



**RAFAEL GOMES MOREIRA**

**UTILIZAÇÃO DE TANINOS VEGETAIS COMO INIBIDORES  
DE CORROSÃO EM AÇO CARBONO**

**LAVRAS - MG**

**2020**

**RAFAEL GOMES MOREIRA**

**UTILIZAÇÃO DE TANINOS VEGETAIS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM  
AÇO CARBONO**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do curso de Pós-Graduação de Engenharia de Biomateriais para obtenção do título de mestre.

Dr. Fábio Akira Mori

Orientador

Dr<sup>a</sup> Livia Elisabeth Vasconcellos de S. Brandão Vaz

Dr<sup>a</sup> Tatiane Michele Popiolski

Coorientadoras

**LAVRAS - MG**

**2020**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Moreira, Rafael Gomes.

Utilização de taninos vegetais como inibidores de corrosão em  
aço carbono / Rafael Gomes Moreira. - 2020.

60 p. : il.

Orientador(a): Fabio Akira Mori.

Coorientador(a): Livia Elisabeth Vasconcellos de S. Brandão  
Vaz, Tatiane Michele Popiolski.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2020.

Bibliografia.

1. Taninos. 2. Corrosão. 3. Inibidores. I. Mori, Fabio Akira. II.  
Vaz, Livia Elisabeth Vasconcellos de S. Brandão. III. Popiolski,  
Tatiane Michele. IV. Título.

**RAFAEL GOMES MOREIRA**

**UTILIZAÇÃO DE TANINOS VEGETAIS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM  
AÇO CARBONO**

**USE OF VEGETABLE TANINS AS CARBON STEEL CORROSION INHIBITORS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do curso de Pós-Graduação de Engenharia de Biomateriais para obtenção do título de mestre.

APROVADA em 4 de fevereiro de 2020

Dr. Fábio Akira Mori – UFLA

Dra. Lidiany Mendonca Zacaroni Lima - UFLA

Dr. Evandro Pereira da Silva - UNILAVRAS

Dr. Fábio Akira Mori

Orientador

Dr<sup>a</sup> Livia Elisabeth Vasconcellos de S. Brandão Vaz

Dr<sup>a</sup> Tatiane Michele Popiolski

Coorientadoras

**LAVRAS - MG**

**2020**

## RESUMO

A utilização de aços baixo carbono é notavelmente crescente nos mais variados seguimentos industriais no mundo, sendo sua utilização muito versátil, econômica e eficaz. O grande problema na utilização deste tipo de aço está na sua suscetibilidade a corrosão, principalmente se sua utilização estiver em meios ácidos, que são muito frequentes na indústria. Portanto, são empregados diversos métodos anticorrosivos para a proteção de estruturas e equipamentos, sendo que um método econômico e efetivo de proteção é o emprego de inibidores e diante da atual conscientização ecológica, juntamente com uma legislação sustentável mais rígida, abriram oportunidades para a pesquisa e o emprego de inibidores orgânicos, não tóxicos e de fontes renováveis. É reportado na literatura que a utilização de compostos polifenólicos naturais extraídos de plantas, denominados taninos vem sendo utilizados como inibidores naturais do processo corrosivo. Neste sentido, para este estudo, foram utilizados como inibidores de corrosão para o aço carbono SAE 1020 em 0,1 M HCl (ácido clorídrico), taninos extraídos de Barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*), espécie arbórea característica do bioma cerrado e taninos comerciais modificados cationicamente de Acácia-negra (*Acacia mearnsii*), utilizando de métodos eletroquímicos de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e gravimetria para caracterização da eficiência inibitória da corrosão dos taninos, além da utilização de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para análise do produto da reação entre o ferro e o tanino. Os resultados obtidos mostraram o caráter de inibidor misto para os taninos de ambas as espécies, alcançando bons resultados com eficiência de inibição de 79% para os taninos extraídos de Barbatimão e 95% para os taninos obtidos de Acácia-negra.

**Palavras-chave:** Compostos fenólicos; impedância eletroquímica; FTIR; Barbatimão, Acácia-Negra.

## ABSTRACT

The use of low carbon is very large in the most varied industrial sectors in the world, and its use is very versatile, economical and effective. The major problem in using this type of steel is its susceptibility to corrosion, especially if its use is being used in the media used, which are very frequent in the industry. Therefore, several anti-corrosion methods are used to protect structures and equipment, and an economical and effective method of protection is the use of inhibitors and given the current ecological awareness, using more stringent sustainable legislation, opening up opportunities for research and employment organic, non-toxic inhibitors and renewable sources. It has been reported in the literature that it uses natural polyphenolic compounds extracted from plants, called tannins being used as natural inhibitors of the corrosive process. In this sense, for this study, as corrosion inhibitors for SAE 1020 carbon steel in 0.1 M HCl, tannins extracted from Barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*), tree species from the cerrado biome and cationically modified tannins of black wattle (*Acacia mearnsii*), using electrochemical methods of potentiodynamic polarization, electrochemical and gravimetric impedance spectroscopy to characterize the inhibition of tannin corrosion, in addition to the use of Fourier transform infrared spectroscopy for product analysis of the reaction between iron and tannin. The results obtained show the mixed inhibitory character for tannins of species as species, achieving good results with 79% inhibition for Barbatimão and 95% for black wattle.

**Keywords:** Phenolic compounds; Electrochemical impedance; FTIR; Barbatimão, Acácia-negra.

# SUMÁRIO

<b>PRIMEIRA PARTE</b> .....	<b>7</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>8</b>
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>10</b>
<b>2.1 Corrosão</b> .....	<b>10</b>
<b>2.2 Inibidores de Corrosão</b> .....	<b>11</b>
<b>2.2.1 Inibidores tradicionais</b> .....	<b>13</b>
<b>2.2.2 Inibidores anódicos</b> .....	<b>13</b>
<b>2.2.3 Inibidores catódicos</b> .....	<b>14</b>
<b>2.2.4 Inibidores de adsorção</b> .....	<b>15</b>
<b>2.2.5 Cálculo da eficiência de inibição, parâmetros eletroquímicos e circuitos equivalentes</b> .....	<b>17</b>
<b>2.3 Taninos</b> .....	<b>24</b>
<b>2.3.1 Classificação dos taninos</b> .....	<b>25</b>
<b>2.3.2 Taninos como inibidores</b> .....	<b>27</b>
<b>2.3.3 Considerações sobre as espécies estudadas</b> .....	<b>29</b>
<b>3 CONCLUSÃO</b> .....	<b>29</b>
<b>4 REFERÊNCIAS</b> .....	<b>31</b>
<b>SEGUNDA PARTE – ARTIGOS</b> .....	<b>34</b>
<b>ARTIGO 1 - Utilização de taninos extraídos de <i>Stryphnodendron adstringens</i> como inibidores de corrosão de aço carbono</b> .....	<b>35</b>
<b>ARTIGO 2 - Desempenho inibitório da corrosão de taninos modificados em meio ácido de aço carbono</b> .....	<b>48</b>

## **PRIMEIRA PARTE**



## 1 INTRODUÇÃO

Os aços de baixo carbono são amplamente utilizados como material de construção em muitas indústrias devido às suas excelentes propriedades mecânicas e manutenção de baixo custo. Os mais diversos seguimentos utilizam este tipo de aço, como na produção de petróleo, indústria química, construção civil, automobilístico, no meio agrícola, entre outros. Substâncias ácidas também são utilizadas em todos estes seguimentos, para as mais diversas finalidades, como limpeza, decapagem, acidificação de poço de petróleo, trocadores de calor e mais uma infinidade de processos. Desta forma, uma importante medida na indústria é a prevenção da corrosão, principalmente em meios ácidos, onde o ataque corrosivo é maior. A utilização de inibidores de corrosão nas condições descritas é um dos métodos mais comum, econômico e eficaz (ZHAO et al., 2018b).

O emprego de inibidores como método de proteção e prevenção da corrosão é amplamente utilizado, no entanto, alguns destes inibidores utilizam metais pesados em sua formulação, o que gera contaminação do meio ambiente e causa efeitos nocivos a saúde humana. Diante deste cenário, iniciou-se uma busca por inibidores de corrosão para metais que sejam ambientalmente corretos, minimizando o dano para o meio em que esteja inserido ou em seu descarte (ABDUL RAHIM et al., 2004).

Devido à crescente conscientização ecológica e sustentável e novas regulamentações ambientais, surge uma nova tendência voltada para o desenvolvimento de alternativas não tóxicas para os inibidores inorgânicos. Taninos, uma classe de compostos polifenólicos naturais, não tóxicos e biodegradáveis, extraídos de fontes vegetais já são utilizados como, inibidores de corrosão em meios aquosos, componentes de conversores de ferrugem, pigmentos em revestimentos de pintura, inibidores de corrosão do aço de reforço no concreto, limpeza química como agentes para remover depósitos à base de ferro, captadores de oxigênio para o sistema de tratamento de água da caldeira entre outras infinitudes de utilizações está reportada na literatura científica (ABIOLA; OTAIGBE; KIO, 2009; AGI et al., 2018b; DE HOYOS-MARTÍNEZ et al., 2019; FRAGOZA-MAR et al., 2012; KHAN et al., 2015; KODAMA; HOTSUMI, 2011; LUNELLI; BASTOS; MENEGUZZI, 2013; OBOT; MADHANKUMAR, 2015; OGUZIE, 2008; RAHIM et al., 2007; RANI; BASU, 2012; TEIXEIRA et al., 2015; ZHAO et al., 2018a).

Os taninos são oriundos do mecanismo de defesa dos vegetais, encontrados principalmente na casca, nas folhas de espécies arbóreas e de frutos. Os taninos são divididos em dois grupos, os condensados e os hidrolisáveis (DAI et al., 2010). Vem sendo reportado que

taninos possuem boa eficiência na inibição da corrosão do aço carbono quando inseridos em ambientes ácidos, gerando ao reagir com o ferro um composto insolúvel de tanato-férrico, que forma um filme protetor de coloração violeta no metal (ABDULMAJID et al., 2019; ALLAOUI; RAHIM; SEKHRI, 2017; ZHAO et al., 2018).

A espécie *Stryphnodendron adstringens*, popularmente conhecida como Barbatimão, é característica do bioma cerrado e possui importância econômica com a extração dos taninos de suas folhas e cascas para utilização em diversos setores. Já a Acácia-negra (*Acacia mearnsii*) é uma leguminosa arbórea, originária da Austrália, que vem sendo cultivada em vários países (MACEDO et al., 2007; SANTOS; FERREIRA, 2002).

O objetivo deste estudo é avaliar o desempenho de inibição dos taninos, extraídos em laboratório da casca do Barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) e dos taninos comerciais modificados cationicamente extraídos de Acácia-negra (*Acacia mearnsii*) foi avaliado, em meio ácido do aço carbono SAE 1020 utilizando-se de medições eletroquímicas e análise do produto formado na superfície do metal, afim de aferir sua eficiência e consequentemente tornar viável sua possível aplicação como inibidor da corrosão.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

### 2.1 Corrosão

O processo de corrosão envolve a transformação de um material metálico ou liga metálica devido a sua interação química e/ou eletroquímica em um determinado meio corrosivo. Assim, o processo está associado com o meio, metal ou liga estudada e ainda, com a exposição do metal em um meio aquoso e/ou aerado (GENTIL, 2003).

Devem-se levar em consideração, na proteção contra a corrosão dos metais, os aspectos técnicos, econômicos e o meio de exposição. Em algumas situações o meio pode ser alterado para se tornar menos agressivo e, portanto, a manipulação da composição (concentração, pH), velocidade de agitação, temperatura e concentração de oxigênio podem contribuir ou dificultar o processo corrosivo. Sendo assim, não se pode definir uma orientação geral para o comportamento de corrosão de metais e ligas (GENTIL, 2003).

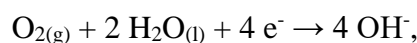
Metais puros e ligas reagem quimicamente/eletroquimicamente com meio corrosivo para formar um composto estável, no qual ocorre a perda de metal. O composto assim formado é chamado de produto de corrosão e a superfície do metal é corroída. Corrosão envolve o movimento de íons metálicos na solução em áreas ativas (anodo) com a passagem de elétrons do metal para um aceitador em áreas menos ativas (cátodo), uma corrente iônica na solução e uma corrente eletrônica no metal. O processo catódico requer a presença de um aceitador de elétrons, como oxigênio ou agentes oxidantes ou íons de hidrogênio (RAJA E SETHURAMAN, 2008).

O processo de corrosão atmosférica do ferro envolve reações simultâneas de oxidação e redução que podem ser acompanhadas por outras reações químicas nas quais os produtos de corrosão podem participar.

A reação anódica, consistindo na oxidação do metal, pode ser dada como:



O oxigênio (O<sub>2</sub>), que é altamente solúvel na camada aquosa, é um possível acceptor de elétrons. A redução de oxigênio em meio neutro ou básico ocorre de acordo com a reação:



Os íons hidróxido ( $\text{OH}^-$ ) migram para áreas anódicas, formando o hidróxido ferroso  $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$  como o produto inicial de corrosão (ALCÁNTARA *et al.*, 2017).

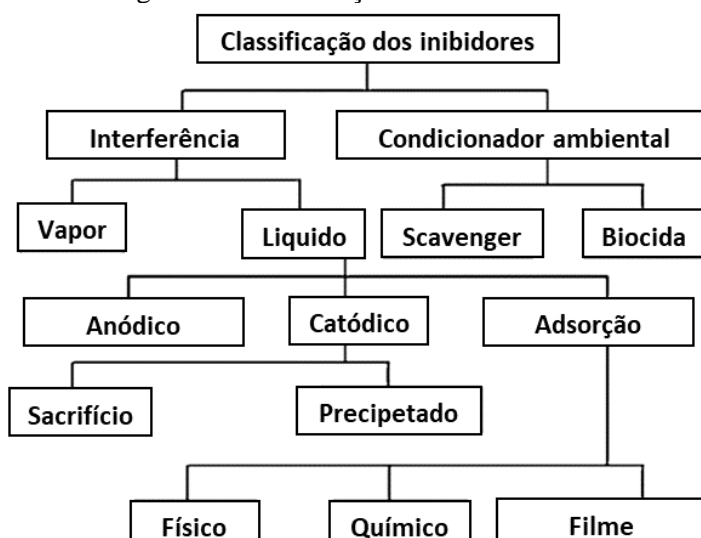
Quando a camada fina de produtos de corrosão cresce para cobrir toda a superfície, o crescimento adicional requer espécies reativas do lado aquoso a ser transportado para dentro através da camada de ferrugem enquanto os íons de metal são transportados para fora. Além disso, os elétrons devem ser transportados de locais anódicos para catódicos na superfície, de modo que aqueles produzidos na reação anódica possam ser consumidos na reação catódica. Enquanto o substrato de metal é coberto apenas por um filme de óxido fino, o transporte de elétrons através do filme geralmente não é um passo limitante da taxa de corrosão. No entanto, quando os produtos de corrosão crescem em espessura, o transporte de elétrons pode se tornar limitante da taxa de corrosão (ALCÁNTARA *et al.*, 2017).

## 2.2 Inibidores de Corrosão

A utilização de inibidores de corrosão é uma técnica popular para prevenir ou diminuir a taxa de corrosão do substrato metálico. Estes materiais são substâncias que, quando adicionadas em pequenas concentrações a meios corrosivos, causam diminuição ou impedem a reação do metal com os meios (KHAN *et al.*, 2015).

Recentemente, o uso de materiais tóxicos que utilizam metais pesados como inibidores tem sido limitado por causa de sua ameaça ambiental, portanto inibidores naturais e não-tóxicos tornaram-se novamente importantes por sua natureza ambientalmente amigável, disponibilidade e fontes renováveis. Deve ser mencionado que a seleção do inibidor é baseada no substrato de metal e no ambiente. Uma classificação qualitativa dos inibidores é apresentada na figura 1 (KHAN *et al.*, 2015).

Figura 1 - Classificação dos inibidores.



Fonte: (KHAN et al., 2015).

Entre os inibidores, compostos orgânicos atuam como bons inibidores devido às suas estruturas de heteroátomo, como enxofre, nitrogênio e oxigênio. Usando essas moléculas orgânicas na interface metal-solução, quatro tipos de adsorção podem ocorrer: (a) atração eletrostática entre as moléculas carregadas e o metal carregado, (b) interação de pares de elétrons não carregados na molécula com metal, (c) interação de  $\pi$ -elétrons com metal e (d) combinação de (a) e (c) (KHAN et al., 2015).

Com relação à substituição de inibidores de corrosão tóxicos-sintéticos por outros ambientalmente corretos (também chamados de ecologicamente corretos ou verdes), considerados como causadores de pouco ou nenhum dano ao meio ambiente, vários estudos foram sugeridos sobre as aplicações desses materiais nos ambientes corrosivos. Estes compostos são produtos naturais e não tóxicos de origem vegetal (por exemplo, extratos de algumas sementes e folhas) ou compostos sintéticos não tóxicos, por exemplo, corante, compostos de drogas, entre outros, foram classificados como materiais ecologicamente corretos e/ou ecologicamente aceitáveis (KHAN et al., 2015).

Em 1984, foram estudados os efeitos de vários extratos vegetais não tóxicos (*Poinciana pulcherrima*, *Acassia occidentalis* e sementes de *Datura stramonium*) sobre a dissolução de aço doce em solução de HCl. Desta forma, há estudos semelhantes com diversas espécies de plantas e os seus principais constituintes como inibidores da corrosão para o aço, alumínio comercial, níquel e zinco em ácido, soluções naturais e alcalinas (OGUZIE, 2008).

### 2.2.1 Inibidores tradicionais

Inibidores de corrosão podem ser divididos em duas grandes categorias: aqueles que melhoram a formação dos filmes de produtos de corrosão, através de um efeito oxidante e aqueles que inibem o processo de corrosão por adsorção seletiva sobre a superfície do metal, criando uma barreira que impede o acesso do agente corrosivo (GENTIL, 2003).

São considerados inibidores que melhoram a formação dos filmes de produtos de corrosão, substâncias como cromatos inorgânicos, nitratos inorgânicos, molibdatos e nitratos orgânicos (RAHIM E KASSIM, 2008).

A indústria tem utilizado pigmentos à base de cromatos em *wash primers* bem como epoxy como anticorrosivos. Porém, tem sido relatado que cromo e, especialmente, cromatos causam irritação do trato respiratório, produzindo úlceras e perfurações no septo nasal, além de relatos de câncer pulmonar em trabalhadores de plantas com utilização de cromo, classificando estes produtos como perigosos (RAHIM E KASSIM, 2008).

Os inibidores são classificados conforme sua composição e/ou seu comportamento ou mecanismo de ação. Quanto ao comportamento os inibidores são divididos em inibidores anódicos, catódicos e de adsorção (GENTIL, 2003).

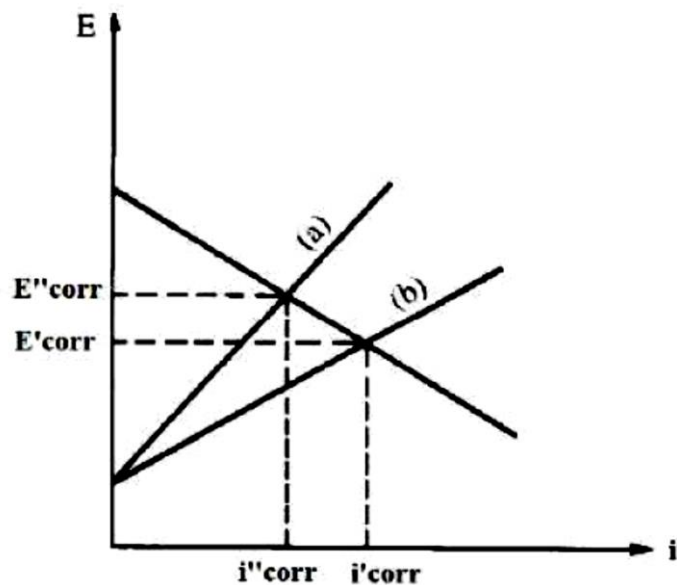
### 2.2.2 Inibidores anódicos

Existem dois tipos de inibidores de passivação anódica que mudam o potencial de corrosão. Os inibidores que podem passivar a superfície metálica na ausência de oxigênio (cromatos, nitratos, molibdatos e sais férricos). E os capazes de passivar a superfície metálica apenas na presença de oxigênio (hidróxidos, fosfatos, silicatos e benzoatos) (ABIOLA, OTAIGBE E KIO, 2009).

Estes inibidores atuam retardando ou impedindo a reação anódica ao reagirem com os íons metálicos. Têm sua eficiência baseada na polarização das regiões anódicas do metal devido à formação de um filme aderente, contínuo, insolúvel e de alta resistividade elétrica sobre a superfície metálica, que eleva o potencial do metal para valores mais nobres. Estes inibidores têm o comportamento observado na figura 2 (GENTIL, 2003).

Os inibidores anódicos são aqueles que dão origem a filmes finos passivadores das reações de dissolução anódica do metal. Para que o filme formado seja considerado protetor o mesmo deve ser homogêneo e não poroso. Para isso, deve ser adicionada a solução uma concentração de inibidor suficiente para reação (RAHIM, 2008).

Figura 2 - Diagrama de polarização da ação do inibidor anódico: (a) com inibidor (b) sem inibidor.



Fonte: (GENTIL, 2003).

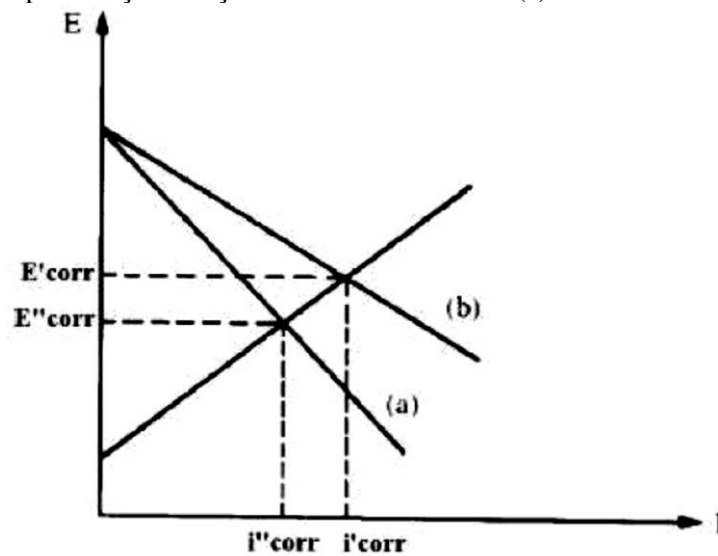
### 2.2.3 Inibidores catódicos

Inibidores catódicos, geralmente, precipitam seletivamente em áreas catódicas aumentando a impedância da superfície e limitam a difusão de espécies redutíveis a estas áreas. Inibidores catódicos podem proporcionar a inibição atuando como precipitados catódicos e/ou “aprisionadores” de oxigênio (RAHIM, 2008).

Estes inibidores atuam polarizando as regiões catódicas do metal, reduzindo o fluxo de elétrons nestas regiões, portanto há o deslocamento do potencial para valores mais negativos, produzindo compostos insolúveis que são capazes de impedir a difusão de oxigênio, em ambientes alcalinos. Alguns exemplos são: sulfetos de zinco, magnésio e níquel, polifosfatos e sais de cálcio, entre outros (BEHPOUR *et al.*, 2010).

Em soluções ácidas, os inibidores catódicos atuam retardando a difusão dos íons hidrogênio ou aumentando a sobretensão de hidrogênio. Como exemplo, óxidos e sais de antimônio, arsênio e bismuto, que se depositam sobre as regiões catódicas. Estes inibidores têm o comportamento observado na figura 3 (GENTIL, 2003).

Figura 3 - Diagrama de polarização da ação do inibidor catódico: (a) com inibidor (b) sem inibidor.



Fonte: (GENTIL, 20003).

#### 2.2.4 Inibidores de adsorção

Inibidores de adsorção são compostos orgânicos com grupos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre, cuja estrutura, geralmente, possui partes hidrofóbicas e hidrofílicas ionizáveis, como os colóides, sabões de metais pesados, aldeídos, aminas, entre outros (GENTIL, 20003).

Inibidores de adsorção reduzem a extensão das reações anódicas e catódicas, mesmo não recobrando toda a superfície metálica, pois ocupam sítios que estão eletroquimicamente ativos. Portanto, haverá uma redução nas taxas de corrosão e esta será proporcional a superfície recoberta. Estes inibidores também podem oferecer uma barreira física para a difusão de íons ou moléculas e aumentar a resistência elétrica da superfície metálica (RAJA E SETHURAMAN, 2008).

A inibição do processo de corrosão em meios ácidos, geralmente, ocorre por efeito de adsorção, uma vez que a superfície metálica, livre de óxido, permite que o inibidor retarde as reações catódicas e/ou anódicas (RAHIM, 2008).

A formação dos filmes de produtos de corrosão dependerá da velocidade do fluido, do volume, da concentração de inibidor adicionado, da temperatura do sistema, da pressão, entre outras condições. Já a eficácia do inibidor, dependerá da composição química, da estrutura molecular e das afinidades com a superfície metálica, bem como da quantidade de inibidor adsorvido sobre a superfície do metal (GENTIL, 2003).



A adsorção de inibidores é regulada pela carga residual na superfície do metal, pela natureza e pela estrutura do inibidor. Há dois tipos de adsorção de inibidores: adsorção física (eletrostática) ou adsorção química (quimissorção). Isotermas de adsorção, geralmente, são usadas para demonstrar o desempenho do tipo de adsorção (RAJA E SETHURAMAN, 2008).

A adsorção física ocorre devido à atração eletrostática entre os íons ou dipolos do inibidor e a superfície eletricamente carregada do metal. A principal característica desta adsorção é que os íons do inibidor não estão em contato físico direto com o metal, pois uma camada de água separa o metal dos íons. É um processo com baixa energia de ativação, relativamente, independente da temperatura e, por ser considerada uma ligação fraca (ligação de van der Waals), o inibidor adsorvido fisicamente pode ser facilmente desorvido da superfície (RAJA E SETHURAMAN, 2008).

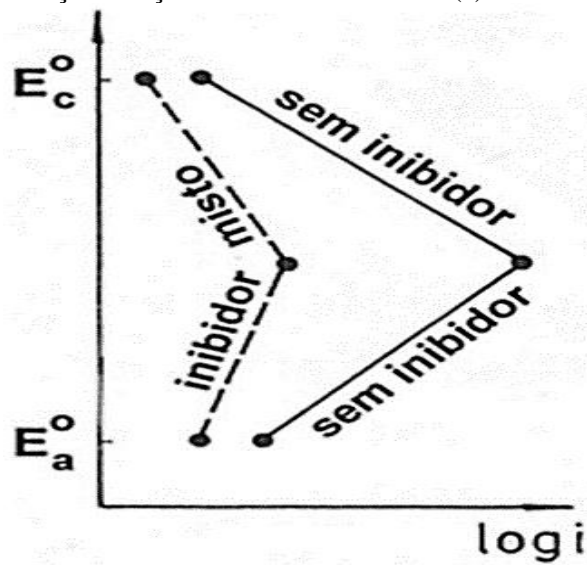
No entanto, a quimissorção é um processo mais lento e com maior energia de ativação, é dependente da temperatura, é específica para certos metais e não é completamente reversível. Em sistemas de inibição do processo corrosivo, a interação entre a molécula do inibidor e a superfície metálica por adsorção química é considerada mais importante, pois o inibidor está em contato com a superfície do metal. Também, um tipo de ligação coordenada envolvendo transferência de elétrons do inibidor para o metal ocorre durante o processo (GENTIL, 2003).

Contudo, outros estudos, indicam que não necessariamente há ligação química entre o metal e as espécies adsorvidas, mas que os inibidores orgânicos possuem grupos funcionais que são sítios para o processo de quimissorção. Em alguns casos, o processo de adsorção de moléculas orgânicas forma um filme por adsorção física que se estabiliza através da quimissorção devido aos grupos funcionais que são os locais onde ocorre o processo de quimissorção (RAHIM, 2008).

Para Rani et al. (2012), quando um inibidor é adsorvido sobre a superfície do metal afeta as reações de corrosão das seguintes formas: pode oferecer uma barreira física para a difusão de íons ou moléculas para/ou a partir da superfície metálica; pode bloquear diretamente os sítios das reações anódicas e/ou catódicas; pode interagir com reações de corrosão intermediárias; pode alterar a composição da dupla camada elétrica que se desenvolve na interface metal/solução e, então afetar a cinética de reações eletroquímicas.

Desta forma o inibidor misto retarda tanto a reação anódica quanto a reação catódica, diminuindo a densidade de corrente da reação, como pode ser observado na figura 4.

Figura 4 - Diagrama de polarização da ação do inibidor catódico: (a) com inibidor (b) sem inibidor.

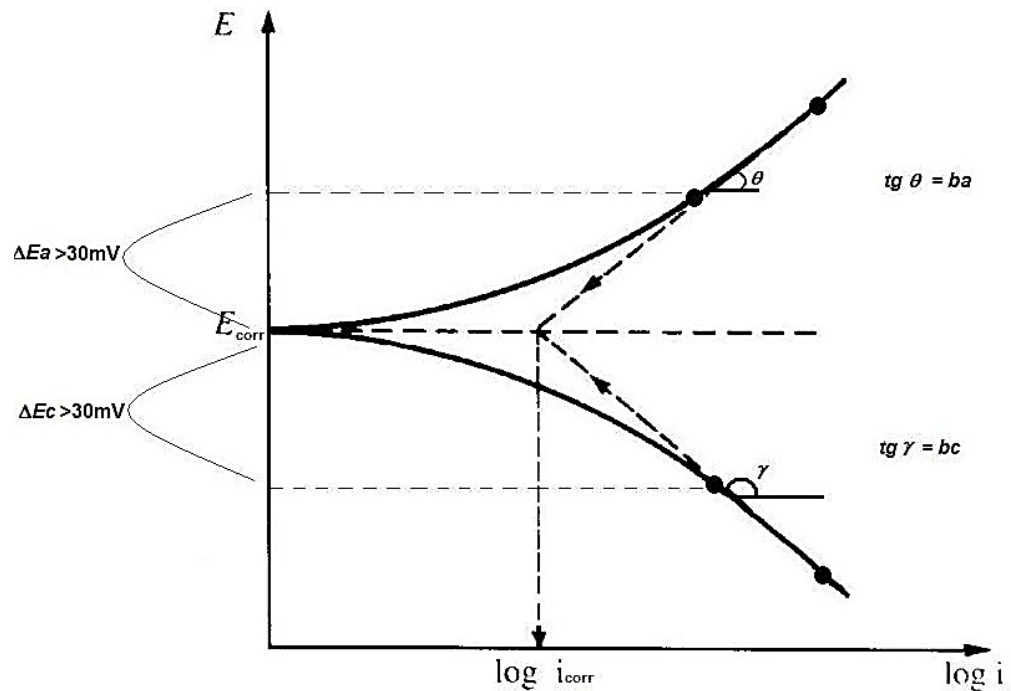


Fonte: (GENTIL, 2003).

### 2.2.5 Cálculo da eficiência de inibição, parâmetros eletroquímicos e circuitos equivalentes

A técnica de extrapolação de Tafel baseia-se na teoria de potencial mista, a qual afirma que a reação anódica (Oxidação) e catódica (Redução) são realizadas simultaneamente. A inclinação da linha reta que se ajusta aos dados de tafel é chamada inclinação de Tafel. Pode-se determinar uma inclinação de tafel anódica ( $b_a$ ) de um ajuste da região linear anódica e uma inclinação de Tafel catódica ( $b_c$ ) de um ajuste da região linear catódica, como observado na figura 5 (WOLYNEC, 2003).

Figura 5 - Representação da curva de polarização potenciodinâmica com as inclinações anódicas e catódicas de Tafel.



Fonte: (WOLYNEC, 2003).

As retas são traçadas com pontos a partir de  $|\Delta E| > 30 \text{ mV}$  e seus coeficientes angulares determinam as inclinações de Tafel ( $b_a$  e  $b_c$ ). Desta forma a partir das equações 1 e 2 é possível determinar a corrente de corrosão (WOLYNEC, 2003).

$$\Delta E_a = b_a \log \frac{\Delta i_a}{i_i} \quad (1)$$

e

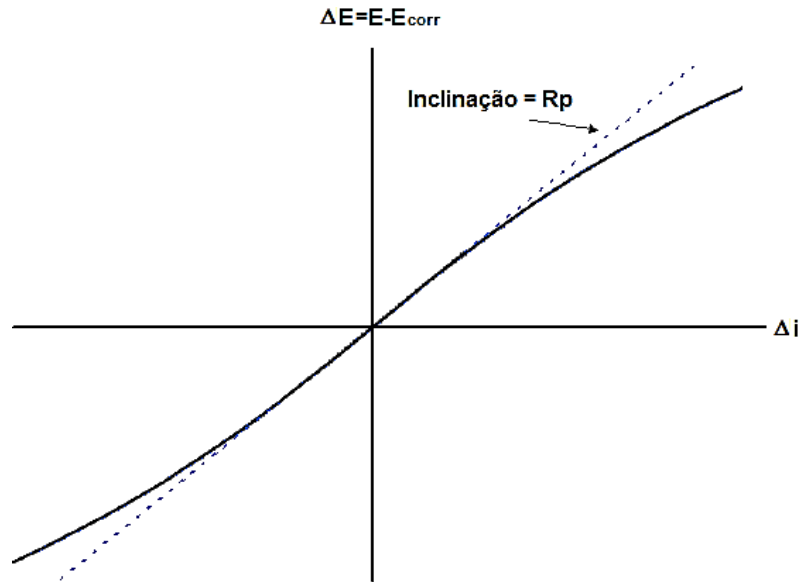
$$\Delta E_c = b_c \log \frac{\Delta i_c}{i_i} \quad (2)$$

A resistência de polarização ( $R_p$ ) pode ser obtida traçando-se o gráfico  $\Delta E \times \Delta i$  (figura 5) através da seguinte relação (WOLYNEC, 2003):

$$R_p = \left( \frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \quad (3)$$

Desta forma nota-se que o  $R_p$  é o declive no potencial de corrosão da tangente à curva traçada na figura 6 (WOLYNEC, 2003).

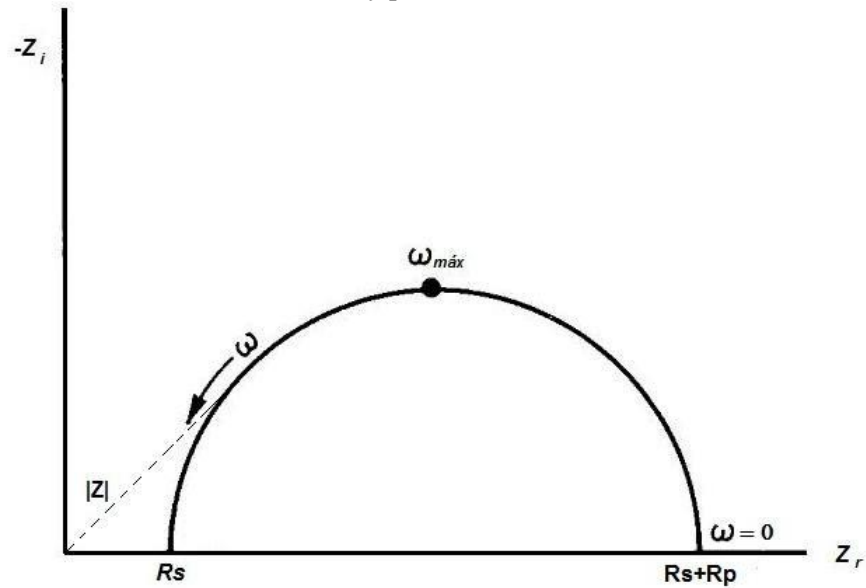
Figura 6 - Curva de polarização  $\Delta E$  x  $\Delta i$  mostrando a inclinação correspondente ao valor da resistência de polarização.



Fonte: (WOLYNEC, 2003).

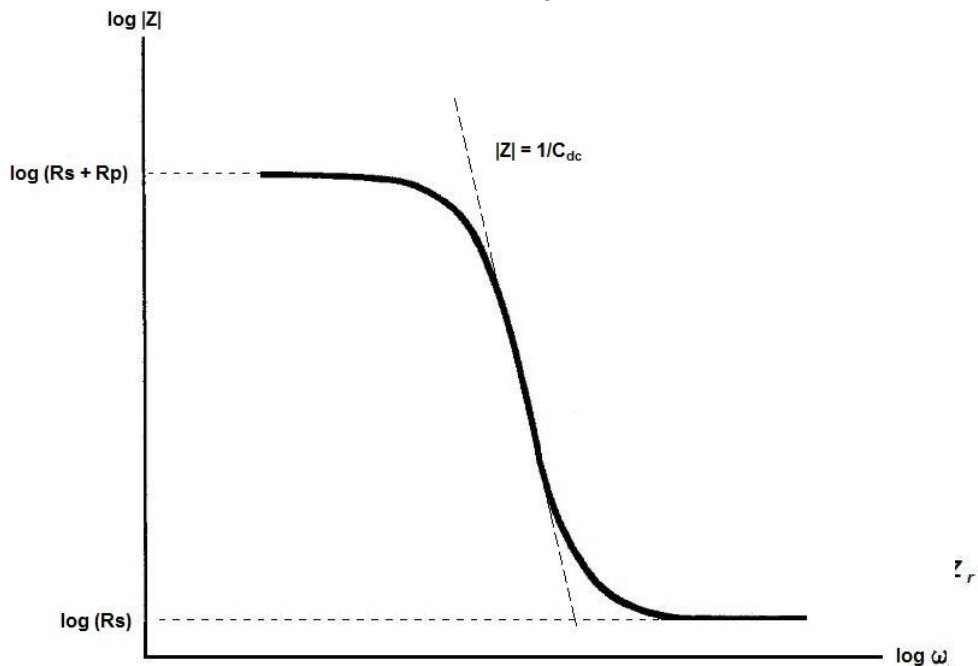
Na espectroscopia de impedância eletroquímica os valores das resistências de polarização são obtidos através dos diagramas de Nyquist (figura 7) e Bode (figura 8). Entretanto só é possível utilizar o diagrama de Bode para este fim, se os diagramas apresentarem patamares horizontais nas altas e baixas frequências (WOLYNEC, 2003).

Figura 7 - Obtenção dos valores das resistências de polarização e solução através do diagrama de Nyquist.



Fonte: (WOLYNEC, 2003).

Figura 8 - Obtenção dos valores das resistências de polarização e solução através do diagrama de Bode.



Fonte: (WOLYNEC, 2003).

Os sistemas eletroquímicos podem ser representados por circuitos equivalentes correspondentes. Estes circuitos possuem elementos comuns que estão associados a processos físicos (tabela 1) (WOLYNEC, 2003).

Tabela 1 - Elementos dos circuitos equivalentes e as suas correlações entre os processos físicos (WOLYNEC, 2003).

<i>Elemento</i>	<i>Impedância</i>	<i>Processo Físico Correspondente</i>
R	$R$	$R_s, R_p$ transferência de carga
C	$1/j\omega C$	(C) camada dielétrica, ( $C_{dc}$ ) dupla camada elétrica
L	$j\omega L$	Adsorção específica na superfície do eletrodo
W	$1/Q\sqrt{j\omega}$	Transporte de massa
CPE	$1/Q(j\omega)^n$	Elemento da constante de fase (CPE)

Fonte: (WOLYNEC, 2003).

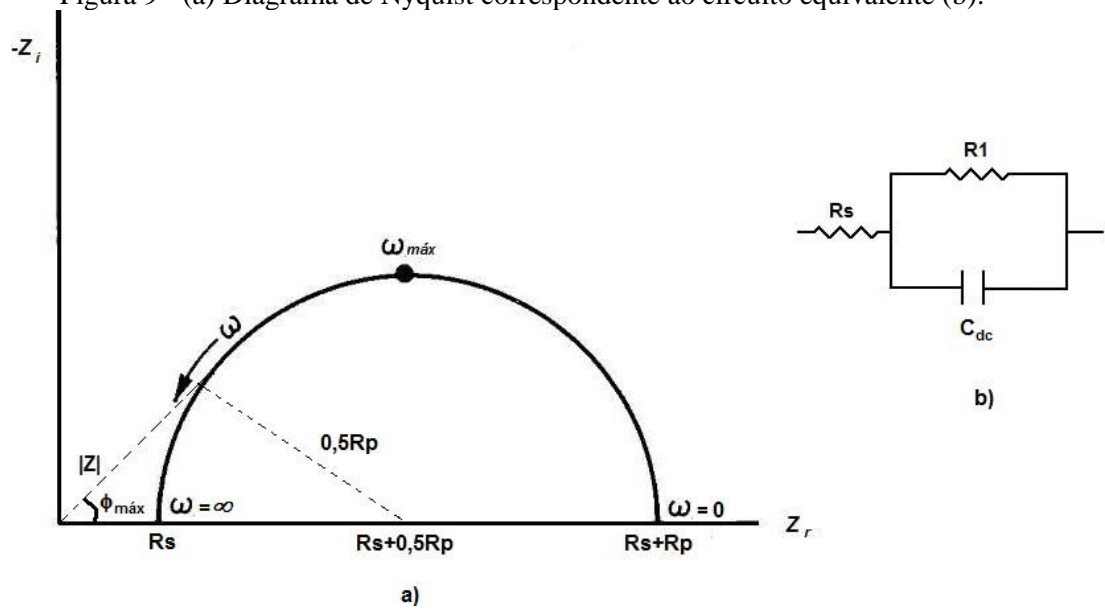
O elemento da constante de fase (CPE) é utilizado para sistemas reais, onde a curva do diagrama de Nyquist não é um exato semicírculo. Dificilmente teremos um capacitor ou um resistor ideal em sistemas eletroquímicos reais. A impedância CPE está associada à rugosidade e heterogeneidade da superfície como também a processos de difusão e se relaciona com a frequência de acordo com a equação 4:

$$\frac{1}{Z_{CPE}} = Q(j\omega)^n \quad (4)$$

Onde  $Z_{CPE}$  é a impedância,  $\omega$  a frequência angular e  $n$  pode apresentar valores entre 0 e 1. A CPE representa um capacitor quando  $n=1$ , um resistor quando  $n=0$  e um processo difusional quando  $n=0,5$ .

O circuito mais simples é representado pela figura 9. Ele representa a interface metal-eletrólito de um eletrodo (WOLYNEC, 2003).

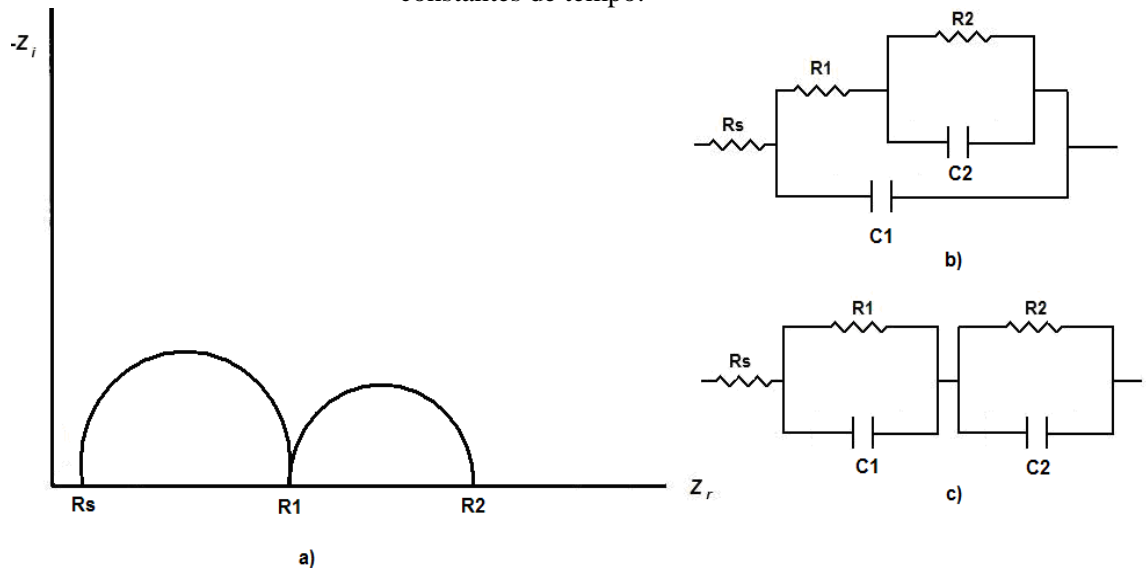
Figura 9 - (a) Diagrama de Nyquist correspondente ao circuito equivalente (b).



Fonte: (WOLYNEC, 2003).

Quando temos uma reação eletroquímica em duas etapas os circuitos equivalentes estão mostrados na figura 10. Desta forma o diagrama de Nyquist mostra duas constantes de tempo bem definidas, representadas por dois semicírculos (WOLYNEC, 2003).

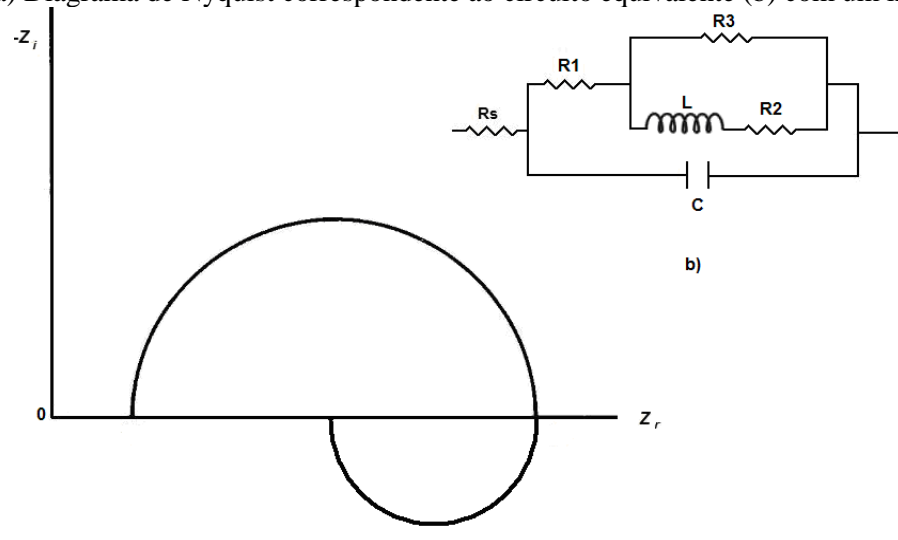
Figura 10 - (a) Diagrama de Nyquist correspondente aos circuitos equivalentes (b) e (c) com duas constantes de tempo.



Fonte: (WOLYNEC, 2003).

Na presença de um indutor, o circuito equivalente e o diagrama de Nyquist geralmente são representados pela Figura 11 (WOLYNEC, 2003).

Figura 11 - (a) Diagrama de Nyquist correspondente ao circuito equivalente (b) com um indutor.

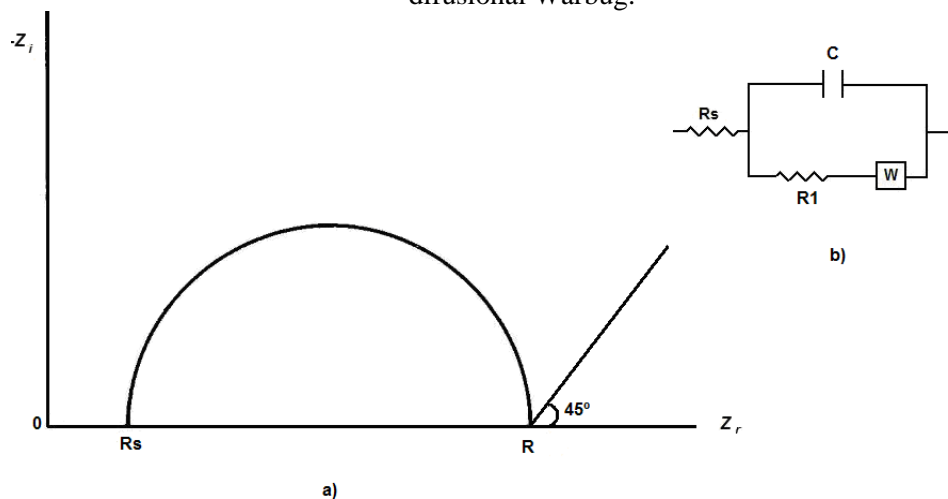


a)  
Fonte: (WOLYNEC, 2003).

Observa-se através da figura 11 um arco indutivo na baixa frequência, representado pelo arco traçado no eixo imaginário positivo.

Quando os processos corrosivos estão sobre o controle total ou parcial do transporte de massa, considera-se a impedância de Warbug (W). O diagrama de Nyquist característico e o circuito equivalente estão apresentados na figura 12 (WOLYNEC, 2003).

Figura 12 - (a) Diagrama de Nyquist correspondente ao circuito equivalente (b) com uma impedância difusional Warbug.



a)  
Fonte: (WOLYNEC, 2003).

Como se percebe não há apenas um circuito equivalente que representa o diagrama de Nyquist. Entretanto, não se pode assumir que o circuito equivalente que ajusta com boa precisão os dados de impedância representa exatamente o modelo da célula (WOLYNEC, 2003).



O cálculo da eficiência de inibição pode ser calculado a partir de valores da resistência de polarização ( $R_p$ ), os valores de  $R_p$  são obtidos através da espectroscopia de impedância pela seguinte equação (5):

$$\eta_i = \frac{(R_p - R_{pi})}{R_p} \times 100\% \quad (5)$$

Onde  $R_p$  significa o valor da resistência de polarização na presença do inibidor,  $R_{pi}$  o valor na ausência do inibidor e  $\eta$  é a eficiência de inibição expressa em porcentagem.

### 2.3 Taninos

Os taninos são componentes abundantes extraídos da biomassa, juntamente com celulose, hemiceluloses e lignina. Além disso, eles representam a segunda fonte mais extensa de compostos fenólicos depois das ligninas.

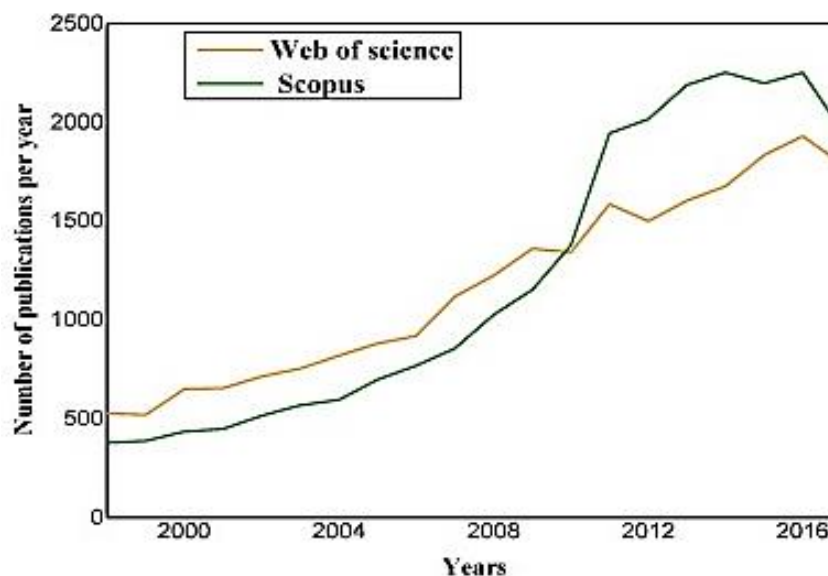
Entre o reino vegetal, os taninos são amplamente distribuídos em ambientes terrestres e aquáticos. Taninos terrestres, podem ser encontrados em áreas tropicais, áridas e semi-áridas, mas também em outras regiões, como as do Atlântico ou do Mediterrâneo. Estão presentes em altas concentrações em várias espécies, como *Schinopsis balansae* (madeira quebracho), *Acacia mearnsii* (casca da acácia-negra), *Pinus radiata* e *Pinus nigra* (espécies de pinheiro), *Quercus spp* (casca de carvalho) e *Castanea sativa* (madeira de castanheiro). Eles também são encontrados em quantidades consideráveis em várias sementes (cacau, guaraná, kola, areca) e folhas (hamamelis, chá verde). Eles estão visivelmente presentes também em produtos da vida cotidiana como chá ou vinho. Por outro lado, em ambientes aquáticos, os taninos ocorrem em menor extensão e proeminentemente em plantas não vasculares, como as algas (HOYOS-MARTÍNEZ et al., 2019).

As principais características dos taninos são derivadas de sua natureza fenólica. Por exemplo, sua capacidade antioxidante está ligada aos anéis fenólicos presentes em sua estrutura, que podem atuar como captadores de elétrons para capturar íons e radicais. Devido a essa natureza antioxidante, os taninos são amplamente utilizados em diferentes áreas, como a indústria farmacêutica, médica ou alimentícia (CHEN et al., 2016).

O caráter fenólico dos taninos também os torna uma fonte potencial de produtos na indústria química, como substituinte em resinas fenólicas (CHUPIN et al., 2015).

Essa abundância na natureza e variedade de aplicações tem incentivado uma tendência crescente na pesquisa relacionada aos taninos nos últimos 20 anos (figura 13).

Figura 13 - Número de publicações relacionadas a taninos por ano no período 1998-2017 indexados em Web-of-Science e Scopus.



Fonte: (HOYOS-MARTÍNEZ et al., 2019).

Por conseguinte, eles são considerados uma família atraente de compostos em termos de aplicações potenciais e respeito pelo ambiente. O rendimento, pureza e composição dos extratos dependem normalmente de vários parâmetros, como a fonte vegetal, técnica empregada, tempo de extração, temperatura, entre outras. Assim, a extração de taninos a partir de resíduos vegetais é um processo que constitui um ponto crucial para sua reutilização, valorização e sua produção sustentável (BACELO, SANTOS E BOTELHO, 2016).

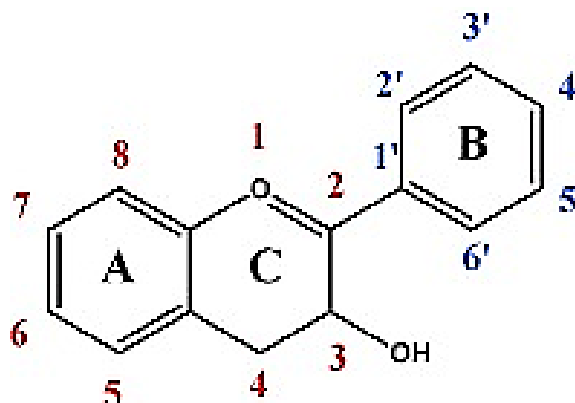
Na literatura já houve esforços para a análise da extração de compostos fenólicos de plantas por diferentes métodos. No entanto, os polifenóis vegetais incluem uma vasta gama de compostos. Por esse motivo, esses trabalhos geralmente carecem de especificidade em relação aos resultados apresentados (XU et al., 2017).

### 2.3.1 Classificação dos taninos

Tradicionalmente, os taninos são divididos em duas grandes classes, intituladas taninos condensados e hidrolisáveis. Quimicamente, os taninos condensados são definidos como flavonóides. Os taninos condensados apresentam estruturas muito complexas, que podem conter até mais de 50 unidades flavonóides polimerizadas. Dependendo do seu grau de

polimerização os taninos podem ou não serem solúveis em solventes orgânicos ou aquosos. Dentro do grupo dos flavonóides, os taninos condensados são considerados flavanóis, uma vez que são compostos de porções flavan-3-ol (figura 14) (DAI et al., 2010).

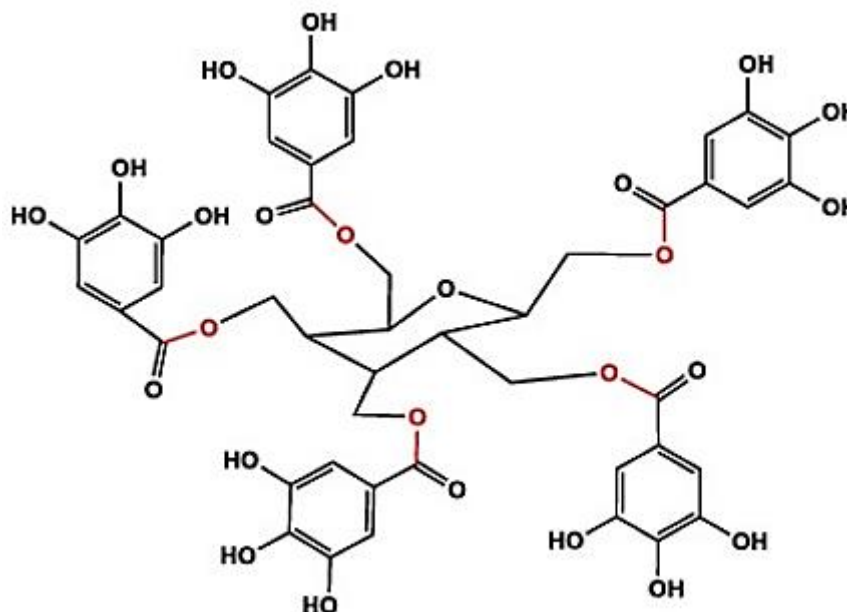
Figura 14 - Estrutura do Flavan-3-ol e sua nomenclatura.



Fonte: (DAI et al., 2010).

Os taninos hidrolisáveis são constituídos principalmente por ácido gálico e seus derivados, que estão frequentemente esterificados para polióis. São misturas de simples fenóis como o pirogalol e o ácido elárgico e ésteres de açúcar como ácidos gálicos e digálicos. Apresentam em sua estrutura um polioliol como núcleo central. São facilmente hidrolisados por enzimas ou ácidos liberando açúcar e ácido carboxílico. A figura 15 ilustra a estrutura típica de um tanino hidrolisável (FRUTOS et al., 2004).

Figura 15 - Exemplo de uma unidade de tanino hidrolisável e as ligações presentes (por exemplo, estrutura de glicose pentagonal ligada através de ligações éster).



Fonte: (FRUTOS et al., 2004).

Na natureza, o teor de tanino depende de vários aspectos, como a parte da planta e as espécies consideradas. Dentro da mesma espécie, o teor de tanino varia entre as diferentes partes, com especial abundância em cascas, folhas, sementes, raízes e rizomas (A. BELE, M. JADHAV e KADAM, 2010).

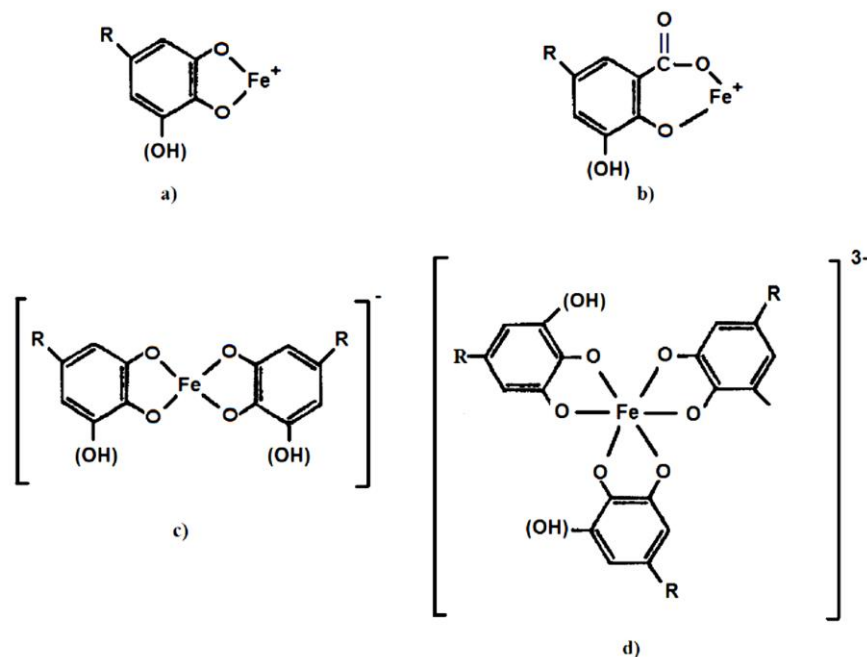
### 2.3.2 Taninos como inibidores

Os taninos atuam sobre os íons de ferro disponíveis de três maneiras. Em primeiro lugar, os taninos podem se complexar com íons  $Fe^{2+}$  para formar tanatos-ferrosos, que são facilmente oxidados em tanatos-férricos na presença de oxigênio. Em segundo lugar, os taninos podem reagir diretamente com os íons  $Fe^{3+}$  para formar tanatos-férricos. Em terceiro lugar, devido à capacidade redutora dos taninos, os óxidos de  $Fe^{3+}$  podem ser reduzidos a íons  $Fe^{2+}$ , que podem se complexar com os taninos para formar tanatos-ferrosos. Os tanatos-ferrosos são então convertidos em tanatos-férricos quando em contato com oxigênio (XU; HAN; WANG, 2019).

Quando íons  $Fe^{3+}$  e polifenóis provenientes do tanino que possuem o grupo hidroxila na posição orto reagem entre si na presença de oxigênio, ocorre a formação de um complexo altamente insolúvel de coloração violeta denominado tanato-férrico. Se esta reação ocorrer na ausência de oxigênio os complexos formados são solúveis. Devido a esses grupos vicinais do anel aromático os taninos têm a capacidade de formar quelatos com o ferro ou outros metais.

Encontram-se algumas estruturas possíveis para os complexos entre íon de ferro e os taninos que são apresentadas na figura 16 (GUST; SUWALSKI, 1994).

Figura 16 - Complexos formados entre polifenóis e ferro: a) mono-complexo catecolado; b) mono-complexo salicilado; c) bis-complexo; e d) tris-complexo. R são os ligantes do polifenol.



Fonte: (JAÉN et al., 2003).

O mecanismo da ação inibidora dos taninos está atribuída a transformação de produtos de corrosão do ferro como a lepidocrocita ( $\gamma$ -FeOOH) e a goetita ( $\alpha$ -FeOOH) em produtos inertes, estáveis e aderentes (JAÉN et al., 2003).

O estudo e avaliação dos taninos como inibidores da corrosão vem sendo estudada por diversos autores, com as mais variadas espécies de plantas e frutas de onde são extraídos os taninos. (BACCA et al., 2020a) estudou o desempenho do extrato do Quebracho como inibidor do aço em campos de petróleo, (ABDULMAJID et al., 2019) pesquisou extrato da casca de Tamarindo como inibidor verde, (AGI et al., 2018c) Rhizophora mucronata inibidor de corrosão em solução de cloreto, (ALLAOUI; RAHIM; SEKHRI, 2017) o poder inibitório de acácia-branca em meio ácido, além de diversas outras pesquisas com os mais diversos tipos de taninos e meios para aplicação.

### 2.3.3 Considerações sobre as espécies estudadas

A espécie *Stryphnodendron adstringens* é nativa do Cerrado, conhecida popularmente como barbatimão, cuja principal utilização de valor econômico é a extração de tanino de sua casca e folhas para utilização em diversos setores como em curtumes na cura do couro, na indústria farmacêutica para produção de medicamentos e na petrolífera como agente dispersante para controlar a viscosidade de argilas na perfuração de poços (MACEDO et al., 2007).

O barbatimão é conhecido pelo seu elevado teor de taninos, sendo indicada na utilização em plantações industriais. A produção média de taninos é de 20% a 28% retirados da casca, tendo sido encontrados rendimentos de 35,5% a até 50% em relação à massa seca de material (ALMEIDA et al., 1998).

A acácia-negra (*Acacia mearnsii*) é uma leguminosa arbórea, originária da Austrália, que vem sendo cultivada em vários países, no Brasil o Rio Grande do Sul é o estado que possui a maior plantação comercial da espécie. Da casca da acácia negra extrai-se o tanino para utilização comercial e sua madeira tem sido utilizada para energia, celulose e chapa de fibra (SANTOS; FERREIRA, 2002).

### 3 CONCLUSÃO

Este trabalho teve como objetivo evidenciar a eficiência da utilização de taninos vegetais como inibidores de corrosão sustentáveis e atóxicos, visando sua utilização comercial nos mais distintos ramos comercial e industrial. Foram utilizados taninos de duas fontes distintas, uma de acácia-negra (*Acacia mearnsii*) já comercializada amplamente e outra de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) espécie do cerrado brasileiro com grande potencial de exploração econômica.

Os taninos de acácia-negra, por já ser extraídos com fins comerciais, possuem uma maior facilidade para serem introduzidos no mercado como inibidores de corrosão, não sendo necessário criar uma nova metodologia para sua atividade extrativista.

O cerrado brasileiro possui um grande potencial econômico inexplorado, sendo necessário incentivos e demonstrações científicas de sua capacidade, desta forma evidenciar a capacidade e viabilidade dos taninos extraídos do barbatimão inibirem a corrosão e serem economicamente viável, trazem benefícios ao demonstrar a grande capacidade de um bioma que necessita de atenção.

Desta forma este trabalho traz benefícios tanto científicos quanto econômico, visando uma exploração e utilização sustentável dos taninos extraídos de espécies vegetais presentes no Brasil, demonstrando sua capacidade inibidora da corrosão em aços carbono SAE 1020 amplamente utilizados no âmbito industrial.

#### 4 REFERÊNCIAS

A. BELE, A.; M. JADHAV, V.; KADAM, V. J. Potential of Tannins: A Review. **Asian Journal of Plant Sciences**, v. 9, n. 4, p. 209–214, 1 abr. 2010.

ABDUL RAHIM, A. et al. Mangrove tannins as corrosion inhibitors in acidic medium- Study of flavanoid monomers. **EUROCORR 2004 - European Corrosion Conference: Long Term Prediction and Modelling of Corrosion. Anais...2004**

ABDULMAJID, A. et al. Tamarind shell tannin extracts as green corrosion inhibitors of mild steel in hydrochloric acid medium. **Materials Research Express**, v. 6, n. 10, p. 106579, 28 ago. 2019.

ABIOLA, O. K.; OTAIGBE, J. O. E.; KIO, O. J. Gossipium hirsutum L. extracts as green corrosion inhibitor for aluminum in NaOH solution. **Corrosion Science**, v. 51, n. 8, p. 1879–1881, ago. 2009.

AGI, A. et al. Effect of Temperature and Acid Concentration on Rhizophora mucronata Tannin as a Corrosion Inhibitor. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 4, n. 1, 1 mar. 2018a.

AGI, A. et al. Treated Rhizophora mucronata tannin as a corrosion inhibitor in chloride solution. **Plos One**, v. 13, n. 8, p. e0200595, 8 ago. 2018b.

ALCÁNTARA, J. et al. Marine Atmospheric Corrosion of Carbon Steel: A Review. **Materials**, v. 10, n. 4, p. 406, 13 abr. 2017.

ALLAOUI, M.; RAHIM, O.; SEKHRI, L. Electrochemical study on corrosion inhibition of iron in acidic medium by Moringaoleifera extract. **Oriental Journal of Chemistry**, v. 33, n. 2, p. 637–646, 2017.

AMIN, M. A. et al. The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid. Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 11, p. 3588–3600, 1 mar. 2007.

BACCA, K. R. G. et al. Performance of Quebracho extract as eco-friendly corrosion inhibitor for SAE 1010 steel in the oil field environment. **Materials and Corrosion**, v. 71, n. 1, p. 155–165, 16 jan. 2020a.

BACCA, K. R. G. et al. Performance of Quebracho extract as eco-friendly corrosion inhibitor for SAE 1010 steel in the oil field environment. **Materials and Corrosion**, v. 71, n. 1, p. 155–165, 16 jan. 2020b.

BACELO, H. A. M.; SANTOS, S. C. R.; BOTELHO, C. M. S. Tannin-based biosorbents for environmental applications – A review. **Chemical Engineering Journal**, v. 303, p. 575–587, 1 nov. 2016.

BEHPOUR, M. et al. Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel. **Corrosion Science**, v. 52, n. 12, p. 4046–4057, dez. 2010.



CHEN, K. et al. The Effects of Pre-Fermentative Addition of Oenological Tannins on Wine Components and Sensorial Qualities of Red Wine. **Molecules**, v. 21, n. 11, p. 1445, 31 out. 2016.

CHUPIN, L. et al. Study of thermal durability properties of tannin–lignosulfonate adhesives. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 119, n. 3, p. 1577–1585, 24 mar. 2015.

DAI, J. et al. Plant Phenolics: Extraction, Analysis and Their Antioxidant and Anticancer Properties. **Molecules**, v. 15, n. 10, p. 7313–7352, 21 out. 2010.

DE HOYOS-MARTÍNEZ, P. L. et al. Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production. **Journal of Cleaner Production**, v. 206, p. 1138–1155, 1 jan. 2019.

FRAGOZA-MAR, L. et al. Corrosion inhibitor activity of 1,3-diketone malonates for mild steel in aqueous hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**, v. 61, p. 171–184, 2012.

FRUTOS, P. et al. Review. Tannins and ruminant nutrition. **Spanish Journal of Agricultural Research**, v. 2, n. 2, p. 191, 1 jun. 2004.

GENTIL, V., "*Corrosão*", 4. ed. Rio de Janeiro, RJ: Editora LTC - Livros Técnicos e Científicos Editores S.A., 2003.

GUST, J. Application of infrared spectroscopy for investigation of rust phase component conversion by agents containing oak tannin and phosphoric acid. **Corrosion**, v. 47, n. 6, p. 453–457, 1991.

GUST, J.; SUWALSKI, J. Use of Mossbauer spectroscopy to study reaction products of polyphenols and iron compounds. **Corrosion**, v. 50, n. 5, p. 355–365, 1994.

JAÉN, J. A. et al. Reactivity of Tannic Acid with Common Corrosion Products and Its Influence on the Hydrolysis of Iron in Alkaline Solutions. *Hyperfine Interactions*. **Springer Netherlands**, 2003

KHAN, G. et al. Application of natural product extracts as green corrosion inhibitors for metals and alloys in acid pickling processes- A review. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, n. 8, p. 6120–6134, 2015.

KODAMA, A. L.; HOTSUMI, T. N. Investigação e caracterização de produtos naturais como inibidores de corrosão atóxicos para aço carbono em meio de ácido clorídrico. **Escola Politécnica Da Universidade São Paulo Investigação**, 2011.

LUNELLI, P. S.; BASTOS, L. L.; MENEGUZZI, Á. Obtenção e caracterização de diferentes tipos de taninos comerciais como agentes de passivação do aço galvanizado . p. 2013, 2013.

MACEDO, F. M. et al. Determinação de compostos fenólicos totais em barbatimão [*Stryphnodendron adstringens* (Mart) Coville]. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 5, n. 2, p. 1164–1165, 2007.

MORI, F. A. et al. Influência do sulfito e hidróxido de sódio na quantificação em taninos da

casca de barbatimão (*Stryphnodendron adstringen*). **Floresta e Ambiente**, v. 10, n. 1, p. 86–92, 2003.

OBOT, I. B.; MADHANKUMAR, A. Enhanced corrosion inhibition effect of tannic acid in the presence of gallic acid at mild steel/HCl acid solution interface. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 25, p. 105–111, maio 2015.

OGUZIE, E. E. Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel. **Corrosion Science**, v. 50, n. 11, p. 2993–2998, 2008.

RAHIM, A. A. et al. Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium. **Corrosion Science**, v. 49, n. 2, p. 402–417, fev. 2007.

RAHIM, A. A.; KASSIM, J. Recent Development of Vegetal Tannins in Corrosion Protection of Iron and Steel. **Recent Patents on Materials Science**, v. 1, n. 3, p. 223–231, 2008.

RAJA, P. B.; SETHURAMAN, M. G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review. **Materials Letters**, v. 62, n. 1, p. 113–116, 15 jan. 2008a.

RANI, B. E. A.; BASU, B. B. J. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. **International Journal of Corrosion**, v. 2012, p. 1–15, 2012.

SANTOS, Á. F.; FERREIRA, F. A. Uma ferrugem da acácia-negra no Brasil. **Fitopatologia Brasileira**, v. 27, n. 1, p. 99–100, fev. 2002.

SEZER, E.; ÖZTÜRK, İ. Mild steel protection with tannic and polyaspartic acid in cooling systems. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 66, n. 5, p. 583–594, 2 set. 2019.

TEIXEIRA, V. M. et al. Inhibitory Action of Camellia sinensis Extract on the Corrosion of Carbon Steel in 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 5, p. 22–33, 2015.

WOLYNEC, S. Técnicas eletroquímicas de corrosão. **Editores da Universidade de São Paulo, Brasil**, 2003.

XU, C.-C. et al. Advances in extraction and analysis of phenolic compounds from plant materials. **Chinese Journal of Natural Medicines**, v. 15, n. 10, p. 721–731, 1 out. 2017.

XU, W.; HAN, E. H.; WANG, Z. Effect of tannic acid on corrosion behavior of carbon steel in NaCl solution. **Journal of Materials Science and Technology**, v. 35, n. 1, p. 64–75, 2019.

ZHAO, B. et al. Corrosion inhibition performance of tannins for mild steel in hydrochloric acid solution. **Research on Chemical Intermediates**, v. 44, n. 1, p. 407–423, 2018a.

**SEGUNDA PARTE – ARTIGOS**

## Utilização de taninos extraídos de *Stryphnodendron adstringens* como inibidores de corrosão de aço carbono

Use of tannins extracted from *Stryphnodendron adstringens* as corrosion inhibitors of carbon steel

Rafael Gomes Moreira<sup>1</sup>; Tatiane Michele Popiolski<sup>1</sup>; Mário Sérgio Lorenço<sup>1</sup>; Alysson Helton Santos Bueno<sup>2</sup>; Fábio Akira Mori<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Federal de Lavras – Lavras, MG

<sup>2</sup>Universidade Federal de São João del-Rei – São João del-Rei, MG

### RESUMO

Os Aços carbono estão ligados diretamente a seu alto desempenho mecânico e a corrosão é um fator de custo devido ao decréscimo deste desempenho. O ambiente em que está inserido influi diretamente no processo de corrosão, exigindo diferentes técnicas para sua proteção. Dentre as muitas e diferentes formas de proteção à corrosão, o uso de inibidores naturais é atrativo, prático e econômico. Tem sido reportado na literatura que a utilização de compostos polifenólicos naturais extraídos de plantas, denominados taninos, podem ser utilizados como inibidores naturais do processo corrosivo. Neste sentido, para este estudo, foram utilizados como inibidores de corrosão para o aço carbono, taninos extraídos de *Stryphnodendron adstringens* (Barbatimão), espécie arbórea característica do bioma cerrado, em meio ácido. Métodos eletroquímicos de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e gravimetria foram utilizados para caracterização dos efeitos inibitórios dos taninos, juntamente com a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para análise do produto da reação entre o ferro e o tanino. Os resultados obtidos mostraram o caráter de inibidor misto dos taninos de Barbatimão alcançando bons resultados com eficiência de inibição de até 79%.

**Palavras-chave:** Tanino; Inibidor; Corrosão; Aço carbono.

### ABSTRACT

Carbon steels are directly linked to their high mechanical performance and corrosion is a cost factor due to the decrease in this performance. The environment in which it is inserted directly influences the corrosion process, requiring different techniques for its protection. Among the many different forms of corrosion protection, the use of natural inhibitors is attractive, practical and economical. It has been reported in the literature that the use of natural polyphenolic compounds extracted from plants, called tannins, can be used as natural inhibitors of the corrosive process. In this sense, for this study, tannins extracted from *Stryphnodendron adstringens* (Barbatimão), an arboreal species characteristic of the cerrado biome, were used as acid inhibitors for carbon steel. Electrochemical methods of potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy and gravimetry were used to characterize the inhibitory effects of tannins, together with Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) for analysis of the product of the reaction between iron and tannin. The results obtained showed the mixed inhibitor character of the Barbatimão tannins achieving good results with inhibition efficiency of up to 79%.

**Keywords:** Tannin; Inhibitor; Corrosion; Carbon steel.

## 1. INTRODUÇÃO

A corrosão de metais é uma das principais causas de desgaste e quebras de equipamentos e estruturas, podendo causar contaminações e alterando a estrutura química onde ocorre. O emprego de inibidores como método de proteção e prevenção da corrosão é amplamente utilizado, no entanto, alguns destes inibidores utilizam metais pesados em sua formulação, o que gera contaminação do meio ambiente e causa efeitos nocivos a saúde humana. Diante deste cenário, iniciou-se uma busca por inibidores de corrosão para metais que sejam ambientalmente corretos, minimizando o dano para o meio em que esteja inserido ou em seu descarte (ABDUL RAHIM et al., 2004).

A utilização de extratos vegetais vêm se mostrando uma alternativa viável e ambientalmente correta de inibidores de corrosão para metais por vários autores, (AGI et al., 2018; ABDULMAJID et al., 2019; BACCA et al., 2019; OBOT; MADHANKUMAR, 2015; RAJA; SETHURAMAN, 2008; ZHAO et al., 2018). Os taninos são extratos vegetais flavonoides oriundos do mecanismo de defesa dos vegetais, são encontrados principalmente na casca e nas folhas de espécies arbóreas. Os taninos são divididos em dois grupos, os condensados e os hidrolisáveis, sendo que os condensados têm uma maior importância na utilização em meio industrial, devido a sua estabilidade e estrutura química.

Os taninos têm sua maior eficiência na inibição da corrosão do aço carbono quando inseridos em ambientes ácidos, gerando ao reagir com o ferro um composto insolúvel de tanato-férrico, que forma um filme protetor de coloração violeta no metal (OGUZIE, 2008).

A espécie *Stryphnodendron adstringens*, popularmente conhecida como Barbatimão, é característica do bioma cerrado, a extração dos taninos de suas folhas e cascas, sendo que em sua casca são encontrados as maiores concentrações de taninos, possui grande importância econômica para utilização em diversos setores como em curtumes na cura do couro, na indústria farmacêutica para produção de medicamentos e na petrolífera como agente dispersante para controlar a viscosidade de argilas na perfuração de poços (MACEDO et al., 2007).

Neste estudo avaliaremos o desempenho de inibição dos taninos, extraídos em laboratório da casca do Barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*), em meio ácido do aço carbono SAE 1020 utilizando-se de medições eletroquímicas e análise do produto formado na superfície do metal, a fim de aferir sua eficiência e consequentemente tornar viável sua possível aplicação como inibidor da corrosão.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Amostragem

As cascas de *Stryphnodendron adstringens* que ocorrem no bioma Cerrado foram coletadas no município de Ouro Branco, localizado na região central do estado de Minas Gerais, Brasil (20°31'9.1'S e 43°42'47.5'E). A casca do tronco de três indivíduos com diâmetro médio na altura do peito (DAP) de 31,06 cm e 4-5 m de altura foi removida.

### 2.2 Determinação do teor de taninos condensados pelo índice de Stiasny

Foram pesadas 0,25 g de tanino (base seca) em um balão volumétrico de fundo chato de 250 mL. Adicionar 50 mL de água deionizada, 5 mL de HCl (ácido clorídrico) concentrado e 10 mL de Formaldeído (37%). A amostra foi aquecida em manta térmica sob refluxo por um período de 30 minutos. Após este período, filtrada em cadinho nº 2 sob vácuo. O cadinho foi levado à estufa com circulação de ar a 105°C ± 3°C por 24 horas e posteriormente, retirado e deixado esfriar em dessecador por pelo menos 30 minutos. O cadinho foi pesado acerca de obter peso seco do precipitado pelo desconto do peso do cadinho. O índice de Stiasny foi calculado conforme equação:

$$\text{Índice de Stiasny} = \frac{\text{Massa seca do precipitado}}{0,25 \text{ g de tanino (base seca)}} * 100\%$$

O teor de taninos condensados foi calculado conforme equação:

$$\% \text{ Taninos Condensados} = \frac{\text{Índice de Stiasny}\% * \text{Teor de sólidos do pó}\%}{100}$$

### 2.3 Extração do tanino

A extração dos taninos foi realizada utilizando o método proposto por Mori et al. (2003) para a espécie Barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*). A extração foi feita utilizando 100g da casca de Barbatimão moída e 1500 mL de água a 70°C durante 3 horas com uma concentração de 3% de sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) em relação a massa seca do material moído.

Encerrada a extração, o material foi filtrado primeiramente empregando-se uma peneira de malha de 1mm<sup>2</sup>, sendo descartada a parte retida no filtro.

Posteriormente, o líquido contendo os taninos foi filtrado utilizando-se uma bomba a vácuo e cadinhos de vidro forrados com lã de vidro de porosidade dois. O material filtrado foi então seco por evaporação, utilizando-se uma estufa de circulação forçada e macerado até se tornar pó.

#### **2.4 Preparo da solução**

A solução foi preparada utilizando a concentração de 0,1 M de HCl em água destilada, seguida da diluição, nesta solução base, da concentração de taninos extraídos da Barbatimão, sendo que as concentrações utilizadas para os testes foram de 0, 1, 3 e 6 g/L de taninos em relação a solução total.

#### **2.5 Preparo dos corpos de prova**

Foi utilizado corpos de prova feitos de aço SAE 1020, primeiramente o aço foi cortado em pequenas chapas, soldou-se um fio condutor e foram embutidos em resina epóxi, para melhor delimitação da área de contato com a solução. Posteriormente lixados em lixadeira mecânica utilizando lixas d'água numa sequência decrescente de granulometria da 180 até 600, lavado com acetona e seco com jato de ar quente. Em seguida foi isolado 1 cm<sup>2</sup> de área com fita isolante líquida para entrar em contato com a solução.

#### **2.6 Medições gravimétricas**

Os corpos de prova foram mergulhados por 2 horas na solução com as seguintes concentrações de taninos: 0 g.L<sup>-1</sup>, 1 g.L<sup>-1</sup>, 3 g.L<sup>-1</sup> e 6 g.L<sup>-1</sup>. A partir deste ensaio, calculou-se a perda de massa, ( $\Delta$ massa= massa inicial-massa final) para cada amostra com as diferentes proporções de taninos.

Com os valores de perda de massa obtidos, calculou-se a taxa de corrosão em milímetros por ano (mm/a), utilizando-se a equação 1.

$$TC = \frac{k.w}{A.t.d} \quad (1)$$

Onde:

k = constante ( $8,76.10^4$ ) para mm/a;

w = perda de massa em gramas;

A = área em  $\text{cm}^2$ ;

t = tempo de exposição em horas;

d = densidade do aço em  $\text{g/cm}^3$ .

## 2.7 Medidas eletroquímicas

Os corpos de prova foram imersos na solução por 1 hora para estabilização antes de iniciar os testes, em uma célula eletroquímica utilizando como eletrodo de referência o calomelano e como contra eletrodo a platina. As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato/galvanostato AUTOLAB Type III acoplado a um microcomputador com software NOVA 1.11.

As medições de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em potencial de circuito aberto ao longo de uma gama de frequências de 50 kHz à 20 mHz com uma amplitude de 10 mV pico-a-pico e 10 leituras por década de frequência.

Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica foram realizados na sequência da espectroscopia de impedância eletroquímica nos corpos de prova. Os parâmetros utilizados foram varreduras de potencial entre  $\pm 500$  mV em relação ao potencial de corrosão, na velocidade de  $1 \text{ mV.s}^{-1}$ .

Todos os dados obtidos foram analisados utilizando o software NOVA 2.1 e os gráficos plotados utilizando o software Origin 2016.

## 2.8 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

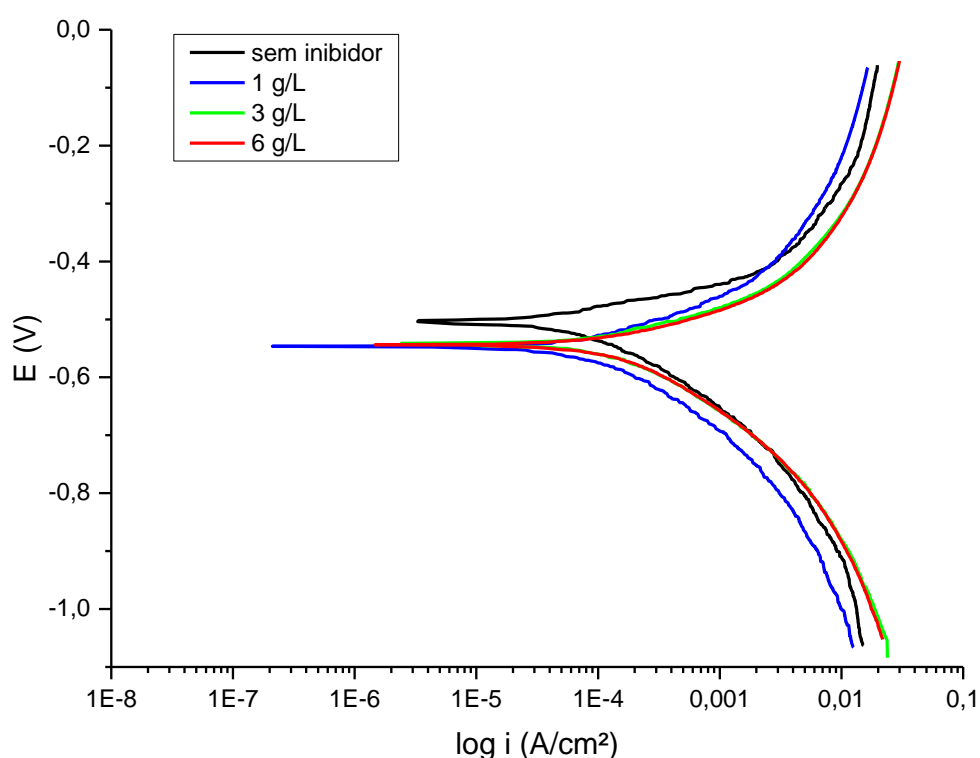
O FTIR foi realizado em modo de transmissão direta na região entre  $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$  de comprimento de onda com uma resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , estes dados serão coletados a partir de 32 varreduras. As amostras foram analisadas através da técnica ATR (reflexão total atenuada).



### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os taninos de Barbatimão apresentaram índice de Stiasny de 88,52% e teor de taninos condensados de 81%.

A figura 1 mostra as curvas de polarização com diferentes concentrações do extrato de Barbatimão em solução de HCl 0,1 M com o aço SAE 1020. A tabela 1 mostra os parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização pelo método de extrapolação de Tafel juntamente com os dados gravimétricos.



**Figura 1** - Curvas de polarização para diferentes concentrações do extrato de Barbatimão com aço SAE 1020 em solução de HCl 0,1 M.

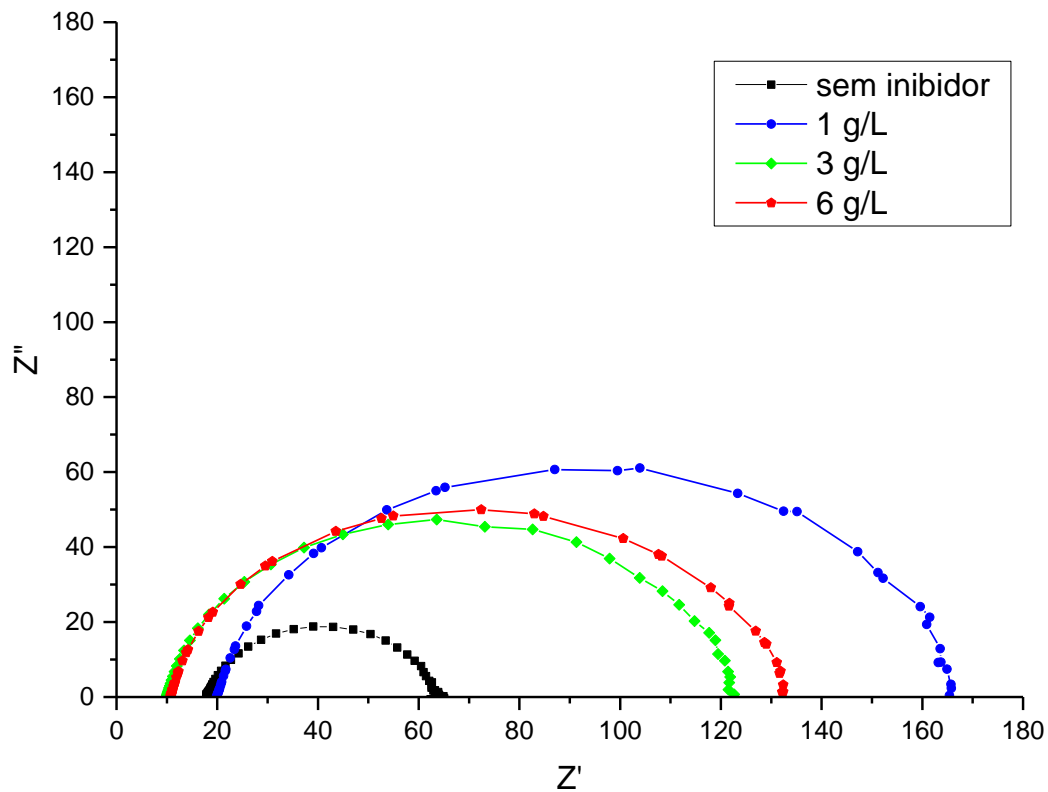
**Tabela 1** - Parâmetros de polarização potenciodinâmica para diferentes concentrações do extrato de Barbatimão com aço SAE 1020 em HCl 0,1 M.

Concentração (g/L)	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Resistencia de polarização ( $\Omega$ )	Corosão (mm/ano)
0	-0,51005	0,00021394	102,81	2,486
1	-0,5451	0,00009243	242,1	1,074
3	-0,53316	0,00011882	196,13	1,3807
6	-0,5396	0,00014414	142	1,6749

Pode-se observar uma redução do potencial de corrosão com dependência da concentração de Barbatimão. Também foi observado através dos parâmetros de polarização (tabela 1) e das curvas de polarização (figura 1) que a presença de Barbatimão leva a uma redução na densidade da corrente de corrosão dos ramos anódicos e catódicos, com uma mudança para um potencial de corrosão mais ativo, comportando-se como um inibidor misto do aço SAE 1020 em 0,1 M de HCl. Pode ser observado na tabela 1 que a resistência de polarização aumenta e a densidade de corrente diminui em relação a ausência de Barbatimão, sendo que com 1 g/L foram obtidos os melhores resultados, indicando uma concentração ótima para utilização do extrato de Barbatimão, este fato também foi descrito por (BACCA et al., 2020).

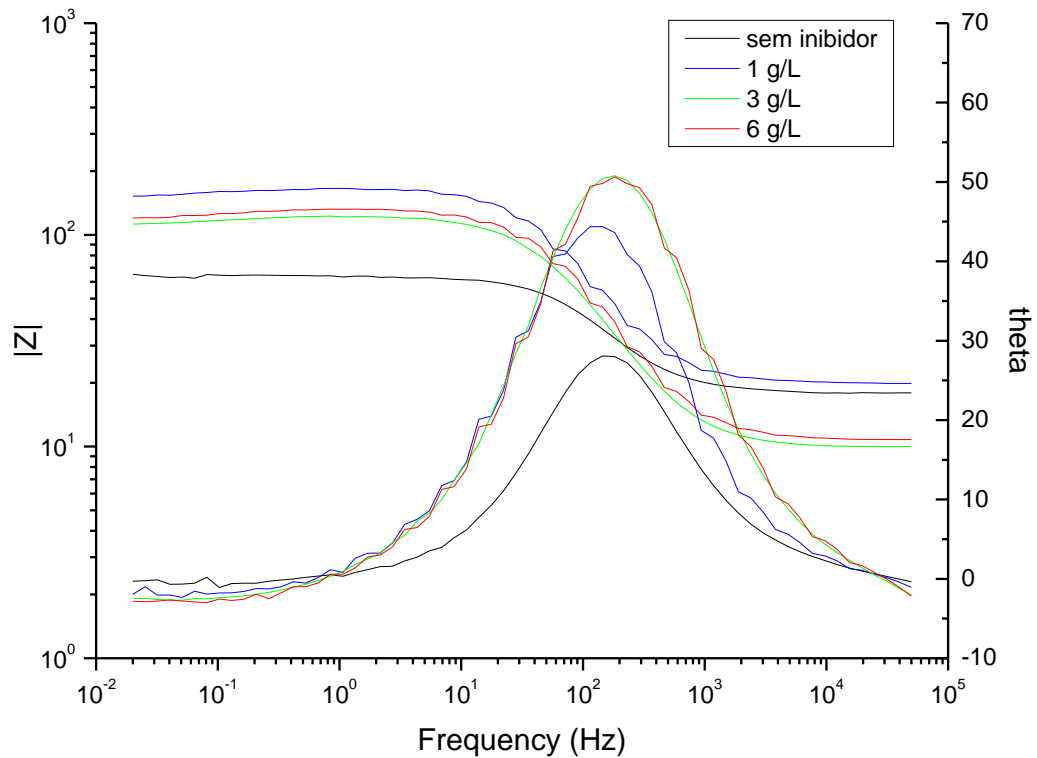
O inibidor cria uma barreira física na interface do metal e do eletrólito formada por complexos insolúveis de tanato-férrico, produto da reação entre íons de ferro e o tanino, que justificam o aumento da resistência a polarização e a diminuição da densidade de corrente obtida com a adição do tanino de Barbatimão, (RAHIM et al., 2007).

A figura 2 mostra os diagramas de Nyquist para diferentes concentrações do extrato de Barbatimão em solução de HCl 0,1 M com o aço SAE 1020 após imersão de 1 hora. O gráfico de Nyquist apresentou um único semicírculo capacitivo atribuído à capacitância da dupla camada elétrica e à resistência a transferência de carga. A adição do extrato de Barbatimão evidencia um aumento no diâmetro do semicírculo, isto é atribuído a uma maior resistência à transferência de carga e portanto a uma maior eficiência de inibição. Desta forma o diagrama de Nyquist corrobora com as curvas de polarização, ou seja, uma maior resistência à transferência de carga e conseqüentemente uma maior eficiência de inibição da solução contendo 1 g/L do extrato de Barbatimão.



**Figura 2** - Gráfico de Nyquist do aço SAE 1020 para diferentes concentrações do extrato de Barbatimão em solução de HCl 0,1 M.

Os diagramas de fase Bode (figura 3) mostram apenas uma constante de tempo capacitivo, sendo seus parâmetros essenciais para os cálculos de  $R_s$ ,  $R_p$  e CPE do circuito equivalente. Na região de frequências médias as curvas se fecham como resultado da dispersão de frequência da impedância interfacial. Na região de frequências altas a impedância alcança sua amplitude horizontal enquanto o ângulo de fase tende a ir a  $0^\circ$ , resultado comum de um resistor. Na região de frequências mais baixas o ângulo de fase tende a  $0^\circ$  (ZHAO et al., 2018).



**Figura 3** - Módulo Bode e plotagem de ângulo de fase de frequência do aço SAE 1020 para diferentes concentrações do extrato de Barbatimão o em solução de HCl 0,1 M.

Um circuito equivalente foi introduzido (figura 4) para evidenciar as informações extraídas dos dados de EIE. Neste circuito equivalente  $R_s$  é a resistência da solução,  $R_p$  é a resistência à transferência de carga e CPE é o elemento de fase constante. Os resultados obtidos para cada um dos elementos estão expostos na tabela 2, juntamente com a eficiência de inibição que foi calculada utilizando a equação:

$$\eta_i = \frac{(R_p - R_{pi})}{R_p} \times 100\%$$

Sendo que  $R_{pi}$  é a resistência à transferência de carga na ausência de tanino e  $R_p$  é a resistência à transferência de carga na presença de tanino.

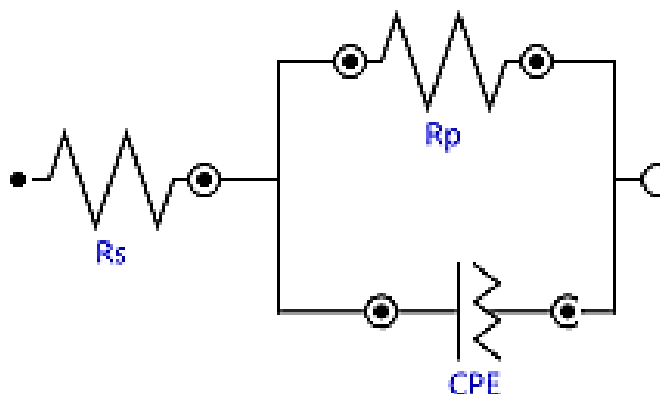


Figura 4 - Circuito elétrico equivalente para montagem de dados EIE.

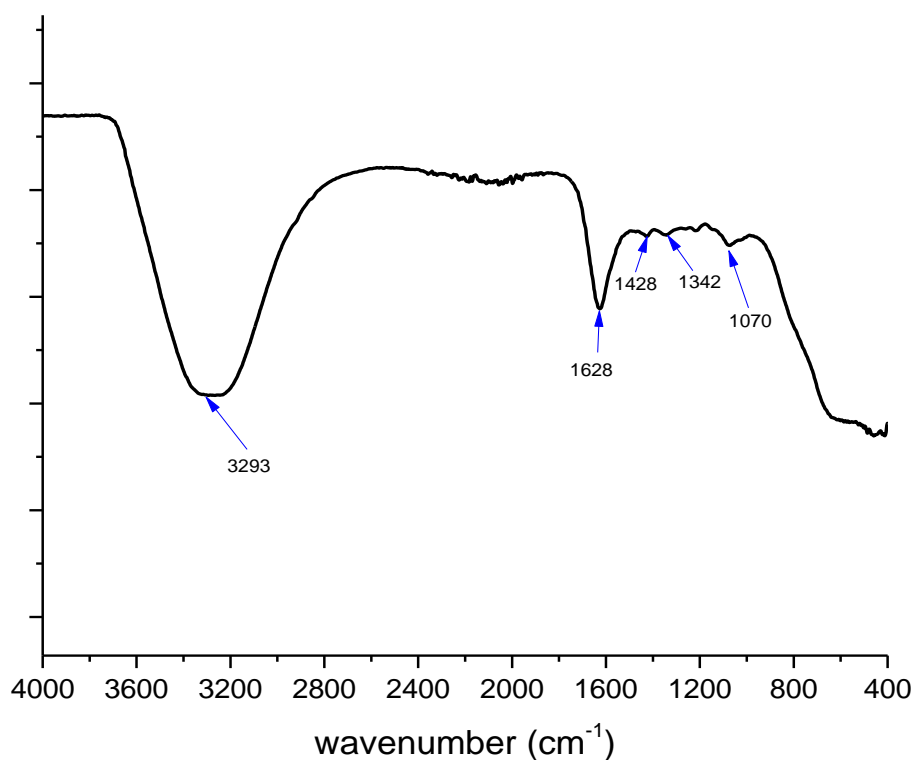
Tabela 2 - Parâmetros EIE para extrato de Barbatimão em 0,1 M HCl.

Concentração (g/L)	CPE (F)	Rp ( $\Omega$ )	Rs ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)
0	6,3859E-05	30,604	15,01	-
1	2,70E-05	149,63	19,609	79,54
3	2,66E-05	129,29	15,784	76,32
6	2,65E-05	124,57	9,9606	75,43

O fato da maior eficiência de inibição ser obtida com 1 g/L (Tabela 2), pode ser explicado pela formação de uma camada porosa e/ou à fraca adsorção do inibidor, que provoca a dessorção secundária da superfície do metal com o aumento da concentração a partir de um certo valor, fenômeno também descrito por outros autores (BACCA et al., 2020; RAHIM et al., 2007).

Todos os diagramas convergiram muito bem para o circuito elétrico equivalente proposto, confirmando os dados supracitados de uma maior eficiência para a solução contendo 1 g/L de extrato de Barbatimão, alcançando 79,54% de inibição da corrosão.

Os resultados do FTIR para as amostras são mostrados na Figura 5. A ampla faixa de adsorção entre 3700 e 2700  $\text{cm}^{-1}$  significa presença de grupos hidroxila. Os picos entre 1800 e 1400  $\text{cm}^{-1}$  são característicos de compostos aromáticos. Vários picos menores entre 400 e 700  $\text{cm}^{-1}$  e picos entre 1000 e 1300  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a anéis de benzeno substituído. O mecanismo de proteção do metal pelo extrato de taninos do Barbatimão é principalmente devido à grupos de hidroxila na vizinhança de anéis aromáticos que formam íons de tanato-férrico (ABDUL RAHIM et al., 2004; GUST, 1991).



*Figura 5 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).*

#### 4. CONCLUSÃO

Os taninos de barbatimão são compostos orgânicos, biodegradáveis e de fácil obtenção e baixo custo. Neste estudo, mostraram-se promissores como inibidores de corrosão para o aço carbono SAE 1020. Nas análises eletroquímicas, demonstrando características de inibidores mistos em meio ácido, alcançando eficiência de inibição em torno de 79% com concentração de taninos de Barbatimão de 1 g/L. O FTIR mostrou que os grupos hidroxilas do tanino reagiram com os íons de ferro do aço ( $\text{Fe}^{2+}$  e/ou  $\text{Fe}^{3+}$ ) formando a substância tanato-férrico. Desta forma, os taninos de origem vegetal se mostram como uma ótima alternativa para os inibidores atualmente disponíveis no mercado.

## 5. REFERÊNCIAS

ABDUL RAHIM, A. et al. **Mangrove tannins as corrosion inhibitors in acidic medium- Study of flavanoid monomers**. EUROCORR 2004 - European Corrosion Conference: Long Term Prediction and Modelling of Corrosion. **Anais...**2004

ABDULMAJID, A. et al. Tamarind shell tannin extracts as green corrosion inhibitors of mild steel in hydrochloric acid medium. **Materials Research Express**, v. 6, n. 10, p. 106579, 28 ago. 2019.

AGI, A. et al. Effect of Temperature and Acid Concentration on Rhizophora mucronata Tannin as a Corrosion Inhibitor. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 4, n. 1, 1 mar. 2018.

BACCA, K. R. G. et al. Performance of Quebracho extract as eco-friendly corrosion inhibitor for SAE 1010 steel in the oil field environment. **Materials and Corrosion**, p. maco.201910963, 16 jul. 2019.

BACCA, K. R. G. et al. Performance of Quebracho extract as eco-friendly corrosion inhibitor for SAE 1010 steel in the oil field environment. **Materials and Corrosion**, v. 71, n. 1, p. 155–165, 16 jan. 2020.

GUST, J. Application of infrared spectroscopy for investigation of rust phase component conversion by agents containing oak tannin and phosphoric acid. **Corrosion**, v. 47, n. 6, p. 453–457, 1991.

MACEDO, F. M. et al. Determinação de compostos fenólicos totais em barbatimão [Stryphnodendron adstringens (Mart) Coville]. **Revista Brasileira de Biociências**, v. 5, n. 2, p. 1164–1165, 2007.

MORI, F. A. et al. nfluência do sulfito e hidróxido de sódio na quantificação em taninos da casca de barbatimão (Stryphnodendron. **Floresta e Ambiente**, v. 10, n. 1, p. 86–92, 2003.

OBOT, I. B.; MADHANKUMAR, A. Enhanced corrosion inhibition effect of tannic acid in the presence of gallic acid at mild steel/HCl acid solution interface. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 25, p. 105–111, maio 2015.

OGUZIE, E. E. Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel. **Corrosion Science**, v. 50, n. 11, p. 2993–2998, 2008.

RAHIM, A. A. et al. Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium. **Corrosion Science**, v. 49, n. 2, p. 402–417, fev. 2007.

RAJA, P. B.; SETHURAMAN, M. G. Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media — A review. **Materials Letters**, v. 62, n. 1, p. 113–116, 15 jan. 2008.

ZHAO, B. et al. Corrosion inhibition performance of tannins for mild steel in hydrochloric acid solution. **Research on Chemical Intermediates**, v. 44, n. 1, p. 407–423, 1 jan. 2018.



## Desempenho inibitório da corrosão de taninos modificados em meio ácido de aço carbono

### Corrosion inhibiting performance of modified tannins in an acid medium of carbon steel

Rafael Gomes Moreira<sup>1</sup>; Tatiane Michele Popiolski<sup>1</sup>; Mário Sérgio Lorenço<sup>1</sup>; Alysson Helton Santos Bueno<sup>2</sup>; Fábio Akira Mori<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Universidade Federal de Lavras – Lavras, MG

<sup>2</sup>Universidade Federal de São João del-Rei – São João del-Rei, MG

#### RESUMO

A utilização de aços baixo carbono é muito grande nos mais variados seguimentos industriais no mundo, sendo sua utilização muito versátil, econômica e eficaz. O grande problema na utilização deste tipo de aço está na sua suscetibilidade a corrosão, principalmente se sua utilização estiver em meios ácidos, que são muito frequentes na indústria. Portanto são empregados diversos métodos anticorrosivos para a proteção de estruturas e equipamentos, sendo que um método econômico e efetivo de proteção é o emprego de inibidores e diante da atual conscientização ecológica, juntamente com uma legislação sustentável mais rígida, abriram oportunidades para a pesquisa e o emprego de inibidores orgânicos, não tóxicos e de fontes renováveis. Este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho inibitório de corrosão dos taninos comerciais extraídos de acácia-negra (*Acacia mearnsii*) modificados cationicamente inseridos em meio ácido de 0,1 M HCl para proteção do aço carbono SAE (Society of Automotive Engineers) 1020, utilizando de métodos eletroquímicos de polarização potenciodinâmica, espectroscopia de impedância eletroquímica e gravimetria para caracterização da eficiência inibitória da corrosão dos taninos, além da utilização de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier para análise do produto da reação entre o ferro e o tanino. Os resultados obtidos mostraram o caráter de inibidor misto dos taninos de acácia-negra modificados, alcançando excelentes resultados com eficiência de inibição de até 95%.

**Palavras-chave:** Tanino; Inibidor; Corrosão; Acácia-negra.

#### ABSTRACT

The use of low carbon steels is very large in the most varied industrial sectors in the world, and its use is very versatile, economical and effective. The major problem in the use of this type of steel lies in its susceptibility to corrosion, especially if its use is in acidic media, which are very frequent in the industry. Therefore, several anti-corrosion methods are used for the protection of structures and equipment, and an economical and effective method of protection is the use of inhibitors and in view of the current ecological awareness, together with more stringent sustainable legislation, opened opportunities for research and development. Use of organic, non-toxic inhibitors and from renewable sources. This work aims to evaluate the corrosion inhibitory performance of commercial tannins extracted from cationically modified black wattle (*Acacia mearnsii*) inserted in an acid medium of 0.1 M HCl for protection of SAE (Society of Automotive Engineers) 1020 carbon steel, using electrochemical methods of potentiodynamic polarization, electrochemical impedance spectroscopy and gravimetry to characterize the inhibitory efficiency of tannin corrosion, in addition to the use of infrared spectroscopy by Fourier transform to analyze the product of the reaction between iron and tannin. The results obtained showed the mixed inhibitor character of the modified black wattle tannins, achieving excellent results with inhibition efficiency of up to 95%.

**Keywords:** Tannin; Inhibitor; Corrosion; Black wattle.

## 1. INTRODUÇÃO

O aço de baixo carbono é amplamente utilizado como material de construção em muitas indústrias devido às suas excelentes propriedades mecânicas e manutenção de baixo custo. Os mais diversos seguimentos utilizam este tipo de aço, como na produção de petróleo, indústria química, construção civil, automobilístico, no meio agrícola, entre outros. Substâncias ácidas também são utilizadas em todos estes seguimentos, para as mais diversas finalidades, como limpeza, decapagem, acidificação de poço de petróleo, trocadores de calor e mais uma infinidade de processos. Desta forma uma importante medida na indústria é a prevenção da corrosão, principalmente em meios ácidos, onde o ataque corrosivo é maior. O emprego de inibidores de corrosão nas condições descritas é um dos métodos mais comum, econômico e eficaz (ZHAO et al., 2018b).

Devido à crescente conscientização ecológica, novas regulamentações ambientais e a sustentabilidade, surge uma nova tendência voltada para o desenvolvimento de alternativas não tóxicas para os inibidores inorgânicos que utilizam metais pesados em sua composição. Taninos, uma classe de compostos polifenólicos naturais, não tóxicos e biodegradáveis, extraídos de fontes vegetais já são utilizados como, inibidores de corrosão em meios aquosos, componentes de conversores de ferrugem, pigmentos em revestimentos de pintura, inibidores de corrosão do aço de reforço no concreto, limpeza química como agentes para remover depósitos à base de ferro, captadores de oxigênio para o sistema de tratamento de água da caldeira entre outras infinitudes de utilizações está reportada na literatura científica. (ABIOLA; OTAIGBE; KIO, 2009; AGI et al., 2018b; DE HOYOS-MARTÍNEZ et al., 2019; FRAGOZAMAR et al., 2012; KHAN et al., 2015; KODAMA; HOTSUMI, 2011; LUNELLI; BASTOS; MENEGUZZI, 2013; OBOT; MADHANKUMAR, 2015; OGUZIE, 2008; RAHIM et al., 2007; RANI; BASU, 2012; TEIXEIRA et al., 2015; ZHAO et al., 2018a).

A acácia-negra (*Acacia mearnsii*) é uma leguminosa arbórea, originária da Austrália, que vem sendo cultivada em vários países devido ao seu rápido crescimento, e no Brasil, o Rio Grande do Sul é o estado que possui a maior plantação comercial da espécie. A casca da acácia negra possui cerca de 20% de taninos e sua madeira tem sido utilizada para energia, celulose e chapa de fibra (SANTOS; FERREIRA, 2002).

Neste estudo avaliaremos o desempenho de inibição dos taninos comerciais modificados cationicamente extraídos da espécie acácia-negra (*Acacia mearnsii*), utilizando-se de medições eletroquímicas a fim de aferir sua eficiência em meio ácido e conseqüentemente sua utilização nos mais diversos seguimentos industriais como inibidor da corrosão.

## 2. MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Amostragem

Taninos comerciais de *Acacia mearnsii* (Acácia negra) modificado cationicamente obtidos no mercado local.

### 2.2 Determinação do teor de taninos condensados pelo índice de Stiasny

Foram pesadas 0,25 g de tanino (base seca) em um balão volumétrico de fundo chato de 250 mL. Adicionar 50 mL de água deionizada, 5 mL de HCl (ácido clorídrico) concentrado e 10 mL de Formaldeído (37%). A amostra foi aquecida em manta térmica sob refluxo por um período de 30 minutos. Após este período, filtrada em cadinho nº 2 sob vácuo. O cadinho foi levado à estufa com circulação de ar a  $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$  por 24 horas e posteriormente, retirado e deixado esfriar em dessecador por pelo menos 30 minutos. O cadinho foi pesado acerca de obter peso seco do precipitado pelo desconto do peso do cadinho. O índice de Stiasny foi calculado conforme equação:

$$\text{Índice de Stiasny} = \frac{\text{Massa seca do precipitado}}{0,25 \text{ g de tanino (base seca)}} * 100\%$$

O teor de taninos condensados foi calculado conforme equação:

$$\% \text{ Taninos Condensados} = \frac{\text{Índice de Stiasny}\% * \text{Teor de sólidos do pó}\%}{100}$$

### 2.3 Preparo da solução

A solução foi preparada utilizando a concentração de 0,1 M de HCl em água destilada, seguida da diluição, nesta solução base, da concentração de taninos extraídos da Barbatimão, sendo que as concentrações utilizadas para os testes foram de 0, 1, 3 e 6 g/L de taninos em relação a solução total.

## 2.4 Preparo dos corpos de prova

Foi utilizado corpos de prova feitos de aço SAE 1020, primeiramente o aço foi cortado em pequenas chapas, soldou-se um fio condutor e foram embutidos em resina epóxi, para melhor delimitação da área de contato com a solução. Posteriormente lixados em lixadeira mecânica utilizando lixas d'água numa sequência decrescente de granulometria da 180 até 600, lavado com acetona e seco com jato de ar quente. Em seguida foi isolado 1 cm<sup>2</sup> de área com fita isolante líquida para entrar em contato com a solução.

## 2.5 Medições gravimétricas

Os corpos de prova foram mergulhados por 2 horas na solução com as seguintes concentrações de taninos: 0 g.L<sup>-1</sup>, 1 g.L<sup>-1</sup>, 3 g.L<sup>-1</sup> e 6 g.L<sup>-1</sup>. A partir deste ensaio, calculou-se a perda de massa, ( $\Delta$ massa= massa inicial-massa final) para cada amostra com as diferentes proporções de taninos.

Com os valores de perda de massa obtidos, calculou-se a taxa de corrosão em milímetros por ano (mm/a), utilizando-se a equação 1.

$$TC = \frac{k.w}{A.t.d} \quad (1)$$

Onde:

k = constante ( $8,76 \cdot 10^4$ ) para mm/a;

w = perda de massa em gramas;

A = área em cm<sup>2</sup>;

t = tempo de exposição em horas;

d = densidade do aço em g/cm<sup>3</sup>.

## 2.6 Medidas eletroquímicas

Os corpos de prova foram imersos na solução por 1 hora para estabilização antes de iniciar os testes, em uma célula eletroquímica utilizando como eletrodo de referência o calomelano e como contra eletrodo a platina. As medidas eletroquímicas foram realizadas em

um potenciostato/galvanostato AUTOLAB Type III acoplado a um microcomputador com software NOVA 1.11.

As medições de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) foram realizadas em potencial de circuito aberto ao longo de uma gama de frequências de 50 kHz à 20 mHz com uma amplitude de 10 mV pico-a-pico e 10 leituras por década de frequência.

Ensaio eletroquímico de polarização potenciodinâmica foram realizados na sequência da espectroscopia de impedância eletroquímica nos corpos de prova. Os parâmetros utilizados foram varreduras de potencial entre  $\pm 500$  mV em relação ao potencial de corrosão, na velocidade de  $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Todos os dados obtidos foram analisados utilizando o software NOVA 2.1 e os gráficos plotados utilizando o software Origin 2016.

## **2.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier**

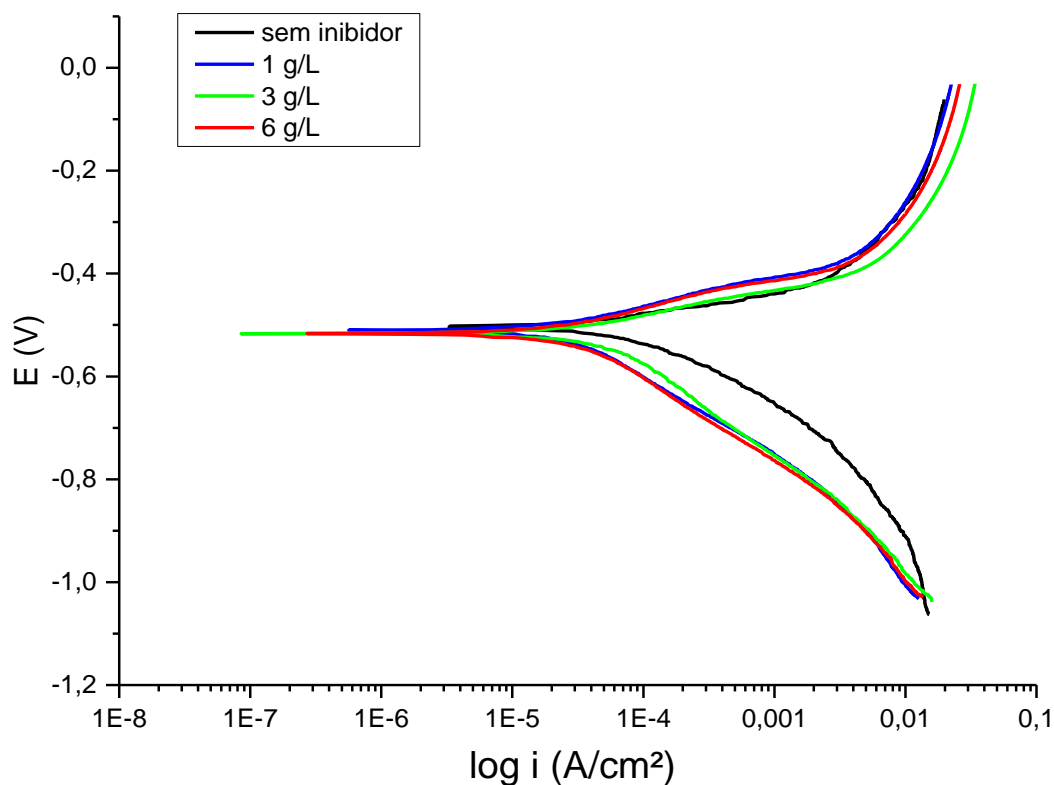
O FTIR foi realizado em modo de transmissão direta na região entre  $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$  de comprimento de onda com uma resolução de  $2 \text{ cm}^{-1}$ , estes dados serão coletados a partir de 32 varreduras. As amostras foram analisadas através da técnica ATR (reflexão total atenuada).

## **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **3.1 Desempenho do inibidor em meio de HCl 0,1 M**

Os taninos de Barbatimão apresentaram índice de Stiasny de 84,15% e teor de taninos condensados de 75%.

A Figura 1 mostra as curvas de polarização com diferentes concentrações dos taninos comerciais em solução de HCl 0,1 M com o aço SAE 1020. A Tabela 1 mostra os parâmetros eletroquímicos obtidos nas curvas de polarização pelo método de extrapolação de Tafel juntamente com os dados gravimétricos.



**Figura 1** - Curvas de polarização para diferentes concentrações do extrato de Barbatimão com aço SAE 1020 em solução de HCl 0,1 M.

**Tabela 1** - Parâmetros de polarização potenciodinâmica para diferentes concentrações do extrato de Barbatimão com aço SAE 1020 em HCl 0,1 M.

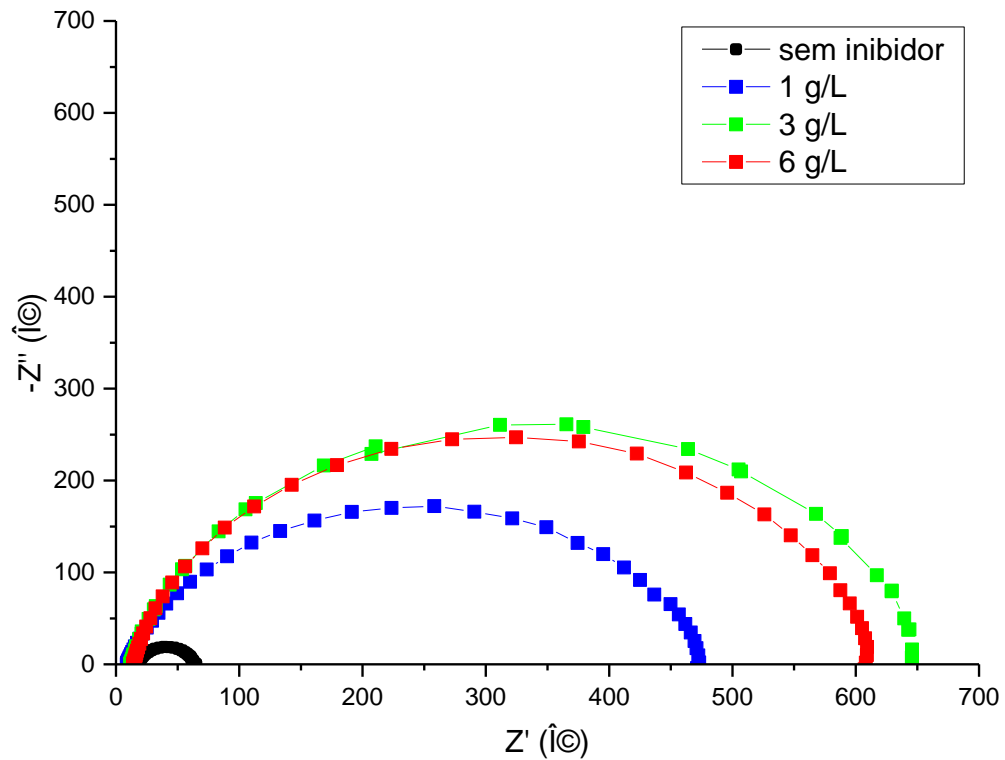
Concentração (g/L)	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ (A/cm <sup>2</sup> )	Resistencia de polarização ( $\Omega$ )	Corrosão (mm/ano)
0	-0,51005	0,00021394	102,81	2,486
1	-0,51121	0,00004153	559,19	0,48262
3	-0,52241	0,00002942	779,84	0,34184
6	-0,51768	0,00003035	779,18	0,35265

Pode-se observar que tanto a região anódica quanto a catódica sofreram alterações, porém a região catódica foi mais afetada pela adição do tanino, agindo mais ativamente na redução do hidrogênio. No entanto um composto químico pode ser reconhecido como um inibidor do tipo misto se a variação do potencial de corrosão for inferior a 85 mV, caso contrário o inibidor é classificado como anódico ou catódico (AMIN et al., 2007). A alteração do potencial de corrosão teve sua variação máxima de 12 mV, como pode ser observado através da tabela 1, classificando o tanino comercial como inibidor tipo misto, retardando a reação de redução do hidrogênio e também reduz a dissolução do metal, formando uma camada protetora através da adsorção de tanino na superfície do aço (RAHIM et al., 2007).

A densidade da corrente de corrosão diminuiu na presença do tanino, sendo que a maior redução ocorreu com as concentrações mais elevadas, alcançando resultados bem similares tanto para 3 g/L quanto para 6 g/L, sendo que ocorre da mesma forma para o aumento da resistência à polarização, o que indica que houve inibição da corrosão com adição do tanino. Estes resultados são reforçados pelo teste gravimétrico exposto na tabela 1, que indica uma considerável redução do consumo do metal pela corrosão.

O tanino comercial contém porções polifenólicas que reagem com íons férricos formando uma rede reticulada de tanato-férrico formando uma barreira física na interface do metal e do eletrólito justificando o aumento da resistência a polarização e a diminuição da densidade de corrente obtida com a adição do tanino comercial (SEZER; ÖZTÜRK, 2019).

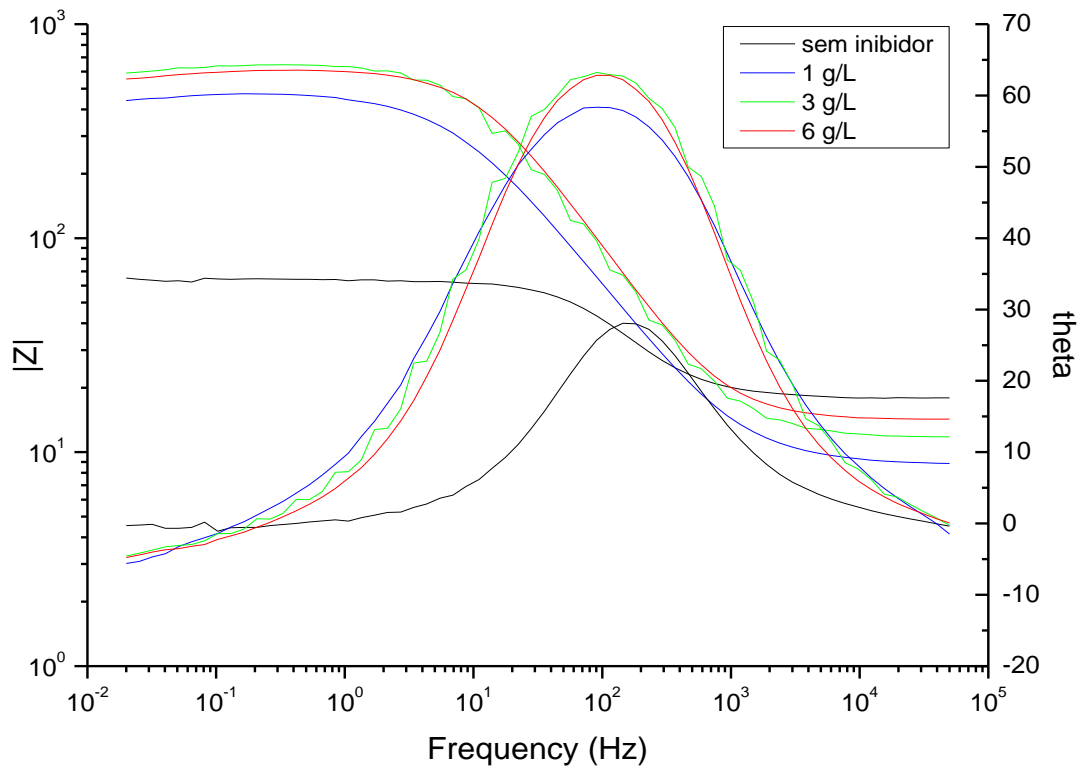
A figura 2 mostra os diagramas de Nyquist para diferentes concentrações do extrato de Barbatimão em solução de HCl 0,1 M com o aço SAE 1020 após imersão de 1 hora. O gráfico de Nyquist apresentou um único semicírculo capacitivo atribuído à capacitância da dupla camada elétrica e à resistência a transferência de carga (ZHAO et al., 2018b). A forma dos arcos não foram alteradas com a adição do tanino, sugerindo que o mecanismo de dissolução do aço não é alterado na presença de inibidor, porém o diâmetro do arco capacitivo obteve um significativo aumento com a adição do tanino, alcançando novamente resultados muito semelhantes para as concentrações de 3 g/L e 6 g/L, indicando que pode haver uma concentração ótima para utilização do inibidor, não obtendo grande melhora com seu aumento. O maior diâmetro do arco no gráfico de Nyquist é indicativo do aumento da resistência a transferência de carga, sendo atribuído desta forma a uma maior eficiência de inibição da corrosão (BACCA et al., 2020).



**Figura 2** - Gráfico de Nyquist do aço SAE 1020 para diferentes concentrações do extrato de Barbatimão em solução de HCl 0,1 M.

Os diagramas de fase Bode (Figura 3) mostram apenas uma constante de tempo capacitivo, sendo seus parâmetros essenciais para os cálculos de  $R_s$ ,  $R_p$  e CPE do circuito equivalente. Os módulos de impedância e o ângulo de fase aumentam com a concentração do inibidor, à medida que a adsorção do inibidor na superfície do aço é intensificada.





**Figura 3** - Módulo Bode e plotagem de ângulo de fase de frequência do aço SAE 1020 para diferentes concentrações do extrato de Barbatimão o em solução de HCl 0,1 M.

Um circuito equivalente foi introduzido (Figura 4) para evidenciar as informações extraídas dos dados de EIE. Neste circuito equivalente  $R_s$  é a resistência da solução,  $R_p$  é a resistência à transferência de carga e CPE é o elemento de fase constante. Os resultados obtidos para cada um dos elementos estão expostos na tabela 2, juntamente com a eficiência de inibição que foi calculada utilizando a equação:

$$\eta_i = \frac{(R_p - R_{pi})}{R_p} \times 100\%$$

Sendo que  $R_{pi}$  é a resistência à transferência de carga na ausência de tanino e  $R_p$  é a resistência à transferência de carga na presença de tanino.

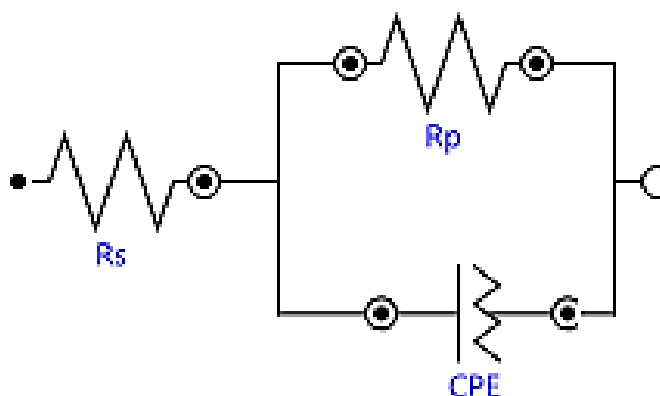


Figura 4 - Circuito elétrico equivalente para montagem de dados EIE.

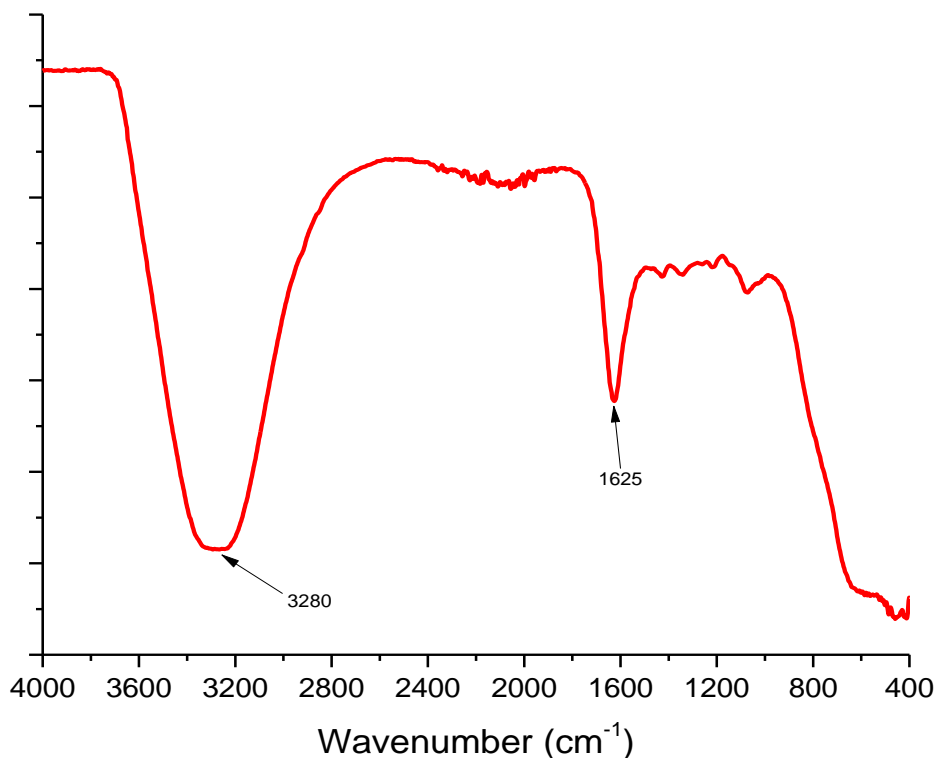
Tabela 2 - Parâmetros EIE para extrato de Barbatimão em 0,1 M HCl.

Concentração (g/L)	CPE (F)	Rp ( $\Omega$ )	Rs ( $\Omega$ )	$\eta$ (%)
0	6,3859E-05	30,604	15,01	-
1g	3,46E-05	390,4	11,661	92,16
3g	2,45E-05	642	11,854	95,23
6g	2,28E-05	600,7	13,888	94,90

Os dados foram condizentes ao circuito elétrico equivalente proposto, confirmando resultados bem semelhantes para as concentrações de 3 e 6 g/L, com uma pequena superioridade nos resultados de 3 g/L, sendo indicativo de uma concentração ótima de utilização dos taninos. A eficiência de inibição de 95,23%.

O resultado do FTIR realizado na superfície do aço após os testes é mostrado na Figura 5. A absorção que possui uma ampla faixa de espectros entre 3700–2600  $\text{cm}^{-1}$  com a absorbância máxima em 3280  $\text{cm}^{-1}$ , é referente a presença do grupo hidroxila. A banda de 2600-1700  $\text{cm}^{-1}$  foi devida à vibração de alongamento do CH. Os picos ocorrendo entre 1500-1300  $\text{cm}^{-1}$  são característicos de compostos aromáticos. Vários picos entre 1000 e 1300  $\text{cm}^{-1}$  correspondem a anéis de benzeno substituídos (AGI et al., 2018a; RAHIM et al., 2007).

O mecanismo de proteção do metal pelo extrato de taninos do Barbatimão é principalmente devido à grupos de hidroxila na vizinhança de anéis aromáticos reagindo com íons de ferro e formando tanato-férrico que adsorvem na superfície do corpo de prova.



*Figura 5 - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).*

#### 4. CONCLUSÃO

Os resultados eletroquímicos obtidos neste trabalho mostraram que os taninos comerciais de acácia-negra atingiram um ótimo patamar, apresentando inibição tipo mista com maior atuação no ramo catódico da reação do aço SAE 1020 em meio ácido de até 95,23%, reduzindo a densidade de corrente e aumentando sua resistência à transferência de carga, tornando-o viável para sua utilização industrial nos mais distintos seguimentos; como o petrolífero, alimentício e indústria química, isto aliado ao seu caráter econômico e sustentável, por se tratar de um produto extraído de uma fonte renovável e natural. O fato de já se tratar de uma fonte comercial do tanino, facilita ainda mais sua utilização por já ser um produto inserido e disponível no mercado.

## 5. BIBLIOGRAFIA

ABIOLA, O. K.; OTAIGBE, J. O. E.; KIO, O. J. Gossipium hirsutum L. extracts as green corrosion inhibitor for aluminum in NaOH solution. **Corrosion Science**, v. 51, n. 8, p. 1879–1881, ago. 2009.

AGI, A. et al. Effect of Temperature and Acid Concentration on Rhizophora mucronata Tannin as a Corrosion Inhibitor. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v. 4, n. 1, 1 mar. 2018a.

AGI, A. et al. Treated Rhizophora mucronata tannin as a corrosion inhibitor in chloride solution. **Plos One**, v. 13, n. 8, p. e0200595, 8 ago. 2018b.

AMIN, M. A. et al. The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid. Part I. Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies. **Electrochimica Acta**, v. 52, n. 11, p. 3588–3600, 1 mar. 2007.

BACCA, K. R. G. et al. Performance of Quebracho extract as eco-friendly corrosion inhibitor for SAE 1010 steel in the oil field environment. **Materials and Corrosion**, v. 71, n. 1, p. 155–165, 16 jan. 2020.

DE HOYOS-MARTÍNEZ, P. L. et al. Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production. **Journal of Cleaner Production**, v. 206, p. 1138–1155, 1 jan. 2019.

FRAGOZA-MAR, L. et al. Corrosion inhibitor activity of 1,3-diketone malonates for mild steel in aqueous hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**, v. 61, p. 171–184, 2012.

KHAN, G. et al. Application of natural product extracts as green corrosion inhibitors for metals and alloys in acid pickling processes- A review. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 10, n. 8, p. 6120–6134, 2015.

KODAMA, A. L.; HOTSUMI, T. N. Investigação e caracterização de produtos naturais como inibidores de corrosão atóxicos para aço carbono em meio de ácido clorídrico. **Escola Politécnica Da Universidade São Paulo Investigação**, 2011.

LUNELLI, P. S.; BASTOS, L. L.; MENEGUZZI, Á. Obtenção e caracterização de diferentes tipos de taninos comerciais como agentes de passivação do aço galvanizado . p. 2013, 2013.

OBOT, I. B.; MADHANKUMAR, A. Enhanced corrosion inhibition effect of tannic acid in the presence of gallic acid at mild steel/HCl acid solution interface. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 25, p. 105–111, maio 2015.

OGUZIE, E. E. Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel. **Corrosion Science**, v. 50, n. 11, p. 2993–2998, 2008.

RAHIM, A. A. et al. Mangrove tannins and their flavanoid monomers as alternative steel corrosion inhibitors in acidic medium. **Corrosion Science**, v. 49, n. 2, p. 402–417, fev. 2007.

RANI, B. E. A.; BASU, B. B. J. Green Inhibitors for Corrosion Protection of Metals and Alloys: An Overview. **International Journal of Corrosion**, v. 2012, p. 1–15, 2012.

SANTOS, Á. F.; FERREIRA, F. A. Uma ferrugem da acácia-negra no Brasil. **Fitopatologia Brasileira**, v. 27, n. 1, p. 99–100, fev. 2002.

SEZER, E.; ÖZTÜRK, İ. Mild steel protection with tannic and polyaspartic acid in cooling systems. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 66, n. 5, p. 583–594, 2 set. 2019.

TEIXEIRA, V. M. et al. Inhibitory Action of Camellia sinensis Extract on the Corrosion of Carbon Steel in 0.1 mol L<sup>-1</sup> HCl. **Revista Virtual de Química**, v. 7, n. 5, p. 22–33, 2015.

ZHAO, B. et al. Corrosion inhibition performance of tannins for mild steel in hydrochloric acid solution. **Research on Chemical Intermediates**, v. 44, n. 1, p. 407–423, 2018a.