



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ  
PRÓ- REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO  
CAMPUS MINISTRO REIS VELLOSO  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM BIOTECNOLOGIA**

**FRANCISCO MARCELINO ALMEIDA DE ARAUJO**

**PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS DO EXTRATO RICO EM ALCALOIDES  
PRODUZIDO A PARTIR DO RESIDUO DA CADEIA PRODUTIVA DO JABORANDI  
(*PILOCARPUS MICROPHYLUS STAFF* )**

**PARNAÍBA  
2013**

**FRANCISCO MARCELINO ALMEIDA DE ARAUJO**

**PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS DO EXTRATO RICO EM ALCALOIDES  
PRODUZIDO A PARTIR DO RESIDUO DA CADEIA PRODUTIVA DO JABORANDI  
(*PILOCARPUS MICROPHYLUS STAFF* )**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Linha de Pesquisa: Química e Bioquímica Aplicada à Biotecnologia

Orientador: José Roberto de Souza Almeida Leite

FICHA CATALOGRÁFICA  
Universidade Federal do Piauí  
Biblioteca Setorial Prof. Cândido Athayde – Campus Parnaíba  
Serviço de Processamento Técnico

A663p Araújo, Francisco Marcelino Almeida de.

Propriedades anticorrosivas do extrato rico em alcaloides produzidos a partir do resíduo da cadeia produtiva do jaborandi (*Pilocarpus Microphylus* Staff) [manuscrito] / Francisco Marcelino Almeida de Araújo. – 2013.

52 f. : il. color.

Impresso por computador (printout).

Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) – Universidade Federal do Piauí, 2013.

Orientação: Prof. Dr. José Roberto de Souza Almeida Leite.

1. Corrosão. 2. Alcaloide. 3. Pilocarpina. 4. Epiisopiloturina. 5. Jaborandi. 6. cast- ting. I. Título.

CDD: 660.6

Francisco Marcelino Almeida de Araújo

PROPRIEDADES ANTICORROSIVAS DO EXTRATO RICO EM ALCALOIDES  
PRODUZIDO A PARTIR DO RESIDUO DA CADEIA PRODUTIVA DO  
JABORANDI (*PILOCARPUS MICROPHYLUS STAFF*)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Universidade Federal do Piauí, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia.

Aprovada em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_

---

Prof. Dr. José Roberto de Souza Almeida Leite  
UFPI (Orientador)

---

Prof. Dr. José Ribeiro dos Santos Junior  
UFPI (Co Orientador)

---

Prof. Dr. Francisco das Chagas Alves Lima  
UESPI

---

Prof. Dr. Joilson Ramos de Jesus  
UFPI

Parnaíba - PI  
2013

# Agradecimentos

Ao Grande Arquiteto do Universo pelo sopro de vida que ainda permanece circulando em mim.

Aos meus pais, Augusto e Lourdes, pela renúncia de muita coisa pra manter eu e meus irmãos no caminho, por toda dedicação e afinco, pela preocupação e noites sem dormir esperando eu voltar pra casa depois do trabalho ou da universidade, enfim, por todo esse amor que é recíproco e eterno, só tenho a agradecer todos os dias eternamente.

Aos meus irmãos, Emely (Thainara, a menina das selvas) e Augusto (Gutinho) por todo amor e admiração recíproca que mesmo distantes sempre estivemos junto de alguma maneira seja virtualmente ou via telefone, e sempre um apoiando o outro em tudo.

À minha esposa Francisca (Francimar), um anjo maravilhoso que apareceu na minha vida, sempre me ajudando e apoiando em todas as situações. Sempre companheira e paciente, sou a pessoa mais realizada no mundo por tê-la como esposa.

À minha vizinha Bernarda que desde sempre incentivava seus filhos e netos a seguir o caminho dos estudos, hoje sou o que sou por causa dessa pessoa maravilhosa e que tenho o prazer de poder dizer que a amo quase todos os dias.

Ao meu orientador José Roberto, que muitas vezes é visto com muita admiração por todos devido sua mente funcionar a 100 por hora e conseguir colocar na prática muitas das ideias que ele tem e ter recebido um engenheiro como seu orientando, agradecer também pelo presente dado por ele de me colocar sob a co-orientação de outro “monstro” da área de pesquisa: o professor José Ribeiro. Não é qualquer um que é orientado por uma dupla de Zés do nível deles, pra mim é uma honra e um grande incentivo de continuar pesquisando após o término do mestrado.

À minha primeira orientadora a qual me iniciou na área de pesquisa a quem tenho imensa admiração e amizade, Dra. Elen Lobato.

Ao Anderson (Tesouro), por seu grande apoio, incentivo e por sempre estar do meu lado. Sempre que lembro de quando iniciamos os estudos para entrar no mestrado e comparo com os dias de hoje em que estamos na reta final da nossa pós, afloram naturalmente um sentimento de nostalgia e felicidade de ter um cara desse como um irmão que eu escolhi que muitos chamam de “amigo”(amigo suíno).

À minha eterna amiga Leiz (caguíça) por tudo que fez e faz por mim e pelo Biotec, e por sua disponibilidade de ajudar quem precisa sem esperar nada em troca. Ao meu outro amigo suíno Renan, por sempre ter uma palavra amiga e estar junto nos momentos da guitarra, dos Zeldas e nas dificuldades também. Esse é outro grande irmão parnaibano.

Ao grande parceiro Flávio Alves (Flálves) que topa qualquer parada, de uma saída pra pizza à virar noite desenrolando trabalho científicos ou jogando Mortal Kombat na casa dos outros.

A todos os professores do Programa de Mestrado em Biotecnologia pelos ensinamentos e principalmente pela amizade formada e fortalecida com a maioria deles, tenho uma consideração imensa por todos e o que fica no coração é a saudade do clima da sala de aula (o tempo foi cruel, passou muito rápido).

À secretária Programa de Mestrado em Biotecnologia na pessoa da grande Selmira, só tenho a agradecer e muito por tudo que ela fez e faz por nós e pelo curso. Uma excelente pessoa, grande amiga, que é a peça fundamental para o funcionamento do nosso mestrado.

A todos os colegas da turma, pela convivência, aprendizado e situações engraçadas que passamos juntos, apelidos como Talibã (dado ao Thayson) e Tesouro (ao Anderson) viraram ícones. O que resta é muita saudades de todos vocês.

Mi o sute temo Myôri wa sute-zu  
Mesmo que sacrifique minha vida nunca sacrificarei meu nome  
Miyamoto Musashi

# Resumo

Propriedades anticorrosivas do extrato rico em alcaloides produzidos a partir do resíduo da cadeia de produção do jaborandi. Os custos anuais relacionados à corrosão e prevenção de corrosão tem sido responsável por constituir uma parte significativa do Produto Interno Bruto no mundo ocidental. Em adição aos custos econômicos e atrasos tecnológicos, a corrosão pode conduzir a falhas estruturais que tem consequências dramáticas para seres humanos e ao meio ambiente. Neste contexto observa-se a necessidade de desenvolvimento constante da tecnologia de revestimentos. Além da composição do revestimento, que consiste de ligantes, pigmentos, solventes, extensores e aditivos; o desempenho e durabilidade dos revestimentos anticorrosivos depende de vários parâmetros diferentes, tal como o tipo de substrato, pré-tratamento do substrato, espessura do revestimento, adesão entre o substrato e o revestimento, bem como vários parâmetros ambientais externos. A busca por produtos naturais aplicados em revestimentos anticorrosivos tem sido de grande importância industrial, uma das vantagens é o menor consumo de energia na sua produção comparado à produção de componentes sintéticos. Extratos de plantas são vistos como uma fonte rica de componentes químicos sintetizados naturalmente que podem ser extraídos por procedimentos simples e de baixo custo. As substâncias podem ser do tipo alcaloides como quinina, esticnina e nicotina que foram estudados como inibidores de corrosão em meios ácidos. Devido a aplicabilidade de compostos nitrogenados com atividade anticorrosiva neste trabalho foi utilizado extrato rico em alcaloides da folha do jaborandi, tendo como alcaloide majoritário a epiisopiloturina utilizados como protetores da corrosão. O trabalho envolveu a formação de filmes sobre substrato de aço 1020, que foram previamente polidos com uma sequência de lixas (n<sup>o</sup> 180 a 1200). Essas peças foram submetidas a ensaios de corrosão acelerado, por análise de polarização em meio salino e medidas de impedância. Os filmes obtidos sobre o aço 1020 apresentaram boa aderência e uniformidade. As chapas cobertas com filmes do extrato mostraram-se resistente à corrosão em ambiente salino.

**Palavras-chaves:** corrosão; alcaloide; pilocarpina; epiisopiloturina; jaborandi; casting.

# Abstract

Anticorrosive properties of the extract rich in alkaloids produced from the residue of the production chain jaborandi. Annual costs related to corrosion and corrosion prevention has been responsible for constituting a significant part of the GDP in the Western world. In addition to the economic costs and technological delays, corrosion can lead to structural failure which has dramatic consequences for humans and the environment. In this context it is observed the need for continued development of coatings technology. In addition to the coating composition, consisting of binders, pigments, solvents, extenders and additives, the performance and durability of anticorrosive coatings depends on many different parameters, such as substrate type, substrate pretreatment, coating thickness, adhesion between the substrate and coating, as well as various external environmental parameters. The search for natural products applied anticorrosive coatings has been of great industrial importance, one of the advantages is the lowest power consumption in its production compared to the production of synthetic components. Plant extracts are viewed as a rich source of naturally synthesized chemicals that can be extracted by simple procedures and low cost. The substances can be of the type alkaloids such as quinine, strychnine and nicotine was studied as a corrosion inhibitor in acid media. Because the applicability of nitrogenous compounds with corrosion activity in this paper uses rich extract alkaloids leaf jaborandi, having as the major alkaloid epiisopiloturina used as corrosion protectors. The work involves the formation of films on substrate 1020 steel that were previously polished with wet sandpaper (No. 180-1200). These pieces were subjected to accelerated corrosion tests, by analysis of polarization in saline and impedance measurements. The films obtained on 1020 steel exhibit good adhesion and uniformity. Plates covered with films of the extract proved resistant to corrosion in saline environment.

Key-words: corrosion; alkaloid; pilocarpin; epiisopiloturin; jaborandi; casting.

# Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação esquemática mostrando a etapa de obtenção de um material metálico e o efeito da corrosão no mesmo . . . . .	19
Figura 2 – Esquema de pilha eletroquímica . . . . .	23
Figura 3 – Representação da proteção catódica . . . . .	25
Figura 4 – <i>Pilocarpus microphyllus</i> . A- exemplar de <i>Pilocarpus microphyllus</i> em podagem; B- extrato rico em alcaloides; C - cromatograma do extrato rico em alcaloides mostrando a quantidade de epiisopiloturina superior à pilocarpina; D- estrutura molecular da Pilocarpina e Epiisopilocarpina. . . . .	41
Figura 5 – Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020 em simulação de água do mar (3% NaCl) em diferentes concentrações de EREPI à temperatura ambiente. . . . .	42
Figura 6 – Diagrama de Nyquist dos filmes nas referidas concentrações em substrato de aço carbono 1020 sob imersão em solução salina a (3,0% NaCl). . . . .	43
Figura 7 – Curva do Diagrama de Bode em fase dos filmes nas referidas concentrações em substrato de aço (carbono 1020) sob imersão em solução salina (3,0% NaCl). . . . .	44
Figura 8 – Curva do Diagrama de Bode em impedancia dos filmes nas diferentes concentrações em substrato de aço carbono 1020 sob imersão em solução salina (3,0% NaCl). . . . .	44
Figura 9 – Modelo de circuito equivalente usado para ajustar os dados do experimento de impedancia eletroquímica das amostras sob ambiente salino (3% NaCl). . . . .	45

# Lista de tabelas

Tabela 1 – Composição química do aço (carbono 1020) seguindo o padrão AISI-SAE (SHIELD, 2006) . . . . .	15
Tabela 2 – Alcalóides derivados das espécies do gênero <i>Pilocarpus</i> e algumas atividades biológicas (SANTOS; MORENO, 2004). . . . .	33
Tabela 3 – Resultados derivados das medidas de polarização potenciodinâmica. . .	42

# Sumário

1	Introdução . . . . .	13
1.1	Metais Ferrosos e Não Ferrosos. . . . .	14
1.1.1	Ligas Ferrosas . . . . .	14
1.1.1.1	Aço - Carbono . . . . .	14
1.1.2	Ligas não-ferrosas . . . . .	16
1.2	Mecanismo de corrosão . . . . .	17
1.2.1	Corrosão Metálica . . . . .	17
1.2.2	Processos Eletroquímicos . . . . .	21
1.3	Proteção da Corrosão . . . . .	24
1.3.1	Processo Catódico . . . . .	24
1.3.2	Barreira Inibidora . . . . .	26
1.3.2.1	Barreira Física. . . . .	27
1.3.2.2	Inibição – Passivação Anódica . . . . .	28
1.3.2.3	Barreira Eletroquímica . . . . .	28
1.4	Agentes Orgânicos Inibidores . . . . .	29
1.4.1	Adesão . . . . .	31
1.5	Alcalóides . . . . .	32
1.5.1	Epiisopiloturina . . . . .	34
1.6	Testes de Avaliação da Corrosão . . . . .	35
2	Materiais e Métodos . . . . .	38
2.1	Eletrodo de Trabalho e Solução Salina . . . . .	38
2.2	Preparação da Solução com o Extrato . . . . .	38
2.3	Preparação dos Filmes de Alcaloide . . . . .	38
3	Resultados e Discussão . . . . .	40
3.1	Observação da Superfície . . . . .	40
3.2	Avaliação da Corrosão Eletroquímica . . . . .	40
4	Conclusão . . . . .	46
	Referências . . . . .	47

# 1 Introdução

Os custos anuais relacionados à corrosão e prevenção de corrosão tem sido responsáveis por constituir uma parte significativa do Produto Interno Bruto no mundo ocidental. Embora não exista consenso quanto aos valores, problemas de corrosão são claramente de grande importância na sociedade moderna. Em adição aos custos econômicos e atrasos tecnológicos, a corrosão pode conduzir a falhas estruturais que tem consequências dramáticas para seres humanos e ao meio ambiente. Relatos de falhas de corrosão de pontes, edifícios, aeronaves, automóveis e tubulações de gás não são incomuns. Ao longo das últimas décadas, revestimentos orgânicos e inorgânicos têm sido amplamente aplicados para proteção de metais contra corrosão. Em muitas áreas da tecnologia de revestimentos, a luta contra corrosão teve progresso significativo nos últimos anos (SORENSEN *et al.*, 2009). Como exemplo, o desenvolvimento de ligas metálicas resistentes à corrosão que permite a operação de equipamentos de processos críticos em ambientes altamente corrosivos em uma gama cada vez mais ampla de condições.

Apesar das melhorias significantes na tecnologia de revestimentos, alguns problemas persistem em relação à proteção de metais a longo prazo em ambientes agressivos. Embora a indústria de óleos e oleodutos tenham desenvolvido métodos de proteção catódica confiáveis e sistemas de monitoramento que permitem operação segura em ambientes agressivos ao metal, essas indústrias também tem experiência com falhas de revestimentos (SHERAR; KEECH; SHOESMITH, 2013; PANDARINATHAN *et al.*, 2013).

As legislações internacionais objetivam a redução de emissão de componentes orgânicos voláteis devido à poluição que esses compostos acarretam ao meio ambiente, o que vem causando mudanças na indústria de revestimento anticorrosivo. Um aspecto importante no desenvolvimento de novos componentes orgânicos voláteis compatíveis, sistemas de revestimento anticorrosivos de alto desempenho é através do conhecimento dos componentes utilizados em revestimento anticorrosivo, suas interações, seus avanços e limitações, assim como um detalhado conhecimento dos modos de falhas dos revestimentos anticorrosivos (TRUC *et al.*, 2002; RANI; BASU, 2012).

Sabe-se que os materiais metálicos são os mais suscetíveis ao fenômeno de corrosão. E sendo a corrosão um processo absolutamente espontâneo que transforma, constantemente, os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixem de satisfazer os fins a que se destina, a degradação de estruturas metálicas pode ser considerado um problema mundial (RANI; BASU, 2012).

Al-Fozan *et al.*(2005) comparou a corrosão do aço carbono com a corrosão de outras ligas, concluindo que a taxa de corrosão do aço carbono (1020) foi a mais alta em

todos os testes efetuados.

O conhecimento das características dos componentes das ligas metálicas é de fundamental importância para o entendimento do sistema substrato – revestimento, principalmente ao que se refere à concentração de ferro.

## 1.1 Metais Ferrosos e Não Ferrosos

### 1.1.1 Ligas Ferrosas

As ligas ferrosas são aquelas onde o ferro é o constituinte principal e são produzidas em maiores quantidades do que qualquer outro tipo de metal. Essas ligas são especialmente importantes como materiais de construção em engenharia. Seu amplo uso é o resultado de três fatores (GENTIL, 2011):

- Compostos contendo ferro existem em quantidades abundantes no interior da crosta terrestre;
- O ferro metálico e as ligas de aço podem ser produzidos usando técnicas de extração, beneficiamento, formação de ligas e fabricação relativamente econômicas;
- As ligas ferrosas são extremamente versáteis, no sentido em que elas podem ser adaptadas para possuir uma ampla variedade de propriedades físicas e mecânicas.

A principal desvantagem de muitas ligas ferrosas é a sua suscetibilidade à corrosão. Dentre as ligas ferrosas, uma das mais importantes é a liga carbono devido suas propriedades e aplicações.

#### 1.1.1.1 Aço - Carbono

Os aços são ligas ferro-carbono que podem conter concentrações apreciáveis de outros elementos de formação de liga; existem milhares de ligas que possuem composições e/ou tratamentos térmicos diferentes. Os aços mais comuns são classificados de acordo com a sua concentração de carbono em tipos com baixo, médio e elevado teor de carbono. Os aços comuns ao carbono contêm apenas concentrações residuais de impurezas além do carbono e de um pouco de manganês (COMMITTEE, 2005).

Dentre os diferentes tipos de aço, os produzidos em maiores quantidades se enquadram na classificação de baixo teor de carbono. Essas ligas são

relativamente moles e fracas, porém possuem uma ductilidade e uma tenacidade excepcionais; adicionalmente elas são usináveis, soldáveis e, dentre os tipos de aço, são os mais baratos de serem produzidos (GENTIL, 2011). O aço carbono é o material de engenharia mais utilizado, e é responsável por aproximadamente 85% da produção mundial anual de aço. Apesar de sua resistência relativamente limitada à corrosão, o aço carbono é usado em grandes quantidades em aplicações marítimas, usinas de combustível fóssil e nuclear, transporte, processamento químico, produção e refino de petróleo, construção e equipamento de processamento de metais conseqüentemente todas essas áreas apresentam problemas de corrosão específicas (HASAN; SADEK, 2013; DAVIS, 2000).

Os aços carbono podem conter até 1,0% de carbono e ligas que geralmente correspondem a menos de 2% do seu peso (DAVIS, 2000). Especificamente o aço 1020 é um aço carbono de baixa dureza e tensão, com dureza de Brinell entre 119 e 235 e resistência à tração entre 410 e 790 MPa. Este aço pode ser amplamente utilizado em todos os setores industriais, a fim de melhorar a soldabilidade e propriedades de usinagem. É usado numa grande variedade de aplicações devido suas propriedades de acabamento por trefilamento a frio ou torneado e polido (AZOM, 2013).

A composição química do aço 1020 segue na tabela 1:

Tabela 1 – Composição química do aço carbono 1020 seguindo o padrão AISI-SAE (SHIELD, 2006)

Elemento	Índice
Carbono, C	0,17 – 0,23%
Ferro, Fe	99,08 – 99,53%
Manganês, Mn	0,30 – 0,60%
Fósforo, P	≤ 0,040%
Enxofre, S	≤ 0,050%

De acordo com a classificação dos aços regida pela AISI (American Iron and Steel Institute) e SAE (Society of Automotive Engineers) a especificação 1020 é indicada utilizando o sistema de manauua abaixo: (SHIELD, 2006):

- O primeiro número indica a classe principal do aço;
- O segundo número indica uma subdivisão da classe principal e a porcentagem dos principais elementos de liga;
- O terceiro e o quarto indicam a quantidade de carbono em centésimos de um por cento.

Como uma regra, apenas os aços carbono contendo 0,08 a 0,28% de carbono são considerados resistentes à corrosão. Eles são geralmente mais resistentes à corrosão que os grupos de médio (0,28 a 0,55% C) e alto carbono (0,50 a 1,0% C). E o mais importante,

os aços carbonos são mais propícios para soldagem e usinagem, um requisito comum para construção de estruturas de vários tipos (DAVIS, 2000).

Os aços carbono tem um bom desempenho em ambientes secos e em ambientes rurais, mas a taxa de corrosão aumenta rapidamente em atmosferas industriais e salinas de alta umidade. O tempo de vida útil dos aços carbono tem sido registrado para caldeiras algo em torno de 25 anos, onde as condições são controladas. O que torna óbvio que os aços inoxidáveis, ligas à base de cobre e outras ligas altamente resistentes à corrosão não são sempre exigidos em muitas dessas aplicações (DAVIS, 2000).

### 1.1.2 Ligas não-ferrosas

O aço e outras ligas ferrosas são consumidos em quantidades extraordinariamente grandes, pois eles possuem uma enorme variedade de propriedades mecânicas, poder ser fabricados com relativa facilidade e são produzidos de forma econômica. Entretanto eles possuem algumas limitações distintas (CALLISTER, 2008):

- Uma densidade relativamente alta;
- Uma condutividade elétrica comparativamente baixa;
- Uma suscetibilidade inerente à corrosão em alguns ambientes usuais.

Assim sendo, para muitas aplicações, torna-se vantajoso ou até mesmo necessário o uso de outras ligas que possuem combinações de propriedades mais adequadas. Os sistemas de ligas são classificados ou de acordo com seu metal básico, ou de acordo com alguma característica específica que um grupo de ligas compartilha.

Dentre os materiais não-ferrosos e suas ligas destacam-se o cobre, o alumínio, o magnésio, o titânio e suas respectivas ligas. É também importante ressaltar (GENTIL, 2011) :

- Os metais refratários - metais que possuem temperaturas de fusão extremamente elevadas;
- As superligas - que possuem combinações superlativas de propriedades;
- Os metais nobres – que formam o grupo de oito elementos que possuem algumas características físicas em comum, eles são moles, dúcteis e resistentes à corrosão;
- As ligas não-ferrosas diversas – como o níquel, chumbo, estanho, zinco, zircônio e etc. e suas respectivas ligas utilizadas em uma variedade de aplicações em engenharia.

Com o conhecimento dos materiais metálicos ferrosos e não-ferrosos e seus usos nas mais diversas áreas, é de extrema importância estudar os processos corrosivos objetivando desenvolver técnicas para proteção anticorrosiva de materiais, especialmente os metálicos.

## 1.2 Corrosão – Mecanismo

A experiência acumulada pela humanidade através dos milênios na adaptação de materiais naturais para propósitos úteis tem causado a noção de degradação de materiais sendo firmemente embutida na sua linguagem e cultura. A familiaridade com palavras como “fratura”, “desgaste”, “combustão” ou “apodrecimento” são evidências de uma relação próxima entre a civilização humana e a degradação de materiais. Uma apreciação instintiva da engenharia de superfícies é presente em quase todos os povos civilizados onde a qualidade do controle de superfícies tem mais valor que o próprio objeto analisado. Exemplos comuns dessa associação de valores com uma efetiva engenharia de superfície é a ênfase dada ao polimento ou à pintura de equipamentos mecânicos. O trabalho da engenharia é avaliar os custos reais da degradação dos materiais e balancear isso contra os custos de engenharia de superfície necessária para prevenir tal degradação (BATCHELOR; LAM; CHADURSEKARAM, 2011).

A partir do momento em que qualquer material é liberado do ponto de produção, ele é, em teoria, sujeito a várias formas de degradação de materiais, embora tal degradação não seja facilmente observada ou medida. O rápido enferrujamento de superfície de aço usinado é um exemplo comum de degradação imediata de material. Tal dano continua por todo tempo de vida do material e a degradação de qualquer componente é um fator limitador (BATCHELOR; LAM; CHADURSEKARAM, 2011).

Não se conhece um ambiente de serviço que disponibiliza uma perfeita imunidade à degradação de materiais. Sob condições atmosféricas, a corrosão eletroquímica é o processo de degradação mais significativa em termos econômicos. A corrosão, danos por radiação e outros vários mecanismos tem compartilhado da participação da redução de desempenho dos materiais de engenharia causando falhas prematuras de componentes e dispositivos. Uma simples definição de degradação de materiais é que ela é a consequência de uma vasta gama de processos físicos, quase universal em ocorrência e é o maior problema de engenharia (perda de desempenho em sistemas de engenharia) (BATCHELOR; LAM; CHADURSEKARAM, 2011).

### 1.2.1 Corrosão Metálica

Os mecanismos de deterioração são diversos para cada tipo de material. Nos metais, existe uma efetiva perda de material, seja por dissolução (corrosão) ou formação de película ou incrustação de material não-metálico (oxidação). Os materiais cerâmicos são

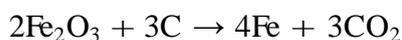
relativamente resistentes à deterioração, que ocorre geralmente em temperaturas elevadas ou em meio a ambientes considerados extremos. No caso dos polímeros, os mecanismos e as consequências são diferentes daqueles exibidos pelos metais e pelas cerâmicas. Os polímeros podem se dissolver quando expostos a um solvente líquido, ou podem absorver o solvente e sofrer inchamento, e a radiação eletromagnética e o calor que podem causar alterações na sua estrutura molecular (CALLISTER, 2008).

A corrosão é um processo natural e dispendioso de destruição como os terremotos, tornados, enchentes e erupção vulcânica, com uma diferença principal: enquanto nós podemos ser apenas um espectador silencioso ao processo de destruição acima referido, a corrosão pode ser prevenida ou pelo menos controlada.

O termo “corrosão” tem sua origem no latim. A palavra latina *rodere* significa “roendo” e *corrodere* significa “roendo em pedaços”. No dia-a-dia a corrosão se manifesta de várias formas tais como no enferrujamento de carros, pregos, tubos, painéis e pás. A corrosão metálica tem sido um problema desde que os primeiros metais comuns foram colocados em uso (RANI; BASU, 2012).

A corrosão pode ser definida como sendo a deterioração de um material, por ação química, física ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Esse fenômeno pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam metálicos a exemplo dos aços ou ligas de cobre, ou não metálicos, como plásticos, cerâmicas ou concreto (SHEIR; JARMAN; BURSTEIN, 1994; GENTIL, 2011).

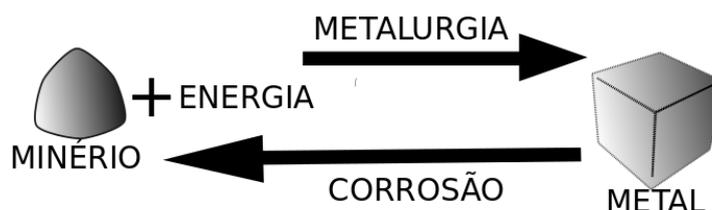
Muitos metais surgem na natureza como compostos tal como óxidos, sulfetos, silicatos ou carbonatos. Muito poucos metais surgem na forma nativa. A razão óbvia é a maior estabilidade termodinâmica dos compostos quando comparados aos metais na forma nativa. A extração de metal do minério é via reação de redução. A redução do óxido de ferro com carbono como agente redutor dá origem ao ferro metálico (RANI; BASU, 2012).



Enquanto a oxidação do ferro metálico produz o óxido de cor marrom comumente conhecido como “ferrugem” que é corrosão. A extração de ferro do óxido deve ser conduzido com um controle mais cuidadoso das condições de modo que a reação reversa seja prevenida (RANI; BASU, 2012).

Resumindo, pode-se dizer que a corrosão metálica é a tendência do metal voltar para sua forma primitiva, que é a mais estável, na forma de composto, ou seja, a corrosão é o inverso da metalurgia (DIAS, 2000; NUNES; LOBO, 1998; JONES, 1992; GENTIL, 2011) sendo mostrado pela Figura 1.

Figura 1 – Representação esquemática mostrando a etapa de obtenção de um material metálico e o efeito da corrosão no mesmo (GENTIL, 2011).



Apesar das diferentes definições, pode ser observado que a corrosão é basicamente o resultado da interação entre materiais e o ambiente onde ele está inserido. Até a década de 1960, o termo corrosão era restrito apenas aos metais e suas ligas e não eram incorporadas cerâmicas, polímeros, compósitos e semicondutores nesse regime. O termo corrosão agora engloba todos os tipos de materiais naturais e artificiais incluindo biomateriais e nanomateriais, e não são restritos apenas a metais e suas ligas. O escopo de corrosão é consistente com as mudanças revolucionárias no desenvolvimento de materiais presenciados nos anos recentes (AHMAD, 2006).

No estudo dos processos corrosivos dos metais devem ser sempre consideradas as variáveis dependentes do material metálico, do meio corrosivo e das condições operacionais, pois o estudo conjunto dessas variáveis permitirá indicar o material mais adequado para ser utilizado em determinados equipamentos ou instalações. (GENTIL, 2011). Entre essas variáveis devem ser consideradas:

- Material metálico: composição química, presença de impurezas, processo de obtenção, tratamentos térmicos e mecânicos, estado da superfície, forma, união de materiais (solda, rebites e etc), contato com outros metais;
- Meio corrosivo: composição química, concentração, impurezas, pH, temperatura, teor de oxigênio, pressão, sólidos suspensos;
- Condições operacionais: solicitações mecânicas, movimento relativo entre material metálico e meio, condições de imersão no meio (total ou parcial), meios de proteção contra corrosão, operação contínua ou intermitente.

A corrosão não pode ser definida sem ter um ambiente como referência. Em maior ou menor grau, a maioria dos materiais experimenta algum tipo de interação com um

grande número de ambientes resultado da deterioração de suas propriedades mecânicas, de outras propriedades físicas ou da sua aparência. Todos os ambientes são corrosivos em algum grau. Como exemplo de ambientes corrosivos típicos tem-se:

- O ar e umidade;
- Água fresca, destilada e marinha;
- Atmosferas naturais, urbanas, marinhas e industriais;
- Gases combustíveis;
- Ácidos;
- Solos;
- Etc.

Podendo, portanto, ser observado que a corrosão é uma força poderosa que destrói a economia, esgota recursos e provoca falhas dispendiosas e prematuras de plantas industriais, equipamentos e componentes (AHMAD, 2006).

Uma vez identificada a ocorrência de algum processo corrosivo, a etapa seguinte consiste no seu estudo para se determinar a extensão do ataque, seu tipo, a morfologia e o levantamento das suas prováveis causas. Esse estudo é fundamental para esclarecimento do mecanismo que é pré-requisito para controle efetivo do processo corrosivo.

De acordo com o meio corrosivo e o material, podem ser apresentados diferentes mecanismos para os processos corrosivos:

- O mecanismo químico:
  - Corrosão de material metálico, em temperaturas elevadas, por gases ou vapores e em ausência de umidade, chamada corrosão seca;
  - Corrosão em solventes orgânicos isentos de água;
  - Corrosão de materiais não metálicos.

Este mecanismo ocorre quando uma superfície metálica é colocada na presença de um gás, havendo a reação entre os dois, com a formação de um sal ou de um óxido. Este óxido formará uma camada sobre a superfície do metal que, dependendo da natureza deste, poderá ser permeável ou impermeável à difusão do oxigênio. Na camada de óxido constituída ocorre a difusão de íons do metal e do oxigênio, que é tanto mais lenta quanto mais espessa for a mesma. Se a camada de óxido for removida por algum processo,

como abrasão, por exemplo, a oxidação continuará e a espessura do metal diminuirá progressivamente. Os gases poluentes mais comuns em atmosferas industriais são: anidrido sulfuroso, anidrido sulfúrico, anidrido nítrico, gás sulfídrico e gás clorídrico (SILVA, 1981; DIAS, 2000).

- O mecanismo eletroquímico:
  - Corrosão em água ou soluções aquosas;
  - Corrosão no solo;
  - Corrosão em sais fundidos.

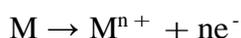
Este mecanismo ocorre em uma superfície metálica onde existem pequenas regiões ou pontos com potenciais eletroquímicos diferentes, em virtude de pequenas alterações na composição do metal, de diferentes níveis de tensão, de variações de temperatura, de diferentes graus de aeração, ou de alterações do meio ambiente. Esses pontos constituem pequenas regiões anódicas ou catódicas na superfície do metal, como se fossem contatos elétricos abertos, ainda inativos. No entanto, se o metal estiver na presença de umidade, haverá a dissolução de sais ou gases e os circuitos se fecharão, desencadeando o processo de corrosão. É como se a superfície metálica fosse tomada por uma grande quantidade de células de corrosão, que nada mais são do que minúsculas pilhas (SILVA, 1981; DIAS, 2000).

Pode-se considerar que ocorrem no mecanismo eletroquímico reações químicas que envolvem transferência de carga ou elétrons através de uma interface ou eletrólito. Já no mecanismo químico, há reações químicas diretas entre o material metálico, ou não metálico, e o meio corrosivo, não havendo geração de corrente elétrica (GENTIL, 2011).

Devido à grande importância do desenvolvimento de pilhas em diferentes sistemas (metal/meio) no estudo da corrosão, serão apresentados a seguir alguns aspectos sobre as pilhas eletroquímicas.

## 1.2.2 Processos Eletroquímicos

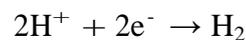
Para os materiais metálicos, a corrosão é normalmente um processo eletroquímico que é uma reação eletroquímica onde há a transferência de elétrons de uma espécie química para outra. Os átomos metálicos caracteristicamente perder ou dão elétrons no que é chamada de reação de oxidação. Por exemplo, um metal hipotético M tendo uma valência de n deve experimentar uma oxidação de acordo com a reação:



A área em que a oxidação toma lugar é chamado de anodo; a oxidação as vezes é chamada de reação anódica. Exemplo em que o metal é oxidado tem-se o ferro:



Os elétrons gerados de um dado átomo de um metal que é oxidado deve ser transferido e se tornar parte de outra espécie química o que é denominada uma reação de redução. Tendo como exemplo alguns metais sob corrosão em solução ácida tendo uma alta concentração de íons de hidrogênio ( $\text{H}^{+}$ ); os íons  $\text{H}^{+}$  são reduzidos como segue:



Evoluindo assim para o gás hidrogênio ( $\text{H}_2$ ).

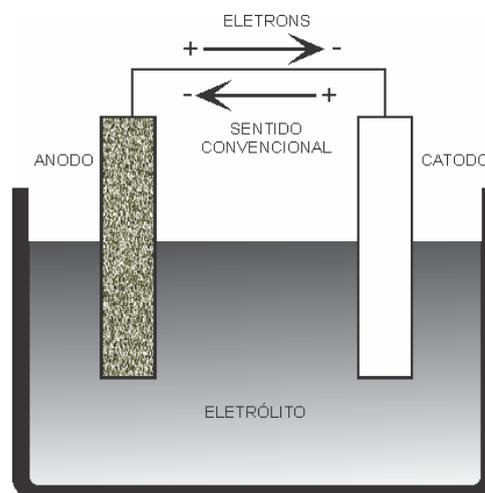
A localização onde ocorre a redução é chamado de catodo. Além disso, é possível para duas ou mais reações de redução acontecerem simultaneamente.

Em toda reação eletroquímica deve consistir em pelo menos uma reação de oxidação e uma de redução e ela será a soma das duas. A taxa total de oxidação deve ser igual à taxa total de redução, ou seja, todos os elétrons gerados pela oxidação deve ser consumida pela redução.

Nem todo material metálico se oxida pra formar íons com o mesmo grau de facilidade. Uma maneira de se observar isso via processos de oxidação e redução é o uso de células eletroquímicas, formando uma espécie de pilhas eletroquímicas.

Basicamente uma pilha eletroquímica apresenta os seguintes componentes demonstrados na Figura 2 (GENTIL, 2011):

Figura 2 – Esquema de pilha eletroquímica (GENTIL, 2011).



- **Anodo:** eletrodo em que ocorre oxidação (corrosão) e onde a corrente elétrica, na forma de íons metálicos positivos, entra no eletrólito;
- **Eletrólito:** condutor (usualmente um líquido) contendo íons que transportam a corrente elétrica do anodo para o catodo;
- **Catodo:** eletrodo onde a corrente elétrica sai do eletrólito ou o eletrodo no qual as cargas negativas (elétrons) provocam reação de redução (não há desgastes deste eletrodo);
- **Circuito metálico:** ligação metálica entre o anodo e o catodo por onde escoam os elétrons, no sentido anodo-catodo.

As pilhas eletroquímicas ou células de corrosão eletroquímica são responsáveis pela deterioração do material metálico. O aparecimento de pilhas de corrosão é consequência de potenciais de eletrodos diferentes, em pontos da superfície metálica, com a consequente diferença de potencial entre eles. Neste tipo de reação envolve a transferência de elétrons por meio da superposição de reações de oxidação e redução. Para que ocorra o processo de corrosão, é necessário um meio líquido condutor do fluxo de íons (o eletrólito). A água do mar, assim como diversos tipos de água industrial, devido seu conteúdo salino, constitui excelente eletrólito, facilitando a condução da eletricidade de uma região negativa para outra positiva (VIDELA, 2003).

Os processos de corrosão eletroquímica são os mais frequentes na natureza (presença de água no estado líquido, temperaturas abaixo do ponto de orvalho da água, formação de uma pilha ou célula de corrosão com a circulação de elétrons na superfície metálica) e devido à necessidade do eletrólito conter água líquida, eles podem ser denominados como corrosão em meio aquoso. Este processo pode ocorrer sempre que houver heterogeneidade no sistema material metálico/meio corrosivo.

Várias técnicas são estudadas e aplicadas para evitar e/ou minimizar os efeitos da corrosão nos materiais metálicos que tem como base o funcionamento da pilha eletroquímica. O processo corrosivo é de natureza dinâmica, e depende muito de fatores ambientais, estruturais e químicos que devem ser minimamente entendidos para se projetar sistemas anticorrosivos para proteção de estruturas metálicas, equipamentos, ferramentas e etc.

## 1.3 Proteção da Corrosão

Geralmente a proteção contra a corrosão é feita criando-se sobre a superfície do metal uma película protetora que separa o metal-base do meio corrosivo. Essa película protetora pode ser criada artificialmente, mediante depósito propositado de uma outra substância, metálica ou orgânica, sobre a superfície do metal a proteger, ou naturalmente, isto é, pela produção espontânea da película superficial, através da formação de um composto químico, mantido sobre a superfície metálica por forças atômicas, composto esse que resulta da reação de certos elementos de liga introduzidos no metal com o meio circunvizinho.

Existem alguns tipos de proteção diferentes como citados a seguir:

### 1.3.1 Processo Catódico

A proteção catódica é uma técnica que está sendo aplicada com sucesso no mundo inteiro, e cada vez mais no Brasil, para combater a corrosão das instalações metálicas enterradas, submersas e em contato com eletrólitos (GENTIL, 2011).

Com a utilização da proteção catódica consegue-se manter essas instalações metálicas completamente livres da corrosão por tempo indeterminado, mesmo que não seja aplicado sobre suas superfícies nenhum tipo de revestimento e que as condições agressivas do meio (solo, água ou outro eletrólito) sejam extremamente severas. A grande virtude dessa técnica é permitir o controle seguro da corrosão em instalações que, por estarem enterradas ou imersas, não podem ser inspecionadas ou revestidas periodicamente, como acontece com as estruturas metálicas aéreas (GENTIL, 2011).

O mecanismo de funcionamento da proteção catódica é extremamente simples, embora sua aplicação, na prática, exija bastante experiência por parte do projetista e do instalador do sistema. Seu funcionamento baseia-se nos princípios básicos eletroquímicos, a corrente de corrosão flui entre os locais de ação dos anodos e catodos devido a existência de uma diferença de potencial entre os dois. Os elétrons liberados pela reação anódica são consumidos pela reação catódica (AHMAD, 2006).

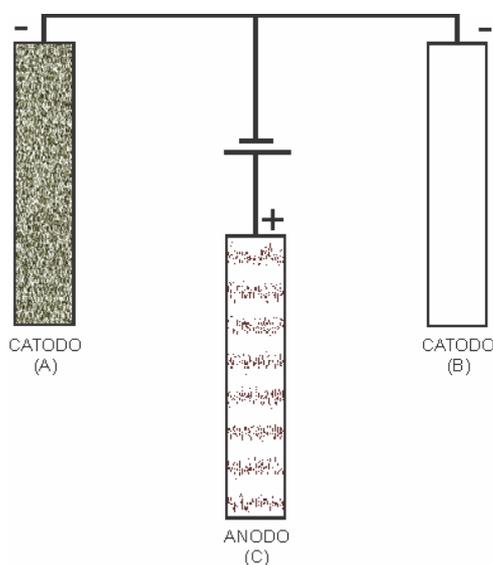
O processo de uma estrutura metálica enterrada ou submersa, por exemplo, se caracteriza sempre pelo aparecimento de áreas anódicas e catódicas na superfície do material metálico, com a conseqüente ocorrência de um fluxo de corrente elétrica no sentido convencional, das áreas anódicas para as áreas catódicas através do eletrólito (no caso o solo e/ou água), sendo o retorno dessa corrente elétrica realizado por intermédio do contato metálico entre as regiões.

A taxa de corrosão depende, então, da intensidade da corrente que flui no sistema, dependendo dessa intensidade da força eletromotriz total da pilha formada e das várias resistências ôhmicas e não ôhmicas do circuito equivalente. Proteger catodicamente uma

estrutura significa eliminar, por processo artificial, as áreas anódicas da superfície do metal fazendo com que toda a estrutura adquira comportamento catódico. Como consequência, o fluxo de corrente elétrica anodo/catodo deixa de existir e a corrosão é totalmente eliminada (CHESS, 1998).

Com um novo circuito definido (Figura 3), compreendendo um bloco metálico (C) imerso no eletrólito e uma fonte de força eletromotriz com o polo positivo ligado a (C) e o polo negativo ligado a (A) e (B), tornando-os, assim, mais negativos por causa dos elétrons que escoam por eles para o eletrólito; conseqüentemente os polos (A) e (B) funcionam como catodo e ficam protegidos.

Figura 3 – Representação da proteção catódica (GENTIL, 2011).



Para obtenção da proteção catódica, dois sistemas são utilizados, ambos baseados no mesmo princípio de funcionamento, que é o de injeção de corrente elétrica na estrutura através do eletrólito. São eles (AHMAD, 2006):

**Proteção catódica galvânica ou por anodos galvânicos:** o fluxo de corrente elétrica fornecido origina-se da diferença de potencial existente entre o metal a proteger e outro escolhido como anodo que tem potencial mais negativo;

**Proteção catódica por corrente impressa ou forçada:** o fluxo de corrente fornecido origina-se da força eletromotriz de uma fonte geradora de corrente elétrica contínua, sendo largamente utilizados na prática os retificadores de corrente alternada, que fornecem a corrente elétrica contínua necessária à proteção da estrutura metálica.

Como aplicações têm-se os seguintes exemplos de onde se utiliza proteção catódica (AHMAD, 2006; CHESS, 1998):

- Tubulações enterradas;
- Tubulações submarinas;
- Tubos condensadores em trocadores de calor;
- Aeronaves civil e militar;
- Tanques de armazenamento;
- Navios e embarcações;
- Estruturas metálicas;
- Armaduras de aço de estruturas de concreto;
- Etc.

Dentre as aplicações da proteção catódica, tem-se como as principais (GENTIL, 2011):

- Oleodutos;
- Gasodutos;
- Mineradouros;
- Adutoras;
- Emissários submarinos;
- Plataformas de petróleo;
- Tanques de armazenamento;
- Píeres de atracação de navios;
- Navios.

### 1.3.2 Barreira Inibidora

Os mecanismos de proteção anticorrosiva, conferidos por uma tinta ou sistema de pintura, são definidos tomando-se o aço como substrato de referencia. Nesse sentido, existem basicamente três mecanismos de proteção: barreira, inibição (passivação anódica) e eletroquímico (proteção catódica) (AHMAD, 2006; GENTIL, 2011).

Dentre as técnicas de proteção anticorrosiva existentes, a aplicação de tintas, verniz e esmalte ou revestimentos avançados é uma das mais empregadas. A pintura, como técnica de proteção anticorrosiva, apresenta uma série de propriedades importantes, tais como facilidade de aplicação e de manutenção, relação custo-benefício atraente, e pode proporcionar, além disso, outras propriedades em paralelo como, por exemplo (GENTIL, 2011; BATCHELOR; LAM; CHADURSEKARAM, 2011):

- Finalidade estética: tornar o ambiente agradável;
- Auxílio na segurança industrial;
- Sinalização;
- Identificação de fluidos em tubulações ou reservatórios;
- Impedir a incrustação de microrganismos marinhos em cascos de embarcações;
- Impermeabilização;
- Permitir maior ou menor absorção de calor, através do uso correto de cores;
- Diminuição da rugosidade superficial.

Apesar de a pintura ser uma técnica bastante antiga, o grande avanço tecnológico das tintas só ocorreu no século XX, em decorrência do desenvolvimento de novos polímeros (resinas).

Nos últimos anos, o desenvolvimento tecnológico neste setor tem sido intenso, não só no que diz respeito a novos tipos de resinas e de outras matérias-primas empregadas na fabricação das tintas, mas também, em relação a novos métodos de aplicação das mesmas. Um outro aspecto importante a ressaltar é que as restrições impostas pelas leis ambientais têm levado os fabricantes a desenvolver novas formulações de tintas com teores mais baixos de compostos orgânicos voláteis que, como consequência, possuem teor de sólidos mais alto.

Os mecanismos de proteção anticorrosiva, conferidos por uma tinta ou sistema de pintura, são definidos tomando-se o aço como substrato de referência. Nesse sentido, existem basicamente três mecanismos de proteção: barreira, inibição (passivação anódica) e eletroquímico (proteção catódica) (AHMAD, 2006; GENTIL, 2011).

#### 1.3.2.1 Barreira Física

Visando prevenir ou minimizar as taxas de corrosão nos materiais metálicos, inibidores geralmente são usados na indústria. Os quais podem ser classificados em : Inibidores orgânicos, inorgânicos ou misturados ,que podem inibir a corrosão por qualquer adsorção química na superfície do metal ou reação com os íons do metal e formar um precipitado do tipo barreira nessa superfície (HASAN; SADEK, 2013).

Apesar das tecnologias de revestimento parecerem complexas e bem diferentes, todos estes revestimentos servem a um mesmo objetivo que é separar fisicamente o substrato vulnerável de um processo de dano externo (BATCHELOR; LAM; CHADURSEKARAM, 2011).

Colocação, entre o substrato e o meio corrosivo, de uma película, a mais impermeável possível, introduzindo-se no sistema substrato-meio corrosivo uma altíssima resistência, que abaixe a corrente de corrosão a níveis desprezíveis. Sabe-se, porém, que todas as películas são parcialmente permeáveis. Desse modo, com o tempo, o eletrólito alcança a base, e o processo corrosivo tem início (GENTIL, 2011).

Neste tipo de mecanismo, a eficiência da proteção depende da espessura do revestimento e da resistência das tintas ao meio corrosivo.

#### 1.3.2.2 Inibição – Passivação Anódica

Neste tipo de mecanismo, as tintas de fundo (primers) contêm determinados pigmentos inibidores que dão origem à formação de uma camada passiva sobre a superfície do metal, impedindo a sua passagem para a forma iônica, isto é, que sofra corrosão. Os pigmentos mais comuns são o zarcão, os cromatos de zinco e os fosfatos de zinco (GENTIL, 2011).

Os inibidores de corrosão são amplamente empregados na indústria do petróleo para proteção do ferro e do aço dos equipamentos utilizados na perfuração, produção, transporte e refinamento de hidrocarbonos. A eficiência da inibição do filme depende da concentração do inibidor e o tempo de contato dele com a superfície do metal (MIGAHED et al., 2013).

A proteção anódica é também usada para proteger o aço carbono e aço inoxidável contra soluções ácidas e alcalinas. Tem sido usada também para proteger o aço contra os ácidos usados nas fábricas de papel durante sua produção e nos ácidos liberados nas soluções de fertilizantes durante sua fabricação. Tem sido aplicada também no titânio, alumínio, níquel e outras ligas (DAVIS, 2000).

#### 1.3.2.3 Barreira Eletroquímica

Sabe-se que, para proteger catodicamente um metal, a ele deve-se ligar um outro que lhe seja anódico, sendo o circuito completado pela presença do eletrólito. Industrialmente, o metal que mais se procura proteger é o aço, pode-se supor que revestimentos formulados com altos teores de zinco, alumínio ou magnésio confirmam proteção catódica ao aço. Por exemplo, a galvanização do aço e técnicas de otimização de revestimentos a base de zinco tem sido amplamente utilizados pela indústria automobilística para prevenir a formação de ferrugem (DELIMI et al., 2011).

Um alto teor de zinco metálico na película seca possibilita a continuidade elétrica entre as partículas de zinco e o aço, bem como proporciona a proteção desejada, pois quanto maior o teor de zinco melhor a proteção anticorrosiva. Por outro lado, se a quantidade de zinco for excessiva, a tinta pode não ter a coesão adequada. Os valores mais adequados, em função do tipo de resina, se situam entre 80 – 93% em peso. As tintas ricas em zinco além da proteção por barreira conferem também a proteção catódica. Admitindo-se, ainda, a formação de sais básicos de zinco, pouco solúveis, como o carbonato de zinco, que tendem a bloquear os poros do revestimento (GENTIL, 2011).

O revestimento de aço e ferro por metais como o níquel, cromo e zinco tem sido usados para proteção contra corrosão por muitos anos. A fosfatação da camada de acabamento e a cromatação em revestimentos com metal eletrodepositado tem melhorado a resistência à corrosão dos substratos. Mas tais tratamentos de revestimentos de acabamento são indesejáveis devido suas características altamente tóxica e carcinogênica. (OZYILMAZ et al., 2013).

## 1.4 Agentes Orgânicos Inibidores

O inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão. Substâncias com essas características têm sido muito usadas como um dos melhores métodos para proteção contra corrosão, e muitas pesquisas, visando à utilização de novos compostos com esse objetivo, têm sido estimuladas por diversas indústrias (RAHIM; KASSIM, 2008).

Para que a utilização dos inibidores seja satisfatória, consideram-se fundamentalmente os seguintes aspectos (BATCHELOR; LAM; CHADURSEKARAM, 2011):

Causas da corrosão no sistema: a fim de identificar os problemas que podem ser solucionados com o emprego dos inibidores;

Custo da sua utilização: verifica-se se excede ou não o das perdas originadas pelo processo corrosivo, que nesta avaliação podem ter como fatores:

- Aumento da vida útil do equipamento;
- Eliminação de paradas não programadas;
- Prevenção de acidentes resultantes de fraturas por corrosão;
- Aspecto decorativo de superfícies metálicas;
- Ausência de contaminação de produtos etc.

Propriedades e os mecanismos de ação dos inibidores a serem utilizados: verifica-se sua compatibilidade com o processo em operação e com os materiais metálicos usados, objetivando evitar efeitos secundários prejudiciais como (BATCHELOR; LAM; CHADURSEKARAM, 2011):

- Redução da ação de catalizadores, devido adsorção do inibidor;
- Queda na eficiência térmica;
- Possibilidade de o inibidor proteger um material metálico e ser corrosivo para determinado metal.

Condições adequadas de adição e controle: visando evitar inconvenientes como:

- Formação de espuma em função de agitação do meio;
- Formação de grande espessura de depósito de fosfatos, silicatos ou carbonatos de cálcio pode dificultar as trocas térmicas;
- Efeitos tóxicos, principalmente em equipamentos de processamento de alimentos e em abastecimento de água potável;
- Perda de inibidores devido à deficiente solubilidade no meio corrosivo etc.

Vários métodos são conhecidos para prevenção à corrosão. O uso de inibidores é um dos métodos mais práticos para proteção contra corrosão, especialmente em soluções ácidas para prevenir a dissolução do metal e o consumo ácido (SYKES, 1990).

Os inibidores mais efetivos são os componentes orgânicos que contêm grupos funcionais eletronegativos e elétrons em ligações conjugadas duplas e triplas (PRAVEEN; VWNKATESHA, 2009; LEBRINI; ROBERT; ROOS, 2010). Esses componentes também têm anéis aromáticos e heteroatômicos (assim como N, P, O e S) em sua estrutura, que são os maiores centros de adsorção (ABDALLAH, 2002; ABDALLAH, 2004; ABDALLAH, 2002; AGRAWAL et al., 2004; LI et al., 1999).

Tendo isto em vista, muitos inibidores têm sido sintetizados e usados com sucesso para inibir corrosão de metais em meios ácidos. Contudo, o maior problema associado com a maioria dos componentes sintéticos é que eles são altamente tóxicos tanto para os seres humanos como representa um imenso perigo ambiental. O efeito tóxico da maioria dos inibidores de corrosão sintéticos tem direcionado ao uso de produtos naturais que são inofensivos e ecologicamente aceitáveis.

Há uma numerosa quantidade de substâncias naturais como hena (CHETOUANI; HAMMOUTI, 2003), *Nypa fructicans* (ORUBITE; OFORKA, 2004), mel natural (EL-ETRE; ABDALLAH, 2000), *Opuntia* (EL-ETRE, 2003), óleo de jojoba (CHETOUANI; HAMMOUTI; BENKADDOUR, 2004), camomila (Chamomile extract as a corrosion 1 FOLHA 2013) e alcalóides isolados como a berberina (LI et al., 2005) e a cafeína (CAFEINA, 2010) que tem sido reportado, com efeito, anticorrosivo. Todos esses inibidores são extraídos de espécies aromáticas, ervas e plantas medicinais. O uso de produtos naturais como inibidor de corrosão é bem documentado (OKAFOR; EBENSO; EKPE, 2010; OBOT; OBI-EGBEDI, 2009; OBOT et al., 2010; DAHMANI et al., 2010; LEBRINI et al.,

2010; LEBRINI; ROBERT; ROOS, 2011; LEBRINI et al., 2011; VRSALOVIĆ; KLIŠKIĆ; GUDIĆ, 2009; LECANTE et al., 2011; KANOJIA; SINGH, 2005; RAJA; SETHURAMAN, 2008; SRIBHARATHY; RAJENDRAN, 2013; RANI; BASU, 2012).

Mas, estudos no uso de extrato de alcaloide de folhas de jaborandi (*Pilocarpus microphyllus*) como inibidor de corrosão de metal, em especial o aço, são desconhecidos.

#### 1.4.1 Adesão

Adesão é um fenômeno interfacial que deve ocorrer quando duas superfícies aproximam uma da outra de maneira que forme uma interface por ação de forças químicas ou físicas. A adesão adequada de superfícies anticorrosivas ao substrato é essencial para as propriedades anticorrosivas do sistema de revestimento. Uma adesão inadequada promoverá falha do revestimento e irá expor a superfície metálica ao ambiente agressivo, causando corrosão. As teorias da química interfacial, assim como as teorias de fluidos, se iniciam com a equação de Young e interações ácido-base, e são frequentemente aplicados no estudo de adesão. No caso específico de revestimento orgânico aplicado em um substrato metálico, dois tipos de adesões são frequentemente referidas na literatura (SERE et al., 1996):

Adesão mecânica: onde o revestimento penetra as lacunas da superfície e forma uma ancoragem mecânica no substrato. Este tipo de adesão é encontrado principalmente em superfícies metálicas porosas.

Adesão química, onde as ligações químicas na interface devem ser divididos em três grupos (SERE et al., 1996):

- ligações primárias, que consiste de ligações covalentes ou iônicas com variação entre 40 a 100 kJ/mol;
- ligações secundárias, que inclui forças de dispersão, dipolo de interações e forças de van der Waals com energias tipicamente variando entre 4 e 8 kJ/mol;
- ligações de hidrogênio tendo bandas de energia de 8 a 35 kJ/mol.

Geralmente acredita-se que muitos revestimentos orgânicos partem do princípio de que suas moléculas tem uma forte tendência de adsorver na superfície dos metais, formando assim uma barreira protetora contra a corrosão do aço (PANDARINATHAN et al., 2013).

Muitas superfícies metálicas são recobertas com uma fina camada de óxido (FAHLMAN; JASTY; EPSTEIN, 1997). Portanto, desenvolvem pontes de hidrogênio quando um revestimento orgânico e uma superfície metálica são reunidos e em seguida ligantes com grupos polares mostram excelentes características de adesão (ROUW, 1998).

Indiferentemente dos mecanismos de adesão de revestimentos orgânicos em metais, uma adesão muito mais forte pode ser obtida se a reação do revestimento com o metal tal como nos casos de pré-tratamentos baseados em cromatização e fosfatização (SANTA-GATA et al., 1998; NARAYANAN, 2005). A deposição da camada de conversão na superfície do metal deve passivar a superfície e aumentar a adesão para aplicações posteriores do revestimento ou trabalhar como uma barreira para espécies agressivas (KJERNSMO; KLEVEN; SCHEIE, 2003).

No caso de superfícies metálicas, contaminantes como óxidos, poeira, graxa, óleo, sais e revestimentos antigos influenciam a adesão do revestimento significativamente. A maioria dos contaminantes solúveis em água poder ser removidos com lavagem com água e detergente. Mas, resíduos como ferrugem, calamina e revestimentos velhos, são aplicados abrasivos para removê-los na preparação da superfície e assim receber a aplicação do novo revestimento. Outra consequência da preparação superficial é o aumento na área da superfície do substrato onde a adesão deve ocorrer (HARE, 1995). A necessidade de remoção dos contaminantes solúveis em água é devida eles dissolverem quando a umidade penetrar o revestimento e causar bolhas, delaminação e acelerada corrosão sob o filme (ELSNER et al., 2003).

A adesão entre o revestimento orgânico e a superfície metálica deve também ser melhorada por meio de agentes de ligação que criam uma interação interfacial forte (ligação covalente) entre o revestimento e o substrato. Quando incorporados no revestimento, os promotores de adesão são responsáveis por migrar para as regiões de interface e anexar o revestimento ao substrato ou pigmentos. As moléculas promotoras dessa adesividade são conhecidas por orientar os componentes do revestimento perpendicularmente à superfície que será anexado. Assim, superfícies rugosas podem quebrar a ordenação da primeira camada evitando a formação de uma segunda camada. Por outro lado filmes finos, mas contínuos, parecem oferecer ligações adesivas mais fortes e duráveis (PETTRIE, 2000).

## 1.5 Alcalóides

Os alcalóides fazem parte de um grupo de plantas com uma, relativamente, grande ocorrência na natureza em todo o globo. Eles são dos mais diversos componentes químicos e biomoléculas, mas todos são componentes secundários e são derivados de aminoácidos ou processo de transaminação. Alcalóides similares podem ter uma pequena diferença nos caminhos biosintéticos e diferentes impactos biológicos (ANISZEWSKI, 2007).

Alcalóides são bases orgânicas nitrogenadas presentes em plantas, microrganismos e animais. Um ou mais átomos de nitrogênio estão presentes, e estes são responsáveis pela basicidade dos alcaloides (DEWICK, 1997).

Os alcaloides "jaborandi" são principalmente do grupo imidazólico. Pilocarpina e outros alcaloides relacionados foram isolados de várias espécies *Pilocarpus* (Tabela 1.1). Esse alcaloide é a droga eleita no tratamento de glaucoma e também explorado para o tratamento de xerostomia (boca seca) causada por radio ou quimioterapia no tratamento de câncer na área a cabeça, em especial câncer de garganta (ANISZEWSKI, 2007)

Tabela 2 – Alcalóides derivados das espécies *Pilocarpus* e algumas atividades biológicas (SANTOS; MORENO, 2004).

Alcalóide	Espécie	Atividades
pilocarpina	<i>P.jaborandi</i>	Sialagogo
	<i>P.micropophyllus</i>	Diurético
	<i>P.pennatifolius</i>	Febrífugo
	<i>P.racemosus</i>	
	<i>P.trachyllophus</i>	
	<i>P.riedelianus</i>	
isopilocarpina	<i>P.jaborandi</i>	-
	<i>P.micropophyllus</i>	
	<i>P.pennatifolius</i>	
pilocarpidina	<i>P.jaborandi</i>	-
isopilocarpidina	<i>P.jaborandi</i>	-
pilosina	<i>P.jaborandi</i>	-
	<i>P.micropophyllus</i>	
isopilosina	<i>P.jaborandi</i>	-
epiisopilosina	<i>P.jaborandi</i>	-
epiisopiloturina	<i>P.jaborandi</i>	-
13-nor-7(11)-dehidro-pilocarpina	<i>P.trachyllophus</i>	-
N,N -dimetil-5-metoxi-triptamina	<i>P.organensis</i>	Halucinógeno
N,N -dimetil-triptamina	<i>P.organensis</i>	Halucinógeno
plastidesmina	<i>P.grandiflorus</i>	-
(1H)-4-metoxi-2-quinolone	<i>P.grandiflorus</i>	-
dictamina	<i>P.grandiflorus</i>	Antifúngico
		Vasorelaxante
		Fotosensibilizante
		Anticoagulante

Várias espécies de *Pilocarpus* são popularmente conhecidas pelo nome de "jaborandi" que é derivada do Tupi-Guarani, ia-mbor-endi, que significa "que faz babar", pois induz a salivagem (CORRÊA, 1984).

Dentre as espécies conhecidas, a *Pilocarpus micropophyllus* e *Pilocarpus jaborandi*, foram as mais estudadas devido aos maiores percentuais de pilocarpina contidos em suas folhas e pela sua vasta distribuição geográfica, que engloba praticamente todo o território nacional, desde o Pará até o Rio Grande do Sul (AVANCINI et al., 2003; PINHEIRO, 2002). O jaborandi é uma espécie nativa da flora brasileira muito explorada nas últimas três décadas, sendo o Maranhão o estado que participa com 95% da produção nacional (PINHEIRO, 2002).

Na região nordeste, na cidade de Parnaíba – Piauí está instalada a indústria farmacêutica Anidro do Brasil Extrações S.A., responsável pela extração de sais de pilocarpina utilizada no preparo de formulações para o tratamento de glaucoma, xerostomia e meteorismo (MIURA, 2009).

A pilocarpina é um alcaloide derivado, provavelmente, do aminoácido histidina (DEWICK, 1997). Ela apresenta um núcleo imidazólico e outro pentagonal lactônico. Este alcaloide foi isolado por Hardy em 1875, sendo que sua constituição química foi

determinada por Pinner e sua síntese foi realizada pelo químico polonês Preobrashenski em 1933 (MINGOIA, 1967).

Este alcaloide pode ser obtido na forma de cristais. Sua estrutura moléculas é apresentada na Figura 4. Sua fórmula química é  $C_{11}H_{16}N_2O_2$ , e sua massa molecular é 208,26 g/gmol. Seu ponto de fusão é 34°C e o de ebulição é 260°C, sendo que nesta temperatura ocorre uma parcial conversão à isopilocarpina. A pilocarpina é solúvel em água, álcool e clorofórmio (MERCK, 1983).

### 1.5.1 Epiisopiloturina

Nas folhas do jaborandi, além da pilocarpina, são encontrados outros alcaloides como a piloarpidina, pilosina, isopilocarpina, jaborina e jaboridina, além de 0,24% a 0,38% de óleo essencial (MERCK, 1983).

Durante o processo de beneficiamento do jaborandi para a retirada da pilocarpina é gerada uma biomassa contendo outros alcalóides que podem exercer atividade biológica, porém ainda carecem de estudos mais aprofundados (SANTOS; MORENO, 2004). A partir deste resíduo industrial, foram encontrados vários alcalóides sendo, o epiisopiloturina, o mais abundante (MIURA, 2009).

A Epiisopiloturina é um alcalóide de imidazol encontrado em folhas de *Pilocarpus microphyllus*, que é originária da região Amazônica e Cerrado no Brasil. Suas propriedades biológicas são ainda desconhecidas; no entanto, este alcalóide do *P. microphyllus* foi isolado e já se encontra sob patente do governo brasileiro com base na atividade de potencial do composto contra o verme *S. mansoni* adulto.

Na domesticação e cultivo em escala comercial de *P. microphyllus*, chamou a atenção o elevado teor do alcalóide epiisopiloturina, estando este quase nas mesmas proporções do alcalóide de interesse pilocarpina, despertando assim a atenção para o aproveitamento desta molécula, onde até o momento é um subproduto (resíduo) do processamento industrial das folhas de jaborandi para extração e purificação da pilocarpina (MIURA, 2009).

O emprego da biotecnologia, em se tratando especialmente em métodos de cultivo de tecidos vegetais e celular, juntamente com a modelagem molecular de substâncias, podem proporcionar um aumento do emprego de plantas como fontes de substâncias de grande valor para espécie humana (DAVID; DAVID, 2006).

## 1.6 Testes de Avaliação da Corrosão

Um importante aspecto na relação ao teste acelerado de desempenho de revestimentos é a correlação com a exposição externa natural. Testes acelerados tradicionais de desempenho de revestimentos, como as câmaras de spray de sal onde aerossóis de água do mar são continuamente pulverizados nos revestimentos contendo um dano artificial, tem sido amplamente desacreditado devido à baixa correlação com a exposição natural (APPLEMAN, 1992).

Em vista da natureza eletroquímica dos processos de corrosão, não é surpresa que as medidas das propriedades elétricas da interface metal-solução sejam amplamente utilizadas por todo espectro das ciências da corrosão e engenharias, do estudo fundamental ao monitoramento e controle das estruturas ou equipamentos.

Ao longo das últimas décadas, os métodos eletroquímicos tiveram seu uso bastante difundido para caracterização de revestimentos anticorrosivos e são comumente empregados para analisar o desempenho e durabilidade de revestimentos anticorrosivos em laboratório. O desenvolvimento de sistemas de medidas integrados aos microprocessadores. O avanço dos métodos eletroquímicos e sua habilidade de obter informações a respeito da degradação do revestimento e do substrato antes da degradação poder ser visivelmente observada, tem expandido a capacidade dos cientistas da corrosão, aliviado o tédio do operador dos equipamentos e melhorado a precisão e velocidade dos dados para experimentação (AHMAD, 2006).

Tradicionalmente testes eletroquímicos de revestimentos anticorrosivos contam com a resistência como uma medida de desempenho (BACON; SMITH; RUGG, 1946; KINSELLA; MAYNE, 1969; KINSELLA; MAYNE; SCANTLEBURY, 1971; MAYNE; MILLS, 1975). Consequentemente, revestimentos que são capazes de manter uma alta resistência elétrica por algumas semanas de imersão, são comumente considerados como revestimentos excelentes pra imersão.

Dentre os métodos eletroquímicos mais utilizados para caracterização de revestimentos anticorrosivos é a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (do inglês EIS), que é um método não-destrutivo que tem sido aplicado por vários autores para estudar a degradação de revestimentos orgânicos (MANSFELD, 1995).

Um sistema de medida de impedancia geralmente integra uma unidade de medição AC assim como um analisador de resposta em frequência (FRA), um potenciostato ou um galvanostato de alta largura de banda adequadamente e uma célula eletroquímica composta por dois, três ou quatro eletrodos em contato com uma amostra a ser investigada. A interface eletroquímica analisada é localizada entre a amostra e o eletrodo de trabalho (WE). Um contra-eletrodo (CE) é usado para fornecer uma corrente pela célula. Onde existe uma necessidade de controle de diferença de potencial através da interface, um ou

dois eletrodos de referência (RE1 e RE2) com um potencial constante e reprodutível são utilizados (LVOVICH, 2012).

A utilidade de EIS reside na habilidade de distinguir as contribuições dos componentes sob investigação. Quanto ao comportamento do revestimento no metal imerso em uma solução eletroquímica, é de interesse que os valores da resistência e capacitância para o revestimento possa ser determinado por meio de modelagem dos dados eletroquímicos. O procedimento de modelagem utiliza construção de circuitos elétricos assim como resistores e capacitores para representar o comportamento eletroquímico do revestimento e do substrato metálico. Consequentemente, mudança nos valores dos componentes individuais indica o comportamento e desempenho do sistema de revestimento.

A combinação de EIS com os circuitos equivalentes provê a possibilidade de modelagem do comportamento físico de revestimentos assim como sua degradação, que deve ajudar a fornecer modelos físicos para a falha de sistemas de revestimento protetores. Devido às dificuldades em produzir amostras de revestimentos idênticos e uma ampla variância entre as replicadas, o EIS é aplicado principalmente em modos qualitativos e semi-qualitativos (HINDERLITER et al., 2006).

A técnica de potencial em circuito aberto ( $E_{ca}$ ) se caracteriza pela monitoração do potencial em circuito-aberto ( $E_{ca}$ ), isto é, sem qualquer perturbação externa de potencial ou corrente, em função do tempo ( $t$ ), até que seja observado um potencial de estabilização através deste processo espontâneo. O potencial do eletrodo de trabalho é medido contra um eletrodo de referencia através de um sistema de alta impedância, de modo que o sistema de leitura não interfira no potencial medido. O potencial em circuito aberto do metal ou liga metálica/eletrólito é usado para comparar que grupos de materiais são pouco resistentes, moderadamente resistentes ou muito resistentes à corrosão naquele meio (HOAR, 1966). A curva  $E_{ca}$  x tempo para uma liga metálica indica, comprovada por outras técnicas (WOLYNEC, 2003):

- Ruptura de filme e corrosão generalizada, logo que a liga é exposta em meio agressivo;
- Após um período inicial de espessamento do filme, passa por uma ruptura do filme e corrosão por pite;
- Depois do filme formado, torna-se um tanto espesso e permanece intacto, indicando que as ligas que se comportam dessa forma constituem materiais com boa resistência à corrosão e muito estáveis quando usadas em meios agressivos.

Por meio do ensaio das curvas de polarização potenciodinâmicas (CP), podem representar situações distintas de corrosão (BABOIAN, 1978):

- Ligas passiváveis, onde o produto da corrosão formada na superfície metálica do eletrodo de trabalho fica totalmente aderida à mesma, esse material interpõe-se entre a superfície metálica e o meio, ocorrendo assim uma baixa na velocidade de corrosão devido a criação de uma região de passivação;
- Ligas pseudo-passiváveis, onde parte do produto da corrosão torna-se semi-aderente à superfície metálica do eletrodo de trabalho e parte desse produto passa para o meio, aumentando um pouco a velocidade de corrosão comparado às ligas passiváveis;
- Ligas não-passiváveis, o produto da corrosão não é aderente, nem semi-aderente à superfície metálica do eletrodo de trabalho, passando totalmente para o meio, resultando em uma velocidade de corrosão maior às duas ligas citadas anteriormente.

A passividade de uma determinada liga está diretamente ligada à reação que ocorre na sua superfície com o meio.

Baseando-se nestes dados, foi selecionado o aço de baixo carbono (1020) para analisar proteção anticorrosiva oriundo do alcaloide apresentado neste trabalho. Espera-se que protegendo um material metálico tão suscetível à corrosão, seja possível proteger outros metais e ligas.

Neste trabalho é investigado o efeito do extrato rico em alcalóide imidazol epiisopiloturina, isolado de *P. microphyllus*, contra corrosão de material metálico por formação de filmes nos substratos submetidos a um ambiente marinho simulado estéreo (3,0% NaCl em água destilada).

## 2 Materiais e Métodos

### 2.1 Eletrodo de Trabalho e Solução Salina

Nos testes de corrosão foram usadas chapas de aço 1020, de um mesmo lote, com dimensões de 2cm x 2cm x 3mm. As duas faces (a de trabalho e a de contato com a célula eletroquímica) foram polidas com lixas 180, 220, 320, 400, 600 e 1200, com água corrente e limpeza posterior com água destilada e etanol. A solução salina foi preparada por diluição de NaCl a 3% em água destilada.

As medidas eletroquímicas foram obtidas com o auxílio do potenciostato/galvanostato PGSTAT 128N da AUTOLAB, com um sistema de três eletrodos tendo como eletrodo de trabalho as amostras de aço 1020, um eletrodo de AgCl/Ag com solução saturada de KCl como eletrodo de referencia e um contra eletrodo de carbono vítreo. A área do eletrodo de trabalho foi de aproximadamente 4cm<sup>2</sup>. Todos os testes foram feitos em meio corrosivo (3,0% NaCl) à temperatura ambiente e repetido pelo menos três vezes para cada concentração para garantir a reprodutibilidade dos resultados.

A habilidade anticorrosiva do extrato de epiisopiloturina trabalho foi avaliado por medida da curva de polarização potenciodinâmica em solução aquosa de NaCl a 3% em água destilada.

### 2.2 Obtenção do Extrato Rico em Alcaloides

O extrato rico em epiisopiloturina (EREPI) foi obtido através do processo de extração de sais de pilocarpina, a partir de folhas de jaborandi (*Pilocarpus microphyllus*) adaptado de Veras, 2013. O extrato foi analisado por cromatografia líquida de alta eficiência - CLAE (Shimadzu, Japan) através de coluna LiChrocart 60 RP (5  $\mu$ m, 215 x 4,6mm - Merck) com fosfato de potássio a 5% (v/v) como eluente a 50°C e detector UV-VIS a 216nm além de usar padrão externo pilocarpina e epiisopiloturina (Merck, Germany).

Diversos solventes orgânicos foram testados, entretanto apenas o DMSO não precipitou e manteve a estabilidade da solução, sendo ele o escolhido para utilização neste trabalho para confecção dos filmes anticorrosivos. O extrato foi dissolvido em DMSO em concentrações de 1,25, 2,5, 10 e 25mg/L, e diretamente aplicadas em chapas polidas de aço carbono 1020 de 4 cm<sup>2</sup> de área.

### 2.3 Preparação dos Filmes

O filmes foram aplicados por método *casting* em chapas aquecedoras com temperatura variando entre 60 a 100 °C em capela com ventilação. Para cada concentração da

solução foram preparados filmes sobre a superfície das amostras de aço 1020, com 3 alíquotas visando realizar as medidas de potencial aberto e polarização em triplicata, e uma amostra para as medidas de impedância eletroquímica. Resultando assim, em 4 amostras para cada concentração analisada.

A avaliação do potencial anticorrosivo dos filmes foi efetuada à partir da análise de potencial de circuito aberto seguido de polarização em torno deste potencial e por análise de impedância. Os dados serão analisados por curvas de Tafel e montagem de circuitos equivalentes.

## 3 Resultados e Discussão

A análise da Figura 4 nos proporcionou uma visão geral da cadeia produtiva do jaborandi desde o seu plantio até a obtenção, purificação e identificação dos seus constituintes. E com base no perfil cromatográfico (Figura 4C) foi verificado que os seus compostos majoritários foram epiisopiluturina e pilocarpina.

### 3.1 Observação Macroscópica da Superfície

A aplicação do extrato na superfície do aço 1020 mostrou que as chapas sem aplicação do filme protetor apresentaram processo corrosivo considerável durante um espaço de tempo de sete dias ou até menos. As superfícies metálicas protegidas, em todas as concentrações testadas, não foram encontrados sinais de corrosão do tipo “ferrugem” na face tratada. Tal fato pode ser explicado pela diferença de potencial criada pelas superfícies tratada e não tratada com o extrato.

### 3.2 Avaliação da Corrosão Eletroquímica

As medidas de polarização potenciodinâmica possibilitou avaliar a habilidade anticorrosiva do extrato rico em epiisopiloturina extraído do jaborandi utilizado como componente de revestimento neste

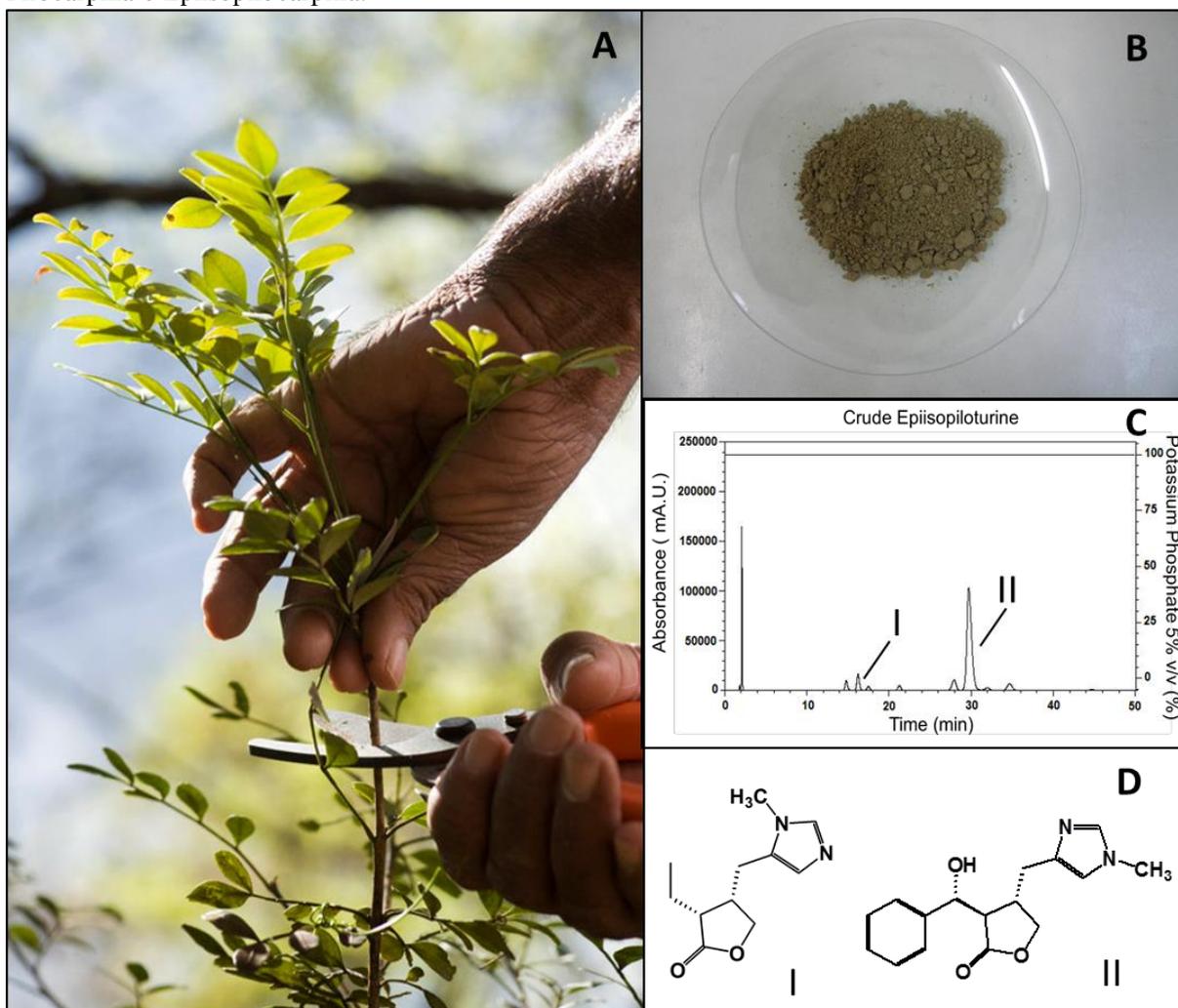
Na figura 5 pode ser visto o comportamento do ataque corrosivo da solução salina na amostra de aço de baixo carbono sem proteção e sua respectiva resposta anticorrosiva nas amostras protegidas com o extrato natural obtido do jaborandi.

Observa-se na Figura 5 nos picos de cada concentração que há uma passivação do substrato direcionando seu potencial de corrosão para valores mais positivos, confirmando a característica protetora do filme. Enquanto a amostra sem proteção tem como característica intrínseca do material um potencial por volta de 0,6V os valores alcançados com a proteção variam entre 0,15 e 0,05V demonstrando assim o comportamento protetor.

Foi observado também que os valores de densidade de corrente são da ordem de  $10^{-9}$  e  $10^{-10}$  A/cm<sup>2</sup> resultando em valores de até 1000x menores que a densidade de corrente da amostra sem proteção ( $10^{-7}$  A/cm<sup>2</sup>). Tal característica comprova o comportamento anticorrosivo e protetor alcançados com os filmes de EREPI.

Foi observado que com a proteção aplicada, em todas as concentrações, é alcançada a passivação do substrato metálico (diminuição do potencial anódico) e diminuição do

Figura 4 – Desenho esquemático da cadeia produtiva do Jaborandi. **A.** exemplar de *Pilocarpus microphyllus* em podagem. **B.** ex-trato rico em alcaloides. **C.** Cromatograma do extrato rico em alcaloides mostrando a quantidade de epiisopiloturina superior à pilocarpina. **D.** estrutura molecular da Pilocarpina e Epiisopilocarpina.



valor de corrente de corrosão, corrente esta que impacta diretamente na perda anual de material pela corrosão (em mm/ano).

É possível verificar na Tabela 3 que a taxa de corrosão medida nas amostras protegidas em quaisquer das concentrações aplicadas é muito baixa comparando com a amostra com sua superfície desprotegida.

Calculando a eficiência inibitória destes filmes protetores foi alcançado o valor de 99,75% +/- 0,20% de eficiência comparando as taxas de corrosão da amostra desprotegida com as das amostras protegidas. Valor extremamente interessante comparando com outros extratos de plantas regionais (SILVA et al., 2012) que alcançou uma eficiência máxima de 85% em um dos extratos analisados.

Os diagramas de impedancia foram obtidos pelas medidas executadas em filmes

Figura 5 – Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020 em simulação de água do mar (3% NaCl) em diferentes concentrações de EREPI à temperatura ambiente.

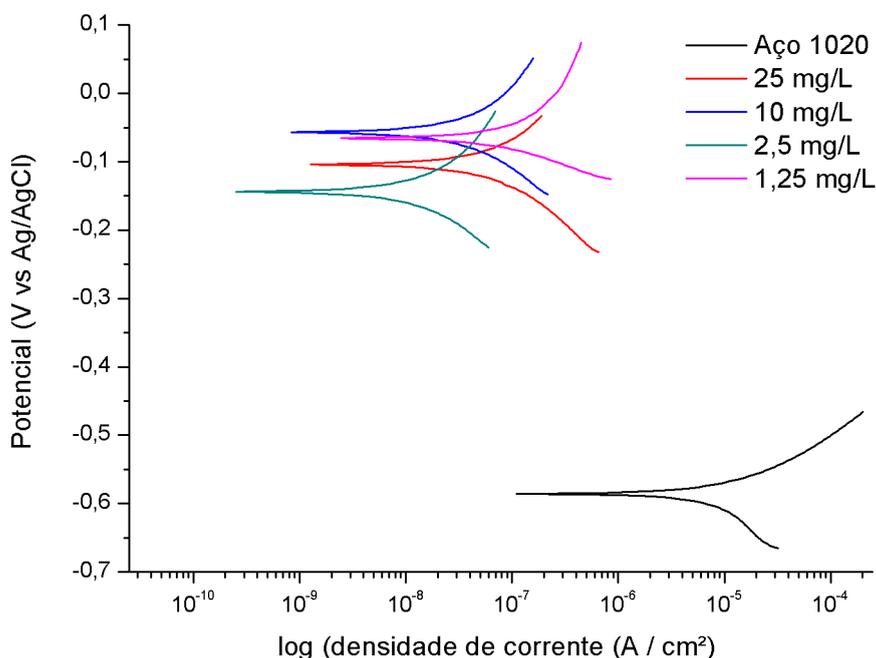


Tabela 3 – Resultados derivados das medidas de polarização potenciodinâmica.

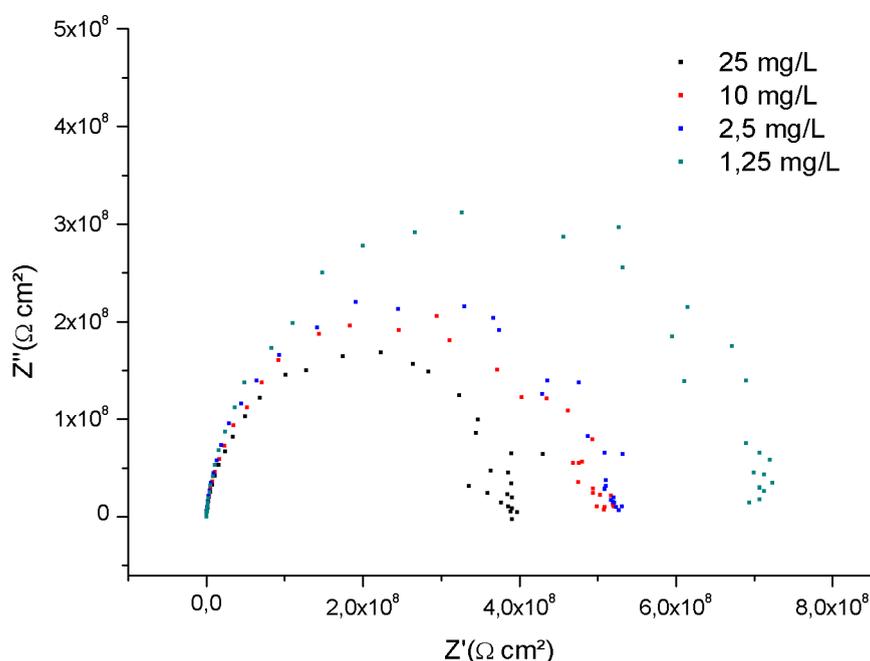
Amostra	Ecorr, Obs (V)	Icorr (A/cm²)	Taxa de corrosão (mm/year)	Resistência de polarização (Ω)
Aço 1020	586,760 mV	17,5840 $\mu$ A	0,20433	1,90470 k
25 mg/L	104,200 mV	42,5300 nA	0,000494	356,680 k
10 mg/L	56,9080 mV	38,1890 nA	0,000444	591,040 k
2,5 mg/L	144,210 mV	8,74330 nA	0,000102	1,63910 M
1,25 mg/L	65,6010 mV	8,30230 nA	0,0000965	278,870 k

do extrato aplicados em aço carbono com área de 4cm<sup>2</sup> aproximadamente imersos em solução salina (3,0% NaCl).

Observa-se na Figura 6 que apenas um semi-círculo aparece em cada concentração analisada (comportamento capacitivo). A única diferença dentre os diagramas de impedância desta figura é o tamanho do semi-círculo capacitivo que é atribuído dupla camada capacitiva e à resistência de transferência de carga (QIAN; HOU; ZHENG, 2013). Geralmente para melhor habilidade anticorrosiva o revestimento deve apresentar o maior tamanho possível desse semi-círculo (YU et al., 2013).

O tamanho do semi-círculo capacitivo para o revestimento analisado é de mais de 5 ordens de grandeza comparado ao aço carbono sem revestimento. O que corrobora os resultados obtidos nas curvas de polarização mostrados anteriormente (Figura 4 e Tabela

Figura 6 – Diagrama de Nyquist dos filmes nas referidas concentrações em substrato de aço carbono 1020 sob imersão em solução salina a 3,0% NaCl.



Nota-se também que menores concentrações resultaram em maiores semi-círculos capacitivos, conseqüentemente aplicações de filmes com menores concentrações podem resultar em mesmo nível de proteção ou melhor que aplicações de filmes com maiores concentrações.

Tal proteção observada no filme de menor concentração é resultante de seu comportamento eletroquímico em que consegue uma melhor adesão direta do filme à superfície metálica, mantendo assim um comportamento anticorrosivo mais eficiente. Tendo em vista que filmes com maiores concentrações, durante a evaporação do solvente, cristalizam parte do seu material sobre o substrato.

Os diagramas de Bode (Figuras 7 e 8) dão informações no módulo de impedância e ângulo de fase, ambos com resposta em frequência. Observa-se que as diferentes concentrações apresentam valores muito similares nestes diagramas e que seu comportamento apresenta boa atividade anticorrosiva

Os resultados dos procedimentos de impedância eletroquímica permitem simular o circuito equivalente mostrado na Figura 9, circuito esse usado para descrever o modelo de interface entre o eletrólito e o aço carbono, onde apenas uma constante de tempo foi constatada no diagrama de Bode em fase. Nesse caso, a constante de tempo associado com processo de relaxação da dupla camada elétrica.

Figura 7 – Curva do Diagrama de Bode em fase dos filmes nas referidas concentrações em substrato de aço carbono 1020 sob imersão em solução salina a 3,0% NaCl.

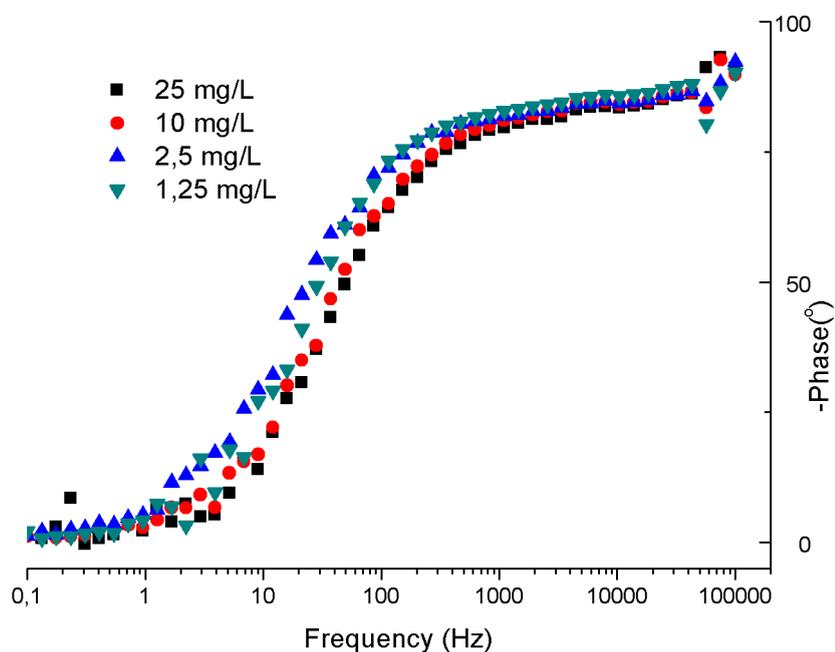
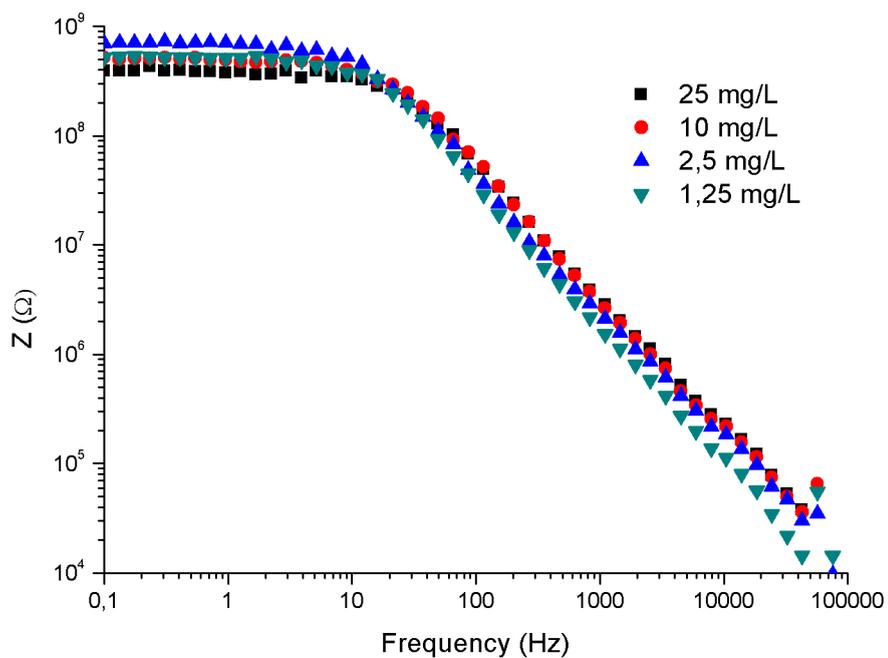


Figura 8 – Curva do Diagrama de Bode em impedancia dos filmes nas referidas concentrações em substrato de aço carbono 1020 sob imersão em solução salina a 3,0% NaCl.



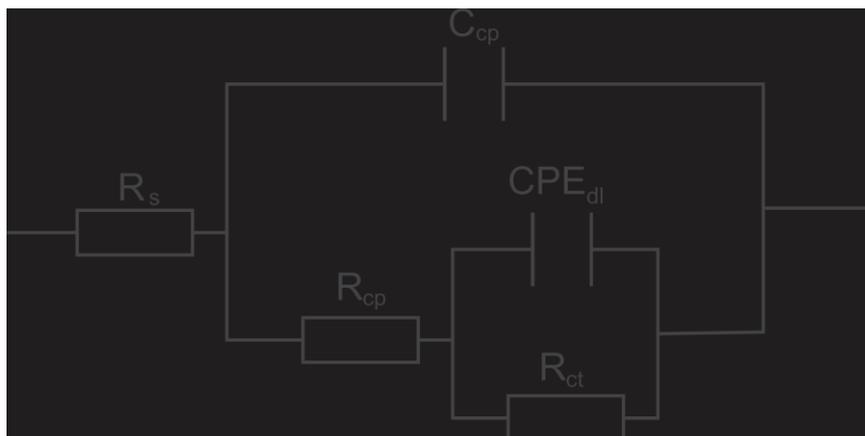


Figura 9 – Modelo de circuito equivalente usado para ajustar os dados do experimento de impedância eletroquímica das amostras sob ambiente salino a 3% NaCl.

Com relação às indicações do circuito segue seu significado eletroquímico:

- $R_s$  – Resistência da solução;
- $C_{cp}$  – Capacitância dos produtos de corrosão;
- $R_{cp}$  – Resistência dos produtos de corrosão;
- $CPE_{dl}$  – Constante de elemento de fase;
- $R_{ct}$  – Resistência de transferência de carga.

Baseando-se no comportamento do revestimento estudado e no formato dos gráficos obtidos, o circuito equivalente da Figura 7 foi encontrado pela representação de Randles. Tal representação assegura que os processos são representados nas frequências mais altas, seguido por um arco de impedância interfacial (representando a transferência de carga, dupla camada, difusão e processos de adsorção) com a diminuição da frequência (LVOVICH, 2012).

## Conclusão

Os estudos relatados na literature sobre extratos de plantas nativas e/ou de espécies exógenas como inibidores de corrosão de metais e ligas metálicas em diferentes meios corrosivos, apontam para o aspecto biotecnológico relevante: o grande potencial de exploração das plantas como agentes promotores, através de seus produtos metabólicos e constituintes químicos, direcionando esforços não apenas para a investigação fitoquímica, mas a identificação de componentes ativos.

Observou-se, nos experimentos efetuados, que a aplicação de films de extratos da folha do jaborandi em atividades anticorrosivas de metais, apresentou uma boa proteção mostrando-se perfeitamente aplicável nos processos anticorrosivos para indústria metalúrgica e afins. Especificamente o extrato utilizado neste trabalho, com alto impacto biotecnológico, por ser subproduto da extração de pilocarpina contendo alto teor do alcaloide epiisopiloturina. Tal extrato industrial, sem valor comercial, deveria ser descartado por não ter aplicação direta ou indireta, em alguma área de atuação.

Os ensaios realizados mostram que a aplicação de filmes deste extrato, em todas as concentrações utilizadas apresentam proteção anticorrosiva, em especial os filmes de menores concentrações, possibilitando aplicações interessantes na produção de revestimentos e tintas na indústria, especialmente em aplicações direcionadas às atividades em ambiente corrosivo, tais como em orla marítima.

Os valores de potenciais e correntes de corrosão obtidos nas curvas de polarização e os valores de resistência de transferência de carga nas curvas de impedância sugerem que os filmes são bons agentes de proteção a corrosão.

A estrutura da epiisopiloturina apresenta boa adesão ao substrato de ferro, por ser um alcaloide com grupos nitrogenados e apresentar duplas ligações, isso permite a formação de filmes uniformes e com boa cobertura, o que leva a proteção do metal.

Os inibidores naturais, também conhecidos como inibidores verdes, tem despertado interesse acadêmico e industrial, principalmente por sua biodegradabilidade, fácil disponibilidade e natureza não tóxica somando-se ao fato que normativas e leis internacionais têm proibido o uso de vários produtos sintéticos altamente tóxicos e/ou carcinogênicos.

O processo de extração de alcaloides das folhas do jaborandi são procedimentos relativamente simples e de baixo custo, em especial seu subproduto apresentado neste trabalho possibilita substituir a produção de produtos anticorrosivos sintéticos que além de altamente tóxicos necessitam de maior gasto de energia para serem produzidos.

## Referências

- ABDALLAH, M. Rhodanine azosulpha drugs as corrosion inhibitors for corrosion of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, v. 44, p. 717–728, 2002. Citado na página 30.
- ABDALLAH, M. Guar gum as corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid solutions. *Portugaliae Electrochimica Acta*, v. 22, n. 2, p. 161–175, 2004. Citado na página 30.
- AGRAWAL, Y. K. et al. Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid. *Corrosion Science*, v. 46, p. 633–651, 2004. Citado na página 30.
- AHMAD, Z. *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. Grand Britain: Elsevier, 2006. Citado 6 vezes nas páginas 19, 20, 24, 25, 27 e 35.
- ANISZEWSKI, T. *Alkaloids - Secrets of Life*. The Netherlands: Elsevier, 2007. Citado na página 32.
- APPLEMAN, B. Predicting exterior marine performance of coatings from salt fog: Two types of errors. *Journal of Protective Coatings and Linings*, v. 9, p. 134, 1992. Citado na página 35.
- AVANCINI, G. et al. Induction of pilocarpine formation in jaborandi leaves by salicylic acid and methyljasmonate. *Phytochemistry*, v. 63, p. 171–175, 2003. Citado na página 33.
- AZOM. Aisi 1020 low carbon/low tensile steel. In: . [s.n.], 2013. Disponível em: <<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=6114>>. Acesso em: 21.06.2013. Citado na página 15.
- BABOIAN, R. *Electrochemical Techniques for Corrosion*. Houston: Nace, 1978. 1-73 p. Citado na página 36.
- BACON, C. R.; SMITH, J. J.; RUGG, F. G. Electrolytic resistance in evaluating protective merit of coatings on metals. *Industrial and Engineering Chemistry*, v. 40, p. 161, 1946. Citado na página 35.
- BATCHELOR, A. M.; LAM, L. N.; CHADURSEKARAM, M. *Materials Degradation and its Control by Surface Engineering*. Singapore: Imperial College Press, 2011. Citado 4 vezes nas páginas 17, 26, 27 e 29.
- CALLISTER, W. D. *Fundamentals of material science and engineering: an integrated approach*. United States: John Wiley and Sons, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 16 e 18.
- CHESS, P. M. *Cathodic Protection of Steel in Concrete*. London: E and FN Spon, 1998. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 25.

- CHETOUANI, A.; HAMMOUTI, B. Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solutions by naturally henna. *Bulletin of Electrochemistry*, v. 19, n. 1, p. 23–25, 2003. Citado na página 30.
- CHETOUANI, A.; HAMMOUTI, B.; BENKADDOUR, M. Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solution by jojoba oil. *Resin Pigment Technologies*, v. 33, p. 26–31, 2004. Citado na página 30.
- COMMITTEE, A. I. H. *ASM Handbook, Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys*. [S.l.]: ASM International, 2005. Citado na página 14.
- CORRÊA, M. P. *Dicionário das Plantas Úteis do Brasil*, Ministério da Agricultura e Instituto Brasileiro de Desenvolvimento Florestal. Brasil: [s.n.], 1984. 123-129 p. Citado na página 33.
- DAHMANI, M. et al. Corrosion inhibition of c38 steel in 1 m hcl: A comparative study of black pepper extract and its isolated piperine. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 5, p. 1060 – 1069, 2010. Citado na página 30.
- DAVID, J. P. L.; DAVID, J. M. *Plantas Medicinais, fármacos derivados de plantas*. Rio de Janeiro: Koogan, 2006. 1365 p. Citado na página 34.
- DAVIS, J. R. I. *Corrosion: understanding the basics*. United States: ASM International, 2000. Citado 3 vezes nas páginas 15, 16 e 28.
- DELIMI, A. et al. Investigation of the corrosion behavior of carbon steel coated with fluoropolymer thin films. *Surface and Coatings Technology*, v. 205, p. 4011–4017, 2011. Citado na página 28.
- DEWICK, P. M. *Medicinal Nature Products: A Biosynthetic Approach*. [S.l.]: John Wiley Sons, 1997. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 33.
- DIAS, L. A. M. *Estruturas de Aço – Conceitos, Técnicas e Linguagem*. São Paulo: [s.n.], 2000. 111-148 p. Citado 2 vezes nas páginas 19 e 21.
- EL-ETRE, A. Y. Inhibition of aluminum corrosion using opuntia extract. *Corrosion Science*, v. 45, p. 2485–2495, 2003. Citado na página 30.
- EL-ETRE, A. Y.; ABDALLAH, M. Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. ii. c-steel in high saline water. *Corrosion Science*, v. 42, p. 731–738, 2000. Citado na página 30.
- ELSNER, C. I. et al. Evaluation of the surface treatment effect on the anticorrosive performance of paint systems on steel. *Progress in Organic Coatings*, v. 48, p. 50, 2003. Citado na página 32.
- FAHLMAN, M.; JASTY, S.; EPSTEIN, A. J. Corrosion protection of iron/steel by emeraldine base polyaniline: An x-ray photoelectron spectroscopy study. *Synthetic Metals*, v. 85, p. 1323, 1997. Citado na página 31.
- GENTIL, V. *Corrosão*. Rio de Janeiro: [s.n.], 2011. Citado 14 vezes nas páginas 10, 14, 15, 16, 18, 19, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27 e 28.

HARE, C. Good Painting Practice Steel Structures Painting Manual. Steel Structures Painting Council. Pittsburg: [s.n.], 1995. Citado na página 32.

HASAN, B. O.; SADEK, S. A. The effect of temperature and hydrodynamics on carbon steel corrosion and its inhibition on oxygenated acid-salt solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 15 e 27.

HINDERLITER, B. R. et al. Eis studies of coated metal in accelerated exposure. *Electrochimica Acta*, v. 51, p. 4505, 2006. Citado na página 36.

JONES, D. A. Principles and Prevention of Corrosion. New York: [s.n.], 1992. 1-38 p. Citado na página 19.

KANOJIA, R.; SINGH, G. An interesting and efficient organic corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. *Surface Engineering*, v. 21, n. 3, p. 180–186, 2005. Citado na página 30.

KINSELLA, E. M.; MAYNE, J. E. O. Ionic conduction in polymer films. i. influence of electrolyte on resistance. *British Polymer Journal*, v. 1, p. 173, 1969. Citado na página 35.

KINSELLA, E. M.; MAYNE, J. E. O.; SCANTLEBURY, J. D. Ionic conduction in polymer films. iii. influence of temperature on water absorption. *British Polymer Journal*, v. 3, p. 41, 1971. Citado na página 35.

KJERNSMO, D.; KLEVEN, K.; SCHEIE, J. Corrosion Protection. Copenhagen: Bording A/S, 2003. Citado na página 32.

LEBRINI, M. et al. Corrosion inhibition of c38 steel in 1 m hydrochloric acid medium by alkaloids extract from oxandra asbeckii plant. *Corrosion Science*, v. 53, p. 687–695, 2011. Citado na página 30.

LEBRINI, M.; ROBERT, F.; ROOS, C. Inhibition effect of alkaloids extract from annona squamosa plant on the corrosion of c38 steel in normal hydrochloric acid medium. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 5, p. 1698 – 1712, 2010. Citado na página 30.

LEBRINI, M.; ROBERT, F.; ROOS, C. Alkaloids extract from palicourea guianensis plant as corrosion inhibitor for c38 steel in 1 m hydrochloric acid medium. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 6, p. 847 – 859, 2011. Citado na página 30.

LEBRINI, M. et al. Electrochemical and quantum chemical studies of some indole derivatives as corrosion inhibitors for c38 steel in molar hydrochloric acid. *Corrosion Science*, v. 52, 2010. Citado na página 30.

LECANTE, A. et al. Anti-corrosive properties of s. tinctoria and g. ouregou alkaloid extracts on low carbon steel. *Current Applied Physics*, v. 11, p. 714–724, 2011. Citado na página 30.

LI, S. et al. Investigation on some schiff bases as hcl corrosion inhibitors for copper. *Corrosion Science*, v. 41, p. 1273–1287, 1999. Citado na página 30.

LI, Y. et al. Berberine as a natural source inhibitor for mild steel in 1 m h2so4. *Applied Surface Science*, v. 252, p. 1245–1253, 2005. Citado na página 30.

- LVOVICH, V. F. *Impedance Spectroscopy: Applications to Electrochemical and Dielectric Phenomena*. New Jersey: Wiley, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 36 e 45.
- MANSFELD, F. Evaluation of localized corrosion phenomena with electrochemical impedance spectroscopy (eis) and electrochemical noise analysis (ena). *Journal of Applied Electrochemistry*, v. 25, p. 187, 1995. Citado na página 35.
- MAYNE, J. E. O.; MILLS, D. J. The effect of the substrate on the electrical resistance of polymer films. *Journal of the Oil and Colour Chemists' Association*, v. 58, p. 155, 1975. Citado na página 35.
- MERCK. *An encyclopedia of chemical, drugs and biologicals*. New Jersey: Merck and Co., 1983. Citado na página 34.
- MIGAHEH, M. A. et al. Synthesis of some novel non ionic surfactants based on tolyltriazole and evaluation their performance as corrosion inhibitors for carbon steel. *Egyptian Journal of Petroleum*, v. 22, p. 149–160, 2013. Citado na página 28.
- MINGOIA, Q. *Química Farmacêutica*. São Paulo: Universidade de São Paulo, 1967. 274 – 273 p. Citado na página 34.
- MIURA, L. M. C. V. Isolamento do alcalóide epiisopiloturina a partir da biomassa do jaborandi (*pilocarpus microphyllus*) e avaliação de suas atividades antibacteriana, antileishmania, antiviral, antiesquistosoma e sialagoga. *Master Science*, v. 123, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 33 e 34.
- NARAYANAN, T. N. S. Surface pretreatment by phosphate conversion coatings—a review. *Reviews on Advanced Materials Science*, v. 9, p. 130, 2005. Citado na página 31.
- NUNES, L. P.; LOBO, A. C. O. *Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva*. Rio de Janeiro: [s.n.], 1998. 1-33 p. Citado na página 19.
- OBOT, I. B.; OBI-EGBEDI, N. O. Ginseng root: A new efficient and effective eco-friendly corrosion inhibitor for aluminium alloy of type aa 1060 in hydrochloric acid solution. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 4, p. 1277 – 1288, 2009. Citado na página 30.
- OBOT, I. B. et al. Synergistic and antagonistic effects of anions and ipomoea involvata as green corrosion inhibitor for aluminium dissolution in acidic medium. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 5, p. 994 – 1007, 2010. Citado na página 30.
- OKAFOR, P. C.; EBENSO, E. E.; EKPE, U. J. Azadirachta indica extracts as corrosion inhibitor for mild steel in acid medium. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 5, p. 978 – 993, 2010. Citado na página 30.
- ORUBITE, K. O.; OFORKA, N. C. Inhibition of the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solutions by the extracts of leaves of nypa fruticans wurmb. *Materials Letters*, v. 58, p. 1768–1772, 2004. Citado na página 30.
- OZYILMAZ, A. T. et al. The influence of polyaniline (pani) coating on corrosion behaviour of zinc-cobalt coated carbon steel electrode. *Progress in Organic Coatings*, v. 76, p. 993–997, 2013. Citado na página 29.

- PANDARINATHAN, V. et al. Evaluation of corrosion inhibition at sand-deposited carbon steel in CO<sub>2</sub>-saturated brine. *Corrosion Science*, v. 72, p. 108–117, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 13 e 31.
- PETTRIE, E. M. *Handbook of Adhesives and Sealants*. [S.l.]: McGraw-Hill, 2000. Citado na página 32.
- PINHEIRO, C. U. Extrativismo, cultivo e privatização do jaborandi (*Pilocarpus microphyllus* Stapf ex Holm., Rutaceae) no Maranhão, Brasil. *Acta Botanica Brasilica*, v. 16, p. 141–150, 2002. Citado na página 33.
- PRAVEEN, B. M.; VWNKATESHA, T. V. Metal as corrosion inhibitor for steel. *International Journal of Electrochemical Science*, n. 4, 2009. Citado na página 30.
- QIAN, B.; HOU, B.; ZHENG, M. The inhibition effect of tannic acid on mild steel corrosion in seawater wet/dry cyclic conditions. *Corrosion Science*, v. 72, p. 1–9, 2013. Citado na página 42.
- RAHIM, A. A.; KASSIM, J. Recent development of vegetal tannins in corrosion protection of iron and steel. *Recent Patents on Materials Science*, v. 1, p. 223–231, 2008. Citado na página 29.
- RAJA, P. B.; SETHURAMAN, M. G. Inhibitive effect of black pepper extract on the sulphuric acid corrosion of mild steel. *Materials Letters*, v. 62, p. 2977–2979, 2008. Citado na página 30.
- RANI, B. E. A.; BASU, B. B. J. Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview. *International Journal of Corrosion*, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 13, 18 e 30.
- ROUW, A. C. Model epoxy powder coatings and their adhesion to steel. *Progress in Organic Coatings*, v. 34, p. 181, 1998. Citado na página 31.
- SANTAGATA, D. M. et al. Evaluation of the surface treatment effect on the corrosion performance of paint coated carbon steel. *Progress in Organic Coatings*, v. 33, p. 44, 1998. Citado na página 31.
- SANTOS, A. P.; MORENO, P. H. *Pilocarpus* spp.: A survey of its chemical constituents and biological activities. *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, v. 40, n. 2, 2004. Citado 3 vezes nas páginas 11, 33 e 34.
- SERE, P. R. et al. The surface condition effect on adhesion and corrosion resistance of carbon steel chlorinated rubber artificial sea water systems. *Corrosion Science*, v. 38, p. 853, 1996. Citado na página 31.
- SHEIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T. *Corrosion*. Oxford: [s.n.], 1994. Citado na página 18.
- SHERAR, B. W. A.; KEECH, P. G.; SHOESMITH, D. W. The effect of sulfide on the aerobic corrosion of carbon steel in near-neutral pH saline solutions. *Corrosion Science*, v. 66, p. 256–262, 2013. Citado na página 13.

- SHIELD, B. Base metals code designations and filler metal classifications as per aisi, sae, asme and csa. In: . [s.n.], 2006. Disponível em: <<http://www.blueshield.ca/en/docs-/pdf/techInfo/DataBook/E-Fsection218to228.pdf>>. Acesso em: 21.06.2013. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 15.
- SILVA, P. F. da. Introdução à corrosão e proteção das superfícies metálicas. Imprensa Universitária da UFMG, p. 357, 1981. Citado na página 21.
- SILVA, R. C. B. et al. Extratos de plantas no nordeste brasileiro como inibidores de corrosão de metais. Encontro e Exposição Brasileira de tratamento de superfície, 2012. Citado na página 41.
- SORENSEN, P. A. et al. Anticorrosive coatings: a review. *J. Coat. Technol. Res.*, v. 6, p. 135–176, 2009. Citado na página 13.
- SRIBHARATHY, V.; RAJENDRAN, S. Cuminum cyminum extracts as eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel in seawater. Hindawi Publishing Corporation, 2013. Citado na página 30.
- SYKES, J. Silver jubilee review 25 years of progress in electrochemical methods. *British Corrosion Journal*, v. 3, n. 25, p. 175–183, 1990. Citado na página 30.
- TRUC, T. A. et al. Study of the synergistic effect observed for the corrosion protection of a carbon steel by an association of phosphates. *Corrosion Science*, v. 44, p. 2055–2071, 2002. Citado na página 13.
- VIDELA, H. A. Biocorrosão, Biofouling e Biodeteriorização de Materiais. São Paulo: Edgard Blücher LTDA., 2003. Citado na página 23.
- VRSALOVIĆ, L.; KLIŠKIĆ, M.; GUDIĆ, S. Application of phenolic acids in the corrosion protection of Al-0.8Mg alloy in chloride solution. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 4, p. 1568 – 1582, 2009. Citado na página 30.
- WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas em corrosão. São Paulo: EDUSP, 2003. Citado na página 36.
- YU, D. et al. Corrosion resistance of three-layer superhydrophobic composite coating on carbon steel in seawater. *Corrosion Science*, v. 97, p. 409–419, 2013. Citado na página 42.