



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



**Defesa de Mestrado**

**Herlon Charlles Moura Quintão**

**AVALIAÇÃO DA QUITOSANA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO VERDE  
PARA AÇO INOX 304 EM MEIO DE ÁCIDO CLORÍDRICO**

**TIMÓTEO - MG**

**Abril de 2023**

Herlon Charles Moura Quintão

**AVALIAÇÃO DA QUITOSANA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO VERDE  
PARA AÇO INOX 304 EM MEIO DE ÁCIDO CLORÍDRICO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais do CEFET-MG, na área de concentração de Ciência e Desenvolvimento de Materiais, na Linha de Pesquisa em Seleção, Processamento e Caracterização, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Almeida Silva

Co-Orientador: Prof. Dr. Almir Silva Neto

TIMÓTEO - MG

Abril de 2023

Q7a Quintão, Herlon Charles Moura.  
Avaliação da quitosana como inibidor de corrosão verde para aço inox 304 em meio ácido clorídrico / Herlon Charles Moura Quintão. – 2023.  
73 f. : il.  
Orientador: Tiago Almeida Silva.  
Coorientador: Almir Silva Neto.  
Dissertação (mestrado) – Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Timóteo, 2023.  
Bibliografia.

1. Inibidores de Corrosão. 2. Biopolímeros. 3. Aço Inoxidável Austenítico. 4. Corrosão. 5. Engenharia de Materiais. I. Silva, Tiago Almeida. II. Silva Neto, Almir. III. Título.

CDU: 620.193-034.14



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS  
COORDENAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA  
DE MATERIAIS - NS



ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO Nº 15 / 2023 - POSMAT (11.52.07)

Nº do Protocolo: 23062.021911/2023-46

Belo Horizonte-MG, 26 de abril de 2023.

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

### ?AVALIAÇÃO DA QUITOSANA COMO UM INIBIDOR DE CORROSÃO VERDE PARA AÇO INOX 304 EM MEIO DE ÁCIDO CLORÍDRICO?

Autor: Herlon Charles Moura Quintão

Orientador: Prof. Dr. Tiago Almeida Silva

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou em 27 de abril de 2023 esta Dissertação:

Prof. Dr. Tiago Almeida Silva (ORIENTADOR)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Almir Silva Neto (COORIENTADOR)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais - CEFET/MG

Prof. Dr. Fernando Castro de Oliveira (EXAMINADOR INTERNO)  
Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais ? CEFET-MG

Prof. Dr. Fernando Campanhã Vicentini (EXAMINADOR EXTERNO)  
Universidade Federal de São Carlos ? UFSCAR

(Assinado digitalmente em 27/04/2023 17:41 )  
ALMIR SILVA NETO  
DMQTM (11.63.04)  
Matricula: 1036181

(Assinado digitalmente em 27/04/2023 17:41 )  
FERNANDO CASTRO DE OLIVEIRA  
DMQTM (11.63.04)  
Matricula: 1544870

(Assinado digitalmente em 27/04/2023 17:41 )  
FERNANDO CAMPANHÃ VICENTINI  
CPF: 315.662.498-56

(Assinado digitalmente em 27/04/2023 18:17 )  
TIAGO ALMEIDA SILVA  
CPF: 084.061.806-92

Visualize o documento original em <https://sig.cefetmg.br/public/documentos/index.jsp> informando seu número:  
**15**, ano: **2023**, tipo: **ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO**, data de emissão: **26/04/2023** e o código de  
verificação: **60e7f5b0a7**

Este trabalho é dedicado a Deus, a quem agradeço o apoio incondicional nos momentos de angústia, por abrir espaços frente às dificuldades e por ser meu guia, desde o princípio.

Aos meus pais que, desde cedo, me ensinaram o valor da educação e que me mostraram, com muita paciência e amor, que não há limites para a busca de um sonho e que eu, seria capaz de conquistar qualquer coisa com empenho e dedicação. E como não poderia ser de outra forma, à minha filha Alice, minha eterna inspiração e inesgotável fonte de forças.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Prof. Dr. Tiago Almeida Silva pela orientação desde o início, tanto pela orientação técnica quanto motivacional, me auxiliando a manter o foco durante essa longa caminhada.

Ao Prof. Dr. Almir Silva Neto pelo apoio na co-orientação.

Aos meus irmãos pelo apoio e trocas de experiências desde o início, me encorajando e dando forças para superar cada etapa.

Aos colegas do grupo de pesquisa LAPEN-Laboratório de Pesquisas em Eletroanalítica e Nanomateriais pelos estudos compartilhados, trocas de experiências e críticas que colaboraram para esse resultado.

Ao CEFET-MG, instituição que me acolheu nas principais etapas acadêmicas: graduação e mestrado, em especial ao Departamento de Metalurgia e Química do Campus Timóteo.

Ao Departamento de Química e Física da UFV, que forneceu infraestrutura necessária para condução dos ensaios eletroquímicos e de caracterização.

E a todos que estiveram em algum momento me auxiliando ou dando forças para não desistir.

“Pouco conhecimento faz com que as pessoas se sintam orgulhosas. Muito conhecimento, com que se sintam humildes.”

(LEONARDO DA VINCI)

## RESUMO

A quitosana é um bio-polímero natural encontrado no exoesqueleto de crustáceos, tem baixo custo e alta disponibilidade. O aço inoxidável AISI 304 possui excelentes propriedades mecânicas, boa resistência ao impacto e conformabilidade o que o torna um aço versátil e conseqüentemente está entre os aços inoxidáveis mais produzidos no Brasil. O ácido clorídrico (HCl) é de comum utilização nos processos siderúrgicos. Dadas a importância do aço AISI 304 e do ácido clorídrico e das características químicas da quitosana, no presente trabalho avaliou-se a potencialidade dela como um inibidor de corrosão ambientalmente amigável para aço inoxidável 304 em meio de ácido clorídrico. Foram realizados ensaios eletroquímicos conduzidos em meio de HCl, tanto na ausência quanto na presença de quitosana em diferentes níveis de concentração e, também, do sal iodeto de potássio (KI) como aditivo, visando obter parâmetros eletroquímicos relativos à corrosão do aço inox 304, tais como, potenciais de corrosão, densidades de corrente de corrosão, taxas de inibição, coeficientes de Tafel, resistência à polarização e resistências de transferência de carga. Os ensaios realizados consistiram em medidas de potencial de circuito aberto, curva de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Corpos de prova devidamente cortados e preparados foram empregados nos ensaios. Realizou-se ainda a caracterização morfológica e química da superfície dos corpos de prova antes e após o contato com os diferentes meios corrosivos empregando-se microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. Com base nos resultados eletroquímicos e de caracterização, foi possível comprovar a sinergia entre a quitosana e o iodeto de potássio (KI). O ensaio de potencial de circuito aberto apresentou aumento de OCP de -408mV na solução sem inibidores para -283mV na solução com mistura quitosana/KI. O ensaio de polarização potenciodinâmica mostrou a redução da densidade de corrente de  $78 \mu\text{Acm}^{-2}$  na solução sem inibidores,  $17,9 \mu\text{Acm}^{-2}$  na solução com quitosana e  $8,3 \mu\text{Acm}^{-2}$  na solução de quitosana/KI. Nesse ensaio, foi evidenciado também a eficiência da quitosana como um inibidor de corrosão para aço inox 304, alcançando-se taxas de inibição de 77,1% com quitosana e 89,4% com a mistura de quitosana/KI. Através da espectroscopia de impedância eletroquímica, foi obtido resistência a resistência a transferência e carga sendo  $505 \Omega$  na solução

sem inibidores, 1360  $\Omega$  na solução com quitosana e 2740  $\Omega$  na solução de quitosana/KI.O MEV mostrou a redução do surgimento de pites com a adição dos inibidores.

**Palavras-chave:** quitosana, corrosão, inibidores verdes, aço inoxidável 304 austenítico.

## ABSTRACT

Chitosan is a natural bio-polymer found in the exoskeleton of crustaceans, has low cost and high availability. AISI 304 stainless steel has excellent mechanical properties, good impact resistance and formability, which makes it a versatile steel and consequently is among the most produced stainless steels in Brazil. Hydrochloric acid (HCl) is commonly used in steel processes. Given the importance of AISI 304 steel and hydrochloric acid and the chemical characteristics of chitosan, the present work evaluated its potential as an environmentally friendly corrosion inhibitor for stainless steel 304 in hydrochloric acid medium. Electrochemical tests were performed in HCl medium, both in the absence and in the presence of chitosan at different concentration levels and also of potassium iodide salt (KI) as an additive, in order to obtain electrochemical parameters related to corrosion of stainless steel 304, such as corrosion potentials, corrosion current densities, inhibition rates, Tafel coefficients, polarization resistance and charge transfer resistances. The tests performed consisted of open circuit potential measurements, potentiodynamic polarization curve and electrochemical impedance spectroscopy. Specimens properly cut and prepared were used in the trials. The morphological and chemical characterization of the surface of the specimens was also performed before and after contact with the different corrosive media, using scanning electron microscopy and Raman spectroscopy. Based on the electrochemical and characterization results, it was possible to prove the synergy between chitosan and potassium iodide (KI). The open circuit potential assay showed an increase of OCP from -408mV in the solution without inhibitors to -283mV in the solution with chitosan/KI mixture. The potentiodynamic polarization assay showed a reduction in current density of  $78 \mu\text{Acm}^{-2}$  in the solution without inhibitors,  $17.9 \mu\text{Acm}^{-2}$  in the solution with chitosan and  $8.3 \mu\text{Acm}^{-2}$  in the chitosan/KI solution. In this test, the efficiency of chitosan as a corrosion inhibitor for stainless steel 304 was also evidenced, achieving inhibition rates of 77.1% with chitosan and 89.4% with the chitosan/KI mixture. Through electrochemical impedance spectroscopy, resistance to transfer and charge resistance was obtained, being  $505 \Omega$  in the solution without inhibitors,  $1360 \Omega$  in the solution with chitosan and  $2740 \Omega$  in the chitosan/KI solution. The SEM showed a reduction in the

appearance of pitting with the addition of inhibitors.

**Keywords:** chitosan, corrosion, green inhibitors, 304 austenitic stainless steel.

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Revisão sobre trabalhos empregando quitosana pura como inibidor de corrosão para aços.....	29
Tabela 2 - Correspondência do AISI 304 com a nomenclatura dada por outras normas internacionais. ....	35
Tabela 3 - Elementos básicos de circuito de impedância.....	43
Tabela 4 - Parâmetros registrados a partir das curvas de polarização obtidas para aço inox 304 em meio de HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> na ausência e presença de quitosana e KI em diferentes concentrações.....	56

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Pilha galvânica formada entre ferro e cobre .....	20
Figura 2 - Corrosão por pite .....	22
Figura 3 - Corrosão da lataria de um automóvel (aço carbono comum) que está enferrujando em um campo em Bodie, Califórnia. ....	22
Figura 4 - Evolução do número de artigos publicados e do número de citações relativos à palavra-chave “corrosion inhibitor” .....	25
Figura 5 - Estrutura química da (a) quitina e (b) quitosana .....	27
Figura 6 - Diagrama de fases ferro-carbeto de ferro .....	33
Figura 7 - Representação esquemática de um potenciostato conectado a uma célula eletroquímica de três eletrodos.....	37
Figura 8 - Arranjo esquemático de uma célula eletroquímica ligada a um potenciostato.....	38
Figura 9 - Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão .....	39
Figura 10 - Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito .....	42
Figura 11 - Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo.....	45
Figura 12 - Potenciais de circuito aberto em função do tempo.....	48
Figura 13 - (a) Montagem do corpo de prova para uso como eletrodo de trabalho e (b) célula eletroquímica de três eletrodos utilizada .....	51
Figura 14 - Espectro de FT-IR obtido para a quitosana .....	53
Figura 15 - Medidas do potencial de circuito aberto (OCP, do inglês Open Circuit Potential) para o aço inox 304 em meio de HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> contendo diferentes concentrações de quitosana e KI: (1) 0,0 ppm, (2) 50,0 ppm de CTS, (3) 100,0 ppm de CTS, (4) 200,0 ppm de CTS, (5) 500,0 ppm de CTS, (6) 200,0 ppm de CTS + 50,0 ppm de KI e (7) 200,0 ppm de CTS + 100,0 ppm de KI. ....	54
Figura 16 - Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o aço inox 304 em meio de HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> contendo diferentes concentrações de quitosana e KI: (1) 0,0 ppm, (2) 50,0 ppm de CTS, (3) 100,0 ppm de CTS, (4) 200,0 ppm de CTS, (5) 500,0 ppm de CTS, (6) 200,0 ppm de CTS + 50,0 ppm de KI e (7) 200,0	

ppm de CTS + 100,0 ppm de KI.....	55
Figura 17 - Curva da porcentagem de inibição para aço inox 304 em meio de HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> contendo diferentes concentrações de quitosana e KI: (2) 50,0 ppm de CTS, (3) 100,0 ppm de CTS, (4) 200,0 ppm de CTS, (5) 500,0 ppm de CTS, (6) 200,0 ppm de CTS + 50,0 ppm de KI e (7) 200,0 ppm de CTS + 100,0 ppm de KI.....	56
Figura 18 - Espectros de Nyquist obtidos para o aço inox 304 em meio de HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> na ausência e presença de quitosana e KI.....	58
Figura 19 - Circuitos elétricos equivalentes empregados para ajustar os espectros de Nyquist na (a) ausência e (b) presença de inibidor.....	58
Figura 20 - Imagens de MEV obtidas em diferentes ampliações (500× e 2000×) para os corpos de prova de aço inox 304 antes (a, b) e após 24 h de imersão nos seguintes meios: (c, d) HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> , (e, f) HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> contendo 200,0 ppm de CTS e (g, h) HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> contendo 200,0 ppm de CTS/100,0 ppm de KI.....	61
Figura 21 - Representação esquemática das possíveis vias de interação do biopolímero quitosana sobre a superfície metálica na presença do KI. ....	62
Figura 22 - Espectros Raman registrados para aço inox 304 após 24 h de imersão em HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup> , na ausência e presença de quitosana e KI sendo 0,0 ppm de CTS; 200,0 ppm de CTS e 200,0 ppm de CTS/100,0 ppm de KI. .	64

## LISTA DE ABREVIÇÕES

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas.

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

ASME - Sociedade Americana de Engenheiros Mecânicos (do inglês, *The American Society of Mechanical Engineers*)

BS - Padronização Britânica (do inglês, *British Standard*).

CCC - Estrutura cúbica de corpo centrado.

CFC - Estrutura cúbica de face centrada.

DIN - Instituto Alemão para Normatização (do inglês, *Deutsches Institut für Normung*).

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

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

GAP - Polarização Galvanostática (do inglês, *Galvanostatic Polarization*),

JIS - Padronização da Indústria Japonesa (do inglês, *Japanese Industrial Standards*).

LSV - Voltametria de Varredura Linear (do inglês, *Linear Sweep Voltammetry*).

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura.

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

PAP - Polarização Anódica Potenciodinâmica (do inglês, *Potentiodynamic Anodic Polarization*).

PDP - Polarização Potenciodinâmica (do inglês, *Potentiodynamic Polarization*).

ppb - Partes por bilhão.

ppm - Partes por milhão.

SAE - Sociedade Internacional de Engenheiros Automotivos (do inglês, *Society of Automotive Engineers International*).

SBF - Fluido Corporal Simulado (do inglês, *Simulated Body Fluid*).

WL - Perda de massa (do inglês, *Weight loss*).

W Nr - Norma Alemã (do alemão, *Werkstoffnummer*).

# SUMÁRIO

<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>viii</b>
<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>ix</b>
<b>LISTA DE ABREVIACÕES.....</b>	<b>xi</b>
<b>1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA .....</b>	<b>16</b>
<b>2. OBJETIVOS .....</b>	<b>17</b>
<b>2.1. Objetivo Principal.....</b>	<b>17</b>
<b>2.2. Objetivos Específicos .....</b>	<b>17</b>
<b>3. REFERENCIAL TEÓRICO .....</b>	<b>18</b>
<b>3.1. Corrosão: definição e implicações técnicas e comerciais.....</b>	<b>18</b>
<b>3.2. Inibidores de corrosão .....</b>	<b>23</b>
<b>3.3. Inibidores verdes de corrosão .....</b>	<b>26</b>
<b>3.4. Quitosana como inibidor de corrosão .....</b>	<b>26</b>
<b>3.5. Aço inoxidável .....</b>	<b>31</b>
<b>3.6. Aço inoxidável 304: composição e usos industriais/comerciais.....</b>	<b>34</b>
<b>3.7. Técnicas de caracterização da corrosão metálica .....</b>	<b>35</b>
3.7.1. Ensaio de caracterização FT-IR.....	35
3.7.2. Polarização Potenciodinâmica .....	36
3.7.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica .....	41
3.7.4. Potencial de circuito aberto.....	45
<b>4. METODOLOGIA.....</b>	<b>49</b>
<b>4.1. Preparo de corpos de prova .....</b>	<b>49</b>
<b>4.2. Preparo de reagentes e solução .....</b>	<b>49</b>
<b>4.3. Ensaio eletroquímico de corrosão .....</b>	<b>49</b>
<b>4.3. Ensaio de caracterização química e morfológica .....</b>	<b>51</b>

<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
<b>5.1. Caracterização por FT-IR do bio-polímero quitosana_____</b>	<b>53</b>
<b>5.2. Ensaio eletroquímico de corrosão _____</b>	<b>54</b>
5.2.1. OCP e Curvas de Polarização Potenciodinâmica .....	54
5.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	57
<b>5.3. MEV e Raman _____</b>	<b>59</b>
<b>6. CONCLUSÕES .....</b>	<b>65</b>
<b>7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>67</b>
<b>8. REFERÊNCIAS .....</b>	<b>68</b>

## 1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

A corrosão metálica gera prejuízos e tem demandado investimentos significativos das empresas. Além de comprometer a vida útil dos equipamentos, pode colocar em risco a segurança dos trabalhadores e o meio ambiente (ASFIA; REZAEI; BAHLAKEH, 2020).

Uma alternativa que tem sido explorada nos últimos anos para o controle da corrosão de peças metálicas, em especial nos processos siderúrgicos como decapagem, consiste na utilização dos chamados inibidores de corrosão. Com a preocupação global e pressão sobre as indústrias para serem ecologicamente corretas e fornecerem um ambiente seguro, o desenvolvimento de inibidores de corrosão verdes para proteger materiais frequentemente usados, como aço inoxidável em meios corrosivos, tem atraído muitas atenções por parte dos pesquisadores (KALYN et al., 2022).

A aço inoxidável AISI 304 é uma aço versátil em decorrência de suas boas propriedades mecânicas. Apresenta boa resistência ao impacto e conformabilidade, Isso faz dele um aço muito utilizado cujas aplicações vão de talheres, ralos a equipamentos industriais, tornando-o de fácil aquisição no mercado. (SOUTH AMERICA, 2021)

O ácido clorídrico HCl é utilizado em processos siderúrgicos, como por exemplo na realização de decapagem química. A decapagem consiste na remoção de impurezas inorgânicas e oxidação da superfície dos metais.

A quitosana pode ser obtida facilmente a partir de resíduos do setor produtivo pesqueiro ou seja, trata-se de uma fonte renovável, o que desperta interesse para ser estudada em variadas aplicações. Outra característica relevante a ser considerada, é a sua capacidade de formação de filmes de elevada adesão a superfícies metálicas (ZHELUDKEVICH et al., 2011).

A necessidade de desenvolver alternativas para evitar corrosão é uma demanda da sociedade moderna, sobretudo alternativas ecologicamente corretas. Neste sentido, este projeto veio de encontro a essa demanda ao propor a avaliação do comportamento da quitosana como um inibidor de corrosão para aço inox 304 em meio de ácido clorídrico.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1. Objetivo Principal

O presente trabalho de mestrado teve como objetivo geral investigar o comportamento da quitosana como um inibidor de corrosão para aço inox 304 em meio de ácido clorídrico.

### 2.2. Objetivos Específicos

- Preparar corpos de prova de aço inoxidável AISI 304 com dimensões (10mm x 10mm) adequadas para uso nos ensaios eletroquímicos de corrosão;
- Preparar soluções de HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e presença de diferentes concentrações de quitosana e iodeto de potássio. Concentrações de quitosana pura a 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm e 500 ppm. Concentrações de 200ppm de quitosana com 50 e 100 ppm de iodeto de potássio.
- Conduzir diferentes ensaios eletroquímicos para caracterizar o processo de corrosão do aço inox 304 em meio de HCl na ausência e presença em diferentes concentrações do inibidor proposto, sendo estes ensaios: potencial de circuito aberto (OCP, do inglês *Open-Circuit Potential*), curva de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS, do inglês *Electrochemical Impedance Spectroscopy*);
- Coletar os parâmetros eletroquímicos relativos à corrosão do aço inox 304 nos diferentes meios, incluindo potenciais de corrosão, densidades de corrente de corrosão, taxas de inibição, coeficientes de Tafel, resistências à polarização e resistências de transferência de carga;
- Analisar a morfologia da superfície dos corpos de prova antes e após o contato com o meio corrosivo empregando-se microscopia eletrônica de varredura;
- Realizar medidas de espectroscopia Raman das superfícies do aço inox antes e após o contato com os diferentes meios corrosivos para caracterização química.

### 3. REFERENCIAL TEÓRICO

#### 3.1. Corrosão: definição e implicações técnicas e comerciais

A corrosão é um processo termodinamicamente espontâneo que envolve a interação química ou eletroquímica de metais ou ligas com os constituintes circundantes, resultando na transformação de metais ou ligas em um composto mais estável (ZAHER et al., 2022).

Segundo Gentil, 2011 a corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente podendo estar associada ou não a esforços mecânicos.

Esse processo de deterioração, em geral espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho deixem de satisfazer os fins a que se destinam. Essa deterioração pode tornar o material inadequado para o uso pretendido, já que podem ocorrer alterações prejudiciais e indesejáveis como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais.

A corrosão do aço é uma importante temática acadêmica e industrial, especialmente em meio ácido. Isso se deve ao aumento das aplicações industriais de soluções aquosas ácidas. Dentre os campos mais importantes de aplicação, estão a decapagem ácida, limpeza industrial, descalcificação ácida e os processos petroquímicos (GARCIA; BERNARDI; SALES, 2020).

A predisposição de uma superfície metálica para a corrosão depende do formato do contorno de grão (a corrosão intergranular é causada pela segregação de carboneto de cromo nos contornos de grão), do seu envoltório durante a formação da liga ou a temperatura de torção da superfície metálica durante a fabricação (JUNIOR, 2011) (TANWER; SHUKLA, 2022). A corrosão depende dessas variáveis assim como da reatividade do metal, presença de degradações, presença de ar, umidade, gases como dióxido de enxofre e dióxido de carbono e presença de eletrólitos. A corrosão é considerada como um problema mecânico básico, pois causa o enfraquecimento de metais e amálgamas à vista de um ambiente por meio de substâncias ou vias eletroquímicas (TANWER; SHUKLA, 2022).

O produto da corrosão de um metal é quimicamente semelhante ao minério do qual foi originalmente extraído, decorrente da oxidação que o material pode sofrer. Em outros casos, a corrosão pode ser interpretada como sendo o inverso de um processo siderúrgico, cujo objetivo é a obtenção do metal a partir de seus minérios ou outros compostos. O óxido de ferro mais comumente encontrado na natureza é a hematita,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e a ferrugem é o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  hidratado, que é o  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , isto é, o metal tendendo a retornar à sua condição de estabilidade (GENTIL, 2011).

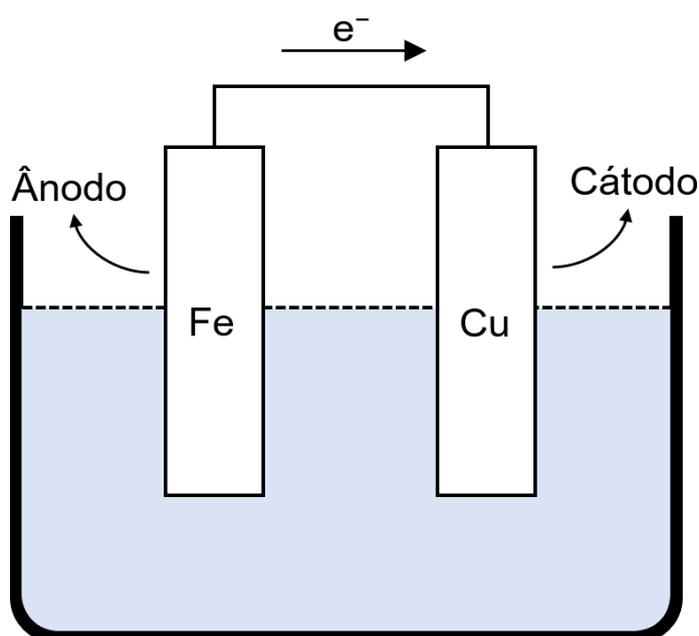
Todos os metais estão sujeitos à corrosão e aos danos que por ela podem ser causados. Muitas vezes, o ataque corrosivo a um material é o que possivelmente levará o material a falhar. Por exemplo, ataque de corrosão por pite, que é uma forma de corrosão localizada, pode gerar concentração de tensões (GARCIA; BERNARDI; SALES, 2020).

A corrosão por pite é uma das formas de corrosão. Nem sempre é possível ser identificada por inspeção visual. É caracterizada por apresentar corrosão localizada. Esse processo se inicia com o rompimento da película passiva em regiões sobre defeitos do metal base como inclusões, discordâncias, contornos de grão ou interfaces. (DE ALMEIDA TORRES; VERCINO CORREA; ANTUNES, 2016)

O processo de corrosão é favorecido principalmente pela exposição a meios gasosos e aquosos (águas naturais ou tratadas). Dentre os outros fatores que colaboram com o desenvolvimento da corrosão pode-se destacar o pH e a temperatura (GARCIA; BERNARDI; SALES, 2020).

A corrosão pode se dar a partir da formação de uma pilha galvânica e ocorrerá sempre que dois metais estiverem imersos em uma solução eletrolítica e ligados por um condutor metálico, com potenciais elétricos diferentes como mostrado na Figura 1. Nesta, acontecerá transferência de elétrons do metal de menor potencial de redução para o de maior potencial de redução (GENTIL, 2011).

Figura 1 - Pilha galvânica formada entre ferro e cobre



Fonte: Autoria própria (2023)

Na pilha galvânica da Figura 1 o ferro funciona como ânodo ( $E_{\text{Fe}}=+0,771\text{V}$ ) cedendo elétrons para o cobre, liberando íons  $\text{Fe}^{2+}(\text{aq})$  na solução e, conseqüentemente, se corroendo devido ao processo oxidativo. O cobre funciona como cátodo ( $E_{\text{Cu}}= +0,337\text{V}$ ), recebendo elétrons e os íons  $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})$  da solução que são reduzidos à sua superfície formando  $\text{Cu}^0$ .

As semirreações e reação redox global desta pilha podem ser escritas como:



O fenômeno ocorrido na pilha galvânica formada entre ferro e cobre, de oxidação e redução, respectivamente, está relacionado ao potencial intrínseco que cada metal detém (RAMANATHAN, 1986).

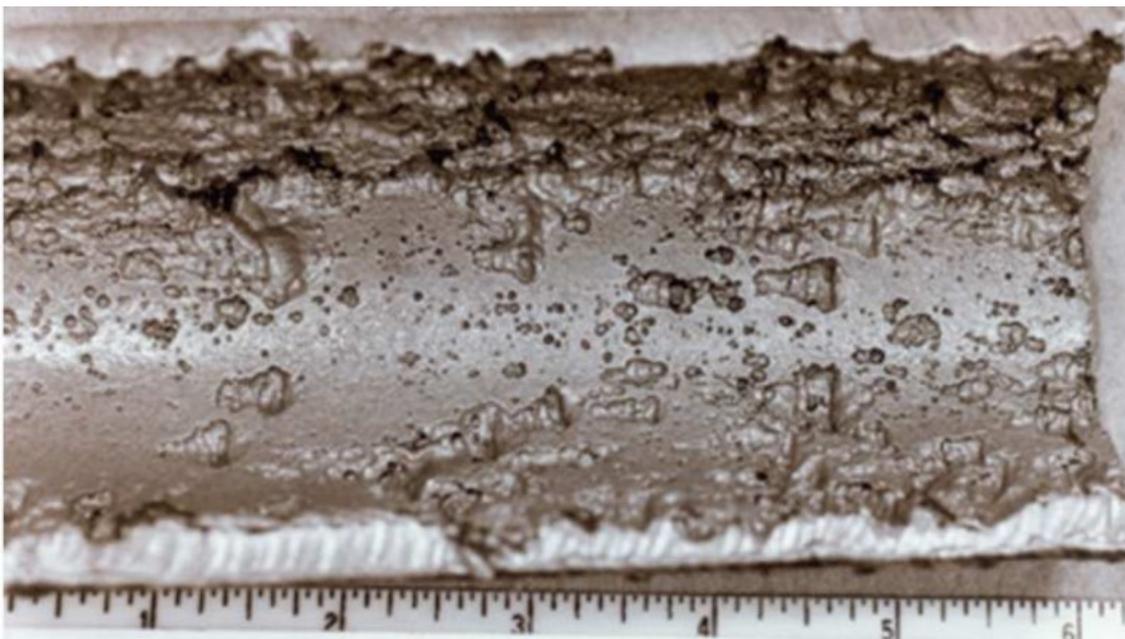
A corrosão por pite é um exemplo onde para seu entendimento é importante conhecer os fenômenos na pilha galvânica. Segundo Wolyneec, 2003 trata-se de um tipo de corrosão caracterizada por ataque localizado de metais

que se apresentam passivados, tais como os aços, as ligas de alumínio e as ligas de níquel, entre outros. A condição para que isso ocorra, é estar em um meio cujos potenciais de eletrodo sejam iguais ou superiores a um determinado potencial, conhecido como potencial de pite. Esse potencial tem se tornado um parâmetro na avaliação da resistência de um metal a esse tipo de ataque.

O aço inoxidável é aplicado em oleodutos e gasodutos em águas profundas, como na extração de petróleo da camada pré-sal. Os altos teores de Cr, Ni e Mo tornam as ligas altamente resistentes à corrosão por pites. Em aplicações *offshore* (no mar, longe da costa), este material também está sujeito a outras formas de corrosão, como fragilização por hidrogênio devido à presença de íons  $H^+$  produzidos principalmente a partir de  $H_2S$ , e ao desgaste devido à presença de sedimentos no óleo. Assim, a degradação da tubulação pode resultar de corrosão, desgaste ou ambos, e há uma grande demanda por técnicas de tratamento de superfície para otimizar as propriedades tribomecânicas (fricção, desgaste, lubrificação) e de resistência à corrosão desses materiais (SCHIBICHESKI KURELO et al., 2022).

Responsável pela degradação dos materiais metálicos, o processo de corrosão compromete a integridade mecânica e pode gerar danos irreversíveis em equipamentos elétricos e estruturas de sustentação. As Figuras 2 e 3 apresentam imagens de aços inoxidáveis sujeitos a diferentes processos corrosivos.

Figura 2 - Corrosão por pite



Fonte: DE OLIVEIRA, 2017

Figura 3 - Corrosão da lataria de um automóvel (aço carbono comum) que está enferrujando em um campo em Bodie, Califórnia.



Fonte: Callister; Rethwisch (2016).

As perdas decorrentes da corrosão são muitas e atingem diversas dimensões. As consequências negativas da corrosão impactam significativamente as estruturas metálicas, os custos de manutenção e o bem-

estar público. As perdas econômicas podem ser classificadas em diretas e indiretas. Sendo as perdas diretas, os custos de substituição das peças ou equipamentos que sofreram corrosão, bem como os custos de manutenção dos processos de proteção (proteção catódica, revestimentos metálicos e não metálicos, pinturas etc.). Já as perdas indiretas são difíceis de avaliar e nem sempre podem ser quantificadas. Essas podem totalizar custos mais elevados que as perdas diretas. São exemplos dessa perda: paralisações acidentais para a limpeza de equipamentos; perda de produto; perda de eficiência; contaminação de produtos e superdimensionamento nos projetos (GENTIL, 2011). O custo global aproximado de corrosão é de US\$ 2,5 trilhões (USD), o que representa cerca de 3,4% do Produto Interno Bruto (PIB) dos países industrializados. Cerca de 15% (US\$ 375 bilhões) a 35% (US\$ 875 bilhões) desse custo pode ser poupado pela implementação de táticas de prevenção de corrosão bem-sucedidas (ZAHER et al., 2022).

Conforme pondera o Instituto Brasileiro de Mineração (IBRAM, 2020), um levantamento da Nexa Resources indica que cerca de 30% da produção mundial de ferro e aço é perdida com a corrosão, e os custos correspondem de 1% a 5% do produto interno bruto (PIB) dos países. Em 2019, por exemplo, o Brasil teve um gasto equivalente a R\$ 290 bilhões (4% do PIB) com manutenção da corrosão, segundo informou a empresa. A economia estimada pela Nexa, poderia ser próximo de 25% do PIB, se fossem utilizadas técnicas efetivas de proteção contra corrosão. O que corresponde a R\$ 72 bilhões por ano (IBRAM, 2020).

Além dos custos já citados, as perdas decorrentes da corrosão devem ser consideradas no que pode representar também em relação a: questões de segurança, interrupção de comunicações, preservação de monumentos históricos e poluição ambiental (IBRAM, 2020).

### **3.2. Inibidores de corrosão**

Muitas ligas com boa resistência à corrosão, como aços inoxidáveis austenítico ou duplex (aço com microestrutura bifásica de ferrita e austenita) são utilizadas nas mais diversas aplicações industriais, mesmo sendo de custo mais elevado. Porém, a maioria dos aços, são suscetíveis à corrosão quando em

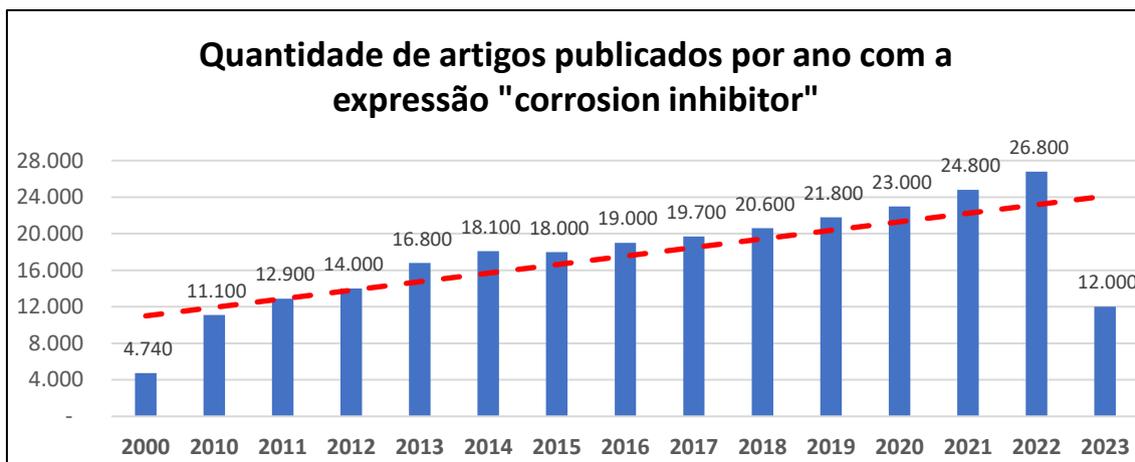
contato com meios ácidos. Diversos métodos de proteção são utilizados para reduzir o processo corrosivo para assim prolongar a vida útil dos materiais e, conseqüentemente, dos equipamentos ou produtos constituídos por esses. Dentre eles podemos citar pintura industrial, revestimentos metálicos, métodos de galvanização, metal de sacrifício, proteção catódica e proteção anódica. Dentre os tratamentos químicos, pode-se citar também o uso de inibidores de corrosão no meio (VERMA; QURAIISHI, 2021 ; EDDIB et al., 2012).

Inibidor de corrosão é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduz ou mesmo elimina a corrosão por influenciarem na cinética das reações eletroquímicas (GENTIL, 2011). Para que uma substância obtenha efeitos eficazes, deve ser considerado a liga de aço a ser usada e o meio. Além desses, ainda ser analisado a quantidade desta, sua concentração no meio, bem como a sua temperatura, respectivamente.

A adição de inibidores de corrosão em soluções ácidas é a primeira escolha para reduzir sua agressividade e, conseqüentemente, a taxa de corrosão. Inibidores por adsorção contendo em sua estrutura elementos eletronegativos, incluindo O, S, N, P, ligações duplas ou triplas conjugadas, e anéis aromáticos proporcionam maior mitigação da corrosão (VERMA; QURAIISHI, 2021).

A Figura 4 mostra o constante aumento do número de artigos publicados e de citações relativos à palavra-chave “corrosion inhibitor” segundo levantamento feito na base de dados Google Scholar em maio de 2023.

Figura 4 - Evolução do número de artigos publicados e do número de citações relativos à palavra-chave "corrosion inhibitor".



Fonte: Autoria própria (2023). Ocorrências da expressão "corrosion inhibitor" após pesquisa no Google Scholar em 04/05/23.

O efeito de inibição decorre, frequentemente, da adsorção química do composto sobre a superfície metálica. Adsorção química é uma propriedade relacionada à capacidade de um composto orgânico interagir, ou simplesmente aderir à superfície de um metal. Alguns compostos podem adsorver na estrutura do metal e bloquear os sítios ativos, reduzindo então as reações eletroquímicas envolvendo os processos de transferência de carga. Esses compostos que adsorvem na estrutura do material reduzindo as reações eletroquímicas são os inibidores de corrosão (VERMA; QURASHI, 2021).

Esses compostos funcionam adsorvendo na superfície de um substrato metálico e produzindo uma camada protetora, tornando-o impermeável ao ambiente externo hostil. O grau de proteção à corrosão proporcionado por um inibidor é, na maioria dos casos, proporcional à sua concentração e depende de suas propriedades físico-químicas (VERMA; QURASHI, 2021).

Tem sido relatado em muitos estudos que o aumento da concentração do inibidor aumenta o percentual de cobertura da superfície por moléculas inibidoras, que pode ser limitada a uma concentração ótima fixa devido à saturação da superfície (ASLAM et al., 2020).

Os inibidores de corrosão funcionam modificando o meio corrosivo por formação de elementos que atuam como barreira física na superfície ou pela reação com íons/substâncias agressivas ali presentes (EDDIB et al., 2012).

A eficiência dos inibidores de corrosão está diretamente relacionada à

presença de grupos polares contendo átomos de hidrogênio, enxofre e oxigênio na sua estrutura, bem como a presença de heterocíclicos e/ou  $\pi$ -elétrons, os quais favorecem a adsorção química (DE SOUZA; SPINELLI, 2009).

### **3.3. Inibidores verdes de corrosão**

Os inibidores de corrosão são os produtos químicos que desempenham um papel importante na segurança anticorrosiva e nos métodos de alívio. Misturas naturais contendo compostos ricos em ligações- $\pi$ , heteroátomos (P, S, N e/ou O) e misturas inorgânicas como cromato, dicromato, nitrito e outros são os melhores e mais poderosos inibidores (TANWER; SHUKLA, 2022).

O emprego dessas misturas foi recentemente questionado devido aos efeitos negativos que representam à preservação ambiental (TANWER; SHUKLA, 2022). Como resultado, o desenvolvimento de inibidores de corrosão não nocivos tem se tornado cada vez mais relevante e atraente.

Em decorrência da crescente conscientização ambiental, as pesquisas sobre corrosão concentraram sua atenção no desenvolvimento de inibidores de corrosão verdes mais baratos, não tóxicos e ecologicamente corretos e biodegradáveis (EL-HADDAD, 2013). Os inibidores verdes de corrosão são substâncias orgânicas (taninos, alcaloides e/ou polifenóis) encontradas em extratos naturais, que apresentam grupos funcionais e/ou heteroátomos polares em suas cadeias, os quais promovem melhor adsorção à superfície do metal, protegendo o mesmo contra a corrosão (EL-HADDAD, 2013). Inibidores verdes é um sonho antigo em corrosão aplicada na prática moderna, porém uma das dificuldades é garantir ou confiar na estabilidade do composto empregado como inibidor no meio corrosivo. Um ponto de atenção muito importante que os estudos revelaram, é que a retenção da camada protetiva muitas vezes não pode ser preservada nas aplicações a longo prazo (TANWER; SHUKLA, 2022).

### **3.4. Quitosana como inibidor de corrosão**

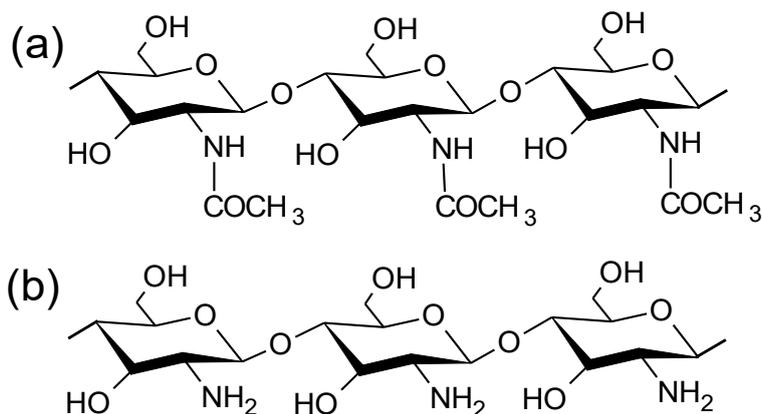
A quitosana (CTS, do inglês “Chitosan”) é um bio-polímero obtido quimicamente a partir da quitina, a qual é extraída do exoesqueleto de insetos e

crustáceos por processos químicos de desmineralização e desproteinização (M. RINAUDO, 2006).

A disponibilidade de quitina e, conseqüentemente, de quitosana, é abundante, pois milhares de toneladas de carapaças de crustáceos são eliminadas como resíduos pela indústria pesqueira todos os anos. A estrutura química da quitosana é de um copolímero linear de  $\beta$ -(1-4)-2-amido-2-desoxi-D-glucana (glucosamina) e  $\beta$ -(1-4)-2-acetamido-desoxi-D-glucano (N-acetilglucosamina) e apresenta uma configuração helicoidal tridimensional estabilizada por ligações de hidrogênio entre os monômeros que o formam. A quitosana é preparada a partir da quitina por uma reação de desacetilação (RIVERA ORTIZ et al., 2021).

Nas Figura 5 (a) e (b) são contrastadas as estruturas químicas destes dois bio-polímeros.

Figura 5 - Estrutura química da (a) quitina e (b) quitosana



Fonte: Verma; Quraishi, 2021.

A quitosana é atrativa para aplicações diversas, levando-se em conta as suas propriedades físico-químicas como não-toxicidade, biocompatibilidade, estabilidade química e resistência mecânica. Devido a este conjunto de propriedades, juntamente ao fato de que muitos grupos hidroxila e amino encontram-se disponíveis ao longo da estrutura da quitosana, este bio-polímero tem encontrado utilidade em diferentes setores, como no tratamento de águas e em indústrias farmacêuticas e bioquímicas (RABIZADEH; KHAMENEH ASL, (2019) ; RAVI KUMAR, (2000). A quitosana pode ser solubilizada em meio aquoso na presença de um ácido orgânico fraco. Assim, uma prática comum é

realizar a dissolução da quitosana em meio de ácido acético diluído (por exemplo 1,0 % v/v) e, subsequentemente, realizar a diluição no meio de interesse (SOLOMON et al., 2017).

Devido às suas interessantes propriedades físico-químicas, estruturais e funcionais, a quitosana torna-se uma candidata adequada no desenvolvimento de revestimentos anticorrosivos, principalmente devido ao seu caráter formador de filme, sua capacidade de aderir a superfícies metálicas e a possibilidade de formação de complexos (ANANDHAVELU et al., 2017).

Alguns trabalhos já foram desenvolvidos com o uso da quitosana como um inibidor de corrosão, apresentando resultados promissores que evidenciaram sua capacidade em reduzir o processo corrosivo. De acordo com Ashassi-Sorkhabi e Kazempour (2020), esses trabalhos sobre o uso de quitosana são divididos em dois grupos com base no modo em que a quitosana é usada, podendo ser inibidor aditivo ou inibidor de revestimento.

A Tabela 1 apresenta uma revisão de trabalhos envolvendo o uso de quitosana como inibidor para aços em diferentes meios salinos e ácidos.

Tabela 1 - Revisão sobre trabalhos empregando quitosana pura como inibidor de corrosão para aços.

Tipo de aço	Meio corrosivo	Concentração ótima de quitosana	Ensaio realizados	Porcentagem de inibição	Modo de inibição	Referência
304SS	SBF	---	PDP, EIS, OCP	95,3	Revestimento	(BLANDA et al., 2019)
316 L	SBF	---	PDP, EIS	--	Revestimento	(SORKHI; FARROKHI-RAD; SHAHRABI, 2014)
AISI 316 L	SBF	---	PDP, EIS	45,6	Revestimento	(GEBHARDT et al., 2012)
MS	HCl (0,1 mol L <sup>-1</sup> )	1,8 mmol L <sup>-1</sup>	PDP, EIS, OCP, WL	92,8	Aditivo	(RABIZADE H; KHAMENEH ASL, 2019)
MS	NaCl (3,65% m/v)	1,2 % m/v	PDP, OCP, WL	90,1	Aditivo	(FAYOMI et al., 2018)
API 5 L X60	NaCl (3,5% m/v) saturado com CO <sub>2</sub>	100 ppm	PDP, EIS	55,0	Aditivo	(UMOREN et al., 2018)
MS	Ácido sulfâmico (1,0 mol L <sup>-1</sup> )	200 ppm	PDP, EIS, WL	73,8	Aditivo	(GUPTA et al., 2018)
Duplex 2205	FeCl <sub>3</sub> (6,0% m/v)	200 ppm	PDP, EIS	44,5	Aditivo	(YANG et al., 2017)
St37	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (15% m/v)	5000 ppm	PDP, EIS, WL, DEIS	79,4	Aditivo	(SOLOMON et al., 2017)
Aço carbono	HCl (1,0 mol L <sup>-1</sup> )	5000 ppm	WL	93,2	Aditivo	(OKORONKWO; OLUSEGUN; OLUWASIN A, 2015)
SS	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0,25 mol L <sup>-1</sup> )	---	PDP, EIS	100	Revestimento	(LE et al., 2014)
MS	HCl (0,1 mol L <sup>-1</sup> )	4 µmol L <sup>-1</sup>	PDP, EIS, WL	68,9	Aditivo	((UMOREN et al., 2013)
316 austenítico	HCl (0,1 mol L <sup>-1</sup> )	11 mmol L <sup>-1</sup>	PDP, EIS, WL	71,0	Aditivo	(EDDIB et al., 2012)
MS	Água do mar	400 ppm	PDP	64,3	Aditivo	(SHUFANG; BAORONG, 2009)
MS	HCl (0,1 mol L <sup>-1</sup> )	500 ppm	WL, GAP, PAP, EIS	88,62	---	(ABDALLAH; FAWZY; HAWSAWI, 2020)
MS	HCl (1,0 mol L <sup>-1</sup> )	200 mg/L	PDP, EIS, WL, MEV	77,08	---	(ZHANG et al., 2023)

Fonte: Modificado de Ashassi-Sorkhabi; Kazempour, (2020) ; Zhang et al., (2023) Verma;

Quraishi, (2021). SBF: Fluido corporal simulado (do inglês, *Simulated body fluid*); WL: Perda de massa (do inglês, *Weight loss*); PDP: Curva de polarização potenciodinâmica (do inglês, *Potentiodynamic Polarization*); EIS: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (do inglês, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*); GAP: Polarização Galvanostática (do inglês *Galvanostatic Polarization*), OCP: Potencial de circuito aberto (do inglês, *Open Circuit Potential*), PAP: Polarização Anódica Potenciodinâmica (do inglês, *Potentiodynamic Anodic Polarization*), MS: aço macio (ligas de aço com maior ductilidade, geralmente com baixo teor de carbono).

O desempenho da quitosana na inibição do processo corrosivo em aço carbono (ligas de aço com maior ductilidade, geralmente com baixo teor de carbono) em solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi analisado a partir de medidas eletroquímicas (Curva de polarização potenciodinâmica; Espectroscopia de Impedância Eletroquímica e OCP) e de perda de peso por Rabizadeh; Khameneh Asl, 2019. Os resultados obtidos a partir dos ensaios de perda de massa indicaram que a taxa de corrosão do metal reduziu com o aumento da concentração de quitosana de 0,3 para 1,8 mmol L<sup>-1</sup>. A energia de ativação do processo de corrosão sofreu um aumento significativo, passando de 13,7 kJ mol<sup>-1</sup> para 52,3 kJ mol<sup>-1</sup> no caso da solução de HCl contendo quitosana a 1,8 mmol L<sup>-1</sup>. A densidade de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ) obtida a partir da análise das curvas de polarização apresentou uma redução significativa, partindo de 156,54  $\mu\text{A cm}^{-2}$  para a solução de HCl pura, atingindo valores próximos de 73,9 e 11,2  $\mu\text{A cm}^{-2}$  para concentrações de 0,3 e 1,8 mmol L<sup>-1</sup> de quitosana, respectivamente. Esses resultados foram confirmados a partir de medidas do potencial de circuito aberto (OCP) e de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).

A aplicação da quitosana individualmente e em combinação com KI para a proteção de aço carbono foi estudada em solução de ácido sulfâmico 1,0 mol L<sup>-1</sup> por Gupta et al. (GUPTA et al., 2018). Os resultados indicaram que a eficiência da inibição apresentou um aumento significativo à medida que a concentração de quitosana aumentou de 50 para 100 ppm. Em seguida, ocorreu melhoria gradual com o aumento das concentrações. Nas concentrações mais elevadas do inibidor, presença de 200 ppm de quitosana, foi atingido um valor máximo de 74 % de eficiência da inibição. Adicionando-se KI ao meio corrosivo contendo quitosana, observou-se um efeito sinérgico. Quando usada em combinação com 5 ppm de KI, a eficiência da inibição aumentou para 90%.

Ainda sobre a combinação de quitosana e KI, resultados semelhantes foram relatados por Solomon et al. (2017), para utilização dessas misturas como

o inibidor. O aço em questão foi o St37, imerso em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  15% (m/v). A adição de KI na solução, neste caso, aumentou significativamente a eficiência de inibição, sendo obtidas taxas de inibição acima de 92%. Interessante ressaltar, que a temperatura provocou um efeito oposto sobre a eficiência de inibição da quitosana na presença e ausência de KI. Solomon et al. (2017b), constatou que na ausência de KI, a eficiência de inibição da quitosana diminuiu com o aumento da temperatura. No entanto, esse comportamento não se repetiu para a mistura de quitosana com KI. Com o aumento de temperatura, houve aumento da eficiência de inibição atingindo o valor máximo de 99,7% a 60 °C.

Os dados obtidos por Solomon et al. (2017) com a espectroscopia de energia dispersiva de Raio-X (EDS do inglês, *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*) validaram a ocorrência de adsorção das moléculas inibidoras na superfície do aço. Esta adsorção foi admitida como sendo um processo viável e espontâneo.

No trabalho de Eddib et al. (2012), a ação inibitória da quitosana sobre a corrosão do aço inoxidável austenítico 316 em solução de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> foi de 76%. Observou-se que a quitosana agiu como um inibidor anódico (atuam no ânodo retardando ou impedindo as reações que causam corrosão), favorecendo a passivação do material formando uma camada na superfície metálica bloqueando os locais ativos de corrosão.

Esse trabalho avaliou o desempenho da quitosana individualmente e em combinação com KI para a proteção na inibição do processo corrosivo em aço inoxidável AISI 304 (liga de aço com versátil e de aplicação diversa) em solução de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> que foi analisado a partir de medidas de Curva de polarização potenciodinâmica, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, OCP, Microscopia Eletrônica de Varredura, espectroscopias Raman e FT-IR (Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier, do inglês *Fourier transform infrared*). Foi utilizada a concentração em PPM, escolhida por ser a mais usual entre as bibliografias consultadas. Todavia, nem todas as dissertações consultadas traz informações necessárias para a conversão da unidade (em PPM) da concentração de quitosana no meio.

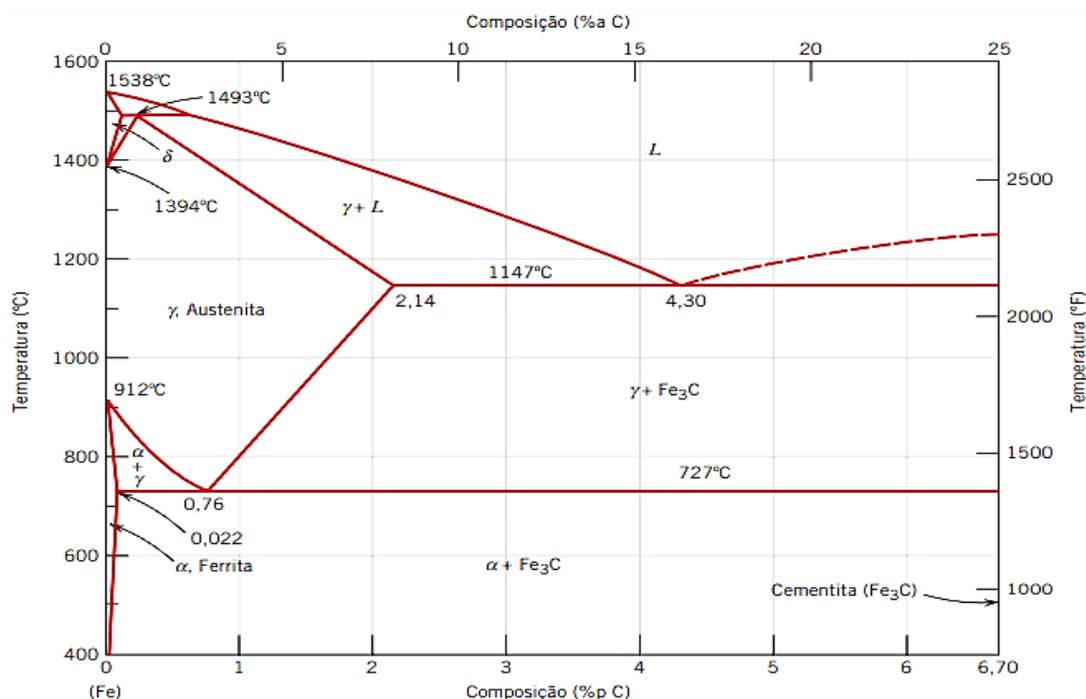
### **3.5. Aço inoxidável**

Aço inoxidável, de acordo com Bobaru et al. (BOBARU et al., 2022), é a designação genérica de uma grande variedade de ligas metálicas contendo ferro como componente principal. O cromo e outros elementos de transição, além do carbono, também são incorporados à liga para conferir-lhe uma alta resistência à corrosão. Devido às suas excelentes propriedades, o uso dessas ligas é difundido para uma grande variedade de aplicações e sua produção em larga escala é a base de uma das mais importantes atividades industriais em todo o mundo.

Os aços são ligas de ferro com teores de carbono inferiores a 2,14%. O carbono é uma impureza intersticial no aço, formando solução sólida nas fases ferrita ( $\alpha$ ) e austenita ( $\gamma$ ) com diferentes limites de solubilidade. Estes limites são relacionados aos tamanhos e posições intersticiais nas estruturas cúbica de corpo centrado (CCC, ferrita) e cúbica de face centrada (CFC, austenita). Quando o limite de solubilidade é excedido, tem-se a formação de um carboneto chamado cementita ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ) que é extremamente duro e frágil (SEDRIKS, 2001; CALLISTER; RETHWISCH, 2016).

Parte do diagrama de fases ferro-carbono está representado na Figura 6. À temperatura ambiente, tem-se ferrita, que é a sua forma mais estável. A 912 °C, a ferrita ( $\alpha$ ) apresenta uma transformação para austenita ( $\gamma$ ). Essa persiste até atingir a temperatura de 1394 °C quando a austenita ( $\gamma$ ) reverte novamente para ferrita ( $\delta$ ) e finalmente se funde a 1538 °C.

Figura 6 - Diagrama de fases ferro-carbeto de ferro



Fonte: Callister; Rethwisch (2016).

Os aços inoxidáveis podem ser divididos em três grupos conforme sua estrutura metalúrgica: Ferríticos, Austeníticos e Martensíticos.

Os aços inoxidáveis ferríticos são os mais populares, mais comumente encontrados. O percentual de cromo desses aços fica entre 11,5 e 28% em sua composição. Ao contrário dos aços inoxidáveis austeníticos, estes aços são magnéticos. Na sua composição, se caracterizam pelos baixos percentuais de cromo. A inexistência de níquel torna o custo mais baixo. São compostos predominantemente de estrutura ferrítica. Apresentam boa soldabilidade, boa resistência ao impacto e baixa dureza devido ao baixo teor de cromo. No entanto, a resistência à corrosão fica comprometida.

As altas adições de cromo favorecem a resistência à corrosão, principalmente em ácido nítrico, mas há perda de propriedades mecânicas, como a resistência ao impacto. O molibdênio aumenta a resistência à corrosão. Elementos como o titânio, nióbio, nitrogênio e alumínio são adicionados com o objetivo de restringir o crescimento do tamanho dos grãos (SEDRIS, 2001).

Os aços inoxidáveis austeníticos apresentam estrutura CFC. O percentual de cromo em sua composição varia dentro do intervalo de 16 a 26%. O teor de níquel varia na faixa entre 6 e 22%. É caracterizado pelos altos teores de níquel,

cobre, manganês, carbono e nitrogênio que atuam como estabilizadores da fase austenita.

Os aços inoxidáveis ferríticos têm estrutura CCC. Atrás apenas dos aços austeníticos AISI 304, a série de aços 409 é responsável por um dos maiores percentuais de produção dos aços inoxidáveis. Apresentam altos teores de cromo, silício e molibdênio que são estabilizadores da fase ferrita.

Os aços inoxidáveis martensíticos têm em sua composição um percentual superior a 11,5% de cromo. A estrutura austenítica presente a altas temperaturas é transformada em martensita com resfriamentos adequados. Isso quer dizer que ao ser submetido a um tratamento térmico, ocorre o aumento da dureza. Importante ressaltar que nos aços ferríticos e austeníticos isso não ocorre. Os aços martensíticos apresentam características magnéticas, semelhante aos aços ferríticos (SEDRIS, 2001; CALLISTER, RETHWISCH, 2016).

### **3.6. Aço inoxidável 304: composição e usos industriais/comerciais**

O aço AISI 304 é um aço inoxidável austenítico muito conhecido e de fácil aquisição no mercado. Apresenta grande versatilidade em decorrência das suas excelentes propriedades mecânicas. Dentre essas propriedades, destaca-se a boa resistência ao impacto.

Este aço é muito utilizado no dia a dia. Dentre suas aplicações estão a construção civil, fabricação de utensílios e equipamentos de cozinha, fabricação de válvulas, tubos, recipientes, equipamentos hospitalares e farmacêuticos, peças para a indústria química, petrolífera, têxtil, de laticínios, frigorífica, de tintas etc. Sua indicação é principalmente para aplicação, produção de peças que devem resistir ao ataque de substâncias corrosivas, tais como ácidos, soluções alcalinas, soluções salinas, entre outros (SOUTH AMERICA, 2021).

Possui resistência à oxidação até a temperatura de 850 °C. Até a temperatura de 300 °C, há uma boa resistência à corrosão. Sua ductilidade permite boa conformabilidade a frio, ou seja, é possível realizar conformações maiores sem danificar o material, preservando sua funcionalidade e estética. No entanto, sua resistência mecânica demanda maior força para ser conformado, se comparado aos demais aços não ligados. Pode manifestar um pouco de

magnetismo no estado solubilizado. Este pode aumentar em decorrência do grau de deformação a que for submetido a frio (SOUTH AMERICA, 2019).

Sua composição química consiste em: Carbono (0,07%); Manganês (2,00%); Fósforo (0,0045%); Enxofre (0,0030%); Silício (0,75%); Cromo (17,5 – 19,5%); Níquel (8,0 – 10,5%) e Nitrogênio (0,10%) (A240/A240M-16, 2016).

A Tabela 2 mostra a nomenclatura dada ao aço inoxidável AISI 304 por outras normas internacionais.

Tabela 2 - Correspondência do AISI 304 com a nomenclatura dada por outras normas internacionais.

Normas de equivalência				
ABNT/SAE/AISI	DIN	W Nr	JIS	BS
304 / 304 L	X 5 Cr Ni 18 9	1.4301	SUS 304	2333

Fonte: (A240/A240M-16, 2016) ). ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas; SAE - Society of Automotive Engineers International (Sociedade Internacional de Engenheiros Automotivos); AISI - American Iron and Steel Institute (Instituto Americano de Ferro e Aço); DIN - Deutsches Institut für Normung (Instituto Alemão para Normatização); W Nr - Werkstoffnummer (Número do material, norma alemã); JIS - Japanese Industrial Standards (Padronização da Indústria Japonesa). BS - British Standard (Padronização Britânica).

### 3.7. Técnicas de caracterização da corrosão metálica

#### 3.7.1. Ensaio de caracterização FT-IR

A análise por FT-IR permite caracterizar amostras de compostos químicos orgânicos e inorgânicos, sejam elas sólidas, líquidas ou gasosas. A faixa de número de onda de maior utilidade na Química Orgânica encontra-se entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$ . Uma prática comum para identificar uma determinada amostra por espectroscopia FT-IR, consiste em comparar o espectro obtido para a amostra contendo uma substância desconhecida com o espectro de um composto padrão, correlacionando pico a pico. Certos grupos funcionais dão origem a bandas aproximadamente na mesma frequência, independentemente da estrutura da molécula. É a presença dessas bandas características dos grupos funcionais que permite, através da análise do espectro e dados obtidos em tabelas de referência, obter um conjunto valioso de informações sobre a estrutura da molécula e, conseqüentemente, contribuindo para a elucidação

estrutural (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2007).

Segundo Raddaha e colaboradores (2014), a maior parte dos grupos funcionais apresentam absorção no IR na faixa compreendida entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  e  $1200\text{ cm}^{-1}$ , visto que é nesta faixa que a maior parte das vibrações de estiramento das ligações mais importantes dos grupos funcionais das moléculas orgânicas tomam lugar. Analisando-se as frequências de absorção pode-se determinar a presença ou não de determinados grupos funcionais.

### 3.7.2. Polarização Potenciodinâmica

O estudo do comportamento eletroquímico de um metal, conforme Wolyneec (2003), apresenta muito interesse tanto prático, quanto teórico, principalmente, quando se faz a investigação em um potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão. Porém, para se aplicar experimentalmente um potencial de eletrodo diferente do de corrosão é necessária uma fonte de energia externa, e essa deve ser estável e bem controlada.

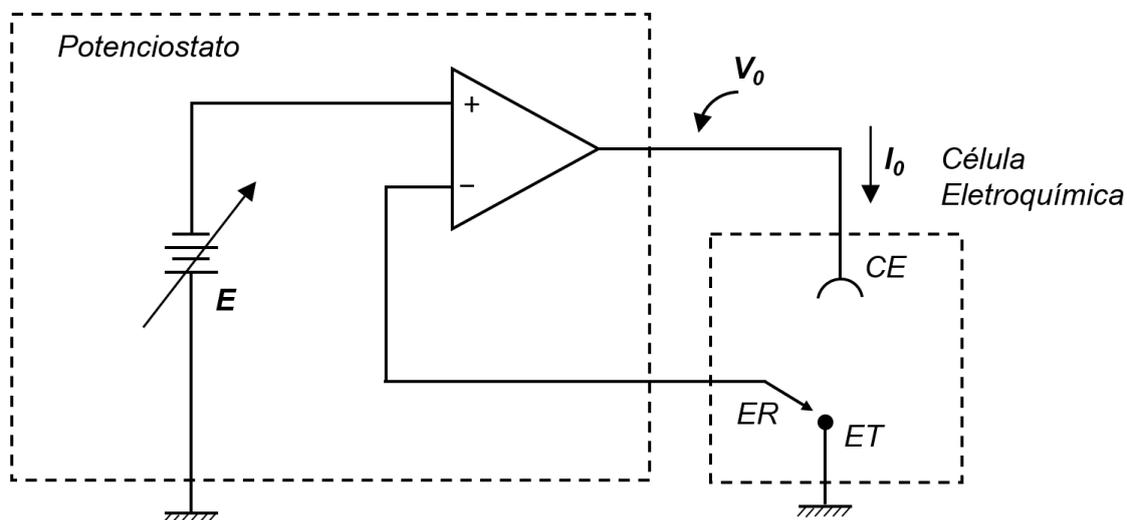
A polarização potenciodinâmica é um ensaio empregado na caracterização eletroquímica que permite a obtenção de informações a respeito de mecanismos de corrosão em ambientes específicos, tais como taxa de corrosão, passividade e suscetibilidade a *pitting* dos materiais. A metodologia para realização desse ensaio de polarização envolve a mudança incremental do potencial do eletrodo de trabalho e o monitoramento da corrente que é produzida, estando em função do tempo ou potencial. O potenciostato é uma ferramenta eficaz, que além de impor ao eletrodo o potencial desejado com relação ao eletrodo de referência, também possibilita medir a corrente de polarização e, inclusive, registrá-la em função do potencial por meio de um registrador (WOLYNEC, 2003).

As curvas de polarização potenciodinâmica são nada menos que representações gráficas da relação entre o potencial de eletrodo ( $E$ ) e a densidade de corrente ( $i$ ). Essas curvas permitem uma fácil visualização da influência da polarização sobre a densidade de corrente (TULA SANABRIA; CASCUDO; HELENE, 1997). Nos potenciostatos mais modernos, providos de microprocessador, a programação e o armazenamento dos valores da corrente  $i$  obtidos é feita diretamente através de um programa de computador.

A Figura 7 apresenta um esquema onde é possível observar à direita, uma célula eletroquímica composta por três eletrodos, que são: o eletrodo de trabalho (ET), constituído do material cujo comportamento se deseja conhecer; eletrodo de referência (ER), em relação ao qual irá se medir o potencial do eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo (CE), geralmente constituído de material quimicamente inerte e condutor, que propicia o fluxo de corrente elétrica entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo (ou eletrodo auxiliar) (OSCAR; SILVA, 1983).

Na Figura 7, o potenciostato é representado no tracejado à esquerda, e junto estão as ligações com a célula eletroquímica. É possível observar que ele é constituído basicamente por dois elementos: uma fonte de tensão variável e um amplificador operacional. Para o funcionamento do potenciostato o operador do equipamento seleciona a tensão  $E$  que deseja aplicar à célula. O amplificador tem a função de ajustar o potencial do contra-eletrodo a fim de que o potencial final do eletrodo de referência em relação ao eletrodo de trabalho seja igual a  $E$  (OSCAR; SILVA, 1983).

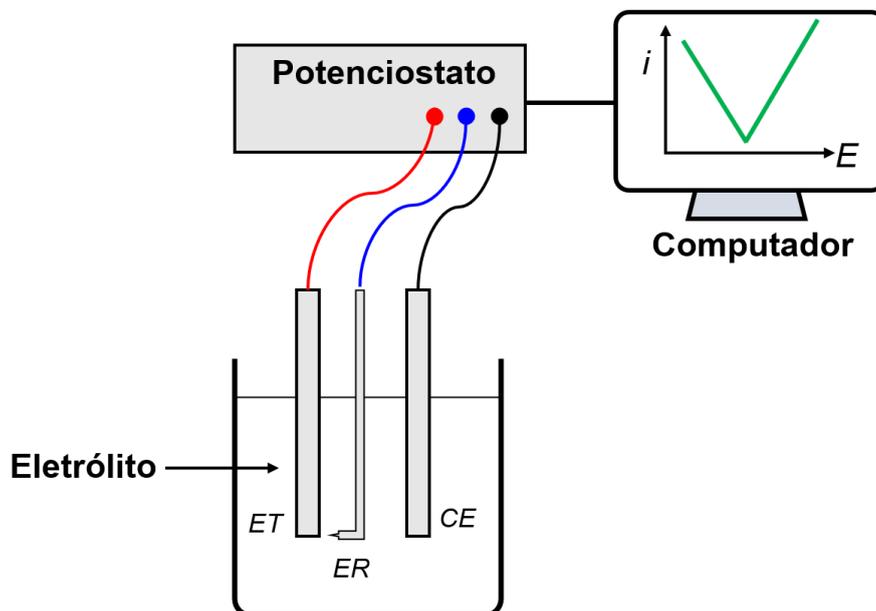
Figura 7 - Representação esquemática de um potenciostato conectado a uma célula eletroquímica de três eletrodos



Fonte: Oscar; Silva (1983).

Um arranjo esquemático de um potenciostato/célula eletroquímica utilizado para a obtenção das curvas de polarização pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 - Arranjo esquemático de uma célula eletroquímica ligada a um potenciostato

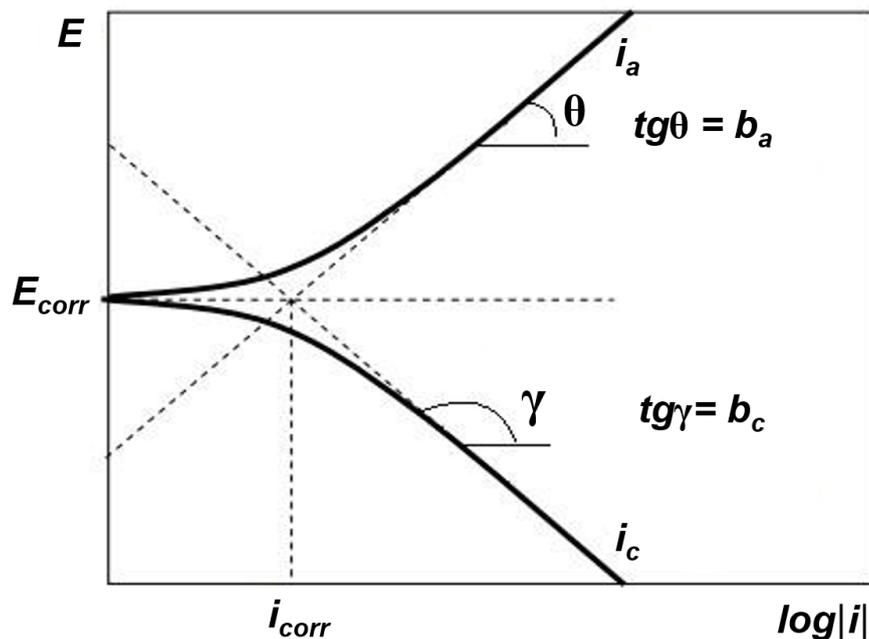


Fonte: Wolyneć (2003).

Segundo Mennucci (2006), as curvas de polarização são muito importantes para o estudo do processo corrosivo para avaliar o desempenho de um inibidor. Fornecem, também dados relativos ao mecanismo de ação eletroquímica sobre o eletrodo no eletrólito, tais como os coeficientes de Tafel anódico ( $b_a$ ) e catódico ( $b_c$ ), e as correntes de corrosão ( $i_{corr}$ ).

A equação de Tafel é de natureza logarítmica, assim, as curvas de polarização devem ser representadas em um gráfico  $E \times \log |\Delta i|$ , para facilitar a obtenção da  $i_{corr}$ , determinada através da extrapolação das retas de Tafel até o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) (MENNUCCI, 2006) como mostra a Figura 9.

Figura 9 - Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão



Fonte: Adaptado de Mennucci (2006).

$E_{corr}$  - potencial de corrosão

$b_a$  - coeficiente de Tafel anódico

$b_c$  - coeficiente de Tafel catódico ( $b_c$ )

$i_{corr}$  - corrente de corrosão

$i_a$  - corrente anódica

$i_c$  - corrente catódica

Importante ressaltar que a equação de Tafel só é válida para sobretensões (em valor absoluto) superiores a aproximadamente 0,03 volts. Para sobretensões (em valor absoluto) inferiores a esse valor é válida somente a equação geral da cinética de eletrodo.

A equação geral (SANTOS, 2013), que também é conhecida como equação de Butler-Volmer, correlaciona a corrente resultante  $i$  ( $i_a$  ou  $i_c$ ) com a sobretensão aplicada  $\eta$  ( $\eta_a$  ou  $\eta_c$ ) independentemente do tipo de polarização (anódica ou catódica), dada por:

$$i = i_0 \left[ \exp \frac{\alpha z F \eta}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) z F \eta}{RT} \right]$$

**Equação 4**

Onde temos:

$i$  - corrente resultante;

$\eta$  - sobretensão aplicada;

$\alpha$  - coeficiente de transferência ou de simetria;

$zF\eta_a$  - energia livre eletroquímica na superfície do metal;

$R$  = constante universal dos gases (8,314 J / K mol);

$T$  = temperatura absoluta

Na curva de polarização, é possível observar diversos comportamentos durante as polarizações anódica e catódica, tais como, como a densidade de corrente e a resistência a polarização  $R_p$ . O valor de  $R_p$  é dado pela razão entre a variação do potencial ( $\Delta E$ ) e a variação da corrente ( $\Delta i$ ), conforme Equação 5 (SANTOS, 2013):

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} \quad \text{Equação 5}$$

A corrente de corrosão,  $i_{corr}$ , pode ser calculada pela Equação 6.

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,303 R_p (b_a b_c)} \quad \text{Equação 6}$$

A  $R_p$  é expressa em ohm,  $i_{corr}$  é obtida em  $\mu A$ , e os coeficientes  $b_a$  e  $b_c$  (em módulo) são as constantes (também chamados de declives) de Tafel anódica e catódica, respectivamente, e são dadas em mV/década.

A equação de Tafel pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\eta = b \log \left( \frac{|i|}{i_0} \right) \quad \text{Equação 7}$$

Onde temos:

$\eta$  - sobretensão aplicada;

$b$  - coeficiente de Tafel;

$i$  – corrente após adição do inibidor;

$i_0$  – corrente antes da adição do inibidor.

Essa equação é a mais adequada para a representação gráfica da polarização e, também, na avaliação da influência da densidade de corrente de troca sobre a sobretensão: quanto maior o valor de  $i_0$ , menor será o valor de  $\eta$  para uma dada corrente  $i$ .

A equação geral (Equação 4) e, em consequência, a própria equação de Tafel derivam da suposição de que a velocidade do processo no eletrodo é determinada por uma barreira energética de ativação situada dentro da dupla camada elétrica, razão por que a sobretensão que aparece nessas equações é chamada de sobretensão de ativação (representada por  $\eta_a$ ), e a correspondente polarização de polarização de ativação.

Para fins de comparação de desempenho de diferentes inibidores, podem ser observados os valores de densidade de corrente ( $j_{corr}$ ) nas polarizações com e sem inibidores de corrosão (GENTIL, 2011).

### 3.7.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância é uma técnica de caracterização elétrica, a partir da qual é possível estudar o comportamento de um sistema mesmo quando uma grande quantidade de processos intercorrelacionados ocorre em diferentes velocidades (BUTTREY, 1999).

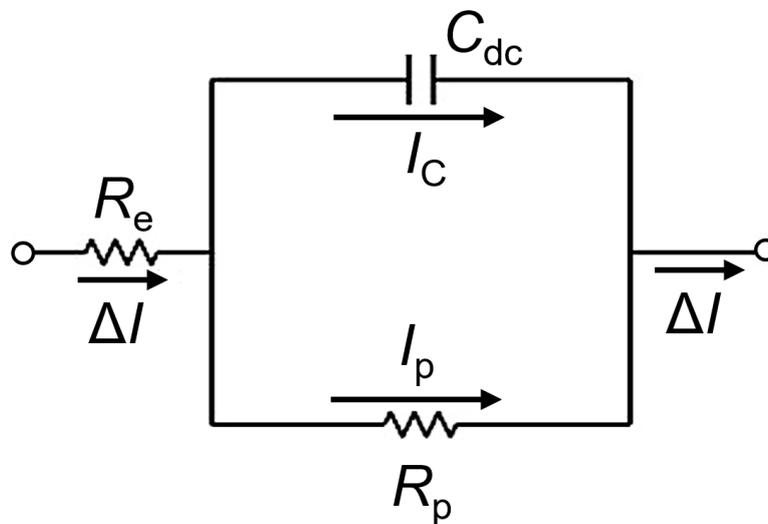
Essa técnica se baseia na aplicação de um potencial alternado ou corrente alternada (a.c.). Uma dessas é a variável que controla o processo, a partir da qual mede-se a intensidade e a diferença de fase da outra variável. As medidas são realizadas em uma faixa de frequência, de forma que diferentes processos físicos e químicos possam ser medidos e apresentados em função do tempo. Aplicada em sistemas eletroquímicos, a resposta são circuitos elétricos equivalentes que forneçam respostas iguais às fornecidas aos processos físico-químicos do sistema em análise (MICENE T. et al., 2014).

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS, do inglês Electrochemical Impedance Spectroscopy), é amplamente utilizada em diversos estudos, estando presente desde o transporte eletrônico em dispositivos semicondutores até a análise do comportamento de processos cinéticos

eletroquímicos das mais diferentes naturezas. Esse último inclui por exemplo, processos em células fotovoltaicas, sistemas de corrosão e/ou processos eletrocatalíticos (BUTTREY, 1999).

A interface metal-eletrólito de um eletrodo pode ser representada por um circuito elétrico equivalente similar ao mostrado na Figura 10. Supõe-se, neste caso, que as reações envolvidas são de natureza simples, o que na maioria das vezes não se constata na prática.

Figura 10 - Circuito elétrico equivalente de uma interface metal-eletrólito



Fonte: Paranhos (2010).

É possível mostrar que a impedância  $Z$  do circuito da Figura 10 é dada por:

$$Z = Z_r + jZ_i = R_e + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_{dc}} \quad \text{Equação 8}$$

Sendo:

$Z$  - número imaginário

$Z_r$  - representa a parte real do número complexo  $Z$

$Z_i$  - representa parte imaginária do número complexo  $Z$

$j$  - é o número complexo, isto é,  $j^2 = -1$ .

$C_{dc}$  - Capacitor de dupla camada elétrica

$R_e$  - resistência

$R_p$  - resistência a polarização

Assim, para um processo de corrosão que pode ser representado pelo circuito equivalente da Figura 10, os valores experimentais de  $Z_r$  e  $Z_i$ , determinados pela técnica de impedância AC, deverão satisfazer a equação 9:

$$[Z_r - (R_e + 1/2R_p)]^2 + Z_i^2 = \left(\frac{R_p}{2}\right)^2 \quad \text{Equação 9}$$

Para avaliar a eficiência de inibidores em diversos meios corrosivos, substratos e revestimentos, pode-se utilizar dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (PARANHOS, 2010).

Na representação da Tabela 3, os elementos básicos utilizados são apresentados em circuitos equivalentes com as suas respectivas equações de impedância.

Tabela 3 - Elementos básicos de circuito de impedância.

Resistor	Capacitor	Indutor
$Z = R$	$Z = -\frac{1}{j\omega C}$	$Z = j\omega L$

Fonte: Saliba Silva (2001).

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica, de forma geral, consiste basicamente em submeter a amostra de um material sob investigação entre dois eletrodos. Aplica-se um estímulo elétrico, um sinal alternado de pequena amplitude (5 a 20 mV), a um eletrodo inserido em um eletrólito e se mede a resposta resultante. Vários tipos de estímulos podem ser considerados, no entanto, o mais usual é utilizar uma tensão alternada do tipo senoidal, e medir as partes reais e imaginárias da impedância complexa em função da frequência. Os gráficos da parte real e da parte imaginária da impedância em função da frequência compõem o espectro de impedância para aquele dispositivo composto pela amostra do material e os eletrodos (WOLYNEC, 2003).

A impedância eletroquímica interpreta as perturbações a pequenos sinais e, que por definição, é a relação entre uma perturbação em potencial  $\Delta E$ , e sua

resposta em corrente  $\Delta i$ , sendo ambas senoidais (BUTTREY, 1999; SALIBA SILVA, 2001; PARANHOS, 2010). O aparato utilizado para as medidas de impedância eletroquímica é similar àqueles apresentados nas Figuras 7 e 8.

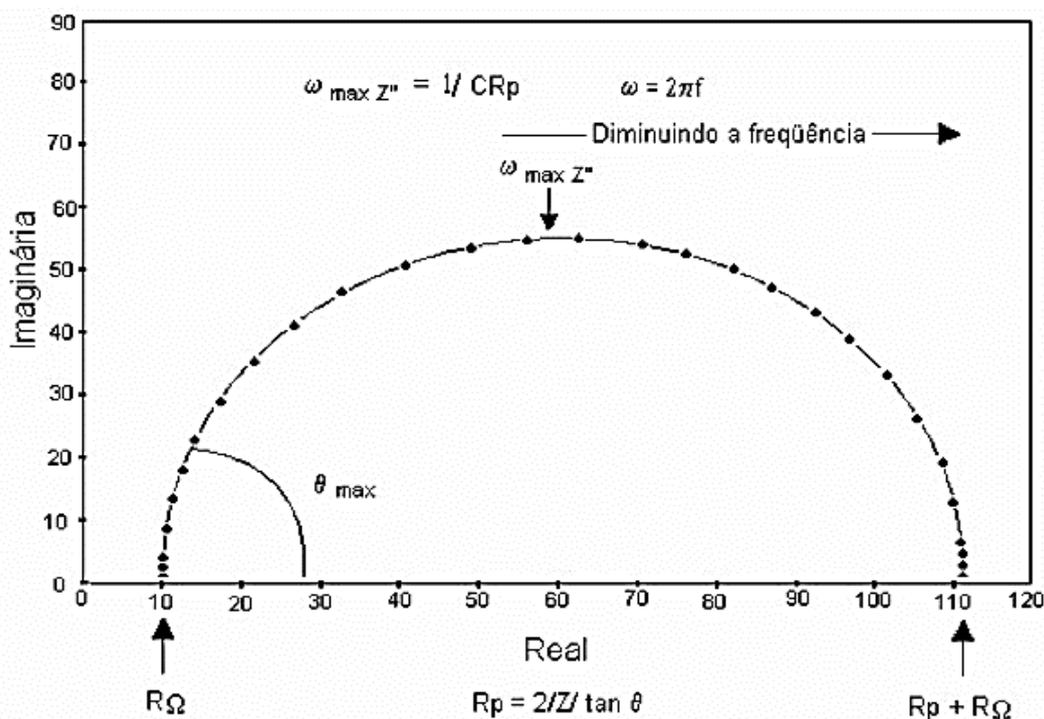
Um ponto importante a ser observado é que devido à não-linearidade das respostas que são obtidas para a grande maioria dos sistemas experimentais, lidar com as respostas da interface para um sinal de grande amplitude é na maioria das vezes inviável. Como forma de facilitar a linearização das respostas obtidas, geralmente utiliza-se sinais de pequena amplitude ( $\Delta E = 5 \text{ mV}$ ).

O diagrama de Nyquist é uma das formas de representar graficamente os resultados obtidos. Esse diagrama consiste de uma série de pontos, onde cada um representa a grandeza e a direção do vetor de impedância para uma determinada frequência. O diagrama é um plano complexo (real e imaginário) de coordenadas cartesianas, onde se tem nas abscissas a parte real (termos resistivos, componente real da impedância  $Z'$ ) e nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos, componente imaginária da impedância  $Z''$ ) (WOLYNEC, 2003).

Uma característica interessante do diagrama de Nyquist, que dá a ele uma grande vantagem, é o formato da curva que possibilita visualizar os efeitos da resistência ôhmica, onde a altas frequências podem extrapolar o semicírculo para a esquerda até interceptar o eixo real e daí, encontrar o valor da resistência ôhmica.

Uma outra característica do diagrama de Nyquist, que é uma desvantagem, uma limitação desse diagrama, é que como a frequência não aparece de forma explícita, e ainda, apesar da resistência ôhmica e a resistência de polarização poderem ser obtidas com facilidade, o valor da capacitância só poderá ser calculado após obter as informações da frequência (SANTOS, 2013). A Figura 11 mostra um diagrama de Nyquist onde ( $Z''$ ) representa o componente imaginário da impedância que vai contra ( $Z'$ ) o componente real da impedância, tendo as frequências ( $\omega$ ) como parâmetros.

Figura 11 - Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo



Fonte: Santos, 2013

### 3.7.4. Potencial de circuito aberto

O potencial de circuito aberto OCP (do inglês *Open-Circuit Potential*), é a diferença de potencial entre o metal e a solução. Também conhecida como potencial de eletrodo, é medido em relação a um eletrodo de referência. Ou seja, o potencial de circuito aberto, OCP, é o potencial medido em relação a um eletrodo de referência (FATIBELLO FILHO et al., 2023).

Para Wei et al. (WEI et al., 1993), a medição de potencial de circuito aberto (OCP) tem sido uma técnica importante para investigar vários processos eletroquímicos, como a corrosão dos metais, efeitos fotoeletrônicos em materiais semicondutores e baterias secundárias. O OCP geralmente reflete os complexos fenômenos de descarga que estão associados com o relaxamento potencial dentro da camada dupla elétrica de um eletrodo e/ou com o efeito de quimissorção no processo de eletrodo.

Os planejamentos experimentais são geralmente projetados para alcançar uma situação de equilíbrio, onde todas as reações anódicas e catódicas procedem a uma taxa finita igual. Conseqüentemente, o fluxo de corrente é zero

e a tensão correspondente a esta corrente zero é definida como o potencial do circuito aberto (WEI; HSUEH; JANG, 1993).

Quando um metal é imerso em uma solução eletrolítica, se estabelece uma interface entre o condutor metálico e o condutor iônico que é caracterizada por uma distribuição não homogênea de cargas (ARYA; JOSEPH, 2021).

OCP é o potencial de equilíbrio que é medido enquanto o circuito está aberto, o que significa que nenhuma corrente está fluindo e nenhuma tensão externa é aplicada. O OCP é medido como o potencial livre entre os eletrodos de trabalho e de referência quando nenhuma corrente líquida flui dentro do circuito (SOUZA et al., 2009).

Portanto, segundo Arya e Joseph (ARYA; JOSEPH, 2021), o OCP retrata o comportamento de corrosão real quando um componente está em um ambiente corrosivo, e pode ser considerado como uma medição realizada instantaneamente enquanto ocorre. A medida do OCP também é conhecida como teste potenciométrico. Essas medições revelam o estado potencial eletroquímico de um material usando eletrólitos ao longo do tempo.

É importante destacar que na interface, ocorrem fenômenos de superfície, definidos pela adsorção de moléculas do solvente, íons do eletrólito e de outras moléculas presentes. Isso além dos processos de transferência de carga.

Para que o OCP seja influenciado pela natureza e composição do eletrólito e das reações de corrosão envolvidas, é interessante que se mantenha as medições sob uma temperatura constante (SOUZA et al., 2009).

O OCP pode corresponder, sob condições ideais, a um potencial de equilíbrio termodinâmico, obedecendo à equação de Nernst.

Para a etapa eletroquímica, pode-se aplicar a equação de Nernst:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{Equação 10}$$

Onde tem-se:

$\Delta E^0$  = potencial padrão de célula;

$\Delta E$  = potencial de célula observado;

$R$  = constante universal dos gases (8,314 J / K mol);

$T$  = temperatura absoluta (K);

$n$  = número de elétrons envolvidos;

$F$  = é a carga elétrica de um mol de elétrons, constante de Faraday ( $9,649 \times 10^4$  C mol<sup>-1</sup>);

$[C]^c \cdot [D]^d$  = concentrações das espécies ativas dos produtos da reação de oxidação-redução, elevadas a seus respectivos coeficientes estequiométricos;

$[A]^a \cdot [B]^b$  = concentrações das espécies ativas dos reagentes da reação, elevadas a seus respectivos coeficientes estequiométricos.

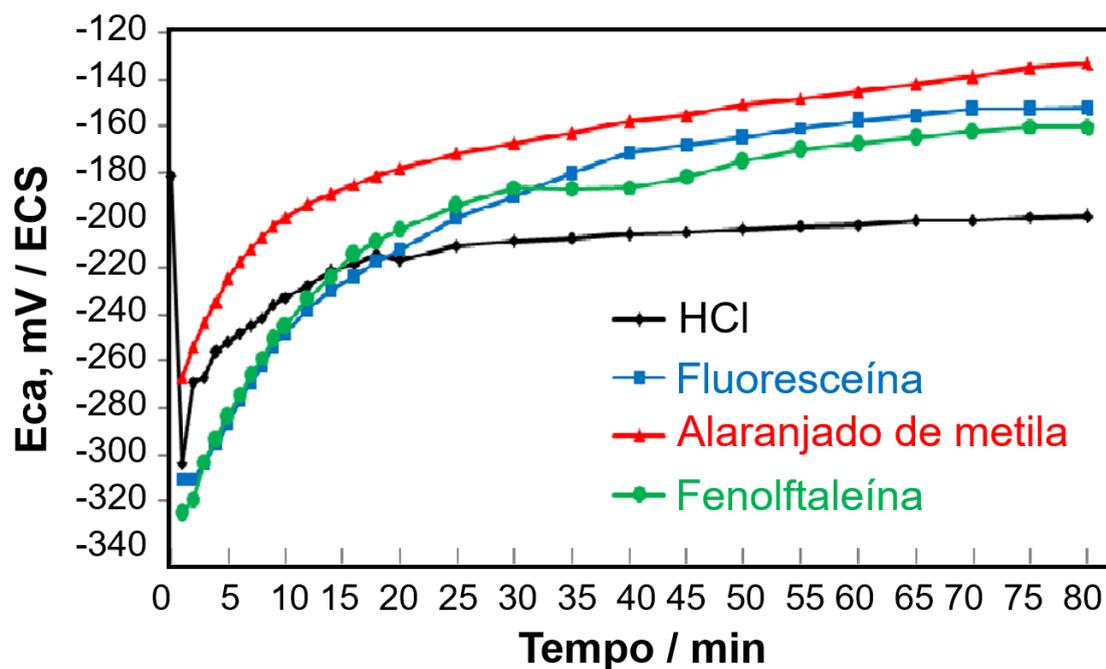
Quando se substitui as constantes na fórmula e realiza-se as operações considerando a temperatura de 25 °C (298,15 K), passa-se a ter:

$$\Delta E = \Delta E^0 + \frac{0,0592}{n} \ln \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad \text{Equação 11}$$

A equação de Nernst relaciona o potencial padrão de célula com as atividades (concentrações efetivas) dos componentes de uma reação redox. Em outras palavras, relaciona o potencial observado e o potencial padrão, bem como também as atividades das espécies eletroativas.

Um exemplo da aplicação da medição de potencial de circuito aberto foi realizado para avaliar inibidores de corrosão. Segundo Souza et al. (SOUZA et al., 2009) foi constatado que na ausência dos inibidores, as curvas de OCP em função do tempo obtidas (Figura 12), evoluíram para potencial constante (potencial de corrosão –  $E_{\text{corr}}$ ). A presença dos inibidores fez com que os valores de  $E_{\text{corr}}$  se tornassem menos positivos em relação ao sistema sem inibidores, sugerindo um efeito de adsorção das moléculas orgânicas e uma inibição de processos catódicos (oxidação da liga) na superfície metálica.

Figura 12 - Potenciais de circuito aberto em função do tempo



Fonte: Adaptado de SOUZA et al., 2009. Potenciais de circuito aberto em função do tempo, para aço AISI 304, em meio de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup>, em ausência e presença de inibidores (alaranjado de metila (AM), fluoresceína (FL) e fenolftaleína (FE)).

## **4. METODOLOGIA**

### **4.1. Preparo de corpos de prova**

Amostras de aço inox 304 na forma de placas gentilmente fornecidas pela empresa Aperam South America (Timóteo, Brasil) foram utilizadas. Para condução dos ensaios eletroquímicos, as amostras de aço foram submetidas a uma etapa de recorte para a obtenção de corpos de prova (placas) com dimensões adequadas para uso nos ensaios eletroquímicos: 8,0 mm × 8,0 mm.

Após o recorte dos corpos de prova, estes foram submetidos a uma etapa de polimento em tecido metalográfico utilizando suspensão de alumina 1,0 µm até a obtenção de uma superfície espelhada. Em seguida, os corpos de prova foram exaustivamente lavados com água deionizada e levados ao banho ultrassom em etanol anidro para limpeza final da superfície metálica.

### **4.2. Preparo de reagentes e solução**

A quitosana de baixo peso molecular (grau de desacetilação de 85%) foi adquirida da Sigma-Aldrich; HCl e KI foram comprados da Neon. A solução-estoque quitosana de 10.000 ppm foi preparada em ácido acético a 1,0% (v/v), enquanto a solução-estoque de KI de 5.000 ppm foi preparada em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Todas as soluções aquosas foram preparadas com água ultrapura ( $\rho > 18,2$  MΩ cm) fornecida por um sistema de purificação Milli-Q®.

### **4.3. Ensaios eletroquímicos de corrosão**

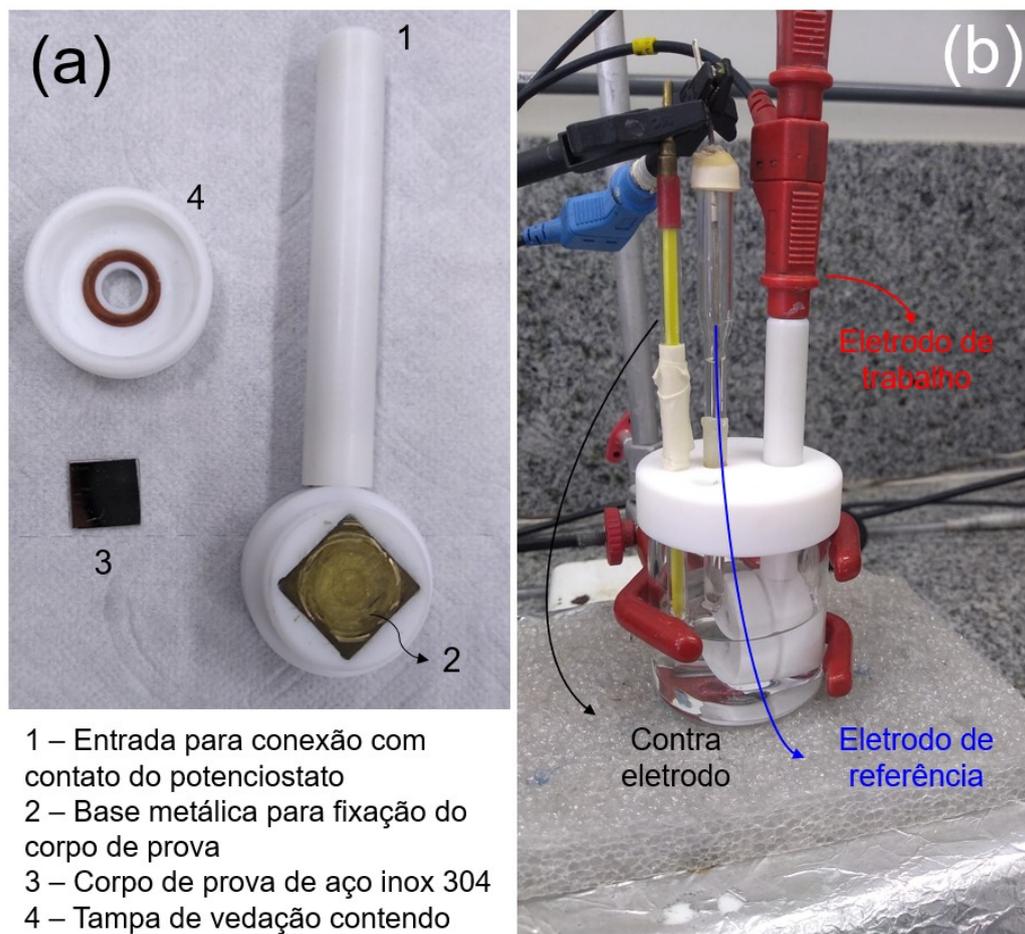
Para os ensaios de OCP, curvas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos foi utilizada (volume de 50 mL). O conjunto de três eletrodos foi formado pelo corpo de prova de aço inox 304 como eletrodo de trabalho, uma placa 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 8,0 mm × 8,0 mm) 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>. A Figura 13 apresenta imagens do sistema empregado para a montagem do eletrodo de trabalho e da célula eletroquímica. O equipamento utilizado nos ensaios eletroquímicos foi um potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT 128 N (Metrohm) gerenciado pelo software Nova (Versão 1.11) instalado no Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa.

Como meio corrosivo foi utilizada solução de ácido clorídrico (HCl) 0,5 mol L<sup>-1</sup> preparada em água ultrapura, na ausência e presença de diferentes concentrações de quitosana (baixa peso molecular e grau de desacetilação de 85%): 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm e 500 ppm. Também foram realizados ensaios na presença de iodeto de potássio (KI) como aditivo, para avaliar possíveis efeitos sinérgicos, sendo empregadas neste caso as seguintes concentrações: 100 ppm e 200 ppm.

Os ensaios de curva de polarização potenciodinâmica foram realizados utilizando a técnica de voltametria de varredura linear (LSV, do inglês *Linear Sweep Voltammetry*) com janela de potenciais de -0,55 V a 0,0 V e velocidade de varredura de potenciais de 1,0 mV s<sup>-1</sup>. No caso dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, estes foram realizados com potencial aplicado igual ao OCP, intervalo de frequências de 100,0 mHz a 10,0 KHz (10 pontos de cada) e amplitude de 10 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.

Figura 13 - (a) Montagem do corpo de prova para uso como eletrodo de trabalho e (b) célula eletroquímica de três eletrodos utilizada



Fonte: Autoria própria (2023)

### 4.3. Ensaios de caracterização química e morfológica

Para colaborar na elucidação do possível mecanismo de inibição da quitosana, análises de caracterização morfológica e química da superfície metálica dos corpos de prova de aço inox foram conduzidas. Neste sentido, foram empregues as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia Raman.

As análises morfológicas auxiliaram na caracterização de eventuais alterações da morfologia da superfície corrosiva na presença de quitosana/KI. As análises espectroscópicas contribuíram para avaliar a adsorção da quitosana sobre a superfície a partir do registro de bandas ativas referentes a esta macromolécula.

As análises de MEV foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura JEOL, modelo JSM-6010LA, equipado com microsonda para análise química por EDX.

As caracterizações por espectroscopia Raman foram conduzidas em um espectrômetro Micro-Raman InVia Renishaw equipado com linha de excitação de 514 nm.

As caracterizações de FT-IR foram realizadas em espectrofotômetro Varian 660-IR.

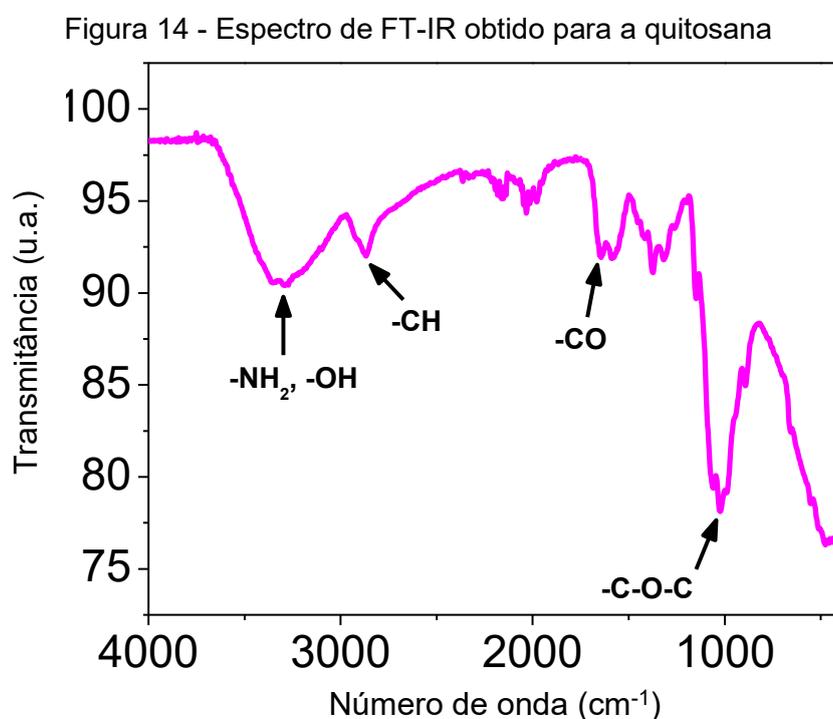
Todos os equipamentos mencionados encontram-se instalados nos Departamentos de Química ou Física da Universidade Federal de Viçosa.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1. Caracterização por FT-IR do bio-polímero quitosana

Neste trabalho, a espectroscopia FT-IR foi aplicada na caracterização da quitosana utilizada nos ensaios de inibição de corrosão, com o intuito de identificar os grupos funcionais presentes na estrutura deste bio-polímero que poderiam favorecer o processo de interação com a superfície metálica do aço inox 304.

Na Figura 14 é apresentado o espectro de FT-IR obtido para a quitosana sólida.



Fonte: Autoria própria (2023)

Interpretando o espectro de FT-IR representado na Figura 14, a região situada entre  $3500 \text{ cm}^{-1}$  e  $3200 \text{ cm}^{-1}$  foi possível constatar a presença da larga banda de absorção característica dos grupos amina  $-\text{NH}_2$  e hidroxila ( $-\text{OH}$ ). No intervalo entre  $2980 \text{ cm}^{-1}$  e  $2750 \text{ cm}^{-1}$ , o espectro caracteriza bandas de grupos ( $-\text{CH}$ ). Na região entre  $1850 \text{ cm}^{-1}$  e  $1540 \text{ cm}^{-1}$ , observa-se as bandas de grupos carbonila ( $-\text{CO}$ ). A região do espectro de  $1260 \text{ cm}^{-1}$  a  $1000 \text{ cm}^{-1}$  apresentou bandas de absorção atribuídas ao grupo  $-\text{COC}$  (SILVERSTEIN; WEBSTER;

KIEMLE, 2007). A presença de grupos funcionais contendo os heteroátomos eletronegativos N e O, além de ligações  $\pi$ , na estrutura da quitosana são primordiais para justificar os esforços no sentido de avaliar a sua potencialidade como inibidor de corrosão para o aço inox 304, visto que podem promover a sua interação com a superfície metálica com a formação de uma camada protetiva.

## 5.2. Ensaio eletroquímico de corrosão

### 5.2.1. OCP e Curvas de Polarização Potenciodinâmica

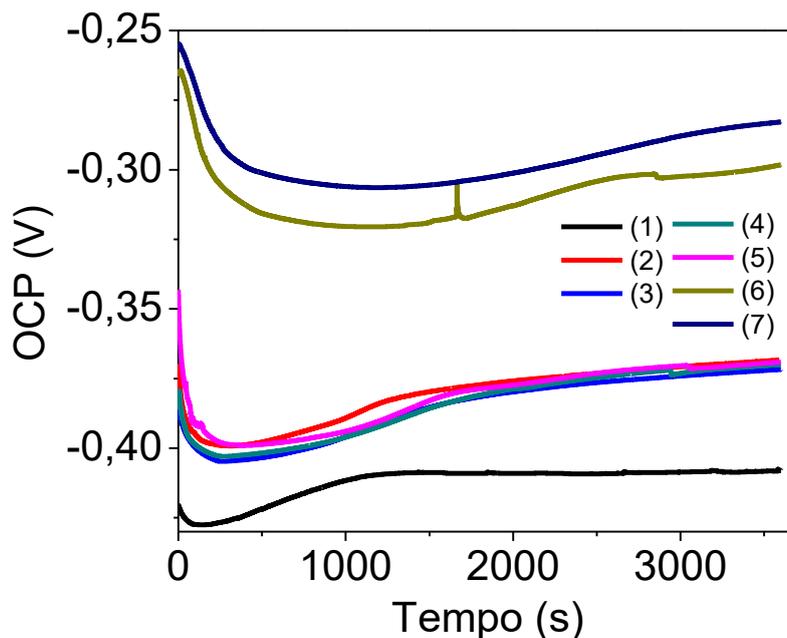
A seguir estão apresentadas as curvas de OCP e de polarização potenciodinâmica obtidas para o aço inox 304 em meio de HCl na ausência e presença de quitosana e KI em diferentes concentrações. Os valores de OCP obtidos após 1 h foram bastante concordantes com os valores de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) fornecidos pelas curvas de polarização. Observou-se que ambos se deslocaram para valores menos negativos na presença de CTS e KI, indicando a formação de uma camada protetora na superfície do aço 304. Além disso, com base nas densidades de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ), foram calculadas as respectivas percentagens de inibição pela Equação 12:

$$I(\%) = \left( \frac{j_{corr}^0 - j_{corr}^i}{j_{corr}^0} \right) \times 100\% \quad \text{Equação 12}$$

sendo  $j_{corr}^0$  e  $j_{corr}^i$  as densidades de corrente de corrosão na ausência e presença de inibidor (CHAUHAN et al. 2018).

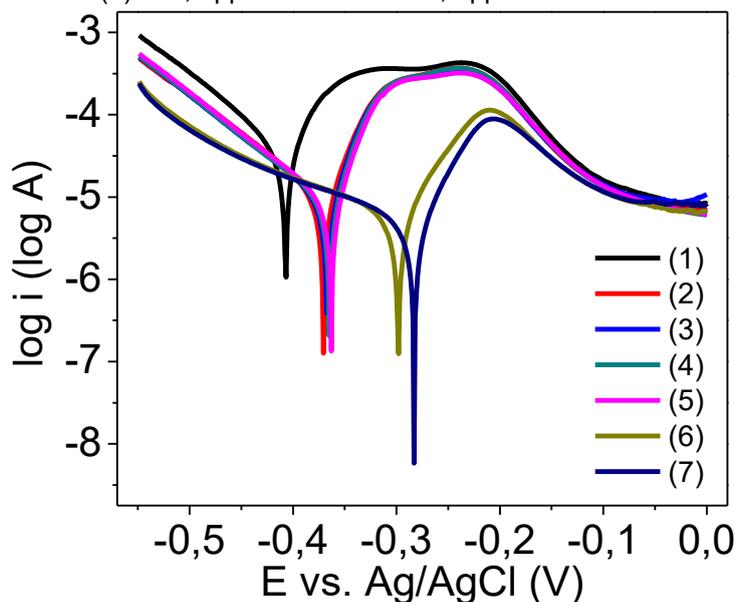
As Figuras 15 e 16 apresentam as curvas de OCP e de polarização potenciodinâmica obtidas para o aço inox 304 em meio de HCl na ausência e presença de quitosana e KI em diferentes concentrações.

Figura 15 - Medidas do potencial de circuito aberto (OCP, do inglês *Open Circuit Potential*) para o aço inox 304 em meio de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> contendo diferentes concentrações de quitosana e KI: (1) 0,0 ppm, (2) 50,0 ppm de CTS, (3) 100,0 ppm de CTS, (4) 200,0 ppm de CTS, (5) 500,0 ppm de CTS, (6) 200,0 ppm de CTS + 50,0 ppm de KI e (7) 200,0 ppm de CTS + 100,0 ppm de KI.



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 16 - Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para o aço inox 304 em meio de HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  contendo diferentes concentrações de quitosana e KI: (1) 0,0 ppm, (2) 50,0 ppm de CTS, (3) 100,0 ppm de CTS, (4) 200,0 ppm de CTS, (5) 500,0 ppm de CTS, (6) 200,0 ppm de CTS + 50,0 ppm de KI e (7) 200,0 ppm de CTS + 100,0 ppm de KI.



Fonte: Autoria Própria (2023).

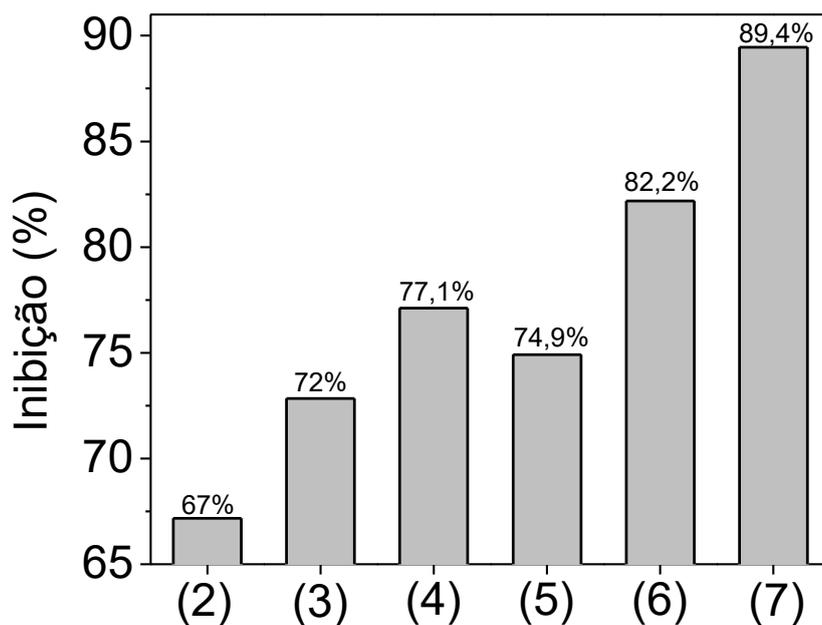
A Tabela 4 reúne vários parâmetros eletroquímicos extraídos das curvas de OCP (Figura 15) e das regressões de Tafel ajustadas para as curvas de polarização potenciodinâmica da Figura 16.

Tabela 4 - Parâmetros registrados a partir das curvas de polarização obtidas para aço inox 304 em meio de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença de quitosana e KI em diferentes concentrações.

C(CTS) (ppm)	C(KI) (ppm)	OCP (mV)	E <sub>corr</sub> (mV)	b <sub>c</sub> (mV dez <sup>-1</sup> )	b <sub>a</sub> (mV dez <sup>-1</sup> )	j <sub>corr</sub> (μA cm <sup>-2</sup> )	I (%)*	R <sub>p</sub> (Ω)
0,0	0,0	-408	-406	96	51	78	---	423
50,0	0,0	-372	-370,3	102	40	26	67	1108
100,0	0,0	-373	-368	103,1	37	21	72	1268
200,0	0,0	-371	-363	105	35	17,9	77,1	1437
500,0	0,0	-363	-358	116	35,8	19,6	74,9	1373
200,0	50,0	-298	-298	228,2	60,6	13,9	82,2	3388
200,0	100,0	-283	-282	124,0	46,9	8,3	89,4	4068

Fonte: Autoria própria

Figura 17 - Curva da porcentagem de inibição para aço inox 304 em meio de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> contendo diferentes concentrações de quitosana e KI: (2) 50,0 ppm de CTS, (3) 100,0 ppm de CTS, (4) 200,0 ppm de CTS, (5) 500,0 ppm de CTS, (6) 200,0 ppm de CTS + 50,0 ppm de KI e (7) 200,0 ppm de CTS + 100,0 ppm de KI.



Fonte: Autoria Própria (2023).

Conforme mostrado na Tabela 4 e Figura 17, quando utilizado isoladamente, o bio-polímero CTS proporcionou sua inibição máxima na concentração de 200,0 ppm. Objetivando-se explorar possíveis efeitos sinérgicos dos íons iodetos com compostos orgânicos, o sal KI foi empregado em conjunto com a CTS. Fazendo-se isso, foi possível atingir uma inibição de aproximadamente 90% com a adição de apenas 100 ppm de KI ao meio corrosivo. Ainda, é possível observar

que a densidade de corrente diminuiu tanto para o processo anódico quanto para o catódico (Figura 16), indicando que os inibidores (CTS+KI) atuaram tanto na dissolução do metal quanto na redução dos íons hidrogênio (CHAUHAN et al. 2018).

### 5.2.2. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Considerando-se (as melhores condições de inibição obtidas para quitosana e a mistura quitosana/KI) os estudos anteriores de OCP e polarização potenciodinâmica, medidas de EIS foram realizadas para investigar o efeito desses compostos sobre as respectivas resistências de transferência de carga ( $R_{ct}$ ). A resistência de transferência de carga é um parâmetro muito importante e é inversamente proporcional à taxa de corrosão (LIU; LI; LI, 2013).

Os diagramas de Nyquist obtidos para os corpos de prova de aço inox 304 nos diferentes meios são mostrados na Figura 18. Nas Figuras 19 (a) e (b) são apresentados os respectivos circuitos elétricos equivalentes ajustados para os diagramas de Nyquist obtidos na ausência e presença dos inibidores propostos. Os elementos elétricos apresentados nestes circuitos incluem resistência de solução ( $R_s$ ), resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ), elemento de fase constante representando a dupla camada elétrica ( $CPE_{dl}$ ), e resistência elétrica dos produtos de corrosão ( $R_{pr}$ ) em paralelo com  $CPE_{pr}$ . O diâmetro do semicírculo verificado na região de alta frequência dos diagramas de Nyquist representa o valor de  $R_{ct}$ . Assim, esta resistência aumentou gradativamente com a adição de CTS e KI no meio corrosivo. O valor de  $R_{ct}$  passou de 505  $\Omega$  para 1360  $\Omega$  e 2740  $\Omega$  quando CTS e CTS/KI foram adicionados ao meio (200 ppm de CTS; 200 ppm de CTS mais 100 ppm de KI), respectivamente, demonstrando a eficiência e sinergia (quando combinados) dessas substâncias ou compostos em inibir o processo corrosivo formando uma camada protetora sobre a superfície do aço inox 304.

Figura 18 - Espectros de Nyquist obtidos para o aço inox 304 em meio de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença de quitosana e KI.

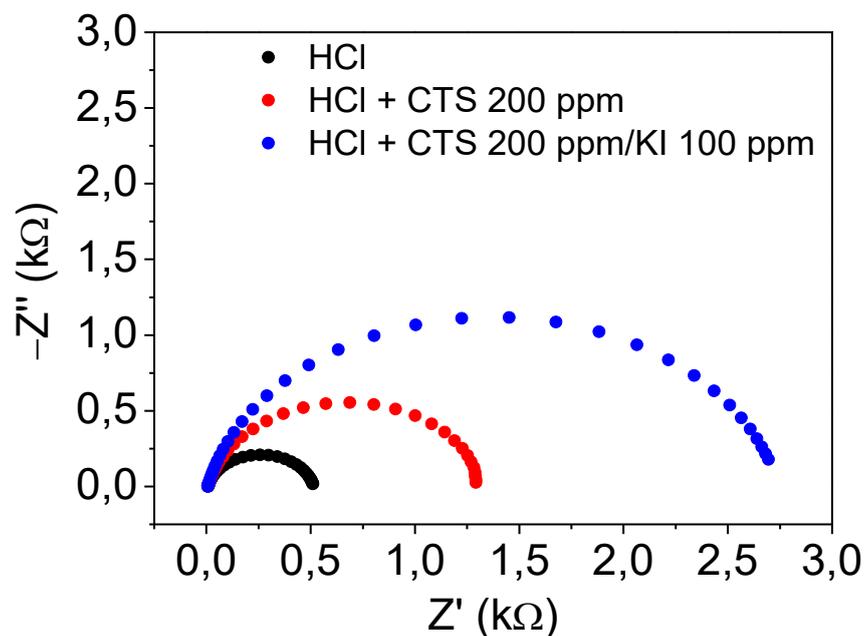
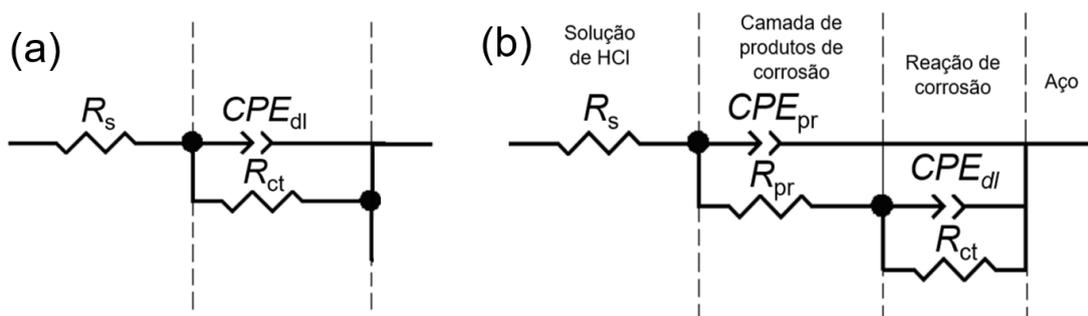


Figura 19 - Circuitos elétricos equivalentes empregados para ajustar os espectros de Nyquist na (a) ausência e (b) presença de inibidor



Fonte: Adaptado de (LIU; LI; LI, 2013).

$R_s$  - resistência de solução;

$R_{ct}$  - resistência de transferência de carga;

$R_{pr}$  - resistência de corrosão em paralelo;

$CPE_{dl}$  - capacitor de interface meio corrosivo/produto da corrosão;

$CPE_{pr}$  - capacitor paralelo de produto da corrosão.

A comparação dos resultados obtidos com demais fontes bibliográficas que utilizaram quitosana e KI, está brevemente descrita nos próximos parágrafos.

A aplicação da quitosana em combinação com KI para a proteção de aço

carbono foi estudada em solução de ácido sulfâmico  $1,0 \text{ mol L}^{-1}$  por Gupta (GUPTA et al., 2018). Os resultados indicaram que a eficiência da inibição nas concentrações do inibidor de 200 ppm de quitosana, adicionado 5 ppm de KI, foi atingido um valor de 90% de eficiência da inibição.

Outro estudo semelhante foi realizado, foi por Solomon et al. (2017). O aço utilizado foi o St37, imerso em solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  15% (m/v). A combinação de quitosana e KI, foram obtidas taxas de inibição acima de 92%. Com o aumento de temperatura, houve aumento da eficiência de inibição atingindo o valor máximo de 99,7% a  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Como demonstrado anteriormente, esse estudo indicou uma porcentagem de inibição 89,4% para a mistura 200,0 ppm de quitosana com 50,0 ppm de KI sendo estudado o aço inoxidável AISI 304 em solução de 0,1 M de HCl.

Importante destacar que em cada estudo foi utilizado corpo de prova e soluções diferentes. A imersão foi realizada sem movimentação, o que pode influenciar o resultado da inibição de corrosão uma vez a solução em torno do corpo de prova tende a se manter. Outro ponto relevante é que no estudo realizado, não foi considerado a influência da temperatura durante os ensaios.

### 5.3. MEV e Raman

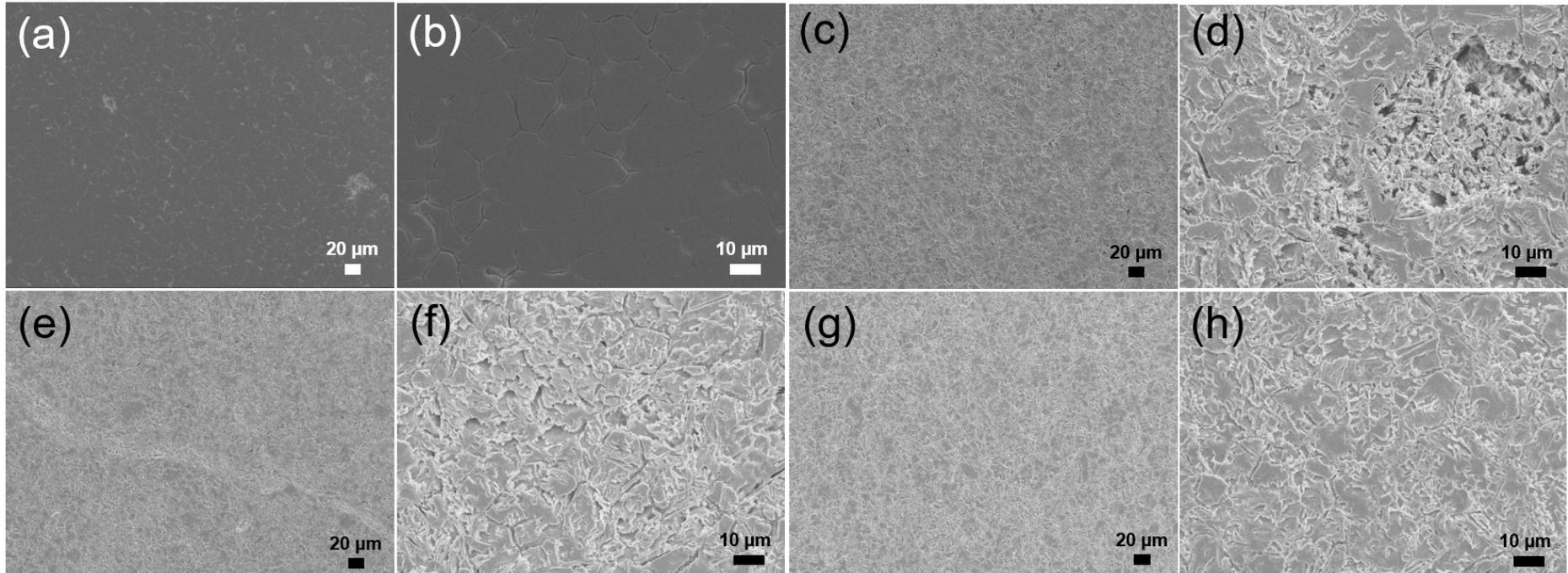
Para investigar os aspectos morfológicos e químicos do processo corrosivo do aço inox 304 em meio de HCl na presença dos inibidores propostos (quitosana + KI), foram realizadas análises de MEV e espectroscopia Raman. Estas caracterizações foram conduzidas para corpos de prova que foram imersos por 24 horas em solução de HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e presença de CTS 200 ppm ou da mistura de CTS 200,0 ppm e KI 100,0 ppm.

Nas Figuras 20 (a)-(h) encontram-se organizadas as imagens de MEV obtidas para a superfície do aço inox 304 sujeita aos diferentes tratamentos mencionados. A morfologia inicialmente lisa do aço inoxidável 304 (Figuras 20 (a) e (b)) foi perdida em toda superfície metálica após o período de 24h em que o corpo de prova ficou imerso em meio de HCl (Figuras 20 (c) e (d)). Houve o surgimento de grandes áreas de degradação como consequência do severo ataque corrosivo provocado pela solução ácida.

Observando-se as imagens de MEV obtidas para o corpo de prova utilizado no teste realizado com a solução contendo 200 ppm de CTS (Figuras 20 (e) e (f)), percebe-se que as áreas atacadas foram menores que aquelas observadas sob a condição anterior. Outro fator relevante a ser considerado é a presença de pite nas condições que sofreram corrosão onde é possível observar que a adição de inibidores reduziu esses pontos. O processo de corrosão foi minimizado e houve a formação de uma camada de revestimento protetor sobre a superfície do aço inoxidável.

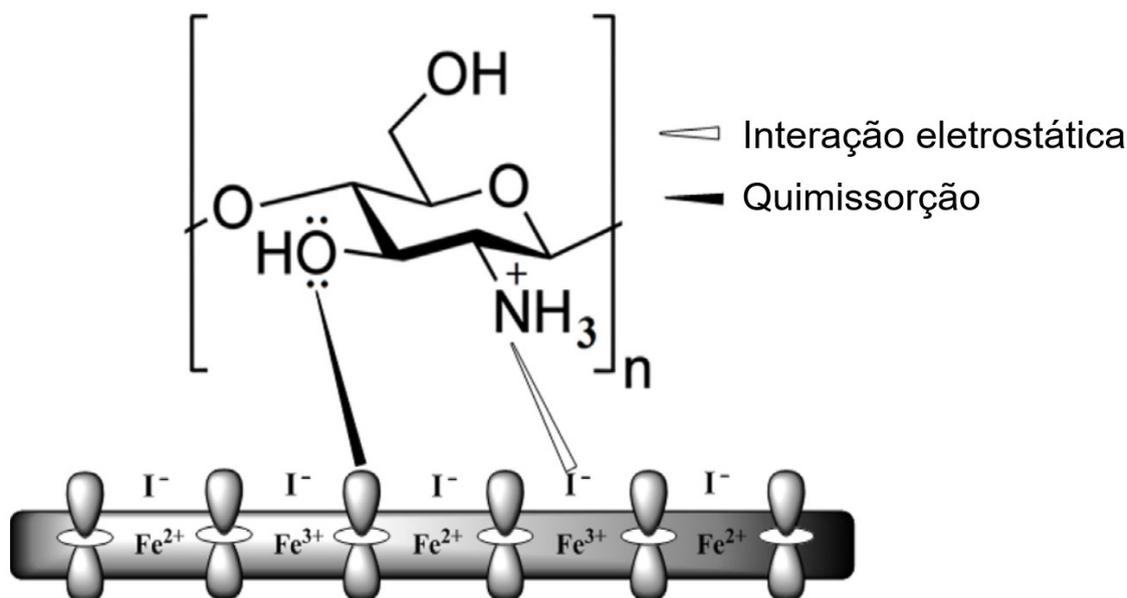
As áreas que sofreram corrosão reduziram consideravelmente quando o corpo de prova foi exposto à solução contendo 200 ppm de CTS e 100 ppm de KI, conforme evidenciado pelas imagens de MEV das Figuras 20 (g) e (h). As áreas corroídas foram minimizadas de forma significativa. O conjunto de imagens de MEV sugerem a formação/adsorção de uma camada densa de biopolímero sobre a superfície do aço. Os grupos funcionais nitrogenados e oxigenados presentes na estrutura da quitosana, conforme determinado pelas análises de FT-IR, favorecem a adsorção na superfície metálica do aço inoxidável formando assim uma camada protetora aderente (GUPTA et al., 2018). Ademais, os íons iodeto atuam intensificando esta adsorção pelo estabelecimento de interações eletrostáticas, conforme esquematizado na Figura 21.

Figura 20 - Imagens de MEV obtidas em diferentes ampliações (500× e 2000×) para os corpos de prova de aço inox 304 antes (a, b) e após 24 h de imersão nos seguintes meios: (c, d) HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, (e, f) HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> contendo 200,0 ppm de CTS e (g, h) HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> contendo 200,0 ppm de CTS/100,0 ppm de KI



Fonte: Autoria própria (2023).

Figura 21 - Representação esquemática das possíveis vias de interação do bio-polímero quitosana sobre a superfície metálica na presença do KI.



Fonte: Adaptado de (GUPTA et al., 2018).

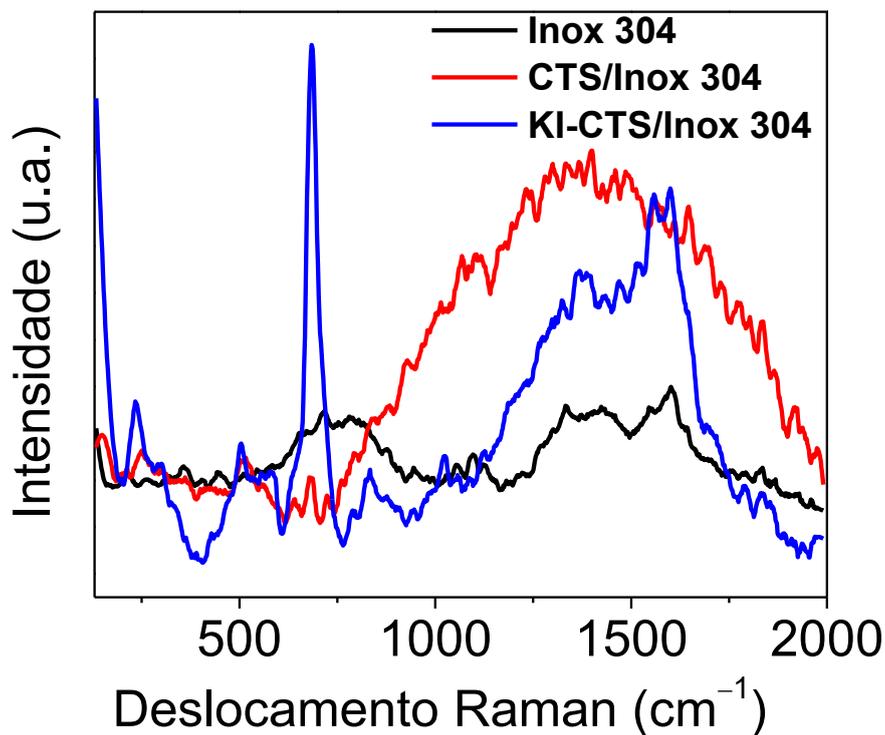
Os resultados obtidos com a espectroscopia Raman evidenciaram a formação de uma camada protetiva decorrente da adsorção da CTS e KI na superfície do aço inoxidável. Após 24h da imersão dos corpos de prova nas diferentes soluções, os espectros Raman mostrados na Figura 22 foram registrados para a superfície dos corpos de prova.

A quitosana contém sítios polares que favorecem o aumento da solubilidade na solução e aumentam sua capacidade de interagir com a superfície do metal. A adsorção na superfície metálica ocorre através dos sítios polares ou grupos funcionais  $-\text{OH}$  (hidroxila) e  $-\text{NH}_2$  (amino). A quitosana possui capacidade tanto de fisorção quanto de quimissorção. A quimissorção ocorre comumente através do compartilhamento de elétrons, ou seja, doação de um par de elétrons não compartilhados de heteroátomos de nitrogênio (N) e oxigênio (O). A fisorção ou adsorção eletrostática ocorre através das interações eletrostáticas (iônicas) entre a superfície metálica com carga e moléculas de quitosana também carregadas. Em soluções aquosas, alguns dos substituintes polares da quitosana como os grupos  $-\text{OH}$  (hidroxila) e  $-\text{NH}_2$  (amino) sofrem protonação e são convertidos em suas formas carregadas ou catiônicas. Em contrapartida, a superfície metálica do aço torna-se carregada negativamente

em decorrência do acúmulo de contra-íons dos eletrólitos carregados positivamente na superfície do metal (VERMA; QURAISHI, 2021).

O surgimento de uma banda larga entre 1000 e 2000  $\text{cm}^{-1}$  para o corpo de prova exposto à solução ácida contendo quitosana indica a presença deste bio-polímero adsorvido na superfície metálica. Um resultado similar foi apresentado recentemente por Blanda et al. (BLANDA et al., 2019), trabalhando com revestimentos de quitosana depositados sobre aço. O pico acentuado em torno de 685  $\text{cm}^{-1}$  pode estar associado à presença do sal KI na superfície do aço inoxidável.

Figura 22 - Espectros Raman registrados para aço inox 304 após 24 h de imersão em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença de quitosana e KI sendo 0,0 ppm de CTS; 200,0 ppm de CTS e 200,0 ppm de CTS/100,0 ppm de KI.



Fonte: Autoria própria (2023).

Os resultados de EIS, MEV e Raman confirmaram a adsorção da quitosana formando uma camada protetiva e sua cinergia com a adição do KI, melhorou os resultados de inibição, na superfície metálica do aço inoxidável 304. O conjunto de resultados expressa o potencial da quitosana como inibidor de corrosão do aço inoxidável 304 em meio ácido.

## 6. CONCLUSÕES

A estudo da quitosana apresentou resultados promissores como inibidor de corrosão para o aço inoxidável 304 em solução de HCl, indicando potencial que poderá gerar melhorias nos para processos industriais.

A caracterização do processo de corrosão do aço inox 304 em meio de HCl na presença e ausência do inibidor proposto através de ensaios eletroquímicos, sendo estes: potencial de circuito aberto (OCP), curva de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica foi concluído integralmente.

Os parâmetros eletroquímicos relativos à corrosão do aço inox 304 nos diferentes meios foram obtidos, incluindo potenciais de corrosão, densidades de corrente de corrosão, taxas de inibição, coeficientes de Tafel, resistências à polarização e resistências de transferência de carga. O conjunto de resultados mostrou que a adição de quitosana no nível de concentração de 200 ppm apresentou o melhor desempenho em termos de inibição da corrosão, fornecendo uma taxa de inibição de 77,1% e aumento da resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$ ), sugerindo que a quitosana retarda a reação de transferência de carga e a corrosão que ocorre na superfície do aço, formando uma película protetora na superfície. A adição de 100 ppm de iodeto de potássio (KI) na solução de quitosana 200 ppm, aumentou a eficiência da inibição da corrosão, sendo verificada uma taxa de inibição de 89,4%.

A caracterização morfológica (realizada a partir do MEV) e química (através de medidas de espectroscopia Raman) das superfícies dos corpos de prova de aço inoxidável 304, propiciou a obtenção de evidências que indicam o recobrimento da superfície com uma camada protetiva formada pelo biopolímero quitosana/KI. Os grupos funcionais nitrogenados e oxigenados presentes em sua estrutura, favorecem a adsorção na superfície metálica, a qual é intensificada pelo ânion iodeto.

Com os resultados obtidos nesse trabalho, conclui-se que a quitosana é um potencial inibidor de corrosão para aço inox 304 em meio de ácido clorídrico, e a adição de iodeto de potássio contribui para a obtenção de melhores resultados devido ao sinergismo de ambas as espécies.

Os resultados apresentados nesta dissertação poderão contribuir com os

diversos setores produtivos (siderurgia, indústria de bens de capital e outros) ao gerar informações técnicas quanto ao comportamento da quitosana quando utilizada como inibidor verde de corrosão em aço inoxidável 304.

## 7. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos nesta dissertação abrem o caminho para diversos trabalhos futuros envolvendo o emprego de bio-polímeros como inibidores verdes de corrosão. Ainda sobre o uso de quitosana como inibidor para aço inox 304 em meio de ácido clorídrico, estudos eletroquímicos em diferentes temperaturas e concentrações (pH) do meio corrosivo podem ser realizados para extração de parâmetros termodinâmicos e cinéticos a respeito do processo corrosivo na presença e ausência do inibidor. Uma linha de pesquisa muito interessante que pode ser explorada em trabalhos futuros se refere à reticulação de quitosanas modificadas através da incorporação de diferentes grupos funcionais aos grupos hidroxila e amino presentes em sua estrutura. Tais modificações podem aumentar os pontos de interação com a superfície metálica e, conseqüentemente, promover uma intensificação do seu comportamento como inibidor. Além do aço inox 304, tais novos inibidores verdes podem ser aplicados para outros diferentes tipos de aços e meios ácidos/salinos/básicos, a depender da aplicação usual do aço estudado.

## 8. REFERÊNCIAS

A240/A240M-16, A. **Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications**. American Society for Testing and Materials West Conshohocken, PA, 2016.

ABDALLAH, M.; FAWZY, A.; HAWSAWI, H. **Maltodextrin and chitosan polymers as inhibitors for the corrosion of carbon steel in 1.0 M hydrochloric acid**. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 15, p. 5650–5663, 2020.

ANANDHAVELU, S. et al. Chitin and chitosan based hybrid nanocomposites for super capacitor applications. **Journal of nanoscience and nanotechnology**, v. 17, n. 2, p. 1321–1328, 2017.

ARANHA, B. S. DOS R. **Caracterização física e eletroquímica do efeito de diferentes soluções no tratamento da superfície de ligas de alumínio**. 2015.

ARYA, S. B.; JOSEPH, F. J. Electrochemical methods in tribocorrosion. Em: **Tribocorrosion**. Elsevier. p. 43–77. 2021

ASFIA, M. P.; REZAEI, M.; BAHLAKEH, G. Corrosion prevention of AISI 304 stainless steel in hydrochloric acid medium using garlic extract as a green corrosion inhibitor: Electrochemical and theoretical studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 315, 2020.

ASHASSI-SORKHABI, H.; KAZEMPOUR, A. Chitosan, its derivatives and composites with superior potentials for the corrosion protection of steel alloys: A comprehensive review. **Carbohydrate Polymers**, v. 237, p. 116110, 2020.

ASLAM, R. et al. Ionic liquids derived from  $\alpha$ -amino acid ester salts as potent green corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl. **Journal of Molecular Liquids**, v. 318, p. 113982, 2020.

BLANDA, G. et al. Chitosan-Coating Deposition via Galvanic Coupling. **ACS Biomaterials Science & Engineering**, v. 5, n. 4, p. 1715–1724, 8 abr. 2019.

BOBARU, S. et al. Electron beam evaporated vs. magnetron sputtered nanocolumnar porous stainless steel: Corrosion resistance, wetting behavior and anti-bacterial activity. **Materials Today Communications**, v. 31, p. 103266, jun. 2022.

BUENO, W. A. Manual de espectroscopia vibracional, 1990.

BUTTREY, F. E. ; M. J. A. ; M. H. N. **Advanced electrochemical methods for food can evaluation**. 4. ed. [s.l.] Ironmaking and Steelmaking. v. 26. 1999.

- CALLISTER, W. D. C.; RETHWISCH, D. G. R. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 9. ed. Rio de Janeiro, RJ, 2016.
- CARDOSO, S. P. et al. Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 756–760, out. 2005.
- CHAUHAN, D. S., ANSARI, K. R., SOROUR, A. A., QURAISHI, M. A., LGAZ, H., SALGHI, R. Thiosemicarbazide and thiocarbohydrazide functionalized chitosan as ecofriendly corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution. **International journal of biological macromolecules**, v. 107, p.1747–1757, 2018.
- COLTHUP, N. **Introduction to infrared and Raman spectroscopy**. [s.l.] Elsevier, 2012.
- DE OLIVEIRA, J. J. M. **O Pré-Sal Brasileiro e o Problema da Corrosão por CO<sub>2</sub>**, 2018.
- DE SOUZA, F. S.; SPINELLI, A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. **Corrosion Science**, v. 51, n. 3, p. 642–649, mar. 2009.
- EDDIB, A. et al. Inhibitory action of non toxic compounds on the corrosion behaviour of 316 austenitic stainless steel in hydrochloric acid solution: Comparison of chitosan and cyclodextrin. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 7, n. 8, p. 6599–6610, 2012.
- EL-HADDAD, M. N. Chitosan as a green inhibitor for copper corrosion in acidic medium. **International journal of biological macromolecules**, v. 55, p. 142–149, 2013.
- FATIBELLO FILHO, O., SILVA, T. A., DE MORAES, F. C., & JANEGITZ, B. C. **Potenciometria: aspectos teóricos e práticos**. Edufscar, (2023).
- FAYOMI, O. S. I. et al. Effect of water-soluble chitosan on the electrochemical corrosion behaviour of mild steel. **Chemical Data Collections**, v. 17–18, p. 321–326, 2018.
- GARCIA, K. B.; BERNARDI, H. H.; SALES, R. DE C. M. **Análise de acidentes aéreos brasileiros motivados por corrosão no período de 2015 a 2020**. CIMATech, v. 1, n. 7, p. 27–39, 2020.
- GEBHARDT, F. et al. Characterization of electrophoretic chitosan coatings on stainless steel. **Materials Letters**, v. 66, n. 1, p. 302–304, 2012.
- GENTIL, V. **Corrosão**, LTC Livro Técnico e Científicos SA, 6 a edição, 2011.
- GUPTA, N. K. et al. Chitosan: A macromolecule as green corrosion inhibitor for mild steel in sulfamic acid useful for sugar industry. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 704–711, 2018.
- IBRAM - INSTITUTO BRASILEIRO DE MINERAÇÃO. **Processo de corrosão**

**faz com que 30% da produção mundial de ferro e aço seja desperdiçada,** 2020. Disponível em: <<https://ibram.org.br/noticia/processo-de-corrosao-faz-com-que-30-da-producao-mundial-de-ferro-e-aco-seja-desperdicada/#:~:text=Os%20dados%20mostram%20o%20quanto,R%24%2072%20bilh%C3%B5es%20por%20ano.>>. Acesso em: 27 mar. 2023.

KALYN, T. et al. Evaluation of the green inhibitor effect on the corrosion of pipeline steel in NS4 medium. **Procedia Structural Integrity**, v. 36, p. 313–317, 2022.

KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and functional polymers**, v. 46, n. 1, p. 1–27, 2000.

LE, X. T. et al. Covalent Grafting of Chitosan onto Stainless Steel through Aryldiazonium Self-Adhesive Layers. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 6, n. 12, p. 9085–9092, 2014.

LIU, Y.; LI, H.; LI, Z. EIS Investigation and Structural Characterization of Different Hot-Dipped Zinc-Based Coatings in 3.5% NaCl Solution. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 6, p. 7753–7767, 2013.

LUIZ CAMPOS, F. et al. **Análise quantitativa da perda de massa por oxidação em barras de aço carbono CA-50: Uma proposta metodológica para a contextualização do estudo da corrosão em cursos de engenharia civil/IFS**, 2018.

MATTOS, E. C. et al. Avaliação do uso de técnicas FT-IR para caracterização de cobertura polimérica de material energético. **Polímeros**, v. 14, n. 2, p. 63–73, jun. 2004.

MENNUCCI, M. M. **Influência de inibidores no comportamento de corrosão de aço CA-50 para armadura de estruturas de concreto**. São Paulo: Universidade de São Paulo, 29 set. 2006.

MICENE T., K. et al. **Estudo do comportamento elétrico pela técnica de espectroscopia de impedância e simulação numérica em ligas aerospaciais Al-2,0%Fe tratadas por refusão a laser em ácido sulfúrico**. maio 2014.

OKORONKWO, A. E.; OLUSEGUN, S. J.; OLUWASINA, O. O. The inhibitive action of chitosan extracted from Archachatina marginata shells on the corrosion of plain carbon steel in acid media. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, 2015.

OSCAR, R.; SILVA, M. M. S. Um potenciostato/galvanostato rápido de projeto nacional. 1983.

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

- RABIZADEH, T.; KHAMENEH ASL, S. Chitosan as a green inhibitor for mild steel corrosion: Thermodynamic and electrochemical evaluations. **Materials and Corrosion**, v. 70, n. 4, p. 738–748, 2019.
- RADDAHA, N. S. et al. Electrophoretic deposition of chitosan/ h-BN and chitosan/ h-BN/ TiO<sub>2</sub> composite coatings on stainless steel (316L) substrates. **Materials**, v. 7, n. 3, p. 1814–1829, 2014.
- RAMANATHAN, L. V. Corrosão e seu Controle, ed. **Hermus, São Paulo**, 1986.
- RAVI KUMAR, M. N. V. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive and Functional Polymers**, v. 46, n. 1, p. 1–27, 2000.
- RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in polymer science**, v. 31, n. 7, p. 603–632, 2006.
- RIVERA ORTIZ, I. et al. **Utilización del quitosano como recubrimiento orgánico para prevenir/inhibir la corrosión del concreto reforzado**. Revista ALCONPAT, v. 11, n. 2, p. 38–60, 1 maio 2021.
- SALIBA SILVA, A. M. **Desenvolvimento de um processo de fosfatação para protecao anticorrosiva em imas NdFeb**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2001.
- SANTOS, Cristiane Frauches dos et al. Síntese e avaliação experimental e teórica da atividade anticorrosiva de cloridratos de 4-fenil-5-(X-fenil)-1, 3, 4-tiadiazólio-2-fenilaminas. 2013.
- SCHIBICHESKI KURELO, B. C. E. et al. Improved saline corrosion and hydrogen embrittlement resistances of superaustenitic stainless steel by PIII nitriding. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 18, p. 1717–1731, maio 2022.
- SEDRIKS, A. J. Corrosion of Stainless Steels. Em: **Encyclopedia of Materials: Science and Technology**. [s.l.] Elsevier, 2001. p. 1707–1708.
- SHUFANG, Y. X. S. L. Z.; BAORONG, J. W. L. I. Y. H. O. U. Corrosion inhibition properties of water soluble chitosan and its degradation products for mild steel in seawater. **Journal of Chinese Society for Corrosion and protection**, v. 28, n. 6, p. 325–330, 2009.
- SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. Identificação espectrométrica de compostos orgânicos. Em: **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 2007. p. 490.
- SOLOMON, M. M. et al. Synergistic inhibition of St37 steel corrosion in 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution by chitosan and iodide ion additives. **Cellulose**, v. 24, n. 2, p. 931–950, 2017.
- SORKHI, L.; FARROKHI-RAD, M.; SHAHRABI, T. Electrophoretic deposition of

chitosan in different alcohols. **Journal of Coatings Technology and Research**, v. 11, n. 5, p. 739–746, 2014.

SOUTH AMERICA, A. **Raio-X: Aços inoxidáveis 304 e 410**. Disponível em: <<https://brasil.aperam.com/raio-x-acos-inoxidaveis-304-e-410/>>. Acesso em: 30 mar. 2023.

SOUTH AMERICA, A. **Aço Inoxidável, a solução perfeita para o desenvolvimento sustentável. Aço Inoxidável, a solução perfeita para o desenvolvimento sustentável**. 2021.

SOUZA, A. R. et al. **Medidas de potencial de circuito aberto: um experimento para o ensino de Eletroquímica**, 2009.

STUART, B. H. **Infrared spectroscopy: fundamentals and applications**. [s.l.] John Wiley & Sons, 2004.

TANWER, S.; SHUKLA, S. K. Recent advances in the applicability of drugs as corrosion inhibitor on metal surface: A review. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 5, p. 100227, 2022.

TEIXEIRA; D. T. Estudos da preparação de superfície da liga AA6063T5 e do desenvolvimento de revestimentos híbridos orgânico-inorgânico a base de siloxano-PMMA para aplicação anticorrosiva, 2010.

TULA SANABRIA, L.; CASCUDO, O.; HELENE, P. R. L. **Qualidade de armaduras para estruturas de concreto**. Anais do Congresso Iberoamericano de Patologia das Construções. 1997.

UMOREN, S. A. et al. Inhibition of mild steel corrosion in HCl solution using chitosan. **Cellulose**, v. 20, n. 5, p. 2529–2545, 2013.

UMOREN, S. A. et al. Evaluation of chitosan and carboxymethyl cellulose as ecofriendly corrosion inhibitors for steel. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 117, p. 1017–1028, 2018.

VERMA, C.; QURAIISHI, M. A. Chelation capability of chitosan and chitosan derivatives: Recent developments in sustainable corrosion inhibition and metal decontamination applications. **Current Research in Green and Sustainable Chemistry**, v. 4, p. 100184, 2021.

WEI, Y.; HSUEH, K. F.; JANG, G.-W. Monitoring the chemical polymerization of aniline by open-circuit-potential measurements. **Polymer**, v. 35, n. 16, p. 3572–3575, 1994.

WOLYNEC, Stephan. **Técnicas eletroquímicas em corrosão Vol. 49**. Edusp, 2003.

XUEHUI, P. et al. Inhibiting effect of ciprofloxacin, norfloxacin and ofloxacin on corrosion of mild steel in hydrochloric acid. **Chinese Journal of Chemical**

**Engineering**, v. 18, n. 2, p. 337–345, 2010.

YANG, S. et al. Effects of chitosan inhibitor on the electrochemical corrosion behavior of 2205 duplex stainless steel. **International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials**, v. 24, n. 11, p. 1260–1266, 2017.

ZAHER, A. et al. A combined computational and electrochemical exploration of the Ammi visnaga L. extract as a green corrosion inhibitor for carbon steel in HCl solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 103573, 2022.

ZHANG, W. et al. High-performance corrosion resistance of chemically-reinforced chitosan as ecofriendly inhibitor for mild steel. **Bioelectrochemistry**, v. 150, 1 abr. 2023.

ZHELUDKEVICH, M. L. et al. Self-healing protective coatings with “green” chitosan based pre-layer reservoir of corrosion inhibitor. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 13, p. 4805–4812, 2011.