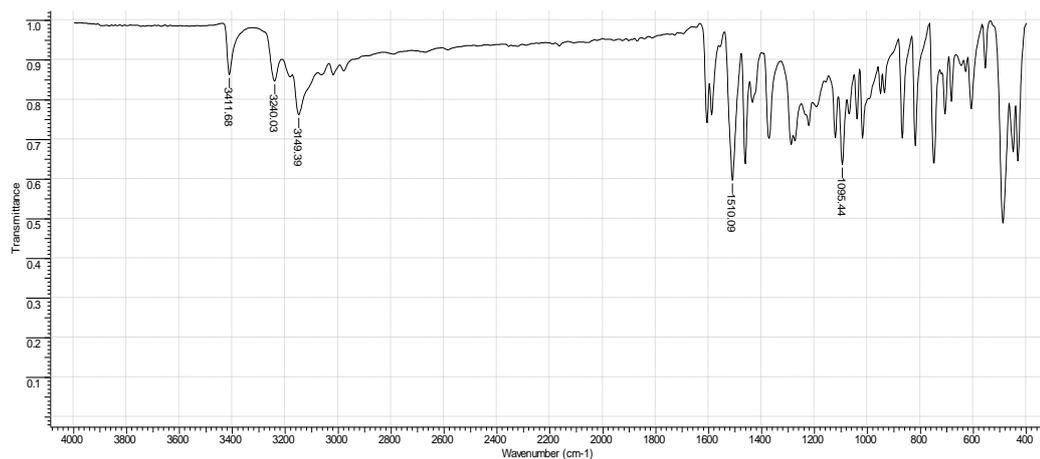
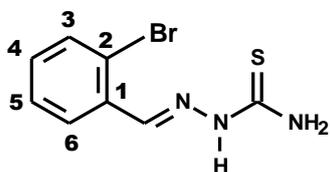


Figura 72: Espectro de infravermelho da TIO-Br.

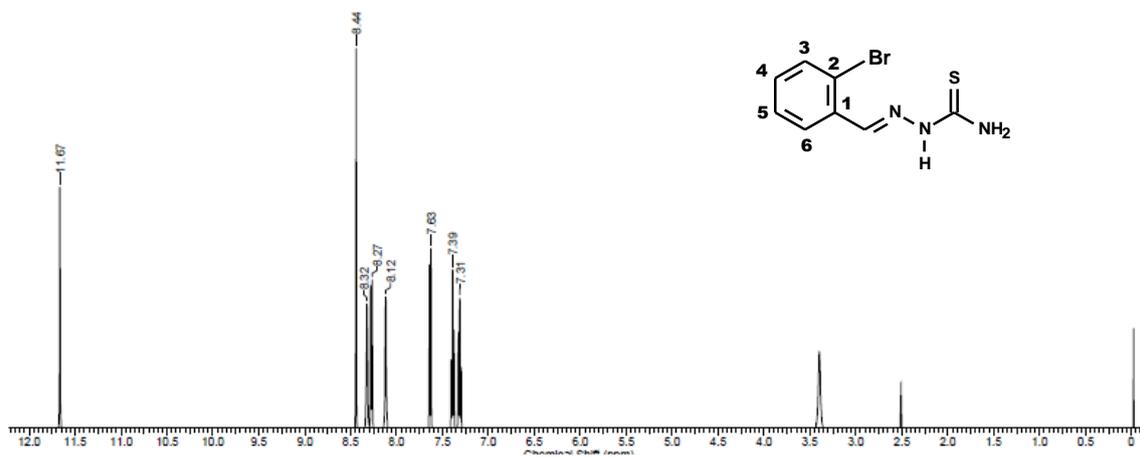


Figura 73: Espectro de RMN ^1H da TIO-Br.

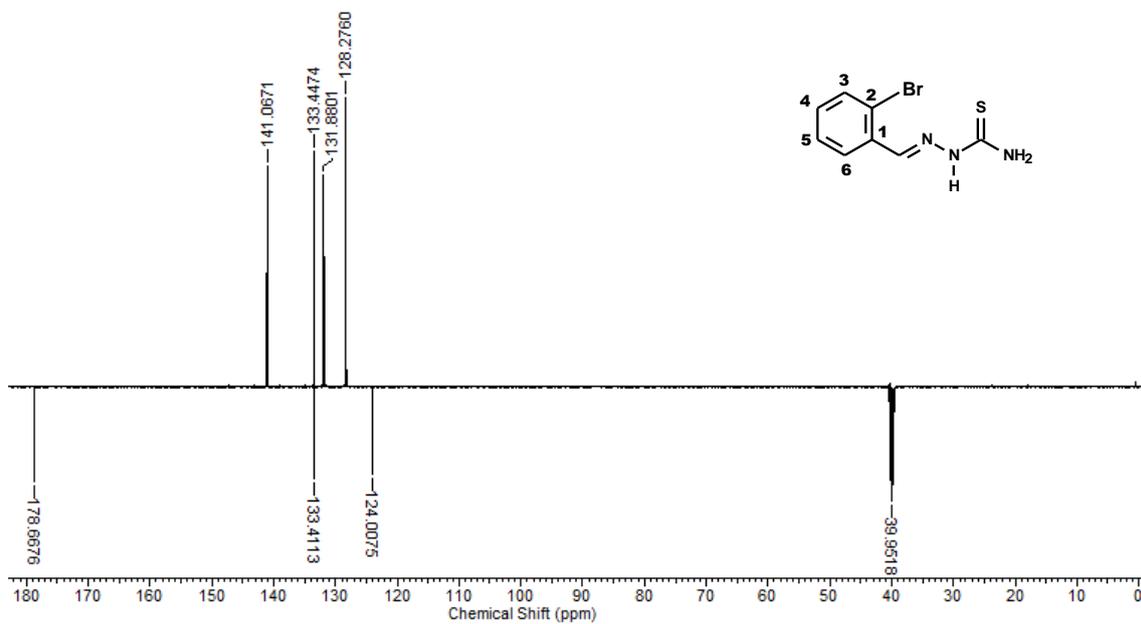


Figura 74: Espectro de RMN ^{13}C da TIO-Br.

7. Apêndice

7.1. Artigos publicados

Durante este trabalho de tese foram publicados cinco artigos, 3 artigos na Revista Virtual de Química – RVQ nos anos de 2013, 2014 e 2015; 1 artigo na revista Ciência e Agrotecnologia no ano de 2014 e 1 artigo na International Journal of Electrochemical Science no ano de 2017. Todos os cinco artigos estão dispostos nas próximas páginas.