



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ESTUDO DO EXTRATO DE *ANACARDIUM OCCIDENTALE*
COMO INIBIDOR VERDE DE CORROSÃO

POR

PAULA LARISSA LIMA ARAÚJO

São Cristóvão – Sergipe

Mai de 2023

PAULA LARISSA LIMA ARAÚJO

**ESTUDO DO EXTRATO DE *ANACARDIUM OCCIDENTALE*
COMO INIBIDOR VERDE DE CORROSÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Sergipe, como requisito para obtenção do título de Bacharel em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr^a. Michelle Cardinale Souza Silva Macedo

São Cristóvão – Sergipe

Mai de 2023

**ESTUDO DO EXTRATO DE ANACARDIUM OCCIDENTALE
COMO INIBIDOR VERDE DE CORROSÃO**

Trabalho de Conclusão de Curso em Engenharia de Materiais

Apresentado em maio de 2023

Banca Examinadora

Prof. Dr^a Michelle Cardinale Souza Silva Macedo

DCEM/Universidade Federal de Sergipe

Me. Douglas Thainan Silva Lima Mendes

DCEM/Universidade Federal de Sergipe

Me. Thácylla Jamille Mecenas de Jesus

DCEM/Universidade Federal de Sergipe

São Cristóvão – Sergipe

Maio de 2023

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente à Deus, por ter me dado forças para chegar até onde cheguei. Em segundo, quero agradecer aos meus pais, Paulo Araújo e Gilvaneide Araújo, por terem me dado todo o suporte e incentivo durante esses cinco anos que se passaram, obrigada por tudo, sem vocês eu não estaria onde estou. Agradeço também ao meu irmão, Leonardo Araújo, por ter sido minha companhia, por ter aguentado meus estresses e por ter ouvido todas as histórias que eu tive para contar.

Agradeço a minha professora e orientadora, Michelle Cardinale, por ter me dado a oportunidade de fazer este trabalho e por não ter desistido de mim mesmo com todos os contratemplos que tivemos.

Quanto aos amigos da graduação, agradeço a Amanda, Beatriz, Emanuel, José Antônio, Luiara, Luis Fernando, Myllena e Raufe, por terem compartilhado todos os momentos bons e ruins desses cinco anos que se passaram, todos as risadas e choros, por todo conhecimento que adquirimos juntos, além de terem sido minhas companhias de Resun, tenho certeza que levarei esse momento da minha vida para sempre comigo.

Agradeço aos meus amigos de vida, que não estiveram do meu lado presencialmente, mas que sempre me apoiaram da maneira que dava, obrigada Barbara, Déborah, Diogo, Gabriel, Isabela, Laelson, Lincoln, Melissa, Nicolas, Pamela, Pedro Antônio, Pedro, Rafael, Ruan e Tadeu.

Nestes últimos meses eu passei bastante tempo no laboratório, então agradeço também a todos de lá, em especial, Douglas, Thácylla e Brendon, por todos os conselhos e conhecimentos que compartilharam comigo.

Mais uma vez, obrigada a todos que estiveram comigo nesses últimos cinco anos.

RESUMO

O extrato de *Anacardium Occidentale* foi avaliado como possível inibidor de corrosão verde para o aço 1020 em meio de NaCl 3,5%. Para isto, ensaios eletroquímicos e gravimétricos, medida de ângulo de contato e energia superficial e microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram realizadas. As curvas de polarização mostram que a presença do extrato provoca uma mudança significativa no E_{corr} , o qual varia de -498 para -687 mV classificando assim, o extrato de folha de cajueiro como inibidor catódico. A impedância eletroquímica, por sua vez, mostrou um pequeno aumento no R_p e redução na capacitância da dupla camada elétrica indicando que as moléculas presentes no extrato se adsorvem e formam um complexo com os íons ferro na superfície do metal. O caráter mais hidrofóbico do filme formado foi definido pelo ângulo de contato uma vez que as amostras imersas em NaCl 3,5% na ausência e presença do inibidor apresentaram ângulo de 24° e 64°, respectivamente. O MEV mostrou que o filme formado após três dias de imersão era mais homogêneo e compacto, garantia maior proteção ao material. Os ensaios gravimétricos mostraram que a eficiência do extrato como inibidor de corrosão aumenta após 3 dias de imersão, atingindo valores maiores que 40%.

Palavras Chave: *Anacardium Occidentale*, inibidor de corrosão verde, cajueiro.

ABSTRACT

The extract of *Anacardium Occidentale* was evaluated as a possible green corrosion inhibitor for steel low carbon in NaCl 3,5% solution. For this, potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), contact angle measurements, scanning electron microscopy (SEM) were performed. The polarization curves show that the presence of the extract causes a significant change in the E_{corr} , which varies from -498 to -687 mV, classifying the cashew leaf extract as a cathode inhibitor. The electrochemical impedance, in turn, showed a small increase in R_p and a reduction in the capacitance of the electric double layer, indicating that the molecules present in the extract absorb and form a complex with the iron ions on the metal surface. The contact angle measurements revealed the formation of a hydrophobic protective film who was defined by immersion in NaCl 3,5% solution in absence and presence of inhibitor showed angles of 24 ° and 64 ° respectively. The SEM indicates that the film formed after three days of immersion was more homogeneous and compact, this ensure a better protection for the material. The gravimetric analysis revealed that the efficiency of the extract as a corrosion inhibitor is greater after 3 days immersed, reaching values higher than 40%.

Keywords: *Anacardium Occidentale*, green corrosion inhibitor, cashew tree.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração do efeito de inibidor anódico junto ao seu mecanismo de ação. Fonte: Próprio autor.	17
Figura 2 - Ilustração do mecanismo de ação de um inibidor catódico. Fonte: Próprio autor.	18
Figura 3- Custos com corrosão indireta para diferentes países. Adaptado de [18].	21
Figura 4 - Estruturas químicas dos derivados da xantina [3].	22
Figura 5- Curvas de polarização e diagrama de Nyquist para o cobre em meio de H_2SO_4 0,1mol/L e derivados da xantina na concentração de 10mmol/L, adaptado de [3].	23
Figura 6 - R_p em função do tempo variando a concentração do extrato de pêssego [13].	24
Figura 7 - Curvas de polarização do ferro em meio de NaCl 3% na ausência e na presença dos óleos essenciais [20].	25
Figura 8 - Etapa de rotoevaporação do extrato.	28
Figura 9 - Esquema de Preparação da solução com o extrato de Anacardium Occidentale.	29
Figura 10 - Amostras utilizadas para os ensaios eletroquímicos e ensaios gravimétricos.	29
Figura 11 - Ilustração da célula eletroquímica convencional de três eletrodos [Adaptado de JoVE].	30
Figura 12- Esquema de limpeza das amostras após os dias de imersão na solução de NaCl3,5% na ausência e presença do extrato.	31
Figura 13 - Curvas de polarização anódicas e catódicas do aço 1020, na ausência e na presença do extrato de Anacardium Occidentale.	33
Figura 14 - Diagrama de Nyquist para o aço 1020 em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença do extrato de Anacardium Occidentale.	36
Figura 15 - Ângulo de contato das amostras.	39
Figura 16 - Energia de superfície das amostras.	39
Figura 17 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície do aço 1020 em diferentes aumentos: a) 1h de imersão na ausência do extrato, aumento de 1000x ; b) 1h de imersão na ausência do extrato aumento de 1500x; c) 1h de imersão na presença do extrato com aumento de 1000x e d) 1h de imersão na presença do extrato com aumento de 1500x.	40
Figura 18 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície do aço 1020 na presença do extrato após 3 dias de imersão.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Evolução do número de publicações relacionadas aos inibidores de corrosão [7].	15
Tabela 2- Parâmetros otimizados para extração.	27
Tabela 3 - Soluções utilizadas para imersão das amostras utilizadas para determinar o ângulo de contato.	32
Tabela 4 - Resistência de polarização, capacitância da dupla camada e fração de cobertura da superfície a partir dos dados de impedância eletroquímica para o aço 1020 na presença e ausência do extrato de Anacardium Occidentale.	36
Tabela 5 - Eficiência do extrato na corrosão do aço 1020 em meio de NaCl 3,5%.	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Ampère
μm	Micrometros
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
NaCl	Cloreto de Sódio
ppm	Partes por milhão
rpm	Rotação por minuto
V	Volt
Z'	Parte real da impedância
Z''	Parte imaginária da impedância
Ω	Ohm

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	11
2. OBJETIVOS	13
2.1 Objetivo geral.....	13
2.2 Objetivos Específicos	13
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	14
3.1 Corrosão.....	14
3.2 Inibidores de corrosão	14
3.2.1 Inibidores verdes.....	15
3.2.2 Classificação dos inibidores de corrosão.....	16
4. REVISÃO DA LITERATURA.....	20
5. METODOLOGIA	27
5.1 Obtenção do extrato de <i>Anacardium Occidentale</i>	27
5.1.1 Coleta e armazenamento.....	27
5.1.2 Extração.....	27
5.1.3 Preparo do eletrólito.....	28
5.2 Preparo dos eletrodos	29
5.3 Ensaios eletroquímicos.....	30
5.4 Ensaios Gravimétricos	31
5.5 Energia Superficial	31
5.6 Caracterização por MEV.....	32
6. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	33
6.1 Ensaios Eletroquímicos.....	33
6.2 Ensaios Gravimétricos	36
6.3 Energia Superficial	38
6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
7. CONCLUSÃO.....	42
8. TRABALHOS FUTUROS.....	43
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	44

1. INTRODUÇÃO

Os metais e suas ligas possuem diversas propriedades, em especial as mecânicas, que permitem que os mesmos possuam variadas aplicações em equipamentos, estruturas e utensílios variáveis. No entanto é importante destacar que os processos corrosivos são fenômenos espontâneos e devem ser considerados na seleção do material tomando como partida sua aplicação e o meio onde este será submetido. O conhecimento dessas questões norteiam a escolha do método de proteção mais adequado para que os processos corrosivos sejam minimizados garantindo assim a integridade estrutural do material, evitando falhas precoces, acidentes e custos adicionais com reparos.

Um dos métodos utilizados para reduzir os processos corrosivos é o uso de inibidores de corrosão. Um inibidor é um composto químico, orgânico ou inorgânico, que ao ser adicionado em pequenas quantidades em um determinado meio, diminui a taxa de corrosão do material, aumentando o tempo de vida útil do mesmo [1]. A função dessas substâncias é retardar os processos eletroquímicos, interferindo nas reações anódicas ou catódicas que ocorrem na superfície do metal [2]. Entretanto, sabe-se que, com a aplicação de leis ambientais mais rígidas, o uso de muitos compostos orgânicos e inorgânicos, inibidores sintéticos, tais como sais de cádmio, dicromatos e boratos, benzotriazol, toluidinas, fenil hidrazinas, piridinas vem sendo proibidas, uma vez que, apresentam considerável grau de toxicidade, sendo nocivos tanto para a saúde de quem os manipulam como para o meio ambiente [3,4].

Neste cenário, pesquisadores em todo o mundo vêm realizando estudos sobre inibidores de corrosão com o objetivo de encontrar compostos “ecologicamente corretos”, denominados de inibidores verdes, que possam atender as mudanças na legislação de proteção ambiental e ao mesmo tempo ofereçam proteção efetiva aos metais contra a corrosão [5]. Um inibidor verde corresponde a uma mistura de compostos extraídos de espécies vegetais que atuam se adsorvendo sobre a superfície do metal e formam um filme protetor que bloqueia a passagem de íons agressivos protegendo o material [6]. A eficiência desses compostos está relacionada à afinidade entre o substrato metálico e a molécula orgânica, onde quanto mais forte for essa ligação química, maior será a área de superfície ativa protegida pela película formada pelo inibidor [3].

Dentre os produtos utilizados para o desenvolvimento de inibidores de corrosão “amigáveis”, existe um interesse no uso de produtos naturais como extratos de folhas e sementes, visto que são de menores custos, uma vez que, não se torna necessário a importação de inibidores sintéticos, e podem ser obtidos a partir de processos simples de extração [3].

Os inibidores verdes, como já mencionado, são altamente estudados na literatura e têm apresentado resultados animadores [7]. Por outro lado, vale destacar que a flora brasileira é riquíssima, apresentando uma grande diversidade de espécies vegetais que merecem ser cuidadosamente investigadas.

A *Anacardium Occidentale* (cajueiro) é uma planta nativa do Brasil, cultivada quase que exclusivamente na região Nordeste. Tem-se que 99,5% da área ocupada por cajueiros se encontra nesta região, com destaque para os estados do Ceará, Rio Grande do Norte e Piauí [8].

O estado de Sergipe apresenta uma importante participação na comercialização da castanha, fruto do cajueiro, e também outros produtos derivados do caju (pseudofruto), tais como sucos, mel, doces e licores, corantes, etc. Contudo, é importante ressaltar que somente o fruto e o pseudofruto do cajueiro são utilizados para fins alimentício [9]. Partes desta planta, como folhas e caules não são exploradas e podem apresentar características importantes para outras aplicações, como por exemplo inibidores de corrosão [1].

A proposta deste trabalho é analisar o efeito do extrato da folha da *Anacardium Occidentale*, como possível inibidor verde para o aço 1020 em meio de NaCl 3,5%.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Avaliar o extrato da folha de *Anacardium Occidentale* como possível inibidor verde de corrosão para o aço carbono 1020 em meio de NaCl 3,5%.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar o extrato de *Anacardium Occidentale* com inibidor anódico, catódico ou misto;
- Determinar o processo de adsorção dos compostos presentes no extrato com o substrato metálico.
- Determinar a eficiência do extrato de *Anacardium Occidentale* como inibidor de corrosão para o aço carbono 1020 em meio de NaCl 3,5%.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Corrosão

De acordo com Gentil, a corrosão pode ser definida como a “deterioração de um material, em geral metálico, através de uma ação química ou eletroquímica causada pelo meio ambiente, podendo ser associada ou não a esforços mecânicos”. Tal deterioração faz com que, em determinadas situações, o uso do material se torne inadequado [7].

Por ser um processo espontâneo, problemas relacionados à corrosão são observados com muita frequência nos mais diversos materiais e diferentes meios distribuídos ao redor do mundo. Em virtude dos danos provocados pela corrosão, altos investimentos são destinados para reparos precoces ou substituição completa de estruturas metálicas. Estudos mostram que nos Estados Unidos o fenômeno da corrosão gera prejuízos de aproximadamente 300 bilhões de dólares anuais [10]. No Brasil, por sua vez, estima-se que os prejuízos são maiores que 30 bilhões de dólares anuais [10]. Essa estimativa é feita considerando um estudo no qual afirma que, para um país industrializado, o custo com a corrosão é em torno de 3,5% do seu PIB. Levando em consideração a quantidade de material danificado, a previsão é que mais de 30% do aço produzido no mundo seja utilizado para repor peças e determinados equipamentos de instalações prejudicados pela corrosão [7].

Vale ressaltar que os danos causados por esse fenômeno não estão limitados somente à perda de massa do material, também incluem a perda de propriedades funcionais dos equipamentos, incêndios, explosões, desastres ambientais gerados por vazamento de óleo, por exemplo, danos aos reservatórios, tubulações, entre outros [11].

Com isso, a utilização de métodos que minimizam o processo corrosivo é indispensável. Dentre as alternativas utilizadas, tem-se a seleção adequada de materiais, design adequado de equipamentos e estruturas, proteção catódica e anódica, uso de revestimentos e uso de inibidores de corrosão, sendo este último uma alternativa eficaz e economicamente viável quando comparado com outros tipos de métodos [11].

3.2 Inibidores de corrosão

Um inibidor de corrosão é uma substância ou uma mistura de substâncias que em determinadas concentrações, no meio corrosivo, diminuem ou eliminam a corrosão.

Quando aplicados em quantidades suficientemente pequenas em sistemas como: resfriamento de água, indústria de óleo e gás, em tintas e revestimentos, indústria de

eletrônicos, entre outros, esses compostos podem oferecer uma proteção efetiva aos metais e suas ligas [11].

Contudo, suas aplicações dependem do conhecimento da causa da corrosão no determinado sistema, a viabilidade econômica do uso do inibidor, as propriedades e os mecanismos de ação do inibidor, além das condições de uso e controle do mesmo [2].

Adicionar substâncias orgânicas ou inorgânicas em um fluido, com o objetivo de minimizar os processos corrosivos, não é uma atividade recente. A literatura mostra que a utilização de óleos vegetais já era realizada na década 1920 e, no intervalo de aproximadamente 20 anos, houve uma evolução para o uso de compostos mais eficientes, contudo mais tóxicos como por exemplo toluidinas, fenil hidrazinas, piridinas e o cromato de sódio [12].

Em relação ao mercado de inibidores, a Tabela 1 mostra como o interesse pelo tema vem crescendo ao longo dos anos. Na década de 1950 foi registrado apenas 29 publicações, contudo a necessidade de encontrar compostos eficientes e com baixas toxicidade para minimizar os impactos ambientais gerados por alguns tipos de inibidores sintéticos, motivou as pesquisas para o desenvolvimento de tecnologias limpas nesta área. Neste cenário, os inibidores verdes vêm cada vez mais ganhando espaço como um método de proteção favorável [7].

Tabela 1- Evolução do número de publicações relacionadas aos inibidores de corrosão [7].

Década	Número de publicações
1951-1960	29
1961-1970	1235
1971-1980	1711
1981-1990	2685
1991-2000	4819
2001-2010	9873

3.2.1 Inibidores verdes

Com o objetivo de evitar e minimizar contaminações ambientais severas, agências governamentais têm restringido o uso de compostos tóxicos com inibidores de corrosão. Em virtude disso, a busca pelo desenvolvimento de inibidores ambientalmente

amigáveis vem crescendo em todo mundo. Dentro deste grupo, extratos de plantas vêm sendo testados em função da sua baixa toxicidade, quando comparado com os inibidores sintéticos. Como exemplo pode-se citar os sais de cromo que são cancerígenos, podendo gerar alterações genéticas. Muitos compostos orgânicos sintéticos que apresentam enxofre e nitrogênio em suas estruturas também podem causar distúrbios nos processos bioquímicos e enzimáticos, além de afetar diversos órgãos [7,11].

Com isso, inibidores ecologicamente aceitáveis com propriedades semelhantes aos inibidores sintéticos são cada vez mais estudados em diferentes materiais e meios (ácido, básico e neutro), como por exemplo extratos de frutas, vegetais e seus subprodutos industriais que apresentam antioxidantes em suas composições, além de ácido ascórbico, tocoferóis, carotenoides e compostos fenólicos, demonstrando atividade inibidora eficaz em variados sistemas [7,11].

Os radicais livres são causadores de variados processos de oxidação indesejados, neste caso, antioxidantes fenólicos atuam como sequestradores de radicais e, em determinadas situações, como quelantes de metais. Os compostos polifenólicos presentes nas plantas são classificados em várias categorias, dentre elas, fenóis simples, ácidos fenólicos (derivados de ácido benzoico e cinâmico), cumarinas, flavonoides, taninos e ligninas [11].

Outro benefício dos inibidores verdes é o seu baixo custo no desenvolvimento. Seus desempenhos, no geral, são avaliados a partir de medidas de perda de massa e ensaios eletroquímicos, como curvas de polarização e impedância eletroquímica, e estão relacionados com a formação de um filme sobre a superfície do substrato, evitando assim o processo corrosivo, desta forma, podem ser classificados como inibidores de adsorção [3, 13].

3.2.2 Classificação dos inibidores de corrosão

Os inibidores de corrosão podem ser classificados tanto pela composição, sendo orgânicos ou inorgânicos, quanto pelo comportamento, sendo anódicos, catódicos ou mistos [2, 6].

Sabe-se que os inibidores anódicos atuam bloqueando o curso das reações anódicas. Geralmente o mecanismo de atuação desses inibidores consiste em uma reação entre os produtos de corrosão inicialmente formados e o inibidor. Como produto desta

reação, são gerados compostos insolúveis e aderentes que protegem a superfície do metal. Na maioria dos casos esses produtos são hidróxidos provenientes das reações entre os íons OH^- gerados nos processos de hidrólise dos inibidores e os íons metálicos resultados da oxidação inicial do metal. Como exemplo de inibidores anódicos, pode-se citar os carbonatos, cromatos, dicromatos e nitritos, fosfatos e benzoatos, onde este último atua apenas na presença de oxigênio [6]. A Figura 1 mostra a ilustração do esquema de proteção oferecido por um inibidor anódico, por exemplo um carbonato.

Uma observação pertinente em relação ao uso de inibidores anódicos é a concentração adequada do mesmo. Para uma efetiva proteção é importante manter a concentração dos inibidores acima da concentração crítica. Todo inibidor apresenta uma concentração abaixo da qual o processo de inibição não ocorre, pois não haverá uma cobertura uniforme da camada protetora. Outra característica dos inibidores de corrosão anódicos é a elevação do potencial de corrosão para valores mais positivos.

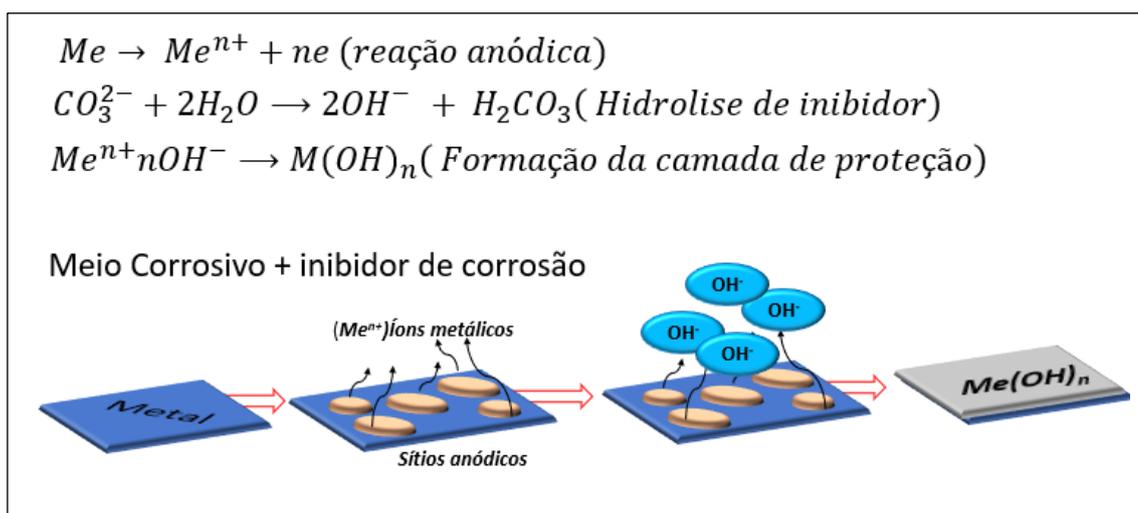


Figura 1 - Ilustração do efeito de inibidor anódico junto ao seu mecanismo de ação. Fonte: Próprio autor.

Os inibidores catódicos, por sua vez, atuam inibindo as reações que ocorrem nos sítios catódicos. O mecanismo de atuação desses inibidores é impedir a difusão do oxigênio, conseqüentemente, a condução de elétrons é interrompida e a reação catódica é cessada. Semelhantemente aos inibidores anódicos, os compostos responsáveis para a proteção do metal são geralmente hidróxidos insolúveis. Contudo, neste caso os íons metálicos são fornecidos pelos inibidores que reagem com os íons OH^- nas áreas catódicas. São exemplos de inibidores catódicos sais de zinco, magnésio, níquel, entre outros [6, 11]. Os inibidores catódicos são considerados mais seguros que os anódicos

porque independente da concentração utilizada, mesmo que a camada de proteção não recubra toda a superfície, como o metal no cátodo não entra em solução não haverá correção localizada nesta área. Esses inibidores se caracterizam por deslocar o potencial de corrosão para valores mais baixos. A Figura 2 mostra um esquema de atuação de um inibidor de corrosão catódico.

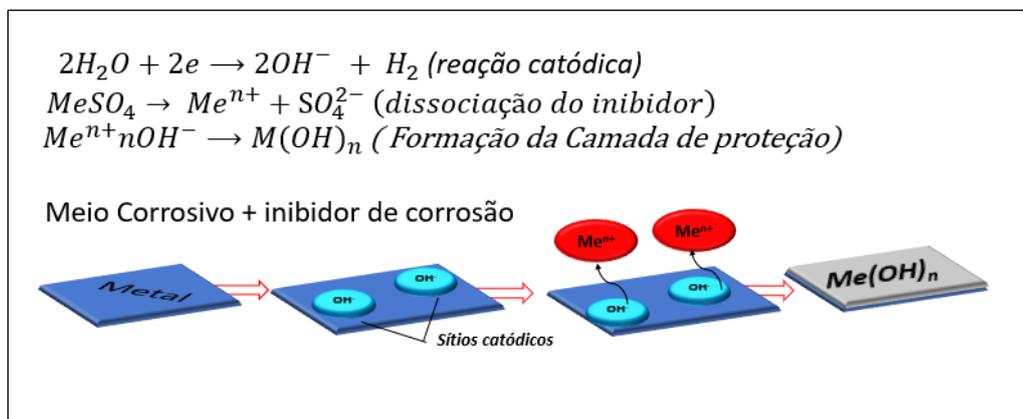


Figura 2 - Ilustração do mecanismo de ação de um inibidor catódico. Fonte: Próprio autor.

É importante destacar que uma prática comum é usar uma mistura de inibidores anódicos e catódicos com o objetivo de promover uma melhor proteção ao metal pelo efeito sinérgico dos compostos utilizados.

Outra classificação usada para inibidores são os inibidores de adsorção. Esses compostos orgânicos vêm ganhando cada vez mais destaque dentre os outros tipos de inibidores. Esses atuam se adsorvendo na superfície do metal gerando uma camada protetora na interface metal/meio corrosivo. Em muitos casos esses compostos se comportam como inibidores mistos, em outras palavras, não é observado alteração no valor do potencial de corrosão, pois atuam tanto nos sítios anódicos como nos sítios catódicos [12].

Uma vez que a eficiência do inibidor depende da qualidade e da homogeneidade do filme formado, torna-se de fundamental importância possuir conhecimento sobre suas propriedades físicas e químicas, além de seus mecanismos de ação [6]. São utilizados como esse tipo de inibidor compostos orgânicos que apresentam cadeias insaturadas ou anéis aromáticos e heteroátomos como oxigênio, nitrogênio, fósforo e enxofre [11].

O filme protetor formado é resultado da interação entre os íons metálicos do metal e os elétrons livres dos heteroátomos. O processo de adsorção pode ser classificado como químico ou físico. Na adsorção química ocorre efetivamente uma ligação entre o inibidor e o metal. Contudo quando a adsorção é física apenas uma atração eletrostática é observada entre os grupos carregados na molécula do inibidor e a superfície carregada do metal. Quanto mais forte a interação metal-inibidor mais efetiva é a proteção [14, 15].

4. REVISÃO DA LITERATURA

Sabe-se que, dentre as ligas metálicas, o aço carbono é um dos materiais mais importantes nos setores de construção e áreas industriais. Esse material reúne um conjunto de propriedades mecânicas importantes para muitas aplicações, além disso, possui um custo mais baixo quando comparado com outras ligas metálicas torna os aços muito atrativos. Contudo, uma grande desvantagem do aço carbono é sua baixa resistência à corrosão em muitos ambientes agressivos, o que gera um rápido desgaste do material fazendo com que o mesmo perca suas propriedades [1].

Sendo os metais a classe de materiais mais utilizada no mundo, com destaque para a liga de aço carbono que ocupa o primeiro lugar, a corrosão é um grande problema global que requer atenção imediata. Estudos mostram que os gastos anuais relacionados a corrosão no cenário global são em torno de 2-4% do Produto Interno Bruto dos países desenvolvidos (PIB). Isso corresponde a uma estimativa de aproximadamente USD 2.5 trilhões. De um outro ponto de vista, as perdas relacionadas a corrosão variam entre 10 a 20% da produção anual do aço [3, 13, 16].

A Figura 3 mostra o custo indireto com a corrosão em alguns países, dentro deste cenário inclui-se os custos como impacto ambiental, preservação de monumentos, segurança das pessoas e bens, sustentabilidade dos recursos naturais, contaminação de produtos, perda de eficiência e paralisação por acidentes [2, 17].

Embora seja difícil encontrar dados reais para o Brasil, segundo a *Nexa Resources*, empresa de mineração e metalurgia de metais não-ferrosos, em 2019, o Brasil teve um gasto com manutenção da corrosão equivalente aos outros países, cerca de R\$ 290 bilhões (4% do PIB) [18].

Por estes motivos, meios de proteção são sempre aplicados ao aço carbono com o objetivo de garantir a sua integridade estrutural. Dentre as formas de proteção conhecidas, as mais usadas são a proteção catódica, revestimentos orgânicos (tintas e vernizes) e revestimentos inorgânicos e os inibidores de corrosão, sendo este último bastante utilizado na indústria de petróleo e gás em meio ácido. O uso de inibidores de corrosão também é muito comum durante os processos de desincrustação e decapagem, duas

aplicações industriais que utilizam soluções ácidas. No entanto, esses compostos são aplicados para a proteção de muitos metais nos mais variados meios [12, 13].

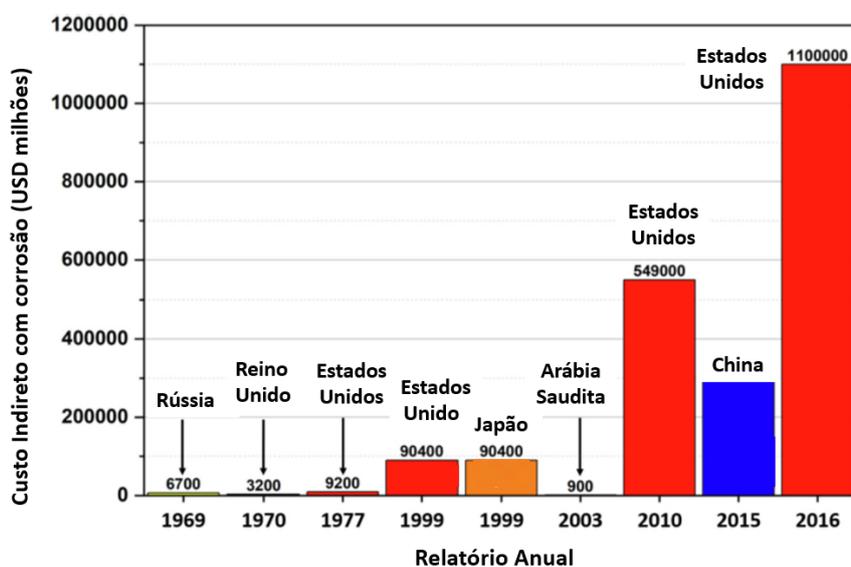


Figura 3- Custos com corrosão indireta para diferentes países. Adaptado de [18].

Embora a eficácia dos inibidores de corrosão em proteger materiais metálicos seja amplamente conhecida, nas últimas décadas um novo desafio foi estabelecido neste campo de pesquisa. Os inibidores ditos tradicionais e sintéticos, ainda que sejam os que apresentam os melhores desempenhos de um modo geral, também são em sua grande maioria, tóxicos e caros. Assim, com os avanços dos combates pró-ambientais, o uso de muitos desses compostos tem sido proibido e com isso os inibidores verdes vêm ganhando espaço. As grandes vantagens dos inibidores verdes é que são ambientalmente amigáveis, não tóxicos e de baixo custo [1]. Embora a literatura aponte para resultados promissores de muitos extratos de plantas, estudos que identifique e caracterize compostos naturais que ofereçam proteção equivalente aos inibidores sintéticos ainda são necessários.

No que diz respeito a aplicação dos inibidores verdes, MOHAMMED e SOBRI [1], estudaram sobre a inibição da corrosão do aço carbono em ambiente de ácido clorídrico 1,0 M, usando o óleo da castanha de caju (*Anacardium occidentale*). Através dos ensaios gravimétricos foi possível determinar uma eficiência de inibição de 86%. Os resultados mostram que o aumento da concentração do óleo da castanha no meio corrosivo favoreceu o aumento na cobertura do filme protetor sobre a superfície do metal. Com a adsorção dos compostos presentes no óleo, os sítios ativos do metal foram bloqueados, por este motivo a taxa de corrosão diminuiu e a eficiência aumentou.

GOPIRAMAN e colaboradores [16] avaliaram efeito de inibição de *Brugmansia suaveolens* (BS) e *Cassia roxburghii* (CR) sobre a corrosão do aço de baixo carbono em solução de ácido clorídrico (HCl) 1,0 M. Através das caracterizações de perda de massa, polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura (MEV), as eficiências de inibição dos extratos vegetais foram analisadas. Os resultados revelaram que ambos os inibidores verdes foram eficientes para a inibição da corrosão no aço em soluções de HCl 1,0 M e que a eficiência da inibição aumenta conforme aumenta a concentração do inibidor. Isso pode ser comprovado através dos menores valores de correntes obtidos nas curvas de polarização e os maiores valores de resistência à polarização obtidos nos diagramas de impedância eletroquímica.

Através das imagens do MEV, observou-se a formação de uma película protetora na superfície do aço advinda dos inibidores, a qual atua protegendo a superfície da corrosão provocada pelo meio ácido. Por último, as eficiências máximas de inibição encontradas foram de 94,69% para BS e de 93,22% para CR [16].

SOUZA e colaboradores [3] investigaram o comportamento dos três principais derivados da xantina: cafeína, teofilina e teobromina, encontrados respectivamente no café, folhas de chá e no cacau. Esses compostos possuem estruturas químicas semelhantes, conforme pode ser visto na Figura 4.

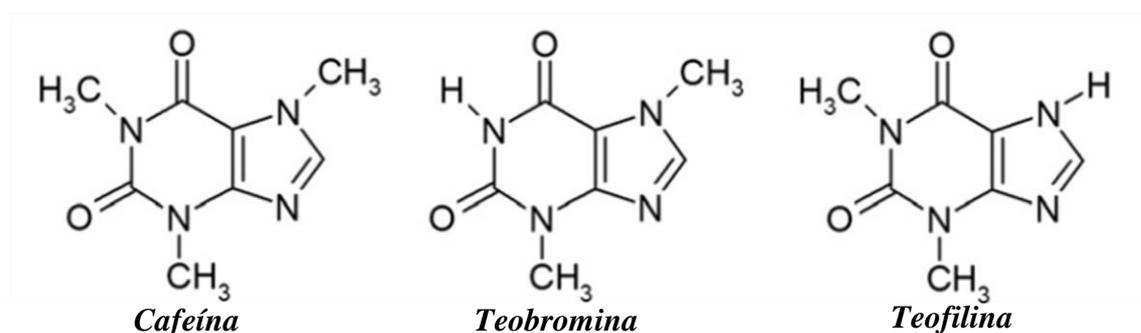


Figura 4 - Estruturas químicas dos derivados da xantina [3].

O efeito inibidor desses compostos foi testado para o cobre em meio de H_2SO_4 0,1 mol/L. De acordo com os resultados das curvas de polarização e impedância eletroquímica apresentados nas Figuras 5 a e b, dos três compostos avaliados na concentração de 10 mmol/L, somente a cafeína apresentou comportamento de inibidor de corrosão, pois embora uma mudança no potencial de corrosão (E_{cor}) para valores mais

negativos tenha sido observado para todos os compostos, apenas a cafeína mostrou redução no I_{corr} ($1,3\mu\text{A}/\text{cm}^2$) quando comparado com o branco ($3,0\mu\text{A}/\text{cm}^2$). Os demais compostos apresentaram aumento no I_{corr} sendo $5,2\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para a teobromina e $42,6\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para a teofilina. O mesmo comportamento foi observado no diagrama de Nyquist, onde mais uma vez somente a cafeína mostrou proteção ao cobre com o aumento na resistência de polarização (R_p), enquanto que os demais compostos mostraram R_{ps} ligeiramente menores que o branco. De acordo com o comportamento das curvas de polarização, quanto maior a concentração da cafeína menores as correntes catódicas e maior o deslocamento do potencial para valores mais negativos. Esse comportamento reflete as características de um inibidor de corrosão catódico que ao se adsorver sobre a superfície do metal impede a reação de redução do oxigênio.

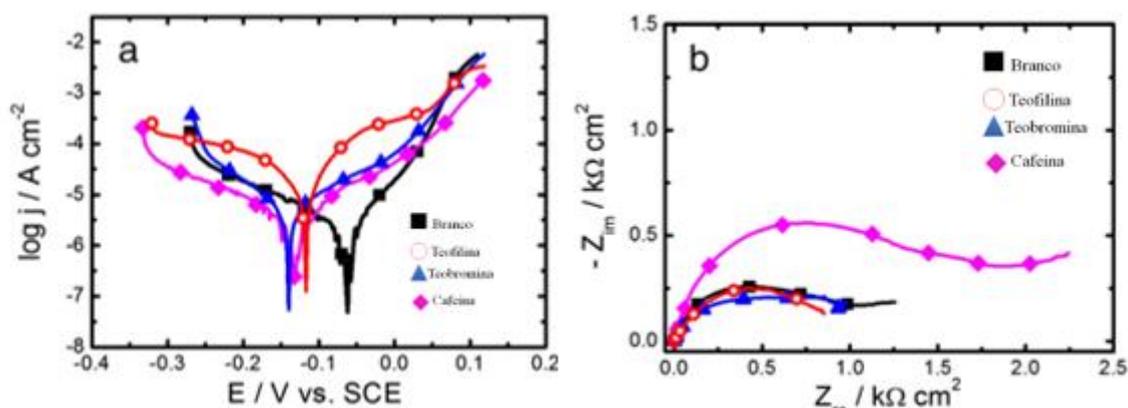


Figura 5- Curvas de polarização e diagrama de Nyquist para o cobre em meio de H_2SO_4 0,1mol/L e derivados da xantina na concentração de 10mmol/L, adaptado de [3].

VOROBYOVA e SKIBA [13] estudaram o uso do extrato de bagaço de pêssigo como inibidor verde de corrosão para aço carbono em solução de NaCl 0,5M. Foi verificado, pelo ensaio de perda de massa, que a eficiência máxima de inibição (98%) foi obtida para a maior concentração utilizada (800 ppm), após um tempo de imersão de 48-50h. Em relação a resistência a polarização, observou-se que os valores de resistência à polarização aumentaram com a adição do inibidor, variando de $3,1$ a $5,1 \times 10^{-3} \Omega$ após um tempo de imersão de 12 horas e diminuiu após 48h, conforme observado na Figura 6.

O mesmo estudo também realizou análise morfológica da superfície imersa em NaCl 0,5 M na presença e ausência do inibidor. Notou-se a formação de um filme

homogêneo na presença do inibidor, quando comparado à superfície imersa apenas em NaCl [13].

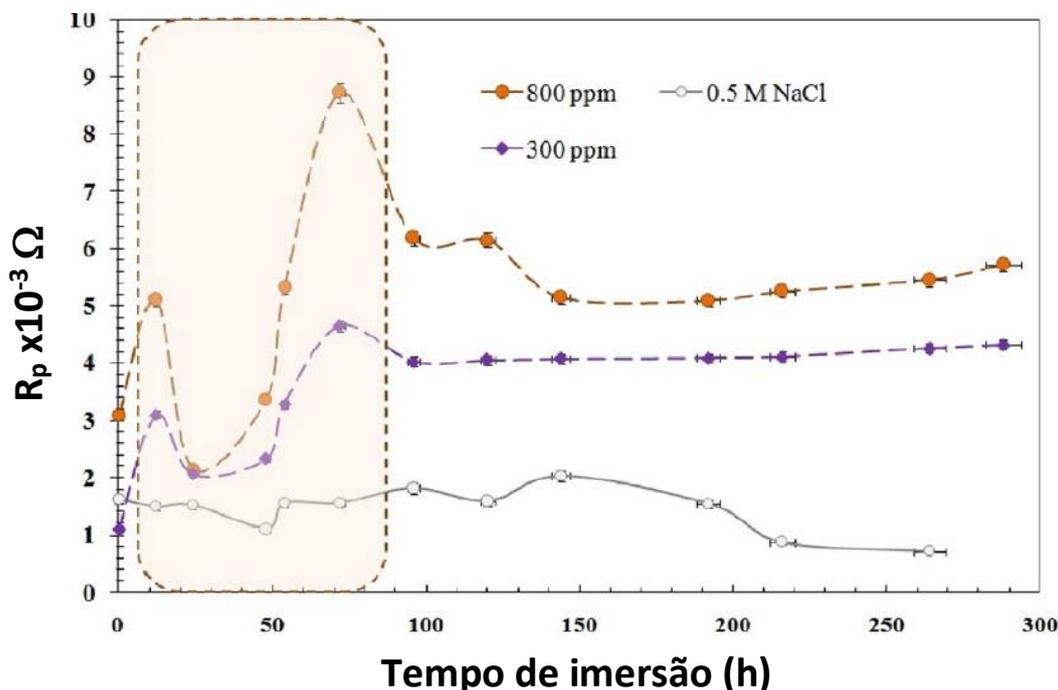


Figura 6 - R_p em função do tempo variando a concentração do extrato de pêssigo [13].

ROCHA, GOMES e D'ELIA [19] estudaram extratos da casca de manga e laranja como inibidores verde de corrosão em meio ácido (HCl 1 mol/L) para o aço carbono. Foi verificado que a eficiência de inibição, para ambos os extratos, aumenta em função da concentração, chegando a uma eficiência de 96% e 91% para as maiores concentrações dos extratos de casca de manga e laranja, respectivamente.

Além disso, viu-se que os valores de densidade de corrente diminuíram consideravelmente com o aumento da concentração dos inibidores. Os valores de I_{corr} registrados foram de 0,207 a 0,0443 mA/cm² e de 0,161 a 0,0946 mA/cm² para os extratos da casca de manga e casca de laranja, respectivamente [19].

BARBOUCHI e colaboradores [20] estudaram óleos essenciais (OEs) obtidos de galhos, folhas e frutos de terebinto (*Pistacia terebinthus L.*) como inibidores de corrosão para o ferro em meio de cloreto de sódio (3% NaCl). Os óleos essenciais foram analisados via espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), curvas de polarização potenciodinâmica (PDP) e caracterização superficial via MEV. Os resultados mostraram que entre os OEs de galhos, folhas e frutos de terebinto os três principais componentes são α -Pineno (32,65–50,58%), Limoneno (6,88–15,07%) e a Terpeneol (2,50–5,15%).

Ainda nesse estudo, foi observado na impedância eletroquímica que as curvas dos OE dos galhos de terebinto apresentaram um diâmetro maior do arco capacitivo do que na ausência de inibidores de óleos essenciais e aumenta conforme o aumento da concentração dos mesmos. Nas curvas de polarização para o ferro em NaCl 3%, por sua vez, foi observado, na ausência e na presença dos OEs de galhos, folhas e fruto de Terebinto, que os OEs de terebinto são inibidores do tipo misto [20]. Segundo AOUNITI e colaboradores [21] um inibidor é considerado anódico ou catódico quando é registrado uma alteração no valor do E_{corr} superior a 85mV em relação ao potencial de corrosão do metal na ausência do inibidor. As curvas de polarização mostram uma mudança de potencial em torno de 82,43 mV o que indica que o inibidor é misto. Além disso pode-se observar alterações para menores valores de densidade de correntes tanto no ramo catódico como no ramo anódico, com reduções de corrente mais pronunciadas neste último, conforme pode ser visto na Figura 7.

Por fim, nas micrografias foram observadas que as amostras sem inibidores apresentam bastante produto de corrosão e uma superfície rugosa, enquanto, as amostras com inibidores reduziram a corrosão na superfície do ferro apresentando superfície lisa, indicando a formação de uma camada protetora na superfície do substrato [20].

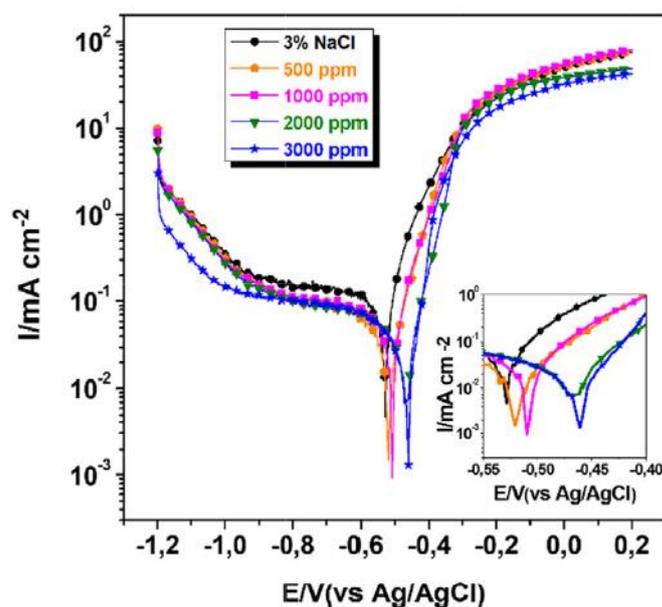


Figura 7 - Curvas de polarização do ferro em meio de NaCl 3% na ausência e na presença dos óleos essenciais [20].

Em mais um estudo de inibidores ecologicamente corretos, AFIA e colaboradores [22] estudaram o extrato da casca de argan como inibidor de corrosão verde para o aço carbono em HCl 1M. Mais uma vez foi observado que o aumento da concentração do

extrato aumentou a eficiência contra a corrosão. Para este estudo, a eficiência máxima de 97,3% foi encontrada para a concentração de 5 g/L.

Os ensaios eletroquímicos indicaram que com o aumento da concentração, os valores de densidade de corrente diminuíram de 58 a 9 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para as concentrações de 0,5 e 5 g/L, respectivamente. Na impedância eletroquímica, este aumento de concentração provocou um aumento no diâmetro dos arcos capacitivos indicando uma maior resistência contra os fenômenos corrosivos [22].

É importante ressaltar que a maioria dos estudos de inibidores de corrosão, sobre tudo os inibidores verdes, são desenvolvidos em meios ácidos, por isso, viu-se a necessidade de continuar com estudos em meio neutro (NaCl), uma vez que o mesmo está presente em diversas aplicações dos aços. Além disso, com a vasta variedade de espécies vegetais que o Brasil possui, pesquisas na área de inibidores verde se faz necessária com o objetivo de encontrar compostos cada vez mais eficientes e ecologicamente amigáveis.

5. METODOLOGIA

5.1 Obtenção do extrato de *Anacardium Occidentale*

5.1.1 Coleta e armazenamento

Para a obtenção do extrato de *Anacardium Occidentale* foram coletadas folhas de um cajueiro localizado no Campus da Universidade Federal de Sergipe (10° 55' 25.278" S, 37° 6' 8.121" W). O período da coleta foi entre outubro de 2022 e janeiro de 2023.

Das folhas coletadas foram selecionadas aquelas que apresentaram, visivelmente, menos deteriorações. Estas foram lavados em água e detergente neutro para remoção de insetos e poeira, e posteriormente, secas em estufa à 37°C durante cinco dias. Após a etapa de secagem, as folhas foram trituradas em um liquidificador e armazenadas em dissecador para posterior extração.

5.1.2 Extração

A extração foi realizada por meio da técnica de leite agitado, onde parâmetros, já otimizados pelo grupo de pesquisa do laboratório de corrosão da Universidade Federal de Sergipe, foram adotados, conforme a tabela abaixo.

Tabela 2- Parâmetros otimizados para extração.

PARÂMETROS	OTIMIZAÇÃO
Solvente	70% etanol
Tamanho de partícula	> 45µm
Velocidade de agitação	1200 rpm
Proporção massa/solvente	1/10
Temperatura	50°C
Tempo de extração	1h

A extração foi conduzida sob agitação e a temperatura foi rigorosamente controlada. Após o tempo de extração, um processo de filtração à vácuo foi realizado com o intuito de remover o material não solubilizado.

Após a filtração, o extrato foi concentrado, reduzindo a fração etanólica em um rotoevaporador da marca BUCHI modelo R-3, a uma temperatura de 50°C e pressão de 50mbar, até obter, aproximadamente, 1/10 do volume (Figura 8). O produto obtido foi colocado no ultrafreezer a -83°C durante 12 horas para cristalização. Em seguida foi

liofilizado a -50°C por 72 horas a uma pressão de 7 mmHg. Por fim, armazenou-se em geladeira para usos futuros.



Figura 8 - Etapa de rotoevaporação do extrato.

5.1.3 Preparo do eletrólito

Neste estudo uma solução de NaCl 3,5% foi utilizada como meio corrosivo para o aço carbono 1020. Para avaliar o efeito inibidor do extrato de *Anacardium Occidentale* foi adicionado 1000 mg do mesmo em 1L NaCl 3,5%, obtendo-se uma solução na concentração de 1000 ppm.

É importante informar que a massa do extrato foi inicialmente solubilizada em uma solução hidroalcolica de etanol 70% v/v. Para esta solubilização foi utilizado o menor volume possível do etanol 70%. (cerca de 2mL). A Figura 9 mostra o esquema de preparação da solução contendo o extrato. Os ensaios gravimétricos, eletroquímicos e de ângulo de contato foram realizados para o aço carbono 1020 na presença e ausência do extrato.



Figura 9 - Esquema de Preparação da solução com o extrato de *Anacardium Occidentale*.

5.2 Preparo dos eletrodos

Uma barra circular de aço carbono 1020 com 12,65 mm de diâmetro foi cortada em discos, de aproximadamente 2cm de espessura, para a confecção dos eletrodos.

Para os ensaios gravimétricos foi realizado um furo com uma broca de 0,5 mm com o objetivo de manter as amostras suspensas em um fio de nylon e em contato com a soluções na presença e ausência do extrato. As amostras foram lixadas até a lixa 600 mesh e desengorduradas com álcool etílico em banho ultrassônico. Em seguidas as amostras foram secas com ar quente e pesadas em balança analítica. As áreas das amostras também foram medidas antes do ensaio.

Para os ensaios eletroquímicos foi necessário soldar um fio de cobre nas amostras para estabelecer contato elétrico. Posteriormente as amostras foram embutidas em resina poliéster de cura rápida. Antes dos ensaios as superfícies foram lixadas até a lixa 600 mesh e desengorduradas com álcool etílico em banho ultrassônico. As bordas das amostras (interface metal/resina) foram isoladas com esmalte incolor com o objetivo de evitar infiltrações e corrosão por frestas. A Figura 10 mostra os eletrodos confeccionados para este estudo.



Figura 10 - Amostras utilizadas para os ensaios eletroquímicos e ensaios gravimétricos.

5.3 Ensaios eletroquímicos

Com o intuito de investigar a eficiência do extrato de *Anacardium Occidentale* como possível inibidor de corrosão, foram realizadas curvas de polarização anódicas e catódicas, além de medidas de impedância eletroquímica. Para a realização desses ensaios foi utilizando o equipamento potenciostato/galvanostato 302N.

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo o aço carbono 1020 usado como eletrodo de trabalho, uma haste de platina foi utilizada como contra-eletrodo e o eletrodo de Ag/AgCl foi adotado com referência. A Figura 6 ilustra o arranjo utilizado para os ensaios.

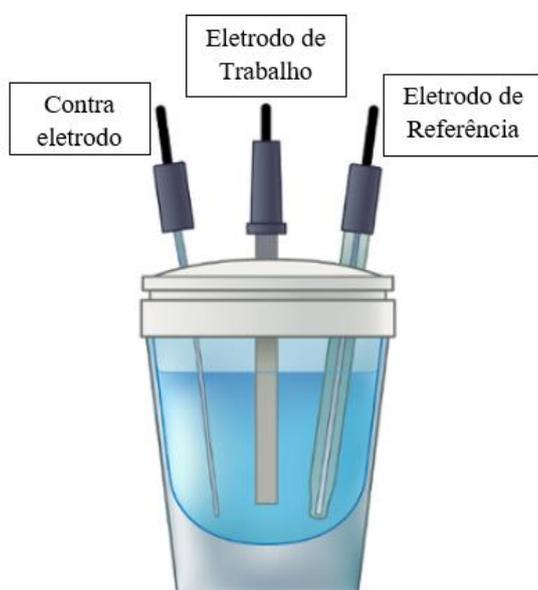


Figura 11 - Ilustração da célula eletroquímica convencional de três eletrodos [Adaptado de JoVE].

As curvas de polarização foram levantadas partido do OCP (potencial de circuito aberto) até ± 250 mV, com uma velocidade de varredura de 1 mV/s. Na impedância eletroquímica, por sua vez, variou-se a frequência de 10^4 a 10^{-2} Hz com amplitude de sinal de 10 mV. Foi mantido um tempo de estabilização de OCP de 30 minutos para ambos os ensaios.

Os ensaios foram realizados em triplicatas utilizando, para nível de comparação, dois eletrólitos, sendo eles: solução de NaCl 3,5% e NaCl 3,5% com concentração de 1000 ppm do extrato.

5.4 Ensaio Gravimétricos

Para os ensaios gravimétricos, as amostras tiveram suas áreas medidas e, após desengorduradas e secadas, suas respectivas massas pesadas em uma balança analítica fazendo uso de luvas e pinça para manusear. Os corpos de provas foram presos com um barbante de nylon e ficaram suspensos em contato com as soluções.

As amostras ficaram imersas nas soluções por um período de 7 dias, sendo retiradas nos intervalos de 1, 3, 5 e 7 dias. Todo o ensaio foi feito em triplicata.

Após o tempo de imersão, as amostras foram lavadas para retirar o excesso do produto de corrosão seguindo o esquema abaixo e por fim tiveram novamente suas massas registradas. Todo o ensaio gravimétrico foi realizado conforme a norma ASTM G-31.

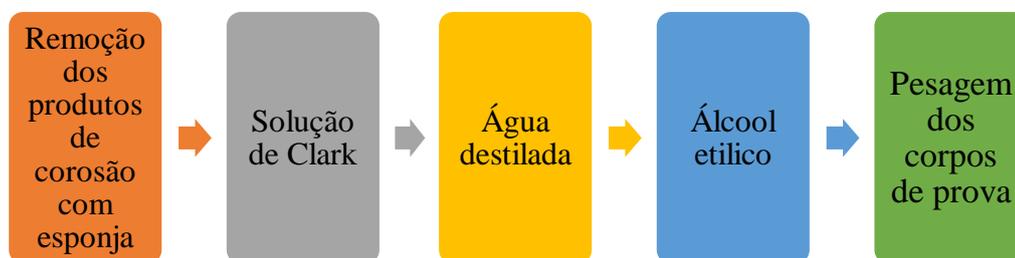


Figura 12- Esquema de limpeza das amostras após os dias de imersão na solução de NaCl 3,5% na ausência e presença do extrato.

5.5 Energia Superficial

Para determinar a energia superficial dos compostos adsorvidos sobre a superfície do substrato o ângulo de contato foi medido. As amostras ficaram imersas nas soluções expressas na Tabela 2. O aparato experimental utilizado para capturar as imagens foi um microscópio digital (Zoom 1600x câmera 2.0 Mps Usb), com iluminação LED como fundo reflexivo e de contraste, onde o líquido modelo disposto foi a água ultrapura. Para avaliar o ângulo formado entre o líquido e a superfície, por sua vez, utilizou-se do software ImageJ. A avaliação do grau de molhabilidade das superfícies foi determinado por meio do modelo de Girifalco-Good-Fowkes-Young (GGFY), adquirido pela equação de Young.

Tabela 3 - Soluções utilizadas para imersão das amostras utilizadas para determinar o ângulo de contato.

AMOSTRAS	SOLUÇÃO	TEMPO DE IMERSÃO	LÍQUIDO MODELO
A1	-	-	Água
A2	NaCl 3,5%	1 hora	Água
A3	NaCl 3,5% + 1000 ppm	1 hora	Água

5.6 Caracterização por MEV

As superfícies das amostras foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com o intuito de analisar a morfologia do filme de inibidor que foi adsorvido no substrato. Para a captura de imagens, os corpos de prova foram lixados em lixa d'água de 80 a 600 mesh, desgordurados em banho ultrassônico por cinco minutos e posteriormente imersos em solução de NaCl 3,5% e solução contendo uma concentração de 1000 ppm do extrato. Os tempos de imersão foram de 1h para a solução na ausência de extrato e de 1h e 3 dias na presença do extrato de *Anacardium Occidentale*. O microscópio eletrônico de varredura utilizado foi o JOEL, modelo JSM-5700. As imagens foram obtidas usando o sinal de elétrons secundário e tensão de 10 kV.

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Ensaio Eletroquímico

Para avaliação do extrato das folhas de cajueiro como inibidor de corrosão verde, curvas de polarização foram realizadas para o aço 1020 em meio de NaCl 3,5% na presença e na ausência do extrato. Através da Figura 13 é possível observar um grande deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos na presença do extrato. Por outro lado, os valores das densidades de corrente de corrosão praticamente não se alteram como pode ser visto nos parâmetros eletroquímicos apresentados na Tabela 4, os quais foram obtidos pelo método da extrapolação de Tafel.

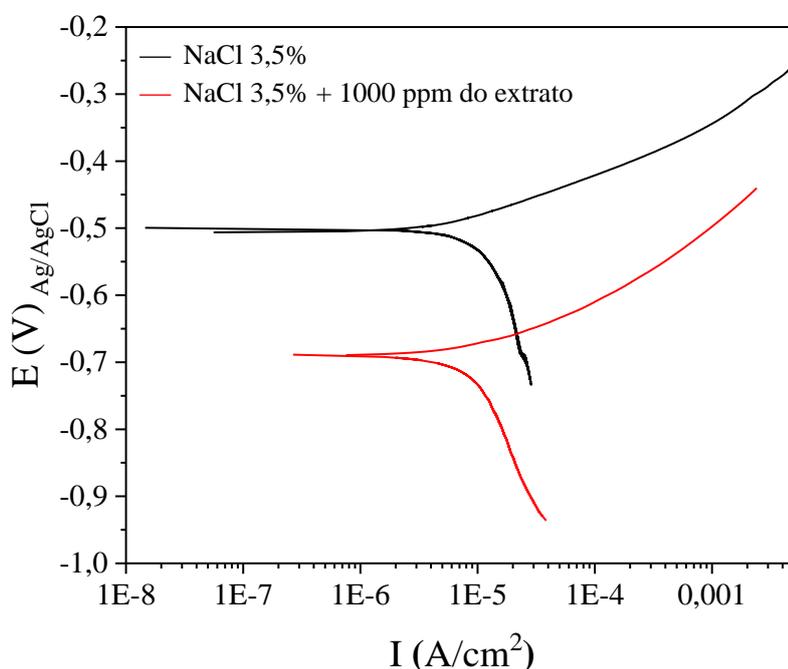


Figura 13 - Curvas de polarização anódica e catódica do aço 1020, na ausência e na presença do extrato de *Anacardium Occidentale*.

Tabela 4 - Parâmetros eletroquímicos do aço 1020 em NaCl 3,5% na ausência e presença do extrato de *Anacardium Occidentale*.

Concentração do extrato (ppm)	$-E_{corr}$ (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV)	$-\beta_c$ (mV)
0	$498,00 \pm 3,87$	$7,35 \pm 0,84$	$64,16 \pm 0,60$	$264,96 \pm 19,13$
1000	$687,00 \pm 3,03$	$6,53 \pm 0,37$	$67,10 \pm 0,93$	$252,07 \pm 16,05$

De acordo com DE SOUZA e colaboradores [3], as alterações do E_{corr} é um comportamento útil para entender o mecanismo de atuação de um inibidor, pois o deslocamento do potencial reflete qual reação, anódica ou catódica, é mais afetada. O potencial de corrosão é um parâmetro eletroquímico sensível a vários fatores como por exemplo, concentração do inibidor, estrutura química, espessura do filme protetor, morfologia e natureza da interface metal/solução.

Segundo AOUNIT e colaboradores [21], para que um inibidor seja considerado anódico ou catódico, uma alteração superior a 85 mV deve ser observada em relação ao potencial de corrosão na ausência do mesmo. Caso contrário, o inibidor deve ser considerado misto, ou seja, tanto a reação anódica como a catódica sofre alguma influência na presença do inibidor. De acordo com a Tabela 4, a variação de potencial observada é 189 mV em direção de valores mais negativos. Desta forma, o extrato de *Anacardium Occidentale* tem características de um inibidor catódico. Embora não tenha sido observado redução significativa nas correntes, os declives de Tafel (β_a e β_c) apresentados na Tabela 4, mostram o aumento de β_a e a diminuição de β_c na presença do inibidor. De acordo com a literatura, a queda dos valores de β_c estão relacionados com o espessamento da dupla camada elétrica gerada por grupos hidroxila ou fenólicos, enquanto que o aumento de β_a está diretamente relacionado com a dissolução do aço [23].

O deslocamento do potencial para valores mais negativos sugere que há uma interação entre as moléculas presentes no extrato e o metal. O complexo solúvel formado entre o ferro e os compostos presentes no extrato cria uma película protetora que inibe a corrosão do aço no meio estudado. Essa película quando adsorvida, impede que moléculas de água ou de oxigênio cheguem até a superfície metálica, afetando desta forma a termodinâmica e cinética da reação catódica e conseqüentemente da reação anódica. Comportamento semelhante foi observado por outros autores em sistemas diferentes [3, 23].

A eficiência do extrato como inibidor de corrosão foi obtida através da extrapolação de Tafel de acordo com a equação 1.

$$E\% = \left(1 - \frac{I'_{corr}}{I_{corr}}\right) \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde $E\%$, I'_{corr} e I_{corr} são a eficiência de inibição (em porcentagem) e a densidade de corrente na presença e ausência de inibidor, respectivamente.

A eficiência obtida de 11,15% é muito baixa, contudo, já era esperado pois praticamente não houve deslocamento da corrente de corrosão quando o extrato foi adicionado em NaCl 3,5%.

Medidas de impedância eletroquímica também foram realizadas neste estudo e são apresentadas na Figura 14. De acordo com o diagrama de Nyquist, as amostras apresentam arcos capacitivos bem definidos e achatados. Sabe-se que esse achatamento está relacionado com a presença de mais de uma constante de tempo associadas aos processos ocorridos na interface metal/eletrólito. Além disso, heterogeneidades características de eletrodos sólidos como por exemplo, rugosidade do substrato, presença de impureza, distribuição de sítios ativos, inclusões, contornos de grão, ocasionam o achatamento dos arcos capacitivos [24, 25].

Através dos diagramas é possível observar que na presença do extrato o diâmetro do arco capacitivo foi ligeiramente maior que o diâmetro do arco somente em NaCl 3,5%. Além disso, na presença do extrato um segundo arco capacitivo parece está sendo formado. Para confirmar tal evento seria necessário realizar medidas de impedância e frequências mais baixas, o que não foi possível realizar em tempo hábil para este trabalho. Na Tabela 4 estão resumidos os valores de resistência de polarização (R_p) e capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) do aço carbono nos dois meios analisados. O valor da capacitância foi calculado de acordo com a equação 2.

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi f_{m\acute{a}x} R_p} \quad \text{Equação 2}$$

Embora não se tenha observado grandes variações nos parâmetros, os resultados mostram que na presença do extrato ocorre um aumento da resistência de polarização e uma redução na capacitância. O aumento da R_p é atribuído a presença de um filme protetor sobre a superfície do aço. Esse filme, possivelmente formado por um complexo entre compostos presentes no extrato e o ferro, se adsorve na superfície e bloqueia a permeação de água, oxigênio e íons agressivos como por exemplo, os íons cloretos. A redução na capacitância é característica dos processos de adsorção onde moléculas de água originalmente adsorvidas na superfície do metal são deslocadas por moléculas do inibidor que posteriormente geram o filme protetor [3].

Com base nos dados das capacitâncias foi possível calcular a fração de cobertura da superfície (θ), através da equação 3. A fração de cobertura encontrada foi de 0,90 sugerindo que realmente um filme recobre a superfície do metal. Esses resultados corroboram como aqueles observados nas curvas de polarização que sugere que os compostos presentes no extrato se adsorvem na superfície do metal protegendo-o.

$$\theta = \frac{C_{dl}^0 - C_{dl}}{C_{dl}^0} \quad \text{Equação 3}$$

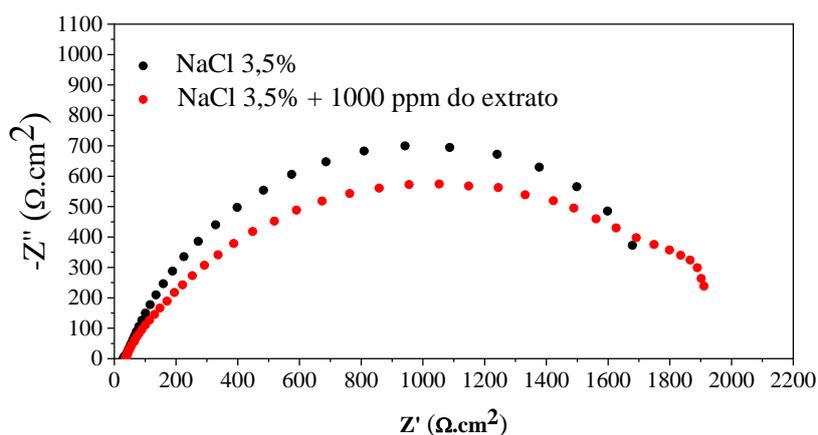


Figura 14 - Diagrama de Nyquist para o aço 1020 em meio de NaCl 3,5% na ausência e presença do extrato de *Anacardium Occidentale*.

Tabela 4 - Resistência de polarização, capacitância da dupla camada e fração de cobertura da superfície a partir dos dados de impedância eletroquímica para o aço 1020 na presença e ausência do extrato de *Anacardium Occidentale*.

Concentração do extrato (ppm)	R_p ($\Omega.cm^2$)	$C_{dl}(F.cm^{-2})$	θ
0	$2163,02 \pm 358,04$	$3,04 \times 10^{-3} \pm 8,85 \times 10^{-4}$	-
1000	$2177,16 \pm 141,31$	$2,64 \times 10^{-4} \pm 1,08 \times 10^{-4}$	$0,90 \pm 0,07$

6.2 Ensaios Gravimétricos

Como objetivo de melhor determinar a eficiência do extrato de *Anacardium Occidentale* como inibidor de corrosão para o aço em meio de NaCl 3,5% ensaios de perda de massa foram realizados nos períodos de 1, 3, 5 e 7 dias de imersão. A taxa de

corrosão e eficiência do inibidor foram calculadas através das equações 4 e 5, respectivamente. As eficiências do extrato para diferentes dias de imersão são apresentadas na Tabela 5.

$$v = \frac{kW}{At\rho} \quad \text{Equação 4}$$

$$E = \frac{(v_0 - v)}{v_0} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde, para equação 4,

k: constante (87600 mm/ano);

W: perda de massa em g;

A: área exposta em cm²;

t: tempo de imersão em horas;

ρ : massa específica do material em g/cm³.

Para a equação 2,

v_0 : taxa de corrosão sem inibidor;

v: taxa de corrosão com inibidor.

Tabela 5 - Eficiência do extrato na corrosão do aço 1020 em meio de NaCl 3,5%.

<i>Dias</i>	<i>Eficiência (%)</i>
1 dia	6,67 ± 1,66
3 dias	46,12 ± 6,59
5 dias	41,73 ± 3,80
7 dias	49,54 ± 0,61

Os resultados mostram que a eficiência do extrato aumenta com o tempo de imersão. O menor valor registrado por um dia foi 6,67 ± 1,66 %, entretanto, a partir de três dias, a eficiência alcança valores superiores a 40%. Os resultados sugerem que a formação do filme protetor ocorre de forma mais efetiva por volta do terceiro dia. Além disso, os resultados apontam que o complexo formado pode estar ocorrendo entre os compostos presentes no extrato e os íons Fe²⁺ ou Fe³⁺, uma vez que produtos de corrosão já estão presentes na superfície do metal neste período de imersão. MACEDO e colaboradores [4] estudaram o efeito inibidor de derivados de imidazol na corrosão do ferro em meio de NaCl 3,5%. Através de cálculos químicos, os autores concluíram por

meio das energias de interação que os complexos formados são mais favoráveis entre os íons metálicos do que o metal no seu estado de oxidação zero. Dentre esses, os complexos mais estáveis são formados entre os inibidores e os íons Fe^{3+} .

Pode-se dizer que o extrato obtido de *Anacardium Occidentale*, a uma concentração de 1000 ppm, atua como inibidor de corrosão, porém apresenta eficiência bastante inferior que a de outros inibidores verdes já estudados na literatura [3,26,27].

6.3 Energia Superficial

Medidas de ângulo de contato e energia superficial com a água foram realizadas para verificar o caráter hidrofóbico do extrato de *Anacardium Occidentale*.

Nas Figuras 15 e 16 estão representados os gráficos de barra para os ângulos de contato e energia superficiais medidos em três condições: 1) referência; 2) imerso em solução de NaCl 3,5% durante uma hora; e 3) imerso em solução contendo o inibidor durante uma hora.

Analisando a Figura 15, observa-se que o ângulo de contato encontrado para o aço 1020 foi de 66° . Após a imersão em NaCl 3,5% durante uma hora, o ângulo de contato diminui para 24° . Esse resultado é coerente devido a formação de produtos inorgânicos polares sobre a superfície do aço, os quais aumentaram a sua molhabilidade. Por fim, depois da imersão na solução contendo inibidor, o do ângulo de contato medido foi 64° , apresentando um caráter mais hidrofóbico, quando comparado com a superfície imersa na solução de NaCl 3,5%.

Mais uma vez os resultados mostram que as moléculas do extrato adsorvem na superfície do metal e formaram um filme, impedindo a interação da água e/ou moléculas de oxigênio com a superfície do aço. Os resultados de ângulo de contato corroboram com os ensaios eletroquímicos, sobretudo com os dados de capacitância. Comportamentos semelhantes foram encontrados na literatura para outros inibidores verdes [3].

Os valores de energia superficial foram calculados por meio da equação 6:

$$\gamma_{SV} = 0,25 \times \gamma_{LV} \times (1 + \cos\theta)^2 \quad \text{Equação 6}$$

Onde γ_{SV} , γ_{LV} e θ , são a energia superficial, a tensão superficial do líquido utilizado (72,75 mN/m para a água) e o ângulo de contato medido entre o líquido e a superfície.

Pela equação acima e por meio da Figura 16, tem-se que a energia superficial é inversamente proporcional ao ângulo de contato, ou seja, as amostras que apresentaram menores valores de energia superficial foram a de referência e a imersa na presença de inibidor, como consequência do filme de inibidor formado.

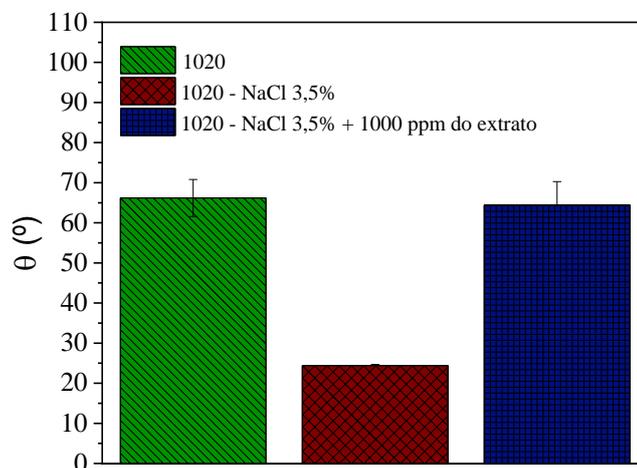


Figura 15 - Ângulo de contato das amostras.

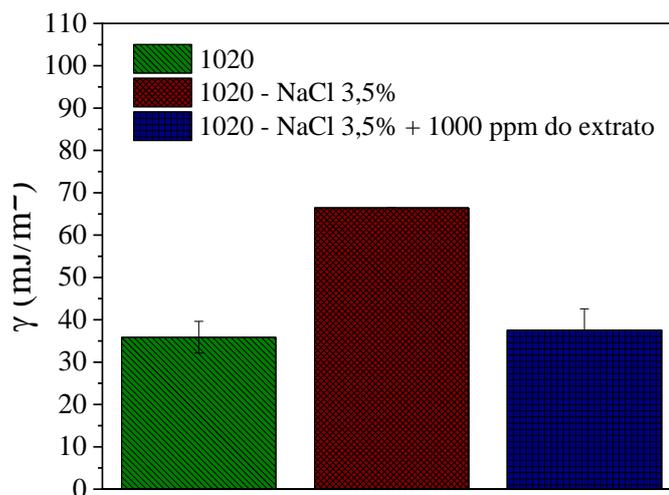


Figura 16 - Energia de superfície das amostras.

6.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As amostras foram avaliadas via microscopia eletrônica de varredura com o objetivo de caracterizar morfologicamente as superfícies do aço na presença e na ausência do extrato. Na Figura 17 a-b são apresentadas as imagens obtidas após 1h de imersão em NaCl 3,5%. Além dos arranhões da lixa é possível notar a presença de depósitos de NaCl espalhados sobre a superfície. Por outro lado, na presença do extrato, Figura 18 c-d, observa-se placas distribuídas sobre o substrato. Contudo, essas placas parecem não

recobrir a superfície completamente. Esse resultado pode justificar a baixa eficiência do extrato como inibidor de corrosão para tempos curtos de imersão.

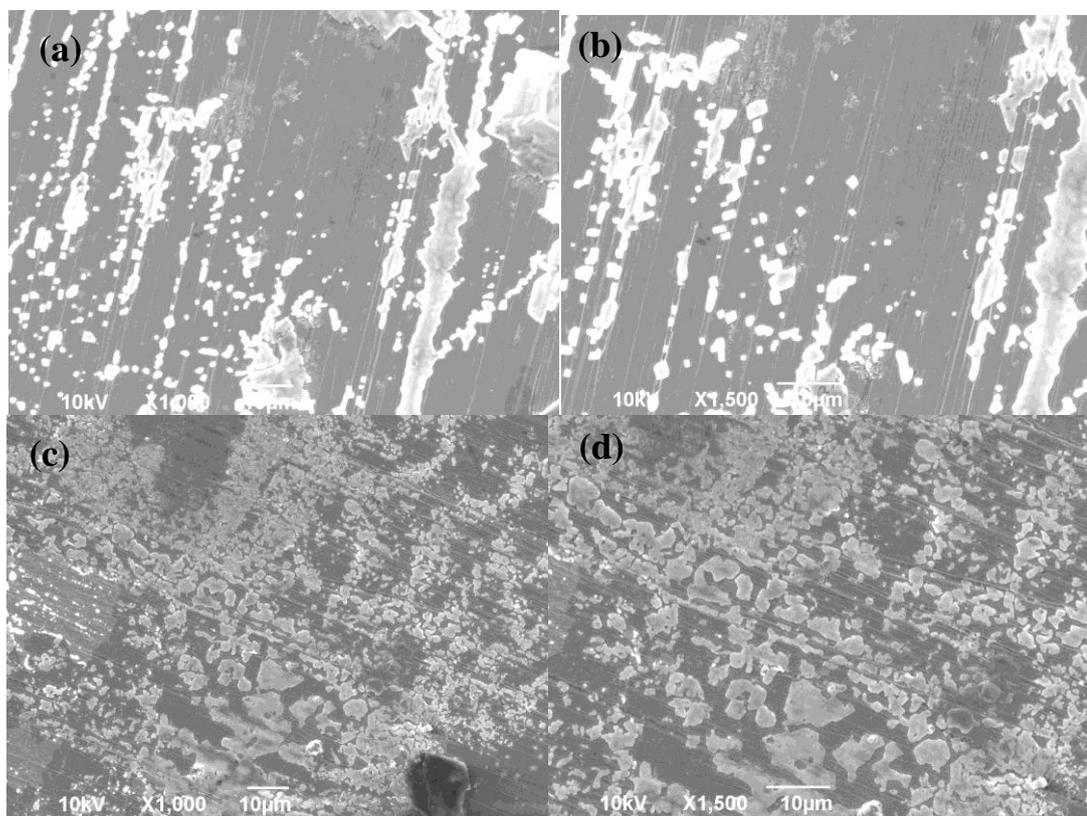


Figura 17 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície do aço 1020 em diferentes aumentos: a) 1h de imersão na ausência do extrato, aumento de 1000x ; b) 1h de imersão na ausência do extrato aumento de 1500x; c) 1h de imersão na presença do extrato com aumento de 1000x e d) 1h de imersão na presença do extrato com aumento de 1500x.

A Figura 18 apresenta a superfície do aço após 3 dias de imersão na presença do extrato. É importante notar que após esse período de imersão, as placas inicialmente observadas desaparecem e uma superfície com uma cobertura mais homogênea é observada. Vale salientar que de acordo com os ensaios de perda de massa, após três dias de imersão foi observado um aumento na eficiência do inibidor. A presença de depósitos de NaCl também é notada na imagem, contudo nenhum pite foi encontrado na superfície após esse tempo de imersão, essa informação reforça que o extrato de *Anacardium Occidentale* tem potencial para ser usado com inibidor de corrosão. No entanto, são necessários estudos mais sistemáticos variando a concentração do extrato, temperatura e tempo de imersão.

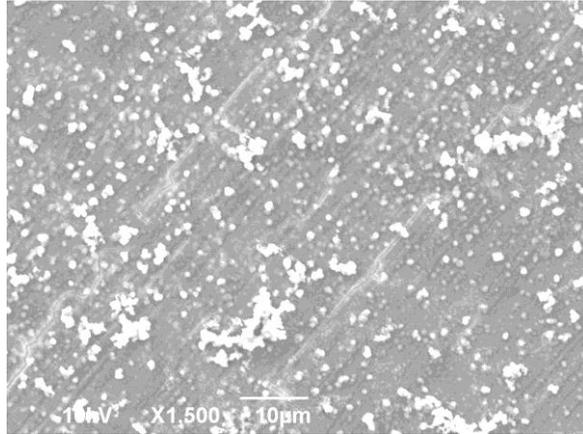


Figura 18 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície do aço 1020 na presença do extrato após 3 dias de imersão.

7. CONCLUSÃO

- O extrato de *Anacardium Occidentale* atua como inibidor de corrosão verde para o aço 1020 em meio de NaCl 3,5%, apresentando aumento na eficiência a partir de 3 dias de imersão;
- Os ensaios eletroquímicos revelaram que o extrato de *Anacardium Occidentale* funciona como inibidor catódico. A presença deste no meio corrosivo reduz a susceptibilidade à corrosão do aço 1020 aumentando a resistência de polarização e reduzindo a capacitância do material;
- O mecanismo de proteção do inibidor ocorre através da formação de um complexo entre as moléculas do extrato e os íons ferro. Esse complexo se adsorve na superfície do metal e forma uma camada de proteção impedindo a permeação de oxigênio, água e íons cloretos;
- A camada de proteção formada apresentou caráter mais hidrofóbico quando comparado com a superfície na ausência do inibidor.

8. TRABALHOS FUTUROS

- Variar a concentração do extrato com o objetivo de investigar melhor o efeito inibidor do extrato de *Anacardium Occidentale*;
- Avaliar o desempenho do extrato *Anacardium Occidentale* em meio ácido;
- Investigar o comportamento do extrato de *Anacardium Occidentale* em função da temperatura;
- Realizar isotermas de adsorção para classificar o mecanismo como quimisorção ou fisissorção.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MOHAMMED., H. *et al.* **Corrosion inhibition studies of cashew nut (*Anacardium occidentale*) on carbon steel in 1.0 M hydrochloric acid environment.** *Elsevier*, Selangor Darul Ehsan, v. 229, pp. 82-84, jun. 2018.
2. GENTIL, V. **Corrosão.** 6ª edição. ed. rev. e atual. Rio de Janeiro: Gen LTC, 2017.
3. SOUZA, F. S. *et al.* **Adsorption behavior of caffeine as a green corrosion inhibitor for copper.** *Elsevier*, Santa Maria, v. 32, pp. 2436-2444, jul. 2012.
4. MACEDO, M. C. S. S. *et al.* **Iron Corrosion Inhibition by Imidazoles in 3.5% NaCl Medium: Experimental and Theoretical Results.** *Journal of The Electrochemical Society*, Rio de Janeiro, v. 159, pp. 160-169, jan. 2012.
5. BELLO, M., OCHOA, N., BALSAMO, V., *et al.* **Modified cassava starches as corrosion inhibitors of carbon steel: An electrochemical and morphological approach.** *Carbohydrate Polymers*, v. 82, pp. 561-568, out. 2010.
6. JUNIOR, P. E. S. **Estudo de inibidor de corrosão a base de imidazolina quaternária para aplicação na indústria de petróleo e gás em condições de altas temperaturas e pressão.** Dissertação de M.Sc. USP, São Paulo, SP, 2020.
7. ROCHA, J. C. **Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais.** Tese de D.Sc. UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2013.
8. PIMENTEL, C.R.M. **Aspectos da distribuição e produção de caju no Estado de Ceará:** Fortaleza: CNPCa, 1988. 12p. (Embrapa-CNPCa. Documentos, 01).
9. COSTA, K. S. **Trabalho e ideologia: o discurso da autonomia e da liberdade no beneficiamento da castanha de caju.** Tese de D.Sc. UFS, São Cristóvão, SE, 2018.
10. RIEDER, E. S., BRUSAMARELLO, V., BIANCHI, A. L., *et al.* **Investigação dos principais processos de corrosão em estações de energia elétrica do Estado do RS.** *Matéria*, v.14, pp. 1000-1014, 2009.
11. VESPA, A. S. **Avaliação de inibidores de corrosão em meios agressivos que simulam os de produção de petróleo.** Dissertação de M.Sc. USP, São Paulo, SP, 2017.
12. MACEDO, M. C. S. S. **Estudo experimental e teórico do mecanismo de inibição do imidazol e cinco derivados sobre a corrosão do ferro em meio de NaCl 3,5%.** Tese de D.Sc. UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2010.

13. VOROBYOVA, V. SKIBA, M. **Peach Pomace Extract as Novel Cost-Effective and High-Performance Green Inhibitor for Mild Steel Corrosion in NaCl Solution: Experimental and Theoretical Research.** *Waste and Biomass Valorization*, v.12, pp. 4623-4641, jan. 2021.
14. ALJOURANI, J., RAEISSI, K. and GOLOZAR, M.A. **Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution.** *Corrosion science*, v. 51, pp 1836-1843, ago. 2009.
15. RUTHVEN, D. M. **Principles of Adsorption and Adsorption Process.** Ed. John Wiley&Sons, New York, 1984.
16. GOPIRAMAN, M. et al. **An investigation of mild carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid medium by environment friendly green inhibitors.** *Journal of Coatings Technology Research*, v. 9, pp. 15-26, out 2011.
17. Custos da corrosão. DTCPM. Disponível em: https://www.spmateriais.pt/corrosaoeprotecao/?page_id=227&doing_wp_cron=1683660581.9608979225158691406250>. Acesso em: 04 de maio de 2023.
18. Corrosão provoca perdas de 30% da produção mundial de ferro e aço. Notícias de Mineração Brasil, 2020. Disponível em: <https://www.noticiasdemineracao.com/empresas/news/1395724/corros%C3%A3o-provoca-perdas-de-30-da-produ%C3%A7%C3%A3o-mundial-de-ferro-e-a%C3%A7o#:~:text=Em%202019%2C%20por%20exemplo%2C%20o,corros%C3%A3o%2C%20segundo%20informou%20a%20empresa>>. Acesso em: 04 de maio de 2023.
19. ROCHA, J. C.; GOMES, J. A. C. P.; D'ELIA, E. **Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais.** Painel PEMM, Rio de Janeiro, 2010.
20. BARBOUCHI, M. et al. **Theoretical modeling and experimental studies of Terebinth extracts as green corrosion inhibitor for iron in 3% NaCl medium.** *Journal of King Saud University – Science*, v. 32, pp. 2995-3004, out. 2020.
21. AOUNITI, A. et al. **Anticorrosion potential of new synthesized naphthamide on mild steel in hydrochloric acid solution:** Gravimetric, electrochemical, surface morphological, UV-visible and theoretical investigations. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, v. 10, pp. 1193-1210, set. 2018.

22. AFIA, L. *et al.* **Argan hulls extract: green inhibitor of mild steel corrosion in 1M HCl solution.** *Research on Chemical Intermediates*, v. 38, pp. 1707-1717, fev. 2012.
23. RIZVI, M. *et al.* **Investigation of “Propolis” as a Green inhibitor of SAE 1010 Carbon Steel Corrosion in 3,5% NaCl Environment.** *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 59, pp. 9328-9339, abr. 2020.
24. WANG, X., GAO, Y., LI, K., *et al.* **Effect of yttrium on the corrosion behaviour of 09CrCuSb alloy in concentrated sulphuric acid.** *Corrosion Science*, v. 69, pp. 369-375, jan. 2013.
25. BEHPOUR, M., GHOREISHI, S. M., MOHAMMADI, N., *et al.* **Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel.** *Corrosion Science* v. 52, pp. 4046-4057, ago. 2010.
26. CHRAKA, A. *et al.* **Identification of Potential Green Inhibitors Extracted from *Thymbra capitata* (L.) Cav. For the Corrosion of Brass in 3% NaCl Solution:** Experimental, SEM-EDX Analysis, DFT Computation and Monte Carlo Simulation Studies. *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*, v. 6. n. 80, jun. 2020.
27. VOROBOYA, V. SKIBA, M. GNATKO, E. **Agri-food wastes extract as sustainable-green inhibitors corrosion of steel in sodium chloride solution: A close look at the mechanism of inhibiting action.** *South African Journal of Chemical Engineering*, v. 43, pp. 272-295, jan. 2023.