



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
CAMPUS TIMÓTEO**

**RENATA MARIA SEARA MARTINS**

**ESTUDO E AVALIAÇÃO DA QUANTIFICAÇÃO DO INIBIDOR DE  
CORROSÃO À BASE DE QUERCETINA PARA O AÇO AISI 304 EM  
MEIO ÁCIDO**

**TIMÓTEO/MG**

**2024**

**RENATA MARIA SEARA MARTINS**

**ESTUDO E AVALIAÇÃO DA QUANTIFICAÇÃO DO INIBIDOR DE  
CORROSÃO À BASE DE QUERCETINA PARA O AÇO AISI 304 EM  
MEIO ÁCIDO**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

**Orientador:** Prof. Dr. Fernando Castro de Oliveira

**TIMÓTEO/MG**

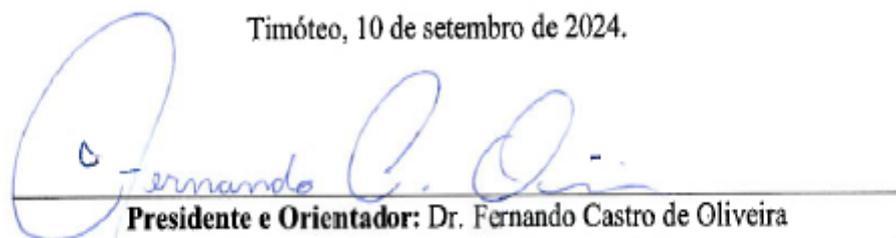
**2024**

RENATA MARIA SEARA MARTINS

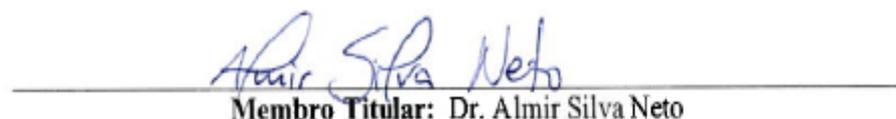
**ESTUDO E AVALIAÇÃO DA QUANTIFICAÇÃO DO INIBIDOR DE  
CORROSÃO À BASE DE QUERCETINA PARA O AÇO AISI 304 EM  
MEIO ÁCIDO**

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica, do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG, como requisito parcial para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Metalúrgica.

Timóteo, 10 de setembro de 2024.



**Presidente e Orientador:** Dr. Fernando Castro de Oliveira  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG – Campus Timóteo



**Membro Titular:** Dr. Almir Silva Neto  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG – Campus Timóteo



**Membro Titular:** Dr. Roney Anderson Nascimento de Aquino  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais – CEFET/MG – Campus Timóteo

Dedico este árduo trabalho a Deus, que é nosso alicerce, meus familiares, que são minha base, e aos amigos que contribuíram para realização deste sonho.

## **AGREDECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por me dar saúde, que é o combustível mais importante para alcançarmos nossos objetivos.

Aos meus pais, irmãos e marido pelo incentivo e amor incondicional ao longo destes anos de caminhada, me ajudando nos desafios e sempre me incentivando a nunca desistir e correr atrás dos meus objetivos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Fernando Castro de Oliveira, que sempre acreditou no meu trabalho e não mediu esforços em me ajudar.

Ao Prof. MSc. Matheus Mello Pereira pela dedicação e esforço nos ensinamentos tanto do TCCI como do TCCII.

Ao corpo docente do CEFET-MG pela oportunidade única e pelo crescimento acadêmico e pessoal. Fica aqui a minha eterna gratidão a todos vocês.

E a todos os demais que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste mestrado.

## RESUMO

A corrosão é um processo que ocorre de forma espontânea e acarreta aos diversos setores industriais, como petrolíferas, siderúrgicas, indústrias farmacêuticas, de alimentos, dentre outras, a perda de milhões de dólares anualmente. A utilização de inibidores de corrosão como uma técnica de prevenção à corrosão é um dos métodos mais econômicos e de melhor eficiência. Inibidores de corrosão verdes são surfactantes que têm como característica a adsorção na superfície do metal formando sobre o mesmo um filme protetor, evitando assim a degradação do material. Há uma grande demanda de pesquisas nessa área devido às exigências ambientais que as indústrias devem seguir atualmente, e os inibidores de corrosão verdes têm se mostrado uma técnica muito promissora. O presente trabalho tem como objetivo geral quantificar a utilização ideal do inibidor à base de quercetina através de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis para avaliar o comportamento das moléculas no processo anticorrosivo para se alcançar uma máxima eficiência para a aplicação em larga escala para processos industriais.

**Palavras-chave:** Processo de corrosão; Inibidores de corrosão verde; Quercetina.

## ABSTRACT

Corrosion is a spontaneous process that affects various industrial sectors, including the oil, steel, pharmaceutical, and food industries, leading to significant economic losses annually. Among the methods for corrosion prevention, the use of corrosion inhibitors is recognized as both cost-effective and efficient. Green corrosion inhibitors, which adsorb onto metal surfaces forming a protective film, are of particular interest due to current environmental regulations and their promising performance. This study aims to quantify the optimal use of a quercetin-based corrosion inhibitor using UV-Vis absorption spectroscopy to evaluate its anticorrosive properties, with the goal of maximizing its efficiency for large-scale industrial applications.

**Keywords:** Corrosion process; Green corrosion inhibitors; Quercetin.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

|   |    |
|---|----|
| Figura 1: Gráfico do aumento de número de publicações sobre inibidores de corrosão ao longo dos anos..... | 13 |
| Figura 2: Esquemático de uma pilha galvânica.....   | 17 |
| Figura 3: Efeito do teor de cromo na resistência à corrosão atmosférica de ligas Fe-Cr.....               | 19 |
| Figura 4: Exemplos de tipos de corrosão quanto à morfologia.....  | 22 |
| Figura 5: Esquema do mecanismo de formação de corrosão por pites em aços inoxidáveis.....                 | 24 |
| Figura 6: Diferentes formatos de corrosão por pites nos materiais metálicos.....                          | 25 |
| Figura 7: Esquema de destruição da camada de passivação em meios com íons cloreto.....                    | 26 |
| Figura 8: Tipos de inibidores de corrosão quanto ao comportamento.....                                    | 28 |
| Figura 9: Classificação dos inibidores de corrosão para o meio ácido.....                                 | 30 |
| Figura 10: Estruturas químicas de extratos naturais de plantas e flores.....                              | 31 |
| Figura 11: Estrutura atômica da molécula de Quercetina.....   | 32 |
| Figura 12: Mecanismo de inibição da Quercetina para o aço em meio ácido.....                              | 33 |
| Figura 13: Etapas das técnicas de caracterização do trabalho.....   | 35 |
| Figura 14: Etapas de preparação dos meios corrosivos.....   | 36 |
| Figura 15: Etapas de diluição dos meios corrosivos.....   | 37 |
| Figura 16: Atenuação de um feixe por uma solução.....   | 39 |
| Figura 17: Etapas de definição de comprimento de onda máximo.....   | 40 |
| Figura 18: Varredura para definição do comprimento de onda máximo.....                                    | 41 |
| Figura 19: Etapas para construção da curva de calibração.....   | 42 |
| Figura 20: Determinação do comprimento de onda máximo.....  | 43 |
| Figura 21: Resultados da curva de calibração.....   | 45 |
| Figura 22: corpo de prova de aço inox e a célula eletroquímica.....                                       | 56 |
| Figura 23: corpo de prova de aço inox e a célula eletroquímica.....                                       | 57 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1: Principais elementos de ligas adicionados aos aços inoxidáveis.....  | 19 |
| Tabela 2: Classificação de aços de alta liga segundo a norma ABNT.....   | 21 |
| Tabela 3: Valores calculados de taxa de corrosão e eficiência de inibição em solução 1 M HCl com diferentes concentrações de Quercetina..... | 34 |
| Tabela 4: Parâmetros de processo para preparação dos meios corrosivos.....   | 37 |
| Tabela 5: Parâmetros de processo para diluição dos meios corrosivos.....   | 38 |
| Tabela 6: Resultados da curva de calibração.....   | 45 |
| Tabela 7: Resultados de precisão do método analítico.....  | 48 |
| Tabela 8: Resultados de OCP.....   | 57 |
| Tabela 9: Parâmetros registrados a partir das curvas de polarização.....   | 58 |

## LISTA DE SIGLAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AISI - Instituto Americano de Aço (do inglês, *American Iron and Steel Institute*)

$E^*$  - Potencial de Corrosão

$E_{\text{corr}}$  - Potencial de Corrosão

EDS - Energia dispersiva de raios-X

EIS - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (do inglês, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

$E_{\text{pp}}$  - Potencial de Passivação

$E_{\text{trans}}$  - Potencial de Transpassivação

$F_{\text{pite}}$  - Fator de pite

FT-IR - Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (do inglês, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

$i_{\text{corr}}$  - Corrente de Corrosão

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

OCP - Potencial de Circuito Aberto (do inglês, *Open-Circuit Potential*)

pH - Potencial hidrogeniônico

PIB - Produto Interno Bruto

$P_M$  - Média entre 5 pites mais profundos

$P_{\text{mp}}$  - Pite de maior profundidade

ppm - Partes por milhão

PREN - Número equivalente de resistência à corrosão (do inglês, *Pitting Resistance Equivalent Number*)

UV-Vis - Espectroscopia de UV-Visível

## SUMÁRIO

|  |           |
|--|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>   | <b>12</b> |
| <b>2. OBJETIVOS.....</b>   | <b>15</b> |
| 2.1 OBJETIVO GERAL .....   | 15        |
| 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....  | 15        |
| <b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>  | <b>16</b> |
| 3.1 PROCESSO DE CORROSÃO.....  | 16        |
| 3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS.....  | 18        |
| 3.3 CORROSÃO PUNTIFORME.....   | 21        |
| 3.4 CORROSÃO EM MEIO ÁCIDO.....  | 25        |
| 3.5 INIBIDORES DE CORROSÃO.....  | 26        |
| <b>3.5.1 Inibidores de Corrosão Verdes.....</b>  | <b>30</b> |
| <b>3.5.2 Quercetina.....</b>   | <b>32</b> |
| <b>4. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>  | <b>35</b> |
| 4.1 MATERIAIS.....   | 35        |
| 4.2 MÉTODOS.....   | 35        |
| 4.3 PREPARAÇÃO DOS MEIOS CORROSIVOS.....   | 36        |
| 4.4 MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DO INIBIDOR DE CORROSÃO.....                                 | 36        |
| <b>4.4.1 Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível.....</b> | <b>36</b> |
| <b>4.4.2 Validação da metodologia analítica.....</b>                                     | <b>42</b> |
| 4.4.2.1 <i>Especificidade e Seletividade.....</i>  | 42        |
| 4.4.2.2 <i>Intervalo e Linearidade.....</i>  | 42        |
| 4.4.2.3 <i>Limite de detecção e quantificação.....</i>                                   | 43        |
| 4.4.2.4 <i>Precisão.....</i>   | 43        |
| 4.4.2.5 <i>Exatidão.....</i>   | 43        |
| 4.4.2.6 <i>Robustez .....</i>  | 43        |
| <b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>   | <b>44</b> |
| <b>6. CONCLUSÃO .....</b>  | <b>48</b> |
| <b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....</b>   | <b>49</b> |
| <b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>  | <b>50</b> |
| <b>ANEXO.....</b>  | <b>55</b> |

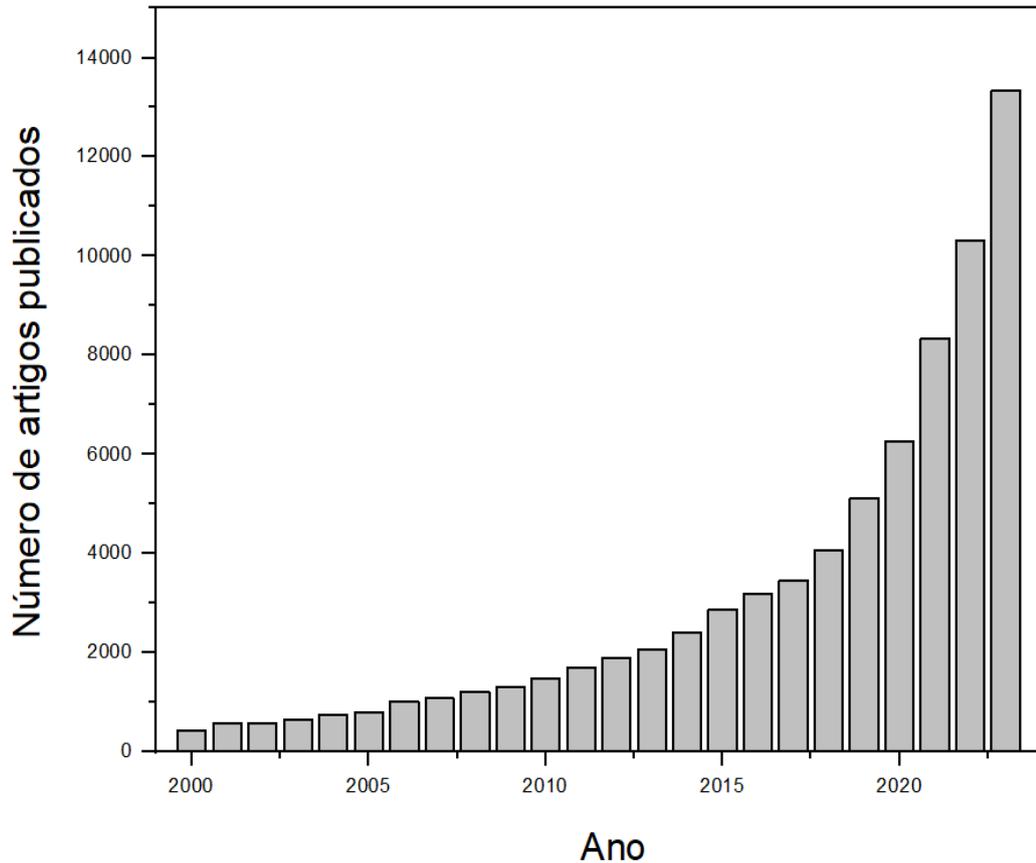
## 1. INTRODUÇÃO

Os materiais metálicos são utilizados para variadas aplicações em nosso cotidiano, e a evolução da humanidade ocorreu de forma simultânea com o desenvolvimento destes materiais que têm uma grande aplicabilidade. Os metais são obtidos da natureza através dos minérios, sendo o ferro o principal minério beneficiado atualmente no mundo. Ele é matéria-prima para a produção dos diferentes tipos de aços, sendo os mais utilizados, aços carbono e inoxidáveis (KAPPES, 2020).

Apesar de sua ampla utilização, os aços podem ter suas propriedades alteradas pelo meio em que estão empregados, devido a um processo chamado corrosão. O processo de corrosão ocorre de forma espontânea nos materiais metálicos e essa deterioração impacta de forma direta os diversos setores industriais como, petrolíferas, siderúrgicas, indústrias farmacêuticas, de alimentos, dentre outras. O custo global relacionado às manutenções, troca de equipamentos, perda de eficiência e deterioração dos materiais devido à corrosão chega à US\$ 2,5 trilhões (USD) anualmente no mundo segundo o Banco Mundial, o que representa cerca de 3,4% do Produto Interno Bruto (PIB) mundial. Com a implementação de métodos de prevenção à corrosão, cerca de 15% a 35% dos custos gerados podem ser poupados com a utilização dessas técnicas (KOCH *et al.*, 2016).

Os prejuízos gerados nas indústrias relacionados à corrosão anualmente é apenas um indicativo dos critérios para justificar o grande volume de investimentos implementados para as pesquisas nesta área. A Figura 1 ilustra o crescente número de artigos e dissertações voltados para o estudo de métodos e maneiras de combate e prevenção da corrosão, segundo um levantamento realizado na base de dados do portal Science Direct em dezembro de 2023 (LANDOLT, 2007; OBOT *et al.*, 2019). O número de publicações voltadas para este assunto ao longo de 23 anos cresceu em 2908%, o que significa uma expressiva evolução no período analisado.

Figura 1: Gráfico do número de publicações sobre inibidores de corrosão.



Fonte: Autor (2023), Dados extraídos do portal Science Direct.

Devido à grande aplicabilidade das técnicas de prevenção à corrosão, os investimentos ofertados pelas empresas e setores acadêmicos são volumosos. Existem diversas técnicas e métodos utilizados pelas indústrias atualmente para o controle da corrosão, e uma das que têm um excelente custo-benefício é a utilização de inibidores de corrosão (CHAUBEY, SAVITA e QURASHI, *et al.*, 2018).

Os inibidores de corrosão são substâncias ou mistura de substâncias que ao serem adicionadas ao meio corrosivo em concentrações adequadas, controlam o processo de corrosão do material metálico. De forma resumida, o mecanismo se baseia na formação de uma barreira protetiva que se adere à superfície metálica e a sua eficácia decorre desta interação. Devido às exigências ambientais que as indústrias devem seguir atualmente, há uma grande demanda em pesquisas de inibidores de corrosão ambientalmente adequados, também chamados de inibidores de corrosão verdes (GENTIL, 2007; BANERJEE, 2017).

Os inibidores de corrosão verdes são substâncias que se adsorvem na superfície do metal, formando um filme protetor na interface entre o metal base e o meio corrosivo, a sua eficácia depende do poder de adsorção e homogeneidade do revestimento sobre o metal, portanto, torna-

se fundamental o conhecimento das características físicas e químicas do material que compõe o inibidor (MUTHUKUMAR, 2014).

As indústrias petrolíferas, siderúrgicas, químicas, alimentícias, e farmacêuticas apresentam em seus processos de produção, cenários severos para os aços inoxidáveis, tais como, meios corrosivos, ou com presença de íons agressivos. Estas circunstâncias tornam os aços inoxidáveis suscetíveis a corrosão localizada por pites, principalmente (KAPPES, 2020). Portanto, por serem ambientes comuns encontrados nas indústrias, este trabalho tem como objetivo principal desenvolver através de método analítico a quantificação ideal do inibidor à base de quercetina através de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis para avaliar o comportamento das moléculas no processo anticorrosivo para alcançar uma máxima eficiência para a aplicação em larga escala para processos industriais.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver, através de método analítico de espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, a quantificação ideal do inibidor à base de quercetina para avaliar o comportamento das moléculas no processo anticorrosivo e, assim, alcançar máxima eficiência para a aplicação em larga escala de processos industriais.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar os meios corrosivos de  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  com concentração de  $1,21 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e presença das seguintes concentrações de quercetina para utilização nos ensaios de espectroscopia;
- Realizar espectroscopia de absorção na região do UV-Vis para avaliar o comportamento das moléculas no processo anticorrosivo;
- Propor método de reprodução da quantificação do inibidor de corrosão à base de quercetina.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

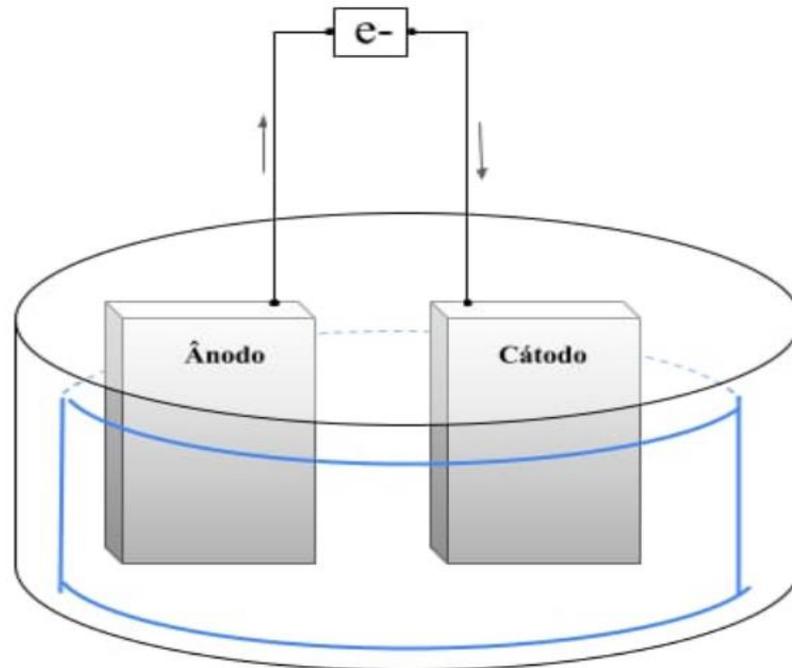
#### 3.1 PROCESSO DE CORROSÃO

A corrosão é um processo que ocorre espontaneamente por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, associada ou não a aplicações mecânicas, e afeta os diferentes tipos de materiais, em maior escala os metálicos. Ocasiona a deterioração e perda de desempenho, tornando o material inadequado para o uso ao qual ele se destina. Este fenômeno afeta diretamente a vida moderna, pois os metais e suas ligas estão presentes nos mais diversos tipos de equipamentos eletrônicos, equipamentos industriais, utensílios, meios de transporte, tanques de armazenamento, entre outros objetos utilizados rotineiramente na atualidade (GENTIL, 2007; ESMAILZADEH, ALIOFKHAZRAEI e SARLAK, 2018).

Existem diferentes definições para o processo de corrosão, sendo que, muitos autores o determinam como o oposto do processo de fabricação de um metal, pois para a formação de um material metálico, têm-se o composto ao qual deseja-se transformar, mais a energia que será utilizada no processamento, resultando no metal. Os metais tendem a buscar a sua condição inicial que é a mais estável, então para que isso ocorra, a corrosão irá acontecer para retornar este metal ao seu estado de origem, ou seja, este produto é quimicamente semelhante ao minério de origem (ROBERGE, 2019).

A corrosão eletroquímica que é a mais usual na natureza, ocorre as reações de oxirredução, na qual a região denominada como ânodo, onde ocorrem as reações de oxidação e a qual sucede a corrosão, transfere os elétrons através de um condutor que o interliga ao cátodo, que é a região onde ocorre as reações de redução. Os dois elementos estão imersos em um meio eletrólito, que é a solução condutora entre eles. Há uma diferença de potencial envolvido nesta pilha galvânica, ocorrendo a transferência do material de maior potencial para o de menor potencial. Na Figura 2 pode-se conferir este fenômeno descrito acima (FAYOMI *et al.*, 2018).

Figura 2: Esquemático de uma pilha galvânica.



Fonte: Autor (2023).

O principal material afetado pela ação da corrosão é o metálico. O ferro gusa, que é o produto da redução do minério de ferro, é a base para a formação dos diversos tipos de aços. Os elementos de liga são adicionados ao ferro gusa, conferindo a ele as mais variadas características que se desejam conferir aquele aço que será produzido. Existe uma larga escala de classes de aços, variando suas propriedades físicas, químicas, mecânicas, eletromagnéticas, dentre outras (LLEWELLYN e HUDD, 1988; BANERJEE, 2017).

Uma das ligas metálicas mais utilizadas na engenharia e na indústria, é a de aço carbono devido ao seu custo-benefício, com grande aplicabilidade em diferentes setores desde a petroquímica à siderúrgicas, e um custo relativamente baixo, porém, este tipo de aço é mais suscetível a sofrer corrosão do que o aço inoxidável (CHIAVERINI, 1984).

As ligas de aço inoxidável que também têm alta aplicabilidade, durabilidade, qualidade e demanda, possui um valor agregado ao produto devido à incorporação de elementos como o cromo, níquel, molibdênio, dentre outros, que conferem dentre as diversas propriedades, maior resistência à corrosão e oxidação ao material metálico (FONTANA, 1986; AKPANYUNG e LOTO; 2019).

Deve-se ressaltar que mesmo o aço inoxidável tendo as suas características aperfeiçoadas, ele pode sofrer o processo de corrosão, pois é um conjunto de variáveis que devem ser analisadas para o fim que se deseja aplicar aquele produto, dentre eles: o material que será empregado, o meio corrosivo e as condições operacionais (GENTIL, 2007). Todos

estes elementos devem ser analisados por um projetista em uma indústria antes de se implementar o produto final ao processo. O material para ser empregado em determinada área deve levar em consideração os parâmetros que atendam à qualidade, segurança, custo e exigências ambientais (TELLES, 2003; ABADIAS, 2018).

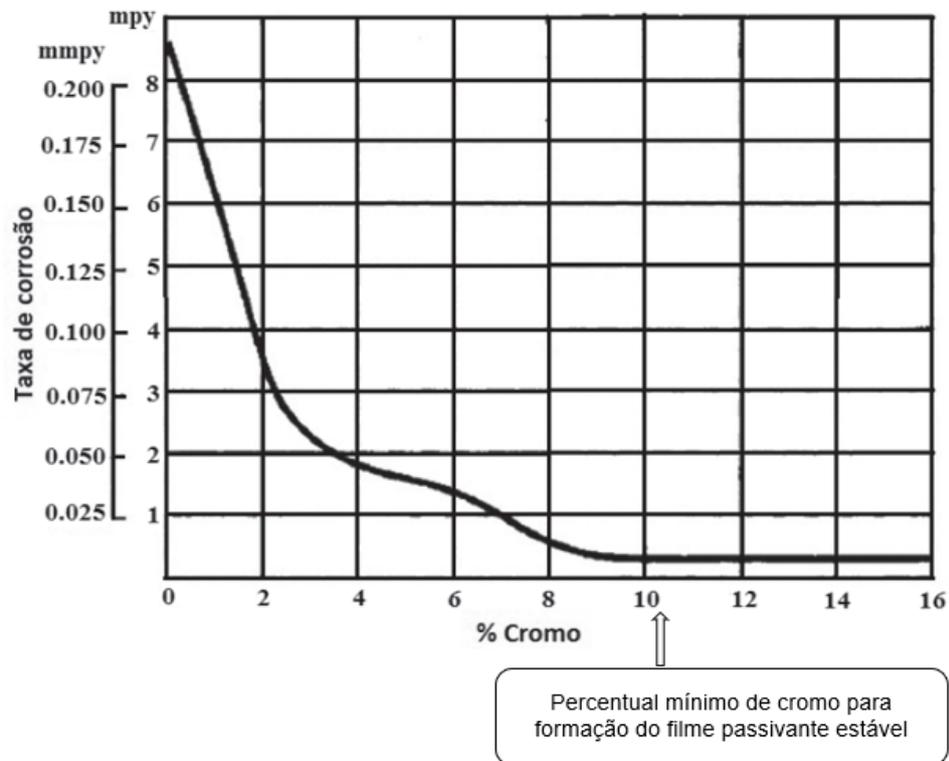
Para o estudo do processo de corrosão deve-se considerar os mecanismos básicos para que ele ocorra. As principais variáveis que devem ser analisadas são: o material metálico (composição química, tratamentos térmicos ou mecânicos, condição da superfície, tipo de união ou contato entre os materiais); o meio corrosivo (composição química, temperatura, concentração, pH); e as condições operacionais (solicitações mecânicas, deslocamento e a forma de imersão entre o metal e o meio) (RABALD, 1978; AKPANYUNG e LOTO, 2019).

### 3.2 AÇOS INOXIDÁVEIS

Os aços inoxidáveis são intitulados no meio industrial como os aços que não se oxidam. Pode-se definir de maneira mais técnica como ligas de ferro-carbono que têm o teor de carbono menor que 2% em peso e o teor de cromo maior que 10,5% em peso. Este tipo de metal é amplamente utilizado em diversos setores industriais e com diferentes aplicações, devido ao seu baixo custo de fabricação e processamento comparado às outras ligas metálicas. Também pode-se destacar os tratamentos térmicos que são realizados nestes aços a fim de conferir variadas propriedades mecânicas e elétricas nos mesmos, conferindo a grande aplicabilidade deste tipo de material (OLSSON e LANDOLT, 2003).

Os aços inoxidáveis são ligas de ferro-carbono e cromo compostas de no mínimo 10,5% de cromo, podendo conter também outros elementos em sua composição, dentre eles, níquel, molibdênio, manganês, nitrogênio, dentre outros. Estes elementos conferem ao aço resistência à corrosão, pois os metais de modo geral têm forte tendência a sofrer oxidação favorecido pelo meio ambiente. O cromo que é o principal elemento constituinte dos aços inoxidáveis, ele reage com o oxigênio do meio ambiente e forma uma camada protetiva muito fina (entre 1 e 3 nm) na superfície deste material, sendo este processo conhecido como passividade. A Figura 3 ilustra a influência da adição deste elemento de liga ao aço, onde para se formar um filme passivante estável na superfície metálica, o cromo deve ter um percentual mínimo de 10,5% (BOILLOT e PEULTIER, 2014).

Figura 3: Efeito do teor de cromo na resistência à corrosão atmosférica de ligas Fe-Cr.



Fonte: Adaptado de Nickel Institute (1993).

A Tabela 1 ilustra os principais elementos de liga adicionados aos aços inoxidáveis e as suas características:

Tabela 1: Principais elementos de ligas adicionados aos aços inoxidáveis (continua).

| Elemento   | Característica  |
|------------|---|
| Cromo      | Responsável por conferir resistência à corrosão, é o principal elemento adicionado. Quanto maior a sua adição, maior será a resistência à corrosão. Aumenta a temperabilidade, resistência ao desgaste e a dureza do aço. |
| Níquel     | Aumenta a ductilidade e a tenacidade do aço. Confere resistência à corrosão e é adequado principalmente para meios ácidos. Estabilizador na formação da microestrutura austenítica.                                       |
| Molibdênio | Resistência à corrosão localizada ou uniforme. Estabilizador na formação da microestrutura ferrítica. Aumenta a passividade e resistência química dos aços.   |

Tabela 1: Principais elementos de ligas adicionados aos aços inoxidáveis (continua).

| Elemento   | Característica  |
|------------|---|
| Manganês   | Aumenta a ductilidade a quente do aço. Estabilizador na formação da microestrutura austenita em baixas temperaturas. Estabilizador na formação da microestrutura ferrítica em altas temperaturas. |
| Nitrogênio | Estabilizador na formação da microestrutura austenita em altas temperaturas. Aumenta a resistência à corrosão localizada por pites. Aumenta a resistência mecânica e a tenacidade.                |

Fonte: Adaptado de Silva e Mei (2006).

Os filmes passivos formados na superfície metálica são homogêneos e quanto maior a concentração de cromo nas ligas, maior será a resistência à corrosão. A composição, espessura e ação protetora dos filmes passivos podem alterar de acordo com o tempo e o meio ao qual o aço está exposto. A passividade ocorre em meios oxidantes, já em meios redutores não ocorre a sua formação, sendo assim, é essencial conhecer o meio ao qual o metal será aplicado (NORMAND *et al.*, 2020).

Os aços inoxidáveis são classificados por diferentes padrões e instituições normativas internacionais e nacionais, o mais comumente utilizado pelos profissionais do setor metalúrgico é o designado pela *American Iron and Steel Institute* (AISI) e pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), as quais apresentam um padrão similar de classificação. De acordo com a ABNT, os aços de alta-liga são classificados em aços resistentes à corrosão e a altas temperaturas, e aços ferramentas. São divididos em três principais grupos, sendo eles: martensíticos, ferríticos e austeníticos. Para o presente trabalho será enfatizado os aços de alta liga resistentes à corrosão, mais especificamente o AISI 304 (ABNT, 2011).

Os aços resistentes à corrosão e a altas temperaturas são classificados com três dígitos, sendo eles divididos na classe 300 que são todos austeníticos (elevada resistência mecânica e boa capacidade de conformação, possui estrutura cúbica de face centrada) e na classe 400 que são ferríticos (possui estrutura cristalina de corpo centrado e não são endurecíveis por tratamento térmico) ou martensíticos (quando temperados possui uma microestrutura em formato de agulhas, com alta resistência mecânica). Existe também a classe dos aços duplex, onde combinam-se duas microestruturas, a ferrita e a austenita, a fim de conferir maior resistência à corrosão (DI ZHANG *et al.*, 2022).

A Tabela 2 estão representadas as classificações dos aços inoxidáveis segundo a norma ABNT NBR 5601.

Tabela 2: Classificação de aços de alta liga segundo a norma ABNT NBR 5601.

| CLASSIFICAÇÃO DE AÇOS DE ALTA LIGA |             |      |      |       |       |               |               |                  |   |
|------------------------------------|-------------|------|------|-------|-------|---------------|---------------|------------------|---|
| Tipo de aço                        | C           | Mn   | Si   | P     | S     | Cr            | Ni            | Outros           | Aplicações  |
| 304                                | 0,08        | 2,00 | 1,00 | 0,045 | 0,030 | 17,50 a 20,00 | 8,00 a 10,50  | -                | Equipamentos para a indústria petroquímica, papel e celulose, têxtil, hospitalar, farmacêutica, tubos e tanques                 |
| 304 L                              | 0,03        | 2,00 | 1,00 | 0,045 | 0,030 | 17,50 a 20,00 | 8,00 a 12,00  | -                | Equipamentos para a indústria petroquímica, papel e celulose, têxtil, farmacêutica, para estampagem profunda                    |
| 304 H                              | 0,04 a 0,08 | 2,00 | 1,00 | 0,045 | 0,030 | 18,00 a 20,00 | 8,00 a 10,50  | N: 0,035 a 0,065 | Equipamentos para a indústria petroquímica, papel e celulose, usado quando que exigem maior resistência em altas temperaturas   |
| 316                                | 0,08        | 2,00 | 1,00 | 0,045 | 0,030 | 16,00 a 18,00 | 10,00 a 14,00 | Mo: 2,00 a 3,00  | Equipamentos da construção civil, arquitetura, equipamentos para a indústria petroquímica, refinarias, papel e celulose, têxtil |
| 317                                | 0,08        | 2,00 | 1,00 | 0,045 | 0,030 | 18,00 a 20,00 | 11,00 a 15,00 | Mo: 3,00 a 4,00  | Equipamentos das indústrias químicas e petroquímicas, papel e celulose, condensadores, equipamentos para indústria nuclear      |
| 321                                | 0,08        | 2,00 | 1,00 | 0,045 | 0,030 | 17,00 a 19,00 | 9,00 a 12,00  | Ti > 5 x C       | Aplicação na indústria elétrica, alimentícia e petroquímica   |
| 347                                | 0,08        | 2,00 | 1,00 | 0,045 | 0,030 | 17,00 a 19,00 | 9,00 a 13,00  | Nb + Ta > 10 x C | Aplicação na indústria petrolífera, principalmente em refinarias, em forma de tubos, conexões ou chapas planas                  |

Fonte: Adaptado de Silva e Mei (2006).

### 3.3 CORROSÃO PUNTIFORME

A corrosão metálica é um processo em que o metal transforma do estado metálico para uma forma combinada, sendo este termodinamicamente espontâneo e irreversível. Sendo o metal o agente redutor da reação de oxidação-redução, ele cede elétrons ao meio corrosivo onde está presente, e o metal é deteriorado através da sua superfície (KAPPES, 2020).

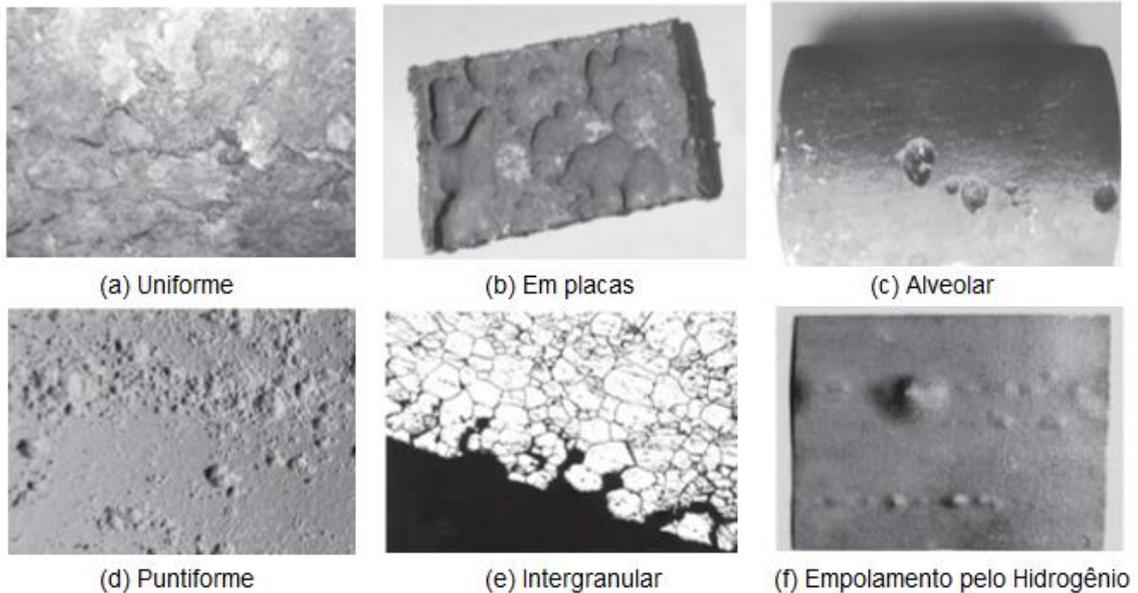
Ocorrem diferentes formas de corrosão, podendo ser classificadas de acordo com a sua morfologia ou por seus mecanismos de ataques. As formas mais usuais utilizadas são referentes à morfologia, sendo classificadas da seguinte forma: uniforme, por placas, alveolar, puntiforme

ou por pite, intergranular, intragranular, filiforme, por esfoliação, grafítica, dezincificação, em torno do cordão de solda e empolamento pelo hidrogênio (GENTIL, 2007; ALIOFKHAZRAEI, 2014).

Dentre as diversas formas de corrosão citadas anteriormente, a localizada por pites será abordada com ênfase posteriormente. Mesmo os aços inoxidáveis possuindo uma elevada resistência à corrosão devido à camada passiva que se forma na superfície metálica que evita o contato direto entre o substrato e o meio, este filme sofre alterações e até mesmo ruptura dependendo do agente ao qual o mesmo está exposto. Diante dessa vulnerabilidade ao qual o material enfrenta, ocorre a corrosão localizada por pites (BANERJEE, 2017).

Na Figura 4 estão representados alguns tipos de corrosão quanto à morfologia.

Figura 4: Exemplos de tipos de corrosão quanto à morfologia.



Fonte: Adaptado de Gentil (2007).

A morfologia de corrosão mais frequente nos aços inoxidáveis e carbono é a puntiforme ou por pites, ocasionada pelo meio corrosivo e pela composição química ao qual estes materiais estão contidos. O seu processamento se dá em forma de depressões, onde as suas cavidades são angulosas, sendo que as profundidades são maiores que os seus diâmetros. Em alguns casos torna-se difícil caracterizar se as cavidades geradas são em forma de placas, alvéolos ou pites devido à similaridade das mesmas, ocorrendo certas divergências na identificação das mesmas (OLSSON e LANDOLT, 2003).

Esta forma localizada de corrosão é a mais prejudicial aos metais, mesmo ocorrendo a perda de uma pequena porção de massa, há grande dificuldade da mesma ser detectada devido sua natureza microscópica com grande efeito na integridade estrutural do metal, sendo as

perfurações geradas no interior do substrato, concentradores de tensões que geralmente ocorrem em um curto período, ocasionando a perda de resistência mecânica, perda de peso da estrutura e falha da passividade dos metais, promovendo assim, o desgaste, o aparecimento de trincas e a fratura do material (SHREIR, 1978; AKPANYUNG e LOTO, 2019).

Recomenda-se no caso de corrosão por pites analisar o número de pites por unidade de área, o diâmetro e a profundidade das cavidades, gerando assim o fator de pite ( $F_{pite}$ ) que é uma relação entre o valor de pite de maior profundidade ( $P_{mp}$ ) e a média ( $P_M$ ) entre os cinco pites mais profundos, conforme descrito na Equação 1 (GENTIL, 2007; YANG *et al.*, 2017).

$$F_{pite} = \frac{P_{mp}}{P_M} \quad (1)$$

Entre os aspectos que influenciam os casos de ataques localizados, ou por pites estão a relação entre as áreas anódicas e catódicas do processo de corrosão; a composição química, as condições da superfície e os tratamentos térmicos do material metálico; a alteração do pH, da concentração, da velocidade, e da temperatura do meio corrosivo; e os produtos gerados no processo de corrosão que estão contidos na superfície do metal (WRANGLLEN, 1974; OLSSON e LANDOLT, 2003).

A suscetibilidade a corrosão por pites nos aços inoxidáveis pode ser correlacionada ao índice PREN (*Pitting Resistance Equivalent Number*), onde baseia-se na composição química do aço. Em geral, quanto maior for o valor do PREN, mais resistente é o aço inoxidável à corrosão localizada por pites. Abaixo a Equação 2 com a formulação do índice (ALVAREZ-ARMAS, 2008).

$$PREN = \%Cr + 3,3 (\%Mo) + 16 (\%N) \quad (2)$$

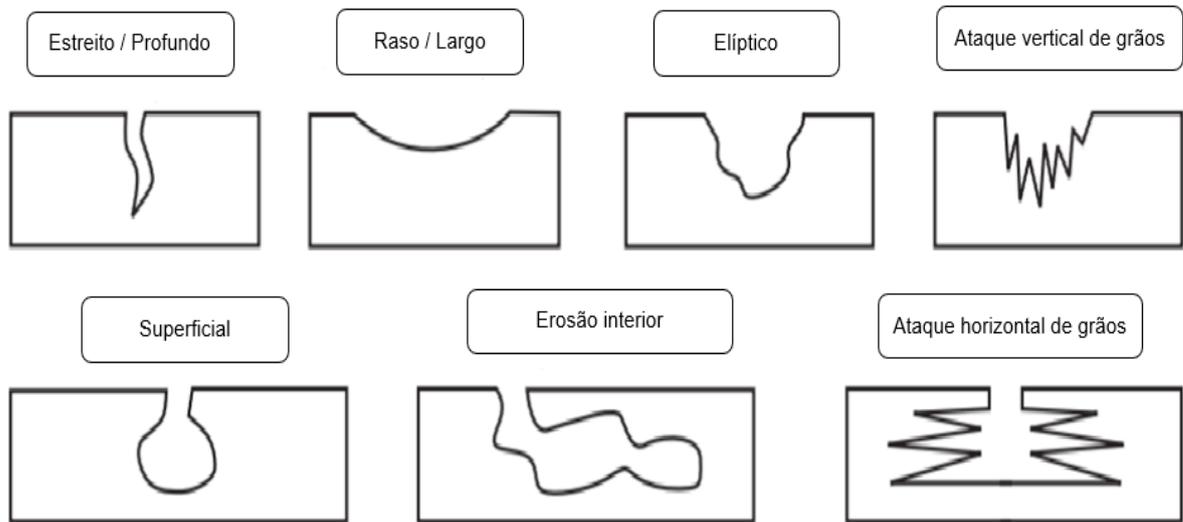
Existem algumas regiões prioritárias nos metais que são preferencialmente suscetíveis para a formação de corrosão por pites. Estes locais atuam como o ânodo enquanto o restante do material funciona como o cátodo, ocorrendo assim um efeito autocatalítico devido à heterogeneidade microestrutural do metal. Ocorre um fenômeno eletroquímico heterogêneo que aumenta a suscetibilidade à corrosão deste material (YANG *et al.*, 2017).

O principal mecanismo de ocorrência da corrosão por pites decorre de espécies agressivas aniônicas, causadas pelo meio corrosivo que contém íons de cloreto. Esta ação faz com que a camada de passivação da interface metálica seja corrompida, devido os íons de



superficial, erosão interior e ataque horizontal de grãos (AKPANYUNG e LOTO, 2019).

Figura 6: Diferentes formatos de corrosão por pites nos materiais metálicos.



Fonte: Adaptado de Akpanyung, Loto (2019).

### 3.4 CORROSÃO EM MEIO ÁCIDO

De acordo com Gentil (2007) os meios corrosivos mais comuns encontrados são: atmosfera, águas naturais, solo, produtos químicos, e também com menor frequência em alimentos, substâncias fundidas, solventes orgânicos, madeira e plásticos.

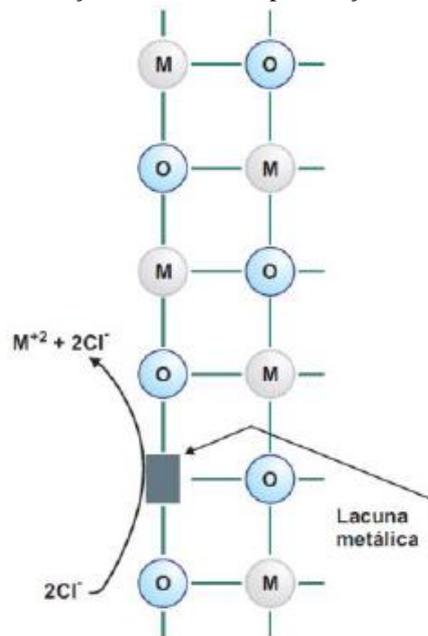
A natureza do meio corrosivo ao qual o metal se encontra é muito importante para se entender o processo de corrosão. A interação existente entre o meio e o material é aumentada nas regiões de proximidade entre ambos, isso pode ser comprovado como o aumento de corrosão por pite na região de proximidade da superfície do metal devido ao efeito autocatalítico, ou através da interação entre o meio e o metal formando uma película passivadora, gerando assim o ato corrosivo do meio (CECCHINI, 1971; YANG *et al.*, 2017).

Entender o meio em que o metal está empregado é fundamental para o estudo das reações eletroquímicas que se desenvolvem na interface metálica. Em decorrência dos aços inoxidáveis e carbono terem uma variada aplicabilidade e serem empregados nos mais diversificados setores industriais, como petrolíferas, siderúrgicas, indústrias de alimentos, farmacêuticas, dentre outras, diferentes meios corrosivos podem interagir com estes metais. O meio ácido é um dos mais frequentes e relatados quando se utilizam aços. A ação corrosiva do

meio ácido é severa e originam as corrosões uniformes, mais precisamente por pites, como mencionadas anteriormente (FINŠGAR e JACKSON, 2014).

O processo de corrosão em meio ácido para os aços inoxidáveis pode ser descrito da seguinte forma: considerando o aço inoxidável exposto a corrosão, várias reações químicas de oxirredução podem ocorrer dependendo do contexto. A região do metal exposta ao meio ácido no processo de corrosão por pites funciona como o anodo, a região protegida como o catodo, sendo o meio ácido o eletrólito. O ataque irá provocar lacunas metálicas no filme passivo do metal inoxidável, sendo assim as regiões onde contém a película da camada protetora da superfície metálica é destruída, formando assim pequenas cavidades ou pites na superfície do metálica (AKPANYUNG e LOTO, 2019). A Figura 7 ilustra este processo descrito anteriormente.

Figura 7: Esquema de destruição da camada de passivação em meios com íons cloreto.



Fonte: Carbó (2008).

### 3.5 INIBIDORES DE CORROSÃO

A corrosão gera perdas econômicas que podem ser classificadas em diretas e indiretas. Como perdas diretas podemos citar os custos relacionados com as substituições de equipamentos, manutenções corretivas e preventivas, e mão de obra. Como perdas indiretas podemos citar as paralisações ocasionadas por acidentes, interrupções de produção, perda de produto, perda de eficiência do material, que podem gerar impactos ambientais e sociais. Os

métodos práticos mais utilizados para controlar a taxa de corrosão dos materiais metálicos são: a aplicação de inibidores de corrosão; alterações de processo, das propriedades dos metais e dos projetos; utilização de revestimentos para proteção dos metais; proteção catódica e proteção anódica (VERNON, 1957; KAPPES, 2020).

Materiais de aço inoxidável têm alta resistência à corrosão devido à presença do cromo em sua composição, que forma uma camada passiva em sua superfície, mas em ambientes severos, tais como meios ácidos, redutores, e com presença de íons agressivos, esta camada pode ser danificada, e um dos métodos mais funcionais e economicamente viáveis utilizados para prevenção à corrosão dos metais é o emprego de inibidores de corrosão. Estes materiais desaceleram a taxa de corrosão ao atuarem sobre a interface do metal e o meio corrosivo devido à formação de um filme protetivo (ROZENFELD, 1981; LOTO *et al.*, 2016).

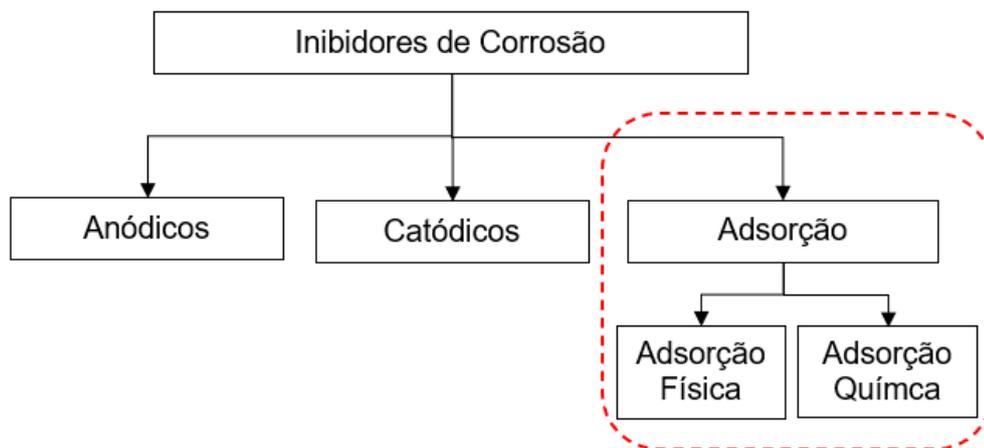
Desde tempos mais antigos, os seres humanos depreendiam-se com o processo de corrosão, e buscando alternativas para proteger os metais foram desenvolvidos os primeiros inibidores de corrosão que remota ao século XX. Os primeiros inibidores de corrosão utilizados pela humanidade foram as tintas e os óleos. Ao longo das décadas, substâncias químicas como o ácido tânico foram desenvolvidas e utilizadas em equipamentos militares e navios durante a Primeira Guerra Mundial. O progresso e avanço de tecnologias ao longo dos anos fez com que inibidores de corrosão mais especializados e ambientalmente corretos fossem desenvolvidos (MUTHUKUMAR, 2014).

Os inibidores de corrosão são substâncias ou mistura de substância, quando estão presentes no meio corrosivo em concentrações adequadas, controlam o processo de corrosão. Estas substâncias são utilizadas em larga escala pelas indústrias, e pesquisas nesta área têm sido estimulada para a exploração de novos compostos com o intuito de descobrir produtos mais viáveis economicamente e de baixa toxicidade, para que possam ser utilizados nos processos industriais com essas características inibidoras (LANDOLT, 2007).

Para uma adequada escolha sobre o tipo de inibidor a ser utilizado, algumas características devem ser consideradas, como: os motivos que causam a corrosão no processo com o intuito de identificar as causas que podem ser tratadas com a sua utilização; os custos que serão gastos para sua aplicação devem ser analisados para que não ultrapassem os valores gerados no processo corrosivo; as propriedades dos inibidores para uma validação se o mesmo será compatível com o sistema no qual será utilizado; e a aplicação com a concentração adequada para o processo evitando a perda de material e efeitos colaterais não previstos (PAPAVINASAM, 2011).

Os inibidores podem ser classificados quanto à sua composição, sendo subdivididos em inibidores orgânicos e inorgânicos; e quanto a seu comportamento, sendo subdivididos em inibidores anódicos, catódicos e de adsorção (MUTHUKUMAR, 2014). A Figura 8 ilustra os tipos de inibidores, sendo que no presente trabalho o foco será os inibidores de corrosão de adsorção.

Figura 8: Tipos de inibidores de corrosão quanto ao comportamento.



Fonte: Adaptado de Muthukumar (2014).

Os inibidores anódicos desaceleram o processo de corrosão do ânodo; normalmente, são ânions que formam hidróxidos insolúveis na região anódica. São conhecidos como passivadores devido criarem filmes passivantes, como os nitritos e cromatos, e também a formação de películas insolúveis, como os fosfatos (FONTANA, 1986; YANG *et al.*, 2017).

Os inibidores catódicos desaceleram o processo de corrosão do catodo, são capazes de gerar íons metálicos que ao reagirem com a alcalinidade catódica irão formar compostos insolúveis que reduzem a difusão de oxigênio e a condução de elétrons. Como exemplos temos os sais de zinco, sulfatos de magnésio e níquel (FONTANA, 1986; YANG *et al.*, 2017).

Os inibidores de adsorção são do tipo misto, pois eles trabalham tanto na parte anódica, como na catódica do processo de corrosão, se adsorvem sobre a superfície metálica formando assim uma camada de proteção na interface metal e meio corrosivo. A eficiência deste tipo de inibidor depende da qualidade de formação deste filme protetor, sendo que o conhecimento das características físicas e químicas, uma métrica importantíssima para a seleção adequada do mesmo (ACHARYA *et al.*, 2013).

Dentre os inibidores de adsorção temos os compostos heterocíclicos contendo átomos doadores de elétrons dentre eles: nitrogênio (N), oxigênio (O) e enxofre (S), e moléculas que

possuem elétrons  $\pi$  que são aquelas que possuem ligações duplas ou triplas entre os átomos (ALJOURANI *et al.*, 2009).

Obot *et al.* (2019) descreveram os inibidores de corrosão mais utilizados para o meio ácido, sendo eles classificados em quatro grupos: aminas, imidazolinias, surfactantes e polímeros. Na Figura 9 estão representados estes grupos de inibidores e suas principais características.

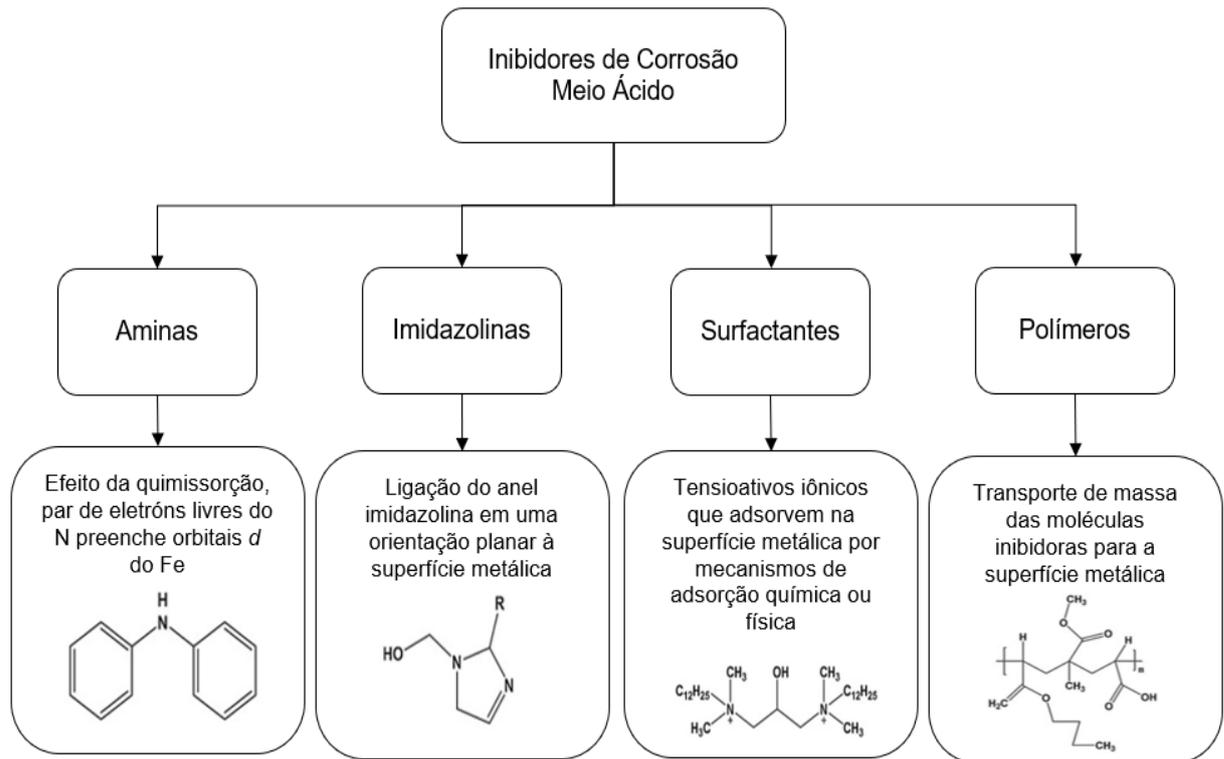
As aminas são compostos químicos que contêm em sua estrutura grupos funcionais à base de nitrogênio, destaca-se o efeito da quimissorção onde o par de elétrons livres do nitrogênio preenchem os orbitais da camada d vazios do átomo de ferro, formando assim uma barreira física contra o processo corrosivo (OBOT *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2020).

As imidazolinias são compostos onde destacam-se a ligação do anel de imidazol em uma orientação planar à superfície do metal, confere propriedades específicas como atividade biológica, solubilidade e reatividade química. Devido sua versatilidade estrutural têm a capacidade de formar uma barreira protetiva no substrato (OBOT *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2020).

Os surfactantes, também chamados de tensoativos iônicos têm a capacidade de reduzir a tensão superficial de líquidos, eles podem adsorver na superfície metálica através da adsorção química ou física (OBOT *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2020).

Os polímeros possuem maior facilidade na estruturação sob forma de filmes devido ao transporte de massa das moléculas inibidores para a superfície do metal, formando películas aderentes sobre a mesma (OBOT *et al.*, 2019; SINGH *et al.*, 2020).

Figura 9: Classificação dos inibidores de corrosão para o meio ácido.



Fonte: Adaptado de Obot *et al.* (2019).

### 3.5.1 Inibidores de Corrosão Verdes

Os inibidores de corrosão verdes, também conhecidos de ambientalmente amigáveis ou sustentáveis, são elementos utilizados para combater a corrosão, e ao mesmo tempo minimizam os impactos nocivos ao meio ambiente. Esta é uma técnica que vem sendo utilizada pelas indústrias devido à sua grande eficiência e o baixo custo, e principalmente por serem substâncias menos tóxicas e poluentes para o ambiente e para os humanos (MUTHUKUMAR, 2014).

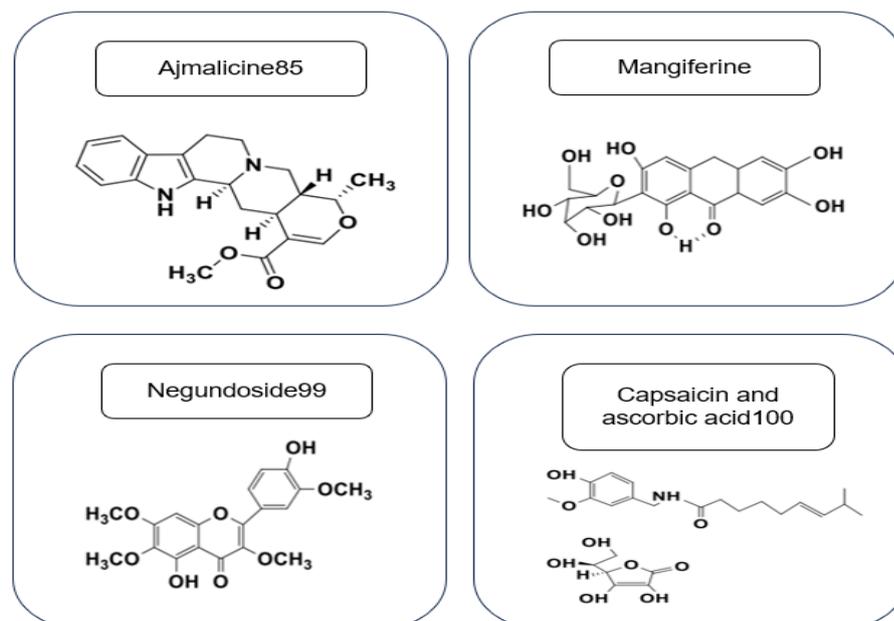
Apesar da eficiência de alguns inibidores de corrosão, mas devido à presença de componentes tóxicos, os órgãos ambientais proibiram a utilização dos mesmos, com isto, a busca por inibidores ecologicamente corretos aumentou, impactando assim na crescente demanda de materiais que sejam eficientes e que não prejudiquem o meio ambiente, com isto, a utilização de inibidores de baixa toxicidade está cada vez mais disseminada entre as pesquisas realizadas atualmente. Os inibidores de corrosão verdes são do tipo formadores de filmes, onde têm como característica a adsorção sobre a superfície metálica, geralmente são moléculas orgânicas que contêm sítios eletricamente negativos, insaturações, elementos químicos como oxigênio, enxofre, nitrogênio e fósforo (RANI e BASU, 2012; OBOT *et al.*, 2019).

Dentre as principais características dos inibidores de corrosão verdes, pode-se destacar: biodegradabilidade, que podem ser quebrados naturalmente evitando o acúmulo de produtos tóxicos no ambiente. Baixa toxicidade para os humanos, e seres vivos em geral, onde o seu descarte no ambiente não seja um empecilho. Reduzir o uso de metais pesados que são altamente tóxicos ao ambiente e à saúde. Renovabilidade devido serem derivados de fontes renováveis, reduzindo a dependência de recursos não renováveis (ASADI *et al.*, 2008).

As classes dos inibidores verdes que vem ganhando notoriedade atualmente são: inibidores à base de polímeros, inibidores orgânicos naturais, compostos de fosfato, inibidores à base de nanopartículas e inibidores à base de aminoácidos, principalmente devido baixa toxicidade e um bom desempenho na ação protetiva contra a corrosão (VERNON, 1957; KAPPES, 2020).

Segundo os autores Asadi *et al.* (2008) os inibidores verdes podem ser utilizados a partir de compostos orgânicos, a Figura 10 estão ilustradas as estruturas químicas de extratos naturais de plantas e flores que são utilizadas como matéria-prima destes inibidores. Em todas as estruturas observa-se compostos heterocíclicos contendo átomos doadores de elétrons (N, O e S), além de moléculas que possuem elétrons  $\pi$  (ligações covalentes duplas ou triplas) entre os átomos.

Figura 10: Estruturas químicas de extratos naturais de plantas e flores.



Fonte: Adaptado de Chaubey *et al.* (2018).

Segundo Loto (2001), a utilização do extrato das folhas e cascas da manga da Índia e regiões tropicais (*Mangifera indica*) para a corrosão de aço macio em meio de ácido sulfúrico

mostraram resultados satisfatórios de inibição destes compostos orgânicos. Embora os extratos das folhas e cascas tenham desempenhado alta eficiência separadamente nas medidas de perda de massa e impedância eletroquímica, a combinação destes extratos exibiram eficiência superior na taxa de corrosão.

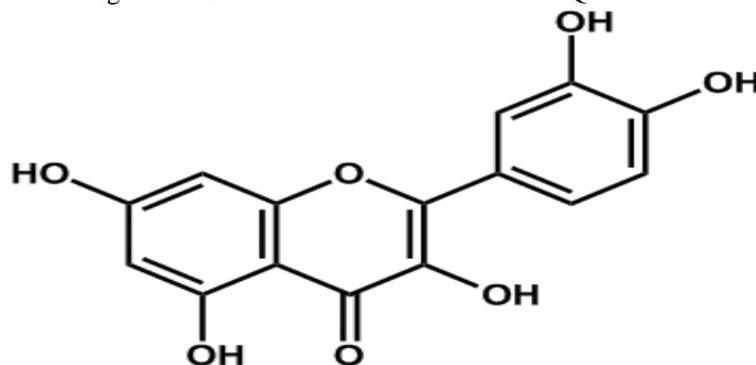
O efeito de inibidor da pimenta de vime dos países do leste e sul da Ásia (*Zenthoxylum alatum*), para corrosão em aço macio em meio de ácido fosfórico revelou nos ensaios de MEV com a utilização de EDS, a formação de uma película protetiva sobre a superfície metálica do substrato, indicando a eficiência deste extrato na inibição à corrosão (GUNASEKARAN e CHAUHAN, 2004).

A ação inibidora das folhas e sementes da planta herbácea da região da Índia (*phyllanthus amarus*), para corrosão de aço macio em meio de ácido clorídrico mostrou resultados satisfatórios quanto à adsorção destes extratos sobre a superfície metálica (OKAFOR *et al.*, 2008).

### 3.5.2 Quercetina

A quercetina (C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>) é um flavonoide que pode ser encontrado em frutas, vegetais, e compostos orgânicos, possuindo um amplo espectro de atividades biológicas, tais como, os efeitos anti-inflamatórios e anticancerígenos. Nos últimos anos estudou-se a atividade anticorrosiva dessa estrutura como um inibidor de corrosão, alcançando-se um resultado satisfatório, devido ao seu baixo custo e ao fato de ser um produto orgânico, onde não prejudica ao meio ambiente (SUKUL *et al.*, 2018; DEHGhani *et al.*, 2020). A Figura 11 ilustra a estrutura molecular da quercetina.

Figura 11: Estrutura atômica da molécula de Quercetina.



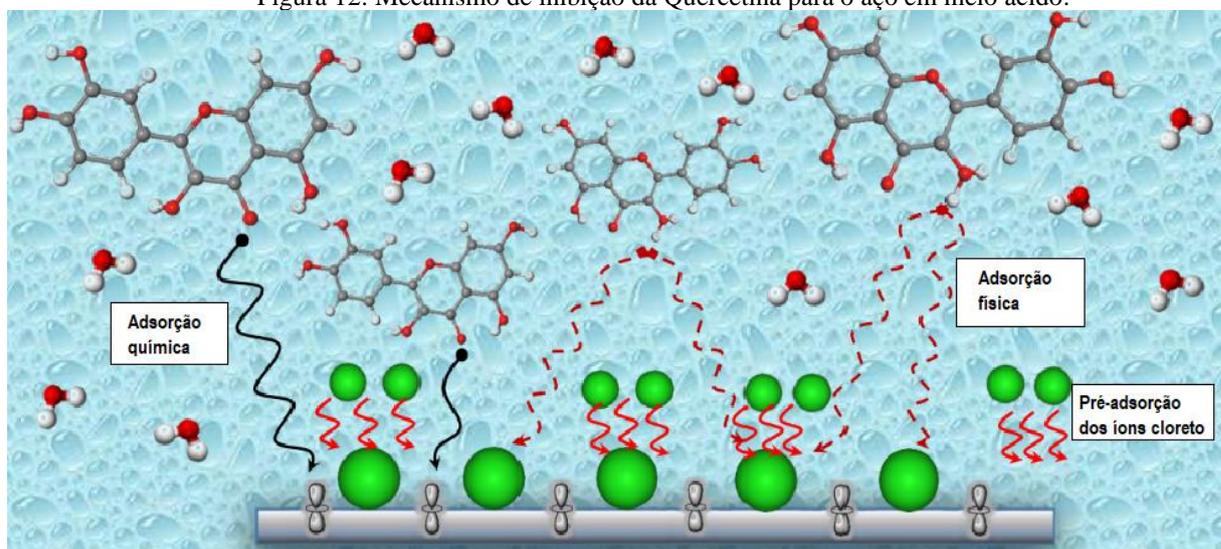
Fonte: Adaptado de Dehghani *et al.* (2020).

O efeito inibidor de corrosão na quercetina deve-se ao fato da presença de heteroátomos que ajudam na atividade de doação de elétrons das moléculas orgânicas com orbitais vazios. A presença de elétrons não-ligantes de O, elétrons  $\pi$  de O e elétrons  $\pi$  da cadeia carbônica na estrutura molecular da quercetina, faz com que o processo de adsorção química e/ou física ocorra na superfície metálica, resultando assim um efeito anticorrosivo desta molécula (DEHGHANI *et al.*, 2020).

Devido à alta porcentagem de elementos como o oxigênio, ligações duplas de carbono e grupos carbonila, a quercetina pode ser uma potencial fonte inibidora nas soluções ácidas (SUKUL *et al.*, 2018; SINGH *et al.*, 2020).

A atividade anticorrosiva dos inibidores corresponde à adsorção de moléculas inibidoras de  $Fe-Cl$  nos sítios ativos de ferro. No entanto, após a introdução da quercetina em meios ácidos contendo  $HCl$ , o mecanismo de proteção de dissolução de ferro pode acontecer. Geralmente, as moléculas inibidoras de quercetina podem ser adsorvidas na superfície do ferro via interações físicas e/ou químicas. A carga negativa do substrato metálico em meio ácido resulta da pré-adsorção dos íons cloreto. Após isto, as moléculas de quercetina protonadas (carregados positivamente) podem fazer interações eletrostáticas e adsorver fisicamente sobre a superfície metálica. Por outro lado, as ligações duplas como  $O=O$  e  $C=O$  na molécula de quercetina podem fazer interações químicas via orbitais vazios de ferro (interações doador-receptor de elétrons  $\pi$ ). Além disso, os elétrons não preenchidos nos orbitais  $d$  do Fe podem fornecer adsorção química de moléculas de quercetina (DEHGHANI *et al.*, 2020). A Figura 12 ilustra o mecanismo de inibição da quercetina em meio ácido.

Figura 12: Mecanismo de inibição da Quercetina para o aço em meio ácido.



Fonte: Adaptado de Dehghani *et al.* (2020).

Legenda:  
 Íons cloreto

Segundo o estudo de Dehghani *et al.* (2020), a atividade anticorrosiva da quercetina em meio ácido obteve resultados satisfatórios, indicando um alcance de 95% de atividade anticorrosiva após 1 hora do substrato metálico submetido a uma solução ácida de 1 M *HCl* contendo 800 ppm de quercetina. A Tabela 3 demonstra os valores calculados de taxa de corrosão e eficiência de inibição para diferentes concentrações de quercetina com o sistema imerso a diferentes tempos.

Tabela 3: Valores calculados de taxa de corrosão e eficiência de inibição em solução 1 M *HCl* com diferentes concentrações de Quercetina.

| Concentração (ppm) | Tempo de imersão (h) | Perda de massa (mg/cm <sup>2</sup> ) | Taxa de corrosão (mg/cm <sup>2</sup> .h) | η (%) |
|--------------------|----------------------|--------------------------------------|--|-------|
| 0                  | 1                    | 0,09                                 | 0,09                                     | -     |
|                    | 3                    | 0,56                                 | 0,186                                    | -     |
|                    | 5                    | 1,12                                 | 0,224                                    | -     |
| 100                | 1                    | 0,052                                | 0,052                                    | 72    |
|                    | 3                    | 0,33                                 | 0,11                                     | 68    |
|                    | 5                    | 0,70                                 | 0,14                                     | 59    |
| 400                | 1                    | 0,047                                | 0,047                                    | 90    |
|                    | 3                    | 0,294                                | 0,098                                    | 88    |
|                    | 5                    | 0,605                                | 0,121                                    | 85    |
| 600                | 1                    | 0,046                                | 0,046                                    | 92    |
|                    | 3                    | 0,291                                | 0,097                                    | 90    |
|                    | 5                    | 0,595                                | 0,119                                    | 88    |
| 800                | 1                    | 0,046                                | 0,046                                    | 95    |
|                    | 3                    | 0,288                                | 0,096                                    | 93    |
|                    | 5                    | 0,585                                | 0,117                                    | 90    |

Fonte: Adaptado de Dehghani *et al.* (2020).

Analisando os resultados do artigo, percebe-se que para o tempo de imersão de 1 h, as perdas de massas e a taxa de corrosão para as concentrações de 600 e 800 ppm de quercetina foram iguais, porém quando se aumenta o tempo de imersão das amostras, o sistema contendo a maior concentração de quercetina obteve um resultado melhor de perda de massa, taxa de corrosão e eficiência do inibidor, porém o ponto ótimo de concentração foi em 800 ppm, onde obteve-se uma eficiência de 95% do inibidor.

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os tópicos a seguir correlacionam os tipos de materiais utilizados com as suas devidas especificações, e as técnicas de caracterização adotadas em cada fase do processo.

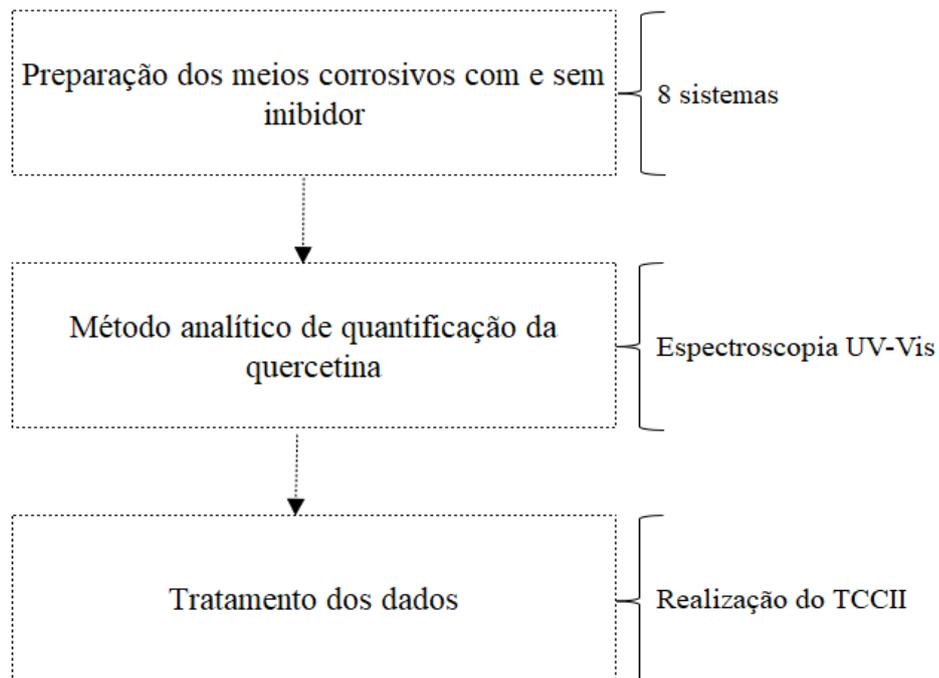
### 4.1 MATERIAIS

Foram utilizadas diferentes concentrações de meios corrosivos com e sem a presença do inibidor de corrosão. A quercetina utilizada como inibidor de corrosão foi comprada na Sigma-Aldrich com grau de pureza superior a 99%. E soluções aquosas de ácido clorídrico,  $\text{HCl}_{(aq)}$ , a uma concentração de  $1,21 \text{ mol L}^{-1}$ , foram utilizadas como meio corrosivo.

### 4.2 MÉTODOS

Para alcançar os objetivos definidos no presente trabalho, foram determinadas as etapas para a preparação dos materiais e caracterização do processo conforme apresenta a Figura 13. As atividades relacionadas na figura serão descritas detalhadamente nos tópicos posteriores.

Figura 13: Etapas das técnicas de caracterização do trabalho.



Fonte: Autor (2023).

### 4.3 PREPARAÇÃO DOS MEIOS CORROSIVOS

Foram preparadas soluções aquosas de ácido clorídrico,  $\text{HCl}_{(aq)}$ , a uma concentração de 1,21 mol/L, doravante denominado meio corrosivo. Aos meios corrosivos foi adicionado o inibidor quercetina de modo a obter os sistemas com diferentes concentrações. A preparação dos meios corrosivos foi realizada nos Laboratórios de Química do CEFET-MG, Campus Timóteo.

Para a preparação de 500 mL do meio corrosivo com e sem o inibidor de corrosão, foram seguidas as seguintes etapas:

1º) Pesar as massas de quercetina a serem utilizadas na solução, com os seguintes valores: 0 g; 0,05 g; 0,1 g; 0,2 g; 0,3 g e 0,4 g.

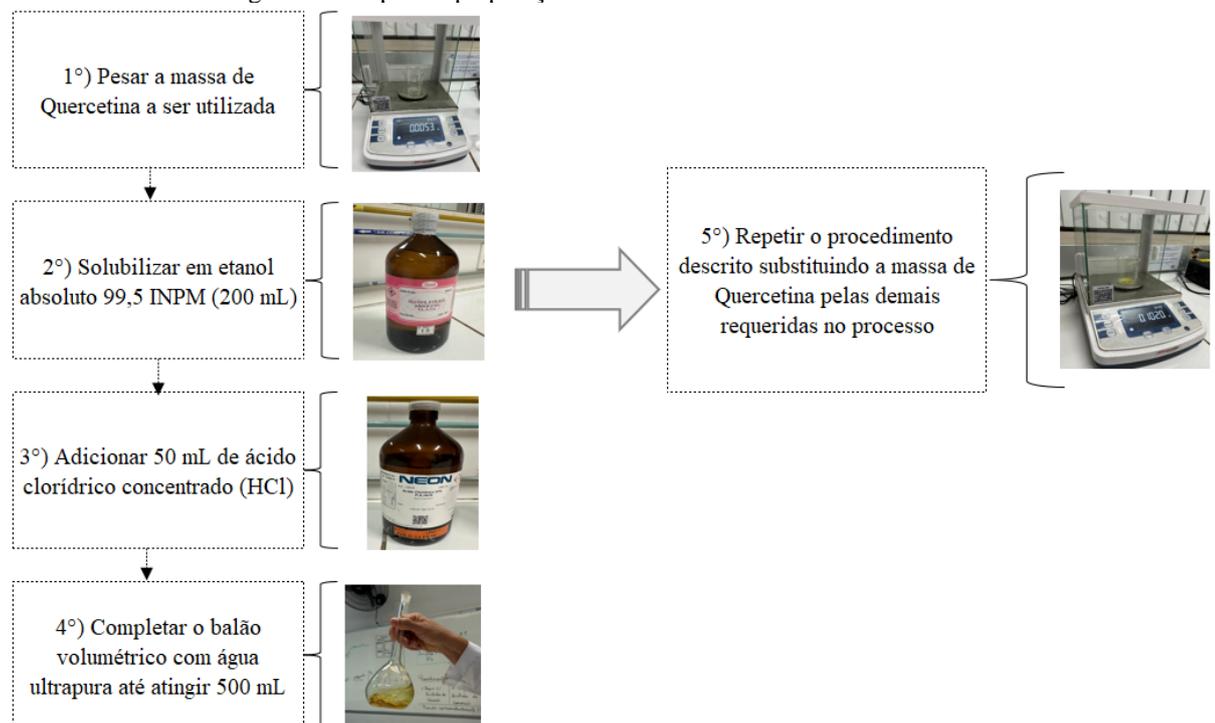
2º) As massas de quercetina foram solubilizadas em 200 mL de etanol absoluto 99,5 INPM.

3º) As soluções foram transferidas para balões volumétricos de 500 mL e adicionado 100 mL de água ultrapura.

4º) Foram adicionados 50 mL de ácido clorídrico concentrado 37% P.A./ACS.

5º) Completa-se o balão volumétrico com água ultrapura até atingir 500 mL.

Figura 14: Etapas de preparação dos meios corrosivos.



Fonte: Autor (2023).

Os parâmetros do processo utilizados para preparação dos meios corrosivos estão detalhados a seguir:

Tabela 4: Parâmetros de processo para preparação dos meios corrosivos.

| Sistemas | Concentração HCl <sub>(aq)</sub> (mol/L) | Massa de quercetina (g) | Concentração solução (g/L) | Concentração solução (ppm) | pH   | Representação |
|----------|--|-------------------------|----------------------------|----------------------------|------|---------------|
| 1        | 1,21                                     | 0,00                    | 0                          | 0                          | 0,35 | 1Q00          |
| 2        | 1,21                                     | 0,05                    | 0,1                        | 100                        | 0,35 | 1Q01          |
| 3        | 1,21                                     | 0,10                    | 0,2                        | 200                        | 0,35 | 1Q02          |
| 4        | 1,21                                     | 0,20                    | 0,4                        | 400                        | 0,35 | 1Q03          |
| 5        | 1,21                                     | 0,30                    | 0,6                        | 600                        | 0,35 | 1Q04          |
| 6        | 1,21                                     | 0,40                    | 0,8                        | 800                        | 0,35 | 1Q05          |

Fonte: Autor (2023).

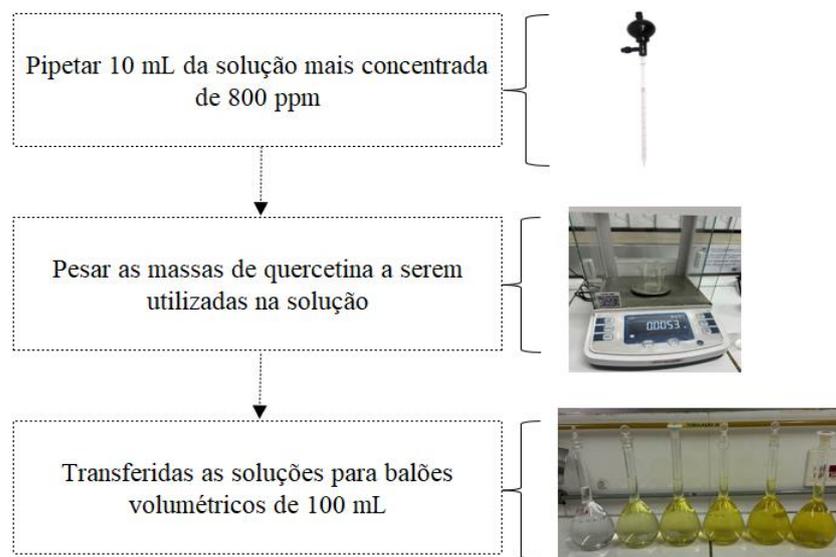
Os meios corrosivos obtidos na etapa anterior estavam muito concentrados para a quantificação, sendo necessário realizar sua diluição. Para a preparação de 100 mL do meio corrosivo com e sem o inibidor de corrosão, foram seguidas as seguintes etapas:

1º) Pipetar 10 mL da solução mais concentrada de 800 ppm.

2º) Pesar as massas de quercetina a serem utilizadas na solução, com os seguintes valores: 0 g; 0,0053 g; 0,0109 g; 0,0207 g; 0,0409 g; 0,062 g; 0,0816 g e 0,102 g.

3º) As soluções foram transferidas para balões volumétricos de 100 mL e completado com água ultrapura.

Figura 15: Etapas de diluição dos meios corrosivos.



Fonte: Autor (2023).

Os parâmetros do processo utilizados para diluição dos meios corrosivos estão descritos abaixo:

Tabela 5: Parâmetros de processo para diluição dos meios corrosivos.

| Sistemas | Concentração HCl <sub>(aq)</sub> (mol/L) | Massa de quercetina (g) | Concentração solução (g/L) | Concentração solução (ppm) | pH   | Representação |
|----------|--|-------------------------|----------------------------|----------------------------|------|---------------|
| 1        | 1,21                                     | 0,0000                  | 0                          | 0                          | 0,35 | 2Q00          |
| 2        | 1,21                                     | 0,0053                  | 0,01                       | 10                         | 0,35 | 2Q01          |
| 3        | 1,21                                     | 0,0109                  | 0,015                      | 15                         | 0,35 | 2Q02          |
| 4        | 1,21                                     | 0,0207                  | 0,02                       | 20                         | 0,35 | 2Q03          |
| 5        | 1,21                                     | 0,0409                  | 0,04                       | 40                         | 0,35 | 2Q04          |
| 6        | 1,21                                     | 0,0620                  | 0,06                       | 60                         | 0,35 | 2Q05          |
| 7        | 1,21                                     | 0,0816                  | 0,08                       | 80                         | 0,35 | 2Q06          |
| 8        | 1,21                                     | 0,1020                  | 0,1                        | 100                        | 0,35 | 2Q07          |

Fonte: Autor (2023).

Após realizada a preparação dos meios corrosivos, prosseguiu para a etapa de quantificação do inibidor de corrosão, onde realizou-se a espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível.

#### 4.4 MÉTODO DE QUANTIFICAÇÃO DO INIBIDOR DE CORROSÃO

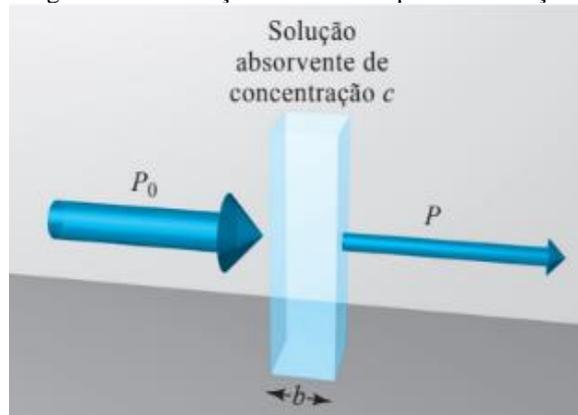
##### 4.4.1 Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta-Visível

A espectroscopia é uma técnica utilizada para mensurar a relação existente entre a radiação eletromagnética e o material a ser trabalhado, a faixa de radiação do UV-Visível compreende a região do ultravioleta ao visível, entre 100 nm a 700 nm. Este tipo de caracterização é de suma importância para a quantificação da estrutura que foi analisada, sendo utilizada para a identificação de compostos orgânicos, e mais especificamente para os formadores de filmes, que são os inibidores de corrosão verdes. É uma técnica muito utilizada em escala laboratorial devido à confiabilidade, custo relativamente baixo e à grande aplicabilidade (WOLYNEC, 2003).

A lei de absorção, ou lei de Beer-Lambert, estabelece uma relação na qual a atenuação depende da concentração das moléculas absorventes e do caminho pelo qual ocorre essa absorção. Uma solução de concentração determinada, quanto maior o caminho do meio pelo qual a luz atravessa, mais centros absorventes terão, e maior será a sua atenuação (SKOOG *et al.*, 2009).

A Figura 16 ilustra a atenuação de um feixe de radiação, onde ele passa por uma solução absorvente de concentração ( $c$ ) e espessura ( $b$ ). A potência radiante do feixe reduz de ( $P_0$ ) para ( $P$ ) devido às interações dos fótons e partículas absorventes (SKOOG *et al.*, 2009).

Figura 16: Atenuação de um feixe por uma solução



Fonte: Skoog *et al.* (2009).

A transmitância ( $T$ ) é a fração da radiação incidente que é transmitida pela solução, sendo a mesma representada em porcentagem. A mesma pode ser descrita sob a seguinte equação:

$$T = \frac{P_0}{P} \quad (3)$$

A absorbância ( $A$ ) de uma solução está relacionada à transmitância em forma logarítmica, ou à fração da radiação incidente que é transmitida pela solução de forma logarítmica. A mesma pode ser descrita sob a seguinte equação:

$$A = -\log T = \log \frac{P_0}{P} \quad (4)$$

A espectroscopia de absorbância molecular é utilizada na determinação da transmitância e/ou absorbância a partir de espectros de transmissão óptica dos quais pode-se obter propriedades ópticas e eletrônicas como índice de refração, espessura óptica e banda de energia proibida dos filmes finos. As medidas foram realizadas em um espectrômetro *Carry 100 Bio*, operando no modo transmitância e/ou absorbância na faixa de 100 nm a 700 nm, com a abertura da fenda igual a 2,0 nm com uma velocidade de 400 nm min<sup>-1</sup>.

Os ensaios de espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível foram realizados nos laboratórios de Química do CEFET-MG, Campus Timóteo.

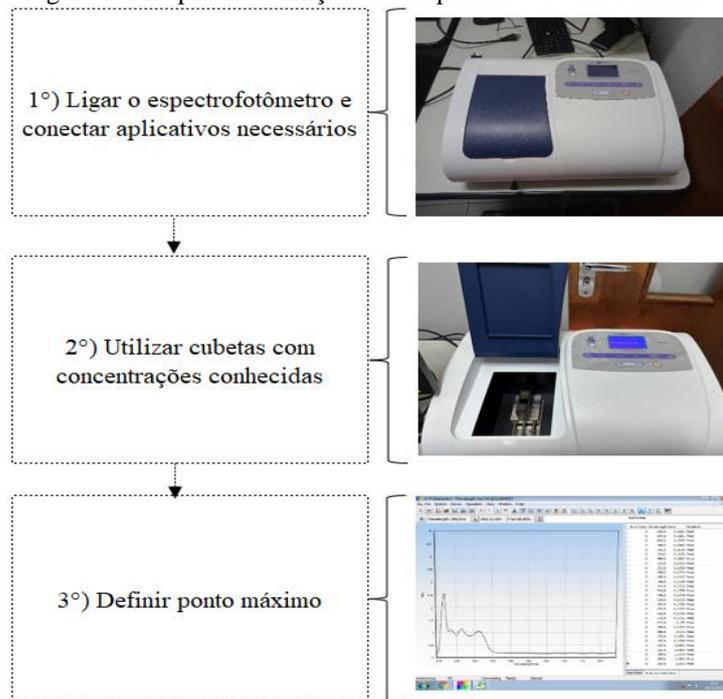
Para a definição do comprimento de onda a ser utilizado no ensaio de espectroscopia na região ultravioleta-visível, seguiram os seguintes passos:

1º) Deve-se ligar o espectrofotômetro, conectar todos os aplicativos necessários para o funcionamento do programa e selecionar a função *Wavelength Scan* que determina a faixa do espectro visível da amostra analisada.

2º) Utiliza-se as cubetas de quartzo com concentrações conhecidas, no caso, utilizou-se uma cubeta contendo 0 ppm (branco) e a outra cubeta contendo a concentração máxima que é 100 ppm, e mandar o aplicativo desenhar o gráfico de picos e vales.

3º) Após desenhado o gráfico, definir qual o ponto máximo.

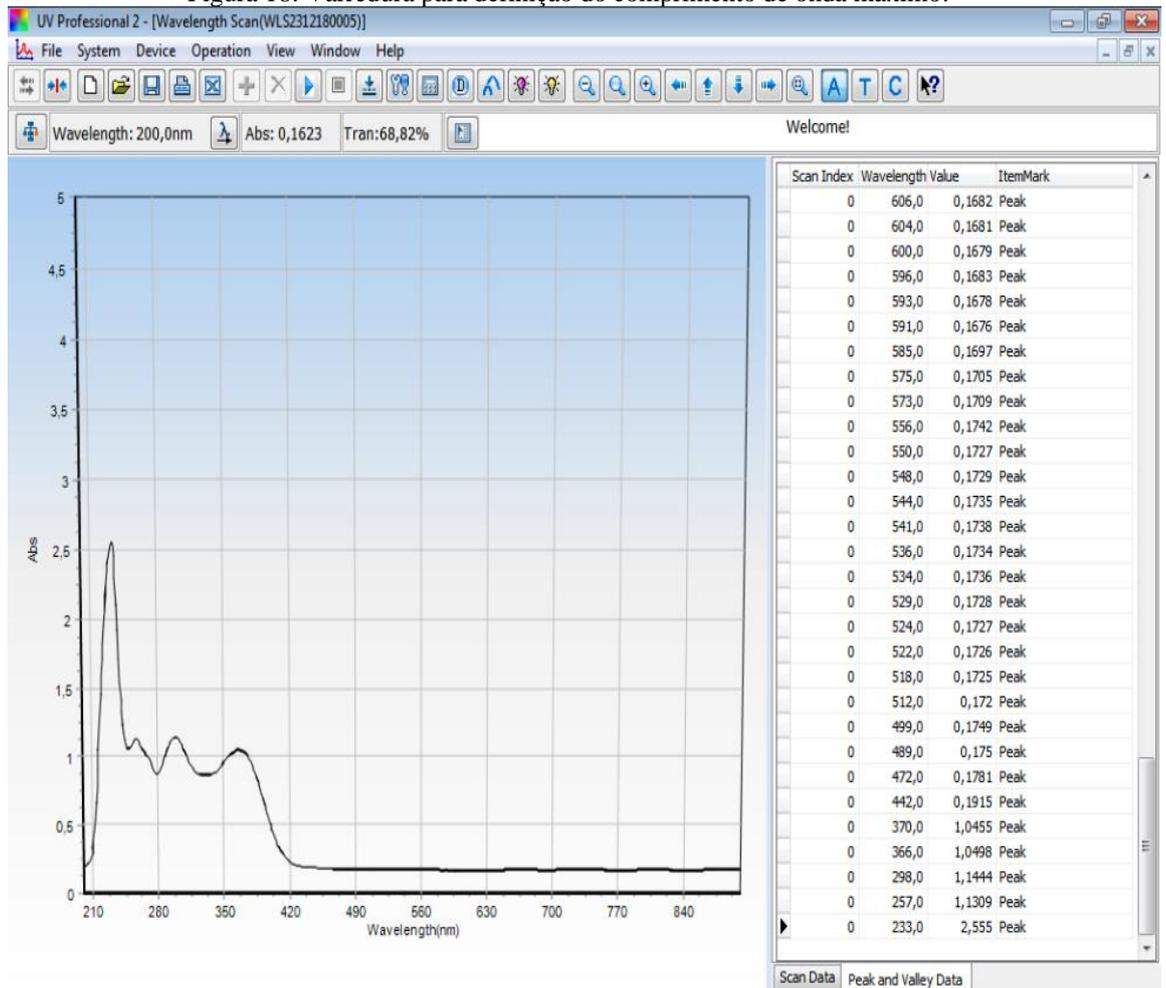
Figura 17: Etapas de definição de comprimento de onda máximo.



Fonte: Autor (2023).

Após seguido os passos listados acima, o gráfico gerado pelo sistema é ilustrado na figura a seguir, sendo adotado o comprimento de onda máximo de 230 nm.

Figura 18: Varredura para definição do comprimento de onda máximo.



Fonte: Autor (2023).

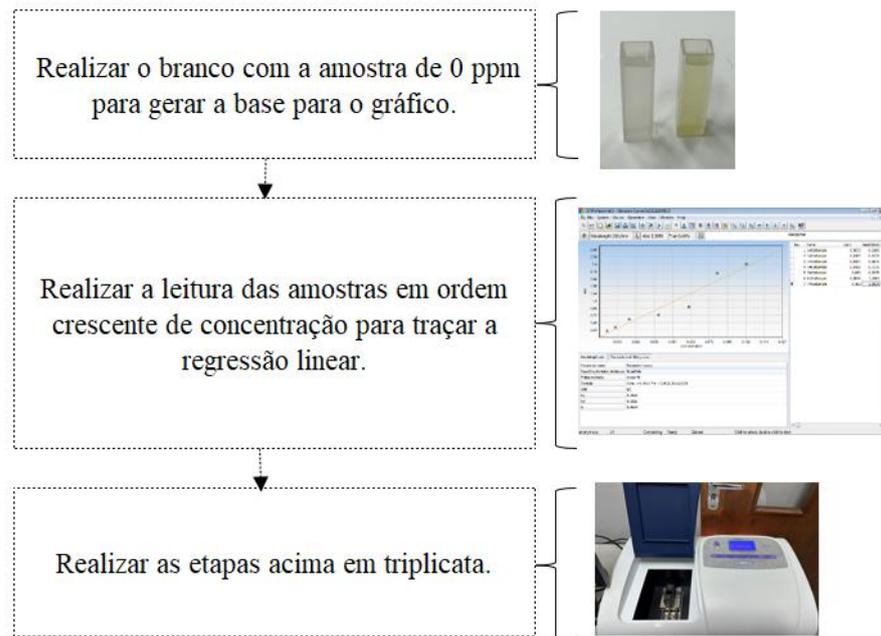
Após definido o comprimento de onda máximo de 230 nm, segue para a etapa de construção da curva de calibração. Foram realizadas as seguintes etapas:

1º) Selecionar no espectrofotômetro a função *Standard Curve* e realizar o branco com a amostra de 0 ppm, introduzindo a solução dentro da cubeta de quartzo e colocando-a em frente ao detector para realizar a leitura e gerar a base do gráfico da curva de calibração.

2º) Realizar a leitura das demais amostras contendo as demais concentrações em ordem crescente, introduzindo a solução dentro da cubeta de quartzo e colocando-a em frente ao detector, até que realize a leitura de todas as concentrações desejadas.

3º) Realizar as etapas acima em triplicata.

Figura 19: Etapas para construção da curva de calibração.



Fonte: Autor (2023).

#### 4.4.2 Validação da metodologia analítica

O método analítico de quantificação do inibidor de corrosão quercetina proposto foi validado conforme Resolução – RE Nº 899, aprovada pela ANVISA (Agência Nacional de Vigilância Sanitária) no Brasil, e estabelece diretrizes para a regulamentação e controle de produtos para a saúde, especialmente aqueles relacionados a medicamentos e dispositivos médicos.

##### 4.4.2.1 Especificidade e Seletividade

A especificidade e seletividade do método espectrofotométrico foram determinadas através do preparo de soluções contendo diversificadas concentrações de quercetina e na sua ausência, utilizando como diluente o ácido clorídrico  $1,21 \text{ mol L}^{-1}$ , onde que para cada faixa de solução, o espectro de varredura foi obtido na faixa de 100 a 700 nm.

##### 4.4.2.2 Intervalo e Linearidade

A curva de linearidade do espectrofotômetro para a amostra foi construída utilizando concentrações na faixa de 0 a 100 ppm, sendo as absorbâncias mensuradas no comprimento de

onda 230 nm, utilizando o ácido clorídrico com etanol como branco. A equação da reta foi obtida através de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados.

#### 4.4.2.3 Limite de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) foram determinados através da curva analítica média e calculados através das equações descritas abaixo:

$$LD = \frac{3.DP_a}{IC} \quad \text{e} \quad LQ = \frac{10.DP_a}{IC} \quad (5 \text{ e } 6)$$

Onde:

$DP_a$  é o desvio padrão do intercepto com o eixo y;

IC é a inclinação da curva de calibração.

#### 4.4.2.4 Precisão

A precisão foi avaliada através do estudo da repetibilidade, onde foram realizados três ensaios de espectroscopia de absorvância molecular com diferentes concentrações de quercetina, no mesmo dia e pelo mesmo analista.

#### 4.4.2.5 Exatidão

A exatidão foi comparada com os resultados obtidos por Dehghani *et al.* (2020), onde em seu artigo têm-se a análise da curva de calibração, já que o método de quantificação do inibidor de corrosão não tem em literatura.

#### 4.4.2.6 Robustez

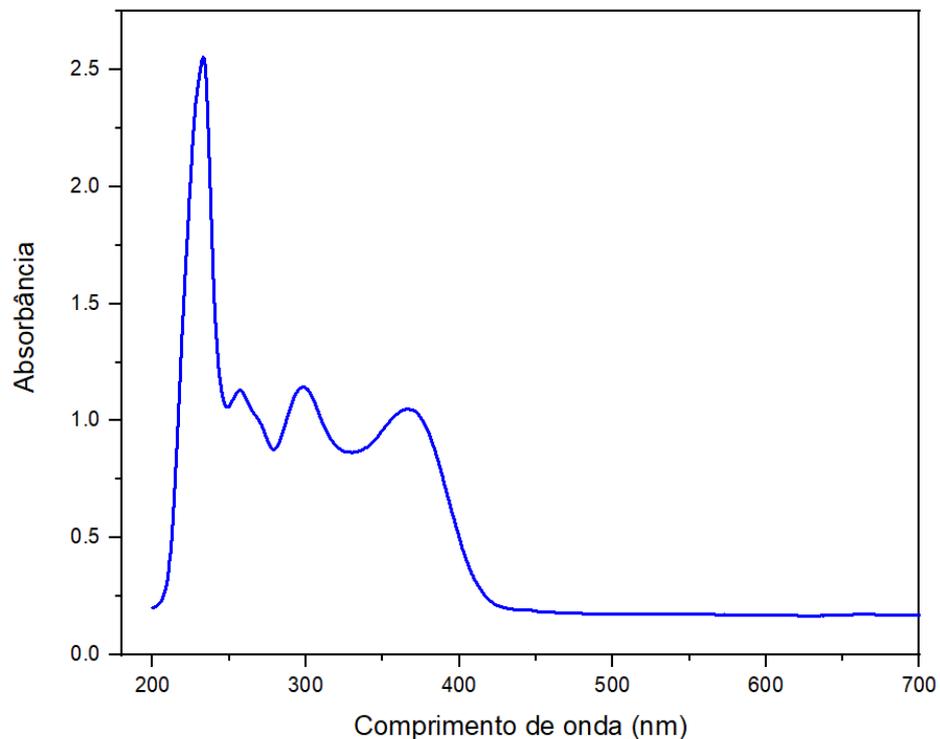
A robustez foi avaliada através da utilização de ácido clorídrico, sendo medida assim a capacidade do método em resistir a pequenas e deliberantes variações dos parâmetros analíticos.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados dos ensaios de espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível estão descritos nos itens a seguir, conforme metodologia analítica de quantificação do inibidor de corrosão quercetina.

A especificidade e seletividade do método analítico foram determinados pela utilização de quercetina na concentração de 800 ppm, onde o espectro de varredura foi obtido na faixa de 100 a 700 nm, sendo o comprimento de onda máximo obtido em 230 nm, conforme ilustrado na Figura 20.

Figura 20: Determinação do comprimento de onda máximo.



Fonte: Autor (2023).

O intervalo e linearidade foram obtidos através da curva de calibração na faixa de concentração de 10 a 100 ppm, onde conforme a resolução – RE N° 899, o valor mínimo aceitável do coeficiente de correlação é 0,99. O coeficiente calculado pela regressão linear através dos mínimos quadrados foi obtido através da curva média de três curvas. Os dados detectados revelam que a proporção superior a 99% das variabilidades experimentais é especificado pelo modelo encontrado com  $R^2 = 0,9994$ , comprovando desta forma os requisitos preconizados para análise deste parâmetro (BRASIL, 2003).

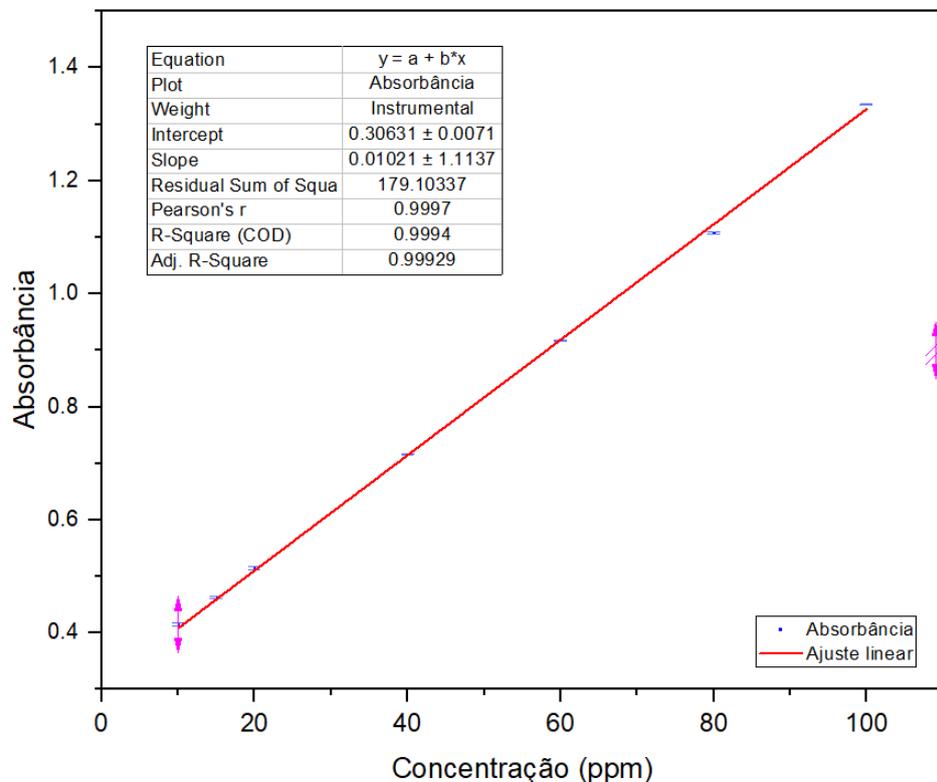
Tabela 6: Resultados da curva de calibração.

| Concentração (ppm) | Massa (g) | Absorbância 1 | Absorbância 2 | Absorbância 3 | Absorbância Média | Desvio Padrão |
|--------------------|-----------|---------------|---------------|---------------|-------------------|---------------|
| 10                 | 0,0053    | 0,4168        | 0,4177        | 0,4107        | 0,4151            | 0,00381       |
| 15                 | 0,0109    | 0,4616        | 0,4627        | 0,4649        | 0,4631            | 0,00168       |
| 20                 | 0,0207    | 0,5176        | 0,5132        | 0,5124        | 0,5144            | 0,00280       |
| 40                 | 0,0409    | 0,7178        | 0,7157        | 0,7164        | 0,7166            | 0,00107       |
| 60                 | 0,062     | 0,9178        | 0,9167        | 0,9175        | 0,9173            | 0,00057       |
| 80                 | 0,0816    | 1,1065        | 1,1094        | 1,1073        | 1,1077            | 0,00150       |
| 100                | 0,102     | 1,3358        | 1,3343        | 1,3365        | 1,3355            | 0,00112       |

Fonte: Autor (2023).

A Tabela 6 apresenta os resultados das três medições de espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta-visível e a média das mesmas para os diferentes valores de concentração de quercetina, seguidas do desvio padrão encontrado para cada concentração, onde percebe-se que a dispersão dos dados encontrado é muito pequena, mostrando que os resultados obtidos foram satisfatórios devido este conjunto de valores estarem próximos da média e se aproximarem de zero.

Figura 21: Resultados da curva de calibração.



Fonte: Autor (2023).

Os resultados podem ser comprovados pela Figura 21, onde estão representados os valores de absorbância para cada concentração (ppm) de quercetina de maneira crescente. A

linearização foi realizada em primeira ordem com um  $R^2$  de 0,9994, sendo este valor considerado satisfatório, o  $R^2$  elevado atesta que o modelo encontrado tem proximidade com a realidade.

A equação encontrada a partir da regressão linear para a quantificação de quercetina através da absorbância pela concentração (ppm) é dada por uma equação de primeiro grau crescente igual a:

$$y = 0,01021 x + 0,30632 \quad (7)$$

Onde:

$x$  = concentração (ppm);

$y$  = absorbância.

O Limite de Detecção (LD) de acordo com a resolução – RE N° 899 é a menor concentração que pode ser quantificada, não sendo quantificada como um valor exato, este valor de concentração para o método desenvolvido é de 10 ppm.

O Limite de Quantificação (LQ) de acordo com a resolução – RE N° 899 é a menor concentração que pode ser quantificada com precisão, este valor de concentração para o método desenvolvido é de 15 ppm.

A precisão do método foi analisada em um único dia pelo mesmo analista, e a mesma determina o grau de concordância entre os resultados de medidas diferentes em torno de um valor, sendo efetuada inúmeras vezes em uma amostra homogênea. Segundo a resolução – RE N° 899 o valor do desvio padrão relativo (DPR) é de 5,0%. A Tabela 7 demonstra os valores de desvio padrão relativo, sendo que a média encontrada foi de 0,32%, atendendo aos valores estabelecidos.

Tabela 7: Resultados de precisão do método analítico.

| Concentração (ppm) | Absorbância Média | Desvio Padrão (DP) | Média ± (DP) | DPR (%) |
|--------------------|-------------------|--------------------|--------------|---------|
| 10                 | 0,4151            | 0,0038             | 0,4189       | 0,91752 |
| 15                 | 0,4631            | 0,0017             | 0,4647       | 0,36286 |
| 20                 | 0,5144            | 0,0028             | 0,5172       | 0,54432 |
| 40                 | 0,7166            | 0,0011             | 0,7177       | 0,14921 |
| 60                 | 0,9173            | 0,0006             | 0,9179       | 0,06199 |
| 80                 | 1,1077            | 0,0015             | 1,1092       | 0,13521 |
| 100                | 1,3355            | 0,0011             | 1,3367       | 0,08416 |

Fonte: Autor (2023).

A exatidão do processo de curva de calibração foi comparada com os resultados obtidos por Dehghani *et al.* (2020), onde em seu artigo têm-se a análise da curva de calibração, já que o método de quantificação do inibidor de corrosão não tem em literatura. O método encontrou o mesmo comprimento de onda máximo de 230 nm.

A robustez foi avaliada através da utilização ácidos clorídrico de diferentes fabricantes, e os parâmetros modificados não apresentaram variações significativas, com desvios padrão inferiores a 1%.

## 6. CONCLUSÃO

O teste reproduzido em laboratório para quantificação do inibidor de corrosão quercetina estabelecida pela técnica de espectroscopia e absorbância molecular na região do UV-Vis demonstraram seletividade, linearidade, intervalo, precisão, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e robustez, adequados para determinação quantitativa do inibidor de corrosão quercetina.

O método analítico demonstrou resultados satisfatórios de acordo com a resolução – RE Nº 899, sendo as técnicas específicas, sensíveis, precisas, exatas e robustas, sendo validados os procedimentos para o fim ao qual se destina que é a quantificação de quercetina.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUTOS

- Alterar o intervalo a faixa de concentração dos meios para validar a linearidade do método de quantificação;
- Alterar a metodologia de análise utilizando diferentes analistas para comprovar a precisão do método;
- Utilização de diferentes fabricantes do inibidor de corrosão à base de quercetina para comprovar a robustez do método proposto.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABADIAS, G. Review Article: Stress in thin films and coatings: Current status, challenges, and prospects. **Journal of Vacuum Science & Technology**. A 36, 020801, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS – ABNT. **NBR 5601: Aços inoxidáveis – Classificação por composição química**. Rio de Janeiro: ABNT, 2011. 7p.
- ACHARYA, M.; CHOUHAN, J.; DIXIT, A.; GUPTA, D. Green Inhibitors for Prevention of Metal and Alloys Corrosion: An Overview. **Chemistry and Materials Research**. n. 6, 2013.
- AKPANYUNG, K.V.; LOTO, R.T. Pitting corrosion evaluation: a review. **Journal of Physics: Conference Series**. 1378, 2019.
- ALJOURANI, J.; RAEISSI, K.; GOLOZAR, M.A. Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution, **Corrosion science**. v 51, p 1836-1843, 2009.
- ALIOFKHAZRAEI, M. **Developments in Corrosion Protection**. InTech, 2014.
- ALVAREZ-ARMAS, I. **Duplex stainless steels: brief history and some recent alloys. Recent Patents on Mechanical Engineering**, v. 1, n. 1, p. 51-57, 2008.
- ARYA, S. B.; JOSEPH, F. J. Electrochemical methods in tribocorrosion. **Tribocorrosion**, p. 43–77, 2021.
- ASADI, N.; RAMEZANZADEH, M.; BAHLKEH, G.; RAMEZANZADEH, B. Utilizing Lemon Balm extract as an effective green corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: A detailed experimental, molecular dynamics, Monte Carlo and quantum mechanic's study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, p. 1-21, 2018.
- ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3. ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.
- BANERJEE, M. 2.8 - **Heat treatment of commercial steels for engineering applications**. In: HASHMI, M. (Ed.). **Comprehensive Materials Finishing**. Oxford: Elsevier, p. 180–213. ISBN 978-0-12-803249-7, 2017.
- BOILLOT, P.; PEULTIER, J. **Use of stainless steels in the industry: recent and future developments**. *Procedia Eng*, 83: 309–321, 2014.
- BOND, A. P. **Localized Corrosion – Cause of Metal Failure**, ASTM-STP 516, American Society for Testing and Material, 1972.
- BRASIL. Ministério da Saúde. **Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução de Diretoria Colegiada (RDC) n° 899, de 29 de maio de 2003**.
- BRZESZCZ, J.; TURKIEWICZ, A. **Corrosion inhibitors – application in oil industry**. *NAFTA-GAZ*, n. 2, p. 67–75, 2015.

BUZZETTI, Paulo Henrique Maciel. **Compatibilidade e sinergismo entre inibidores de corrosão e inibidores de incrustação inorgânicos na indústria do petróleo.** Universidade Federal Fluminense, Dissertação de Mestrado, 2016.

CARBÓ, H. M., Apostila **Aço Inoxidável – Aplicações e Especificação.** Núcleo Inox, Acesita, 2008.

CECCHINI, M. A. G. **Meios corrosivos.** Anais do II Simpósio Sul-americano de Corrosão Metálica, Rio de Janeiro, ABRACO-IBP, 1971.

CHAUBEY, N.; SAVITA; QURASHI, A.; CHAUHAN, D.; QURAIISHI, M. Frontiers and advances in green and sustainable inhibitors for corrosion applications: A critical review, **Journal of Molecular Liquids**, 2021.

CHIAVERINI, V. **Aços e Ferros Fundidos.** 5ª ed. São Paulo: Associação Brasileira de Metais, 1984.

DARIVA, C. G.; GALIO, A. F. Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications. In: ALIOFKHAZRAEI, M. (Ed.). **Developments in Corrosion Protection.** Rijeka: Intech Open, 2014.

DEGHANI, A.; MOSTAFATABAR, A.; BAHLAKEH, G.; RAMEZANZADEH, B. A detailed study on the synergistic corrosion inhibition impact of the Quercetin molecules and trivalent europium salt on mild steel; electrochemical/surface studies, DFT modeling, and MC/MD computer simulation. **Journal of Molecular Liquids**, 2020.

DEGHANI, A. MOSTAFATABAR, A.; BAHLAKEH, G.; RAMEZANZADEH, B; RAMEZANZADEH, M. Detailed-level computer modeling explorations complemented with comprehensive experimental studies of Quercetin as a highly effective inhibitor for acid-induced steel corrosion. **Journal of Molecular Liquids**, 2020.

DI ZHANG.; LIU, A.; YIN, B; WEN, P. Additive manufacturing of duplex stainless steels - A critical review. **Journal of Manufacturing Processes.** V. 73, P. 496-517, 2022.

ESMAILZADEH; ALIOFKHAZRAEI; SARLAK. Interpretation of Cyclic Potentiodynamic Polarization Test Results for Study of Corrosion Behavior of Metals A Review. **Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces**, v. 54, p. 976-989, 2018.

FALCÓN, J. M.; SAWCZEN, T.; AOKI, I. V. **Dodecylamine-Loaded Halloysite Nanocontainers for Active Anticorrosion Coatings.** Frontiers in Materials, v. 2, 2015.

FAYOMI, O. S. I. et al. Effect of water-soluble chitosan on the electrochemical corrosion behavior of mild steel. *Chemical Data Collections*, v. 17–18, p. 321–326, 2018.

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

FONTANA, M. G. **Corrosion Engineering**, 3ª ed. McGraw-Hill, NY, 1986.

FYFE, D.; SHANAHAN, C. E. A.; SHREIR, L. L. **Corrosion Science**, 1971.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007.

GUNASEKARAN, G.; CHAUHAN, L. R. Eco friendly inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in phosphoric acid medium. **Electrochim Acta**, 49:4387-4395, 2004.

ICH. **International Conference on Harmonization of Technical Requirements for Registration of Pharmaceuticals for Human use**. Text on Validation of Analytical Procedures Q2B: Methodology, 1994.

KAPPES, M. A. Localized corrosion and stress corrosion cracking of stainless steels in halides other than chlorides solutions: a review. **Corrosion Reviews**. v. 38, n. 1, p. 1-24, 2020.

KOCH, G.; VARNEY, J.; THOMPSON, N.; MOGHISSI, O.; GOULD, M.; PAYER, J. **Internacional Measures of Prevention, Application and Economics of Corrosion Technologies Study**. NACE Internacional, 2016.

LANDOLT, D. **Corrosion and Surface Chemistry of Metals**, EPFL Press, Switzerland, 2007.

LEIBEL, N. Influência da velocidade de varredura nos parâmetros de resistência a corrosão por pite do aço inoxidável austenítico UNSS31600. **Centro de Desenvolvimento de Materiais Metálicos – CDMatM**, 2008.

LIU, D.; QIU, X.; SHAO, M.; GAO, J.; XU, J.; LIU, Q.; ZHOU, H.; WANG, Z. Synthesis and evaluation of hexamethylenetetramine quaternary ammonium salt as corrosion inhibitor. **Materials and Corrosion**, 2019.

LLEWELLYN, David; HUDD, Roger. **Metallurgy and Applications**. Elsevier, 1998.

LOTO, C. A. The effect of mango bark and leaf extract solution additives on the corrosion inhibition of mild steel in dilute sulphuric acid. Part 1. **Corrosion Prevention and Control**. 48:38-41, 2001.

LOTO, C. A. The effect of mango bark and leaf extract solution additives on the corrosion inhibition of mild steel in dilute sulphuric acid. Part 2. **Corrosion Prevention and Control**. 48:59-64, 2001.

LOTO, R. T. Pitting corrosion evaluation of austenitic stainless-steel type 304 in acid chloride media. **Journal of Materials and Environmental Science**, 4(4). 448-459, 2013.

LOTO, R. T.; LOTO, C. A.; POPOOLA A. P.; FEDOTOVA, T. Electrochemical studies of the inhibition effect of 2-dimethylaminoethanol on the corrosion of austenitic stainless-steel type 304 in dilute hydrochloric acid. **Silicon**. 8:145-158, 2016.

MUTHUKUMAR, N. Chapter 21 - Petroleum Products Transporting Pipeline Corrosion - A Review. In: FANUN, M. (Ed.). **The Role of Colloidal Systems in Environmental Protection**. Amsterdam: Elsevier, p. 527–571, 2014.

NICKEL INSTITUTE. **Design guidelines for the selection and use of stainless steel**. Toronto, p. 54, 1993.

NORMAND, B.; BERERD, N.; MARTINET, P.; MARCELIN, S.; MOINE, M.; FEIRRERA, J.; BAUX, D.; SAUVAGE, T.; MONCOFFRE, N. Electrochemical behavior of austenitic stainless steel under tribological stresses and irradiation. **Corrosion Science**. v. 176, 2020.

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**. 50:2310-2317, 2008.

OLSSON, C.; LANDOLT, D. Passive films on stainless steels - Chemistry, structure and growth. **Electrochim Acta**, 48: 1093–1104, 2003.

PAPAVINASAM, S. **Corrosion Inhibitors Uhlig's Corrosion Handbook: Wiley Online Books**, 2011.

PARANHOS, R. M. V. **Caracterização de fases intermetálicas presentes em aço galvanizado por imersão a quente com tratamento térmico do revestimento metálico**, 2010.

RABALD, E. **Corrosion Guide**, Elsevier. Amsterdam, 1978.

RANI, B. E. A.; BASU, B. B. J. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. **International Journal of Corrosion**, Bangalore, 2012.

ROBERGE, P. R. **Handbook of corrosion engineering**. 3<sup>a</sup> ed. Mc Graw Hill, 2019.

ROZENFELD, I. L. **Corrosion Inhibitors**, McGraw-Hill, EUA, 1981.

SHREIR, L. L. Corrosion Vol. 1 – **Metal/Environment Reaction**. Newnes-Butterworths, London, 1978.

SILVA, A. L.; MEI, P. R. **Aços e Ligas Especiais**, Editora Blücher - Villares Metals, 2<sup>a</sup> ed., 2006.

SINGH, A.; ANSARI, K.; CHAUHAN, D. S.; QURAIISHI, M.; LGAZ, H.; CHUNG, I.-M. Comprehensive investigation of steel corrosion inhibition at macro/micro level by ecofriendly green corrosion inhibitor in 15% HCl medium, **Journal of Colloid Interface Science**. 560, 2020.

SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J. **Fundamentos de química analítica**. 8<sup>a</sup> ed., São Paulo: Cengage Learning, 2009.

SLIMANE, M.; KELLOU, F.; KELLOU-TAIRI, S. Electrostatic adsorption of hexamethylenetetramine as a corrosion inhibitor for FeTi<sub>1.88</sub>C<sub>2.35</sub> cast iron in electrolytic acid solution. **Research on Chemical Intermediates**, 2015.

STANDARD, A. S. T. M. **Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion**, 2005.

SUKUL, D.; PAL, A.; SAHA, S. K.; SATPATI, S.; ADHIKARI, U.; BANERJEE, P. Newly synthesized quercetin derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl: combined experimental and theoretical investigation, **Physical Chemistry Chemical Physics**, 20, 2018.

TELLES, P. C. **Materiais para equipamentos de processos**. 6ª ed. Rio de Janeiro, 2003.

THE UNITED STATES PHARMACOPOEIA. 35. ed. **Rockville: United States Pharmacopoeial Convention**, 2012.

VERNON, W. H. J. **Metallic Corrosion and Conservation of Natural Resources. Institution of Civil Engineers**, London, 1957.

WRANGLER, G. **Corrosion Science**, 1974.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: EDUSP, 2003.

YANG, Z.; KAN, B.; LI, J.; QIAO, L.; VOLINSKY, A. A.; SU, Y. A Statistical Study on the Effect of Hydrostatic Pressure on Metastable Pitting Corrosion of X70 Pipeline Steel. **Materials**, 10(11), 2017.

## ANEXO

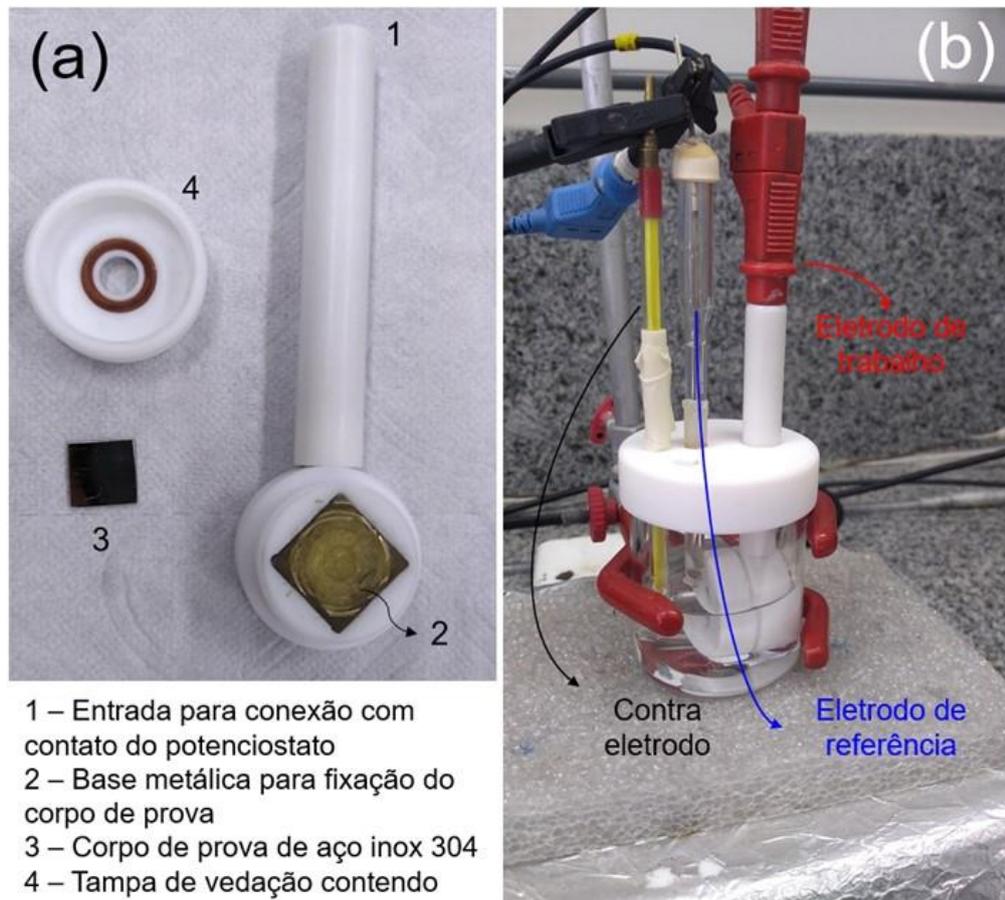
Realizaram-se ensaios eletroquímicos para avaliar a eficácia do inibidor quercetina. No entanto, os dados obtidos não foram satisfatórios e, portanto, não foram utilizados no desenvolvimento da monografia. Apesar disso, esses dados complementam o estudo de forma significativa.

### Medidas eletroquímicas

Para os ensaios de potencial de circuito aberto (OCP, do inglês “*Open Circuit Potencial*”), curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, uma célula eletroquímica de compartimento único de três eletrodos foi utilizada (volume de 50 mL). O conjunto de três eletrodos foi formado pelo corpo de prova de aço inox 304 como eletrodo de trabalho, um fio de platina como contra eletrodo e um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>). Para uso como eletrodo de trabalho, os corpos de prova (com dimensões 1,0 cm × 1,0 cm) foram montados em um tarugo especialmente desenvolvido, contendo um orifício circular com anel de vedação (*o-ring*), delimitando a área eletroquimicamente ativa do corpo de prova em 0,44 cm<sup>2</sup>. O equipamento utilizado nos ensaios eletroquímicos foi um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 128 N (Metrohm) gerenciado pelo software Nova (Versão 2.1.5) instalado no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa. A Figura 22 apresenta o tarugo empregado para confinar o corpo de prova de aço inox e a célula eletroquímica de três eletrodos montada utilizados nos ensaios eletroquímicos.

Temos na Figura 22: (a) Tarugo utilizado para incorporação do corpo de prova de aço inox e limitação da área geométrica. (b) célula eletroquímica de compartimento único utilizada nos ensaios eletroquímicos (Eletrodo de trabalho: tarugo contendo corpo de prova de aço inox; Eletrodo de referência: Ag/AgCl (KCl 3,0 mol L<sup>-1</sup>) e Contra-eletrodo: Placa de Pt).

Figura 22: corpo de prova de aço inox e a célula eletroquímica.



Fonte: Autor (2023).

Como meio corrosivo foi empregada uma solução de ácido clorídrico (HCl)  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  preparada em água ultrapura contendo 40 % (v/v) de etanol. O uso de etanol foi necessário para garantir a total solubilização da quercetina. Os ensaios de curva de polarização potenciodinâmica foram realizados aplicando-se a técnica de voltametria de varredura linear (LSV, do inglês “*Linear Sweep Voltammetry*”) com janela de potenciais de  $-0,55 \text{ V}$  a  $0,0 \text{ V}$  e velocidade de varredura de potenciais de  $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ . No caso dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, estes foram realizados com potencial aplicado igual ao OCP, intervalo de frequências de  $100,0 \text{ mHz}$  a  $10,0 \text{ KHz}$  ( $10 \text{ pontos década}^{-1}$ ) e amplitude de  $10 \text{ mV}$ . Todas as medidas de curva de polarização e impedância foram realizadas após a medição do OCP durante 1 h para a sua completa estabilização.

A Tabela 8 ilustra os valores de OCP obtidos após 1 h de medição em meio de HCl  $2,0 \text{ mol L}^{-1}$  (40% v/v de etanol).

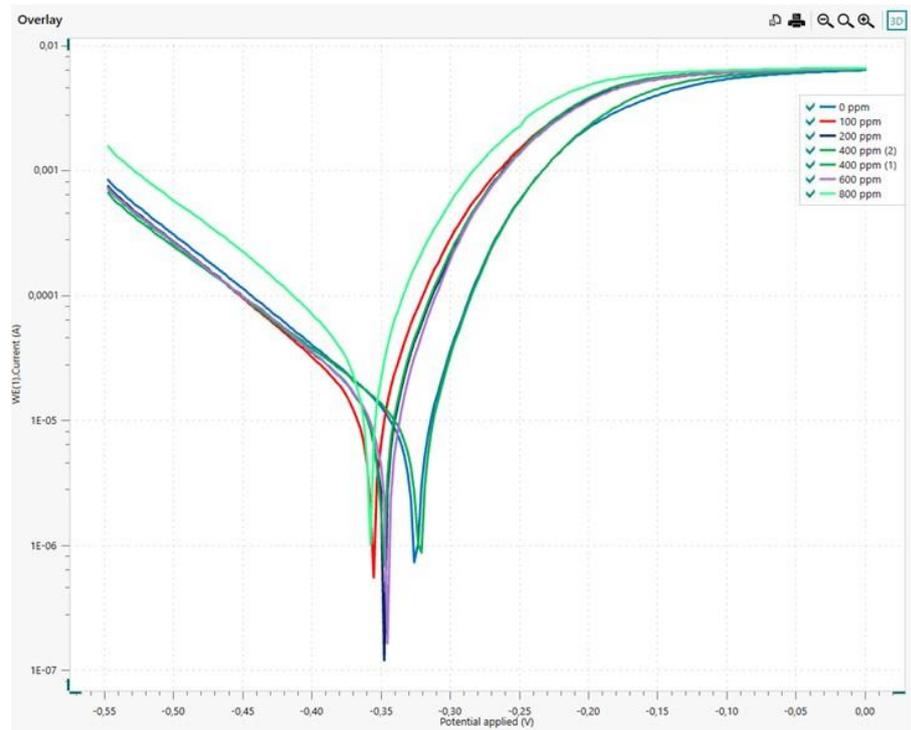
Tabela 8: Resultados de OCP.

| Concentração de quercetina (ppm) | OCP (mV)                |
|----------------------------------|-------------------------|
| 0                                | -326                    |
| 100                              | -362                    |
| 200                              | -352                    |
| 400                              | -353,0 (1) / -327,0 (2) |
| 600                              | -348                    |
| 800                              | -369                    |

Fonte: Autor (2023).

A Figura 23 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para corpos de prova de aço inox 304 em meio de HCl 2,0 mol L<sup>-1</sup> (40% v/v de etanol) contendo diferentes concentrações de quercetina: 0 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 400 ppm, 600 ppm e 800 ppm.

Figura 23: corpo de prova de aço inox e a célula eletroquímica.



Fonte: Autor (2023).

A Tabela 9 demonstra os Parâmetros registrados a partir das curvas de polarização obtidas em meio de HCl 2,0 mol L<sup>-1</sup> (40% v/v de etanol).

Tabela 9: Parâmetros registrados a partir das curvas de polarização.

| <b>Concentração de quercetina (ppm)</b> | <b><math>E_{\text{corr}}</math> (mV)</b> | <b><math>b_c</math> (mV dec<sup>-1</sup>)</b> | <b><math>b_a</math> (mV dec<sup>-1</sup>)</b> | <b><math>i_{\text{corr}}</math> (μA)</b> | <b><math>R_p</math> (Ω)</b> |
|---|--|---|---|--|-----------------------------|
| 0                                       | -324,31                                  | 111,47  | 36,957  | 8,5237                                   | 1414,2                      |
| 100                                     | -355,14                                  | 95,436  | 40,03   | 11,39                                    | 1075                        |
| 200                                     | -347,19                                  | 112,59  | 37,219  | 11,865                                   | 1023,9                      |
| 400                                     | -349,2 (1) / -<br>321,57 (2)             | 112,91  | 39,449  | 12,501                                   | 1015,7                      |
| 600                                     | -344,69                                  | 105,22  | 34,905  | 10,464                                   | 1087,8                      |
| 800                                     | -357,5                                   | 99,684  | 43,638  | 28,392                                   | 464,26                      |

Fonte: Autor (2023).