



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
CURSO DE BACHARELADO EM QUÍMICA

NATALIA GOMES SOUSA

**EXTRATO HIDROETANÓLICO DE FOLHAS DE *Senna pendula* COMO INIBIDOR
DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO 1020**

FORTALEZA
2019

NATALIA GOMES SOUSA

EXTRATO HIDROETANÓLICO DE FOLHAS DE *Senna pendula* COMO INIBIDOR DE
CORROSÃO DO AÇO CARBONO 1020

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com habilitação em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia

FORTALEZA

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- S697e Sousa, Natalia Gomes.
Extrato hidroetanólico de folhas de Senna pendula como inibidor de corrosão do aço carbono 1020 /
Natalia Gomes Sousa. – 2019.
36 f. : il. color.
- Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Química, Fortaleza, 2019.
Orientação: Profa. Dra. Adriana Nunes Correia.
1. Senna pendula. 2. Eletroquímica. 3. Inibidor de Corrosão. 4. Espectroscopia de impedância
eletroquímica. I. Título.

CDD 540

NATALIA GOMES SOUSA

EXTRATO HIDROETANÓLICO DE FOLHAS DE *Senna pendula* COMO INIBIDOR DE
CORROSÃO DO AÇO CARBONO 1020

Monografia apresentada ao Curso de Bacharelado em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Química com habilitação em Química.

Aprovada em: ___/___/_____

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Adriana Nunes Correia (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Paulo Naftali da Silva Casciano
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Maria Goretti de Vasconcelos Silva
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Aos meus pais, Jocelio e Filomena, meus irmãos Natanael e Kamilla, à Profa. Adriana, aos meus amigos Camila, Catarina, Leidiane, Manuela, Mikael, Raíssa e Thiciane.

AGRADECIMENTOS

À Deus por ter me dado forças para chegar ao fim da graduação e por ter guiado o meu caminho para conhecer as pessoas maravilhosas que conheci ao longo desses 5,5 anos de curso.

Aos meus pais Jocelio Caminha e Filomena Gomes, que, mesmo nas adversidades, sempre me incentivaram a estudar, aos meus irmãos Kamilla Gomes e Natanael Gomes, que, apesar das constantes brigas, também me incentivaram a concluir o curso. Às minhas tias Francisca Gomes e Maria Gomes, que me incentivaram também, sempre perguntando, junto com meus pais, quando finalmente eu iria me formar, sempre me motivando a continuar os estudos.

À minha digníssima orientadora, Profa. Dra. Adriana Nunes Correia, que ao longo desses anos teve a paciência para me ensinar lições que vão além do laboratório, não desistindo de mim como profissional e como pessoa, que aceitou o difícil desafio de me orientar na iniciação científica, e também agora na etapa final, sempre me apoiando, mesmo eu não merecendo algumas vezes. À senhora, meu respeito, admiração e carinho.

À minha “Coorientadora” e amiga (independente da distância) Camila Pinheiro Sousa, que tentou, durante 4 anos explicar o sentido de descrição, como usar uma furadeira, dentre muitas outras coisas que não caberiam em palavras e, mesmo perdendo a paciência às vezes, sempre me incentivou a tentar tudo o que eu pudesse, vindo a se tornar uma pessoa que tem meu respeito e admiração.

À dupla Adriana Nunes Correia e Camila Pinheiro Sousa, que, além de profissionais, foram amigas, ensinando, rindo das situações inusitadas que me envolvi e me vendo chorar todas as vezes que achei que não aguentaria, acreditando em mim mesmo quando eu não acreditava. A vocês duas meu agradecimento especial, por não terem desistido de mim e por serem do jeito que são. Obrigada pelas horas de conversas, “cagaços”, apoio e confiança depositadas em mim.

Aos amigos do ensino médio Leidiane Martins, Leidivane Martins, Mikael de Souza e Raíssa Andrade, pela presença nos momentos de alegria e ainda mais na tristeza e, acima de tudo, por acreditarem que eu conseguiria, enfim, terminar o curso escolhido por mim ainda em 2011.

Aos amigos da graduação, Catarina Lavor, Camila Pinheiro, Manuela Santos (xuxu), Raíssa Costa, Renata Ferreira e Thiciane Almeida por todos os momentos de

constrangimento público, risadas, conversas com e sem nexos e pela paciência em me ter como amiga. Os momentos de choro e raiva não passaram batidos. Obrigada por não terem me deixado passar por tudo isso sozinha.

Aos membros do GELCORR (formação 2014-2019), pelos ensinamentos e companheirismo no desenvolvimento dos trabalhos, bem como aos professores Adriana Correia, Paulo Naftali e Pedro de Lima-Neto pelos conhecimentos transmitidos a mim e a meus colegas.

À professora Maria Goretti de Vasconcelos por ter disponibilizado o extrato de *Senna pendula* bem como a seu aluno, João Felipe Barros da Silva, que me auxiliou nos experimentos de caracterização do extrato.

Aos amigos que apareceram durante essa batalha como Hanna Almeida, Haysa Sales, Tayná Mendes, Pedro Gonçalves, Anderson Lima, Bruna Tavares, Ingrid Azevedo e Davi Leite que tiveram um papel crucial, incentivando-me sempre e me fazendo rir, é claro.

A todos que de certa forma contribuíram para que isso fosse possível.

“Não são nossos talentos que mostram aquilo que realmente somos, mas sim as nossas escolhas.”

Alvo Dumbledore

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficiência do extrato hidroetanólico (10% v/v) de folhas de *Senna pendula*, que contém compostos antioxidantes pertencentes às classes de flavonoides e antraquinonas, na inibição da corrosão do aço carbono 1020 (1,96 cm²) em meio de HCl 0,5 mol L⁻¹. Para esse estudo, foram realizados ensaios de perda de massa em 500 ppm de extrato e utilizou-se técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica linear (PPL) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) nas concentrações 0, 500, 1000 e 2000 ppm. Nos ensaios de perda de massa, os tempos de imersão foram 0,5; 1 e 24 horas. Os resultados de eficiência de inibição foram 54,3; 54,4 e 80,1%, respectivamente. Os resultados da curva de PPL mostraram que com o aumento da concentração houve uma queda na eficiência de corrosão, de 80,1 a 21,3% para 500 e 2000 ppm, respectivamente. Nos ensaios de EIE, a eficiência aumentou proporcionalmente ao aumento da concentração apresentando um valor máximo de 97,1% para 2000 ppm, comprovando que a *Senna pendula* é um potencial inibidor.

Palavras-chave: *Senna pendula*. Eletroquímica. Inibidor de Corrosão. Espectroscopia de impedância eletroquímica.

ABSTRACT

The present study aimed to evaluate the efficiency of the hydroethanolic extract (10% v/v) of *Senna pendula* leaves, which contain antioxidant compounds belonging to the flavonoid and anthraquinone classes, in inhibiting the corrosion of carbon steel 1020 (1.96 cm²) in 0.5 mol L⁻¹ HCl medium. For this study, mass loss tests were performed in 500 ppm of extract and electrochemical techniques of linear potentiodynamic polarization (PPL) and electrochemical impedance spectroscopy (EIE) were used in concentrations of 0, 500, 1000 and 2000 ppm. In the mass loss tests, the immersion times were 0.5, 1 and 24 hours. The inhibition efficiency results were 54.3, 54.4 and 80.1%, respectively. The results of the PPL curve showed that with the increase in concentration there was a decrease in the corrosion efficiency, from 80.1 to 21.3% for 500 and 2000 ppm, respectively. In the IEE tests, the efficiency increased proportionally to the increase of the concentration presenting a maximum value of 97.1% for 2000 ppm, proving that *Senna pendula* is an inhibiting potential.

Keywords: *Senna pendula*. Electrochemistry. Inhibitor corrosion. Electrochemical impedance spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Distribuição setorial do consumo de aço no Brasil	14
Figura 2 – (a) <i>Registro fotográfico da Senna pendula e (b) Representação estrutural de crisofanol, (c) epigallocatequina e (d) quercetina</i>	17
Figura 3 – Representação esquemática da célula eletroquímica	26
Figura 4 – Curvas de polarização potenciodinâmica linear a 1 mV s^{-1} em meio de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ sobre aço carbono 1020 na ausência e presença do extrato hidroetanólico das folhas de <i>Senna pendula</i> em diferentes concentrações a $23,5 \text{ }^\circ\text{C}$	28
Figura 5 – Diagramas de Nyquist na ausência e na presença de diferentes concentrações do extrato hidroetanólico das folhas de <i>Senna pendula</i> sobre aço carbono 1020 em meio de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na frequência entre 40 kHz e 6 mHz e amplitude de 12 mV. Inserção: Diagrama de Nyquist do aço carbono 1020 em meio de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência de extrato hidroetanólico das folhas de <i>Senna pendula</i>	29
Figura 6 – Dependência de $\log Z$ versus $\log f$ para o extrato hidroetanólico das folhas de <i>Senna pendula</i> sobre aço carbono em meio de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações	31
Figura 7 – Dependência do ângulo de fase versus $\log f$ para o extrato hidroetanólico das folhas de <i>Senna pendula</i> sobre aço carbono em meio de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em diferentes concentrações	32

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Resultados de perda de massa sobre aço carbono em HCl 0,5 mol L ⁻¹ em diferentes tempos de imersão na concentração de 500 ppm do extrato hidroetanólico de <i>Senna pendula</i>	27
Tabela 2 – Parâmetros de Tafel para o aço carbono em meio de HCl 0,5 mol L ⁻¹ na ausência e na presença de diferentes concentrações do extrato hidroetanólico das folhas de <i>Senna pendula</i>	29
Tabela 3 – Parâmetros de impedância eletroquímica para o extrato hidroetanólico das folhas de <i>Senna pendula</i> sobre aço carbono 1020 em meio de HCl 0,5 mol L ⁻¹	30
Tabela 4 – Valores de resistência para o extrato de diferentes espécies de <i>Senna</i>	31
Tabela 5 – Frequência máxima e ângulo de fase máximo para o extrato hidroetanólico das folhas de <i>Senna pendula</i> sobre aço carbono em meio de HCl 0,5 mol L ⁻¹ em diferentes concentrações	32

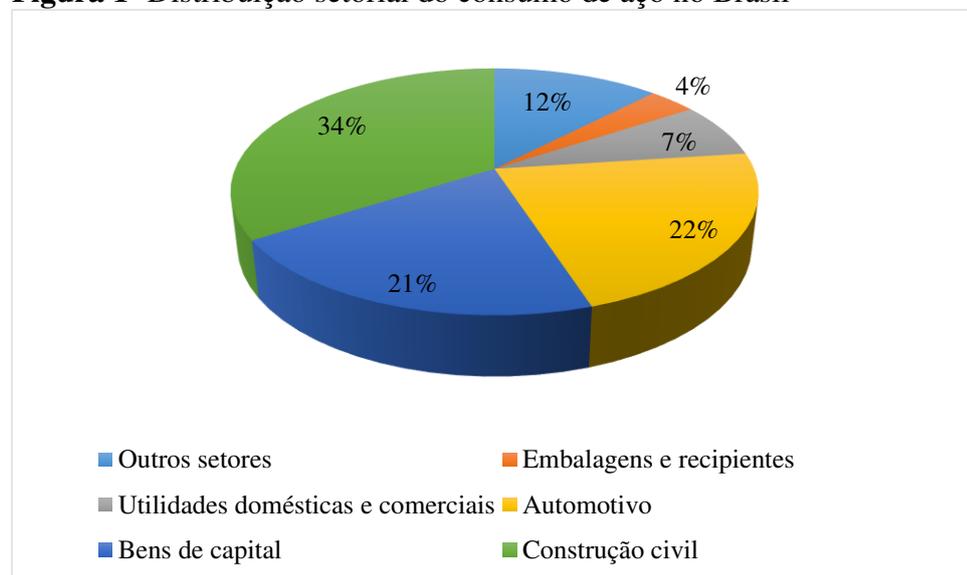
SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
1.1	Estado da arte	16
2	OBJETIVOS	23
3.2.1	Objetivo geral	23
2.2	Objetivos específicos	23
3	MATERIAL E MÉTODOS	24
3.1	Reagentes e Soluções	24
3.1.1	<i>Extrato hidroetanólico das folhas de Senna pendula</i>	24
3.2	Instrumentação	24
3.3	Sistemas Eletroquímicos	24
3.3.1	<i>Perda de massa</i>	24
3.3.2	<i>Polarização Potenciodinâmica Linear</i>	25
3.3.3	<i>Espectroscopia de Impedância Eletroquímica</i>	25
3.4	Metodologia	25
3.4.1	<i>Célula eletroquímica</i>	25
3.4.2	<i>Avaliação da atividade antioxidante de Senna pendula</i>	26
3.4.2.1	<i>Ensaio DPPH</i>	26
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	33
6	PERSPECTIVAS	34
	REFERÊNCIAS	35

1 INTRODUÇÃO

O aço está presente no nosso dia a dia nas mais diversas formas e aplicações, tornando-se tão comum que, às vezes, passa despercebido. As aplicações do aço são as mais variadas, como utilidade doméstica (em restaurantes e domicílios), no setor de transporte (carros, trens, etc.), na construção civil (em parte das obras ou como material principal), em embalagens e recipientes (para conservação de alimentos), na energia, na agricultura e em bens de capital (dando forma a máquinas que servirão para fazer produtos essenciais para o bem-estar da população) [1]. A Figura 1 apresenta a distribuição do uso do aço no Brasil em 2017.

Figura 1- Distribuição setorial do consumo de aço no Brasil



Fonte: Adaptado [1]

A corrosão é um fenômeno de interface que afeta materiais orgânicos e inorgânicos. Manifesta-se por meio de reações químicas irreversíveis, acompanhados da dissolução de um elemento químico do material para o meio corrosivo ou da dissolução de uma espécie química do meio corrosivo do material [2].

Os gastos com corrosão são enormes em toda parte do globo, no Brasil cerca de 4% do PIB (Produto Interno Bruto) é usado para reparar danos gerados pela corrosão. No entanto, o custo das perdas diretas (substituição de equipamentos) é menor que o custo das perdas indiretas (reparos e contaminações), além dos custos adicionais usados nas medidas de proteção e prevenção. A corrosão também é responsável por quedas de pontes, e até mesmo incêndios, gerados devido a vazamentos de materiais tóxicos industriais, tornando-se às vezes um risco à vida humana [2].

A corrosão metálica ocorre quando átomos do metal são oxidados e subsequentemente deixam a estrutura metálica como íons. A oxidação do metal acontece devido a uma reação eletroquímica, que envolve geração e transferência de elétrons para espécies eletroquimicamente ativas no eletrólito. A reação geral da corrosão é escrita como a soma de ambas semi-reações [3]:



em que se tem: (1) equação anódica, (2) equação catódica e (3) equação geral.

Uma análise da equação 3 leva à hipótese de que a corrosão pode ser interrompida, impedindo que uma das semi-reações ocorra, removendo, assim, as espécies da superfície do eletrodo [3]. Porém, é difícil evitar que elas ocorram, sendo necessário o desenvolvimento de materiais que retardem essas reações, denominados métodos de proteção.

Os métodos de proteção à corrosão incluem os revestimentos, as proteções anódica e catódica e os inibidores de corrosão. O método de revestimento é usado para obtenção de películas de óxidos e/ou hidróxidos. A deposição de metais também é bastante usada para minimizar os danos à superfície metálica, como revestimentos de Zinco, Cobre com suas ligas binárias e ternárias, dentre outros sistemas [4, 25,26]. As tintas são revestimentos não metálicos orgânicos e são os mais usados para retardar a corrosão. Aproximadamente 90% de todas as superfícies metálicas são revestidas por tintas e os avanços nessa área, devido às várias combinações de componentes e cores, estão sendo amplamente estudados [5, 24].

A proteção catódica possibilita a passivação do material metálico quando na presença de oxigênio dissolvido. O resultado da passivação (produto de corrosão) gerado, origina um filme aderente e insolúvel que protege a superfície. Ela é utilizada em metais e ligas que formam películas, como por exemplo, Titânio Cromo, ligas binárias e ternárias de Ferro-Cromo com metais diversos. Sua função é manter a estabilidade da película gerada. É mais comumente usada para proteção de superfícies que, no geral, podem ou não ser previamente revestidas. Os revestimentos catódicos agem neutralizando a corrosão, deslocando o potencial de corrosão para valores mais negativos. Aumenta-se, assim, o valor do pH do meio e diminui-se a solubilidade dos íons ferrosos; estes íons reagem com a alcalinidade catódica, gerando compostos insolúveis que envolvem toda a superfície do metal, inibindo a corrosão [4].

Os inibidores de corrosão são substâncias ou mistura de substâncias que, em condições adequadas no meio corrosivo, reduzem ou eliminam os processos de corrosão [6,27]. Os inibidores retardam o processo de corrosão: i) aumentando o comportamento de polarização anódica ou catódica; ii) reduzindo a difusão de íons para a superfície metálica e iii) aumentando a resistência elétrica da superfície metálica. Os inibidores podem ser classificados em inibidores inorgânicos e orgânicos. Inibidores inorgânicos são sais na forma de cristais, como Na_2CrO_4 , NaHPO_4 ou Na_2MoO_4 . Em alguns casos, estes são muito utilizados devido à alta durabilidade e à elevada estabilidade térmica quando comparado aos inibidores orgânicos [7].

Os usos de revestimentos para retardar a corrosão à base de cromatos eram bastante usados, porém os revestimentos contendo Cromo são altamente tóxicos além de não serem estáveis a elevadas temperaturas. Seguindo os princípios da Química Verde e objetivando não apenas desenvolver algum inibidor que fosse ambientalmente correto, mas que maximizasse o custo benefício e combatesse a corrosão, surgiram os inibidores orgânicos [4,15,27].

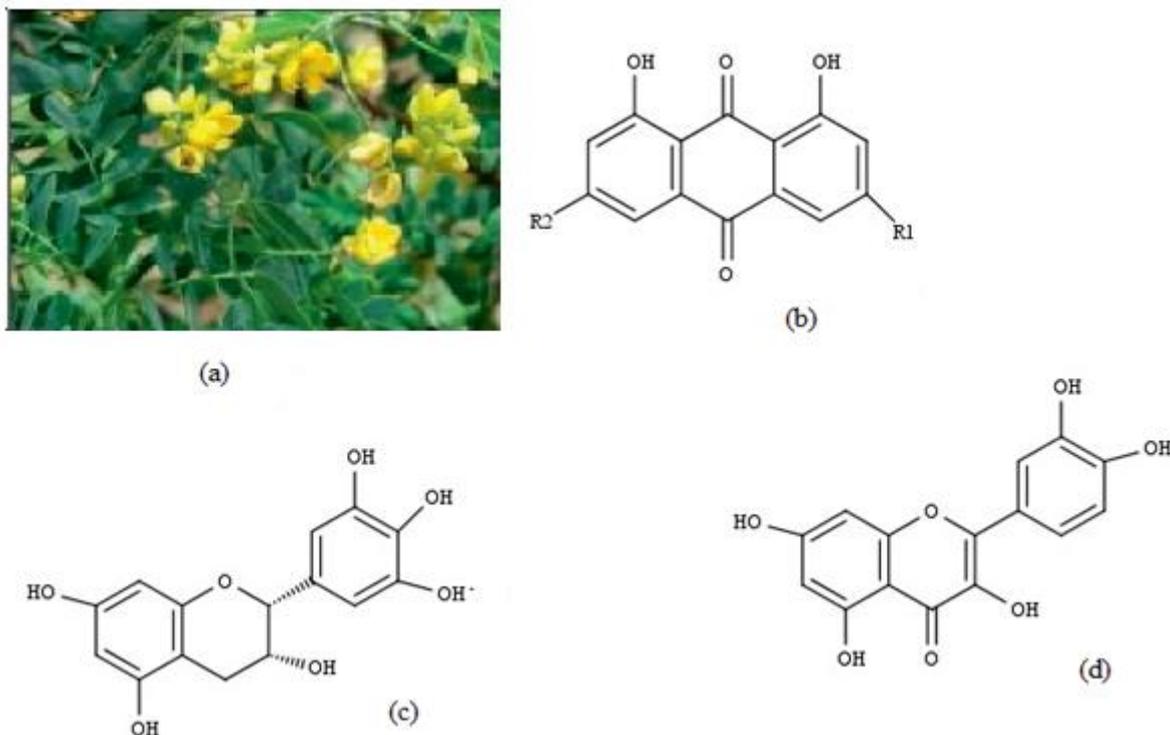
Os inibidores orgânicos, também chamados de inibidores de adsorção, atuam como películas protetoras que revestem a superfície metálica, inibindo o ataque ao metal [7,27]. Eles são amplamente utilizados na indústria devido a sua eficácia em ampla faixa de temperaturas, compatibilidade com materiais protegidos, boa solubilidade em água, baixos custos e toxicidade relativamente baixa. Para serem considerados ideais, eles devem conter N, O, S e P com pares de elétrons isolados, bem como podem conter ligações π que interagem com o metal, favorecendo o processo de adsorção. A adsorção pode ser física ou química [8].

Nessa perspectiva, o presente trabalho busca avaliar o efeito do extrato das folhas de *Senna pendula* (HS Irwin e Barneby) como inibidor de corrosão sobre aço carbono 1020 em meio de HCl por meio de técnicas eletroquímicas.

1.1 Estado da Arte

O gênero *Senna* pertence à família *Fabaceae* e inclui cerca de 260 espécies, das quais 200 ocorrem nas Américas. No Brasil, a predominância fitogeográfica ocorre na Amazônia, Caatinga, Cerrado, etc. [9-11]. O extrato de *Senna* pode ser usado como laxante [10], anticâncer [12], contra diabetes [13] e como inibidor de corrosão [14-19]. A Figura 2 apresenta um registro fotográfico da *Senna* em estudo (a) e algumas representações estruturais de seus constituintes, pertencentes às antroquinonas, tais como o crisofanol (b), bem como os flavonoides epigallocatequina (c) e quercetina (d).

Figura 2 -(a) Registro fotográfico da *Senna pendula* e (b) Representação estrutural de crisofanol, (c) epigallocatequina e (d) quercetina



Fonte: Adaptado de [10].

Akaleze, Enenebaku e Oguzie [14] estudaram o efeito do extrato de *Senna Occidentalis* na inibição à corrosão do aço carbono em meio de HCl 1,0 mol L⁻¹ e H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ usando as técnicas de perda de massa, curva de polarização potenciodinâmica linear (PPL) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). A *Senna Occidentalis* é usada tradicionalmente contra a inflamação da garganta, resfriados, asma, febre, etc. A caracterização química revelou que a planta *Senna Occidentalis* é rica em Antraquinonas como crisofanol, Quercetina, entre outros. Os ensaios de perda de massa indicaram que a eficiência de inibição aumentou com a concentração para ambos os ácidos. Os diagramas de Nyquist apresentaram aumento da resistência de transferência de carga e diminuição dos valores de capacitância na presença do extrato. O aumento da resistência à transferência de carga engloba o aumento da magnitude do ângulo de fase, sendo atribuído ao efeito do extrato na inibição da corrosão. Após realizar os ensaios de polarização em HCl, percebeu-se diminuição dos valores da corrente de corrosão (I_{corr}) e diminuição do potencial de corrosão (E_{corr}) na direção anódica, classificando-se a *Senna* como inibidor misto. Para o meio H₂SO₄, o deslocamento do E_{corr} foi na direção negativa, sendo classificado como inibidor catódico. A diferença entre os mecanismos de inibição, segundo os autores, foi explicada pela habilidade dos íons Cl⁻ do HCl serem fortemente adsorvidos na superfície do metal, facilitando a adsorção física dos inibidores.

Karthik e colaboradores [15] estudaram o uso do extrato das folhas *Senna angustifolia* como inibidor de corrosão, utilizando as técnicas de perda de massa, PPL, EIE, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis) e estudos fitoquímicos. A eficiência do extrato frente à corrosão foi avaliada após 2 horas de imersão do eletrodo de aço em meio de HCl 1,0 mol L⁻¹ sem e com o extrato em concentrações de 350 a 500 ppm. Os ensaios de perda de massa foram realizados em diferentes concentrações (350 a 500 ppm) e nas temperaturas 35, 40, 50 e 60 °C. Os experimentos de CPPL foram realizados após imersão de 30 minutos entre -300 mV e 300 mV em relação ao potencial de circuito aberto. Diagramas de EIE foram obtidos com frequências entre 1 × 10⁻⁵ a 0,1 Hz e amplitude de 5 mV. A partir dos resultados obtidos, concluiu-se que, a eficiência de inibição aumentou com a concentração e diminuiu com o aumento da temperatura. Os estudos de PPL permitiram concluir que ocorreu uma adsorção do extrato e que essa adsorção modificou o mecanismo de dissolução anódica e o desprendimento de hidrogênio (reação catódica). Apesar do ramo catódico ser o mais afetado no perfil da PPL, o extrato pode ser classificado como inibidor misto. Os diagramas de Nyquist apresentaram um semicírculo, que aumentou com a concentração do extrato, indicando aumento da resistência à corrosão do metal. Ambos os valores de resistência à transferência de carga (R_{ct}) e eficiência de corrosão aumentaram com a concentração do extrato enquanto os valores da capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) diminuíram. No estudo químico dos constituintes de extrato foi detectado a presença de alcalóides, flavonóides, esteróides, compostos fenólicos, saponinas, etc., sendo esses os responsáveis pelo processo adsorptivo, que implicou na diminuição da interação do metal com o meio corrosivo. Para confirmar a possibilidade da formação de complexo entre o inibidor e íons de Ferro, análises em um espectro UV-Vis foram realizadas. A concentração escolhida foi 500 ppm em meio de HCl 1,0 mol L⁻¹ e as análises foram realizadas antes e após a imersão do aço no extrato. A análise com HCl + 500 ppm do extrato resultou em um comprimento de absorção máximo em 215 nm que foi atribuído as transições π . A análise após 2 horas de imersão resultou tanto em deslocamento para menores comprimentos de onda, como na diminuição da absorbância. Esses resultados experimentais indicaram que ocorreu a formação de um complexo entre íons Fe²⁺ e o extrato.

Sirajunnisa e colaboradores [16] avaliaram o efeito do extrato das folhas de *Senna auriculata* como inibidor de corrosão de Al em meio de NaOH 1 N. Eles usaram as técnicas de perda de massa, PPL, EIE e MEV. Os ensaios de perda de massa foram realizados após 2 horas de imersão no eletrodo de alumínio variando o tempo de imersão de 2 a 10 horas a 30 °C. Os ensaios de polarização foram realizados entre -1900 mV (catódico) e -1300 mV (anódico) em

relação ao eletrodo de referência de calomelano saturado a 1 mV s^{-1} . Os diagramas de Nyquist foram obtidos com frequências entre 100 kHz e 1 mHz. Segundo os autores, a adição do extrato diminuiu a taxa de corrosão e aumentou a eficiência de corrosão 53,8% para 76,2% para as concentrações 300 e 900 ppm, respectivamente. Devido a esses resultados, concluiu-se que mais moléculas inibidoras foram adsorvidas na superfície metálica, reduzindo a área disponível para o ataque dos íons OH^- provenientes da solução alcalina. O aumento do tempo de imersão para 10 horas diminuiu a eficiência de corrosão para 72,0%. Para longos períodos de imersão, aumentou-se a reação de desprendimento de hidrogênio na região negativa de potenciais e diminuiu-se a adsorção. Os parâmetros de PPL mostraram que o extrato de *Senna* controlou as reações anódicas e catódicas, com inibição da corrosão, porque bloqueou os sítios ativos do alumínio. A eficiência de corrosão para concentração 900 ppm do extrato foi de 75% na técnica PPL, valor semelhante ao obtido nos ensaios de perda de massa que foi 76,2%. Os autores consideraram que se tratava de um inibidor misto, pois houve pequena variação nos coeficientes de Tafel (β_a e β_c). Os diagramas de Nyquist apresentaram arcos circulares com um laço indutivo em baixas frequências. A eficiência de inibição na impedância para 900 ppm do extrato foi de 75,1%, com valores próximos aos obtidos em PPL e perda de massa. A eficiência de inibição diminuiu com o aumento da temperatura, de 30 a 60 °C, variando de 76,2% para 69,9%. A inibição da *Senna auriculata* foi associada à presença de Alcaloides, que contêm grupos hidroxila. O mecanismo de inibição de corrosão foi realizado a partir da equação de Arrhenius. A energia de ativação (E_a) para solução de NaOH 1 N na ausência de extrato foi $1,87 \text{ kJ mol}^{-1}$, enquanto que na presença de 900 ppm do inibidor em NaOH 1 N, aumentou para $5,47 \text{ kJ mol}^{-1}$; estes resultados sugerem então que a matéria orgânica desenvolveu uma barreira física que impossibilitou a transferência de carga e massa, reduzindo a taxa de corrosão. A adsorção foi analisada pela isoterma de Langmuir e comprovou-se que o processo de inibição ocorreu por adsorção. Os valores negativos de ΔG° indicaram que o processo de adsorção é espontâneo e a superfície do alumínio sofre adsorção física, pois ΔG° variou entre $-13,31$ e $-13,70 \text{ kJ mol}^{-1}$ para 30 e 60 °C, respectivamente. As imagens obtidas por MEV mostraram ataque significativamente menor na superfície do metal quando 900 ppm do extrato estava presente na solução, confirmando que o extrato *Senna auriculata* é um bom inibidor.

Hema, Venkatraman e Subramania [17] realizaram estudo do efeito inibidor do extrato das folhas de *Senna auriculata*, que contém alcaloides como classe de constituinte majoritário, na corrosão do aço carbono, utilizando as técnicas de perda de massa, PPL e EIE. A eficiência de inibição do extrato foi avaliada após 3 horas de imersão do aço carbono em meio de HCl 1,0 N sem e com inibidor nas concentrações de 200 a 800 ppm. Nos ensaios de

perda de massa foi avaliado o efeito do tempo de imersão no intervalo de 3 a 24 horas. Os ensaios de polarização foram feitos entre -200 mV e 200 mV em relação ao potencial de circuito aberto, com velocidade 1 mV s⁻¹. Diagramas de impedância eletroquímica foram obtidos com frequências entre 100 kHz e 1 mHz. Segundo os autores, houve eficiência máxima de inibição, $76,1\%$ em 800 ppm do extrato nos ensaios de perda de massa. Quando avaliou-se o tempo de imersão em 800 ppm decorridas 24 horas de imersão, a eficiência diminuiu apenas $2,6\%$. A adição de 800 ppm do extrato provocou mudanças significativas nos coeficientes de Tafel (β_a e β_c), indicando uma diminuição da velocidade da reação de corrosão. Com base nos diagramas de Nyquist, os autores afirmaram que a dissolução do aço foi atribuída ao processo de transferência de carga, visto que os diagramas apresentaram um arco que não teve alteração de forma com a adição do extrato de *Senna*. A eficiência em 800 ppm de extrato foi $75,35\%$ com resistências de $20,65$ Ω e $83,58$ Ω na solução de HCl sem e com 800 ppm do inibidor, respectivamente. O estudo do efeito da temperatura para 800 ppm mostrou que com o aumento da temperatura, a eficiência de inibição diminuiu de $76,1\%$ a 30 °C para $70,2\%$ a 90 °C. Os parâmetros termodinâmicos, Energia de Ativação (E_a), Entalpia de adsorção (ΔH), Energia livre de adsorção (ΔG°) e Entropia de adsorção (ΔS), obtidos no estudo do mecanismo de corrosão e a isoterma de adsorção de Langmuir, mostraram que o processo que ocorre entre o extrato de *Senna* e a superfície do aço ocorreu por fisissorção. O valor de E_a na ausência do extrato foi $12,58$ kJ mol⁻¹ e na presença do extrato aumentou para $16,93$ kJ mol⁻¹, sugerindo que presença de matéria orgânica criou uma barreira física que inibiu a corrosão. O valor de ΔG° a 90 °C foi $-9,34$ kJ mol⁻¹, indicando que a adsorção é processo espontâneo. Os valores positivos de ΔH , tanto na ausência como na presença do extrato, indicaram que a natureza do processo de inibição do aço é endotérmica. Os baixos valores positivos de ΔS indicam que o processo foi lento e que houve um aumento na desordem.

Silva, Junior e colaboradores [18] estudaram a atividade antioxidante e o efeito do extrato hidroetanólico (70:30 v/v) de folhas de *Senna cana* como inibidor de corrosão do aço carbono 1020, usando ensaios fitoquímicos, tais como determinação da atividade antioxidante e quantificação total dos fenóis, técnicas de ensaios de perda de massa, PPL e EIE. A eficiência do extrato foi testada em 30 , 60 , 240 , 600 e 1440 minutos em meio de HCl $0,1$ mol L⁻¹. O ensaio químico da *Senna cana* detectou as seguintes classes de metabólitos secundários: fenóis, antraquinonas, esteróides, flavonas, flavonóides, tritepernóides e xantonas. As demais análises resultaram em $51,45$ mg EAG g extrato hidroetanólico de fenóis totais e o IC₅₀ $10,06$ μ g mL⁻¹. Esses resultados foram importantes para o sequestro de radicais livres. Os ensaios de polarização foram feitos entre $-1,5$ e 0 V a 1 mV s⁻¹ em relação ao eletrodo de Ag/ AgCl/ Cl⁻.

Os diagramas de Nyquist foram obtidos com frequências de 100 kHz a 10 mHz e amplitude de 10 mV. Os autores observaram que o potencial de corrosão assumiu valores mais positivos na presença do extrato. Os parâmetros de Tafel, β_a e β_c , tiveram significativa redução, caracterizando adsorção. Esse resultado indica que o extrato atuou como inibidor misto. A eficiência de inibição para PPL e ensaios de perda de massa foram 71,37% e 72,89%, respectivamente. Os diagramas de Nyquist apresentaram um arco bem mais acentuado na presença do extrato de *Senna cana*. Isso indica o aumento da resistência à transferência de carga na interface eletrodo-solução, com a resistência de transferência de carga (R_{ct}) de 26,5 (na ausência do extrato) para 144,17 $\Omega \text{ cm}^2$ (em 1000 ppm do extrato). A eficiência de inibição na EIE foi de 81,6%.

Ibisi e Okoroafor [19] estudaram o efeito do extrato *Senna alata* como inibidor de corrosão do aço, usando a técnica de gravimetria (perda de massa) em diferentes concentrações e temperaturas distintas. A eficiência do extrato foi testada após imersão de um período de 3 horas, usando concentrações do extrato de 200 a 1000 ppm e as temperaturas foram 30, 50 e 60 °C. Avaliou-se também a forma como o extrato foi preparado: folhas, caule e raiz da *Senna alata*. Após realizarem os testes de perda de massa, os autores perceberam que, com o aumento da concentração, aumentou-se a eficiência de corrosão para folha, caule e raiz. Sugeriu-se que os compostos do extrato têm a habilidade de se adsorver na superfície, criando uma barreira entre o metal e o meio corrosivo. A adsorção foi estudada por meio da isoterma de Langmuir, que apresentou perfil linear, indicando que houve adsorção espontânea na superfície. A eficiência de inibição da *Senna alata* diminuiu com aumento da temperatura e isso foi atribuído ao mecanismo de fisissorção. Calculou-se os valores de ΔG° e percebeu-se que esses valores aumentaram com o aumento da concentração de 200 a 1000 ppm, assumindo variações de -5,28; -8,92 e -0,47 kJ mol^{-1} para caule, folha e raiz, respectivamente a 30 °C. O aumento da temperatura fez com que a eficiência de inibição aumentasse, indicando que se tratava de um processo de quimissorção. O parâmetro E_a diminuiu quando comparado ao HCl, os valores de ΔG° foram entre -60 e -70 kJ, indicando processo espontâneo. Confirmou-se assim que o processo ocorreu por fisissorção e quimissorção, ocorrendo preferencialmente por quimissorção.

Fouda e colaboradores [20] investigaram o uso do extrato de *Senna angustifolia* na inibição à corrosão do aço, usando as técnicas de gravimetria, MEV, microscopia de força atômica (AFM), Curva de PPL e EIE. Os estudos foram realizados após imersão do eletrodo de aço durante 3 horas em meio de HCl 1 mol L^{-1} na ausência e na presença do extrato. Os ensaios de perda de massa foram realizados em concentrações de 50 a 300 ppm e nas temperaturas de

25 a 45 °C. A análise morfológica foi realizada na concentração de 300 ppm do extrato antes e depois de imersão por 24 horas para avaliar-se o efeito do extrato. As análises de AFM foram realizadas com o metal com e sem o inibidor *Senna*. Os ensaios de polarização foram realizados entre -0,1 e 0,2 V em relação ao eletrodo de calomelano saturado a 1 mV s^{-1} . Os espectros de impedância foram obtidos com frequência entre 1 Hz e 100 kHz e amplitude de 10 mV. A partir dos resultados de perda de massa, percebeu-se que a eficiência de inibição aumentou; no entanto, com o aumento da temperatura para as concentrações estudadas, o efeito não foi o mesmo: a eficiência diminuiu. As análises de AFM apresentaram uma rugosidade de 667,5 nm sem extrato e 102,64 nm com extrato, resultado da formação de uma camada de adsorção que protege a superfície do metal. As imagens obtidas por MEV mostraram que após as 24 horas de imersão, o eletrodo em 300 ppm do extrato, apresentou melhor integridade quando comparado ao obtido sem extrato. As curvas de polarização mostraram uma queda nos valores de i_{corr} com o aumento da concentração do inibidor, mostrando evidente eficiência no combate à corrosão. Os parâmetros de Tafel, β_a e β_c , não sofreram alterações consideráveis com os valores de E_{corr} , concluindo-se assim que se tratava de um inibidor misto. Os Diagramas de Nyquist apresentaram um arco cujo valores de resistência aumentaram de $12,3 \Omega \text{ cm}^2$ com 0 ppm de extrato para $241,5 \Omega \text{ cm}^2$ com 300 ppm do extrato. Os valores de R_{ct} aumentaram e os valores de C_{dl} diminuíram, aumentando a eficiência de corrosão proporcionalmente ao aumento da concentração do extrato. Isso indicou que a cobertura à superfície foi maior e mais forte, sugerindo que o extrato de *Senna angustifolia* adsorveu fortemente na superfície do aço.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Caracterizar o extrato das folhas da espécie de *Senna pendula* (Irwin e Barneby) como inibidor de corrosão de aço carbono 1020, tendo como meio de HCl 0,5 mol L⁻¹ + etanol 10% (v/v). Para tanto, técnicas eletroquímicas, tais como perda de massa, curva de polarização potenciodinâmica linear e espectroscopia de impedância eletroquímica foram utilizadas.

2.2 Objetivos específicos

- Avaliar a solubilidade do extrato realizando ensaios de perda de massa em diferentes tempos de imersão do eletrodo de aço carbono 1020 na presença de extrato hidroetanólico de folhas de *Senna pendula* na concentração de 500 ppm;
- Avaliar o efeito da concentração do inibidor e obter informações a respeito do mecanismo de inibição do aço carbono 1020 em solução aquosa do extrato hidroetanólico de folhas de *Senna pendula*;
- Estudar o mecanismo de ação inibidora do extrato por meio de curva de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

3 MATERIAL E MÉTODOS

3.1 Reagentes e soluções

3.1.1 Extrato hidroetanólico de folhas de *Senna pendula*

O extrato de folhas de *Senna pendula* foi gentilmente cedido pela Profa. Dra. Maria Goretti de Vasconcelos Silva. A coleta realizou-se no Ceará na cidade de Crateús. A certificação botânica foi emitida pelo herbário Prisco Bezerra - UFC, onde as exsiccatas foram depositadas. As folhas da espécie de *Senna pendula* foram secas, pesadas e maceradas em álcool etílico P.A. em temperatura ambiente. Em seguida, o extrato etanólico foi filtrado e concentrado a pressão reduzida em um evaporador rotatório, obtendo-se o extrato bruto. A massa gerada pela parte botânica de folhas *Senna pendula* foi 34,3375 g. Após análise do estado da arte, as concentrações escolhidas para avaliação foram 500, 1000 e 2000 ppm em meio de HCl 0,5 mol L⁻¹ adicionando-se 10% (v/v) de etanol para facilitar a solubilização.

3.2 Instrumentação

Para os testes de corrosão, utilizou-se potenciostatos modelos PGSTAT30, 101 e 128N (Metrohm-Eco Chemie), acoplados a computadores, utilizando o programa NOVA[®] versão 2.1. A homogeneização das soluções foi auxiliada pelo banho de ultrassom modelo 03350 (QUIMIS[®]). A água empregada na limpeza dos eletrodos e lavagem das vidrarias e preparo de soluções foi purificada pelo sistema Milli-Q (Millipore, Inc.), apresentando resistividade 18,2 MΩ cm. Todas as pesagens foram realizadas em balança analítica modelo TB-215D (Denver Instrument) com precisão de ± 0,001 g. Para a determinação da atividade antioxidante, usou-se um espectrofotômetro Fento 700 plus.

3.3 Sistemas eletroquímicos

3.3.1 Ensaios de perda de massa

Peças cilíndricas de 2cm² de aço carbono 1020 foram polidas manualmente com lixa d'água de granulometrias 100, 400 e 500 mesh, em uma politriz modelo AROPOL-E até se obter uma superfície plana e espelhada nas duas faces da moeda. Assim, as peças foram pesadas

e anotou-se a massa inicial m_i . Posteriormente, as amostras foram lavadas com água Milli-Q e secas com jato de ar frio. As peças foram imersas na solução corrosiva em um volume de 5 mL por 0,5; 1 e 24 horas na ausência e na presença de 500 ppm do extrato hidroetanólico da folha de *Senna pendula* e, decorrido esse período, foram lavadas e novamente pesadas obtendo-se a massa final m_f . A perda de massa foi determinada por gravimetria, por meio da relação $\Delta m = m_i - m_f$, usando uma balança analítica.

3.3.2 Polarização potenciodinâmica linear

Com o intuito de avaliar o efeito da concentração do inibidor, nas densidades de corrente catódica e anódica, curvas de PPL foram realizadas em HCl 0,5 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato hidroetanólico das folhas de *Senna pendula* nas concentrações de 500, 1000 e 2000 ppm, entre -200 mV e 200 mV a partir do potencial de circuito aberto a 1 mV s⁻¹. As curvas de polarização foram obtidas após 1 hora de imersão do eletrodo de aço carbono 1020 no meio corrosivo a 23,5 °C na ausência e na presença do inibidor.

3.3.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

As análises de EIE foram obtidas após 1 hora de imersão em meio de HCl 0,5 mol L⁻¹, na ausência e presença do extrato hidroetanólico das folhas de *Senna pendula* nas concentrações de 500, 1000 e 2000 ppm, para avaliar o efeito da concentração do inibidor. Todas as análises foram realizadas sob perturbação no potencial de circuito aberto com frequência entre 40 kHz e 6 mHz e amplitude de 12 mV.

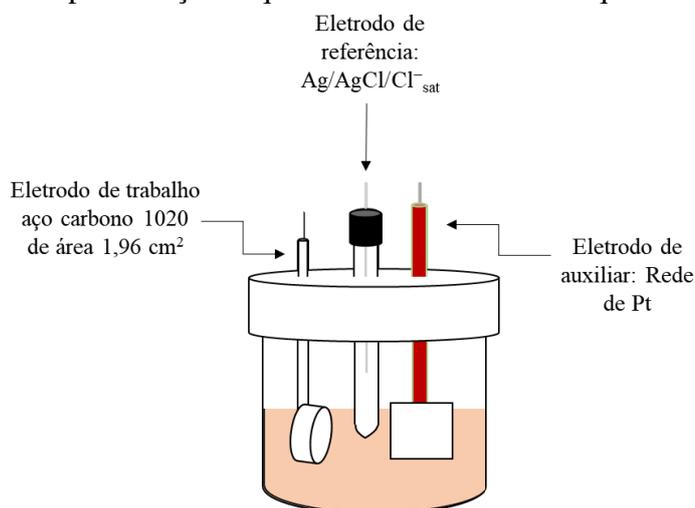
3.4 Metodologia

3.4.1 Célula eletroquímica

Nos ensaios eletroquímicos, utilizou-se célula eletroquímica convencional em vidro, com tampa em Teflon[®] e três eletrodos (trabalho, auxiliar e referência). Como eletrodo de trabalho, usou-se peças cilíndricas de aço carbono 1020 com área exposta de 1,96 cm² conectada a um fio de cobre para contato elétrico. A parte não exposta do eletrodo de trabalho foi revestida de resina epóxi cristal. O eletrodo de trabalho foi polido com lixas granulométricas de numeração 100, 400 e 500 mesh e lavado com água Milli-Q. Como eletrodo auxiliar,

utilizou-se uma rede de platina e como eletrodo de referência usou-se eletrodo de $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^-_{\text{sat}}$ em solução saturada de KCl. Esta célula eletroquímica foi usada para os testes de corrosão. A Figura 3 apresenta uma representação desta célula.

Figura 3 - Representação esquemática da célula eletroquímica



Fonte: Elaborado pela autora

3.4.2 Avaliação da atividade antioxidante de *Senna pendula*

3.4.2.1 Ensaio DPPH

Os ensaios quantitativos frente ao radical sintético DPPH (1,1-dimetil-2-picril hidrazil) foram realizados com o radical estável DPPH que absorve entre 515-528 nm. A medida de absorbância dessa solução foi realizada em triplicata a 515 nm.

6 mg do DPPH foi dissolvido em 250 mL de metanol e alíquotas de 0,1 mL das soluções foram individualmente colocadas em tubos de ensaio e adicionadas a cada uma delas 3,9 mL da solução de DPPH $6,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. As soluções foram protegidas da luz e deixadas em repouso por 60 minutos. Após esse período, a absorbância foi medida. A inibição do radical livre DPPH em porcentagem é calculada usando a seguinte equação [21]:

$$\text{IV}\% = \left(\frac{\text{ABS}_{\text{DPPH}} - \text{ABS}_{\text{AMOSTRA}}}{\text{ABS}_{\text{DPPH}}} \right) \times 100 \quad (4)$$

em que ABS_{DPPH} = absorbância do radical DPPH, $\text{ABS}_{\text{AMOSTRA}}$ = Absorbância da amostra e $\text{IV}\%$ = Inibição do radical.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Avaliação da atividade antioxidante de *Senna pendula*

A análise do potencial antioxidante utilizando o método na captura por uma substância com potencial antioxidante do radical livre DPPH foi realizado utilizando o extrato etanólico das folhas de *Senna pendula*. De acordo com os resultados obtidos, os valores de IC₅₀ para o padrão quercetina foi 57,07 ppm e para a solução de *Senna pendula* foi 199,2 ppm, respectivamente. Esse resultado indica que o extrato metanólico da folha de *Senna pendula* apresenta-se como uma fonte promissora de antioxidantes naturais.

4.2 Ensaio de perda de massa

A eficiência de inibição (EI) e a taxa de corrosão (v) foram calculadas usando as equações 5 e 6 [17] e os resultados para o extrato de *Senna pendula* na concentração 500 ppm são apresentados na Tabela 1.

$$v = \frac{\Delta m}{S \times t} \quad (5)$$

em que Δm é a perda de massa, S é a área do eletrodo e t é o tempo de imersão.

$$\%EI = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (6)$$

em que m_i é a massa inicial, m_f é a massa final.

Tabela 1 – Perda de massa sobre aço carbono 1020 em HCl 0,5 mol L⁻¹ em diferentes tempos de imersão na concentração de 500 ppm do extrato hidroetanólico das folhas de *Senna pendula*

Tempo de imersão (horas)	Massa inicial (g)	Massa final (g)	$\Delta m_{Senna pendula}$	$\Delta m_{HCl 0,5 mol L^{-1}}$	η_v (%)	η_{EI} (%)
0,5	9,727	9,726	0,0012	0,00262	54,3	54,2
1	9,728	9,720	0,0029	0,01526	54,5	80,9
24	9,755	9,729	0,0264	0,13262	80,1	80,0

Fonte: Elaborada pela autora

Os resultados mostraram que a eficiência de inibição é alta para longos períodos de imersão, justificando-se o aumento da eficiência de corrosão ao fato da reação possivelmente

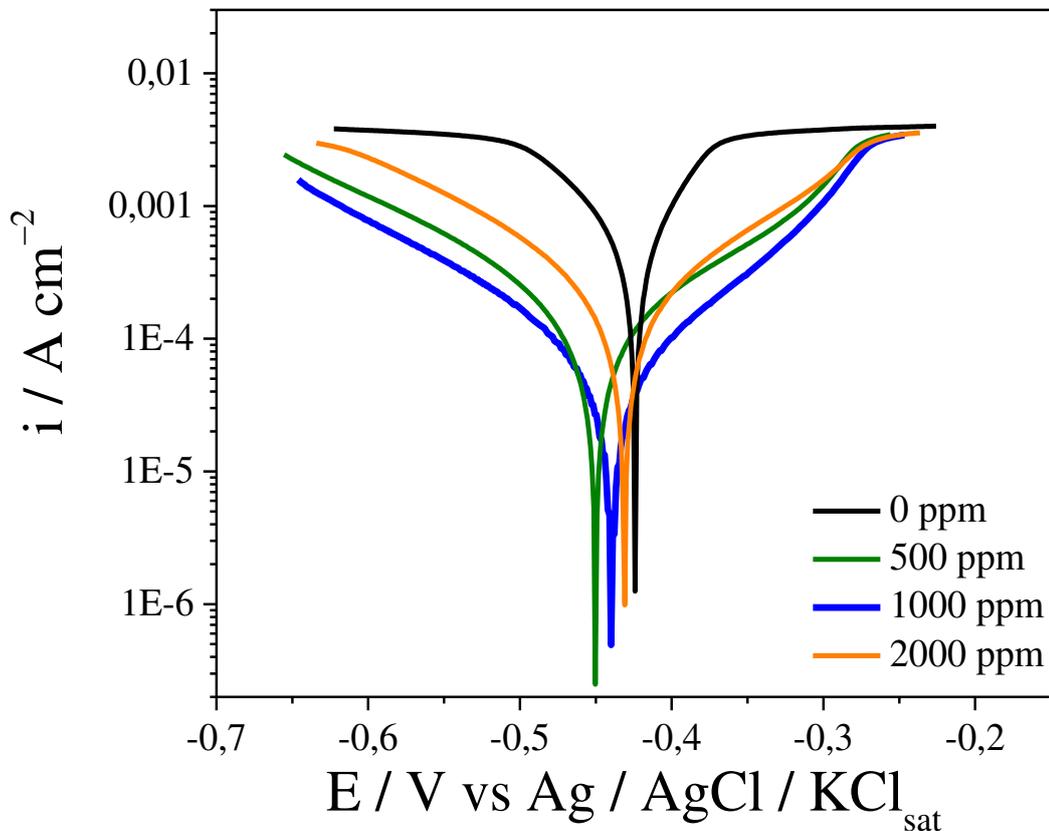
ser lenta e que, em tempos muito curtos, ela não teve tempo de acontecer, aumentando a imprecisão quanto à eficiência.

4.3 Testes eletroquímicos

A Figura 4 apresenta as curvas de polarização do aço carbono em HCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato hidroetanólico de folhas de *Senna pendula* na temperatura 23,5 °C. A equação 7 [17] possibilita o cálculo da eficiência de inibição obtidos nos perfis de potenciometria potenciodinâmica linear, em que i_{corr}^* e i_{corr} é a densidade de corrente de corrosão na presença e na ausência de extrato, respectivamente.

$$\text{IE}\% = \frac{i_{\text{corr}} - i_{\text{corr}}^*}{i_{\text{corr}}} \times 100 \quad (7)$$

Figura 4 - Curvas de polarização potenciodinâmica linear a 1 mV s⁻¹ em meio de HCl 0,5 mol L⁻¹ sobre aço carbono 1020 na ausência e presença do extrato hidroetanólico das folhas de *Senna pendula* em diferentes concentrações a 23,5 °C



Fonte: Elaborada pela autora.

Com base nas curvas de polarização, observa-se potenciais de corrosão iguais a $-0,424$; $-0,450$; $-0,439$ e $-0,430$ V, para concentrações 0, 500, 1000 e 2000 ppm do extrato, respectivamente. O aumento da concentração faz com que exista mais matéria adsorvida, porém, quando o extrato se encontra na concentração 2000 ppm, ocorre perda de cinética de reação, aumentando a i_{corr} e, conseqüentemente, diminuindo a eficiência de inibição do extrato para 21,3%. A Tabela 2 apresenta os parâmetros de corrosão de Tafel para o extrato de *Senna pendula*.

Tabela 2 - Parâmetros de Tafel para o substrato de aço carbono 1020 em meio de HCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência e na presença de diferentes concentrações do extrato hidroetanólico das folhas de *Senna pendula*.

Concentração (ppm)	$-E_{\text{OCP}}$ (mV)	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	$i_{\text{corr}} \times 10^{-6}$ (A / cm ²)	β_a (mV / dec)	$-\beta_c$ (mV / dec)	η %
0	425	424	1,253	142,1	114,8	—
500	451	450	0,2491	132,8	131,6	80,1
1000	456	439	0,4935	107,7	122,8	60,6
2000	436	430	0,9855	128,36	890,6	21,35

Fonte: Elaborado pela autora.

As curvas de polarização mostraram diminuição na densidade de corrente, sendo a maior inibição notável no ramo catódico, devido à maior redução de corrente desse ramo. Os parâmetros de Tafel, β_a e β_c , não apresentaram alteração significativa dos valores; no entanto, β_c diminuiu com a adição de extrato.

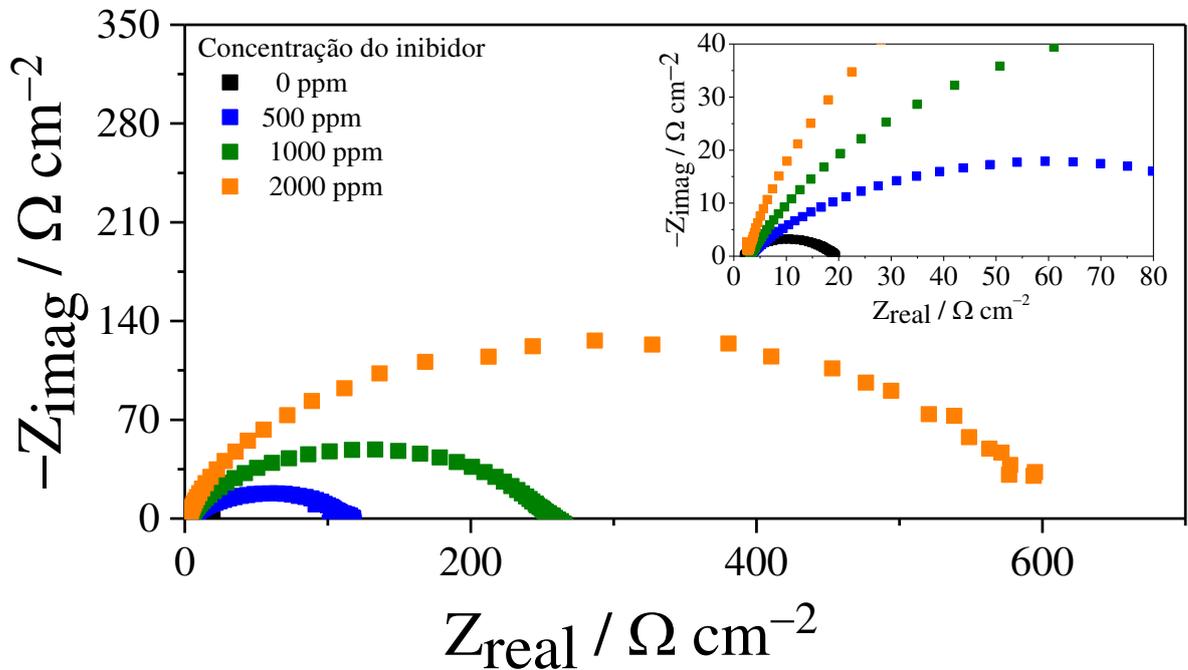
A Figura 5 apresenta os diagramas de Nyquist para o aço carbono 1020 em HCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência e na presença de diferentes concentrações do extrato hidroetanólico de folhas de *Senna pendula* a 23,5 °C.

A equação 8 possibilita o cálculo da eficiência de inibição. A equação 9 permite calcular a capacitância da dupla camada [22, 23].

$$\eta\% = \frac{R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}}^*}{R_{\text{ct}}} \times 100 \quad (8)$$

$$C_{\text{dl}} = \frac{1}{2\pi f_{\text{max}} R_{\text{ct}}} \quad (9)$$

Figura 5 - Diagramas de Nyquist na ausência e na presença de diferentes concentrações do extrato hidroetanólico das folhas de *Senna pendula* sobre aço carbono 1020 em meio de HCl 0,5 mol L⁻¹ na frequência entre 40 kHz e 6 mHz e amplitude de 12 mV. Inset: Diagrama de Nyquist em meio de HCl 0,5 mol L⁻¹ com ampliação



Fonte: Elaborada pela autora

em que R_{ct} é a resistência com o extrato (Ω) e R_{ct}^* é a resistência sem o extrato (Ω); C_{dl} é capacitância da dupla camada (μF) e η é a eficiência do processo de inibição.

Independentemente da concentração do extrato, observa-se que o aspecto do arco não se altera, aumentando a resistência conforme se elevou a concentração. Na ausência de inibidor, verifica-se a presença de um semicírculo cuja intensidade é pequena quando comparado ao arco obtido com inibidor. Ao adicionar-se o extrato na concentração 500 ppm, a intensidade do arco aumenta cerca de cinco vezes. O diâmetro do semicírculo de Nyquist aumentou com a concentração do extrato, evidenciando o aumento da resistência à transferência de carga. A Tabela 3 apresenta os parâmetros de impedância eletroquímica derivados dos diagramas de Nyquist em HCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência e na presença de extrato de folhas de *Senna pendula*.

Tabela 3 - Parâmetros de EIE da solução do extrato hidroetanólico das folhas de *Senna pendula* sobre aço carbono 1020 em meio de HCl 0,5 mol L⁻¹

Concentração (ppm)	R _{ct} (Ω cm ⁻²)	C _{dl} (μF cm ⁻²)	η %
0	17,05	8,17	—
500	110,0	6,81	84,5
1000	250,8	4,40	93,2
2000	592,6	1,86	97,1

Fonte: Elaborada pela autora.

Quando os valores de R_{ct} aumentaram, o valor de C_{dl} diminuíram. Acredita-se que isso ocorreu devido à diminuição da área ativa causada pela adsorção das moléculas presentes no extrato sobre a superfície do aço carbono, discordando dos resultados obtidos a partir das curvas de polarização. Nos espectros de EIE, a eficiência atinge um valor máximo de 97,1%, enquanto a eficiência para a mesma concentração na curva de polarização tem valor máximo de 21,3%. A Tabela 4 apresenta uma comparação entre os valores obtidos nesse trabalho com os encontrados na literatura.

Tabela 4 - Valores de resistência para o extrato de diferentes espécies de *Senna*

Extratos de <i>Senna</i>	η (%)		Fonte
	CPPL	EIE	
	500 ppm	1000 ppm	
<i>S. pendula</i>	80,1	96,8	Este trabalho
<i>S. occidentalis</i>	—	80,5	[14]
<i>S. angustifolia</i>	93,35	—	[15]
<i>S. cana</i>	—	81,6	[18]

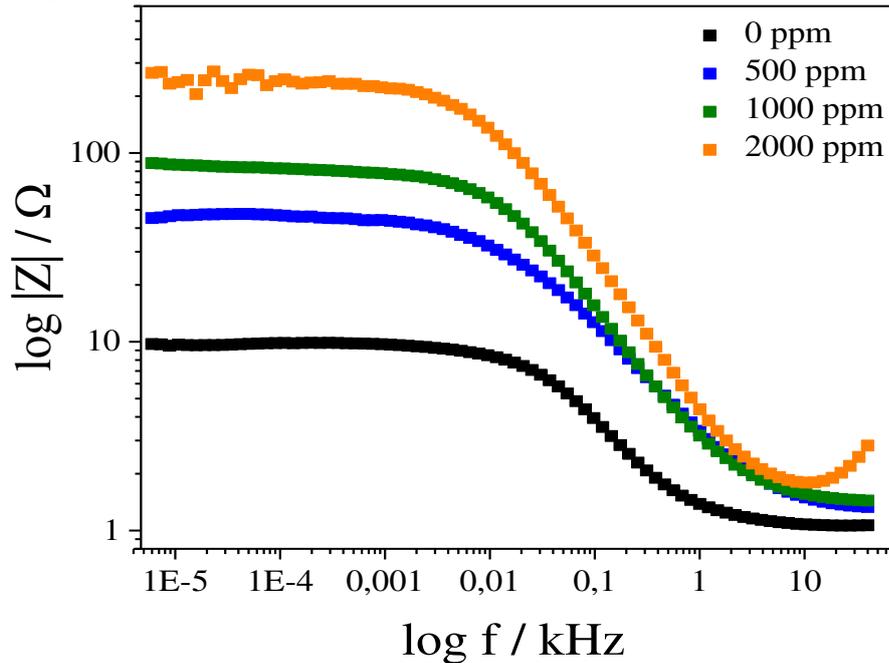
Fonte: Elaborado pela autora

Comparando os valores de eficiência obtidos nas duas técnicas com os resultados da literatura, nas mesmas concentrações, como apresentado na Tabela 4, percebe-se que independente da espécie do gênero *Senna* a eficiência de inibição pode ser considerada elevada. Em contraste, a *Senna pendula* apresentou uma eficiência maior que as demais por meio de EIE. A eficiência de inibição foi elevada devido à presença de flavonoides e antraquinonas, característicos de inibidores orgânicos naturais. Karthik e colaboradores [15] obtiveram um perfil de polarização linear, cujo aumento da concentração deslocou o potencial de corrosão

para valores mais positivos, aumentando a eficiência, já que estaria facilitando a inibição termodinâmica (deslocamento do potencial para valores mais positivos).

Os diagramas de Bode para o extrato hidroetanólico da folha de *Senna pendula* sobre aço carbono em meio de HCl 0,5 mol L⁻¹ são apresentados nas Figuras 6 e 7.

Figura 6 – Dependência de $\log Z$ versus $\log f$ para o extrato hidroetanólico das folhas de *Senna pendula* sobre aço carbono 1020 em meio de HCl 0,5 mol L⁻¹ em diferentes concentrações



Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 6 apresenta o espectro de $|Z|$ versus \log da frequência indicando que, com o aumento da concentração, existem diferentes valores de $|Z|$ proporcionais à variação de concentração, mostrando que a resistência aumenta.

A Tabela 5 apresenta os dados de frequência e ângulo de fase máximo obtido pela Figura 7. Os valores de f_{max} só apresentaram alteração significativa na concentração 500 ppm; porém, percebeu-se aumento de defasagem, indicando aumento da resistência à corrosão.

Figura 7 – Dependência defasagem *versus* $\log f$ para o extrato hidroetanólico das folhas de *Senna pendula* sobre aço carbono 1020 em HCl 0,5 mol L⁻¹ em diferentes concentrações

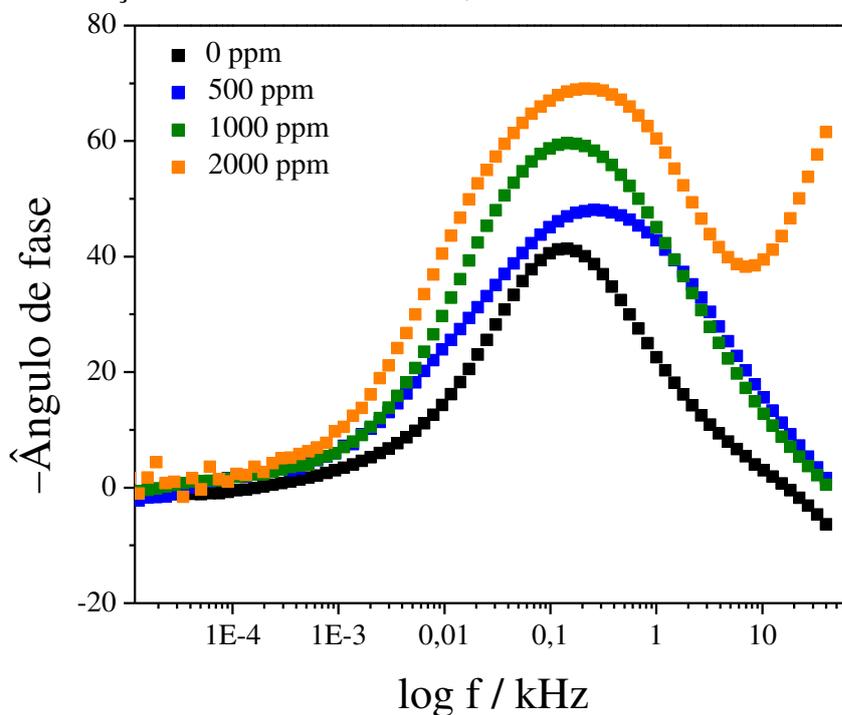


Tabela 5 - Frequência máxima e ângulo de fase máximo para o extrato hidroetanólico das folhas de *Senna pendula* sobre aço carbono em meio de HCl 0,5 mol L⁻¹ em diferentes concentrações

Concentração (ppm)	f_{\max}	$-\theta_{\max}$
0	114,9	45,6
500	258,0	48,1
1000	144,19	62,7
2000	212,53	73,8

Fonte: Elaborada pela autora

A análise da Figura 7 torna perceptível a falta de linearidade com o aumento da concentração, justificando o motivo dos valores de frequência máxima serem diferentes.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A eficiência do extrato hidroetanólico de folhas da *Senna pendula* em meio de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi testada nos tempos de imersão 0,5; 1 e 24 horas na concentração de 500 ppm do extrato e se mostrou estável, atingindo eficiência de 80% para 24 horas de imersão. Os ensaios de PPL a 1 mV s^{-1} indicaram que o extrato atua por adsorção na superfície, registrando valores de eficiência de 80,1; 60,6 e 21,35% para concentrações 500, 1000 e 2000 ppm, respectivamente. Os experimentos de EIE mostraram que a resistência aumentou com a elevação da concentração do extrato, contrariando os experimentos da curva de polarização, apresentando valores de eficiência de 84,5; 93,2 e 97,1% para concentrações 500, 1000 e 2000 ppm, respectivamente. Como a eficiência de inibição foi elevada, o extrato hidroetanólico da folha de *Senna pendula* é um potencial inibidor de corrosão.

6 PERSPECTIVAS

Realizar o estudo da variação da temperatura por meio das isotermas de adsorção como Langmuir, Temkin ou Freundlich, para comprovar que o extrato se adsorve na superfície do metal, além de determinar se o processo ocorre por fisissorção ou quimissorção; calcular os parâmetros termodinâmicos como E_a , ΔH , ΔG e ΔS para determinar se o processo ocorre espontaneamente e se é endotérmico ou exotérmico; analisar por UV-Vis a possível formação de complexo de ferro na solução com o extrato; analisar o teor de flavonoides e de fenóis totais para determinar compostos que inibem a corrosão; realizar curvas de adição de padrão a fim de avaliar o limite máximo de inibição que o componente é capaz de inibir; realizar análises em diferentes meios (ácido, neutro e básico) para comprovar a eficiência do extrato frente à corrosão em situações extremas e analisar a morfologia da superfície do aço nas condições analisadas a fim de visualizar o efeito do extrato na inibição à corrosão.

REFERÊNCIAS

- [1] Instituto aço Brasil Disponível em: <http://www.acobrasil.org.br/site2015/aplicacoes.asp> acesso: 20 abr. 2019 as 00:09
- [2] GEMELLI, Enori. **Corrosão de materiais metálicos e sua caracterização**. Rio de Janeiro LTC Editora 2001
- [3] TAIT, Willian Stephen. **An introduction to electrochemical corrosion for practicing engineers and scientists**. United states. PairODocs publications, 1994
- [4] Frauches-Santos, C., Albuquerque, M. A., Oliveira, M. C., & Echevarria, A. (2013). **A corrosão e os agentes anticorrosivos**. *Revista Virtual de Química*, 6(2), 293-309.
- [5] Corr solutions Brasil. Disponível em: <https://www.corr solutions.com.br/inibidores-de-corrosao/aditivos-para-oleos-fluidos-e-tintas> acesso 18.05.2019 18:20
- [6] **CORROSÃO E PROTEÇÃO: Ciência e Tecnologia em corrosão**. Abraco: Aporte Editorial, v. 4, n. 14, 2007. Mar/abr. Disponível em: <<http://www.abraco.org.br/src/uploads/2016/01/Revista-corrosao-e-protecao-14.pdf>>. Acesso em: 28 abr. 2019.
- [7] ROBERGE, Pierre R **Handbook of corrosion engineering**. Mcgraw-hill, 2000.
- [8] BRYCKI, Bogumil Eugeniusz; KOWALCZYK, Iwona H.; SZULC, Adrianna. **Organic corrosion-inhibitors**. 2017. disponível em: <<https://www.intechopen.com/books/corrosion-inhibitors-principles-and-recent-applications/organic-corrosion-inhibitors>>. Acesso em: 20 abr. 2019 11:55
- [9] SILVA, Fábio de Oliveira; OLIVEIRA, Írvila Ricarte de; SILVA, Maria Goretti de Vasconcelos. Constituintes químicos das folhas de *Senna spectabilis*. **Química Nova**, Química Nova, v. 33, n. 9, p.1874-1876, 2010.
- [10] MONTEIRO, J. A. et al. Bioactivity and Toxicity of *Senna cana* and *Senna pendula* Extracts. **Biochemistry Research International**, [s.l.], v. 2018, p.1-10, 2018. Hindawi Limited. <http://dx.doi.org/10.1155/2018/8074306>.
- [11] Flora do Brasil 2020- Algas, Fungos e Plantas. Disponível em: http://reflora.jbrj.gov.br/reflora/listaBrasil/ConsultaPublicaUC/BemVindoConsultaPublicaConsultar.do?invalidatePageControlCounter=1&idsFilhosAlgas=%5B2%5D&idsFilhosFungos=%5B1%2C11%2C10%5D&lingua=&grupo=5&genero=Senna&especie=pendula&autor=&nomeVernaculo=&nomeCompleto=&formaVida=null&substrato=null&ocorreBrasil=QUALQUER&ocorrencia=OCORRE&endemismo=TODOS&origem=TODOS®iao=QUALQUER&estado=QUALQUER&ilhaOceanica=32767&domFitogeograficos=QUALQUER&bacia=QUALQUER&vegetacao=TODOS&mostrarAte=SUBESP_VAR&opcoesBusca=TODOS_OS_NOMES&loginUsuario=Visitante&senhaUsuario=&contexto=consulta-publica acesso: 16 abr 2019

- [12] PADMAVATHI, Vustelamuri. HYTHO CHEMICAL CONSTITUENTS AND THEIR BIOLOGICAL ASPECTS OF *SENNA AURICULATA*. **Indo American Journal Of Pharmaceutical Sciences**, Kachavanisinga, v. 07, n. 05, p.6470-6475, 2018.
- [13] NAMBIRAJAN, Gayathri et al. Evaluation of antidiabetic activity of bud and flower of Avaram *Senna* (*Cassia auriculata* L.) In high fat diet and streptozotocin induced diabetic rats. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, [s.l.], v. 108, p.1495-1506, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biopha.2018.10.007>.
- [14] AKALEZI, Chris O; ENENEBAKU, Conrad K; OGUZIE, Emeka e. Application of aqueous extracts of coffee *senna* for control of mild steel corrosion in acidic environments. **International Journal Of Industrial Chemistry**, v. 13, n. 03, p.1-12, jan. 2012.
- [15] Karthik, R., P. Muthukrishnan, A. Elangovan, B. Jeyaprabha, and P. Prakash. Extract of *Cassia senna* as Green Inhibitor for the Corrosion of Mild Steel in 1M Hydrochloric Acid Solution. **Advances In Civil Engineering Materials**, Jan, v. 03, n. 01, p.413-433, 2014.
- [16] SIRAJUNNISA, A.; MOHAMED, M.i.fazal. GREEN APPROACH TO CORROSION INHIBITION OF ALUMINIUM BY *SENNA AURICULATA* LEAVES EXTRACT IN 1 N NAOH SOLUTION. **International Journal Of Science Engineering And Advance Techology**, Jan, v. 2, n. 1, p.58-70, 2014.
- [17] HEMA, K.; VENKATRAMAN, B. R.; SUBRAMANIA. Corrosion Inhibition of Aqueous Extract of *Senna Auriculata* Leaves on Carbon Steel in Hydrochloric Acid Medium. **Chemical Science Transactions**, [s.l.], v. 4, n. 4, p.927-939, 15 out. 2015. Chemical Science Transactions. <http://dx.doi.org/10.7598/cst2015.1099>.
- [18] FERREIRA JUNIOR, José Milton; SILVA, Maria Goretti de Vasconcelos; MONTEIRO, Jackelyne Alve. Evaluation of Antioxidant Activity and INhibitor of Corrosion by Brazilian Plant Extracts and Constituents. **International Journal Of Electrochemical Science**, Fortelza, p.3862-3875, 2016.
- [19] IBISI, N. E.; OKOROAFOR, D. O. *Senna alata* acid extract as eco-friendly corrosion inhibitor in acid medium. **International Journal For Research In Applied And Natural Science**, Nigeria, v. 2, n. 4, p.63-75, 2017
- [20] FOU DA, A. S.; SHAHBA, R. M. Abou; HENAWY, A. E. El-. Adsorption and Corrosion Inhibition of *Cassia Angustifolia* (*Senna*) Fruit Extract on Mild Steel in Hydrochloric Acid Solution. **Chemical Science Transactions**, [s.l.], p.163-180, 28 jan. 2018. Chemical Science Transactions. <http://dx.doi.org/10.7598/cst2018.1466>.
- [21] YEPEZ B, ESPINOSA M, LÓPEZ S, BOLAÑOS G 2002. Producing antioxidant fractions from herbaceous matrices by supercritical fluid extraction. *Fluid Phase Equil* 94: 879-884
- [22] UMOREN, Savior A.; GASEM, Zuhair M.; OBOT, Ime B.. Natural Products for Material Protection: Inhibition of Mild Steel Corrosion by Date Palm Seed Extracts in Acidic Media. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, Saudi Arabia, n. 52, p.14855-14865, 31 Mai 2013.

- [23] WOLYNEC, Stephan. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003. 166 f.
- [24] Revista paint e pintura. Disponível em:
<https://www.paintshow.com.br/edicao/paintpintura/233/80-inibidores-de-corrosao/#zoom=z> acesso em 18.05.2019 13:05
- [25] FORSYTH, Maria; HINTON, Bruce (Ed.). **Rare Earth-based corrosion inhibitors**. Elsevier, 2014.
- [26] PANOSSIAN, Zehbour; ALMEIDA, Neusvaldo Lira de; OHBA, Marli . **Corrosão e proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas**. São Paulo : IPT, 1993. 2v. (IPT Publicação 2032)
- [27] SASTRI, Vedula S. **Green corrosion inhibitors: theory and practice**. John Wiley & Sons, 2012.