

**Inibidor de corrosão ambientalmente seguro: avaliando extratos de**

*Plectranthus barbatus* Andrews

**Environmentally safe corrosion inhibitor: evaluating extracts of**

*Plectranthus barbatus* Andrews

**Daiane Festraets de Oliveira**

Instituto Federal do Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: daiane.festraets@gmail.com

**Carmelita Gomes da Silva**

Instituto Federal do Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: carmelita.silva@ifrj.edu.br

**Sheila Pressentin Cardoso**

Instituto Federal do Rio de Janeiro, Brasil

E-mail: shepressentin@gmail.com

Recebido: 17/06/2018 – Aceito: 09/07/2018

**Resumo**

O trabalho apresenta uma avaliação dos extratos etanólico e aquoso de *Plectranthus barbatus* Andrews (boldo brasileiro) como potenciais inibidores naturais de corrosão para o aço carbono P110 e inoxidável 22Cr-7Ni-3Mo (duplex 22 %Cr), em meio contendo ácido clorídrico 1,0 mol.L<sup>-1</sup> e ácido sulfúrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. O estudo foi realizado a partir de ensaios gravimétricos com variação na concentração dos extratos e obtenção das eficiências de inibição, e pela análise do perfil químico para identificar metabólitos presentes nos extratos. Os resultados indicaram a ausência de terpenos e a presença de flavonoides, taninos e compostos fenólicos em ambos os extratos. Os ensaios gravimétricos mostraram que os extratos apresentam excelentes resultados para o aço carbono, em ambos os ácidos, com valores de eficiência de inibição superiores a 90 %, revelando o potencial dos extratos como inibidores de corrosão para o aço carbono. Contudo, não apresentam para o aço inoxidável o mesmo desempenho, revelando valores baixos de eficiência de inibição não justificando o uso dos extratos como inibidores para este aço. Os extratos aquoso e etanólico possuem comportamentos diferentes conforme o ácido empregado, com o etanólico proporcionando melhores resultados em ácido sulfúrico e o aquoso em ácido clorídrico.

**Palavras-chave:** Inibidor de corrosão; Aço carbono; Aço inoxidável; *Plectranthus barbatus* Andrews.

## Abstract

The work presents an evaluation of the ethanolic and aqueous extracts of *Plectranthus barbatus* Andrews (Brazilian boldo) as potential natural corrosion inhibitors for P110 carbon steel and 22Cr-7Ni-3Mo stainless steel (duplex 22 %Cr) in a medium containing hydrochloric acid 1,0 mol.L<sup>-1</sup> and sulfuric acid 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. The study was carried out under of gravimetric tests with variation in the concentration of extracts and attainment inhibition efficiency, and by analyzing the chemistry profile to identify metabolites present in the extracts. The results indicated the absence of terpenes and the presence of flavonoids, tannins and phenolic compounds in both extracts. The gravimetric tests showed that the extracts present excellent results for carbon steel in both acids with inhibition efficiency values higher than 90 %, indicating the potential of the extracts as corrosion inhibitors for carbon steel. However, they do not present for stainless steel the same performance, revealing low inhibition efficiency values not justifying the use of the extracts as inhibitors for this steel. The aqueous and ethanolic extracts have different behaviors according to the acid used, with the ethanolic giving better results in sulfuric acid and aqueous extract in hydrochloric acid.

**Keywords:** Corrosion inhibitor; Carbon steel; Stainless steel; *Plectranthus barbatus* Andrews.

## 1. Introdução

As indústrias se destacam pela larga utilização e dependência de metais e suas ligas, que têm suas propriedades físicas e químicas alteradas pela exposição aos diversos meios corrosivos. Economicamente, os prejuízos causados pelos processos corrosivos geram altos custos, sem mencionar os danos e acidentes provocados pela falta de segurança dos equipamentos (MERCON, GUIMARÃES e MAINIER, 2004). Acredita-se que, aproximadamente, 30 % de toda produção mundial de aço seja para substituição de peças, equipamentos e instalações danificadas pela corrosão (NUNES e LOBO, 2014). Um levantamento feito pela NACE, em 2013, estima os custos globais com a corrosão em US\$ 2,5 trilhões, equivalente a 3,4% do PIB mundial (NACE, 2016). Nos Estados Unidos esse custo corresponde a 2,5% do PIB, enquanto no Brasil o gasto com processos envolvendo a corrosão é de 4% do PIB (ABGALVA, SD).

Desta forma, o uso de um método de proteção que evite ou minimize os processos corrosivos torna-se indispensável, e sua escolha dependerá da natureza da peça metálica, do meio corrosivo no qual se encontra e das condições operacionais do sistema. As tintas, os

sistemas de proteção catódica e anódica, os revestimentos protetores e os inibidores de corrosão são alguns dos métodos mais usados na prevenção e controle dos ataques corrosivos (GENTIL, 2003).

Os inibidores de corrosão são substâncias ou conjunto de substâncias que alteram a velocidade do processo corrosivo quando adicionados ao sistema em concentrações adequadas (ALENCAR *et al.*, 2013). Vários compostos sintéticos são conhecidos pela sua eficiente utilização como inibidores de corrosão para metais, contudo o uso destes compostos vêm sendo questionado e evitado devido aos seus efeitos tóxicos ao meio ambiente e as leis ambientais mais rígidas, levando a necessidade de se pesquisar e desenvolver inibidores de corrosão de baixa toxicidade e ambientalmente seguros (AL-OTAIBI *et al.*, 2014). Esta nova classe de inibidores é conhecida como inibidores naturais ou verdes, que utilizam extratos de produtos naturais como matéria ativa em sua formulação. No presente trabalho, extratos de *Plectranthus barbatus* Andrews (boldo brasileiro) foram testados como potenciais inibidores naturais de corrosão para aços em meio ácido, visando contribuir para as pesquisas na área.

## 2. Fundamentação Teórica

A corrosão é um processo no qual ocorre a deterioração total ou parcial de um material gerada pela ação química ou eletroquímica do meio, aliada ou não a esforços mecânicos (GENTIL, 2003). Os prejuízos causados pela corrosão resultam em um desperdício de recursos para as indústrias, além dos prejuízos sociais como danos em edifícios, carros, pontes, navios, etc. O aumento dos custos das empresas ocorre não só pela necessidade de substituição das peças danificadas, mas também por contaminações, perdas de rendimento e paradas desnecessárias, com a insegurança causada aos profissionais decorrente das más condições dos equipamentos afetando a produtividade dos mesmos (CARDOSO, 2013). A proteção contra a corrosão é uma etapa importante na seleção do material metálico para uma aplicação estrutural específica, e visa impedir ou eliminar a corrosão aumentando a vida útil do material e a sua confiabilidade (GENTIL, 2003).

Um dos métodos de proteção contra os processos corrosivos consiste no uso de inibidores de corrosão (GENTIL, 2003), substâncias que quando adicionadas ao sistema modificam a velocidade do processo corrosivo, atuando na redução da velocidade das reações anódicas ou catódicas, na redução da velocidade de difusão dos reagentes até a superfície metálica ou na diminuição da resistência elétrica na superfície do metal (ALENCAR *et al.*, 2013). No caso da corrosão de metais em meio ácido, inibidores de adsorção são os mais

indicados, atuando no processo corrosivo a partir da adsorção das moléculas do inibidor sobre a superfície do metal protegendo as áreas catódicas, anódicas ou ambas (FREIRE, 2005). São formados por compostos orgânicos possuidores de insaturações e/ou grupamentos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre dentre os quais destacam-se as aminas, aldeídos, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos (TORRES, 2008).

Apesar de amplamente utilizados, muitos inibidores comerciais possuem em sua composição substância nocivas ao meio ambiente devido aos seus altos níveis de toxicidade, bioacumulação e/ou biodegradabilidade. Com isso, a busca por inibidores de corrosão menos tóxicos, ecologicamente amigáveis e com baixo impacto ambiental tornou-se necessária. Os extratos vegetais são uma fonte rica de compostos químicos naturalmente sintetizados, facilmente disponíveis, de baixo custo e ecologicamente amigáveis, sendo uma fonte renovável de materiais que podem ser obtidos através de processos de extração simples (NNANNA *et al.*, 2016).

A exploração de produtos naturais de origem vegetal é um campo essencial de estudo, com os extratos de suas folhas, cascas, sementes, frutos e raízes apresentando misturas de compostos orgânicos já identificados como eficazes inibidores de corrosão metálica em diferentes ambientes, que podem ser extraídos por procedimentos simples e menos dispendiosos. O efeito antioxidante das ervas aromáticas está relacionado a presença de classes de compostos químicos presente nos produtos naturais, como os terpenos, ácidos fenólicos, flavonoides e taninos (MORAIS *et al.*, 2009). Extratos de plantas têm sido alvo de estudos para a investigação do seu potencial antioxidante, demonstrando alta eficiência de inibição para diversos metais na presença de diferentes ácidos (OKAFOR *et al.*, 2008; BEHPOUR *et al.*, 2009; LAHHIT *et al.*, 2011; ROCHA, 2013; OLIVEIRA; CARDOSO, 2014; FOUUDA *et al.*, 2014; AL-OTAIBI *et al.*, 2014; BARROS *et al.*, 2015; ASSIS *et al.*, 2015; MARCOLINO *et al.*, 2016).

A *Plectranthus barbatus* Andrews, vulgarmente conhecida como boldo brasileiro, provém da família Lamiaceae, provavelmente originária da África e amplamente cultivada em todo o território brasileiro. Trata-se de um arbusto aromático perene de ramos eretos e sublenhosos que pode atingir até 1,5 metros de altura. Possui folhas na forma oval, pilosas e grossas com bordos e suas flores, de coloração azulada, crescem em racemos (espigas) e surgem na estação chuvosa (COSTA e NASCIMENTO, 2003). A *Plectranthus barbatus* Andrews é uma erva muito utilizada no Brasil para tratar distúrbios do sistema digestivo e doenças hepáticas (LUKHOBBA, SIMMONDS e PATON, 2006).

A *Plectranthus barbatus* Andrews possui em sua composição flavonoides, taninos, antraquinonas, saponinas, alcaloides, dentre outros (SCHNEIDER *et al.*, 2010), substâncias que apresentam atividade antioxidante (ARAÚJO, 2008). Estes metabólitos estão presentes em extratos de produtos naturais já testados e que se mostraram eficientes no combate a corrosão, o que justifica e torna interessante o estudo dessa planta, tendo em vista seu potencial para também se apresentar como um eficiente inibidor de corrosão.

### 3. Metodologia

Os extratos aquoso e etanólico de *Plectranthus barbatus* Andrews foram testados como potenciais inibidores naturais de corrosão para o aço carbono P110 e aço inoxidável 22Cr-7Ni-3Mo (duplex 22 %Cr). O aço carbono P110 possui boa resistência mecânica, tenacidade, relação resistência e peso e alta soldabilidade, características que o tornam um aço de aplicações nobres, embora tenha baixa resistência à corrosão devido ao seu baixo teor de cromo e de outros elementos, que o configuram como um aço de baixa liga (SOUZA, 2016). Já o aço inoxidável duplex 22 %Cr (AID) é baseado no sistema Fe-Cr-Ni, com sua composição química e processamento termo-mecânico conferindo uma microestrutura bifásica com proporções aproximadamente iguais de ferrita e austenita. O AID tem uma boa soldabilidade e maior resistência mecânica do que aços austeníticos e em relação aos aços ferríticos apresentam maior tenacidade, ductibilidade e resistência a corrosão (CARDOSO, 2005).

Como meio corrosivo foram utilizados os ácidos clorídrico e sulfúrico, por serem os principais ácidos empregados pelas indústrias na limpeza e tratamento da superfície dos aços (MAGNANI, 2002). As indústrias metalúrgica, química, alimentícia e petroleira são as maiores usuárias do ácido clorídrico, envolvendo ativação de poços petrolíferos, desmineralização da água, elaboração de corantes, tintas e fertilizantes, produtos de limpeza e potabilização de água (TOLENTINO e FOREZI, 2014). Já o ácido sulfúrico é usado em indústrias têxtil, metalúrgica, de borracha, de gases industriais, sabão e detergentes, galvanoplastia, fertilizantes e indústrias químicas em geral (USIQUÍMICA, 2014), além de eletrólito em baterias de chumbo-ácido, na fabricação de explosivos, no refino de petróleo, removendo impurezas da gasolina e de outros óleos (FOGAÇA, SD).

Os ácidos clorídrico (HCl) e sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) foram utilizados nas concentrações de, respectivamente, 1,0 mol.L<sup>-1</sup> e 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. O material vegetal, o boldo brasileiro, foi obtido

no horto do IFRJ/Campus Nilópolis, utilizando-se apenas as folhas, sendo selecionadas as mais verdes e descartadas as amareladas.

#### *Obtenção dos extratos*

O extrato etanólico (Eet) foi obtido por meio da maceração, processo de extração a frio realizado a temperatura ambiente, recipiente fechado, sob agitação ocasional, durante um período determinado (horas ou dias) e sem renovação do líquido extrator (NAVARRO, 2005). Utilizou-se 50 g das folhas maceradas e adicionadas a 500 mL de etanol PA 99 %, que ficaram em contato em recipiente fechado e sem agitação por 24 horas a temperatura ambiente, sendo então o extrato filtrado e armazenado sob refrigeração. Já a obtenção do extrato aquoso (Eaq) ocorreu por meio da decocção, técnica de extração a quente que consiste em manter o material vegetal em contato com o solvente, em ebulição, por um determinado tempo (TORRES, 2008). Uma massa de 50 g das folhas do boldo brasileiro foi adicionada a 500 mL de água destilada, sendo o sistema aquecido até a fervura da água, permanecendo o aquecimento por mais cinco minutos. Após esse tempo, as folhas e a água foram transferidas para um recipiente tampado, onde ficaram em contato por 24 horas, com o extrato sendo posteriormente filtrado e armazenado sob refrigeração.

#### *Análise do perfil químico dos extratos*

Os extratos foram liofilizados, a fim de eliminar a influência dos solventes, visando a realização da análise do perfil químico para caracterizar metabólitos secundários. Foram submetidos à cromatografia em camada delgada, com uso de cromatofolhas de alumínio revestidas com gel de sílica 60 de 0,2 mm de espessura como fase estacionária, com os solventes usados sem prévia purificação, e as misturas de solventes feitas a volume por volume (v/v). A Tabela 1 apresenta os eluentes e reveladores químicos utilizados para identificação de terpenos, flavonoides e compostos fenólicos nos extratos.

Para a identificação dos taninos foi realizado teste de precipitação, com a adição de 3 gotas de solução de cloreto férrico à 0,5 mL dos extratos liofilizados (sendo o aquoso solubilizado em água destilada e o alcoólico em acetato de etila), com a coloração preta, azul, marrom ou verde confirmando a presença de taninos (SBFGNOSIA, SD).

**Tabela 1:** Fase móvel e reveladores químicos utilizados para cromatografia em camada delgada

<b>Extratos de <i>Plectranthus barbatus</i></b>	<b>Eluentes</b>	<b>Reveladores químicos</b>
Extrato em etanol	Tolueno/Metanol 7:3	Vanilina sulfúrica, anisaldeído, NP, cloreto férrico <sup>1</sup>
Extrato em água	Butanol/Ácido acético/Água destilada (BAW) 3:1:0,5	Vanilina sulfúrica, anisaldeído, NP, cloreto férrico <sup>1</sup>

Fonte - Elaboração própria

### *Ensaio gravimétrico*

A técnica de ensaio gravimétrico (ou perda de massa) é fundamentada pela pesagem dos metais (corpos de prova) antes e depois da imersão no meio corrosivo, na presença e ausência do composto utilizado como inibidor de corrosão. Após a realização do ensaio, é possível determinar a taxa de corrosão, que representa a velocidade do processo corrosivo (KODAMA e HOTSUMI, 2011).

A taxa de corrosão ( $T_c$ ) foi calculada por meio da equação 1, sendo K uma constante no valor de  $8,76 \times 10^{-4}$  para  $T_c$  em mm/ano, W representa a perda de massa em gramas, A corresponde à área exposta em  $\text{cm}^2$ , t o tempo de exposição em horas e  $\rho$  a massa específica do material em  $\text{g/cm}^3$  (ASTM G1-03, 2011). De modo a minimizar possíveis erros experimentais, os ensaios foram realizados em duplicata, trabalhando-se com a média das taxas de corrosão.

$$T_c = \frac{K \cdot W}{A \cdot t \cdot \rho} \quad (\text{equação 1})$$

A eficiência de inibição (EI%) dos extratos foi calculada por meio da equação 2, onde  $T_0$  é a taxa de corrosão do ensaio sem o inibidor e  $T_1$  é a taxa de corrosão na presença do inibidor.

$$EI\% = \frac{T_0 - T_1}{T_0} \times 100 \quad (\text{equação 2})$$

Os metais foram lixados com lixas de 200 e 400 mesh, sendo determinadas suas áreas com auxílio de paquímetro e a massa inicial em balança analítica com precisão de quatro

<sup>1</sup> Baseados em STAHL, 1969; WAGNER, *et al.*, 1996.

casas decimais. Foram lavados com água, detergente e etanol, e secos com jato de ar quente, garantindo a ausência de película gordurosa e impurezas que podem interferir na massa e na dissolução do metal. Ao final do ensaio, os corpos de prova foram lavados com água destilada, detergente e etanol, secos com jatos de ar quente e novamente pesados. Com a massa inicial e final foi possível realizar o cálculo da taxa de corrosão dos metais e da eficiência de inibição dos extratos testados.

Os ensaios de perda de massa foram realizados à temperatura de 25 °C, com duração de 2 horas, tendo como meio corrosivo o HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, adicionando-se o extrato alcoólico ou aquoso do boldo brasileiro nas concentrações de 1 %, 10 %, 20 % e 30 % (v/v).

#### 4. Resultados e Discussões

##### *Obtenção dos extratos*

O extrato etanólico apresentou uma coloração verde escura, que pode ser atribuída a extração da clorofila, pigmento presente nas folhas da planta. Já o extrato aquoso apresentou uma coloração marrom claro, indicando a ausência do pigmento clorofila e a obtenção de um extrato com composição diferente em relação ao extrato etanólico.

##### *Análise do perfil químico dos extratos*

Os extratos aquoso e etanólico apresentaram resultados negativos para a presença de terpenos, e resultados positivos para a presença de flavonoides e compostos fenólicos (Tabela 2), em concordância com trabalhos encontrados na literatura (SCHNEIDER *et al.*, 2010; MOURA *et al.*, 2010).

**Tabela 2** - Resultados da caracterização de metabólitos secundários dos extratos através da cromatografia em camada delgada. Ausente (-); Suave (+); Médio (++); Forte (+++)

<b>Extratos das Folhas</b>	<b>Vanilina sulfúrica (Terpenos)</b>	<b>Anisaldeído (Terpenos)</b>	<b>NP (Flavonoides)</b>	<b>Cloreto Férrico (Fenólicos)</b>
Extrato em etanol	-	-	+++	++
Extrato em água	-	-	+++	+

Fonte - Elaboração própria

A revelação das cromatofolhas sugere a presença de flavonoides fenólicos em ambos os extratos, e que o extrato etanólico possui maior concentração de compostos fenólicos, em relação ao extrato aquoso. Os testes de precipitação confirmaram a presença de taninos condensados nos dois extratos.

### *Ensaaios gravimétricos*

#### **A) Aço carbono P110**

As taxas de corrosão do aço carbono na presença dos extratos são apresentadas na Tabela 3, tendo como meio corrosivo o ácido clorídrico. Na ausência dos extratos (ensaio em branco) a taxa de corrosão do aço carbono foi de 16,70 mm/ano, sendo verificada diminuição na velocidade do processo corrosivo com a adição dos extratos no meio corrosivo.

**Tabela 3:** Valores da taxa de corrosão e eficiência de inibição dos extratos etanólico e aquoso para o aço carbono P110 em ácido clorídrico 1 mol.L<sup>-1</sup>.

<b>Concentração do extrato (v/v)</b>	<b>Extrato Etanólico</b>		<b>Extrato Aquoso</b>	
	<b>Taxa de corrosão (mm/ano)</b>	<b>Eficiência (%)</b>	<b>Taxa de corrosão (mm/ano)</b>	<b>Eficiência (%)</b>
<b>Branco</b>	16,70	-	16,70	-
<b>1 %</b>	13,00	22,13	11,11	33,46
<b>10 %</b>	4,91	70,60	2,28	86,32
<b>20 %</b>	1,71	89,72	1,67	89,97
<b>30 %</b>	1,53	90,83	1,26	92,39

Fonte - Elaboração própria

A taxa de corrosão do aço carbono apresentou expressiva redução mediante o aumento na concentração dos extratos, com a concentração de 30 % proporcionando a menor taxa de corrosão e, conseqüentemente, a melhor eficiência de inibição (EI%). O Eaq apresentou eficiência de inibição superior a 80 % a partir do uso de uma concentração de 10 % do extrato, enquanto que para o Eet uma eficiência acima de 80 % só foi obtida a partir de uma concentração de 20 % do extrato.

Em todas as concentrações testadas o Eaq proporcionou no aço carbono taxas de corrosão menores, em comparação ao Eet, sendo essa diferença mais expressiva para as concentrações de 1 e 10 %. Nas concentrações de 20 e 30 % as taxas de corrosão do aço tornam-se próximas nos dois extratos, com os melhores resultados para a concentração de 30 %, com o extrato aquoso proporcionando uma EI% de 92,39 % e o etanólico de 90,83 %.

Tendo o ácido sulfúrico como meio corrosivo, observa-se no ensaio em branco uma taxa de corrosão para o aço carbono de 42,38 mm/ano (Tabela 4), revelando a elevada agressividade desse ácido.

**Tabela 4** - Valores da taxa de corrosão e eficiência de inibição dos extratos etanólico e aquoso para o aço carbono P110 em ácido sulfúrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup>.

Concentração do extrato (v/v)	Extrato Etanólico		Extrato Aquoso	
	Taxa de corrosão (mm/ano)	Eficiência (%)	Taxa de corrosão (mm/ano)	Eficiência (%)
<b>Branco</b>	42,38	-	42,38	-
<b>1 %</b>	41,58	1,76	46,53	-9,91
<b>10 %</b>	40,24	4,94	41,73	1,41
<b>20 %</b>	14,45	65,86	22,72	46,36
<b>30 %</b>	1,33	96,80	13,50	70,98

Fonte - Elaboração própria

Em todas as concentrações testadas o extrato etanólico proporcionou taxas de corrosão inferiores às obtidas com o uso do extrato aquoso. Na presença do Eet ocorreu progressiva redução no processo corrosivo com o aumento na concentração do extrato, que proporcionou uma excelente eficiência de inibição (96,80 %) na concentração de 30 %. Para o Eaq houve aumento na taxa de corrosão frente ao branco na presença de 1 % do extrato, ocorrendo a partir daí uma progressiva redução na taxa de corrosão do aço mediante o aumento na concentração do extrato. A melhor eficiência de inibição, 70,98 %, foi obtida com o uso de 30 % do Eaq.

Um fato a destacar é o valor negativo da eficiência de inibição do Eaq na concentração de 1 %. De modo a avaliar a possibilidade de erro experimental os ensaios foram refeitos, não ocorrendo alteração no resultado. Tussolini *et al.* (2007) observaram eficiências de inibição negativas de -19 % e -20 % ao testarem, respectivamente, Benzotriazol (BTAH) a 10<sup>-5</sup> mol.L<sup>-1</sup> e Benzimidazol (BZM) a 10<sup>-3</sup> mol.L<sup>-1</sup> como inibidores de corrosão do aço inoxidável ABNT 304 em ácido sulfúrico 4,5 mol.L<sup>-1</sup>. Contudo, identificaram uma EI% positiva de 46 % ao usarem uma solução formada pela mistura dos dois compostos testados. Os autores não se aprofundaram na discussão sobre tais valores, apenas se limitaram a informar que os inibidores agiram como catalisadores, não apresentando proteção contra a corrosão.

No presente trabalho foi possível observar que em concentrações mais altas a eficiência de inibição do Eaq passou a ser positiva, similar ao observado por Tussolini *et al.* (2007). Este fato sugere que pode estar ocorrendo no sistema alguma reação química

envolvendo a participação de composto(s) presente(s) no extrato, e que também envolveria espécies químicas que atuam na proteção natural do aço. Isso explicaria o aumento na taxa de corrosão em relação ao branco, e o progressivo aumento na EI% mediante o uso de uma concentração maior do extrato. Com o aumento da concentração haveria um excesso de inibidor, o suficiente para promover esta reação e permitir uma efetiva adsorção sobre a superfície metálica. Essa explicação é hipotética e baseada na observação dos resultados obtidos e em dados de outros trabalhos, sendo necessária para sua confirmação a realização de testes que não eram o objetivo do trabalho.

Os extratos do boldo brasileiro apresentam-se como bons inibidores de corrosão para o aço carbono. Para o HCl o extrato aquoso proporcionou menores taxas de corrosão, enquanto que com o uso de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> observou-se o oposto, com o extrato etanólico alcançando maior eficiência de inibição da corrosão. Na presença de ácido clorídrico o Eaq e o Eet possuem potencial de inibição acima de 90 %, o que justifica o prosseguimento dos ensaios necessários para efetivar o uso desses extratos como inibidores de corrosão. Tendo o ácido sulfúrico como meio corrosivo, o Eet apresentou eficiência de inibição de 96,80 %, valor considerado excelente indicando e justificando novos estudos. Apesar do Eaq proporcionar uma EI% de 70,98 %, este valor não é considerado significativo para promover o investimento em novos estudos.

## B) Aço inoxidável duplex

Os resultados de perda de massa do aço inoxidável em ácido clorídrico são apresentados na Tabela 5. A taxa de corrosão do aço no ensaio em branco foi de 17,79 mm/ano, sendo observada uma progressiva redução na velocidade do processo corrosivo com o aumento na concentração do extrato etanólico.

**Tabela 5** - Valores da taxa de corrosão e eficiência de inibição dos extratos etanólico e aquoso para o aço inoxidável duplex em ácido clorídrico 1 mol.L<sup>-1</sup>

Concentração do extrato (v/v)	Extrato Etanólico		Extrato Aquoso	
	Taxa de corrosão (mm/ano)	Eficiência (%)	Taxa de corrosão (mm/ano)	Eficiência (%)
<b>Branco</b>	17,79	-	17,79	-
<b>1 %</b>	17,63	0,91	19,78	-11,18
<b>10 %</b>	13,19	25,88	9,49	46,66
<b>20 %</b>	11,92	33,01	7,32	59,95
<b>30 %</b>	7,74	56,51	7,13	62,98

Fonte - Elaboração própria

O melhor resultado foi obtido para a concentração de 30 % do Eet, com uma eficiência de inibição de 56,51 %. Já a adição de 1 % do extrato aquoso acarretou aumento na velocidade do processo corrosivo do aço frente ao branco, gerando uma eficiência de inibição negativa. Contudo, o aumento da concentração do Eaq reverteu esse processo, ocorrendo progressivo aumento na eficiência de inibição, chegando ao valor máximo de 62,98 % com o uso do extrato na concentração de 30 %.

Os resultados dos ensaios de perda de massa do aço inoxidável na presença de ácido sulfúrico estão apresentados na Tabela 6. O ensaio em branco revelou para o aço inoxidável uma taxa de corrosão de 8,40 mm/ano, havendo uma pequena redução na velocidade do processo corrosivo mediante aumento na concentração do Eet, sendo alcançado um valor de EI% de 27,22 % na presença de 30 % do extrato. Já a adição de 1 e 10 % do Eaq levou a aceleração do processo corrosivo, revelando uma eficiência de inibição de, respectivamente, -25,47 e -15,87 %. O aumento na concentração do extrato proporcionou uma progressiva, porém discreta, redução na taxa de corrosão, obtendo-se uma EI% de 14,93 % com o uso extrato aquoso na concentração de 30 %.

**Tabela 6** - Valores da taxa de corrosão e eficiência de inibição dos extratos etanólico e aquoso para o aço inoxidável duplex em ácido sulfúrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup>

Concentração do extrato (v/v)	Extrato Etanólico		Extrato Aquoso	
	Taxa de corrosão (mm/ano)	Eficiência (%)	Taxa de corrosão (mm/ano)	Eficiência (%)
<b>Branco</b>	8,40	-	8,40	-
<b>1 %</b>	8,24	1,88	10,53	-25,47
<b>10 %</b>	8,12	3,30	9,73	-15,87
<b>20 %</b>	7,67	8,70	8,17	2,70
<b>30 %</b>	6,11	27,22	7,14	14,93

Fonte - Elaboração própria

Na presença de ácido clorídrico o Eaq apresentou valores maiores de eficiência de inibição em relação ao Eet, exceto na concentração de 1 %. Os melhores valores de EI% foram obtidos para uma concentração 30 % dos extratos, sendo de 62,98 % para o Eaq e 56,51 % para o Eet. Já na presença de ácido sulfúrico o Eet apresentou, para todas as concentrações testadas, eficiência de inibição maior em comparação as obtidas com uso do Eaq, sendo o melhor resultado de 27,22 % para o Eet e 14,93 % para o Eaq nas concentrações de 30%. O aumento na velocidade do processo corrosivo causado pela adição do extrato aquoso, já comentado e discutido na seção anterior, também foi observado para o aço

inoxidável, atuando como catalisador no processo de corrosão do aço na presença de ambos os ácidos.

Os resultados indicam que os extratos de *Plectranthus barbatus* não se apresentam como bons inibidores de corrosão para o aço inoxidável. Apesar da eficiência de inibição de até 62,98 % obtida para o Eaq na presença do ácido clorídrico, esta é considerada baixa, não justificando maiores estudos para uma possível aplicação industrial. Na presença de ácido sulfúrico as eficiências de inibição foram ainda menores, chegando a somente 27,22 % para o Eet na maior concentração testada do extrato.

### **C) Avaliando o aço carbono e o aço inoxidável**

Tendo em vista as diferenças existentes na composição dos aços analisados, já se previa comportamentos distintos nos processos de corrosão na presença dos extratos testados. Uma significativa diferença entre os aços está na natureza da camada que se forma sobre a superfície metálica, constituída basicamente por compostos provenientes da oxidação do aço, que ao se depositarem sobre a superfície formam uma camada que reduz a velocidade do processo corrosivo. No caso do aço carbono essa camada é formada por óxidos de ferro, possuindo como característica o fato de ser higroscópica e com pouca aderência, acarretando em uma camada frágil e com muitas falhas. Já no aço inoxidável, a presença de cromo permite a formação de uma camada protetora composta por óxidos de ferro e de cromo, originando uma camada protetora não higroscópica, bem aderida e com poucas imperfeições, sendo denominada de camada de passivação por conta de sua efetiva proteção na superfície metálica (GENTIL, 2003).

Na presença de ácido clorídrico a taxa de corrosão no ensaio em branco foi de 16,70 mm/ano para o aço carbono, e de 17,79 mm/ano para o aço inoxidável. Os valores foram próximos, com uma velocidade de corrosão levemente superior para o aço inoxidável, o que se justifica, pois apesar de possuir uma camada protetora melhor estruturada, esta possui pequenas falhas que permitem a entrada dos íons cloreto acarretando um processo de corrosão por pite. Por este motivo não é recomendado o uso de aço inoxidável na presença de cloretos (CARBÓ, 2008).

Já os ensaios em branco, na presença de ácido sulfúrico, revelaram comportamentos bem distintos entre os aços. No caso do aço carbono a taxa de corrosão foi de 42,38 mm/ano, enquanto que para o aço inoxidável a taxa de corrosão foi de 8,40 mm/ano. O ácido sulfúrico diluído possui como características a capacidade de atacar metais como ferro, zinco e cobre,

sendo usado nas indústrias nos processos de decapagem ácida (GENTIL, 2003). Como o aço carbono é basicamente uma liga de ferro e carbono, acaba por sofrer alta corrosão na presença de ácido sulfúrico diluído. Contudo, na presença de ácido sulfúrico concentrado o ferro sofre um intenso processo corrosivo que rapidamente forma uma eficiente camada de passivação que protege o aço e impede a continuação do processo corrosivo (PANOSSIAN *et al.*, 2012). Já os aços inoxidáveis são resistentes a presença de ácido sulfúrico diluído e concentrado a baixa temperatura (CARBÓ, 2008), tendo em vista as características de sua camada de passivação. Esta resistência a corrosão justifica a taxa de corrosão observada para o aço inoxidável, sendo a mais baixa de todos os ensaios em branco realizados.

Outro ponto a ser destacado é o fato de que na presença de HCl o extrato aquoso apresentou a maior eficiência de inibição para os dois aços, enquanto que com o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o extrato etanólico foi o que proporcionou os melhores valores de eficiência de inibição para os aços. Apesar dos extratos apresentarem o mesmo comportamento na inibição da corrosão para os dois aços, analisando somente a variação dos ácidos, percebe-se que ambos os extratos proporcionaram uma inibição da corrosão de forma mais eficiente para o aço carbono, sendo identificadas eficiências de inibição superiores a 90 % utilizando tanto o ácido clorídrico quanto o ácido sulfúrico. Já para o aço inoxidável, ambos os extratos apresentaram menor eficiência de inibição com valores máximos na faixa de 60 % em ácido clorídrico e 20 % em ácido sulfúrico. Esses resultados sugerem que o processo de adsorção dos compostos presentes nos extratos ocorre em menor intensidade no aço inoxidável, provavelmente pela presença da camada de passivação já existente.

## 5. Conclusão

A avaliação dos extratos etanólico e aquoso de *Plectranthus barbatus* Andrews como potenciais inibidores naturais de corrosão para o aço carbono P110 e inoxidável 22Cr-7Ni-3Mo (duplex 22 %Cr), em ácido clorídrico 1,0 mol.L<sup>-1</sup> e ácido sulfúrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup>, conduziu as seguintes conclusões:

- Os extratos apresentam flavonoides, compostos fenólicos e taninos, com ausência de terpenos. Possuem composição distinta por apresentarem compostos diferentes e variada concentração dos metabólitos presentes.
- Para o aço carbono, na presença de ácido clorídrico, o extrato aquoso apresentou a melhor eficiência de inibição, no valor de 92,39 %, muito embora o extrato etanólico tenha revelado o excelente valor de eficiência de inibição de 90,83%. Na presença de ácido

sulfúrico, o extrato etanólico foi o que apresentou a melhor eficiência de inibição, no valor de 90,8 %.

- Para o aço inoxidável, na presença de ácido clorídrico, o extrato aquoso obteve a melhor eficiência de inibição no valor de 62,98 %, enquanto que na presença de ácido sulfúrico o extrato etanólico foi o que revelou a melhor eficiência de inibição, no valor de 27,22 %.
- Para ambos os aços, na presença de ácido clorídrico, o extrato aquoso apresentou valores de eficiência de inibição superiores ao extrato etanólico. Enquanto que na presença de ácido sulfúrico o extrato etanólico foi o que apresentou os melhores valores de eficiência de inibição. Este fato sugere que o mecanismo de adsorção dos compostos dos extratos sobre a superfície metálica é influenciado pela natureza do ácido, podendo levar a formação de filmes com natureza distinta, muito embora novos estudos necessitem ser realizados para comprovar esta hipótese.
- Os extratos da *Plectranthus barbatus* Andrews mostraram-se viáveis como inibidores naturais de corrosão do aço carbono P110 em ácido clorídrico e sulfúrico, contudo não apresentaram resultados que justifiquem seu uso como inibidores de corrosão para o aço inoxidável duplex 22 %Cr.

## Referências

ABGALVA – Associação Brasileira de Galvanização. **Dados referente a corrosão**. SD. Disponível em <<http://abgalva.org.br/preco-de-metais/dados-do-setor/>>. Acesso em: 06 jun. 2018.

AL-OTAIBI, M. S.; AL-MAYOUF, A. M.; KHAN, M.; MOUSA, A. A.; AL-MAZROA, S. A.; ALKHATHLAN, H. Z. Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, n. 3, p. 340-346, 2014.

ALENCAR, M. F. A.; OLIVEIRA, L. R. F. de; GOMES, R. da S.; GOMES, F. F. S.; ARAÚJO NETO, J. A. M. de; FERREIRA JÚNIOR, J. M.; SILVA, R. C. B. da. Extrato de Plantas da Caatinga como inibidor de corrosão. In: CONGRESSO NORTE-NORDESTE DE QUÍMICA, 4., 2013, Natal. **Anais...** Natal: Annq, 2013. Disponível em: <<http://annq.org/eventos/upload/1363357848.pdf>>. Acesso em: 06 jun. 2018.

ARAÚJO, T. A. S. **Taninos e flavonoides em plantas medicinais da caatinga: um estudo de etnobotânica quantitativa.** 2008. 71 f. Dissertação apresentada ao Departamento de Ciências Farmacêuticas da UFPE para obtenção do grau de mestre em Ciências.

ASSIS, B. V. R.; MEIRA, F. O.; PINA, V. G. S. S.; ANDRADE, G. F.; COTRIM, B. A.; RESENDE, G. O.; D'ELIA, E.; SOUZA, F. C. Efeito Inibitório do Extrato de Piper Nigrum L. sobre a Corrosão do Aço Carbono em Meio Ácido. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 5, p. 1830–1840, 2015.

ASTM G1–03. **Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens.** Pensilvânia, 2011.

BARROS, I. B. de.; MOSCOSO, H. Z. L.; CUSTODIO, D. L.; VEIGA JUNIOR, V. F.; BASTOS, I. N. Casca Preciosa (*Aniba canelilla*) como Inibidor de Corrosão do Aço-Carbono. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 5, p. 1743-1755, 2015.

BEHPOUR, M.; GHOREISHI, S. M.; KHAYAT KASHANI, M.; SOLTANI, N. Inhibition of 304 stainless steel corrosion in acidic solution by *Ferula gumosa* (galbanum) extract. **Materials and corrosion**, v. 60, n. 11, p. 895-898, 2009.

CARBÓ, H. M. **Aços Inoxidáveis: aplicações e especificações.** São Paulo: Arcelor Mittal, 2008.

CARDOSO, R. **Pintura para metais como proteção anticorrosiva: dossiê técnico.** Rio de Janeiro: SBRT, 2013.

CARDOSO, S. P. **Avaliação Experimental e Teórica de Potenciais Inibidores de Corrosão para Aços em Ácido Clorídrico.** 2005. 169f. Tese apresentada ao Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da UFRJ para obtenção do grau de doutor em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

COSTA, M. C.; NASCIMENTO, S. C. Atividade citotóxica de *Plectranthus barbatus* Andrews (Lamiaceae). **Acta Farmacêutica Bonaerense**, v. 22, n. 2, p. 155-158, 2003.

MARCOLINO, J. B.; COSTA, E. M. da; GRASEL, F. dos S.; LIGABUE, R. Aplicação de Tanino do Quebracho como Inibidor Natural da Corrosão em Meios à Alta Pressão de CO<sub>2</sub>. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 56., 2016, Belém. **Anais...** Belém: ABQ, 2016. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2016/trabalhos/9/9144-22813.html>>. Acesso em: 04 abr. 2018.

FOGAÇA, J. R. V. **Uso do ácido sulfúrico pela indústria**. SD. Disponível em <<http://brasilecola.uol.com.br/quimica/uso-Acido-sulfurico-pela-industria.htm>>. Acesso em: 06 jun. 2018.

FOUDA, A. S.; ELEWADY, G. Y.; SHALABI, K.; HABOUBA, S. Anise extract as green corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solutions. **International Journal of Innovative Research in Science, Engineering and Technology**, v. 3, n. 4, p. 11210-11228, 2014.

FREIRE, K. R. R. **Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão em armaduras de concreto**. 2005. 211 f. Dissertação apresentada ao Setor de Tecnologia da UFPR para obtenção do grau de mestre em Engenharia e Ciências de Materiais.

GENTIL, V. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2003.

KODAMA, A. L.; HOTSUMI, T. N. **Investigação e caracterização de produtos naturais como inibidores de corrosão atóxicos para aço carbono em meio de ácido clorídrico**. 2011. 68 f. Monografia apresentada a Escola Politécnica da USP para obtenção do grau de bacharel em Engenharia Química.

LAHHIT, N.; BOUYANZER, A.; DESJOBERT, J. M.; HAMMOUTI, B.; SALGHI, R.; COSTA, J.; JAMA, C.; BENTISS, F.; MAJIDI, L. Fennel (*Foeniculum vulgare*) essential oil as green corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution. **Portugaliae Electrochimica Acta**, v. 29, n. 2, p. 127-138, 2011.

LUKHOBBA, C. W.; SIMMONDS, M. S. J.; PATON, A. J. Plectranthus: a review of ethnobotanical uses. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 103, n. 1, p. 1–24, 2006.

MAGNANI, M.; FUGIVARA, C. S.; GARCIA, R.; BENEDETTI, A. V. Cinética de dissolução da superfície de aço SAE-AISI 1005 em meio ácido. **Eclética Química**, v. 27, n. 1, p. 113-124, 2002.

MERCON, F.; GUIMARÃES, P. I. C.; MAINIER, F. B. Corrosão: um exemplo usual de fenômeno químico. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 1, n. 19, p. 11-14, 2004.

MORAIS, S. M.; CAVALCANTI, E. S. B.; COSTA, S. M.O.; AGUIAR, L. A. Ação antioxidante de chás e condimentos de grande consumo no Brasil. **Revista Brasileira de Farmacognosia**, v. 19, n. 1, p. 315-320, 2009.

MOURA, P. T. de.; PERES, R. L.; ROSA, M. B. da; SILVA, M. B. da; SCHERRER, E. Padronização e caracterização Química do *Plectranthus barbatus*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE OLERICULTURA, 50., 2010. **Anais...** Guarapari: 2010. Disponível em: <[http://www.abhorticultura.com.br/eventosx/trabalhos/ev\\_1/a652\\_t1170\\_comp.pdf](http://www.abhorticultura.com.br/eventosx/trabalhos/ev_1/a652_t1170_comp.pdf)>. Acesso em: 11 abr. 2018.

NACE - National Association of Corrosion Engineers. **International measures of prevention, application and economics of corrosion technologies study**. 2016. Disponível em <<http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>>. Acesso em: 06 jun. 2018.

NAVARRO, D. F. **Estudo químico, biológico e farmacológico das espécies *Allamanda blanchetti* e *Allamanda schottii* para obtenção de frações e moléculas bioativas de potencial terapêutico**. 2005. 293 f. Tese apresentada ao Centro de Ciências Físicas e Matemáticas da UFSC para obtenção do grau de doutor em Química.

NNANNA, L.; NNANNA, G.; NNAKAIFFE, J.; ETI, P. Aqueous Extracts of *Pentaclethra macrophylla* Bentham Roots as Eco-Friendly Corrosion Inhibition for Mild Steel in 0.5 M KOH Medium. **International Journal of Materials and Chemistry**, v. 6, n. 1, p. 12-18, 2016.

NUNES, L. P.; LOBO, A. C. **Pintura Industrial na Proteção Anticorrosiva**. 5. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2014.

OKAFOR, P. C.; IKPI, M. E.; UWAH, I. E.; EBENSO, E. E.; EKPE, U. J.; UMOREN, S. A. Inhibitory action of *Phyllanthus amarus* extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. **Corrosion Science**, v. 50, n. 8, p. 2310-2317, 2008.

OLIVEIRA, T. M.; CARDOSO, S. P. Extrato de *Camellia sinensis* (L.) Kuntze (THEACEAE) como inibidor de corrosão de origem vegetal. **Revista Eletrônica Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v. 6, n. 2, p. 46-53, 2014.

PANOSSIAN, Z.; SILVA, C. de S.; SANTOS, M.; RUFINO, C. H.; PIMENTA, G. de S.; SILVA, C. A. M. da; COELHO, J. F. P.; ARAÚJO, M. Corrosão do aço-carbono em ácido sulfúrico concentrado. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CORROSÃO, 32., 2012, Salvador. **Anais...** Salvador: ABRACO, 2012. p. 1-24.

ROCHA, J. C. da. **Obtenção de inibidores de corrosão a partir de extratos de produtos naturais**. 2013. 106 f. Dissertação apresentada ao Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia (COPPE) da UFRJ para obtenção do grau de doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

SBFGNOSIA – Sociedade Brasileira de Farmacognosia. **Taninos**. SD. Disponível em <<http://www.sbfgnosia.org.br/Ensino/taninos.html>>. Acesso em: 06 jun. 2018.

SCHNEIDER, R. E. G.; TIETBOHL, L. A. C.; PEREIRA, K. B.; DENARDIN, E. L. G.; FARIAS, F. M.; MOREIRA, C. M. Estudo morfoanatômico e screening fitoquímico das folhas de *Plectranthus barbatus* Andrews (Lamiaceae). In: SALÃO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA, 22., 2010, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: LDR, 2010. Disponível em: <[http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/46440/Resumo\\_6650.pdf?sequence=1](http://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/46440/Resumo_6650.pdf?sequence=1)>. Acesso em: 06 jun. 2018.

SOUZA, M. E. de. **Revestimento de cobalto aplicados por aspersão térmica HVOF como proteção contra corrosão de aço API 5CT P110**. 2016. 76 f. Monografia apresentada a Escola de Engenharia da UFRGS para obtenção do grau de bacharel em Engenharia Metalúrgica.

STAHL, E. **Thin layer chromatography: A laboratory handbook**. 2. ed. Nova York: Springer, 1969.

TOLENTINO, N. M. C.; FOREZI, L. S. M. Métodos de preparação industrial de solventes e reagentes químicos – Ácido clorídrico. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 4, p. 1130–1138, 2014.

TORRES, V. V. **Extratos de produtos naturais como inibidores de corrosão para o aço-carbono 1020**. 2008. 154 f. Dissertação apresentada ao Instituto de Química da UFRJ para obtenção do grau de mestre em Química Inorgânica.

TUSSOLINI, M.; SPAGNOL, C.; GOMES, E. C.; CUNHA, M. T. da; RODRIGUES, P. R. P. Estudo do Comportamento eletroquímico do benzotriazol e benzimidazol na oxidação do aço inoxidável tipo ABNT 304. **Revista Escola de Minas**, v. 60, n. 1, p. 41–44, 2007.

USIQUÍMICA DO BRASIL LTDA. **Ficha de informação de segurança de produto químico: Ácido Sulfúrico**. 2014. Disponível em <[http://www.usiquimica.com.br/adm\\_img/fispq-10.pdf](http://www.usiquimica.com.br/adm_img/fispq-10.pdf)>. Acesso em: 06 jun. 2018.

WAGNER, H.; BLADT, S. **Plant drug analysis – a thin layer chromatography atlas**. 2. ed. Berlim: Springer-Verlag, 1996.