

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS  
ESCOLA DE ENGENHARIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



Luiza de Marilac Pereira Dolabella

ESTUDO ELETROQUÍMICO SOBRE A CORROSÃO DE AÇO  
CARBONO E AÇO INOXIDÁVEL EM MEIO CONTENDO  
CLORETO NA PRESENÇA DE EXTRATO ETANÓLICO DE  
PRÓPOLIS

---

BELO HORIZONTE

FEVEREIRO/2016

Luiza de Marilac Pereira Dolabella

ESTUDO ELETROQUÍMICO SOBRE A CORROSÃO DE AÇO  
CARBONO E AÇO INOXIDÁVEL EM MEIO CONTENDO CLORETO  
NA PRESENÇA DE EXTRATO ETANÓLICO DE PRÓPOLIS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química  
da Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, como  
requisito parcial para obtenção do Grau de Doutor em Engenharia  
Química.

**Área de Concentração:** Eng. Química

**Orientador:** Prof. Dr. Wander Luiz Vasconcelos

Belo Horizonte

Universidade Federal de Minas Gerais

Escola de Engenharia

2016

## Ficha Catalográfica

D659e Dolabella, Luiza de Marilac Pereira.  
Estudo eletroquímico sobre a corrosão de aço carbono e aço inoxidável em meio contendo cloreto na presença de extrato etanólico de própolis [manuscrito] / Luiza de Marilac Pereira Dolabella. – 2016.  
xx, 140 f., enc.: il.

Orientador: Wander Luiz Vasconcelos.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas Gerais,  
Escola de Engenharia.

Bibliografia: f. 122-140.

1. Engenharia química - Teses. 2. Corrosão - Teses. 3. Aço-carbono - Teses. 4. Aço inoxidável - Teses. 5. Cloretos - Teses. 6. Própole- Teses. 7. Inibidores químicos - Teses. 8. Testes microbiológicos - Teses. I. Vasconcelos, Wander Luiz. II. Universidade Federal de Minas Gerais. Escola de Engenharia. III. Título.

CDU: 66.0(043)

## Folha de aprovação

## Resumo

Uma das principais propriedades dos materiais usados nas indústrias automobilística, alimentícia, naval, nos implantes ortopédicos, entre outros, é a resistência à corrosão. Neste trabalho foram realizados estudos inéditos sobre as propriedades do extrato etanólico de própolis como inibidor de corrosão e como revestimento anticorrosivo para os aços carbono SAE1020 e inox AISI409 por meio de técnicas eletroquímicas clássicas e da técnica hifenada voltametria cíclica- sonda de deflexão do feixe laser. Os eletrodos foram submetidos aos tratamentos com o extrato comercial de própolis em NaCl 3,5% m/v em meio próximo ao neutro e em pH5. Os grupos funcionais e os principais componentes do extrato foram identificados, respectivamente, por espectroscopia molecular na região do infravermelho e cromatografia líquida de alta eficiência. Sob determinadas condições do meio eletrolítico o extrato etanólico de própolis exibiu propriedades anticorrosivas. Tal comportamento foi atribuído ao ácido 3,5-difenil-4-hidroxicinâmico, identificado como o principal constituinte das amostras do extrato produzido em Minas Gerais, Brasil. Alguns resultados positivos também foram alcançados em um estudo *ab-initio* realizado com o objetivo de avaliar o desempenho do compósito, também inédito, biovidro-própolis como bactericida nos revestimentos usados em implantes metálicos de baixo custo.

## Abstract

One of the main properties of materials used in automotive, food, naval, in orthopedic implants, among others, is the corrosion resistance. Anticorrosive coating and corrosion inhibition properties of propolis ethanolic extract on SAE1020 carbon steel and AISI409 stainless steel were evaluated in this work by using classical electrochemistry and electrochemical probe beam deflection techniques. The electrodes were submitted to the treatments with commercial propolis extract in a 3.5% w/v NaCl at pH 5 and near neutral media. The functional groups and major components of the extract were identified by infrared spectroscopy and high performance liquid chromatography respectively. Under certain conditions of the electrolyte the ethanol extract of propolis exhibited anti-corrosion properties. Such behavior was attributed to 3,5-diprenyl-4-hydroxycinnamic acid, which was identified as the main constituent of the extract samples produced in Minas Gerais. Positive results were achieved as well in an ab-initio unpublished study which aimed to evaluate the performance of the bioglass-propolis composite, as a bactericide in the coatings used in low-cost metal implants.

## Dedicatória

À memória dos meus pais, que se foram cedo demais e aos quais não tive tempo de agradecer pelos bens que me deixaram como herança: a valorização do homem, do conhecimento e do trabalho.

À minha irmã, Paula Dolabella, pela amizade, apoio e incentivo durante toda a minha vida.

O mais corrosivo de todos os ácidos é o silêncio.

Andreas Frangias  
Grécia (1921-2002)

Ciência não se faz sem ousadia e com medo de errar.  
(autor desconhecido)

## Agradecimentos

Durante todo o período em que estive no PPGEQ, o que mais fiz foi pedir favores. Sem ajuda seria impossível alcançar resultados. Certo dia uma amiga me disse que eu gastaria meses escrevendo uma lista dos nomes das pessoas às quais eu deveria agradecer. Foram tantos que me atenderam, deram força, apoio, conselhos, sorrisos e abraços que lamentei, de fato, não ter criado um arquivo para fazer alimentação diária dos nomes para não deixar um sequer sem citação nesse momento.

Para não perder o prazo da entrega da tese, vi que eu teria que ser mais breve e agradecer em bloco aos professores, técnicos, funcionários administrativos e alunos dos Departamentos de Química, Engenharia Química e Engenharia Metalúrgica da UFMG, além dos servidores e amigos do CDTN, do LEC e do CM por sempre terem me recebido com carinho e atendido às minhas solicitações, principalmente durante esses últimos cinco anos. Contudo, não poderia deixar de fazer um agradecimento especial a algumas pessoas que iluminaram meu caminho para que eu pudesse atravessar o túnel.

Ao SER maior que, além do direito à vida, me proporcionou saúde e proteção durante 24 horas por dia para que eu pudesse chegar aqui;

Ao Celso e à Marina, que mesmo sem saber, me ensinaram que não devemos ter ilusões, mas persistir na conquista dos sonhos;

À Simone Tófani, minha amiga do peito que com seu bom humor e espírito elevado, sempre me acolheu e ajudou a solucionar meus problemas;

À Profa. Dra Vanessa Lins, que me incentivou desde o processo seletivo no PPGEQ e esteve presente nos momentos nos quais precisei de auxílio;

Ao Prof. Dr. Wander Luiz Vasconcelos, que com sua sabedoria, me apontou caminhos, e com sua serenidade, respeitou as minhas ideias e decisões;

Ao Prof. Dr. Tulio Matencio, que além de ter me permitido usufruir da infraestrutura do LAMPAC, apoiou os experimentos e a interpretação dos resultados obtidos com a sonda Miragem;

Ao Matheus Emanuel, com quem compartilhei a ideia do trabalho com o extrato de própolis e a emoção dos primeiros resultados experimentais positivos, por ter mantido aquelas informações em segredo e por ter me permitido muitos momentos de alegria;

Ao Jefferson Leite, aluno do curso de Química Tecnológica, que com seriedade e responsabilidade me acompanhou nos experimentos de microbiologia e eletroquímica realizados no primeiro ano do doutorado;

À Ariane Ássimos e Rosilene Paganotti, por terem me fornecido a amostra de própolis seca, alguns padrões e seus trabalhos sobre própolis para que eu ousasse na materialização da minha ideia;

À Cristina Bernardes, Liliane Catone e Tatiana Chagas, amigas que guardei no coração, por terem dividido comigo as alegrias e tristezas das vidas de doutorandos;

À Sônia Federman, que gentilmente cedeu informações sobre seu trabalho com biovidros, permitindo o início dessa caminhada;

Ao Rubens Almeida e Antônio Fernandes, doutorandos do LAMPAC, que sempre conseguiram sanar os problemas técnicos do potenciostato para eu continuar os experimentos;

Aos colegas Amary César e Vinícius Caliman, pelos bons conselhos nos momentos de stress;

À Dayse Carvalho, colega do DQ, por ter lido este trabalho com o objetivo de verificar, sob a ótica de um revisor de textos científicos, a ausência de informações importantes, os excessos, os erros de digitação e formatação, além de ter proposto correções ortográficas e gramaticais importantes e que contribuíram para a melhoria da qualidade do texto.

E a todos os amigos e colegas que aqui não foram nomeados, mas que sabem o quanto foram importantes na minha vida e neste trabalho, meus sinceros agradecimentos.

Agradeço também à UFMG, minha segunda casa e a qual devo toda formação acadêmica desde 1972, por ter me oferecido condições de chegar até aqui.

## Índice de Tabelas

<i>Tabela 3.1</i> - Análise elementar – teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio. ....	59
<i>Tabela 3.2</i> - Análise TG– teor de cinzas (750 °C) .....	62
<i>Tabela 3.3</i> - Atribuições aos picos de absorção na região do infravermelho da amostra de EP* .....	63
<i>Tabela 3.4</i> - Condutividade e pH .....	70
<i>Tabela 4.1</i> - Análise elementar dos precursores e produtos compósitos.....	77
<i>Tabela 4.2</i> - Condutividade e pH .....	78
<i>Tabela 4.3</i> - Significância das diferenças avaliadas pelo teste de Tukey entre os percentuais médios de inibição do crescimento das bactérias na presença dos revestimentos investigados .....	81
<i>Tabela 5.1</i> - Análise elementar dos substratos .....	92
<i>Tabela 5.2</i> - Eficiência da inibição (EI) baseada nos dados de polarização linear.....	99
<i>Tabela 5.3</i> - Parâmetros de polarização potenciodinâmica para eletrodos de aço carbono SAE1020 imersos em NaCl 3,5% m/v , em pH 5 e sem ajuste inicial de pH, na ausência e na presença de extrato etanólico de própolis (EP).....	101
<i>Tabela 5.4</i> - Parâmetros de polarização potenciodinâmica para eletrodos de aço inox AISI 409 imersos em NaCl 3,5% m/v na ausência e na presença de extrato etanólico de própolis (EP).....	102
<i>Tabela 5.5</i> - Circuitos equivalentes propostos para os sistemas de aço carbono (SAE 1020) imersos em NaCl 3,5% m/v, em pH 5 e WB, na ausência e na presença de 100 microlitros de EP. ....	107
<i>Tabela 5.6</i> - Parâmetros eletroquímicos dos eletrodos de aço carbono sem revestimento (AC) e revestidos (AC_RES) imersos em solução de NaCl a 3,5% m/v. ....	108
<i>Tabela 5.7</i> - Elementos do circuito elétrico equivalente e os valores obtidos a partir dos diagramas de impedância da interface eletrólito/aço carbono (com e sem revestimento de EP).....	112

## Índice de Figuras

<i>Figura 1.1</i> - Diagrama ilustrativo da metodologia geral.....	4
<i>Figura 2.1</i> - Diagrama que associa os fenômenos (no material, na interface e no meio) considerados como as causas mais evidentes da corrosão, suas interações, efeitos resultantes e danos provocados.....	14
<i>Figura 2.2</i> - Classificação dos tipos de corrosão .....	17
<i>Figura 2.3</i> - Diagrama de Pourbaix simplificado para o ferro .....	19
<i>Figura 2.4</i> - Curva de polarização hipotética.....	27
<i>Figura 2.5</i> - Efeito dos inibidores nos ramos (a) anódico e (b) catódico de uma curva de polarização .....	32
<i>Figura 2.6</i> - Representação esquemática do mecanismo de formação da apatita nas superfícies de vidros ou cerâmicas vítreas baseadas em CaO e SiO <sub>2</sub> em contato com o fluido corporal. Adaptação da figura da referência (91). .....	38
<i>Figura 2.7</i> - Mecanismos de hidrólise e condensação ácidas para o TEOS. ....	38
<i>Figura 2.8</i> - O núcleo flavonoide consiste dos anéis A e C (benzo- $\gamma$ -pirona), e o anel benzênico (B). A classificação dos compostos flavonoides depende do estado de oxidação do anel heterocíclico.....	45
<i>Figura 2.9</i> - Estruturas dos ácidos cafeico (ácido 2,4-dihidroxicinâmico), p-cumárico (ácido 4-hidroxicinâmico), ferúlico (ácido 3-metoxi- 4-hidroxicinâmico), Artepillin C, (DHCA; ácido 3,5-diprenil-4-hidroxicinâmico ou ácido 3,5-diprenil-p-cumárico), pinocembrina (5,7- dihidroxiflavanona); quercetina (3,3',4',5,7-Pentahidroxiflavanona) e kaempferol(3,4',5,7-tetrahidroxiflavanona) .....	47
<i>Figura 3.1</i> - Espectro de energia dispersiva fluorescência de raios X.....	60
<i>Figura 3.2</i> - Análise Térmica (TG e DTG) da amostra PN em ar sintético.....	61
<i>Figura 3.3</i> - Análise Térmica da amostra PN em atmosfera inerte (a) TG e DTG; (b) TG e DTA .....	61
<i>Figura 3.4</i> - Espectro de absorção molecular de EP na região do infravermelho. ....	63
<i>Figura 3.5</i> - Espectro de absorção molecular do extrato etanólico de própolis (fd 1000X) na região do UV-Visível e a proposta de deconvolução em banda. ..	64

<i>Figura 3.6</i> – Cromatogramas expandidos obtidos por HPLC com eluição por gradiente e detecção em 280 nm (a) extrato etanólico de própolis; (b) padrão de Artepillin C.....	65
<i>Figura 3.7</i> – Cromatogramas obtidos por HPLC com detecção em 280nm para a amostra de EP e padrões de compostos fenólicos e ácidos hidroxicinâmicos (Artepillin C, ácido cafeico; ácido ferúlico, quercetina, ácido trans-cinâmico)...	66
<i>Figura 3.8</i> – Cromatogramas obtidos por HPLC com detecção em 324 nm, para a amostra de EP e padrões de compostos fenólicos e ácidos hidroxicinâmicos (Artepillin C, ácido cafeico; ácido ferúlico, quercetina, ácido trans-cinâmico)...	67
<i>Figura 3.9</i> – Grupos e ordem preferencial da desprotonação para um ácido fenólico triprótico genérico. ....	68
<i>Figura 3.10</i> – Curvas de distribuição de espécies em função do pH para os ácidos 3,5 diprenil p-cumárico (DHCA ou Artepillin C); Cafeico (CA), p-Cumárico (p-CoA), Ferúlico (FA) e pinocembrina(PC). ....	69
<i>Figura 4.1</i> – Metodologia usada na avaliação da atividade microbiológica do compósito vidro bioativo-própolis .....	72
<i>Figura 4.2</i> – Diagrama de fluxo das etapas do processo sol-gel.....	73
<i>Figura 4.3</i> – (a) Dip-coater; (b) Etapas do revestimento do substrato por imersão e emersão. ....	75
<i>Figura 4.4</i> – Diagramas da metodologia adotada para avaliação da atividade antibacteriana dos recobrimentos: (a) amostras e (b) controles.....	77
<i>Figura 4.5</i> – Representação tridimensional das imagens por AFM das superfícies dos revestimentos obtidos por imersão em EP e nos sóis de TEOS-Ca e TEOS-Ca-EP, todos com velocidade de emersão igual a 3 cm/min. ....	79
<i>Figura 4.6</i> – Avaliação dos filmes usados como revestimento quanto à capacidade inibitória do crescimento de bactérias gram-negativas e gram-positivas.....	80
<i>Figura 5.1</i> – Diagrama da metodologia adotada para o estudo da corrosão dos aços na presença da própolis (EP) .....	84
<i>Figura 5.2</i> – Etapas de construção do eletrodo: discos sem polimento, discos polidos, disco soldado à haste metálica e eletrodo após o embutimento. ....	87
<i>Figura 5.3</i> – Célula eletroquímica – reservatório e eletrodos (RE;WE;CE) – acoplada ao potenciostato.....	87

<i>Figura 5.4</i> – Representação esquemática da montagem usada nos ensaios de VC-EPBD .....	90
<i>Figura 5.5</i> – Perfis dos substratos AC (SAE 1020) e AI (AISI 409) obtidos por difração de raios X.....	93
<i>Figura 5.6</i> – Variação do pH do meio em função do volume de EP .....	94
<i>Figura 5.7</i> – Perfis de OCP para o aço carbono (SAE 1020) em NaCl 3,5% m/v, na ausência e na presença de EP, sem ajuste do pH inicial (WB) e em pH 5 durante 3600 segundos de medida. ....	95
<i>Figura 5.8</i> – OCP médio do aço carbono (últimos 1000 segundos de medida), na ausência e na presença de EP, nas condições (A) WB e (B) pH5. ....	96
<i>Figura 5.9</i> – Perfis de OCP para o aço inox (AISI 409) em NaCl 3,5% m/v, na ausência e na presença de EP, sem ajuste do pH inicial (WB) e em pH 5 durante os últimos 1000 segundos de medida. ....	98
<i>Figura 5.10</i> – OCP médio do aço inox (últimos 1000 segundos de medida), na ausência e na presença de EP, nas condições (A) WB e (B) pH5. ....	98
<i>Figura 5.11</i> – Resistência à polarização ( $R_p$ ) para o aço carbono (A) e aço inox (B) imersos em NaCl 3,5% m/v nas condições WB e pH5. ....	99
<i>Figura 5.12</i> – Curvas de polarização para uma série de eletrodos de aço carbono imersos em NaCl 3,5% m/v na ausência e na presença de EP, em (A) pH 5 e (B) WB. ....	100
<i>Figura 5.13</i> – Curvas de polarização para uma série de eletrodos de aço inox imersos em NaCl 3,5% m/v na ausência e na presença de EP em (A) pH 5 e (B) WB. ....	101
<i>Figura 5.14</i> – Curvas comparativas dos parâmetros eletroquímicos obtidos por polarização de eletrodos de aço inox (A e B) e aço carbono (C e D) em meio NaCl 3,5% m/v, nas condições WB e pH 5, na ausência e na presença de EP.....	103
<i>Figura 5.15</i> – Diagramas de Nyquist para os aços inox AISI409 (A e B) e carbono SAE 1020 (C e D) imersos em NaCl 3,5% m/v durante 1 hora, nas condições pH5 e WB, na ausência e na presença de EP. ....	105
<i>Figura 5.16</i> – Diagramas de Bode e Nyquist ajustados para simulação dos circuitos equivalentes. ....	106
<i>Figura 5.17</i> – Polarização potenciodinâmica para os eletrodos de aço carbono nũ (A e C) e revestido (B e D).....	108

- Figura 5.18* - Espectros de impedância eletroquímica: Diagramas de Nyquist e Bode para os eletrodos (A, A', C, C') e revestidos com filme de EP (B, B', D, D'). ..... 111
- Figura 5.19* - Circuitos equivalentes que representam os ajustes dos dados de impedância eletroquímica para os sistemas (a) AC-WB e AC-pH5; (b) AC-RES-WB e AC-RES-pH5. ( $R_s$ =resistência do eletrólito;  $R_{coat}$ = resistência do revestimento;  $R_{ct}$ = resistência à transferência de carga;  $Q$ = capacitor não ideal – elemento de constante de fase;  $C$ =capacitor ideal). ..... 112
- Figura 5.21* - Curvas de polarização cíclica dos eletrodos de aço carbono sem revestimento (AC) e revestidos com filme de EP (AC\_RES) obtidas com diferentes velocidades de varredura. .... 113
- Figura 5.22* - Voltamogramas cíclicos obtidos para eletrodos de aço carbono nu (O) e revestido (\*). ..... 115
- Figura 5.23* - Voltadeflectograma obtido para o aço carbono nu (AC) e revestido (AC - RES) em meio NaCl 3,5% m/v. Velocidade de varredura 10 mV/s. Faixa de potencial : -0.9 V a -0.2V ..... 116
- Figura 5.24* - Imagens bidimensionais obtidas por AFM no modo contato intermitente - filme de própolis depositado por (a) spin-coating e (b) dip-coating sobre aço carbono..... 117
- Figura 5.25* - Imagens de AFM no modo contato (mesma ampliação) do aço carbono (a) superfície polida; (b) aço-carbono revestido com EP; (c) aço carbono nu após polarização em NaCl 3,5% m/v e (d) aço carbono revestido-com EP após a polarização em NaCl 3,5% m/v. .... 118
- Figura 5.26* - Micrografias do aço carbono: (a) superfície polida; (b) superfície recoberta com EP;(c) superfície sem revestimento após 68 h de imersão em NaCl 3,5% m/v e (d) superfície recoberta com EP após 68 h de imersão em NaCl 3,5% m/v ..... 119

## Índice de Quadros

Quadro 2.1- Influência da composição química em algumas propriedades do aço. ....	9
Quadro 2.2- Classificação dos aços-carbono segundo a SAE/ AISI .....	10
Quadro 2.3- Classificação dos aços-carbono segundo a dureza .....	10
Quadro 2.4- Classificação dos aços inoxidáveis segundo a microestrutura .....	11
Quadro 2.5- Algumas propriedades do aço AISI 409 .....	12
Quadro 2.6- Produção e consumo de aço no Brasil em 2014.....	13
Quadro 2.7- Desenvolvimento da tecnologia da produção do ferro e da proteção contra a corrosão relacionada à linha do tempo <sup>25</sup> .....	16
Quadro 2.8- Técnicas e processos industriais mais usados para a proteção da corrosão em meio aquoso .....	28
Quadro 2.9- Mecanismos de inibição e alguns exemplos de inibidores de corrosão.....	29
Quadro 2.10- Água do mar sintética segundo ASTM D1141-98 .....	56
Quadro 3.1- Algumas propriedades químicas dos constituintes do extrato etanólico de própolis. <sup>50,208,209,210,211,212,213,214,215,216</sup> .....	68
Quadro 5.1- Densidade e equivalente grama – aços SAE 1020 e AISI 409 .....	101

## Abreviaturas e Símbolos

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
AFM	Atomic Force Microscopy (microscopia de força atômica)
AISI	American Iron and Steel Institute
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATG	Análise termogravimétrica
BGNP	Bioactive Glass Nanoparticle
BHI	Brain Heart Infusion Broth (meio de cultura para crescimento de bactérias)
CCC	Cúbico de corpo centrado (arranjo cristalino com parâmetros $a = b = c$ ; $\alpha = 90^\circ$ )
CCT	Critical crevice temperature (temperatura crítica para a corrosão por frestas)
CE	Counter Electrode (eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo)
CE50	Concentração eficaz do inibidor que é capaz de afetar adversamente 50% da população exposta
CFC	Cúbico de face centrado (arranjo cristalino com parâmetros $a = b \neq c$ ; $\alpha = 90^\circ$ )
CG/MS	Gas Chromatography coupled mass spectrometry (cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas)
DBO	Demanda Bioquímica de Oxigênio
DCHA	Ácido 3,5-diprenil-4- hidroxicinâmico
DCM	Diclorometano
DL50	Dose Letal para 50% da população exposta
DPPH	2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl radical ( $C_{18}H_{12}N_5O_6$ )
DTA	Differential Thermal Analysis
ECAFM	Atomic Force Microscopy in situ (microscopia de força atômica no local do experimento)
$E_{corr}$	Potencial de corrosão
EDS	Espectrômetro de Fluorescência de Raios X por energia dispersiva
EP, EEP ou RES	Extrato Etanólico de Própolis
EPBD	Electrochemical probe beam deflection (sonda por deflexão de feixe laser acompanhada por um processo eletroquímico)
EPH ou ENH	Eletrodo Padrão de Hidrogênio
ESI	Espectrometria de massas com ionização por eletrospray
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier (Espectrômetro molecular)
GAE	Gallic Acid Equivalence method
HOMO	Highest occupied molecular orbital (orbital ocupado de maior energia)
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IPT	Instituto Pesquisas Tecnológicas
$J_{corr}$	Densidade de corrente de corrosão
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital (orbital desocupado de menor energia)
MAO	Micro Arc Oxidation
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.
MeV	Microscopia de varredura eletrônica
MIC	Minimum Inhibitory Concentration (Concentração Inibitória Mínima)
MO	Molecular orbital
MPTS	Metacriloxipropiltrimetoxisilano
OCP	Open Circuit Potential (Potencial de circuito aberto)
PBD	Probe Beam Deflection (sonda por deflexão de feixe laser)
PJI	Prosthetic Joint Infection (Infecções em Próteses Articulares)

PMMA	Polimetacrilato de metila
PN	Própolis Natural (sólido)
ppm	Partes por milhão (mg/Kg ou µg/g)
PREN	Pitting Resistance Equivalente Number
<b>PSD</b>	Position sensitive detector (detector de posição)
PU	Poliuretana
PVA	Polyvinyl Alcohol (Álcool polivinílico)
RE	Reference Electrode (eletrodo de referência)
RES	Resina (extrato etanólico de própolis seco)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
SAE	Society of Automotive Engineers
SBF	Simulated Body Fluid (fluido corporal simulado ou sintético)
SBR	Sulfate Reducing Bacteria (bactérias sulfato redutoras)
STM	Scanning Tunneling Microscopy (microscopia de tunelamento)
TC	Taxa de corrosão
TEOS	Tetraethyl ortossilicate (Ortossilicato de tetraetila) $\text{SiC}_8\text{H}_{20}\text{O}_4$
TLC	Thin Layer Chromatography
UV	Ultravioleta (região do espectro eletromagnético entre 200 e 400 nm)
VIS	Visível (região do espectro eletromagnético entre 400 e 800 nm)
VL	Voltametria linear
VC	Voltametria cíclica
WB	Without Buffering (sem ajuste de pH)
WE	Working Electrode (eletrodo de trabalho)

## Sumário

Capítulo 1- SOBRE O PROJETO .....	1
1.1- MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	1
1.2- ORIGINALIDADE.....	3
1.3- METODOLOGIA.....	4
1.4- OBJETIVOS .....	6
1.4.1- Gerais .....	6
1.4.2- Específicos .....	6
Capítulo 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	7
2.1- AÇOS .....	8
2.1.1- Aço Carbono.....	9
2.1.2- Aço Inoxidável ABNT 409.....	10
2.1.3- Aço no Brasil.....	13
2.2- CORROSÃO.....	14
2.2.1- Corrosão uniforme (atmosférica).....	19
2.2.2- Corrosão localizada .....	21
2.3- PASSIVAÇÃO .....	25
2.4- PROTEÇÃO DOS MATERIAIS CONTRA A CORROSÃO.....	28
2.4.1- Inibidores líquidos interfaciais.....	29
2.4.2- Revestimentos do substrato.....	33
2.5- BIOMATERIAIS .....	34
2.6- PRÓPOLIS .....	41
2.7- TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO .....	48
2.7.1- Potenciometria (Potencial de circuito aberto) <sup>183,184</sup> .....	49
2.7.2- Voltametria - Polarização linear .....	50
2.7.3- Espectroscopia de impedância eletroquímica .....	51
2.7.4- Voltametria - Polarização potenciodinâmica.....	51
2.7.5- Voltametria cíclica hifenada com sonda de deflexão do feixe laser (EPBD) .....	53
2.8- ENSAIOS DE CORROSÃO E AVALIAÇÃO DE INIBIDORES .....	54
Capítulo 3- CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO ETANÓLICO DE PRÓPOLIS .....	57
3.1- MATERIAIS .....	57
3.2- METODOLOGIA .....	57
3.2.1- Análise elementar orgânica.....	57
3.2.2- Análise elementar inorgânica.....	57
3.2.3- Análise térmica .....	58
3.2.4- Absorção molecular na região do infravermelho .....	58
3.2.5- Absorção molecular na região do UV-Vis .....	58
3.2.6- Análise cromatográfica por HPLC .....	58
3.2.7- pH e condutividade .....	59
3.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	59
3.3.1- Análise elementar orgânica.....	59
3.3.2- Análise elementar inorgânica.....	60
3.3.3- Análise térmica .....	60
3.3.4- Absorção molecular na região do infravermelho .....	62
3.3.5- Absorção molecular na região do UV-Vis .....	64
3.3.6- Análise cromatográfica por HPLC .....	65
3.3.7- pH e condutividade .....	70

3.4- CONCLUSÃO.....	70
<b>Capítulo 4- SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE PROPRIEDADES MICROBIOLÓGICAS DO COMPÓSITO BIOVIDRO-PRÓPOLIS.....</b>	<b>71</b>
4.1- INTRODUÇÃO.....	71
4.2- MATERIAIS E MÉTODOS.....	72
4.2.1- Obtenção dos sóis de biovidro e do híbrido biovidro-própolis (rota sol-gel) .....	73
4.2.2- Preparo do material para revestimento e inoculação (esterilização).....	74
4.2.3- Revestimento das lâminas.....	74
4.2.4- Inoculação .....	75
4.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	77
4.3.1- Caracterização química dos precursores, dos sóis e dos compósitos.....	77
4.3.2- Caracterização das superfícies dos revestimentos .....	78
4.3.3- Atividade microbológica dos revestimentos .....	79
4.4- CONCLUSÃO.....	81
<b>Capítulo 5- ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS AÇOS CARBONO SAE 1020 E INOX AISI 409 EM MEIO SALINO NA PRESENÇA DE PRÓPOLIS .....</b>	<b>83</b>
5.1- INTRODUÇÃO.....	83
5.2- MATERIAIS E MÉTODOS.....	84
5.2.1- Caracterização dos substratos desnudos .....	85
5.2.2- Avaliação do desempenho do extrato etanólico de própolis como inibidor de corrosão .....	86
5.2.3- Avaliação do desempenho do extrato etanólico de própolis como revestimento anticorrosivo .....	89
5.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	91
5.3.1- Caracterização dos materiais de partida .....	91
5.3.2- Caracterização do meio eletrolítico.....	93
5.3.3- Avaliação do desempenho eletroquímico do extrato etanólico de própolis como inibidor de corrosão dos aços carbono e inox em meio cloreto de sódio .....	94
5.3.4- Avaliação do desempenho eletroquímico do extrato etanólico de própolis como anticorrosivo do aço carbono em meio cloreto de sódio.....	107
5.4- CONCLUSÕES .....	120
<b>Capítulo 6- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>121</b>
<b>Capítulo 7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>122</b>

### 1.1- MOTIVAÇÃO E JUSTIFICATIVA

Existe uma demanda para a pesquisa aplicada, pela informação, pela transferência de conhecimento e tecnologia e desenvolvimento técnico na ciência da corrosão. A área acadêmica é considerada como sendo de vital importância para suprir os recursos humanos necessários ao atendimento dessa demanda, pois aqui é possível dar considerável ênfase às conexões entre problemas práticos e princípios científicos básicos. O estudo sobre a prevenção da corrosão dos materiais tem gerado motivação para desenvolvimento de diversas linhas de pesquisas nos âmbitos acadêmico e industrial. Mas não só a corrosão que salta aos olhos é um problema. A busca por materiais de baixo custo para atender ao mercado de implantes e próteses também depara com os processos corrosivos que ocorrem no interior do corpo humano. Novas tecnologias e produtos têm sido estudados visando à remediação ou à redução da corrosão. Além dos consolidados métodos de proteção catódica e anódica por corrente impressa e de inibição química ou por revestimentos, há uma incessante busca por novos processos e produtos que produzam melhores resultados, que sejam de baixo custo, que não provoquem degradação ambiental e que não sejam tóxicos ao ser humano. Os centros de pesquisa e universidades estão investindo no desenvolvimento de materiais compósitos, nos processos inibitórios inteligentes e no emprego de produtos orgânicos e inorgânicos alternativos aos processos eletroquímicos e de inibição clássicos. É sabido que tanto a proteção catódica como a anódica consomem energia e que os inibidores químicos, tanto orgânicos como inorgânicos, agridem o meio ambiente, além de provocarem danos aos seres vivos, como aqueles baseados na fosfatização e cromatização. A cada ano cresce o número de trabalhos publicados relacionados a esta matéria, mas as publicações acerca de inibidores ou de revestimentos “verdes” ainda são minoria. A denominação inibidores verdes (*green ou ecofriendly inhibitors*) foi criada para caracterizar inibidores de corrosão que seguem certos requisitos ambientais. Esses requisitos ambientais ainda estão sendo discutidos e desenvolvidos, mas alguns parâmetros foram estabelecidos. O “meio ambiente” sob o ponto de vista da medicina e da engenharia de materiais voltada para os materiais cirúrgicos é constituído por tecidos, ossos, plasma sanguíneo, entre outros. Dessa forma, são outros parâmetros que avaliam a capacidade exibida por um revestimento para evitar uma infecção ou a perda do implante por um processo corrosivo. Além disso, os revestimentos nesses casos têm uma função adicional que é a de favorecer a osseointegração.

O tema do projeto de doutorado foi baseado na premissa que os inibidores orgânicos naturais possuem características que atendem aos anseios dos diversos segmentos da sociedade para reduzir a corrosão e promover maior durabilidade dos implantes ortopédicos, além de minimizar as infecções. Além disso, um dos pré-requisitos para aprovação do projeto no âmbito acadêmico é que a pesquisa seja voltada para o estudo e/ou para o desenvolvimento de algum produto ou processo inovador. Diante deste desafio, partimos em busca de um composto orgânico que exibisse um conjunto de propriedades que permitissem caracterizá-lo como um potencial meio de proteção da corrosão (inibidor ou revestimento), e que ainda não existissem estudos sobre o seu desempenho.

A eleição do produto a ser investigado como possível protetor teve início no levantamento bibliográfico sobre os inibidores orgânicos naturais e bioinorgânicos existentes. O “novo protetor em potencial” deveria exibir propriedades químicas características dos protetores já consagrados, mas serem inativos ou benéficos ao meio ambiente, naturalmente disponíveis e, no caso dos revestimentos destinados à proteção de materiais de implantes, que também apresentassem propriedades medicinais e bioatividade. Assistindo a um seminário sobre flavonoides presentes na própolis utilizando métodos quimiométricos, tivemos um *insight*: **PRÓPOLIS!!!!** Uma busca rápida nos artigos científicos da área de corrosão e de biomateriais no portal *web of Science*, nos deu a certeza de que a pesquisa deste material para este fim seria inédita. A partir desse momento tomamos a decisão de avaliar se a própolis, um produto natural estudado no mundo inteiro por suas propriedades medicinais e poderoso antioxidante, serviria como um anticorrosivo (inibidor ou revestimento) “verde” ou como uma interface bactericida para osseointegração. Como a própolis in natura é uma pasta, seria necessário solubilizá-la. Por outro lado, o extrato etanólico de própolis encontra-se disponível comercialmente em concentrações de 11% e 30%*m/v*. Sendo um produto puro, cuja linha de produção não consome matérias primas tóxicas e de alto custo, decidimos por sua utilização como material de partida.

A escolha pelo estudo de corrosão em determinados materiais metálicos foi norteadada pelo uso de metais e suas ligas nos mercados de próteses ortopédicas, automotivo e de construção, tanto naval como civil. Sabe-se que todos esses segmentos industriais enfrentam problemas relativos à corrosão quando os metais mais nobres e de alto custo são substituídos por outros menos nobres. Assim foram escolhidos como substratos metálicos o aço carbono SAE 1020 e o aço inox AISI 409. O aço carbono é conhecido por suas inúmeras aplicações e por ser um produto de baixo custo, enquanto o aço inox AISI 409 tem sido estudado como substituinte a alguns tipos de aços mais nobres usados na indústria de próteses ortopédicas. O aço AISI 409 é um material com certa resistência à corrosão, exibe boas propriedades físicas e mecânicas e apresenta um custo financeiro inferior aos outros aços empregados, devido à baixa concentração de cromo. Além disso, a reduzida quantidade de níquel presente na liga minimiza as reações alérgicas que podem ocorrer no organismo devido à presença desse elemento<sup>1</sup>. Sabe-se da dificuldade encontrada por grande parte dos pacientes das redes particulares e públicas em arcar com as despesas de implantes de próteses ortopédicas de qualidade. O alto custo desses materiais está associado principalmente às propriedades físicas, mecânicas e químicas, que devem exibir seja como matéria prima, como material de processamento e como produto acabado.

A opção por um sistema de proteção ou inibição da corrosão dos metais ferrosos depende de uma série de fatores, mas os principais são o grau de corrosividade do meio e o tipo de corrosão observada. A definição do meio mais adequado para avaliar a eficiência do possível inibidor/revestimento foi motivada por critérios práticos associados à possibilidade de comparação com dados disponíveis na literatura. A simulação da corrosão generalizada ou atmosférica do aço carbono tem sido realizada em meio alcalino saturado com gás carbônico ( $\text{NaHCO}_3/\text{CO}_2$ ), em meio salino neutro contendo cloreto a 3,5% *m/v* ou em meio ácido (clorídrico ou sulfúrico). Geralmente os ensaios de corrosão acelerada para aços inoxidáveis incluem a prova da névoa salina, pois um dos problemas mais comuns associados à corrosão desse material é a formação de pites provocada pela presença de íons cloreto. Os testes supracitados são amparados pelas normas da ASTM e são indicados para alguns materiais e corpos de prova

específicos. Na literatura científica os meios mais citados para computar a eficácia dos inibidores sobre a corrosão de aços são aqueles que simulam a água do mar cuja principal componente é o cloreto de sódio a 0,5 mol/L. As outras espécies constituintes presentes em maior quantidade são os íons potássio ( $\sim 0,1$  mol/L), cálcio ( $\sim 0,01$  mol/L), e magnésio ( $\sim 0,05$  mol/L). Para a avaliação de biomateriais o meio mais frequente é o fluido corporal humano, conhecido como SBF. Considerando as mais diversas formulações deste eletrólito, que deve exibir pH próximo a 7,2, estão sempre presentes espécies corrosivas como cloreto ( $\sim 0,14$  mol/L), e espécies passivadoras como magnésio, cálcio, fosfato e carbonato<sup>2,3</sup>.

## 1.2- ORIGINALIDADE

A busca no site da web of Science, uma base de dados indicada para a pesquisa de artigos e patentes, por trabalhos que incluem o termo própolis como palavra chave no título, no período entre os anos 1945 e 2015, retornou 5.761 citações, enquanto que para o termo corrosão foram obtidas 137.170 referências. Usando o mesmo período, os termos corrosão e própolis (*corrosion; propolis*) no título e/ou no assunto não retornam registros.

A busca com a combinação dos termos ferro e própolis (*iron; propolis*) retorna oito registros que não se relacionam ao assunto corrosão. A combinação própolis/aço inox (*stainless steel; propolis*) não retornou sequer um artigo pelo título. Pelo tópico retornaram 37 itens, sendo a maioria em registros de patentes relativas ao processamento para obtenção de produtos que incluem ou são derivados da própolis.

Dessa forma são inéditas as propostas de avaliação do efeito de adições e do recobrimento de aço carbono com produtos contendo própolis quando imerso em meios corrosivos, assim como o desenvolvimento e caracterização de um material compósito de vidro bioativo e própolis e do estudo sobre seu efeito osseointegrador e antibiótico quando aplicado como revestimento do aço AISI 409.

Diante do quadro de publicações relativas ao tema é possível prever que o trabalho proposto contribuirá de alguma forma para o desenvolvimento efetivo de uma nova linha de recobrimentos e/ou inibidores de corrosão e dos revestimentos de vidro bioativo nos materiais de implantes.

### 1.3- METODOLOGIA

A metodologia usada para o desenvolvimento do projeto pode ser visualizada no diagrama da Figura 1.1.

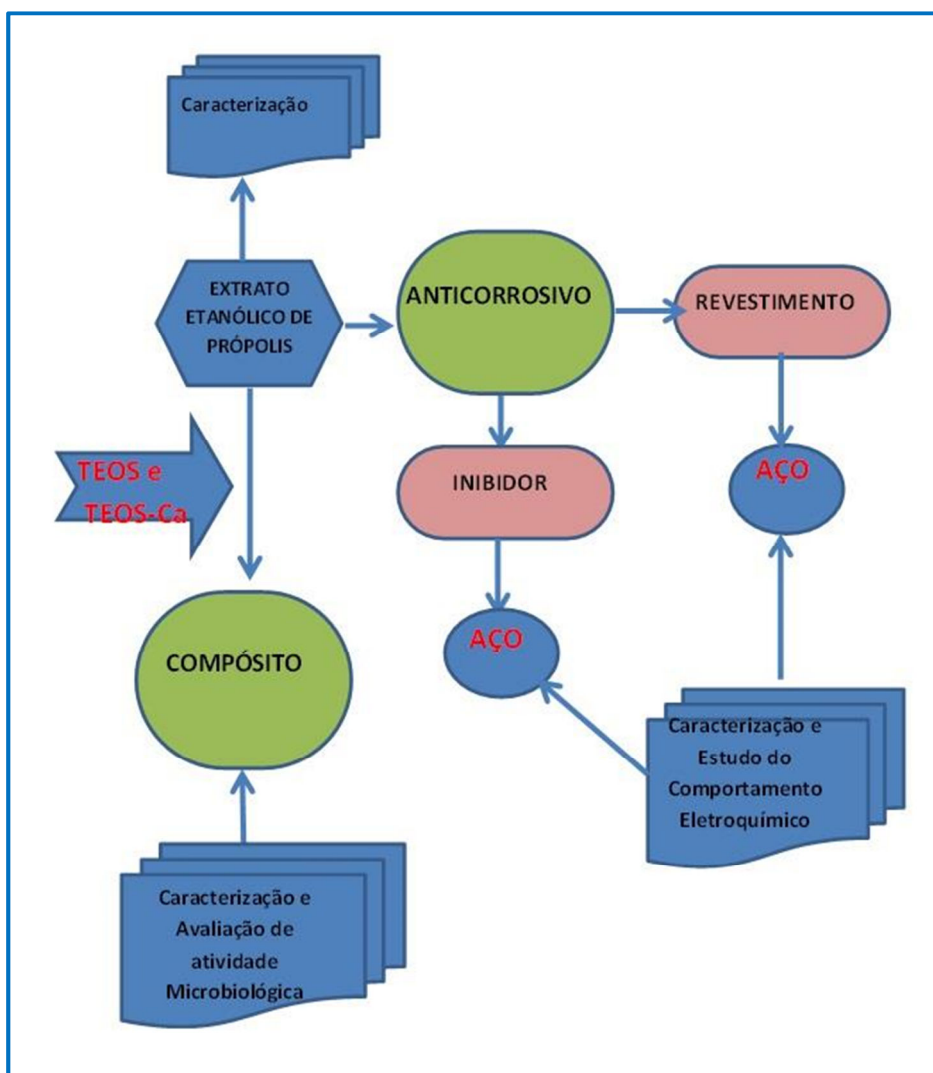


Figura 1.1 – Diagrama ilustrativo da metodologia geral

Considerando que o extrato etanólico de própolis é o agente modificador introduzido neste projeto, é natural que este material seja suficientemente caracterizado em uma etapa anterior a qualquer outra.

Para investigar algumas propriedades do compósito vidro bioativo-própolis, foram preparados vidros bioativos binários via rota sol-gel tendo como precursores TEOS,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  e extrato de própolis. Após a hidrólise usando catálise ácida, placas de vidro foram revestidas com os filmes compósitos via *dip coating*. A metodologia adotada para avaliação da atividade antibacteriana do compósito vidro bioativo-própolis foi baseada no método para determinação da concentração inibitória mínima (MIC) de um agente químico para crescimento de bactérias em BHI (Brain Heart Infusion Broth). As modificações propostas no procedimento base visaram à otimização da coleta

dos dados experimentais e à avaliação da atividade bactericida promovida pela presença da própolis no compósito, mas não contemplava a determinação quantitativa da MIC.

Visando ao estudo sobre as propriedades anticorrosivas do extrato etanólico de própolis em aço carbono e inoxidável foram usados dois procedimentos. No primeiro procedimento foram adicionadas alíquotas do extrato ao meio eletrolítico no qual o aço encontrava-se imerso; enquanto o segundo estudo foi baseado no recobrimento do aço com um filme do extrato etanólico e imersão no meio eletrolítico. Em ambos os casos o eletrólito foi uma solução de NaCl a 3,5% m/v. A caracterização dos materiais de partida, monitoramento dos materiais durante os processos corrosivos e caracterização dos materiais ao final dos experimentos foram realizadas usando as técnicas de caracterização química e física dos materiais (espectroscopia molecular nas regiões do infravermelho, ultravioleta e visível; espectrometria por absorção atômica; espectroscopia por fluorescência de raios X; difração de raios X; análise elementar orgânica e inorgânica; cromatografia em fase líquida e análise térmica) aliadas às técnicas eletroquímicas (voltametrias linear e cíclica; espectroscopia de impedância eletroquímica) e às técnicas de caracterização de superfícies por imagens (microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica) foram empregadas nesse trabalho. O comportamento eletroquímico do aço carbono (SAE 1020), com e sem recobrimento do filme produzido pela deposição do extrato etanólico de própolis, também foi acompanhado por deflectogramas obtidos durante polarização cíclica. O deflectograma é a variação do índice de refração produzido na interface eletrodo-eletrólito, medida por meio de uma sonda de deflexão de um feixe laser, em função do tempo ou da taxa de potencial aplicado ao eletrodo<sup>4, 5</sup>.

## 1.4- OBJETIVOS

### 1.4.1- Gerais

- Investigação sobre a corrosão de aços carbono e inoxidável (com baixo teor de cromo) em meio eletrolítico contendo cloreto na presença do extrato etanólico de própolis como revestimento e como inibidor orgânico.
- Estudo de algumas propriedades químicas de um biovidro contendo própolis e a avaliação da capacidade bactericida do mesmo.

### 1.4.2- Específicos

- Estudo das propriedades anticorrosivas do filme de própolis na forma de revestimento: Caracterização, avaliação e comparação das propriedades eletroquímicas dos aços carbono (SAE1020) e inoxidável (AISI 409) quando recobertos por um filme de própolis na presença de cloreto de sódio 3,5% m/v, em meios neutro e levemente ácido.
- Estudo da Inibição da corrosão de aços carbono (SAE 1020) e inoxidável (AISI 409) na presença de extrato etanólico de própolis: Avaliação das alterações produzidas nas superfícies metálicas e nas propriedades eletroquímicas dos aços SAE1020 e inox AISI 409 quando imersos em uma solução de cloreto de sódio 3,5% m/v, em meios neutro e levemente ácido, na presença de pequenos volumes de extrato etanólico de própolis.
- Estudo de propriedades bactericidas de um vidro bioativo contendo extrato etanólico de própolis (EP): obtenção de filmes finos a partir de precursores líquidos tetraetoxilano (TEOS), nitrato de cálcio e EP, sobre substratos metálicos e vítreos, pela técnica de mergulho perpendicular no sol (dip coating) sem tratamento térmico posterior, seguido de avaliação da atividade inibitória no desenvolvimento de bactérias Gram positivas e Gram negativas<sup>i</sup> presentes em ambiente hospitalar, em indústrias alimentícias e em águas doces.

---

<sup>i</sup> O teste de Gram é positivo para as bactérias que obtêm uma coloração violeta ou azul escura por fixação do corante violeta genciana, e negativo para as bactérias que retêm apenas o corante de contraste (safranina ou fucsina) adquirindo a tonalidade vermelha ou rosa.

## Capítulo 2- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O custo associado à qualidade dos materiais ainda estimula as pesquisas naqueles que apresentem menor relação custo/benefício para atender às necessidades diretas e indiretas dos consumidores e às exigências legais relativas à segurança e qualidade. Assim como na indústria naval, no fabrico de ferramentas diversas, na indústria de autopeças, entre outras, também no desenvolvimento de peças de implantes tem-se procurado estudar as propriedades que os metais menos nobres e ligas de baixo custo adquirem após revestimento ou outros tratamentos. Materiais com boa usinabilidade, termicamente estáveis, que possuam ou adquiram após o revestimentos, propriedades anticorrosivas, anti-inflamatórias, antibióticas e que permitam a osseointegração certamente contribuirão para a melhoria na qualidade de vida de pacientes que necessitam de implantes e reduzirão os riscos de insucessos dos mesmos. Além disso, todos os demais ramos consumidores de metais e produtores de artefatos metálicos serão diretamente beneficiados com materiais naturais, não tóxicos e de baixo custo que reduzam ou eliminem a corrosão.

O objetivo dessa revisão bibliográfica foi o de adquirir maior conhecimento sobre as propriedades químicas e físicas dos materiais usados no trabalho, sobre o estado da arte das aplicações tecnológicas e industriais dos mesmos, sobre os procedimentos e técnicas usados para a avaliação da qualidade do material para os fins necessários e sobre as possíveis rotas para tornar os processos e produtos mais eficientes. Sob o ponto de vista didático procuramos organizar este capítulo de modo que os (improváveis!) leitores leigos e neófitos tenham acesso rápido a alguns conceitos sobre os fenômenos abordados, a um pouco da história e às informações de caráter geral sobre dos materiais usados no trabalho, além de um embasamento teórico mínimo sobre conteúdos importantes que justificam a metodologia usada e que nos nortearam em relação às discussões dos resultados e conclusões.

A título de esclarecimento, as citações das referências usadas nos quadros e figuras encontram-se no texto onde os mesmos foram mencionados pela primeira vez e as abreviaturas que porventura não constarem do texto encontram-se listadas no espaço reservado na página xix.

## 2.1- AÇOS

Aço é a denominação genérica para ligas de ferro-carbono com teores de carbono de 0,008 a 2,11%, contendo outros elementos residuais do processo de produção e podendo conter outros elementos de liga adicionados. Quando o aço não contém estes últimos, é chamado especificamente de aço-carbono. A designação genérica para ligas de ferro-carbono com teores de carbono acima de 2,11% é o ferro fundido<sup>6</sup>.

A classificação do aço se dá por diversos critérios e pelas interações entre eles. A composição química, o processamento, a microestrutura, as propriedades e as principais aplicações são usadas como critérios; entretanto, a composição química e o processamento levam a alterações na microestrutura, modificando uma possível classificação inicial.

A classificação mais comum para os aços é pela microestrutura. A obtenção de determinadas características mecânicas desejáveis para um material muitas vezes resulta de uma transformação de fase gerada por um tratamento térmico específico. Alguns elementos químicos apresentam variedades alotrópicas, isto é, estruturas cristalinas diferentes que passam de uma para outra em determinadas temperaturas, chamadas temperaturas de transição. O aço apresenta três variedades: a austenita (solução sólida do carbono em ferro gama), a ferrita (solução sólida do carbono em ferro alfa) e a cementita (carboneto de ferro -  $\text{Fe}_3\text{C}$ )<sup>6</sup>. As fases que apresentam maior interesse comercial são a ferrita e a austenita. A ferrita, cuja estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado (CCC), tem propriedades magnéticas e só é estável com um máximo de 0,02% de C a 727 °C. A austenita não é magnética, tem estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC) e admite um teor de carbono máximo de 2,14% a 1148 °C. A adição de determinados elementos de liga estabiliza preferencialmente uma fase do sistema Fe-Carbono. Dessa forma a composição química do aço não é somente o fator que confere propriedades tais como a ductibilidade, a dureza, a resistência à corrosão e à abrasão, entre outras, mas também define a fase predominante. Por exemplo, a adição de cromo estabiliza mais a fase ferrita, enquanto a adição de níquel favorece a austenita. As adições de cromo e níquel acabam por favorecer a austenita, resultando em aços com maior resistência à corrosão. O aço tipo duplex é formado por uma estrutura dupla de matriz ferrítica com ilhas de austenita e que apresenta características de elevada resistência mecânica e à corrosão. No Quadro 2.1<sup>7,8</sup> encontram-se alguns efeitos decorrentes das adições de determinados elementos ao sistema Fe-C.

Os aços SAE1020 e ABNT 409 que serviram de substrato nesse trabalho são de baixo custo e empregados em diversos segmentos industriais. A resistência à corrosão apresentadas por estes materiais é relativamente baixa quando comparada à corrosão dos aços com altos teores de cromo e níquel; não obstante, ainda encontram várias aplicações. Ambos os aços estudados são protegidos da corrosão pelo fenômeno da passivação, ou seja, pela formação de óxidos de ferro, no caso do aço carbono, e do óxido de cromo, no caso do aço ABNT 409. Para o aço inox, o teor de oxigênio da atmosfera ou as soluções aquosas aeradas são normalmente suficientes para criar e manter a camada passiva. Todavia, defeitos e imperfeições de superfície introduzidas durante os processos produtivos podem reduzir a capacidade de passivação e, conseqüentemente, a resistência a vários tipos de corrosão localizada. Para elevar a resistência à corrosão, a superfície do aço inoxidável deve ser limpa e livre de resíduos orgânicos e metálicos, particularmente ferro

ou aço carbono. Encontram-se descritas na norma ASTM A380<sup>9</sup> algumas combinações de tratamentos de desengraxamento, limpeza, decapagem e passivação necessárias à proteção de superfícies de aços inoxidáveis.

*Quadro 2.1- Influência da composição química em algumas propriedades do aço.*

Influência na Propriedade	Elementos											
	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	V	Al	Ti	Nb
Aumento da resistência mecânica	•	•	•		•				•			
Aumento da dureza	•	•	•		•							
Redução da ductibilidade	•		•	•								
Aumento da resistência em altas temperaturas								•				
Aumento da resistência ao impacto						•						
Aumento da temperabilidade							•	•				
Ação desoxidante		•			•					•		
Aumento da resistência à corrosão							•					
Aumento da resistência à abrasão							•					
Redução da soldabilidade	•											
Evita a corrosão intergranular –formam											•	•

### 2.1.1- Aço Carbono

A maior parte do aço produzido no mundo é do tipo aço-carbono. Por ser muito versátil, apresentar larga gama de aplicações na engenharia e ter custo relativamente baixo, o aço carbono torna-se ideal para projetos que requerem grandes quantidades de materiais<sup>10</sup>. A indústria de produção de petróleo e gás prefere usar os aços carbono e de baixa liga devido aos grandes volumes disponíveis e por satisfazerem os requerimentos mecânicos, estruturais, de fabricação e de custos. A tecnologia destes aços está bem desenvolvida, representando uma escolha econômica para muitas aplicações. Entretanto, estes materiais possuem baixo desempenho em relação à corrosão generalizada, se oxidam a baixas temperaturas e mais rapidamente em temperaturas elevadas formando FeO (ou óxidos elevados)<sup>11</sup>.

O aço carbono é uma liga de ferro-carbono que contém até 2% de carbono. Sua composição contém ainda quantidades limitadas de silício, manganês, cobre, enxofre e fósforo. Outros elementos existem apenas em quantidades residuais. A codificação para os aços-carbono depende não só do teor de carbono, mas também dos teores de enxofre e fósforo presentes na liga. Os aços são classificados em grau, tipo e classe, por meio de letra, número, símbolo ou nome. O grau identifica a faixa de composição química do produto; o tipo se refere ao processo de desoxidação utilizado, e a classe descreve outros atributos, como nível de resistência e acabamento superficial. No sistema de classificação de acordo com a AISI (*American Iron and Steel Institute*) e com a SAE (*Society of Automotive Engineers*) o aço carbono simples utiliza o grupo 1XXX, e é classificado conforme consta no Quadro 2.2<sup>12</sup>. Nesta classificação, os dois últimos dígitos (XX) indicam os centésimos da porcentagem de carbono contida no material, podendo variar entre 05, que corresponde a 0,05% de C, a 95, que corresponde a 0,95% de C. Se o teor de carbono atinge ou ultrapassa 1,00%, então o final tem três dígitos (XXX) e a classificação tem um total de 5 dígitos.

*Quadro 2.2- Classificação dos aços-carbono segundo a SAE/ AISI*

COD	Teor de carbono	Teor de enxofre	Teor de fósforo	Nome/observações
<b>10xx</b>	0,06 a 1,03%	<0,05%	<0,04%	Outros elementos em porcentagens desprezíveis, teor de Mn máximo 1,0% Ressulfurizado Ressulfurizado e refosforizado
<b>11xx</b>	0,13 a 0,55%	0,04 a 0,20%	<0,04%	
<b>12xx</b>	0,13 a 0,15%	0,70 a 1,05%	0,04 a 0,12%	

O carbono é elemento determinante das propriedades mecânicas do aço e seu teor define o tipo de aço, conforme se denomina na indústria, numa escala entre o aço doce (*mild steel*) e o aço extra-duro (Quadro 2.3<sup>12</sup>). Como regra geral, quanto maior o teor de carbono do aço, maior é sua dureza e menor sua ductilidade. A densidade e o equivalente grama do aço carbono 1020 são, respectivamente, 7,85 g.cm<sup>-3</sup> e 28,15 g.eq<sup>-1</sup> (equivale ao mol/2)<sup>13</sup>.

*Quadro 2.3- Classificação dos aços-carbono segundo a dureza*

Classe	Aço extra doce	Aço meio doce	Aço meio duro	Aço duro	Aço extra duro
Teor de carbono (%)	<0,15	0,15 a 0,30	0,30 a 0,60	0,60 a 0,70	0,70 a 2,00

### 2.1.2- Aço Inoxidável ABNT 409

No mundo industrializado há uma demanda de aços resistentes à corrosão para aplicações que variam desde usos domésticos até tubos para reatores. Em resposta a esta demanda, foi desenvolvida uma série de aços inoxidáveis. A camada de óxido formada sobre a superfície do aço carbono é protetora, mas não suficiente. Uma quantidade considerável de elementos adicionais é necessária para dar adequada proteção. Quando um elemento que possui alta energia de oxidação é dissolvido no aço carbono ele é preferencialmente oxidado pelo fato de seu óxido ser muito mais estável do que o óxido de ferro. O elemento que apresenta melhor relação custo/benefício é o cromo quando adicionado na proporção de 18%. Este teor proporciona a proteção pela formação de uma película de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que reduz, por um fator de 100 vezes, a taxa de corrosão a 900 °C. Outros elementos, como o Al e o Si, também reduzem a taxa de oxidação do aço, tanto em detrimento da formação de FeO como também na forma de filmes de proteção (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>). Quando o Al e o Si são adicionados na proporção de 5% diminuem a taxa de oxidação em 30 e 20 vezes, respectivamente. O mesmo princípio pode ser usado para conferir resistência à corrosão para outros metais. Essa proteção formada pelos elementos de liga tem uma grande vantagem sobre a proteção de um revestimento de superfície (como cromagem ou revestimento de ouro): quando o filme de óxido é danificado, o metal é exposto, e o cromo, o alumínio e o silício dissolvidos imediatamente oxidam, recuperando o filme<sup>14</sup>.

São considerados aços inoxidáveis as ligas ferrosas que contenham uma quantidade de cromo entre 10% e 30%. Além de proporcionar maior resistência à corrosão, o cromo é um elemento que amplia a faixa de estabilidade da  $\alpha$ -ferrita ( $\alpha$ -Fe). A estrutura cristalina CCC do aço ferrítico é

responsável por suas propriedades magnéticas e por sua resistência à deformação plástica. Entretanto esta última é bastante dependente da temperatura. Apesar da menor resistência à corrosão quando comparados aos aços austeníticos, os aços ferríticos têm a vantagem de menor custo. Na presença de carbono o cromo forma carbeto (ou carbonetos) do tipo  $Cr_7C_3$  e  $Cr_{23}C_6$ , promovendo o endurecimento por solução sólida. Porém estes carbonetos de cromo, precipitados nos contornos de grão, reduzem o teor do cromo na matriz provocando a diminuição da resistência à corrosão. Os aços inoxidáveis ferríticos sofrem adições de molibdênio para melhorar a resistência à corrosão por pite, enquanto titânio ou nióbio são adicionados para a melhoria da resistência à corrosão intergranular.

A classificação dos aços inox é dada em função dos teores de cromo, dos elementos de liga, e de algumas propriedades específicas. Para cada série de aços, existe uma liga usada como base para desenvolvimento de outras. A classificação e a composição típica dos aços inox de acordo com a fase predominante à temperatura ambiente são dadas no Quadro 2.4<sup>15</sup>:

*Quadro 2.4- Classificação dos aços inoxidáveis segundo a microestrutura*

Classe	Ferrítico	Austenítico	Martensítico
<b>Teor de carbono</b>	0,08 (AISI 409)	0,08 (AISI 304)	0,15 (AISI 410)
<b>Teor de cromo</b>	10-20%	18%	Max 18%
<b>Teor de níquel (%)</b>	Ausente	8%	Ausente

Os aços inoxidáveis são suscetíveis à corrosão uniforme somente em ambientes altamente ácidos ou em soluções alcalinas quentes, portanto, o risco de corrosão uniforme pode ser ignorado em muitos casos. A resistência à corrosão generalizada aumenta com o teor de cromo e com o tratamento térmico de recozimento para solubilização dos carbeto. Quando o aço apresenta maior resistência à oxidação em altas temperaturas em relação a outras classes de aços, recebe a denominação de aço refratário<sup>15</sup>.

No entanto, os aços inoxidáveis são susceptíveis à corrosão localizada, como a corrosão por pite e em fresta, em soluções neutras ou ácidas contendo cloretos. Mesmo que a perda de massa possa ser insignificante em um processo de corrosão por pites, esta é uma forma de corrosão muito grave já que muitas vezes um pite é suficiente para paralisar um equipamento. Mecanismo semelhante ocorre com os microrganismos que promovem a corrosão microbiológica (MIC). Bebidas e alimentos tais como leite, vinho, cerveja, refrigerantes e suco de frutas são processados em equipamentos de aço inoxidável. Como a variedade de aços inoxidáveis é extensa, a seleção da classe mais apropriada dependerá das propriedades corrosivas do meio em que o produto é obtido (teor de cloretos, pH, temperatura, fermentação, etc), do processo de limpeza e tratamento antimicrobiano. As vantagens do uso de aço inox incluem a fácil limpeza, boa resistência à corrosão, durabilidade, economia, proteção do sabor dos alimentos, e design (ou projeto) sanitário. Geralmente o aço inox AISI 304 (20%Cr, 10%Ni) atende aos parâmetros de qualidade exigidos<sup>16</sup>. Observou-se que a colonização bacteriana em amostras de aço AISI 316L resulta em depleção significativa de cromo e ferro em relação ao níquel provocando o

enfraquecimento da película de óxido em locais específicos, permitindo que íons cloreto tenham maior acesso ao interior da liga<sup>17</sup>.

O sucesso das ligas que se destinam a evitar a corrosão localizada (pite) pode ser previsto pelo índice PREN (pitting resistance equivalente number), que relaciona a resistência à corrosão ao seu teor de cromo (Cr), molibdênio (Mo), tungstênio (W) e nitrogênio (N), conforme a Equação 2.1<sup>18</sup>:

$$\text{PREN} = \text{Cr} + 3.3 (\text{Mo} + 0,5\text{W}) + 16\text{N} \quad \text{Equação 2.1}$$

Deve-se destacar que a expressão desse índice mostra que a contribuição do nitrogênio para o sucesso do processo supera em cerca de cinco vezes, a contribuição de metais reconhecidamente protetores. Os aços inoxidáveis com a mesma resistência à corrosão em relação ao íon cloreto (índice PREN) apresentam temperaturas críticas para a corrosão por frestas (CCT) mais elevadas para ferríticos, seguidos pelos duplex e austeníticos, respectivamente.

O aço ABNT 409, que tem as mesmas características do aço denominado AISI 409, é do tipo ferrítico. É uma liga ferro-cromo contendo entre 10 e 12% de cromo e baixo teor de carbono. O Quadro 2.5<sup>19</sup> fornece dados de algumas propriedades físicas e químicas do aço inoxidável AISI 409 e as funções dos elementos de constituintes ou adicionados que justificam suas características e aplicações industriais.

*Quadro 2.5- Algumas propriedades do aço AISI 409*

Propriedades Físicas	Composição Química	Teor (%)	Principal função da adição e/ou efeitos decorrentes da adição
<b>Estrutura: Ferrítico</b>	<b>Ferro</b>	balanço	
<b>Densidade: 7,68 g/cm<sup>3</sup></b>	<b>Carbono</b>	0,08 (max)	Diminui a resistência à corrosão localizada
<b>Magnetismo: ferromagnético</b>	<b>Enxofre</b>	0,020 (max)	Favorecer a usinagem na presença de manganês. Diminui a resistência à corrosão localizada <sup>20</sup>
<b>Estrutura cristalina: CCC</b>	<b>Crômio</b>	10,5-11,75 (max)	Aumentar resistência à corrosão
	<b>Molibdênio</b>		Aumentar resistência à corrosão
	<b>Manganês</b>	1,00 (max)	Aumentar a dureza após o processo de têmpera
	<b>Níquel</b>	0,5 (max)	Aumentar resistência à corrosão
	<b>Fósforo</b>	0,045 (max)	
Equivalente grama (g.eq <sup>-1</sup> ) 25,87ii	<b>Nitrogênio</b>	0,03 (max)	O teor de nitrogênio muito baixo compromete a dureza/resistência mecânica do material. Porém, se for muito alto, provoca formação excessiva de nitretos (Cr <sub>2</sub> N e outros) que reduzem a tenacidade, fragilizando o material.
	<b>Titânio</b>	6 a 8x(C+N) min; (0,15-0,75)	Estabilizar os aços, impedindo o empobrecimento de cromo via precipitação em forma de carbeto durante aquecimento e/ou resfriamento lento em torno de 700 °C, que provocaria uma diminuição da resistência local à corrosão.
	<b>Silício</b>	1,00 (max)	Aumentar a resistência à corrosão localizada em altas temperaturas e a resistividade elétrica do aço na presença de molibdênio.

ii Calculado de acordo com a ASTM G102-89 (2010)

Esse aço não é endurecível por tratamento térmico, é magnético, apresenta resistência à corrosão em meios menos agressivos, boa ductilidade e razoável soldabilidade. O trabalho a frio o endurece moderadamente. Os fabricantes experientes relatam que é semelhante ao aço carbono macio (*mild steel*) em termos de conformabilidade<sup>21</sup>. Os aços inox ferríticos têm forte tendência ao crescimento de grãos, pois não apresentam transformação de fase no estado sólido. Por outro lado, por terem estrutura CCC, os inox ferríticos sofrem grande perda de tenacidade com o crescimento de grãos (aumento da temperatura de transição dúctil-frágil). Os elementos S, C, H, O e N se segregam nos contornos de grão e fragilizam o aço. Na soldagem forma-se austenita em altas temperaturas e martensita intergranular no resfriamento. Carbono e nitrogênio formam carbonetos e carbonitreto de cromo que fragilizam e causam perda da resistência à corrosão<sup>22</sup>.

O aço ABNT 409 é uma liga concebida para a indústria de escapamento automotivo apesar de ter sido utilizado com sucesso em outras aplicações industriais, tais como equipamentos agrícolas, suportes estruturais, transformadores e containers. É também utilizado em baixelas, fogões, geladeiras, pias, recheio de colunas de destilação, moedas, etc.

### 2.1.3- Aço no Brasil

A produção do aço está associada à história de desenvolvimento do Brasil. Das usinas siderúrgicas instaladas no País escoam o aço para as hidrelétricas, torres de transmissão, edifícios, pontes e viadutos. Presente no dia a dia da sociedade em inúmeras aplicações, o aço é um material versátil e essencial ao desenvolvimento do país, sendo fundamental à mobilidade por ser parte dos mais diversificados meios de transporte, além de servir como base de outras atividades relevantes, como a construção civil e bens de capital. Os dados sobre a produção e consumo de aço no Brasil em 2014 estão resumidos no Quadro 2.6<sup>23</sup>.

*Quadro 2.6- Produção e consumo de aço no Brasil em 2014*

Item de avaliação	Números/Valores
Parque produtor de aço	29 usinas, administradas por 12 grupos empresariais.
Capacidade instalada	48,9 milhões de t/ano de aço bruto
Produção Aço Bruto	33,9 milhões de t
Produtos siderúrgicos	31,9 milhões de t
Consumo aparente	24,6 milhões de t
Número de colaboradores	128803
Saldo comercial	US\$ 2,7 bilhões - 12,8% do saldo comercial do país
Posição no ranking mundial de exportação	14º (exportações diretas)
Balança comercial (exp - imp)	6º Maior exportador líquido de aço (5,8x10 <sup>6</sup> t)
Consumo per capita anual de aço no Brasil	121 quilos de aço bruto/habitante
Principais setores consumidores de aço	Construção civil; automotivo; bens de capital, máquinas e equipamentos (incluindo Agrícolas); utilidades domésticas e comerciais.

A produção de aço bruto em 2014 foi de 33,9 milhões de toneladas. As vendas internas de abril de 2015, segundo os dados publicados pelo Instituto Aço Brasil<sup>23</sup>, foram iguais a 1,5 milhão de toneladas de produtos, mostrando uma queda de 14,1% em relação a abril de 2014. As vendas acumuladas em 2015, de 6,7 milhões de toneladas, mostraram queda de 7,5% com relação ao mesmo período do ano anterior.

## 2.2- CORROSÃO

O termo corrosão é derivado do latim *corrodere*, cujo significado é ruir em pedaços. Atualmente a corrosão é definida como a reação de um material de engenharia no seu ambiente de uso e a consequente deterioração de suas propriedades. A corrosão, seu controle e prevenção é uma ciência interdisciplinar, que inclui a metalurgia, a eletroquímica, as ciências dos materiais, a física, a química computacional e a engenharia química<sup>24</sup>. O termo ferrugem (*rust*) é muito usado como sinônimo de corrosão; entretanto, a ferrugem é o resultado da corrosão apenas do ferro. O termo corrosão também tem sido usado indiscriminadamente como causa e efeito para a reação de corrosão, efeitos da corrosão e danos causados pela corrosão. No diagrama de fluxo da Figura 2.1<sup>25</sup> estão mostradas algumas causas da corrosão e os efeitos das interações entre elas. É possível verificar que as reações que ocorrem no meio, na interface material-meio, no material e a influência mútua entre elas, são responsáveis por processos característicos que acabam por provocar danos específicos ou genéricos.

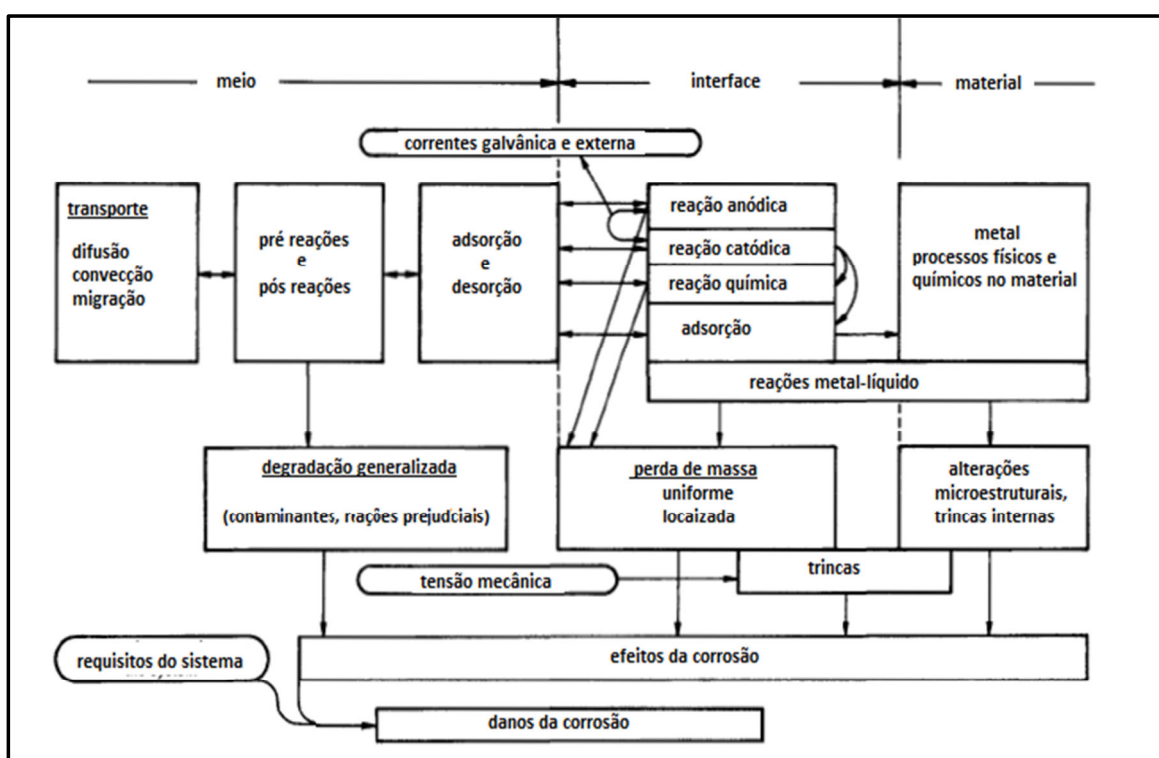


Figura 2.1 - Diagrama que associa os fenômenos (no material, na interface e no meio) considerados como as causas mais evidentes da corrosão, suas interações, efeitos resultantes e danos provocados.

A obra de Platão (427-347 aC) foi pioneira na descrição da corrosão do ferro. Platão definiu a ferrugem como o componente da terra que foi separada do metal. Georgius Agricola, considerado o pai da mineralogia, expressou a mesma opinião cerca de dois mil anos mais tarde em seu grande trabalho mineralógico intitulado "De natura Fossilium". Segundo este autor, "*Iron rust (lat. ferrugo ou rubigo) is, so to speak, a secretion of metallic iron*", ou seja, a ferrugem é, por assim dizer, a secreção de ferro metálico.

Em sua dissertação de mestrado, Fawzy<sup>26</sup> relatou que o autor de "*Naturalis Historia*", *Gaius Plínio Secundus* (Caio Plínio Segundo), comparou as propriedades do ferro ao longo do tempo. Caio concluiu que o "ferro moderno" era inferior e mais propenso à corrosão do que o ferro antigo baseado na observação que os elos substituídos durante uma reforma da ponte flutuante construída por Alexandre, o Grande, em Zeugmar no Eufrates, sofreram ataques de ferrugem, enquanto os originais permaneceram imunes. Caio também mencionou que o ferro, além de ser protegido contra corrosão por vários revestimentos, como chumbo vermelho, branco de chumbo, gesso, asfalto e alcatrão, teria suas propriedades resguardadas quando recoberto por betume, breu, chumbo branco e gesso.

No Quadro 2.7<sup>25</sup> estão relacionados à linha do tempo, o desenvolvimento da tecnologia da produção do ferro e da proteção contra a corrosão desde 4000 a.C. Observa-se que o ferro tem importância ímpar como matéria prima da indústria de veículos, na construção civil e na indústria siderúrgica da era moderna. Paralelamente ao aumento do consumo de ferro, as técnicas de proteção usadas contra a corrosão dos produtos industriais passaram a ser a proteção catódica e os revestimentos orgânicos.

Sob o ponto de vista econômico, a corrosão representa um grave problema, cujas perdas anuais atingem valores da ordem de dezenas, por vezes centenas, de bilhões de dólares nos países desenvolvidos. No Brasil, ainda que não haja levantamentos específicos, é comum adotar o índice de 3,5% do PIB com os gastos com corrosão, enquanto nos Estados Unidos o custo anual da corrosão atinge a cifra de U\$ 300 bilhões. Entretanto, estudos demonstram que um terço deste valor poderia ser economizado se fossem utilizados materiais resistentes à corrosão e aplicadas medidas de proteção desde a fase do projeto até a manutenção<sup>27</sup>.

Na literatura são encontradas diversas formas de classificação dos processos corrosivos. A corrosão é, tradicionalmente, dividida em duas classes, a corrosão em altas temperaturas decorrente do ataque de gases quentes e agressivos às superfícies sólidas e a corrosão aquosa, que é a degradação dos materiais em contato com eletrólitos aquosos. Na Figura 2.2<sup>28</sup> são apresentadas as classes e subclasses mais comuns de corrosão em meio aquoso. Embora o esquema de classificação proposto seja simples e conveniente, deve-se enfatizar que o mesmo é arbitrário e não significa que seja perfeito. Muitos são os problemas de corrosão devidos a mais de uma forma de corrosão que atuam simultaneamente<sup>28</sup>.

Quadro 2.7- Desenvolvimento da tecnologia da produção do ferro e da proteção contra a corrosão relacionada à linha do tempo<sup>25</sup>

ANO	4000	2000	0	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000
Idade	Pré História	tempos antigos		Idade Média				Idade do racionalismo			Idade Moderna			
Período da cultura	Idade da Pedra	Idade do Bronze	Idade do ferro									Plásticos		
Matéria Prima e combustíveis	Ferro Meteorítico	minério de ferro e carvão vegetal									carvão e coque		Gas Nat	
Fonte de energia	Eólica	Força Física			Hidráulica					Térmica		Atômica		
Fundição e Produção de ferro forjado		Forno de carvão e fundição de ferro (redução direta a partir do minério)			alto-forno (produção indireta de gusa)									
Processo Produção do ferro forjado		Processo Renn			Oxidação					forno de barro	Bessemer	Siemens	conv. LD, forno ab.	
Tipo de ferro	Ferro Nativo	Ferro fundido soldável e aço						Ferro fundido na Europa			ferro doce, aço e ferro fundido dúctil			
Importância do ferro	Decaimento	predomínio do Bronze		O ferro é geralmente usado para a produção de equip. e armas. Madeira e pedra na construção						o mais importante mat de construção de pontes, máq, veículos e navios				
Proteção da corrosão	Betume		polimento		Revestimentos por pintura			Revestim. Metálicos		alcatrão		revest. organ. espessos		Proteção catódica
Inibidores	Cera, betume e verniz		Piche e resinas		Laca de asfalto, óleo finseed, goma-laca				Óleo de terebentina			Resinas sintéticas		
Pigmentos	óxido de ferro, cobre, gipsita e sulfato de cálcio			Chumbo vermelho, Zinabre (Diidróxicarbonato de Cu-II)					Chumbo branco		óxido de ferro e pó de zinco			

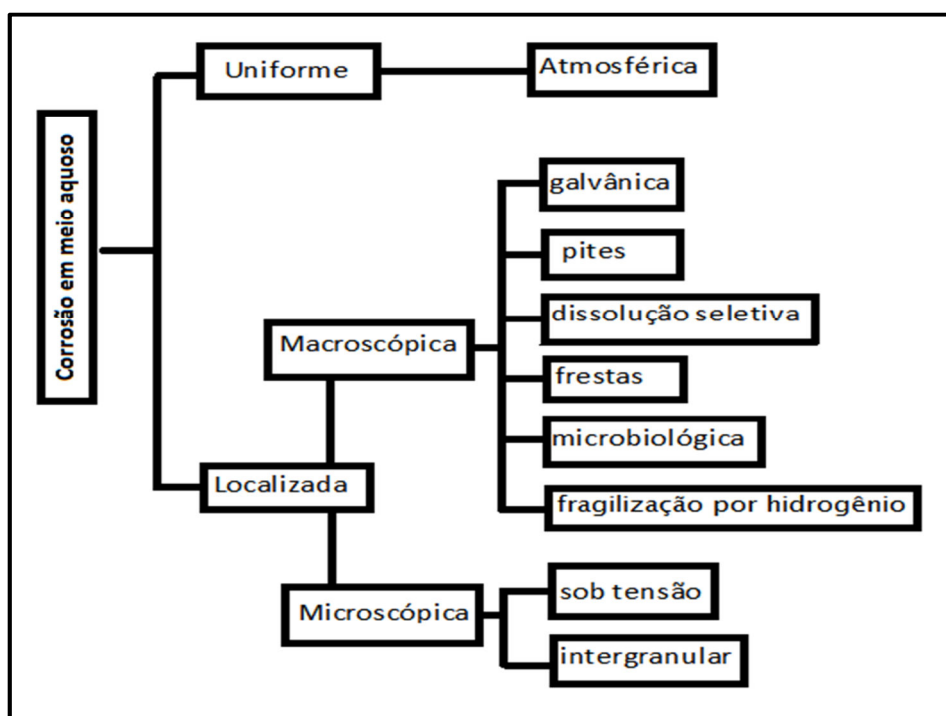


Figura 2.2 - Classificação dos tipos de corrosão<sup>iii</sup>

A corrosão de metais em meio aquoso pode ocorrer em água fresca e salgada, em soluções salinas e independentemente do pH do meio. Entretanto, a corrosão ocorre em extensão considerável principalmente se o oxigênio dissolvido estiver presente. A reação básica de corrosão é a mesma para o aço imerso em água e para o aço exposto ao ar úmido. No entanto, existem diferenças nos processos e nas condições de imersão há mais fatores que devem ser considerados. O ambiente aquoso em si é mais complexo e os produtos da corrosão não são necessariamente formados sobre a superfície do aço podendo reagir continuamente na solução. O pH da água é variável entre 4,5 e 8,5, mas existem reservatórios, naturais ou não, nos quais a água contém impurezas que a tornam ácida o suficiente para corroer o aço. Os principais fatores para determinar o tipo e a extensão da corrosão são o teor de matéria orgânica, os sólidos dissolvidos, os quais influenciam a condutividade, a dureza e o pH da água e, finalmente, os gases dissolvidos, particularmente oxigênio e dióxido de carbono. A corrosão pode ser impedida por meio de água alcalina, mas em algumas situações a alcalinidade é tal que apenas uma película passiva parcial é formada promovendo a corrosão localizada. A dureza da água, representada pela soma dos teores de cálcio e magnésio, é uma propriedade particularmente importante e determina a sua capacidade de proteção da superfície do aço. Se por um lado a alta dureza reduz a taxa de corrosão do aço à temperatura ambiente, por outro pode reduzir a eficiência dos trocadores de calor e eventualmente levar ao entupimento das tubulações. Nas estruturas metálicas imersas em água do mar as camadas calcárias comportam-se como protetores catódicos e dispensam a aplicação de revestimentos contra alguns tipos de processos corrosivos<sup>29</sup>.

<sup>iii</sup> adaptação da figura original da referência citada no texto

Para quase todos os metais, à exceção do ouro e da platina, a corrosão ocorre em ambiente oxidante, formando compostos tais como óxidos, hidróxidos e sulfetos. A degradação por corrosão de metais é uma reação universal, causada pelo simples fato de que o óxido de um metal tem energia livre muito menor do que o próprio metal. Portanto, a força motriz para a oxidação desses metais é a redução da energia livre de Gibbs<sup>28</sup>.

Os metais, quando expostos a determinados meios, podem apresentar imunidade, ter um comportamento ativo ou passivo. O comportamento imune é resultante da estabilidade termodinâmica do metal num determinado ambiente impedindo que a corrosão ocorra espontaneamente. Quando a corrosão ocorre e o metal se dissolve na solução observa-se o comportamento ativo. Nesse caso, os produtos gerados não protegem a superfície contra um processo de corrosão, permitindo a perda contínua de massa do metal. Diferentemente, os metais de comportamento passivo, quando imersos em um determinado meio, são suscetíveis à corrosão, mas o produto é um material insolúvel que se forma na superfície como uma película de proteção contra a corrosão do metal. Esta fina película de proteção, que tem espessura aproximada de 30Å, retarda a velocidade de reação de corrosão para níveis muito baixos. É importante perceber que um filme passivo é diferente de uma camada de tinta protetora, embora possa comportar-se como tal para muitas finalidades práticas. A diferença real reside no fato de que a passivação está associada a um meio oxidante, enquanto a camada de tinta atua também em meio redutor<sup>28</sup>.

A capacidade que muitos metais e ligas têm de se passivarem em vários meios aquosos é responsável pelo amplo uso dos mesmos. Assim, os aços inoxidáveis, as ligas de alumínio, de níquel e de titânio têm sua utilização facilitada em virtude das características protetoras dos filmes de óxido que estão quase sempre presentes sobre a superfície desses materiais. Como os potenciais de equilíbrio destes metais são valores bastante negativos, poder-se-ia esperar que se dissolvessem com grande facilidade. Todavia, como o próprio meio atmosférico possibilita a formação dos filmes, a passivação ocorre naturalmente.

Os diagramas de Pourbaix são muito úteis para avaliações termodinâmicas dos processos corrosivos dos metais, mas ignoram a cinética das reações<sup>18</sup>. Os diagramas simplificados mostram os produtos de corrosão, à temperatura ambiente e em meio aquoso, em função do potencial do eletrodo e do pH. Para o ferro, conforme ilustrado na Figura 2.3<sup>18</sup>, em potenciais negativos ( $E < -0.7V$  em relação ao EPH), independentemente do pH do meio, o ferro metálico é a forma mais estável, ou seja, não corrói. Esta é a região de potencial que confere imunidade. Para potenciais mais positivos e em meio ácido, o ferro será corroído e serão formados íons ferrosos. Os íons férricos são produzidos apenas quando o potencial ultrapassa  $+0,7V$  (vs EPH). Se o meio é alcalino serão formados óxidos insolúveis na superfície. O  $Fe_3O_4$ , conhecido como magnetita (preto), é produzido em baixos potenciais, condição encontrada em soluções estagnadas com baixa pressão parcial de oxigênio, como no solo ou nas caldeiras que tenham sido tratadas para remover o oxigênio. Em potenciais mais positivos o produto da corrosão é o  $Fe_2O_3$ , geralmente presente como um filme fino aderido à superfície. Uma vez formados, os óxidos atuam no sentido de bloquear as reações de superfície e, portanto, as taxas de corrosão são reduzidas. Isto é chamado de passivação e a película de óxido é conhecida como camada passiva. Entretanto, os diagramas de Pourbaix não fornecem informações sobre a cinética dos processos corrosivos (taxa de corrosão), que pode ser a informação mais importante requerida numa situação prática. Para conhecer a taxa de corrosão

dos processos que ocorrem na superfície do metal é necessário examinar as curvas de polarização dos eletrodos<sup>30</sup>.

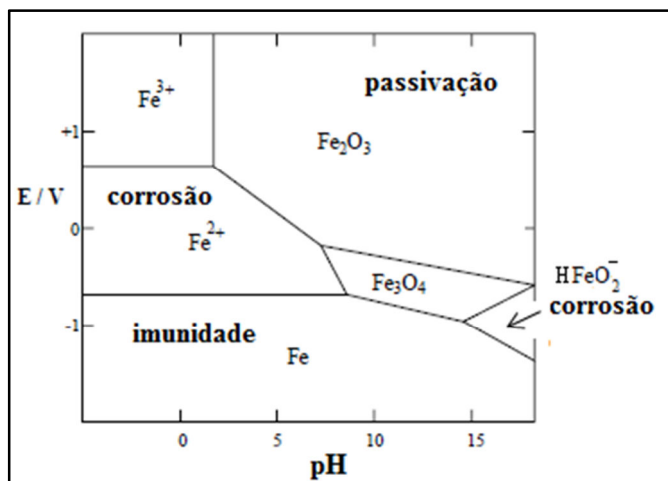


Figura 2.3 - Diagrama de Pourbaix simplificado para o ferro<sup>iv</sup>

Quase sempre as técnicas eletroquímicas comuns fornecem informações suficientes para avaliações de processos corrosivos. Entretanto, para algumas amostras, tipos de corrosão e grau de perturbação permitido ao sistema, torna-se necessário avaliar se as técnicas eletroquímicas são as mais adequadas.

Nos itens a seguir as classes de corrosão em meio aquoso que se relacionam ao presente trabalho serão brevemente conceituadas e as técnicas adequadas para avaliação serão indicadas. Deve-se ressaltar que um dado material não é igualmente suscetível ou resistente a todo e qualquer tipo de processo corrosivo que pode ocorrer num determinado meio. Isso quer dizer, por exemplo, que o aço inox de determinada composição pode apresentar baixa resistência à corrosão por pites em água do mar e apresentar alta resistência à corrosão microbológica no mesmo meio.

### 2.2.1- Corrosão uniforme (atmosférica)

A corrosão atmosférica é um processo eletroquímico e, como tal, depende da presença de um eletrólito. O eletrólito normalmente associado à corrosão atmosférica é a água resultante da chuva, nevoeiro, orvalho, derretimento da neve ou alta umidade. Como nem sempre existe um eletrólito presente, a corrosão atmosférica é considerada um processo descontínuo.

Essa classe de corrosão é a maior responsável, tanto em termos de custo quanto em perdas, pela degradação da estrutura e propriedades do material metálico quando este é exposto ao ar e aos poluentes. Por outro lado, a corrosão atmosférica é considerada como uma forma segura de

---

<sup>iv</sup> adaptação da figura original da referência citada no texto

corrosão devido ao fato de ocorrer espontaneamente<sup>20</sup>. Alguns metais sofrem passivação espontânea, isso é, são recobertos por uma fina camada de compostos poucos solúveis do próprio metal, mais comumente os óxidos ou hidróxidos, que atuam como uma barreira de proteção<sup>31</sup>. A passividade consegue retardar, prevenir e controlar, mas não é capaz de interromper o processo corrosivo<sup>20,32</sup>, tendo em vista que muitos fatores podem quebrar a camada passiva.

Como as características do ar variam de acordo com as condições naturais e/ou artificiais da região, a atmosfera é classificada como rural, marinha ou industrial. A taxa ou grau de degradação varia de acordo com diferentes materiais e é influenciada por diversos fatores ambientais. Entre os fatores artificiais os compostos de SOx e NOx, resultantes da queima de combustíveis fósseis, são reconhecidamente os maiores responsáveis pela alteração da taxa de degradação atmosférica de materiais, visto que estas espécies podem reagir na atmosfera e provocar a chuva ácida. Apesar dos efeitos da chuva ácida na degradação do ecossistema ser alvo da atenção pública, são os danos provocados aos materiais aqueles que causam maior impacto econômico.

Amostras de ligas ferrosas e não ferrosas foram expostas a diversas atmosferas durante alguns anos com o intuito de verificar as principais causas e consequências da corrosão desses materiais. Após alguns levantamentos, Hudson criou uma escala de corrosão atmosférica relativa para o aço carbono e postulou seus limites entre zero (sem poluição) e 100 (atmosfera industrial poluída)<sup>20, 33</sup>.

A atmosfera rural é aquela que não contém poluentes químicos, mas contém poeiras orgânica e inorgânica. Os principais agentes corrosivos são a umidade, oxigênio e dióxido de carbono, mas o ambiente rural é geralmente o menos agressivo.

Um ambiente industrial é normalmente identificado como tendo grande número de unidades fabris. Estes ambientes podem conter altas concentrações de dióxido de enxofre, compostos voláteis contendo cloro, fósforo, nitrogênio, ou outras emissões industriais específicas. Essas emissões se combinam com a precipitação ou condensação formando o líquido corrosivo.. Usando esta escala, a contribuição de uma da atmosfera industrial comum para a corrosão do aço carbono, é de 65 pontos<sup>20</sup>.

Um ambiente marinho é carregado de partículas finas de sal transportadas por ventos e depositadas sobre os materiais, sendo considerada uma das atmosferas mais agressivas. É importante salientar que a quantidade de sal (cloretos) na atmosfera marinha diminui com o aumento da distância do oceano e é muito influenciada pela direção e velocidade do vento. Na escala de corrosão relativa, a atmosfera marinha contribui com 38 pontos para a corrosão do aço carbono<sup>20</sup>.

Para finalizar, não é possível desconsiderar que as interações entre os diversos fatores ambientais podem agravar quadros corrosivos. Os principais fatores ambientais e as interações que precisam ser consideradas são a radiação solar, temperatura do ar, umidade relativa, as interações químicas do ar, precipitação, ventos, a ação mecânica e química de forças naturais, como a ação mecânica de areia e partículas de rocha, poeira do solo, poeira vulcânica, matéria orgânica e poeira industrial. Em virtude de tais interações, a corrosão pode aumentar ou diminuir. De acordo com a escala de corrosão relativa, uma atmosfera industrial marinha contribui com 50 pontos para a corrosão do aço carbono, ou seja, esta atmosfera é menos corrosiva do que a atmosfera industrial

isoladamente<sup>20</sup>. Tomando como base a informação que o principal produto de corrosão na atmosfera marinha é o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e que o  $\alpha\text{-FeOOH}$  é encontrado em maior concentração nos produtos de corrosão numa atmosfera industrial<sup>34</sup>, a aparente contradição da pontuação dada à corrosão do ferro em atmosfera industrial marinha deve-se, possivelmente, à maior incidência de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  como produto de corrosão no meio em questão.

De um modo geral, os materiais cujas taxas de corrosão uniforme são inferiores a 0,075 mm/ano são considerados aceitáveis e entre 0,075 e 0,5 mm/ano são considerados materiais úteis para a engenharia em determinado ambiente. Em ambientes severos, os materiais que exibem taxas de corrosão generalizada entre 0,5 e 1,2 mm/ano podem ser considerados economicamente justificáveis, mas são inaceitáveis aqueles cujas taxas de corrosão ultrapassam esse valor<sup>35</sup>. Para o aço carbono em atmosfera marinha, o valor médio de referência para a taxa de corrosão é próximo a 0,1 mm/ano<sup>36</sup>.

Os ensaios geralmente executados para avaliar a corrosão uniforme se baseiam em perda de massa e testes potenciodinâmicos para a medida da corrente de corrosão ou da resistência à polarização. A norma internacional relativa ao teste de perda de massa é a ASTM G1 e as normas relativas aos testes eletroquímicos citados são a ASTM G102 e ASTM G59<sup>37</sup>.

### 2.2.2- Corrosão localizada

Os filmes passivos, formados por produtos de corrosão, são muitas vezes sensíveis à corrosão localizada, resultando em dissolução acelerada do metal subjacente em áreas de ordem de  $\text{mm}^2$ , sendo que o restante da superfície metálica permanece sem sofrer corrosão. Se o ataque é iniciado na superfície exposta, é chamado de corrosão localizada ou pite (pequenas crateras). Se, ao contrário, a corrosão se dá num local de oclusão, é chamada de corrosão intersticial. Estas formas de corrosão intimamente relacionadas podem acelerar a falta de componentes estruturais por perfuração ou agir como um local de iniciação de trincas.

A corrosão localizada é influenciada por fatores diferentes que incluem o ambiente (concentração dos íons agressivos, dos inibidores e do pH), a composição do metal, o potencial, a temperatura e a condição da superfície. Alguns fatores são responsáveis pelo surgimento de qualquer uma das classes de corrosão localizada, mas alguns são específicos. Por exemplo, a presença de cloreto ou certos ânions em meios considerados hostis é indispensável para o aparecimento dos pites. No entanto, para que haja pites a concentração do ânion deve ser superior a uma dada concentração limite. Para o ferro em meio ácido surgem pites para concentração de cloretos da ordem de 0,0003 mol/L<sup>38</sup>. Entretanto, os pites estão frequentemente associados a outras formas de corrosão. A corrosão em fresta, como o nome sugere, ocorre em gretas nas quais há penetração do eletrólito. Quando o meio é estagnado e pobre em oxigênio o enriquecimento em íons cloreto é tão favorecido que é capaz de romper a película passiva. Passa-se então a ter um mecanismo semelhante ao da corrosão por pites. Outro tipo de corrosão localizada, a corrosão galvânica (pilha ativo-passiva), ocorre quando a área anódica, ou seja, um pite, entra em contato com a parte catódica do metal por meio do eletrólito.

O limite de corrosividade do aço inox em função de concentração de cloreto em água varia com a constituição do aço. Tipicamente o aço 304 resiste a concentrações de cloreto até cerca de 200 ppm, enquanto o aço 316 pode suportar cerca de 1000 ppm e os aços inox austeníticos, com 4,5% de molibdênio, e os aços inoxidáveis duplex são conhecidos por sofrerem corrosão em frestas na presença de 2000 a 3000 ppm sob a incrustação. Aços inoxidáveis contendo titânio e 6% de molibdênio têm mostrados resistência ao ataque de cloretos em fenda na água do mar (1900 ppm cloretos)<sup>18</sup>.

A importância prática da corrosão localizada por pites depende da espessura do metal e da taxa de penetração. Um dos parâmetros que controlam a corrente que pode fluir (corrente de corrosão) no metal é a região catódica disponível. Os pites podem ser profundos e estreitos ou extensos e superficiais, sendo os primeiros mais prejudiciais em termos de aspectos mecânicos. Em geral, a taxa de penetração diminui quando o número de pites aumenta. Um fator que afeta a corrosão por pite é a relação entre pequena área do ânodo e grande área do cátodo. Quanto maior o número de pites ou quanto maiores forem os pites sobre a superfície, menor será a velocidade de penetração. Isto ocorre porque os pites adjacentes têm que partilhar a mesma área catódica disponível, reduzindo, portanto, a corrente disponível para o crescimento de cada pite<sup>39</sup>. Outros aspectos fenomenológicos da corrosão localizada por pites incluem a natureza estocástica dos processos e as fases de ataque localizado, incluindo a quebra do filme passivo, o ataque metastável, o crescimento estável, e uma eventual interrupção. Pode-se dizer que a evolução de um pite ocorre em quatro fases consecutivas distintas: iniciação, propagação, término e reinício<sup>18</sup>. As taxas de corrosão por pitting para aço carbono imerso na água do mar variam entre 65  $\mu\text{m}$  e 100  $\mu\text{m}/\text{ano}$ <sup>v</sup> enquanto na zona de respingo a corrosão localizada atinge taxas maiores<sup>29</sup>.

Dois tipos de ensaios podem ser executados para avaliar a corrosão por pites:

- Avaliação gravimétrica e inspeção visual e/ou instrumental após imersão das amostras em soluções contendo os íons cloreto ( $\text{NaCl}$ ) ou íons cloreto em solução oxidante ( $\text{FeCl}_3$ ): os ensaios em cloreto de sódio são bastante morosos devido ao longo tempo de incubação necessário para a visualização do início do processo de corrosão e para garantir perda de massa que viabilize a pesagem dos corpos de prova. Os ensaios com cloreto férrico consomem, em média, 72 horas.
- Polarização anódica dos materiais nestas soluções contendo os íons cloreto: as curvas de polarização permitem a determinação dos potenciais de ruptura dos filmes passivos.

A corrosão localizada pode ser induzida pela formação de depósitos, bióticos ou abióticos, sobre a superfície metálica, originando uma célula de aeração diferencial ou de concentração de oxigênio. Em uma célula desse tipo, a área sob o depósito (área menos oxigenada) atuará como ânodo, enquanto a área descoberta atuará como cátodo. Este tipo de corrosão é comum nos setores

---

<sup>v</sup> A taxa de corrosão pode ser expressa em mpy,  $\mu\text{m}/\text{ano}$  e  $\text{mg}/\text{ano}$ , sendo que 1 mpy equivale a 25,4  $\mu\text{m}/\text{ano}$ . A expressão em perda de massa depende da densidade do material. (dados de Derek and Bayliss ref 29)

industriais, em particular, quando há participação de micro-organismos<sup>40</sup>. Os micróbios estão presentes em quase todos ambientes. Estes agentes potencialmente corrosivos florescem em uma ampla variedade de habitats e mostram uma surpreendente capacidade de se colonizar em superfícies ricas em água sempre que os nutrientes e as condições físicas permitirem. O biofilme é um gel que consiste em aproximadamente 95% de água, produtos metabólicos dos micróbios como enzimas, substâncias poliméricas extracelulares, ácidos orgânicos e inorgânicos e ainda alguns compostos voláteis como amônia ou ácido sulfídrico. As substâncias extracelulares poliméricas desempenham um papel crucial no desenvolvimento do biofilme<sup>41</sup>. Devido à sua invisibilidade, foi necessário um tempo considerável para se estabelecer uma sólida base científica sobre o papel dos micro-organismos na degradação de materiais. Muitos engenheiros ainda continuam surpresos ao verificarem que esses pequenos organismos podem levar grandes sistemas de engenharia a fracassos espetaculares. A corrosão influenciada por micro-organismos é responsável pela degradação de uma vasta gama de materiais. A maioria dos metais e suas ligas, polímeros, materiais cerâmicos e concretos podem ser atacados por micro-organismos. O efeito sinérgico de diferentes micróbios e os mecanismos de degradação tem que ser considerado na avaliação do problema. O número de bactérias presentes em estações de tratamento de efluentes, como as *Pseudomonas citronellolis* e *Pseudomonas aeruginosa*, é aumentado na presença de todas as formas de ferro, exceto pela hematita, devida à sua baixa solubilidade<sup>42</sup>. O crescimento de micro-organismos na presença de ferro reduzido (Fe) foi considerado intermediário em comparação com o pequeno número apresentado pela forma de óxido de ferro e com os níveis mais elevados apresentados por outras formas de ferro solúveis.

Os mecanismos predominantemente envolvidos na corrosão microbiológica induzida podem ser resumidos como:

- Despolarização catódica, em que a etapa determinante da taxa de reação catódica é acelerada pela ação microbiológica;
- Formação de células de superfície oclusa, nas quais os microrganismos formam colônias fragmentadas na superfície. Polímeros viscosos atraem espécies biológicas e não biológicas para a produção de uma base para o ataque acelerado, ou seja, atuam como agregados de fendas e células de concentração;
- Fixação de sítios de reação anódica, nos quais as colônias microbiológicas de superfície conduzem à formação de pites, impulsionado pela atividade microbiana e associado com a localização dessas colônias;
- Ataque ácido sob o depósito, em que o ataque corrosivo é acelerado por produtos ácidos do metabolismo da "comunidade MIC", principalmente dos ácidos graxos de cadeia curtas.

Para influenciar tanto o início como a taxa de corrosão, os micro-organismos geralmente devem tornar-se intimamente associados à superfície. Na maioria dos casos, tornam-se ligados à superfície do metal na forma de uma fina película distribuída ou de um biodepósito discreto. O biofilme é

predominante em sistemas abertos expostos ao fluxo de água do mar, mas também pode ocorrer em sistemas abertos de água doce. Tais filmes começam a se formar dentro das primeiras 2 a 4 horas de imersão, mas muitas vezes levam semanas para amadurecer, apresentando irregularidades e descontinuidades, mas abrangendo uma grande parte da superfície exposta do metal.

Os biodepósitos diferem dos filmes distribuídos e podem ter até vários centímetros quadrados, mas normalmente cobrem apenas uma pequena fração do total da superfície exposta do metal, possivelmente levando a efeitos de corrosão localizada. Os organismos desses depósitos têm um grande efeito sobre a química das interfaces metal/película ou metal/depósito sem ter qualquer efeito mensurável sobre as propriedades do seio do eletrólito. No entanto, ocasionalmente, pode ocorrer um aumento na concentração dos organismos a ponto de passarem a influenciar a corrosão pela alteração da constituição química da solução. Este fato é observado nos solos anaeróbicos, onde os organismos não necessitam desenvolver um filme ou um depósito para influenciarem a corrosão.

Os micro-organismos não são igualmente agressivos aos metais. Sob o ponto de vista de corrosão, o mais importante é o número de micro-organismos que provocam um tipo específico de corrosão. Os micro-organismos associados aos danos por corrosão são<sup>43</sup>:

- Fungos que podem produzir subprodutos corrosivos no seu metabolismo, tais como ácidos orgânicos. Além dos metais e ligas estes também podem degradar revestimentos orgânicos e madeira. Os fungos podem produzir locais anaeróbicos para SRB e produzir subprodutos metabólicos que ajudam o crescimento de várias bactérias, conduzindo à formação de depósitos associados a problemas de corrosão. Em geral, os bolores são considerados mais importantes nos problemas de corrosão que as leveduras;
- Formadores de limo que podem produzir células de concentração de corrosão nas superfícies. Os formadores de lodo aeróbicos constituem um grupo diversificado de bactérias aeróbias, importantes na gestão de corrosão, principalmente por produzirem polímeros extracelulares que formam o que é vulgarmente referido como limo. O limo é um polímero natural, que ocorre como uma sofisticada rede de linhas pegajosas que se ligam à superfície de células e controlam o que permeia através do depósito;
- Bactérias anaeróbicas que produzem espécies altamente corrosivas em seus metabolismos;
- Bactérias aeróbicas que produzem ácidos minerais corrosivos.

A formação e o crescimento dos biofilmes podem ser avaliados pelo monitoramento do potencial de circuito aberto (OCP) da célula eletroquímica formada pelo corpo de prova e o eletrodo de referência, imersos no meio contendo os micro-organismos de interesse. As medidas de OCP

devem ser feitas a cada 24 horas, durante cerca de um mês. O comportamento eletroquímico do metal pode ser avaliado por curvas de polarização<sup>40</sup>. A inibição da formação de biofilme é a forma mais simples de prevenção da biocorrosão. Os compostos produzidos naturalmente tais como extratos de plantas geralmente são eficazes como biocidas<sup>41</sup>.

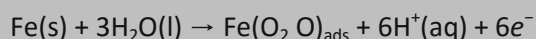
### 2.3- PASSIVAÇÃO

O fenômeno de passivação foi conhecido no século XIX (Michael Faraday em 1836). O efeito prático desse fenômeno é o de conferir resistência à corrosão nas superfícies de metal, mesmo em ambientes agressivos<sup>29</sup>, mas limita-se ao ferro, níquel, titânio, cromo e ligas destes metais. Desde 1960 a formação, as propriedades, a estabilidade (ao longo do tempo e na presença de íons como cloreto) e a ruptura da passivação de metais e ligas têm sido intensivamente investigadas. Mesmo usando os novos métodos que gradualmente se tornaram disponíveis, ainda hoje a literatura sobre passivação, em particular sobre a passividade de ferro, incluindo artigos em revistas científicas, anais de congressos e livros, é extremamente abundante, o que significa que ainda existem alguns fatos sem explicação convincente e/ou problemas a serem solucionados. As investigações são baseadas em experimentos *in situ* ou *ex situ*, o que promove discordâncias nos resultados, favorecendo uma ou outra teoria desenvolvida para explicar os fenômenos da passivação. Por enquanto, a controvérsia sobre a estrutura do filme passivo de óxido de ferro parece ter sido resolvida com os resultados obtidos por difração de raios X usando luz síncrotron, em experimentos *in e ex situ*. Estes experimentos confirmaram a presença de picos semelhantes aos de um espinélio, mas os fatores de estrutura calculados não se encaixaram para  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nem para  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ou qualquer outra estrutura conhecida de óxido ou hidróxido de ferro. O refinamento completo da estrutura definiu que o filme passivo é constituído por uma célula unitária de espinélio normal nanocristalino. Os espinélios constituem um grupo de minerais que cristalizam no sistema cúbico com hábito octaédrico. Os espinélios normais são descritos pelo arranjo  $[\text{Fe}^{2+}]_A [\text{Fe}^{3+}]_B \text{O}^{2-}_4$ , no qual os índices A e B fazem alusão aos sítios tetraédricos e octaédricos, respectivamente. Apesar das semelhanças com a magnetita e com a maghemita, essa estrutura se refere a um material metaestável denominado “fase LAMM”<sup>44</sup>. Quase tudo que está divulgado sobre passivação guarda estreita relação com filmes de óxidos; entretanto, os filmes de sulfetos, carbonatos, etc, são formados em condições específicas e, quando as regras para definições de passivação não são muito rígidas, também podem ser considerados filmes passivos.

Segundo McCafferty<sup>45</sup>, atualmente três teorias são adotadas: teoria da adsorção, teoria do filme de óxido e a terceira é a resultante da fusão das anteriores. Dependendo do metal e do meio, cada uma das teorias pode explicar melhor os fatos observados.

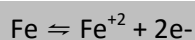
A teoria da adsorção está associada à redução da cinética da reação de corrosão. Tal fenômeno é provocado por uma película de oxigênio quimicamente adsorvido na superfície do metal cuja espessura varia entre menos do que uma monocamada até a dimensão de uma fina camada não estequiométrica de óxido de metal. O filme de oxigênio quimissorvido é mais fortemente ligado ao metal do que o óxido do metal e impede a hidratação do íon metálico. Por isso é uma fonte de

passividade principalmente em metais de transição e suas ligas. Na quimissorção<sup>vi</sup> as moléculas ou átomos adsorvidos fixam-se à superfície pela formação de uma ligação química, normalmente covalente, com os orbitais d do metal, e tendem a encontrar locais que maximizem seu número de coordenação. O filme de oxigênio, que reduz a reatividade dos átomos do metal na superfície e fornece proteção contra novos ataques, continua a crescer em espessura, mas os primeiros defensores desta teoria, como o famoso Professor Herbert H. Uhlig (1907 – 1993), afirmaram que o ato inicial de quimissorção era a principal causa da passividade. A Equação 2.2 é a expressão da reação que origina a passivação do ferro segundo a teoria da adsorção. A espécie molecular  $\text{Fe}(\text{O}_2\text{O})_{\text{ads}}$  é quimissorvida com uma segunda camada de moléculas de oxigênio ( $\text{O}_2$ ).

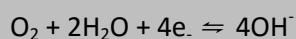


**Equação 2.2**

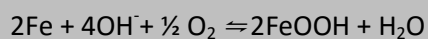
De acordo com a teoria do filme fino de óxido, proposta por Evans e colaboradores em 1920, uma fina película de óxido tridimensional separa o metal do seu ambiente, funcionando como uma barreira para a passagem de material do ambiente corrosivo para o substrato e para a passagem de cátions metálicos oriundos do substrato para o ambiente. Com o desenvolvimento das técnicas de análise superficial, muitos autores verificaram que sempre que o metal se apresenta passivado, sobre a sua superfície encontra-se um filme tridimensional de outra fase, normalmente um óxido ou hidróxido do metal. Este filme pode ser bastante fino, de 10 a 50 Angstroms, mas parece ser sempre o responsável pela proteção do metal. As Equações 2.3 a 2.6 expressam o mecanismo químico e eletroquímico que origina a passivação segundo a teoria do filme tridimensional.



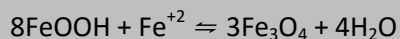
**Equação 2.3**



**Equação 2.4**



**Equação 2.5**



**Equação 2.6**

Hackerman<sup>46</sup>, o autor da teoria da sequência do filme, propôs a conciliação das diferenças entre as teorias anteriores. Ele observou que uma película adsorvida era capaz de provocar grandes alterações nos potenciais associados à passividade, mas seria pouco provável que uma monocamada adsorvida fornecesse proteção por longo prazo em um ambiente agressivo. De acordo com a teoria da sequência do filme, as etapas de formação da camada passiva são: (i) quimissorção de  $\text{O}_2$ , (ii) fracionamento da molécula adsorvida  $\text{O}_2$  para formar dois átomos de oxigênio adsorvidos  $\text{O}_{\text{ads}}$ , (iii) formação de uma espécie carregada na superfície, (iv) intrusão de íons metálicos da rede para o interior da camada adsorvida, e (v) crescimento do óxido tridimensional. Além disso, o filme deve ser capaz de se regenerar quando danificado, de modo que os passos (i) até (v) são repetidos quando a película de óxido é violada. Assim, a teoria baseia-se na sequência de filmes adsorvidos ou óxidos tridimensionais, conforme necessário.

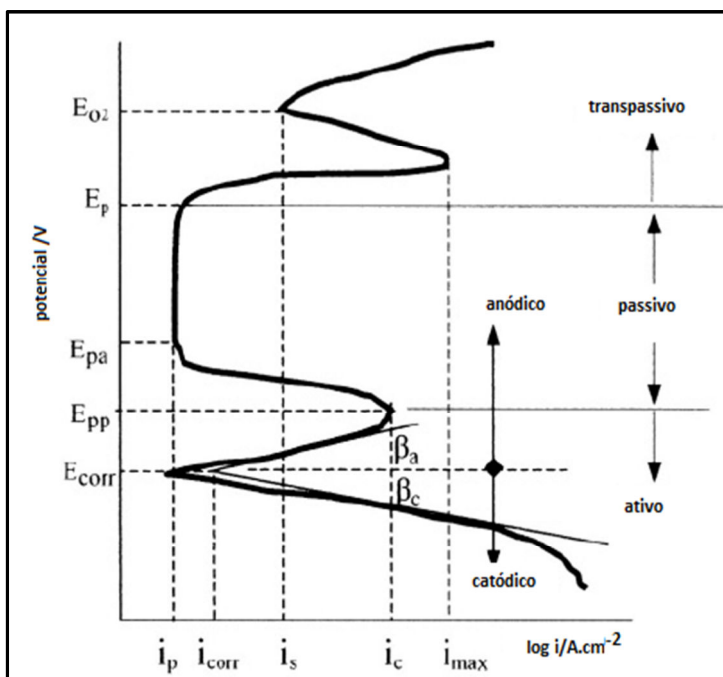
---

<sup>vi</sup> contração de adsorção química

Conforme já apresentado no item 2.1.2, alguns metais passivam espontaneamente em água se o pH estiver dentro da faixa que corresponde ao domínio de estabilidade de independência do potencial. O produto sólido, para ser protetor, não deve ser apenas coerente e aderente à superfície do metal; também a sua integridade não deve ser prejudicada por impurezas presentes no metal ou no ambiente.

A passivação de um metal pode ser investigada com experimentos potencioestáticos ou potenciodinâmicos, pois ambos fornecem resultados similares quando a velocidade de varredura potenciodinâmica é baixa o suficiente para assegurar um comportamento de estado estacionário. A curva de polarização pode fornecer evidências se um material é ativo, passivo ou ativo-passivo em um meio particular. A passividade de um metal e a corrosividade de um eletrólito podem ser caracterizados em função da temperatura, concentração de uma espécie iônica, taxa de varredura e convecção.

A Figura 2.4<sup>47</sup> corresponde a uma curva de polarização hipotética. Conforme ilustrado, a região entre a densidade de corrente crítica ( $i_c$ ) e de passivação ( $i_p$ ) corresponde à transição ativo/passivo. A passivação começa em " $i_c$ " e termina em " $i_p$ ". O filme começa a crescer no potencial de passivação ( $E_{pa}$ ) e a sua espessura é governada pela condutância iônica do óxido. Quanto maior a condutividade dos íons metálicos, maior é a espessura do filme<sup>47</sup>.



Legenda

- $i_p$  = densidade de corrente de passivação
- $i_{corr}$  = densidade de corrente de corrosão
- $i_s$  = densidade de corrente secundária
- $i_c$  = densidade de corrente crítica
- $i_{max}$  = densidade de corrente máxima
- $E_{pa}$  = potencial de passivação
- $E_{corr}$  = potencial de corrosão
- $E_{O_2}$  = potencial de evolução de oxigênio
- $E_{pp}$  = potencial de passivação primário
- $E_p$  = potencial de pite (corrosão localizada)

Figura 2.4 - Curva de polarização hipotética.

As curvas de polarização reais não possuem exatamente o perfil mostrado na Figura 2.4 devido à microestrutura do material. Algumas ligas policristalinas têm defeitos tais como, lacunas (puntiforme), discordâncias (unidimensional), contornos de grãos (bidimensional), entre outros, que acabam contribuindo para o comportamento passivo. Devido a estes defeitos, a formação de filmes de óxidos passivos tem um mecanismo complexo. Além disso, as características morfológicas

dos filmes e o comportamento passivo são fortemente dependentes da taxa de varredura de potencial. Nos sistemas metálicos puros, a condição de densidade de corrente necessária para manter a passividade em óxidos muito resistivos é  $i_p \ll i_c$ . Aparentemente a corrente crítica deve existir como um parâmetro cinético para a passivação ocorrer. A passividade pode ser conseguida quando o potencial é mantido na região de passiva, ou seja,  $E_p \leq E < E_p^{47}$ .

## 2.4- PROTEÇÃO DOS MATERIAIS CONTRA A CORROSÃO

A indústria de transformação está sempre à procura de materiais disponíveis a baixo custo e que apresentam propriedades adequadas para determinadas finalidades. Como exemplo, podemos citar tanto o aço carbono como o aço ABNT 409 que, devido às propriedades mecânicas e ao baixo custo, podem ser usados em aplicações mais nobres se passarem por algum tratamento capaz de melhorar suas propriedades químicas, eliminando as desvantagens de seus empregos e ainda viabilizar maior vida útil. Alguns tratamentos são rápidos e de baixo custo, mas podem não ser duradouros.

Os processos de proteção contra a corrosão são classificados em ativos e passivos. Enquanto a proteção eletroquímica contra corrosão faz uso de um processo ativo como a alteração do potencial para alcançar êxito, os revestimentos sobre o objeto a ser protegido mantêm o meio agressivo a certa distância, agindo passivamente. Tais medidas de proteção são teoricamente aplicáveis independentemente uma da outra, mas a combinação de ambas é necessária e benéfica devido à dificuldade de produção confiável de revestimentos livres de defeitos e do fato que, na ausência da proteção eletroquímica, existe a probabilidade crescente de corrosão se o revestimento for danificado. No Quadro 2.8<sup>48</sup> estão listadas as técnicas e os processos industriais mais usados para a proteção da corrosão metálica em meio aquoso.

*Quadro 2.8- Técnicas e processos industriais mais usados para a proteção da corrosão em meio aquoso*

Técnica de proteção		Processo industrial associado à técnica
Remoção do agente oxidante		Tratamento da água
Prevenção da reação da superfície		Proteção catódica – anodo de sacrifício e corrente impressa
		Proteção anódica (passivação por corrente impressa)
Inibição da reação da superfície		Adição de inibidores químicos em fase líquida
		Controle de pH
Revestimentos	Orgânicos	Pinturas
	Metálicos	Eletrodeposição
		Galvanização
		Metalização
Não-metálicos inorgânicos	Anodização	
		Revestimento por conversão
Modificação do metal		Ligas (aço inox, cobre-níquel, ligas de alta temperatura)
Modificação das condições superficiais		Manutenção para remoção dos agentes corrosivos Projetos para evitar rachaduras Projetos para evitar combinações reativas de metais

## 2.4.1- Inibidores líquidos interfaciais

A literatura sobre inibidores empregados em fase líquida que atuam na reação de corrosão na superfície do substrato exhibe artigos recentes de revisão<sup>41,49,50, 51</sup>. Mesmo que a elucidação de mecanismos que ocorrem na presença de inibidores em meios neutro e alcalino ainda desperte interesse<sup>52,53</sup>, é notória a busca por anticorrosivos que atuem em aço carbono e em alguns tipos de inox em meio ácido, contendo sulfato ou cloreto<sup>54,55,56,57,58,59</sup>.

Os inibidores de corrosão são compostos químicos que visam o retardo do início do processo corrosivo. Apesar dessa definição maior, a classificação de um produto anticorrosivo como inibidor químico é restrita aos casos em que o produto é adicionado ao meio corrosivo em pequenas quantidades e sua eficácia é baseada no fenômeno da adsorção, passivação ou camada superficial. Outros processos tecnológicos como eletrodeposição ou pinturas que resultem em controle de processos corrosivos devem ser classificados como recobrimentos ou revestimentos protetores<sup>60</sup>. Nesse trabalho adotamos essa restrição, ainda que os termos inibidor(es) e inibição, desacompanhados do adjetivo “químico” possam ser usados algumas vezes nas referências aos processos ou produtos que reduzam a corrosão por qualquer mecanismo.

Como a corrosão é inevitável, após seu início, os anticorrosivos também devem ser capazes de manter a taxa de desgaste em um valor muito baixo e, assim, evitar perdas econômicas devido à corrosão metálica. Os compostos químicos utilizados para esta finalidade podem ser orgânicos ou inorgânicos, desde que atendam a alguns requisitos. Um bom inibidor de corrosão típico promove 95% de inibição a uma concentração de 80 ppm, e 90% a 40 ppm<sup>61</sup>. O mecanismo de inibição depende fundamentalmente das propriedades químicas dos inibidores, conforme mostrado no Quadro 2.9<sup>30</sup>. Os mecanismos comuns são pela formação de uma camada de passivação, por inibição de uma das reações do sistema redox ou por eliminação do oxigênio dissolvido.

*Quadro 2.9- Mecanismos de inibição e alguns exemplos de inibidores de corrosão*

Mecanismo de Inibição	Exemplo de compostos usados	
Adsorção	RNH <sub>2</sub>	Aminas
	NH <sub>2</sub> C(SNH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub>	Tiourea
	SbCl <sub>3</sub>	Cloreto de antimônio (III)
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> COO <sup>-</sup>	Benzoato
Passivação	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	Nitrito
	CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cromato
	Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Óxido de Chumbo (vermelho)
	Ca <sub>2</sub> PbO <sub>4</sub>	Plumbato de cálcio
Camada Superficial	H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	Fosfato monobásico
	H <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Silicato
	OH <sup>-</sup>	Hidróxido
	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Bicarbonato
	Na <sub>6</sub> (PO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	Hexametáfosfato de sódio

Os inibidores químicos sintéticos e que têm a adsorção como mecanismo de proteção são mais comuns. Entretanto, tais inibidores podem causar danos reversíveis (temporários) ou irreversíveis (permanentes) para os rins e para o fígado e perturbarem um processo bioquímico ou uma

enzima<sup>62</sup>. A toxicidade ocupacional desses compostos pode se manifestar tanto durante a síntese do inibidor como durante as suas aplicações.

A denominação inibidores verdes (*green ou ecofriendly inhibitors*) foi criada para caracterizar os inibidores de corrosão que atendem a certos requisitos ambientais como a DBO, a DL50 e a CE50. A DBO é a quantidade de oxigênio, fornecido por um processo biológico, necessária para a degradação do material. Convertendo as unidades é possível relacionar esta medida com o tempo que o inibidor persiste no meio ambiente. A toxicidade ou a citotoxicidade dos inibidores é medida pela DL50 que avalia a dose letal para 50% da população da espécie ou células, respectivamente, em contato com o inibidor. A CE50 é a concentração eficaz do inibidor que é capaz de afetar adversamente 50% da população exposta<sup>63</sup>

Os polímeros naturais, tais como celulose e amido, que formam “gomos”, foram investigados como anticorrosivos para alumínio e aço carbono em meio ácido e, em ambos os casos, o mecanismo observado foi o de adsorção física. Alguns derivados de flavonas e aminoácidos foram estudados e os pesquisadores concluíram que os inibidores verdes são adsorvidos na superfície do metal por tanto física quanto quimicamente à temperatura ambiente. Em temperaturas elevadas, a inibição ocorre principalmente por meio da quimiossorção. No caso de exposição prolongada em ambiente corrosivo, os inibidores geralmente perdem eficácia, o que sugere que o mecanismo de proteção seja predominantemente por adsorção física<sup>49</sup>.

Mesmo que um alto número de publicações relate que vários compostos naturais (extratos de plantas) possuam propriedades de inibidores verdes e que possam ser usados como inibidores de corrosão em diferentes ambientes, muitos esforços ainda são necessários para que possam ser transformados em produtos industrializados<sup>64</sup>. Uma observação interessante foi a de que em apenas algumas publicações é possível verificar a preocupação em se fazer a identificação do ingrediente ativo presente nas plantas<sup>41,64</sup>.

A primeira classe de inibidores de corrosão atua sob o fenômeno da adsorção e na restrição da taxa anódica ou catódica do processo por simples bloqueio dos sítios ativos na superfície do metal. Nas recentes pesquisas sobre inibidores orgânicos, tem-se dado atenção aos mecanismos de adsorção e à relação entre as estruturas inibidoras e suas propriedades de adsorção. O termo adsorção refere-se a moléculas ligadas diretamente à superfície e que, geralmente, formam apenas uma monocamada molecular sem penetração na estrutura interna do metal<sup>48</sup>. Uma molécula de um composto orgânico deve ter algumas características que lhe conferem capacidade para atuar como um inibidor de corrosão. Entre estas, a molécula deve ter uma grande estrutura, ligações duplas e um centro ou grupo ativo, permitindo a cobertura de uma grande área de superfície de metal com um filme firmemente aderido. A maioria dos compostos orgânicos contém nitrogênio, enxofre, oxigênio e, conseqüentemente, vários pontos de ligação (elétrons livres) em suas moléculas, podendo interagir com a superfície do metal<sup>65</sup>. Os inibidores de corrosão são considerados excelentes não só quando são capazes de doar elétrons aos orbitais d vazios da superfície metálica, formando uma ligação covalente coordenada, mas também quando podem, por sua vez, receber os elétrons livres da superfície de metal, usando os orbitais antiligantes para formar ligações. Os compostos com grupos funcionais contendo nitrogênio e oxigênio, bem como as ligações múltiplas ou anéis aromáticos são considerados como produtos químicos muito eficazes para inibir a

corrosão de metais. Muitos trabalhos de pesquisa têm sido desenvolvidos a fim de correlacionar o efeito do substituinte com a eficiência de inibição. Alguns autores já demonstraram que a eficácia da inibição de compostos orgânicos contendo nitrogênio heterocíclico aumenta com o número de sistemas aromáticos e com a disponibilidade de átomos eletronegativos na molécula<sup>66, 67</sup>. Uma variedade de agentes quelantes pode inibir ou acelerar a corrosão dependendo da estrutura e dos grupos funcionais. Os quelantes que possuem alta atividade superficial e baixa solubilidade em solução são inibidores eficazes; do contrário, estimulam a corrosão<sup>60</sup>. A correlação linear entre o nível de energia do orbital molecular (MO) e a eficiência de amidas como um inibidor de corrosão fornece evidências de que quanto maior a energia do HOMO do inibidor, maior é a facilidade de doar elétrons aos orbitais d vazios do metal e maior a eficiência do inibidor para a corrosão do aço em soluções de ácido clorídrico. Quanto menor a energia do LUMO, mais fácil será a aceitação de elétrons da superfície do metal, o que diminui a diferença de energia HOMO-LUMO e melhora a eficiência de inibidor. A correlação entre a densidade eletrônica e a eficiência de inibição é linear e aumenta à medida que o valor absoluto da densidade de carga aumenta<sup>68</sup>. Na presença de inibidores, os parâmetros como a energia livre de adsorção negativa, o calor de adsorção positivo e a diminuição da energia livre de ativação são sugestivos de quimissorção sobre a superfície. Sob o ponto de vista econômico, o inibidor utilizado deve ter baixo custo e, para almejar selos de qualidade, deve ser um produto não tóxico e ambientalmente amigável. Várias partes de diversas plantas contêm compostos que satisfazem os critérios mencionados e, portanto, são fontes de inibidores verdes<sup>67</sup>.

Os inibidores que atuam por adsorção são classificados como catódico, anódico ou misto de acordo com a modificação observada na corrente e no potencial de corrosão provocada por sua inserção no sistema, conforme mostrado na Figura 2.5<sup>69</sup>. Observa-se que a presença do inibidor provoca um aumento da inclinação da curva de potencial em função do logaritmo da corrente em ambos os casos. Considerando que as reações catódicas não foram alteradas, as modificações provocadas na curva de polarização anódica pela presença do inibidor (Figura 2.5a) são a diminuição da corrente de corrosão e o aumento do potencial de corrosão. Os inibidores anódicos apresentam uma séria desvantagem: quando a concentração cai abaixo de um valor limite a taxa de corrosão aumenta. Para evitar que isso aconteça é necessário um monitoramento constante para manter a concentração ideal no meio<sup>51</sup>. Para a curva de polarização catódica, exibida na Figura 2.5b, a presença do inibidor catódico causa a diminuição da corrente e do potencial de corrosão, considerando que as reações anódicas não foram alteradas. Os inibidores catódicos impedem a formação de uma célula galvânica por meio da formação de compostos insolúveis que precipitam nos sítios catódicos do substrato como uma fina barreira, resultando na diminuição da taxa de corrosão<sup>51</sup>. Para a classificação de um composto como um inibidor anódico ou catódico é necessário que o potencial de corrosão sofra um deslocamento de  $\pm 85$  mV em relação ao OCP do metal medido na solução contendo somente o eletrólito<sup>70, 71</sup>. Os inibidores mistos, como o próprio nome sugere, provocam alterações que são resultantes do somatório das alterações individuais. Deste modo, tanto a reação catódica quanto a anódica são modificadas e o efeito observado na curva de polarização é apenas na redução da corrente de corrosão.

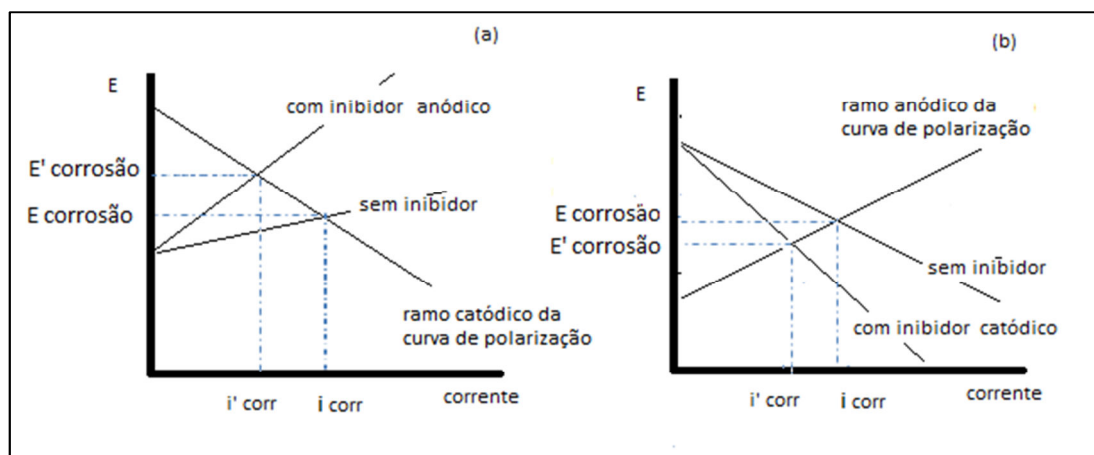


Figura 2.5 - Efeito dos inibidores nos ramos (a) anódico e (b) catódico de uma curva de polarização

Em busca de alternativas para os inibidores inorgânicos como o cromato, os sais de lantanídeos (Ce, La, Sm) mostram excelentes propriedades de inibição, sendo que os cloretos de lantanídeos possuem toxicidade comparável à do cloreto de sódio. Logo, os cloretos e nitratos de lantanídeos também podem ser considerados como inibidores “verdes” de corrosão para aço e suas ligas. Entretanto, devido à presença do cloreto, tais compostos foram classificados como inibidores mistos, tendo em vista que o aumento da concentração diminui a sua eficácia<sup>49</sup>.

A segunda classe de inibidores é constituída por compostos que elevam o potencial dos metais até a região de passivação. Em relação à estrutura química e ao comportamento químico, um inibidor inorgânico deve ser capaz de oxidar o metal, formando uma camada passiva sobre a sua superfície. Dessa forma, o elemento ativo deve estar presente em seu maior estado de oxidação. O nitrito é um exemplar da categoria dos agentes oxidantes brandos e que pode aumentar o potencial do aço na região de passivação. É empregado como um aditivo em fluidos de refrigeração para o controle da corrosão de aço. Um pigmento tradicionalmente utilizado em tintas é o chumbo vermelho ou plumbato de chumbo (II),  $Pb_3O_4$ , que contém chumbo nos estados divalente e tetravalente,  $(Pb(II)2Pb(IV) 4O)$ . O íon plumbato é um agente oxidante ativo e serve para promover a passivação do metal subjacente. Da mesma forma o  $ZnCrO_4$ , cromato de zinco, também é amplamente utilizado no controle da corrosão como um inibidor por passivação. Todos os inibidores passivantes compartilham a propriedade comum de proteção em um metal usando o seu próprio filme de óxido natural<sup>48</sup>.

A terceira categoria de inibidores de corrosão é constituída por substâncias capazes de formar uma camada superficial de composto químico resultante da interação entre o metal e o próprio inibidor. Por exemplo, o fosfato é utilizado amplamente como um aditivo na água de caldeira ou circuitos de refrigeração e em banhos de decapagem de metais. Esse ânion produz uma camada superficial de  $FePO_4$  (fosfato férrico) no aço, o que funciona como uma medida da proteção contra corrosão e é uma excelente base para tintas. O cromato é um importante inibidor, apesar da sua toxicidade e dos problemas ambientais desfavoráveis. O cromato atua de duas maneiras: como o íon encontra-se no maior estado de oxidação, o potencial do metal é elevado para a região de passivação. Por outro lado, o produto da oxidação por cromato é óxido crômico,  $Cr_2O_3$ , relativamente insolúvel, que

se forma como uma película inerte na superfície. Na prática o cromato usado nos tratamentos produz uma película mista de óxidos férrico e crômico que é altamente resistente à corrosão<sup>48</sup>.

#### 2.4.2- Revestimentos do substrato

O revestimento é uma das estratégias e, talvez, uma das medidas mais eficientes de proteção contra a corrosão de metais. Há muito se faz pesquisa nesta área e inúmeros tipos de revestimentos para metais e ligas já foram desenvolvidos; no entanto, ou não se mostraram suficientemente resistentes à corrosão em determinados meios, ou são de difícil processamento e/ou custo elevado. Um sistema de revestimento anticorrosivo geralmente consiste de várias camadas de revestimentos diferentes com propriedades e efeitos distintos. Dependendo das propriedades requeridas os revestimentos individuais podem ser metálicos, inorgânicos ou orgânicos. Um sistema anticorrosivo típico para ambientes marinhos altamente corrosivos geralmente consiste de uma base (*primer*), uma ou várias camadas intermediárias e um acabamento (*topcoat*). A base tem a função de proteger o substrato contra a corrosão e assegurar a boa adesão ao substrato. A função do revestimento intermediário é aumentar a espessura do sistema de revestimento, impedir o transporte de espécies agressivas para a superfície do substrato e garantir uma boa adesão entre a base e o acabamento. A camada superior é exposta ao ambiente externo e deve proporcionar, além da cor e brilho, resistência adequada à superfície em condições de intemperismo<sup>72,73</sup>.

Revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos geralmente são preparados pelo método sol-gel, e se baseiam na formação de uma rede macromolecular por meio da hidrólise de alcóxidos e da reação de condensação de grupos Si-OH. A hidrólise dos grupos alcóxido fornece grupos Si-OH instáveis e altamente ativos e, em seguida, a reação de condensação de hidróxidos produz as resinas de silicone altamente reticuladas. Os organossilícios transparentes podem aderir firmemente ao substrato (metálico ou não) e formar uma camada de moléculas altamente reticulada, transparente, que pode manter o brilho da superfície e aumentar a sua resistência à abrasão e à corrosão<sup>74</sup>.

Filmes de siloxanos obtidos por combinações de dois diferentes precursores de alcóxidos (TEOS e MPTS) e metacrilato de metila (MMA) aplicados sobre aço revestido com estanho resultaram em recobrimentos menos resistentes à corrosão quando imersos em eletrólitos constituídos de NaCl 3,5% m/v do que aqueles constituídos apenas por MPTS /MMA ou por TEOS/MMA<sup>75</sup>.

Atualmente, a procura por revestimentos inteligentes mostra que existem diferentes níveis de complexidade em termos de preparação e de condições em que eles podem ser eficazes. Não se espera que todos os sistemas estudados tenham potencial para aplicações industriais em grande escala no futuro próximo.

Vários tipos de nanorreservatórios contendo inibidores de corrosão incorporados em sistemas de revestimento e recobertos por materiais hidrofóbicos foram recentemente desenvolvidos e avaliados em termos de proteção ativa contra corrosão<sup>76</sup>. Muitos produtos objetivam a prevenção associada à autorrestauração do sistema quando ocorre o rompimento dos revestimentos. Além disso, alguns produtos almejam o aprisionamento dos íons corrosivos simultaneamente à liberação de inibidores<sup>77</sup>.

Alguns filmes híbridos de sol-gel já estão sendo usados como substitutos para pré-tratamentos, tais como filmes de conversão de cromato e fosfato de zinco<sup>78</sup>. Uma iniciativa internacional para a formulação de uma nova geração de revestimentos orgânicos que combinam a capacidade anticorrosiva de autocura com propriedades anti-incrustantes para aplicações *offshore* foi assunto do projeto Nanomar (2012-2014), que teve a participação do IPT<sup>79,80</sup>.

Nos últimos anos, tem-se dado maior ênfase em aplicações de polímeros, copolímeros e polímeros compósitos como inibidores verdes de corrosão. O desempenho superior de um inibidor de corrosão polimérico é devido à sua maior dimensão e maior número de grupos funcionais de ancoragem. Os polímeros facilmente se adsorvem usando os grupos de ancoragem na superfície do metal e cobrem uma superfície maior do que os monômeros correspondentes. O pH do meio, a concentração do polímero na solução, o tempo de exposição e temperatura também desempenham importantes funções no processo de inibição<sup>81</sup>. Os revestimentos "inteligentes" baseados em polianilinas visam evitar a corrosão do substrato nas áreas onde a superfície sofreu deterioração provocando a exposição do aço nu ao ambiente agressivo. Os revestimentos anticorrosivos podem ser preparados tanto a partir de polianilinas sintéticas como por deposição eletroquímica direta sobre o metal<sup>82</sup>. Entretanto, todos os revestimentos à base de camadas de polímero condutor ou pigmentos puros com redes de percolação macroscópicas apresentam falhas na presença de defeitos maiores, ou seja, aqueles que não podem ser passivados, embora apresentem excelente proteção contra a corrosão para regiões menores<sup>83</sup>.

## 2.5- BIOMATERIAIS

O termo biomaterial, com o sentido de sua aplicação atual, foi introduzido na nomenclatura médico-científica durante a 2ª conferência de Chester, em 1991. Definiu-se biomaterial como um material destinado a desenvolver o contato com sistemas biológicos para avaliar, tratar, aumentar, ou substituir qualquer tecido, órgão ou função do organismo<sup>84</sup>.

Os biomateriais podem ser classificados sob o ponto de vista do comportamento biológico e de sua composição química. A classificação biológica, mais utilizada pelos clínicos, é baseada na resposta orgânica após a implantação do biomaterial, enquanto que a química, preferencialmente utilizada em estudos laboratoriais e em ciências básicas, depende das suas propriedades intrínsecas. As classes do primeiro grupo são os materiais bioinertes, biotolerados e bioativos. O segundo grupo é constituído de quatro classes de materiais: metais e ligas metálicas, cerâmicas, polímeros e compósitos. Os materiais cerâmicos são ainda divididos em três subclasses: óxidos ( $ZrO_2$ ;  $Al_2O_3$ ); fosfatos tricálcicos e as apatitas e finalmente, os vidros (de sílica e os vidros cerâmicos)<sup>85</sup>. A tecnologia dos implantes ortopédicos está intimamente relacionada ao desenvolvimento e uso de biomateriais. Esses materiais não vivos são destinados a sobreviver e funcionar como corpos estranhos dentro um ambiente biológico, ou seja, no sistema humano vivo. Os implantes são constituídos por um único tipo de biomaterial, como placas de aço inoxidável cirúrgico, ou compreendem diferentes biomateriais trabalhando juntos em partes modulares. Por exemplo, o sistema de substituição total da bacia pode conter até quatro ou mais materiais tais como o titânio, liga de cobalto-crômio, polietileno e polimetacrilato de metila (PMMA ou cimento ósseo).

O uso de metais na fabricação de implantes ortopédicos iniciou-se nos primórdios do século XX com experiências com o aço AISI 302 em 1926 e posteriormente com o AISI 316. Entretanto, a superioridade das ligas de titânio na produção de implantes foi demonstrada por serem mais resistentes mecanicamente, mais leves, biocompatíveis e resistentes à corrosão. Todavia, os implantes em aço inox continuam a ser praticados em países onde os sistemas de saúde pública ou os pacientes não possuem recursos para o custeio dos implantes em peças de ligas de titânio<sup>86</sup>.

O desenvolvimento de habilidades dos cirurgiões ortopedistas e dentistas têm levado ao aumento na variedade de componentes artificiais inseridos no corpo. Entretanto, ainda é surpreendente o fato de que a maioria dos materiais comumente utilizados em engenharia sirva ao corpo humano em várias funções, mas apresentem falhas tanto mecânicas quanto físicas resultantes da corrosão quando usados neste ambiente. Às vezes, quando há fricção, os dois modos de falha podem estar associados. Diante desse fato e dos custos relativos associados ao material e à cirurgia, não existe justificativa para o emprego de materiais de baixa qualidade; é imprescindível que os biomateriais não falhem prematuramente, pois a falha de um implante pode levar a consequências graves. Alguns autores relataram que a corrosão de implantes é frequentemente associada ao desconforto, além das reações alérgicas e consequências mutagênicas e carcinogênicas provocadas pela liberação de metais tais como cobalto, cromo e níquel no organismo. Por estas razões, os potenciais biomateriais metálicos devem ser submetidos a rigorosos testes, dentre eles, os ensaios para avaliação da corrosão, antes que sejam usados nos implantes ou próteses<sup>87</sup>.

Os biomateriais são introduzidos no corpo humano como componentes de implantes para preencher ou substituir alguma função importante. Para os biomateriais ortopédicos terem sucesso nas suas funções e atingirem os resultados desejados no corpo, três grupos de fatores devem ser considerados: o cirurgião, o paciente e o implante. O mais evidente dentre os fatores do último grupo está relacionado às propriedades mecânicas que os implantes devem exibir. Menos bem entendidas, mas não menos importantes, são as interações que ocorrem entre os biomateriais constituintes, as células vivas e os tecidos, tanto do hospedeiro humano, bem como agentes patogênicos como as bactérias. Os biomateriais utilizados para aplicações ortopédicas são geralmente considerados biocompatíveis, no entanto, efeitos adversos resultantes de interações na interface do implante podem resultar no insucesso da intervenção<sup>88</sup>.

O aumento do uso de biomateriais implantáveis aumentou também os casos de infecção. A maior parte da atividade bacteriana na natureza surge em decorrência de comunidades bacterianas organizadas em forma de biofilmes. Essas agregações complexas das bactérias segregam uma matriz adesiva autoprotetora contra qualquer tentativa de extermínio. A formação de biofilmes é, sob a perspectiva médica, significativa no aparecimento de doenças infecciosas e podem ocorrer no momento da inserção do corpo estranho no organismo. A implantação das normas de controle de esterilidade nas salas de cirurgias reduziu a incidência de infecções associadas aos implantes ortopédicos; no entanto a infecção ainda representa uma das mais sérias e devastadoras complicações que envolvem os implantes<sup>86,88,89</sup>. As principais infecções ortopédicas associadas à formação de biofilmes são a infecção da matriz interna óssea e as infecções em próteses articulares (PJI- *Prosthetic Joint Infection*). Os agentes patogênicos *Staphylococcus* são os mais comumente associados à osteomielite. Nas PJI, os organismos Gram-positivos são responsáveis pela maioria das infecções, destacando-se *S. epidermidis* e *S. aureus*. O agente etiológico Gram-negativo mais

frequente associado a infecções de implantes ortopédicos é a *Pseudomonas aeruginosa*, comumente encontrado em infecções hospitalares, sendo capaz de se aderir a diversos materiais, contaminando cateteres, ventiladores, próteses e lentes de contato. Por causa da alta resistência a antibióticos e do grande arsenal de fatores de virulência desta bactéria, as infecções causadas por ela são de difícil controle<sup>89</sup>. Preocupados com os insucessos devido às infecções, pesquisadores de diversas áreas, principalmente os engenheiros de materiais, envidaram esforços para o desenvolvimento de produtos e mecanismos que permitissem que agentes antibacterianos e antibióticos fossem adicionados aos materiais usados nas peças implantáveis ou em seus revestimentos<sup>89</sup>. Atualmente, a incorporação de antibióticos não se restringe ao material do implante, mas se expande ao ambiente cirúrgico. Móveis e roupas hospitalares já contêm medicamentos que visam ao controle da infecção hospitalar<sup>90</sup>.

O sucesso de um implante dentário ou ortopédico tem uma relação estreita com o desenvolvimento de tecido ósseo ao redor do implante, ou seja, à osseointegração ou osteointegração, impedindo a formação e crescimento do tecido fibroso na interface osso-implante. As pesquisas em produtos que além de servirem como revestimentos atendam também à necessidade da osseointegração têm avançado, mas a perfeita osseointegração ainda é um desafio para as comunidades médica e de engenharia de materiais. O autoenxerto é, efetivamente, o processo que apresenta as melhores características de osteogênese, osteoindução e osteocondução. É difícil concentrar estas três propriedades num material sintético, mas é possível adicionar a uma matriz osteocondutora (que consegue aderir, crescer e atravessar todo o material), agentes bioativos que lhe forneçam as duas características restantes para substituírem com sucesso os auto e aloenxertos<sup>85</sup>.

Nas últimas décadas, houve um crescente interesse no uso de biomateriais na área de produtos destinados aos cuidados com a saúde, um fato que está predominantemente associado à natureza renovável, biocompatibilidade e biodegradabilidade desses suprimentos. A engenharia de tecidos necessita de membrana polimérica (biopolímeros, especialmente os que protegem as lesões) para criar o ambiente correto para a migração celular e ligação no âmbito dos suportes estruturais. Usando a tecnologia do processamento por eletrospinning (eletrospinning) pesquisadores obtiveram sucesso na produção de nanofibras de poliuretana (PU), lisas e amorfas, carregadas com própolis a partir de simples mistura dos dois componentes (PU/Própolis). Os estudos *in vitro* sobre a atividade antibacteriana e citocompatibilidade revelaram que o compósito exibiu avanços consideráveis em relação às nanofibras de PU puras<sup>91,92</sup>.

Nem todos os biomateriais apresentam bioatividade. Esta classificação é dada aos materiais que possuem a capacidade de formarem, na presença de fluidos fisiológicos, uma ligação direta com os tecidos vivos, pois geralmente são constituídos de íons cálcio e/ou fósforo que estabelecem uma ponte química com o osso envolvente. Dentre os materiais cerâmicos utilizados como substitutos ósseos, os vidros bioativos representam materiais promissores por apresentarem boa biocompatibilidade, promoverem união química por meio de uma interface apatítica ao osso natural e apresentarem propriedades osteocondutivas. Tradicionalmente, a linha de produção dos vidros envolve a fusão, tratamento térmico e resfriamento até à solidificação sem que haja cristalização. Entretanto, como esse processo apresenta limitações para determinadas variações de composições químicas, a preparação de vidro via rota sol-gel tem sido preferencialmente adotada.

Os vidros são constituídos basicamente de sílica (vidros silicatados) ou de fósforo (vidros fosfatados), óxidos de cálcio e sódio, podendo sofrer adições de diversos outros compostos que atribuem propriedades específicas ao produto final. A composição do biovidro difere dos vidros usados em janelas e para armazenamento por ter maior concentração de óxido de sódio e menor de sílica. O mais estudado entre os vidros bioativos é o Bioglass® 45S5, cuja composição é de 45% de SiO<sub>2</sub>, 24,5% de Na<sub>2</sub>O, 24,5% de CaO e 6% de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, além de uma razão molar de 5:1 entre cálcio e fósforo<sup>1 85</sup>. A importância do biovidro 45S5 é em grande parte devida à sua bioatividade, ou seja, fornece uma rápida resposta biológica. Entretanto, suas desvantagens principais, sua fraca resistência à tração e à fadiga, ainda têm limitado sua aplicação. Atualmente, há grande interesse pela produção de biovidros sem sílica e com teores consideráveis de magnésio e flúor usando a rota sol-gel<sup>93</sup>.

O processo de sol-gel é uma rota sintética de materiais na qual ocorre uma transição de fase sol para uma fase gel. O termo sol define uma dispersão de partículas coloidais (diâmetros entre 1 e 100 nm) estável em meio líquido. O termo gel é usado para sistemas formados por uma estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeias poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios. Os géis coloidais resultam da agregação linear de partículas primárias inorgânicas. Por outro lado, os géis poliméricos são geralmente preparados a partir de soluções de moléculas orgânicas grandes onde se promovem reações de polimerização.

Vários estudos de biomateriais recobertos com biovidro obtidos via rota sol-gel concluíram positivamente sobre a precipitação da hidroxiapatita sobre o recobrimento após a imersão em eletrólitos. A precipitação ocorre quando a imersão é realizada em fluido fisiológico ou em outras soluções sintéticas tamponadas. Sabe-se que os requisitos para a obtenção da hidroxiapatita são a presença de grupos silanol (SiOH), grupo polar, área superficial elevada, superfície com carga negativa, poros abertos e interconectados com diâmetros da ordem de 100 micrômetros para garantir a vascularização do tecido<sup>1</sup>. O mecanismo amplamente aceito para a formação da camada de hidroxiapatita (Figura 2.6<sup>94</sup>) começa com as trocas iônicas entre os íons que compõem o vidro bioativo (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) e a solução de fluido corporal, resultando na formação de uma camada de gel de sílica sobre a superfície de vidro, favorecendo sítios para nucleação de apatita.

Rapidamente os núcleos de apatita são formados e crescem à custa do consumo de cálcio e fosfato providos pelo fluido (SBF). A camada de sílica dissolvida como gel confere aos vidros a capacidade de contribuir para a formação dos núcleos e de se ligar ao tecido ósseo com a estreita colaboração do receptor, desempenhando um papel importante na regeneração dos tecidos<sup>95</sup>. A espessura da camada de apatita formada depende do tempo de contato, da temperatura do meio e da concentração do fluido usado.

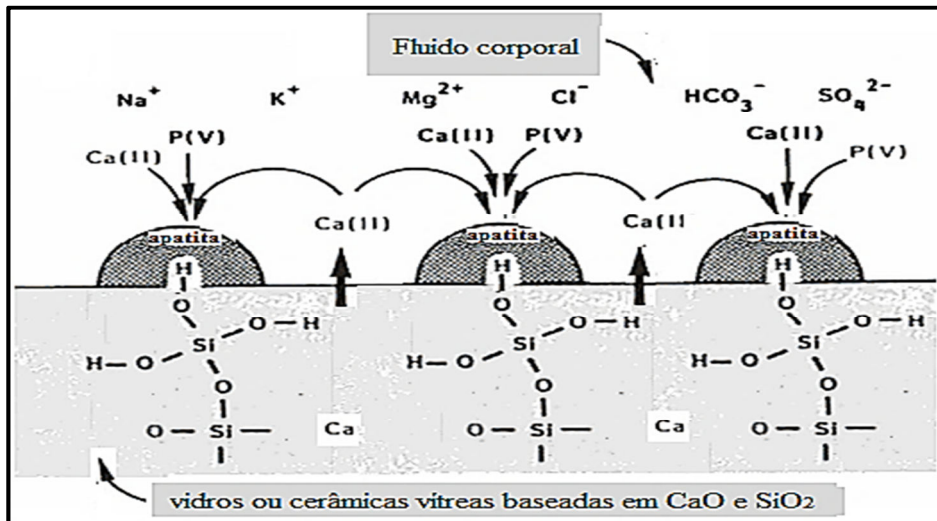


Figura 2.6 - Representação esquemática do mecanismo de formação da apatita nas superfícies de vidros ou cerâmicas vítreas baseadas em CaO e SiO<sub>2</sub> em contato com o fluido corporal. Adaptação da figura da referência (91).

O tetraetilortossilicato (TEOS), cuja fórmula é Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, é constituído por quatro grupos etila ligados ao íon SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>, denominado ortossilicato. Este alcóxido está disponível comercialmente como um reagente líquido de alta pureza. A hidrólise ácida do TEOS na presença de etanol não conduz ao ácido ortossilícico, Si(OH)<sub>4</sub>, pois a condensação se inicia antes da completa substituição dos grupos OR pelos grupos hidroxila, conforme ilustrado nos mecanismos da Figura 2.7<sup>96</sup>.

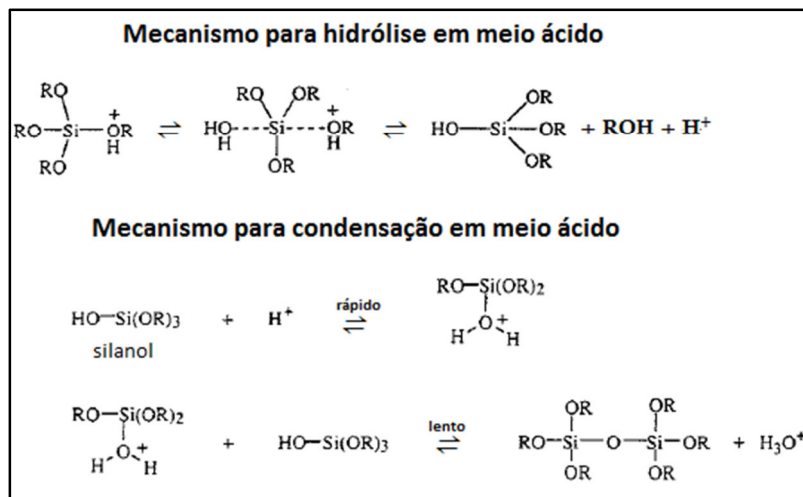


Figura 2.7 - Mecanismos de hidrólise e condensação ácidas para o TEOS.

As rotas sol-gel mais comuns empregam sais ou alcóxidos, na presença de catalisadores ácidos ou básicos. Mesmo sob condições controladas de acidez ou basicidade do catalisador são observadas diferenças entre o comportamento do sol-gel e do filme que podem ser atribuídas à maior densidade dos revestimentos, o que limita a sua reatividade<sup>97,98</sup>. As propriedades microestruturais de géis de sílica resultantes do uso do método sol-gel não dependem apenas da concentração dos

reagentes e da temperatura, mas também da razão molar água/alcóxido. Uma característica importante do sol é sua baixa viscosidade que permite que o mesmo seja vazado em moldes com a geometria do produto final<sup>99</sup> e a possibilidade de formação de filmes finos. Os principais inconvenientes do processamento de sol-gel para revestimento de metais são a craqueabilidade, os limites de espessura e a dificuldade para obter um bom resultado em materiais de geometrias complexas. Algumas vezes o tratamento térmico também pode ser crítico<sup>72</sup>.

Usando catalisadores ácidos a condensação ocorre preferencialmente entre os grupos silanol localizados nos monômeros ou no final de cadeias poliméricas. Isto leva à formação de géis compostos de cadeias poliméricas lineares entrelaçadas, as quais, após secagem formam uma matriz de baixo volume de poros. O tamanho de partícula e de poro da sílica produzida define propriedades e aplicações do produto. Para obter um produto com partículas de tamanho dentro de uma determinada faixa é necessário observar as diferenças produzidas quando a concentração e a natureza dos reagentes são alteradas. Além das variáveis químicas, fatores como a temperatura e a umidade também devem ser controlados<sup>100</sup>. A geleificação é resultante do crescimento dos agrupamentos e de colisão uns com os outros, promovendo as ligações que formam uma rede tridimensional que pode suportar uma tensão elástica. Esta rede se mantém pela percolação contínua de uma fase líquida entre a fase sólida. Em 1988, os experimentos realizados por pesquisadores usando microscopia eletrônica de transmissão demonstraram que a nucleação e o crescimento ocorrem por um mecanismo coagulativo, o que suporta a descrição da evolução sequencial de uma estrutura de gel<sup>101</sup>. A transformação do sol em gel não é uma transformação nítida e bem definida, mas ocorre como um processo contínuo de aumento na viscosidade. A determinação prática do tempo necessário para a geleificação está sujeita a muitos parâmetros. Em publicação recente, foram confirmadas as informações de que o tempo de geleificação na presença de um catalisador ácido é muito menor do que na presença de um catalisador básico e que os produtos obtidos são sempre amorfos<sup>102</sup>. Entretanto, dependendo das condições, o produto poderá ser um xerogel, um aerogel ou colóide. A hidrólise e a policondensação dos precursores alcóxido produz os álcoolgeis. Os produtos obtidos após o envelhecimento do gel pela extração do etanol armazenado nos poros dos álcoolgeis por tratamento térmico à pressão atmosférica são denominados xerogéis. Se a extração do solvente dos poros é obtida sem o colapso da rede sólida o produto obtido é denominado aerogel<sup>101,103</sup>.

A versatilidade da química do sol-gel permite manipular as características dos materiais necessários para aplicações particulares. Os materiais derivados de processo sol-gel foram aprovados como biomateriais para filmes de revestimento, para obtenção de aplicadores de fibra óptica para várias aplicações biomédicas, vidros bioativos e nanopartículas super-paramagnéticas. A primeira geração de produtos obtidos via sol-gel foi baseada em sais inorgânicos e a segunda, iniciada em 1985 com Schimdt<sup>104,105</sup>, produziu os “ormosils” (silanos organicamente modificados) e “ormocers” (cerâmicas organicamente modificadas) a partir de híbridos orgânico-inorgânico, resultando em materiais flexíveis e bioativos para substituição de tecidos moles e duros. A introdução do método sol-gel convencional como método de preparação de próteses para implantes melhorou a resistência mecânica, a biocompatibilidade e a bioatividade e, finalmente, impediu a corrosão de implantes metálicos<sup>106</sup>. São incontáveis as formulações e experiências com os silanos<sup>107,108</sup> e vidros bioativos<sup>109</sup> em revestimentos de substratos metálicos para os mais diversos fins, mas as sínteses que usam a rota sol-gel e as aplicações em próteses metálicas e em biomateriais são predominantes<sup>110,111,112,113</sup>.

O revestimento do aço ABNT 409 por biofilme binário de TEOS-Ca e ternário de TEOS-Ca-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, obtidos via sol-gel, forneceu resultados promissores para aplicação em próteses ortopédicas. Em 2007, Federman<sup>114</sup> recobriu amostras de aço inox AISI 409 com biovidro binário e ternário obtidos via sol-gel e observou o crescimento de cristais de hidroxiapatita quando imersas em uma solução de fluido corporal (SBF) concentrado, evidenciando potencial utilização nos implantes ortopédicos. Os estudos eletroquímicos revelaram que o revestimento com o biovidro protege o substrato contra a corrosão e comprovaram a formação da dupla camada elétrica entre a superfície do biovidro e a solução do eletrólito<sup>115,116,117</sup>.

As técnicas mais comuns para uso do produto de uma rota sol-gel como revestimento, ou seja, para produção de filmes finos<sup>vii</sup>, são denominadas *dip-coating* e *spin-coating*. Mesmo no Brasil, estes termos são usados com frequência. O *dip-coating* é uma técnica baseada na imersão de um substrato, nas formas de pequenas placas ou cilindros, em um meio contendo um precursor no estado sol ou líquido. Ao ser retirado, com velocidade controlada, obtém-se uma fina película uniforme de líquido que é solidificado em seguida. A espessura da película é definida pela concorrência entre as forças viscosa, capilar (tensão superficial) e da gravidade. Geralmente, quanto mais rápido o substrato é retirado, mais espesso é o filme depositado. Entretanto, o método de revestimento por imersão sofre os efeitos de borda, ou seja, a distribuição do tamanho das partículas é menos homogênea nas extremidades do substrato. A área geométrica das regiões não homogêneas depende da velocidade de retirada e cresce com o aumento da velocidade<sup>119</sup>. O *spin-coating* é uma técnica recentemente desenvolvida e tem como fundamento a aplicação do revestimento líquido, normalmente em pequena quantidade, sobre o centro do substrato, o qual está submetido a uma baixa velocidade de rotação ou parado. Após a adição o substrato é girado em alta velocidade de modo que a força centrífuga espalhe o material de revestimento. O processo de hidrólise e condensação é acelerado pela evaporação dos solventes mais voláteis durante o depósito<sup>120,121</sup>.

Desde que foi desenvolvido como um material promissor para o reparo ósseo com elevadas bioatividade e biocompatibilidade, o vidro bioativo tem sido objeto de estudo de diversos laboratórios e grupos de pesquisa para inúmeras aplicações<sup>122, 123</sup>. A nanotecnologia fornece uma nova estratégia para o desenvolvimento de vidros bioativos, uma vez que materiais em nanoescala exibem aumento em sua biocompatibilidade e bioatividade. Atualmente, os sistemas compósitos de nanopartículas de vidro bioativo/biopolímero são extensivamente estudados. Oliveira<sup>109</sup> obteve materiais compósitos, de viabilidade celular elevada e que se prestaram ao depósito de uma camada de hidroxiapatita ao longo da superfície do material. Usando a proporção de 60% SiO<sub>2</sub>, 36% CaO e 4% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, com as razões de H<sub>2</sub>O/TEOS = 12 e CH<sub>3</sub>OH/TEOS = 4 e catálise em meio amoniacal o vidro bioativo com partículas esféricas nanométricas (87 ± 5 nm) foi obtido pelo método de Stöber modificado. Os compósitos foram obtidos pela dispersão de vidro bioativo nanoparticulado (BGNP) numa solução de PVA, com conteúdos de 0, 10 e 25% em peso BGNP, e subsequente mistura à uma

---

vii Para ser classificado como fino, a espessura do filme não pode exceder à razão entre cinco vezes o comprimento de onda (nm) da radiação visível que o atravessa e 2 vezes o seu índice de refração. Por exemplo, se o índice de refração do material for igual a 1,5, e este material for exposto a um feixe de radiação de comprimento de onda igual a 600 nm, o filme será considerado fino se sua espessura for menor que 1000 nm (118). Xavier, L. G. O. Tratamento de Superfícies de Peças de Titânio de Grau Medicinal. Universidade Federal de Minas Gerais., Belo Horizonte, 2015.

dispersão de poliuretana (PU). As matrizes porosas foram produzidas por diluição e liofilização da dispersão.

Paralelamente ao avanço das pesquisas para melhoria da bioatividade dos implantes, existem grupos que desenvolvem arcabouços com composição bioativa e capacidade de fornecimento controlado de droga como um método promissor para melhorar a eficácia terapêutica na regeneração óssea. Os suportes fibrosos de policaprolactona-gelatina incorporam nanopartículas mesoporosas de vidro bioativo (mBGNP) e se tornam excelentes plataformas de matriz para a engenharia de tecido ósseo. As mBGNP, com uma composição de 75% de SiO<sub>2</sub> / 25% de CaO (% em mol), foram preparados pela rota sol-gel assistida com ultrassom e catálise alcalina<sup>124</sup>.

Os revestimentos para vidros bioativos também estão sendo investigados com o objetivo de aumentar a biocompatibilidade e a biodegradabilidade dos polímeros, além de reduzir a citotoxicidade residual. Araújo e colaboradores<sup>95</sup> revestiram *pellets* de vidro bioativo 45S5® com melanina propiciando a formação de uma camada amorfa P-Ca mais espessa nos testes de imersão em SBF, decorrente da aceleração das primeiras etapas de formação de apatita. A capacidade quelante do polímero, em conjunto com as suas características estruturais permitiu que o revestimento se comportasse como local preferencial para o crescimento da camada amorfa de P-Ca. Dessa forma, os polímeros naturais se tornam fortes candidatos à funcionalização dos vidros bioativos para aplicações médicas.

## 2.6- PRÓPOLIS

O termo resina é aplicado a exsudações<sup>viii</sup> de plantas que se apresentam sob a forma de gota sólida ou líquida muito viscosa. As resinas geralmente possuem cor amarelada translúcida e são obtidas nos troncos de árvores como o pinheiro, o cajueiro, a mangueira, etc. As resinas, após serem exsudadas pelas plantas, sofrem uma rápida polimerização ao serem expostas ao ar e à luz solar, resultando em um material endurecido que evita o ataque de micro-organismos, insetos e animais herbívoros. Assim, as resinas cicatrizam as feridas das plantas, além de servirem como inseticidas e fungicidas. São materiais constituídos de compostos de massa molar (g/mol) intermediária a alta, que amolecem gradualmente por aquecimento, insolúveis em água, porém solúveis em alguns solventes orgânicos. As resinas quando flexíveis são conhecidas como oleorresinas e quando contêm ácido benzoico ou ácido cinâmico são denominadas bálsamos. As resinas são formadas por diferentes ácidos e quase sempre associadas aos terpenos que ocorrem nas plantas. Os ácidos abiético (sílico), C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>, e pimárico, C<sub>20</sub>H<sub>35</sub>O<sub>2</sub> são alguns dos compostos característicos das resinas e que originam, por oxidação, outros como o ácido trimelítico, o ácido isoftálico e o ácido terébio<sup>125</sup>. O sólido conhecido como breu é a parte sólida resultante da destilação do ácido abiético derivado de árvores de *Pinus elliotti*, enquanto a parte volátil, composta de cíclicos aromáticos, denomina-se terebintina, ambos amplamente utilizados em diversos ramos industriais. Partindo de citações bíblicas sobre o uso do pinheiro e de sua resina para calafetar a Arca de Noé ou para impermeabilizar o cesto-berço de Moisés, o breu tem sua história intimamente ligada à

---

viii Reação a danos nos tecidos vivos cujo produto é um líquido com alto teor de proteínas séricas e leucócitos. Radical de exsudar (gotejar) + -ato, por infl. do fr. exsudat 'id.' e, este, do al. Exsudat 'id.'

construção naval. Navegadores fenícios e ingleses da era vitoriana, independente do tempo que os separam, usaram a goma resina de modo parecido na calafetação de barcos e na impermeabilização de velas, sendo os ingleses responsáveis pela denominação coletiva de *naval stores* (suprimentos navais) usada nos países de língua inglesa até hoje, para denominar os derivados da goma resina<sup>126</sup>.

A palavra própolis é derivada do grego onde “pro” significa em defesa de e “polis” cidade, isto é, em defesa da cidade ou da colmeia<sup>127</sup>. A própolis é um produto natural complexo formado por material resinoso e balsâmico fabricado pelas abelhas *Apis Mellifera* africanizadas ou por abelhas nativas a partir de substâncias coletadas de diversas partes das plantas como ramos, flores, pólen, brotos e exsudados de árvores. As abelhas quando chegam às colmeias adicionam secreções salivares que são características de cada espécie, fazendo com que o produto se torne mais complexo e específico. Durante séculos, a humanidade tem usado e administrado a própolis (CAS No. 9009-62-5) sob diversas formas. Seu emprego foi descrito pelos assírios, gregos, romanos, incas e egípcios. No antigo Egito (1700 a.C), a “cera negra” era utilizada como um dos materiais para embalsamar os mortos. Existe registro de que o termo própolis foi descrito no século XVI na França e em 1908 surgiu o primeiro trabalho científico sobre suas propriedades químicas e “composição”, indexado no *Chemical Abstracts* (referência nº 192). Em 1968, também no *Chemical Abstract*, foi publicado o resumo da primeira patente utilizando própolis para a produção de loções para banho<sup>128</sup>. Ao contrário de muitos remédios naturais, há um enorme banco de dados sobre a atividade biológica da própolis e, apesar da baixa toxicidade, também existem informações sobre casos de indivíduos que apresentaram reações alérgicas quando expostos a produtos derivados da própolis<sup>129</sup>.

A composição da própolis bruta é variável, mas geralmente é constituída de cerca de 50% de resinas vegetais, 30% de cera de abelha, 10% de óleos essenciais, 5% de pólen e 5% de outros materiais, como detritos de madeira e terra<sup>130,131</sup>. A composição química da própolis, além de ser diversificada em função da espécie da abelha, também varia de região para região, mas todos os tipos incluem exemplares das seguintes classes de compostos: flavonoides, ácidos aromáticos e ésteres, aldeídos e cetonas, terpenoides e fenilpropanoides, esteroides, aminoácidos, polissacarídeos, hidrocarbonetos, ácidos graxos e vários outros compostos em pequenas quantidades. Pelo menos 300 compostos já foram identificados em diferentes amostras de própolis<sup>128,129,132</sup>, mas segundo Righi, o número de classes de própolis com características realmente diferentes se resumia a treze em 2008<sup>133</sup>. Os elementos inorgânicos como potássio, cobre, manganês, ferro, cálcio, alumínio, vanádio, níquel, zinco, crômio e silício estão presentes em pequenas quantidades na faixa compreendida entre partes por bilhão e partes por milhão<sup>134</sup>.

A própolis geralmente não é utilizada como material bruto. Para remover o material indesejado e preservar a fração ativa, a matéria-prima deve ser purificada por meio de extração com solventes. Atualmente, a maior parte dos produtos de própolis no mercado é derivada de extratos. A extração em vários estágios com etanol é adequada para obter extrato de própolis sem parafina e rico em componentes polifenólicos, pois são estes compostos os que contribuem significativamente para a eficácia medicinal do produto<sup>135</sup>. A composição do extrato de própolis verde em etanol consiste fundamentalmente de ácido cinâmico e derivados, flavonoides, ácido benzoico e alguns benzoatos, aromáticos não hidroxilados e ácidos e ésteres alifáticos, os quais são normalmente ignorados na

literatura porque não absorvem luz UV. Os constituintes principais do extrato em diclorometano são compostos prenilados, alcanos e terpenoides<sup>136</sup>. Uma alternativa ao extrato etanólico foi produzida em meio alcalino, seguido de nanofiltração, resultando em um extrato aquoso rico em compostos fenólicos e flavonoides<sup>137</sup>. Mono e sesquiterpenos são frequentemente encontrados em amostras de própolis verde, mas apenas alguns fragmentos desses são encontrados nos bálsamos.

Vários trabalhos têm sido publicados divulgando e revisando as propriedades biológicas da própolis contra fungos, bactérias e como anti-inflamatório natural. A atividade de própolis e suas combinações com antibióticos contra estirpes de *Staphylococcus aureus* resistentes a antibióticos foram estudadas e verificou-se que as estirpes da família *Staphylococcae* resistentes à benzilpenicilina, à tetraciclina e à eritromicina foram principalmente sensíveis à própolis, provando a existência de um efeito sinérgico entre própolis e os antibióticos<sup>138</sup>. As bactérias Gram positivas são quase 50% mais sensíveis ao extrato etanólico do que as Gram negativas<sup>139</sup>. Os possíveis mecanismos relativos à atividade da própolis sobre o crescimento bacteriano relatados na literatura são a inibição da divisão celular; colapsos do citoplasma bacteriano, das membranas e das paredes celulares; bacteriolise<sup>ix</sup> e inibição da síntese de proteínas<sup>140</sup>.

A atividade da própolis contra fungos dermatófitos e *Candida spp* foi atribuída, pelo menos parcialmente, ao seu alto teor flavonoide. A galangina, um flavonoide comumente encontrado em amostras de própolis, demonstrou atividade inibidora para os fungos *Aspergillus tamarii*, *A. flavus*, *Cladosporium sphaerospermum*, *Penicillium digitatum* e *Penicillium italicum*<sup>141</sup>. Apesar de ser o meio mais estudado e consumido, o extrato etanólico não é o único que apresenta resultados positivos. Recentemente pesquisadores franceses avaliaram a atividade antifúngica e antibacteriana in vitro de diferentes extratos (aquoso e orgânico), obtidos a partir de um lote de própolis francês<sup>132</sup>. A atividade antifúngica foi avaliada por microdiluição em três cepas patogênicas: *Candida albicans*, *C. glabrata*, e *Aspergillus fumigatus*. Os extratos orgânicos mostraram uma significativa atividade antifúngica contra *C. albicans* e *C. glabrata* (MIC 80 entre 16 e 31 mg/L), mas apenas uma fraca atividade no sentido de *A. fumigatus* (MIC 80 = 250 mg/L). Extratos à base de diclorometano (DCM) exibiram atividade antibacteriana Gram-positiva seletiva, especialmente contra *S. aureus*.

*O Baccharis dracunculifolia* é uma planta arbustiva popularmente conhecida como alecrim-do-campo ou vassourinha. Esta espécie vegetal é encontrada somente no nordeste do estado de São Paulo, na região de Franca, e no sul do estado de Minas Gerais<sup>142</sup>. O psílídeo *Baccharopelma* é um inseto galhador que ataca exclusivamente espécies de *Baccharis*, nas quais induz uma galha foliar elíptica (estruturas às vezes comparadas a tumores). Sabe-se que é por meio da coleta de resina pelas abelhas africanizadas nesta planta é que ocorre a produção da chamada própolis verde de alto valor comercial<sup>143</sup>.

A maior parte dos trabalhos encontrados na literatura brasileira refere-se à própolis verde, e apenas nos últimos anos a própolis vermelha tem sido objeto de estudo<sup>144</sup>. A própolis vermelha brasileira possui novos compostos bioativos nunca antes encontrados nos produtos já estudados, sendo considerada uma importante fonte de compostos com atividades biológicas, principalmente

---

<sup>ix</sup> Destruição ou dissolução das bactérias

a atividade antioxidante. Atualmente, a própolis é utilizada em clínicas odontológicas com a finalidade antimicrobiana, anti-inflamatória e cicatrizante. Na clínica médica tem sido usada no tratamento adjuvante das principais complicações decorrentes do tratamento de câncer como: mucosites, radiodermites e feridas de cirurgias assépticas. Os resultados obtidos superaram as expectativas em relação à granulação e cicatrização de feridas das cirurgias plásticas, bem como a melhora de feridas infectadas<sup>145</sup>. Nos últimos anos a própolis também tem sido largamente empregada em cosméticos e dermocosméticos<sup>128</sup>. As propriedades biológicas da própolis estão diretamente ligadas a sua composição química. Por outro lado, este é possivelmente o maior problema para o uso da própolis em fitoterapia, tendo em vista que esta varia de acordo com a flora da região e época da colheita, com a técnica empregada, assim como com a espécie da abelha. O produto natural, por apresentar uma composição heterogênea de substâncias ativas, vem sendo estudado e tem apresentado resultados promissores em diversos segmentos industriais e medicinais<sup>128</sup>.

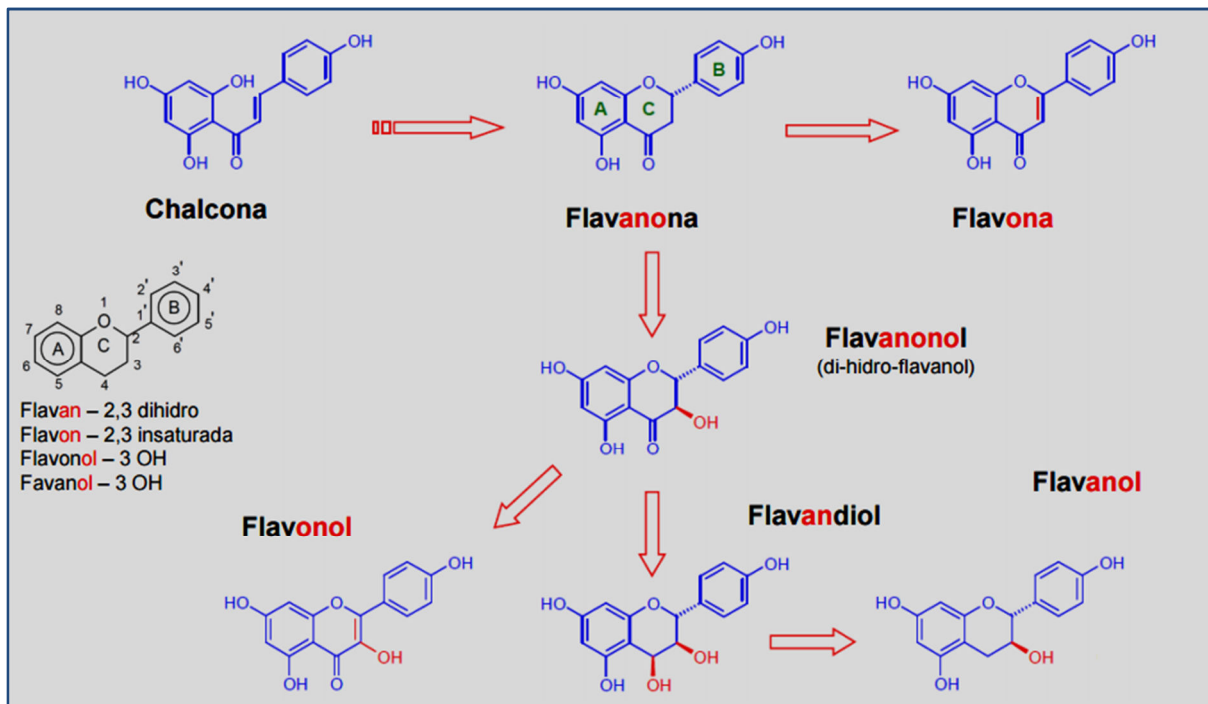
O interesse global de pesquisas em própolis tem duas justificativas: a primeira devido a suas características de bebida<sup>x</sup> e a segunda devido a seu alto valor agregado. Um frasco de 30 mL do extrato alcoólico é vendido no Brasil por cerca de 10 reais, mas chega a custar 6 mil ienes no Japão (aproximadamente 150 reais na conversão de junho de 2015). O alto valor agregado no Japão pode justificar em parte o interesse dos japoneses na própolis, principalmente a brasileira (sendo hoje a terceira maior produção mundial, perdendo apenas para a Rússia e a China). Apesar de ser responsável por 10 a 15% da produção mundial de própolis, o Brasil atende a cerca de 80% da demanda japonesa. Dados da Federação de Apicultores de Minas Gerais revelam que a própolis produzida no Estado é considerada a melhor do mundo no mercado japonês, onde o quilograma do produto saltou de US\$ 5 para US\$ 80 nos últimos dois anos. No mercado interno, o valor médio pago ao produtor por quilo do produto é de cinquenta reais<sup>146</sup>.

Os polifenóis são definidos como substâncias que possuem um anel aromático com um ou mais substituintes hidroxílicos, incluindo seus grupos funcionais. Estes compostos podem ser classificados em função do número de anéis fenólicos e dos elementos estruturais que ligam estes anéis. São quatro grandes classes: ácidos fenólicos (derivados de ácidos hidroxibenzoicos); flavonoides (os quais incluem flavonóis, flavonas, isoflavonas, flavanonas, antocianidinas e flavonóis), estilbenos e taninos<sup>147</sup>.

Os flavonoides são compostos fenólicos que ocorrem naturalmente e geralmente são amarelos. A estrutura desse grupo é constituída por 15 átomos de carbono agrupados em dois anéis aromáticos, designados A e B, ligados por “uma ponte” de três carbonos que pertencem a um heterociclo oxigenado, formando assim uma estrutura de difenil-propano com o centro. A benzo- $\gamma$ -pirona, formada pelos anéis A e C, conhecida como cromona, é a estrutura que se mantém inalterada. Vários grupos hidroxila, açúcares, oxigênio ou metila estão ligados ao núcleo dessa estrutura. Conforme ilustrado na Figura 2.8<sup>148</sup>, dependendo do estado de oxidação do anel heterocíclico, os flavonoides são classificados como flavanonóis, flavonas, flavanonas, flavonóis, ou isoflavonas<sup>149</sup>.

---

x Bebida que tem capacidade para remediar vários ou todos os males



**Figura 2.8** - O núcleo flavonoide consiste dos anéis A e C (benzo- $\gamma$ -pirona), e o anel benzênico (B). A classificação dos compostos flavonoides depende do estado de oxidação do anel heterocíclico.

Como a concentração de flavonoides está diretamente ligada à atividade biológica da própolis, a concentração mínima exigida pelo MAPA nos extratos alcoólicos comerciais de própolis é de 0,25% (m/m)<sup>150</sup>. O teor de fenóis totais nos extratos depende de uma série de fatores, inclusive do processo de extração. Pesquisadores brasileiros concluíram que os maiores rendimentos de extratos de própolis obtidos por maceração, que também apresentam o maior número de componentes, foram aqueles usando 70% (v/v) ou maior proporção de etanol no solvente. Entre outros resultados, os autores observaram que o teor de fenóis totais nos extratos obtidos por diversos processos e tempos variou entre aproximadamente 6 e 15% m/m; todavia não foi possível correlacionar tal alteração a nenhuma das variáveis estudadas<sup>151</sup>.

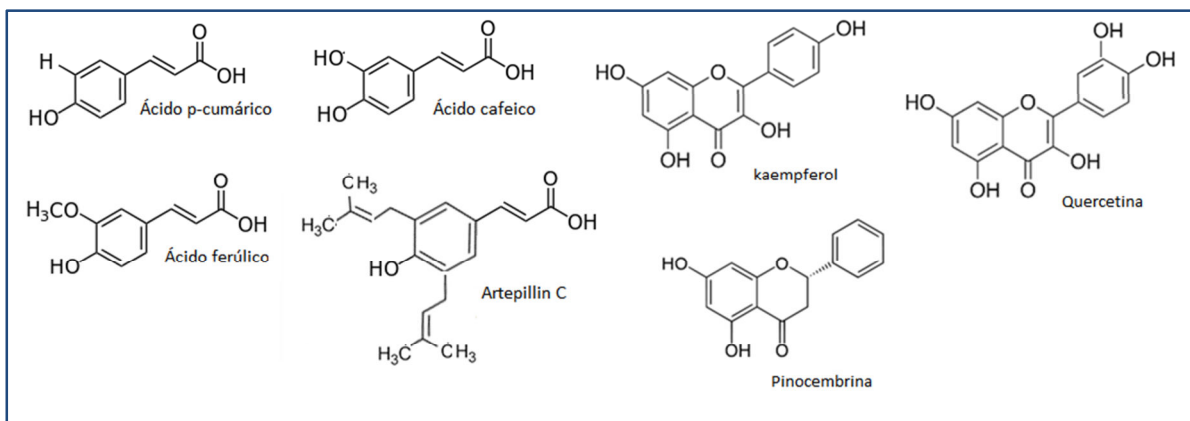
Os flavonoides atuam como antioxidantes primários, interrompendo a cadeia da reação por meio da doação de elétrons ou de hidrogênio aos radicais livres, convertendo-os em produtos termodinamicamente estáveis. Dentre estes compostos, os flavonóis em especial, atuam também como antioxidantes secundários, pois retardam a etapa de iniciação da auto-oxidação pela reação de complexação com os metais<sup>152</sup>. Todos os tipos de flavonoides possuem três domínios aptos a reagir com íons metálicos: o sistema 3,4-diidroxi localizado no anel B; os grupos 3-hidroxi ou 5-hidroxi e o grupo 4-carbonila no anel C. Os grupos 3- ou 5-hidroxipirano-4-ceto (algumas vezes o orto-hidroxi) no anel B do flavonoide tem importante função no processo de quelação. Entretanto, ainda não é possível afirmar sobre o grupamento chave para a quelação do íon metálico<sup>153</sup>. Entender o processo de quelação dos flavonoides é a estratégia para compreender as propriedades antioxidantes dos complexos. As reações de complexação dos flavonoides têm sido extensivamente estudadas durante os últimos anos e são usadas como métodos analíticos para a determinação de

metais. A quercetina e o morin são ligantes já reportados na literatura para a determinação de Cr(III), Al(III), W(IV), Zn(II), Ti(IV), Fe(III) e Mo(VI)<sup>149</sup>.

Segundo Zare<sup>154</sup>, a quercetina é a estrutura mais abundante na dieta humana entre os 500 diferentes flavonoides conhecidos, pois é encontrada na maioria das frutas e legumes. Sua bioatividade é consequência da afinidade pelas proteínas aliada às suas propriedades antioxidantes. Estudos voltamétricos sobre a influência do pH no comportamento eletroquímico de soluções hidro alcoólicas de quercetina 0,8 mmol L<sup>-1</sup> demonstraram que existe uma participação efetiva de íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> no mecanismo de eletro-oxidação<sup>155</sup>.

As reações de oxidação nos meios orgânicos podem produzir radicais livres que, por sua vez, podem iniciar reações em cadeia. Os antioxidantes interrompem as reações em cadeia por remoção de radicais livres intermediários e inibem outras reações de oxidação. Esses compostos são tão mais efetivos quanto mais facilmente oxidáveis do que a substância que está sob proteção. Logo os antioxidantes são agentes redutores, tais como tióis, ácido ascórbico (vitamina C), ou polifenóis. Os antioxidantes têm muitas aplicações industriais, mas principalmente são empregados como preservativos nos alimentos e cosméticos e na prevenção da degradação de materiais<sup>156</sup>. Inúmeros trabalhos que provam as propriedades antioxidante, fungicida e bactericida de várias classes de compostos orgânicos presentes nos extratos balsâmicos da própolis e que incentivam seu uso nos alimentos estão disponíveis na literatura<sup>130,157,158,159</sup>. Alguns autores também concluíram a respeito da especificidade bactericida dos extratos de própolis de acordo com a origem geográfica<sup>131,160,161</sup>.

Apesar do grande número de trabalhos publicados que confirmam as atividades biológicas da própolis ou dos seus constituintes, relativamente poucos estudos têm se dedicado aos aspectos farmacocinéticos dos seus principais compostos bioativos. Os primeiros ensaios que relatam a presença de biomarcadores na própolis brasileira foram publicados por pesquisadores japoneses. Bohlmann e Jakupovic<sup>162</sup> foram os primeiros a identificar e associar um derivado do ácido cumárico, o ácido 3,5-diprenil-4-hidroxicinâmico (DHCA; Artepillin C<sup>®</sup>), com a própolis verde brasileira. Outros autores identificaram a presença de Artepillin C, ácido 4-hidroxicinâmico (ácido p-cumárico) e 4-metoxi-3,5,7-trihidroxiflavona (*kaempferide*), *kaempferol*, ácido ferúlico, ácido cinâmico, ácido p-cumárico, e pinocembrina em amostras de própolis brasileiras<sup>163,164</sup>. Nesses estudos, o Artepillin C foi identificado como sendo o principal composto bioativo e responsável pelas atividades antibacteriana<sup>165</sup>, antitumoral e antioxidante<sup>145</sup>. A Figura 2.9 mostra as estruturas de alguns dos compostos supracitados e geralmente presentes nas amostras de própolis verde.



**Figura 2.9** - Estruturas dos ácidos cafeico (ácido 2,4-dihidroxicinâmico), p-cumárico (ácido 4-hidroxicinâmico), ferúlico (ácido 3-metoxi- 4-hidroxicinâmico), Artepillin C, (DHCA; ácido 3,5-diprenil-4-hidroxicinâmico ou ácido 3,5-diprenil-p-cumárico), pinocebrina (5,7- dihidroxiflavanona); quercetina (3,3',4',5,7-Pentahidroxi-flavonona) e kaempferol(3,4',5,7-tetrahidroxiflavanona)

As técnicas mais frequentemente usadas para a identificação e quantificação dos constituintes da própolis são a cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (CG-MS), a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE ou HPLC)<sup>166</sup>, a cromatografia líquida acoplada ao espectrômetro de massas com ionização eletrospray (HPLC-ESI-MS) e as ressonâncias magnéticas nucleares de H e <sup>13</sup>C (RMN). Os parâmetros químicos comumente usados para reportar a qualidade de amostras de própolis são a capacidade antioxidante e os teores de fenóis totais. Todavia, em casos específicos, a determinação do teor de flavonoides se faz necessária. A capacidade antioxidante é geralmente determinada pela oxidação do analito pelo sistema acoplado β-caroteno/ácido linoleico<sup>167</sup> ou pela avaliação da eficiência do material no sequestro de radicais livres usando o DPPH, um radical livre relativamente estável. A determinação de fenóis totais é tradicionalmente realizada por espectrofotometria na região do visível usando o reagente de Folin-Ciocalteu<sup>168</sup> (ou *gallic acid equivalence method\_GAE*) que, por ser estável, fornece resultados reprodutíveis. Recentemente, os métodos quimiométricos têm sido usados no controle de qualidade de própolis além de serem úteis na identificação da origem do produto<sup>150,169,170</sup>. A análise de flavonoides em própolis tem sido feita por métodos colorimétricos, cromatografia em camada delgada (TLC), CG, CG-MS e HPLC. Ainda que as técnicas cromatográficas hífenadas forneçam informações para a identificação e quantificação de flavonoides na própolis, estes métodos geralmente são morosos e necessitam de instrumentos avançados e vários padrões. Por outro lado, os métodos colorimétricos que abrangem as estruturas semelhantes aos flavonoides são convenientes e adequadas para análises de rotina. No entanto, nenhum desses métodos responde com a mesma eficácia a todos os tipos de flavonoides. Por exemplo, dentro de quatro grandes grupos de flavonoides presentes em própolis, verificou-se que apenas flavonas e flavonóis formam complexos estáveis com o cloreto de alumínio, enquanto as flavanonas e flavanonois reagem melhor com 2,4-dinitrofenilhidrazina. Pesquisadores chineses propuseram que o teor real de fenólicos deve ser reportado como sendo a soma dos resultados obtidos pelos dois métodos<sup>171</sup>.

Apesar do aumento substancial de publicações sobre própolis, o número de citações sobre o uso de própolis como um agente anticorrosivo se resume a dois casos. O primeiro autor<sup>172</sup> empregou o extrato aquoso de própolis egípcia como inibidor de corrosão de aço carbono em meio contendo 35 ppm de sulfato de alumínio e 10 ppm de cloreto de sódio. De acordo com os resultados gravimétricos, a adsorção de 600 ppm do extrato resultou em um filme que provocou a redução da corrosão em 99%. A inibição foi atribuída à adsorção de moléculas dos componentes do extrato nos sítios ativos do substrato, reduzindo assim o número de sítios disponíveis. A corrente de corrosão diminuiu com o aumento da concentração, a eficiência da inibição diminuiu com o aumento da temperatura e o inibidor foi classificado como misto com controle predominante na reação anódica. O segundo artigo<sup>173</sup> relatou o estudo sobre a contribuição da própolis em revestimentos compósitos com o subsequente tratamento eletroquímico (MAO - *micro arc oxidation*) da superfície de uma liga de Mg-Zn-Ca. O resultado obtido foi uma espessa camada cristalina de óxido do substrato, permitindo o aumento da aderência da camada de própolis sobre a liga.

Em 2009 foi investigada a modificação da superfície de uma membrana comercial de poliamida por meio do recobrimento com álcool polivinílico (PVA) e própolis verde brasileira, visando tanto ao aumento da hidrofobicidade da poliamida quanto da resistência do sistema à formação da bioincrustação<sup>174</sup>. As membranas recobertas com soluções de PVA e própolis apresentaram permeabilidade hidráulica relativamente baixa (em torno de 0,6 L/h.m<sup>2</sup>bar) e bom resultado de rejeição salina (98%). A própolis inserida na solução de recobrimento trouxe resultados promissores, indicando que quanto maior sua concentração no recobrimento, melhor a resistência da membrana às bioincrustações.

## 2.7- TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA AVALIAÇÃO DA CORROSÃO

O início da corrosão e sua propagação consistem de processos essencialmente químicos e eletroquímicos que ocorrem na superfície exposta aos ambientes agressivos. Os principais objetivos dos estudos de corrosão são a compreensão dos mecanismos responsáveis pela degradação de materiais de interesse, resolução de problemas relacionados ao fenômeno e aquisição de conhecimento para a proteção eficiente. Para atingir tais metas, bem como para avaliar as propriedades de novos materiais em ambientes corrosivos, é essencial que sejam empregadas técnicas modernas de análise de superfície e técnicas eletroquímicas específicas. O procedimento ideal é a avaliação da superfície e dos depósitos de produtos da corrosão por técnicas de análise diretas. Como ainda não existe técnica capaz de responder bem a todas as questões, a estratégia é fazer uma combinação daquelas necessárias que permitam compreender o mecanismo de corrosão tanto quanto possível. Dentro desse escopo diversas técnicas analíticas instrumentais, eletroquímicas e espectroscópicas, além daquelas baseadas em fenômenos térmicos e as técnicas hífenadas, são úteis nos processos de caracterização, monitoramento e quantificação.

As técnicas eletroquímicas são amplamente usadas para os estudos de corrosão, pois geram dados que permitem inferir sobre a cinética das reações de corrosão de maneira mais rápida do que as técnicas gravimétricas tradicionais, sendo que algumas delas ainda fornecem informações acerca dos mecanismos. Pela sua rapidez, estas técnicas apoiam o meio produtivo na obtenção quase instantânea de taxas de corrosão de metais em meios específicos e na avaliação da eficiência de

inibidores de corrosão, entre outros. Essas técnicas são classificadas em destrutivas quando o material sofre alterações durante a avaliação (polarização potenciodinâmica e perda de massa) ou não destrutivas quando é possível usar um mesmo corpo de prova para testes repetidos em diferentes intervalos de tempo (ruído eletroquímico, resistência à polarização e impedância eletroquímica)<sup>175</sup>. A maioria das técnicas empregadas para avaliar a corrosão se baseia na medida de corrente derivada da imposição de um potencial ou vice versa. Por esta razão, é necessário evitar que a corrente capacitiva seja considerada nos resultados. A corrente capacitiva (ou densidade de corrente) que flui em uma célula eletroquímica é resultante da carga ou descarga da capacitância de uma dupla camada e não envolve a ocorrência de nenhuma reação química. A corrente capacitiva pode fluir mesmo em potencial constante caso a capacitância do eletrodo varie por alguma razão, que pode ser pela mudança de área do eletrodo ou pela alteração da temperatura.

A técnica conhecida como Efeito Miragem de Concentração tem sido usada com sucesso quando acoplada à voltametria cíclica e à microbalança de quartzo para o estudo de mecanismos de transporte iônico nos polímeros e de deposição de óxidos e hidróxidos sobre eletrodos inertes. Quando associada à cronoamperometria tem se mostrado útil para a determinação de coeficientes de difusão e quando associada apenas à voltametria cíclica se presta ao estudo de mecanismos de processos eletroquímicos reversíveis<sup>176,177,178,179</sup>. Entretanto, raros são os trabalhos na área de corrosão metálica (processo irreversível) que citam o Efeito Miragem como um procedimento útil para monitorar e propor mecanismos de corrosão.

Quando associadas às técnicas microscópicas e eletrônicas, as técnicas eletroquímicas possibilitam a aquisição de imagens *in situ*. O crescimento e a estrutura dos filmes passivos foram estudados em detalhe por microscopia de tunelamento (STM) e por microscopia de força atômica (AFM) em metais puros como o Fe e em aços inoxidáveis ferríticos e austeníticos. Antes desses estudos, as películas passivas ultrafinas eram geralmente consideradas amorfas e a resistência à corrosão creditada à ausência de cristalinidade. Atualmente, a interpretação da resistência gerada pelo filme é outra, pois os estudos de ECAFM (microscopia de força atômica *in situ*) revelaram que, em muitos casos, os filmes passivos são cristalinos<sup>180,181</sup>.

Muitas outras informações a respeito das técnicas empregadas para monitoramento da corrosão poderiam ser aqui citadas. No entanto, existem excelentes referências bibliográficas<sup>37,175, 182</sup> que tratam dos métodos e técnicas para caracterização eletroquímica, química, física e por imagem das superfícies, o que torna completamente dispensável esta abordagem. Por outro lado, para avaliar os dados extraídos das análises é importante ter conhecimento básico dos processos de obtenção e, principalmente, dos significados físicos dos dados. Dessa forma, nos subitens a seguir serão resumidas algumas informações sobre como os dados são obtidos e o significado de cada um.

### 2.7.1- Potenciometria (Potencial de circuito aberto)<sup>183,184</sup>

Quando um metal é imerso em uma solução eletrolítica, estabelece-se uma interface entre os condutores metálico e iônico. Essa interface é caracterizada por uma distribuição não homogênea de cargas responsável por uma diferença de potencial entre o metal e a solução, conhecida como potencial de eletrodo. Como não existem recursos práticos para medir o potencial absoluto de um

eletrodo, a solução é obter uma medida relativa a um eletrodo de referência. O potencial assim medido é então denominado potencial de circuito aberto (OCP). As relações termodinâmicas estabelecidas entre o OCP e a atividade dos íons do metal em solução são regidas pela equação de Nernst. A comparação entre os potenciais de circuito aberto de diferentes metais em um mesmo meio eletrolítico é um recurso usado para escalonar os metais em relação à reatividade, enquanto a comparação dos OCP's medidos para um mesmo metal em diferentes meios permite avaliar a contribuição do eletrólito no comportamento eletroquímico do metal. A evolução do potencial de circuito aberto com o tempo é um indicativo da estabilidade do sistema. Nos sistemas em que ocorrem interações entre o eletrodo e o eletrólito, por exemplo, adsorção, o OCP tende a valores positivos com o tempo, dando a indicação de que uma nova interface gerada no sistema contribuiu para tornar o metal menos reativo, ou seja, mais passivo. Por outro lado, se o potencial decresce continuamente é uma indicação que o metal está submetido a um processo corrosivo. Embora o tempo usualmente empregado nos ensaios de imersão para avaliação de processos corrosivos seja próximo de 24 horas, as medidas de OCP citadas na maior parte dos artigos técnico-científicos variem entre 1 e 2 horas. O critério adotado pelos pesquisadores do grupo de pesquisas sobre corrosão em aços do Departamento de Engenharia Química da UFMG é que o tempo mínimo de medida deve ser igual a 3600 segundos se neste intervalo a variação do potencial for menor do que 10 mV nos últimos 10 minutos. Caso contrário o tempo deve ser aquele no qual o critério de estabilidade seja atingido.

### 2.7.2- Voltametria - Polarização linear

A resistência à polarização é o parâmetro calculado pela relação entre o potencial e a densidade de corrente que atravessa o eletrodo quando o sistema sofre uma pequena perturbação com a aplicação de potencial nas proximidades do potencial de circuito aberto. Operacionalmente, as curvas de polarização linear são resultantes da varredura lenta ( $0,1667 \text{ mVs}^{-1}$ ) e contínua do potencial entre, no máximo<sup>xi</sup>, -30 mV e +30 mV em relação ao OCP. A técnica, cuja origem é associada ao trabalho de Stern e Geary em 1957, teve sua concepção baseada no fato de que, em torno do potencial de corrosão, as parcelas anódica e catódica da corrente global num sistema eletroquímico são iguais, resultando em uma corrente global nula. Dessa forma, a linearização da curva potencial (E) versus logaritmo da densidade de corrente (log j) no OCP é equivalente à resistência à polarização ( $R_p$ ) do sistema, conforme a Equação 2.7.

$$R_p = \left( \frac{\partial \eta}{\partial j} \right)_{j=0} \quad \text{Equação 2.7}$$

Onde:

$\eta = \text{sobrepotencial} = E_{\text{aplic}} - E_{\text{ocp}} \text{ (Volt)}$

$j = \text{densidade de corrente} \text{ (A.cm}^{-2}\text{)}$

$R_p = \text{resistência à polarização linear} \text{ (ohm.cm}^2\text{)}$

---

<sup>xi</sup> O valor considerado ideal é de  $\pm 10 \text{ mV}$ , mas é comum encontrar relatos na literatura de intervalos até  $\pm 30 \text{ mV}$ .

Como a  $R_p$  está diretamente relacionada à taxa de corrosão, para muitos fins esta informação é suficiente. Por exemplo, no caso das plantas de indústrias químicas que necessitam monitorar a variação da taxa de corrosão apenas para manter a concentração ideal de inibidores de corrosão nos tanques, a  $R_p$  assim calculada permite acelerar o processo de correção, além de não destruir o metal e ainda promover economia nos processos analíticos.

### 2.7.3- Espectroscopia de impedância eletroquímica

De forma simplificada, uma interface metal eletrólito pode ser vista como uma combinação de elementos de circuito elétricos passivos, isto é, resistência, capacitância e indutância. Quando uma corrente alternada é aplicada a esses elementos, a corrente resultante é obtida usando a lei de Ohm. Esta lei, válida para corrente contínua, quando aplicada a um sistema de corrente alternada passa a ser expressa como na Equação 2.8:

$$E(t) = Z \cdot j(t)$$

**Equação 2.8**

Onde

$Z = \text{impedância (ohm)}$

$E = \text{potencial (V)}$

$j = \text{densidade de corrente (A.cm}^{-2}\text{)}$

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica que aplica uma perturbação no potencial do sistema, usando corrente alternada, produzida em diversas frequências. A resposta a esta perturbação é geralmente recebida por duas representações gráficas: a curva do negativo da impedância imaginária em função da impedância real (diagrama de Nyquist) ou pelo diagrama de Bode, no qual são relacionados os dados do módulo da impedância e do ângulo de fase (defasagem da corrente em relação ao potencial) em função do logaritmo da frequência aplicada. Dessas curvas é possível extrair, em uma mesma medida, a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada. Por este método obtém-se informação sobre a propriedade do sistema, tais como a presença de defeitos, reatividade da interface, adesão, etc. A principal desvantagem da EIS é que a cinética eletródica é determinada por outros métodos, ou seja, para calcular a taxa de corrosão, a constante de *Stern Geary* ( $B$ ) deve ser determinada por polarização. Ainda que controversa, a modelagem do sistema como um circuito equivalente, ao qual são associados os valores dos capacitores, resistências e elementos de fase constante (capacitores não ideais), é útil para analisar os possíveis mecanismos de corrosão.

### 2.7.4- Voltametria - Polarização potenciodinâmica

A polarização potenciodinâmica, também conhecida como voltametria linear, é uma técnica empregada para obter informações sobre o comportamento eletroquímico da interface eletrodo/eletrólito ( $E_{corr}$ ,  $i_{corr}$ ,  $TC$ ,  $E_{pote}$ ) numa extensa faixa de potencial. Para qualquer metal ou liga na presença de um eletrólito, existe o "potencial de imunidade" (abaixo do qual o metal é termodinamicamente estável, e acima do qual ele sofre corrosão geral); o "potencial de

passivação" (acima do qual uma película passivadora é formada); o "potencial de ruptura" (acima do qual a corrosão localizada ocorre) quando o eletrólito contém cloretos e, finalmente, o "potencial de proteção contra a corrosão" (abaixo do qual os pites formados anteriormente não crescem e se tornam inofensivos). Em soluções isentas de cloreto, os potenciais de ruptura e proteção geralmente não existem<sup>185</sup>.

A polarização potenciodinâmica, quando empregada visando ao estudo de corrosão, é obtida por meio da submissão do eletrodo de trabalho a uma variação lenta de potencial (0,1667mV/s) de  $\pm 250$ mV em relação ao OCP. Quando as reações são controladas por ativação, ou seja, quando existem regiões lineares distintas na curva de Tafel, a curva obtida permite a leitura direta ou indireta do potencial de corrosão e das inclinações das tangentes dos ramos catódico e anódico. A densidade de corrente de corrosão é calculada usando a constante de Stern Geary<sup>13</sup>. Usualmente, para a determinação das constantes de Tafel emprega-se um sobrepotencial mínimo de  $\pm 118$  mV e o trecho linear deve conter uma variação de densidade de corrente de, no mínimo, 5 ordens de grandeza em relação à densidade de corrente de corrosão. Apesar da corrente de corrosão ser um indicativo da corrosão, não é usual empregar tal parâmetro para reportar o desempenho do material, sendo preferível usar a taxa de corrosão (TC), calculada conforme as equações 2.9 e 2.10.

$$TC = K \frac{j_{corr} Eqg}{\rho} \quad \text{Equação 2.9}$$

Onde

$$j_{corr} = 10^6 \frac{B}{R_p} \quad \text{Equação 2.10}$$

$j_{corr}$  = densidade de corrente de corrosão ( $\mu A \cdot cm^{-2}$ )

$B$  = constante de Stern Geary =  $\frac{\beta_a \beta_c}{2,3(\beta_a + \beta_c)}$  (Volt)

$R_p$  = resistência à polarização linear (Ohm.cm<sup>2</sup>)

$\beta_a$  = inclinação de Tafel do ramo anódico (V.decada<sup>-1</sup>)

$\beta_c$  = inclinação de Tafel do ramo catódico (V.decada<sup>-1</sup>)

$K = 3,27 \times 10^{-3} mm \cdot cm^{-1} \mu A^{-1} ano^{-1}$

$\rho$  = densidade do material ( $g \cdot cm^{-3}$ ); (para o Fe =  $7,85 g \cdot cm^{-3}$ )

$TC$  = taxa de corrosão ( $mm \cdot ano^{-1}$ )

$Eqg$  = peso equivalente do material (para o Fe  $\rightarrow Eqg = mol/2$ )

A avaliação dos resultados da curva de polarização, além da taxa de corrosão propriamente dita, permite inferir sobre os possíveis métodos de proteção contra corrosão, além de definir critérios para monitoramento.

De acordo com a literatura disponibilizada por um fabricante de potenciostatos, em alguns experimentos é possível observar que as extrapolações das regiões lineares de Tafel não cruzam em  $i_{corr}$  e o verdadeiro valor da corrente de corrosão se torna sujeito à interpretação. Se isto ocorrer, existe um erro na extrapolação, uma vez que a taxa de oxidação deve ser igual ao taxa de redução no  $E_{corr}$ . Na maioria dos casos, o erro é provavelmente na medição anódica. Como o metal está

sofrendo corrosão, a superfície muda constantemente e o mecanismo de corrosão não pode ser completamente descrito pelas equações simplificadas, pois a curva de polarização reflete a combinação de diferentes coeficientes de Tafel. Se este comportamento é observado, o processo mais seguro para medir  $i_{corr}$  é, provavelmente, no ponto onde a extrapolação catódica de Tafel cruza  $E_{corr}$ <sup>186</sup>.

### 2.7.5- Voltametria cíclica hifenada com sonda de deflexão do feixe laser (EPBD)

Os revestimentos de proteção, tais como os inibidores anódicos, catódicos, por adsorção, além de diversos revestimentos inorgânicos e filmes protetores, atuam formando uma barreira à troca de íons do eletrólito com o metal. Dessa forma, técnicas que permitam a observação do transporte iônico na interface eletrodo-solução são ferramentas que contribuem para explicar o mecanismo de proteção.

A união entre a voltametria cíclica (VC) e a sonda de deflexão a laser (EPB) resultou em uma técnica (EPBD) que fornece dados capazes de fundamentar propostas de mecanismos de transporte iônico. A sonda de deflexão a laser é uma técnica de caracterização que se baseia na detecção da modificação do índice de refração do meio, resultante do fluxo de espécies químicas, eletroativas ou não, na interface eletrodo-solução. A presença de um gradiente de índices de refração provoca desvios da luz de um laser, fenômeno este conhecido como Efeito Miragem de Concentração. Se o feixe de luz que incide na solução encontra-se paralelo ao eletrodo e perpendicular ao gradiente de índice de refração, ele sofre um desvio em direção aos valores mais altos de índice de refração. A deflexão pode ser detectada por meio de um diodo fotossensível que gera uma diferença de potencial de acordo com a posição de incidência do feixe sobre sua superfície. Os desvios são registrados e utilizados para entender os fenômenos de transporte de massa na interface eletrodo-solução<sup>178,187</sup>. A voltametria cíclica é a parte eletroquímica da técnica que gera a perturbação necessária para provocar, de modo acelerado, a polarização anódica e catódica do eletrodo e, conseqüentemente, a modificação do índice de refração do eletrólito nas proximidades do eletrodo. A voltametria cíclica é, dentre as técnicas voltamétricas, a mais utilizada na investigação de processos eletródicos, tendo em vista que é capaz de fornecer rapidamente informações sobre a termodinâmica de processos redox, sobre a cinética de reações heterogêneas de transferência de elétrons e sobre a ocorrência de reações químicas acopladas a processos adsorptivos<sup>188</sup>. Vários ciclos de polarização são impostos ao sistema de modo a permitir a aquisição de dados durante certo período. O registro simultâneo dos dados de corrente, gerada durante a varredura do potencial, e dos desvios do feixe luminoso, permite verificar se cátions ou ânions são os principais íons que estão sendo transportados. A principal desvantagem da técnica consiste no fato de que a detecção do desvio é atrasada em relação à corrente e, para estabelecer vínculos é necessário corrigir o atraso. Os procedimentos matemáticos usados para minimizar o problema são baseados na suposição que o atraso é devido à difusão no eletrólito semi-infinito<sup>xii</sup>. Dessa forma, o comportamento da transferência de massa pode ser representado pelo produto da convolução entre o sinal da corrente e a função analítica que representa a difusão no meio semi-infinito<sup>189,190</sup>.

---

<sup>xii</sup> Meio semi-infinito: aquele cujo comprimento é infinito comparado com a largura e espessura. Nota do autor: é comum encontrar na literatura o termo difusão semi –infinita para expressar a difusão no meio semi-infinito.

## 2.8- ENSAIOS DE CORROSÃO E AVALIAÇÃO DE INIBIDORES

“Uma vez que os inibidores de corrosão são utilizados em uma vasta gama de aplicações, não é possível estabelecer um ensaio de corrosão que seja universal. Além disso, mesmo dentro de um tipo de aplicação, sempre haverá um conjunto de requisitos e uma diversidade de opiniões sobre a definição de uma inibição efetiva”. Esta é a avaliação que Mercer<sup>191</sup> fez, em 1985, sobre o estado da arte dos ensaios para avaliar a eficiência dos inibidores de corrosão. Segundo Hausler<sup>192</sup>, o que se aplica como ensaio de corrosão para o substrato nem sempre pode ser usado para um inibidor ou para um anticorrosivo. Além disso, muitos daqueles denominados ensaios de corrosão não passam de técnicas que foram aplicadas para medir parâmetros que serão considerados na avaliação do material. A metodologia de um ensaio é um conjunto de informações a respeito da técnica, do método, dos parâmetros envolvidos e da avaliação crítica dos resultados. Geralmente, a metodologia é mais complexa do que o ensaio propriamente dito e consome muito mais tempo, pois o que resulta da análise não é apenas uma ideia das condições para que um metal seja resistente, ou a extensão em que um inibidor atua, mas uma proposta de matriz de teste experimental que tem de ser executada antes de uma aplicação específica. Um dos parâmetros muito usados para reportar resultados de ensaios é denominado grau de proteção, mas este número não tem validade alguma para estabelecer comparações ou construir escalas quando as condições não forem idênticas<sup>192</sup>.

Os ensaios de corrosão são realizados para atender principalmente a três objetivos: estudar mecanismos, verificar se são necessárias medidas preventivas de corrosão e avaliar se o tempo de vida esperado para o material pode ser alcançado pelo inibidor. Sob o ponto de vista prático, se o objetivo não é saber quais mecanismos estão envolvidos no processo corrosivo, basta conhecer o nível de inibição da taxa de corrosão para tomar decisões a respeito do material ou do inibidor. Como regra, a taxa reportada é a taxa de corrosão média, pois a taxa de corrosão de um material pode sofrer variação com o tempo. Entretanto, é desejável que as medidas sejam realizadas no estado estacionário (taxa final). Uma vez que a melhor inibição tem relação direta com a maior concentração de inibidor, concentrações maiores tendem a minimizar os efeitos iniciais, que se tornam negligenciáveis ao longo dos testes com duração maior. Portanto, na presença de concentrações mais elevadas de inibidor (melhor inibição), as taxas de corrosão, média e final, são mais próximas. Conhecendo a concentração de inibidor que leva ao estado estacionário, é possível calcular custos e, por conseguinte, comparar diferentes inibidores tendo como base a relação custo/benefício<sup>192</sup>.

Os experimentos laboratoriais de corrosão podem fornecer informações valiosas sobre o provável desempenho dos materiais em condições adequadas de operação e os efeitos que os desvios das condições normais de funcionamento podem causar aos materiais. Tais provas de laboratório, além de permitirem a classificação (ranking), possibilitam também a seleção do material adequado para servir em um ambiente particular. Para garantir a confiança nos resultados, os procedimentos padrão para avaliar a corrosão de materiais metálicos têm sido cada vez mais rigorosos. Os testes devem não somente simular as condições de exposição, mas também usar técnicas e métodos de avaliação condizentes e eficientes.

Os ensaios de corrosão em ambientes naturais ou sintéticos oferecem algumas vantagens e desvantagens. O ambiente natural contém os elementos corrosivos como eles naturalmente ocorrem e não requer nenhuma simulação. Obviamente, as ocorrências naturais são localizadas e as variações de composição de águas oceânicas com relação a cloretos, oxigênio, temperatura e influências biológicas podem afetar uma liga ou o desempenho do material. Assim, o fato dos testes terem sido realizados em um ambiente natural não significa que os resultados possam ser usados para previsão de comportamento em qualquer ambiente natural. Em alguns casos, o ambiente sintético é escolhido de modo que o processo de corrosão seja acelerado; em outros, os ambientes sintéticos são formulados para simular, tanto quanto possível, o ambiente natural, principalmente quando tal ambiente natural não é acessível. Dessa forma, as simulações passaram a ser um ponto crítico dos testes de desempenho frente ao problema da corrosão. À luz dessas informações, percebe-se que a simulação dos fluidos corporais e da água do mar são exemplos clássicos que justificam a necessidade das formulações sintéticas.

O fator mais importante na corrosão atmosférica é a umidade, quer sob a forma de chuva, orvalho, condensação ou alta umidade relativa do ar. Na ausência de umidade, a maioria dos contaminantes tem pouco ou nenhum efeito corrosivo. Foi demonstrado que, quando o ambiente é livre de poluentes, a umidade crítica para o aço é de 60 por cento, ou seja, abaixo desse valor, a atmosfera seria considerada não corrosiva. Os ambientes marinhos têm tipicamente umidade relativa elevada e aerossóis ricos em sal. Quando as superfícies metálicas ficam contaminadas com sais higroscópicos, a sua superfície pode ser umedecida a uma umidade relativa inferior. A presença de cloreto de magnésio ( $MgCl_2$ ) sobre uma superfície metálica pode fazer com que uma superfície tenha aparência de molhada com 34% de umidade relativa do ar enquanto que o cloreto de sódio ( $NaCl$ ) na mesma superfície requer 77% de umidade relativa do ar para criar o mesmo efeito<sup>18</sup>.

Há muitos anos, a composição da solução usada pela maioria dos autores dos trabalhos que envolvem ensaios de corrosão de materiais em água do mar são realizados em meio  $NaCl$  3,5% m/v<sup>193</sup>. Todavia, atualmente muitos fazem uso de uma solução descrita pela norma ASTM D1141-98<sup>194</sup>, revalidada em 2013, que simula a água do mar, pois afinal, nesse meio existem muitos outros cátions e ânions, em concentrações que variam entre mg/L e g/L, conforme dados do Quadro 2.10<sup>194</sup>. Segundo a referida norma, é possível preparar soluções que substituem a água do mar com ou sem metais pesados. A adição dos metais pesados só é recomendada para os casos em que a presença destes elementos pode provocar grandes alterações nos resultados dos testes. O teor total de íons cloreto na água do mar sintética é 19,38 g/L e o pH deve ser ajustado em 8,2 mediante adição de  $NaOH$  0,1 mol/L.

As soluções de natureza complexa estão sendo usadas com mais frequência para simular condições reais de serviço. No entanto, é comum que apenas uma variável seja alterada de cada vez, resultando em um grande número de experimentos e não refletindo o efeito sinérgico que pode existir entre os componentes. Os tratamentos quimiométricos têm sido usados nesses casos, pois visam à determinação das variáveis que possuem significância nos experimentos propostos para avaliação da corrosão<sup>193</sup>.

*Quadro 2.10- Água do mar sintética segundo ASTM D1141-98*

<b>Reagentes comuns</b>	<b>Concentração (g/L)</b>	<b>Reagentes especiais (metais pesados)</b>	<b>Concentração (mg/L)</b>
Cloreto de sódio	24,53	Nitrato de bário	0,0994
Cloreto de magnésio	5,20	Nitrato de manganês	0,0340
Sulfato de sódio	4,09	Nitrato de cobre	0,0308
Cloreto de cálcio	1,16	Nitrato de zinco	0,0096
Cloreto de potássio	0,695	Nitrato de chumbo	0,0066
Bicarbonato de sódio	0,201	Nitrato de prata	0,00049
Brometo de potássio	0,101		
Ácido bórico	0,027		
Cloreto de estrôncio	0,025		
Fluoreto de sódio	0,003		

## Capítulo 3- CARACTERIZAÇÃO DO EXTRATO ETANÓLICO DE PRÓPOLIS

### 3.1- MATERIAIS

As amostras comerciais de extrato etanólico de própolis (abreviadas nesse trabalho por EP, EEP ou RES), contendo mínimo de 11% m/V de própolis e registradas no Ministério da Agricultura, foram adquiridas no mercado farmacêutico de Belo Horizonte. Todas as amostras foram produzidas pelo mesmo fabricante, estavam envasadas em frasco de vidro âmbar com capacidade para 30 mL e custaram em torno de R\$8,00 durante o período dos experimentos (2012\_2014). Entretanto, devido ao tempo de duração do trabalho, não foi possível usar amostras produzidas em um mesmo lote. Além disso, no rótulo do produto não consta a informação a respeito da origem da própolis, exceto que a cooperativa tem sede em Nova Lima, Minas Gerais.

A amostra de própolis natural (PN), pesando aproximadamente 1 g, foi gentilmente doada por alunas orientadas pelo Prof. Paulo Jorge Barbeira, responsável por um dos laboratórios de pesquisa do Departamento de Química da UFMG, para que algumas de suas propriedades pudessem ser comparadas às amostras do extrato.

### 3.2- METODOLOGIA

As amostras do extrato etanólico comercial e de própolis natural foram submetidas a diversos ensaios analíticos para que fossem caracterizadas quanto à constituição elementar orgânica e inorgânica, quanto às classes dos compostos químicos predominantes, quanto aos grupos funcionais e ligações e quanto às suas propriedades químicas como pH e condutividade. O comportamento térmico de cada amostra também foi avaliado visando ao conhecimento da estabilidade dos constituintes em temperaturas mais elevadas.

#### 3.2.1- Análise elementar orgânica

Cerca de 20 mL do extrato etanólico de própolis foram dispostos em uma cápsula de porcelana e aquecidos a 100 °C, em atmosfera aerada, por aproximadamente 24 horas. A amostra seca resultante (EP seco) foi levemente macerada em graal de ágata. Duas alíquotas dessa amostra foram submetidas à análise elementar. A amostra de própolis in natura, conservada em geladeira a 10 °C, não sofreu nenhum tratamento anterior à análise e apenas uma alíquota foi analisada.

Os teores de C, H e N foram obtidos pelo analisador Perkin Elmer, modelo 2400 Série II

#### 3.2.2- Análise elementar inorgânica

A análise elementar inorgânica da amostra de EP foi obtida por fluorescência de raios X usando um espectrômetro portátil Bruker - série Tracer III turbo, equipado com um tubo de Rh (tensão de 40 KV e corrente de 3  $\mu$ A), um sistema de filtros secundários e um detector Si-Pin (resolução de 190 ev a 10000 cps), mantido sob vácuo.

### 3.2.3- Análise térmica

As análises termogravimétricas (TG) da amostra de PN foram realizadas sob fluxo de ar (100 mL/min) e de nitrogênio (100 mL/min) utilizando o módulo de termobalança Shimadzu modelo DTG60 e cadinhos de alumina. Em todos os experimentos, a taxa de aquecimento usada foi igual a 10 °C/min.

A análise térmica diferencial (DTA) foi procedida apenas em atmosfera inerte. A título de esclarecimento para a interpretação da curva DTA, um pico endotérmico é um pico no qual a temperatura da amostra torna-se menor que a do material referência, isto é,  $\Delta T (T_{\text{final}} - T_{\text{inicial}})$  é negativo, enquanto que um pico exotérmico é um pico no qual a temperatura da amostra torna-se maior que a do material referência, isto é,  $\Delta T$  é positivo.

### 3.2.4- Absorção molecular na região do infravermelho

O espectro de absorção molecular da amostra sólida de EP seco diluído em pastilha de KBr (técnica de transmissão) na região do infravermelho médio foi registrado após 128 varreduras no intervalo entre 4500 e 370  $\text{cm}^{-1}$ , com passo de 2  $\text{cm}^{-1}$ , usando um espectrômetro FTIR Perkin Elmer BX com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.5- Absorção molecular na região do UV-Vis

O espectro de absorção do extrato etanólico comercial diluído 1000 vezes em etanol PA 99,5% na região do ultravioleta-visível foi obtido usando o espectrofotômetro HP8451A - diode array, cuja resolução é de 2 nm. A solução foi analisada em uma cubeta de quartzo de caminho óptico de 1 cm e o espectro foi obtido usando etanol anidro como referência (branco).

### 3.2.6- Análise cromatográfica por HPLC

A separação dos compostos químicos presentes na amostra de EP foi obtida a 25 °C empregando um cromatógrafo HPLC modular SHIMADZU Série 20A equipado com uma coluna Nucleodur 100-5 C18 250 x 3,0 mm (Macharey Nagel) e um detector UV.

Com base em procedimentos propostos por Schieber et al<sup>195</sup>, Shigenori Kumazawa et al<sup>196</sup>. e Matsuda<sup>197</sup> et al, alíquotas de 20 microlitros de amostra diluída em etanol anidro e de soluções de padrões (ácido ferúlico, ácido cafeico, ácido trans cinâmico, quercetina e artemillin C) foram eluídas por uma mistura de acetonitrila (eluente A) e ácido fosfórico a 0,1% em água MilliQ (eluente B) injetada com fluxo de 1mL/min. O programa de eluição por gradiente adotado consistiu das seguintes etapas: 20-30% de A (15 min), 30% de A (15-35min), 30-80% de A (35-60min), 80-100% de A (60-62min), 100% (62-80min). Diante da natureza química da amostra e dos padrões disponíveis, o monitoramento dos compostos eluídos foi realizado simultaneamente em 280 nm e 324 nm, que são máximos de absorção característicos de substâncias fenólicas e ácidos hidroxicinâmicos.

### 3.2.7- pH e condutividade

O pH do extrato etanólico, a 25 °C, foi obtido em um potenciômetro Geka mod, usando um eletrodo Digimed (vidro combinado com eletrodo de referência de Ag/AgCl<sub>sat</sub>), calibrado com soluções padrão Digimed (pH 4,01 e pH 6,86). A condutividade de três amostras de EP, a 25 °C, foi medida no condutivímetro Schott CG853 após a calibração da célula com solução padrão Digimed (0,01 mol/L de KCl com condutividade igual a 1,41 mS/cm).

## 3.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

De posse das informações prévias sobre a constituição básica da própolis e após a obtenção e interpretação dos dados da análise elementar, do pH e da condutividade da solução, dos espectros de absorção molecular nas regiões do ultravioleta e infravermelho e dos cromatogramas por HPLC, foi possível propor os prováveis principais constituintes químicos da amostra de EP e conhecer algumas de suas propriedades. Além das técnicas supracitadas, a TGA também contribuiu para reforçar as conclusões sobre a constituição da amostra de própolis natural e do extrato alcoólico.

### 3.3.1- Análise elementar orgânica

Os teores reportados na Tabela 3.1 para carbono, hidrogênio e nitrogênio, referem-se à média dos teores medidos em duplicata.

*Tabela 3.1* - Análise elementar – teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio.

AMOSTRA	TEOR (%m/m)			Razão H/C
	C <sup>(*)</sup>	H <sup>(*)</sup>	N <sup>(*)</sup>	
EP seco	65±2	7,3±0,7	1,1±0,6	0,11
PN	62,5	7,1	-	0,11

<sup>(\*)</sup> teor médio entre replicatas de análises – erro típico 5%

Os valores reportados para a razão H/C, obtidos na análise elementar orgânica das amostras do extrato (EP-seco) e da própolis natural (PN), refletem a presença de anéis aromáticos no sistema. Quanto menor essa razão, maior a porcentagem dos anéis aromáticos<sup>198</sup>.

### 3.3.2- Análise elementar inorgânica

O espectro qualitativo EDX (Figura 3.1) foi obtido para a amostra de EP seco, triturada, peneirada, e acondicionada sobre um filme de poliéster Mylar.

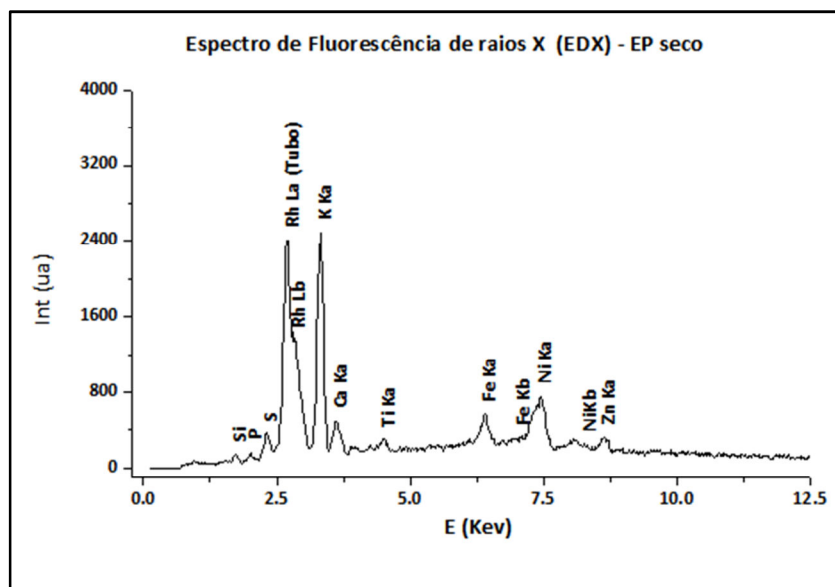


Figura 3.1 - Espectro de energia dispersiva fluorescência de raios X

De acordo com o espectro, o principal constituinte inorgânico da amostra de EP seco é o potássio, seguido por traços de cálcio, ferro, zinco, enxofre, silício e fósforo. A presença de titânio e níquel deve-se, provavelmente, à contaminação resultante da manipulação da amostra com espátulas metálicas. Como o potássio é um metal leve, o fato do pico referente à transição K alfa (3,11 KeV) apresentar intensidade elevada atesta a presença desse metal em alta concentração. No espectro obtido não é possível verificar a presença de carbono e oxigênio por serem elementos orgânicos muito leves e não detectáveis no equipamento usado, mesmo quando presentes em altas concentrações.

### 3.3.3- Análise térmica

As curvas TG (perda de massa x temperatura) e DTG (derivada da TG) obtidas em ar sintético para PN e EP encontram-se na Figura 3.2. Em atmosfera oxidante as amostra de EP e PN perdem aproximadamente 40% e 33% de massa, até 300 °C, respectivamente. A perda de massa nas proximidades de 600 °C atinge cerca de 90%.

Diante das curvas observadas durante todo o processo de tratamento térmico é possível afirmar que a decomposição, tanto para EP como para PN, ocorre em duas etapas em temperaturas próximas a 300 °C e 500 °C, conforme mostram os picos das curvas das derivadas. As etapas de decomposição constam da desidratação e descarboxilação dos constituintes<sup>199</sup>.

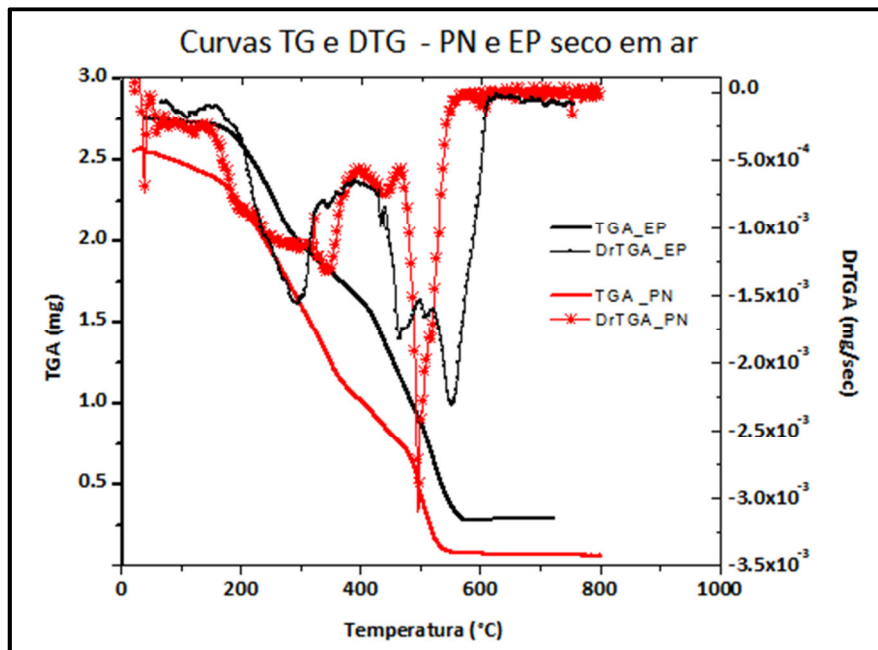


Figura 3.2 - Análise Térmica (TG e DTG) da amostra PN em ar sintético

A análise termogravimétrica (TG) e diferencial (DTA) da amostra PN foi realizada em atmosfera inerte ( $N_2$ ), conforme os resultados mostrados na Figura 3.3 a e b. A curva TG obtida nesta condição revela que o processo de decomposição em atmosfera inerte é diferente da atmosfera oxidante. A curva TG não mostra degraus que comprovam etapas distintas, sugerindo a decomposição em vários processos em uma única etapa.

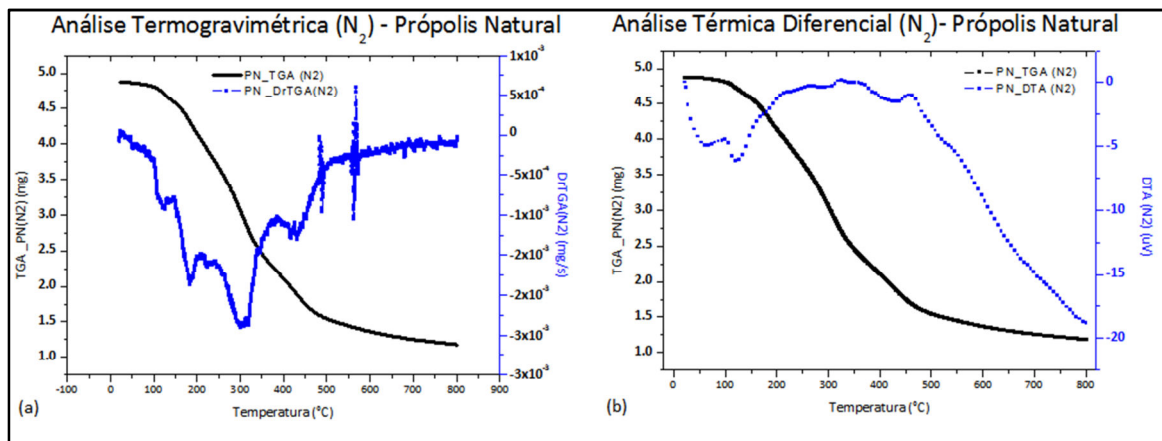


Figura 3.3 - Análise Térmica da amostra PN em atmosfera inerte (a) TG e DTG; (b) TG e DTA

Os teores de cinzas das amostras PN e EP a 750 °C, calculados usando os dados das respectivas curvas TG obtidas em atmosfera de ar sintético e nitrogênio, encontram-se na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Análise TG– teor de cinzas (750 °C)

AMOSTRA	TEOR CINZAS % - (750 °C)	
	Ar sintético	Nitrogênio
EP seco	4,1	-
PN	2,3	24

O ensaio para verificação do teor de cinzas em ar e em atmosfera inerte é usado como um parâmetro de controle de qualidade de amostras sólidas comerciais. Em atmosfera de ar sintético o resíduo sólido de EP em 750 °C equivale a cerca de 4% da massa inicial. O resíduo obtido pela calcinação da amostra de PN foi menor, provavelmente devido à umidade inicial da amostra. Em atmosfera inerte o teor residual em 750 °C para PN é elevado, mostrando que a decomposição da matéria orgânica não é completa. Como uma das características da própolis é o tipo de resíduo sólido que as abelhas levam para a colmeia, este alto teor residual é uma evidência da presença de compostos vegetais ricos em lignina<sup>200</sup>.

A análise de EP por EDX mostrou que o principal elemento inorgânico presente no extrato etanólico é o potássio. Este dado nos permite propor que as cinzas obtidas a 750 °C em atmosfera oxidante sejam constituídas principalmente de potássio ou peróxido de potássio, tendo em vista que a degradação do K<sub>2</sub>O ocorre por volta de 500 °C. É possível que as cinzas também contenham óxidos dos traços de outros metais presentes. Como a identificação desse resíduo não traria contribuição significativa para o trabalho, as informações obtidas até esse ponto a respeito da constituição inorgânica das amostras foram consideradas suficientes.

A presença de metais ou de seus óxidos e/ou peróxidos em baixas concentrações e teores de cinzas da ordem de 3% são resultados típicos de amostras de própolis<sup>201</sup>.

### 3.3.4- Absorção molecular na região do infravermelho

O espectro obtido e as atribuições aos grupos funcionais predominantes responsáveis pelos picos de absorção nos compostos constituintes do extrato etanólico encontram-se, respectivamente, na Figura 3.4 e na Tabela 3.3.

As bandas características de compostos fenólicos, de anel benzênico isolado, de ácidos carboxílicos e de grupos alquenos foram identificadas no espectro FTIR, comprovando a presença de flavonoides e sugerindo a presença de artepillin C. Bandas características de compostos contendo grupamentos de éteres indicam para a provável presença de estruturas semelhantes à pinocembrina ou derivados.

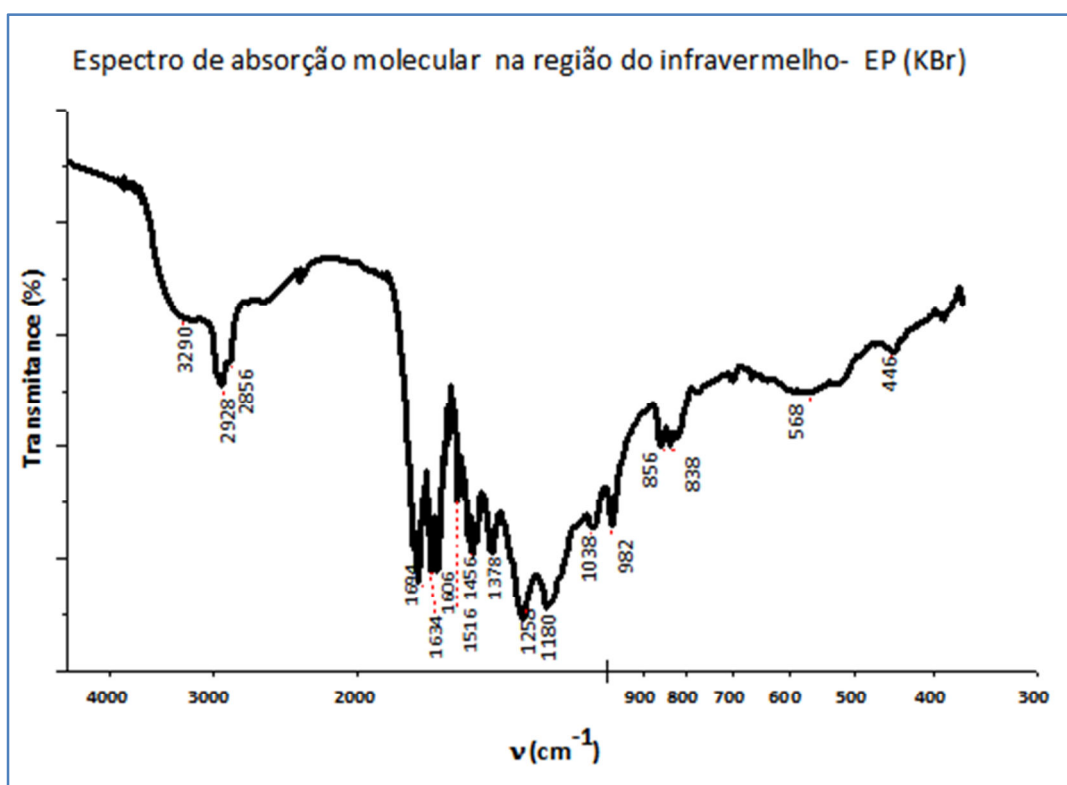


Figura 3.4 - Espectro de absorção molecular de EP na região do infravermelho.

Tabela 3.3 - Atribuições aos picos de absorção na região do infravermelho da amostra de EP\*

NÚMERO DE ONDA (cm <sup>-1</sup> )	MODO VIBRACIONAL /LIGAÇÃO	GRUPO FUNCIONAL	PROVÁVEIS COMPOSTOS
3700 - 3500	v O-H	Ácido carboxílico	(1);(2);(3);(4);(5);(6)
2928	vas C-H	CH <sub>3</sub> e CH <sub>2</sub>	(5);(6)
2856	vs C-H	C-H aromático	(1);(2);(3);(4);(5);(6); (7)
2354		CO <sub>2</sub>	Impureza do branco
1694 forte	v C=O	(Ar-COOH) Dímero	(1);(2);(5);(6)
1634		C=C	(1);(2);(3);(4);(5);(6); (7)
1516		C=C anel aromático	Flavonoides (1);(2);(3);(4);(5);(6); (7)
1456	δ O-H	O-H	Fenóis e polifenóis
1438	v C=C	C=C anel aromático conjugado	(3); (4);Flavona; flavonol
1420	v C-H	CH <sub>2</sub> adjacente a C=O	(1);(2);(5);(6)
1378	vas C-H	CH <sub>3</sub>	(6)
1258	vs C-O	C-O de fenol	(5)
1180	v C-OH	C-OH	(1);(2);(3);(4);(5);(6); (7)
1038 media	vas C-O ; δ C-H	Éter aril alquila	(3);(4);(7)
982	δ C=C	Alqueno dissustituído (trans)	(6)
856 fraca	C-H	H isolado em anel arom.	

Amostra em KBr ; v: estiramento; δ: deformação angular fora do plano; vas: estiramento assimétrico; vs: estiramento simétrico.(1) Ác. Cumárico; (2) Ác. Cafeico; (3) Kaempferol; (4) Quercetina; (5) Ac. Ferúlico; (6) Artepilin; (7) Pinocebrina

### 3.3.5- Absorção molecular na região do UV-Vis

A Figura 3.5 corresponde ao espectro de absorção do extrato etanólico comercial diluído 1000 vezes em etanol PA 99,5% na região do ultravioleta-visível usando etanol anidro como referência (branco).

A presença de compostos aromáticos foi confirmada pelas bandas de absorção características nos espectros UV. Os ácidos fenólicos e flavonoides que possuem substituintes do anel benzênico (grupos hidroxila, metoxila), além de ligações com átomos que possuem elétrons não ligantes, substâncias polinucleares e compostos com ligações duplas conjugadas causam um deslocamento batocrômico (para maiores comprimentos de onda) da banda de absorção do anel benzênico de 202 nm para 220 nm<sup>169</sup>, como pode ser visualizado na Figura 3.5. A presença dos compostos flavonoides, cujos picos de absorção característicos ocorrem entre 240 e 285 nm e entre 300 e 550 nm<sup>202</sup>, foram confirmados pelos máximos no espectro UV próximos a 277 nm, 326 nm e 382 nm e pelo ombro característico de ácidos hidroxicinâmicos detectado em 326 nm. Espectros UV de ácido cafeico (CA) e ácido ferúlico (FA) publicados na literatura mostram máximos de absorção em 327 nm (CA) e 321 nm (FA) e ombros em 295 e 285 nm<sup>203,204</sup>, respectivamente. Todos os derivados e isômeros do ácido cumárico possuem máximos de absorção próximos a 277 nm<sup>204</sup>, podendo ser considerados como prováveis constituintes da amostra, apesar de não ser possível provar a presença destes últimos devido à indisponibilidade de padrões. Como o DHCA tem absorvância máxima em 302 nm<sup>205</sup>, parte da absorção relativa ao ombro largo observado em 326 nm pode ter este composto como seu principal responsável. A solução não apresentou absorção detectável na região do espectro visível conforme mostra o encarte na Figura 3.6.

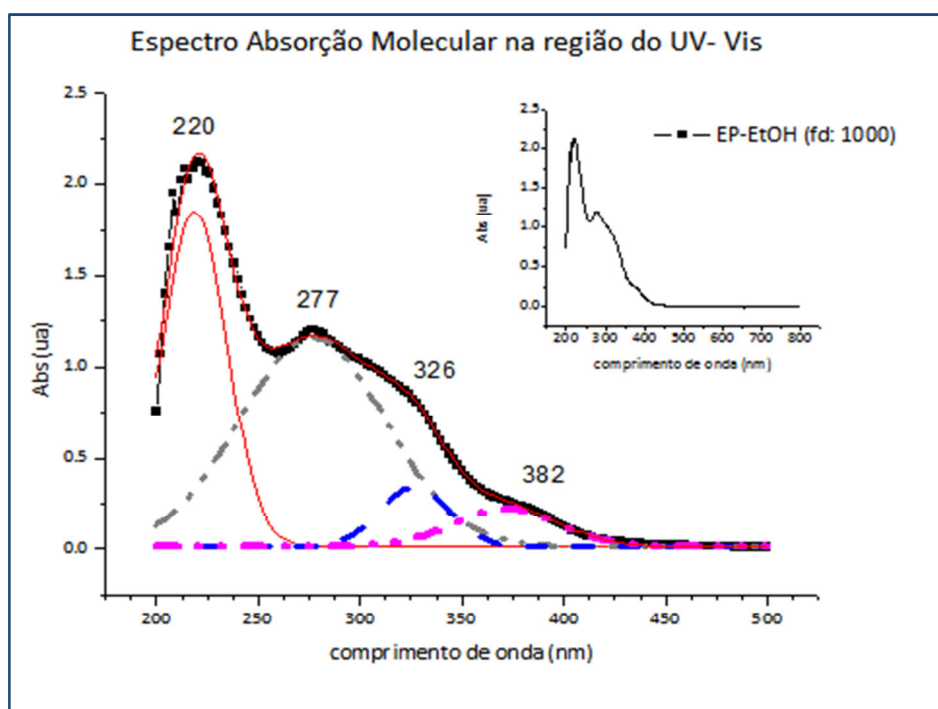


Figura 3.5 - Espectro de absorção molecular do extrato etanólico de própolis (fd 1000X) na região do UV-Visível e a proposta de deconvolução em banda.

### 3.3.6- Análise cromatográfica por HPLC

A aplicação de HPLC de fase reversa para a separação de compostos ionizáveis é tanto melhor quanto maior o conhecimento sobre os possíveis componentes da amostra. O tempo de retenção em tais sistemas é influenciado pelo estado de ionização de grupos funcionais presentes nos analitos. A fim de obter resolução cromatográfica satisfatória para os componentes individuais, as constantes de dissociação em função da composição do solvente e o pH de cada um dos eluentes, são parâmetros úteis que devem ser considerados. Entretanto, apenas os dados de pKa (em água e em algumas misturas de metanol/água ou acetonitrila/água) de alguns compostos supostamente presentes na amostra estavam disponíveis<sup>206, 207</sup>. Diante disso, a estratégia usada para obter uma separação eficiente foi a adoção e modificação de metodologia anteriormente testada.

Os cromatogramas do EP e do artepillin C com detecção em 280nm (expandidos) e os cromatogramas do extrato e de todos os padrões disponíveis referentes à detecção em 280 nm e 324nm encontram-se nas Figuras 3.6, 3.7 e 3.8, respectivamente.

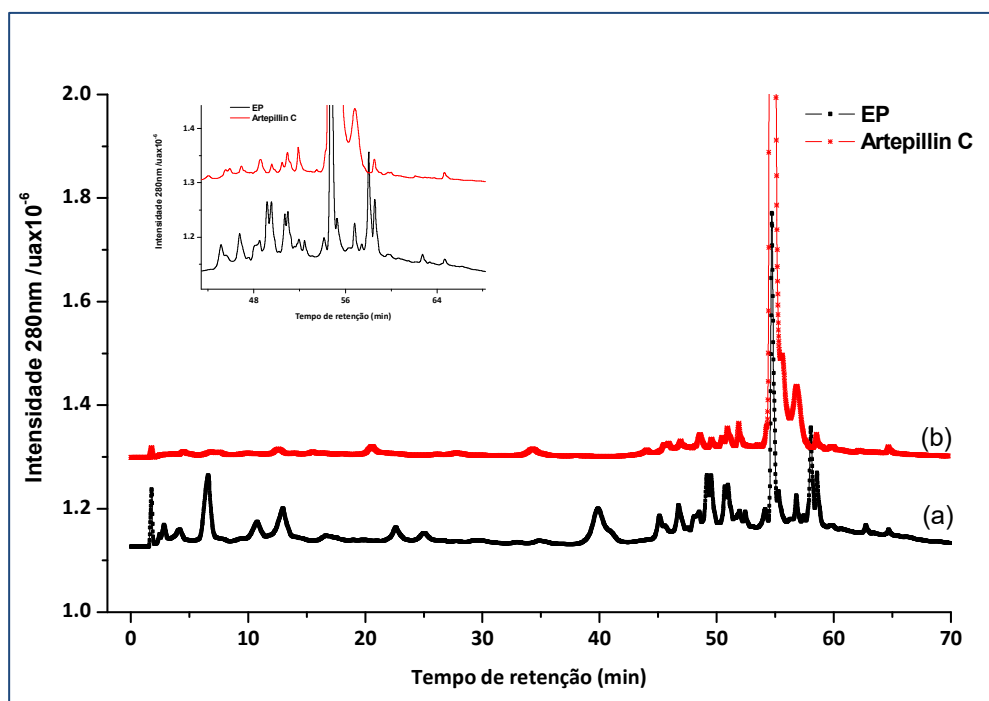
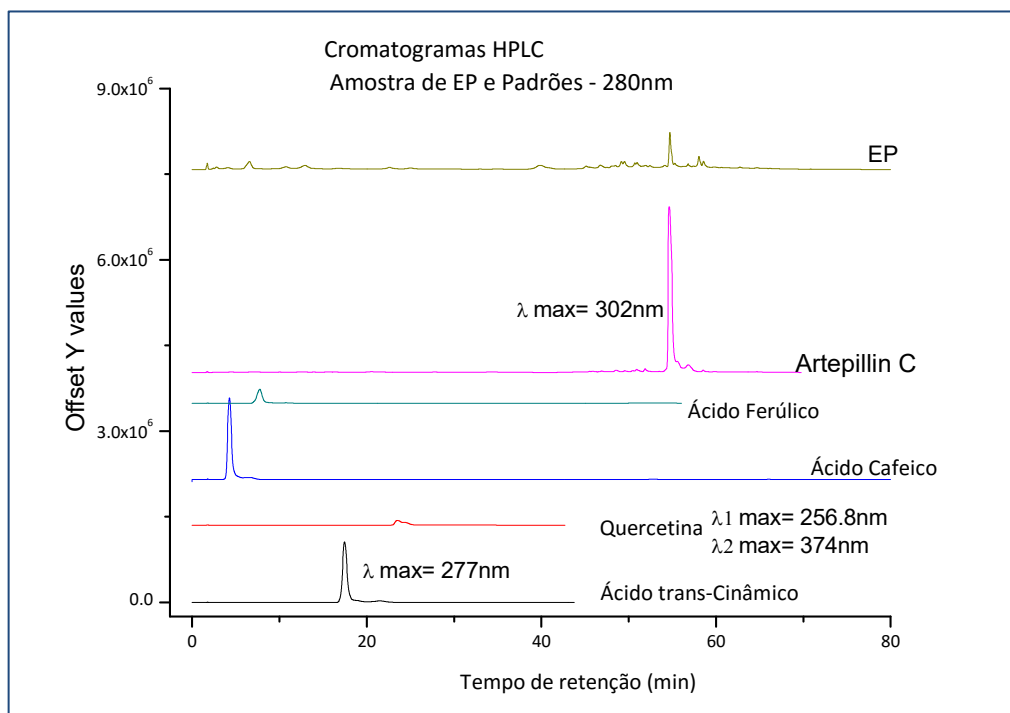
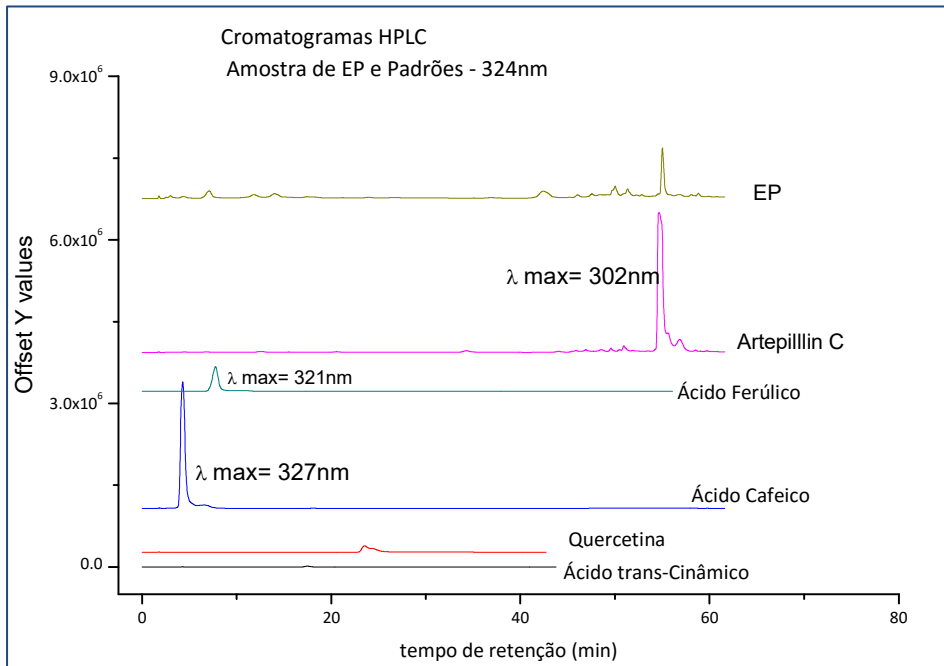


Figura 3.6 - Cromatogramas expandidos obtidos por HPLC com eluição por gradiente e detecção em 280 nm (a) extrato etanólico de própolis; (b) padrão de Artepillin



*Figura 3.7* – Cromatogramas obtidos por HPLC com detecção em 280nm para a amostra de EP e padrões de compostos fenólicos e ácidos hidroxicinâmicos (Artepillin C, ácido cafeico; ácido ferúlico, quercetina, ácido trans-cinâmico).

A resolução do cromatograma do EP por HPLC mostrou que a combinação da fase móvel e do gradiente foi eficiente para a separação, embora não tenha sido possível a identificação de todos os compostos presentes devido à falta de padrões de todos os possíveis constituintes. Por outro lado, os cromatogramas permitiram comprovar a presença dos ácidos trans-cinâmico, ferúlico, cafeico e DHCA (Artepillin C). Além disso, verificamos que o DHCA é o principal constituinte do extrato usado no trabalho e que o pico do padrão de quercetina não coincide com nenhum pico da amostra de EP conforme pode ser observado nos cromatogramas das Figuras 3.6, 3.7 e 3.8. O pico com tempo de retenção próximo a 40 minutos, apesar da baixa intensidade, indica a presença de outro constituinte, que não foi identificado. Uma das atribuições feitas às bandas do espectro FTIR (Tabela 3.3) consiste de um anel benzênico isolado como grupo funcional que deve ser oriundo de (no mínimo) um dos componentes da amostra. De acordo com a literatura<sup>164,169</sup>, é muito comum a presença de *kaempferol* e *pinocembrina* em amostras de própolis verde, sendo que este último exibe um anel benzênico isolado. Portanto, o pico detectado pode, provavelmente, ser atribuído à presença da *pinocembrina* ou derivados.



**Figura 3.8** – Cromatogramas obtidos por HPLC com detecção em 324 nm, para a amostra de EP e padrões de compostos fenólicos e ácidos hidroxicinâmicos (Artepillin C, ácido cafeico; ácido ferúlico, quercetina, ácido trans-cinâmico).

Um fator agravante para a identificação correta dos constituintes por HPLC reside nos deslocamentos espectrais provocados pelas espécies dissociadas e substituídas presentes no meio. Dependendo do pH do eluente e das constantes de dissociação dos constituintes, verifica-se a presença de espécies completamente ou apenas parcialmente protonadas. A Figura 3.9<sup>206</sup> mostra os grupos e a ordem preferencial da desprotonação para um ácido fenólico triprótico genérico. A partir da provável constituição da amostra, do pH da solução e das constantes de dissociação é possível avaliar a predominância ou a coexistência das espécies em determinado meio.

Considerando todas as análises realizadas é possível afirmar que o extrato é constituído principalmente dos ácidos 3,5-diprenil-4-hidroxi-cinâmico (DHCA), ferúlico (FA), cafeico (CA), p-cumárico (pCoA) e pinocembrina (PC). Com base neste resultado, construímos as curvas de distribuição das espécies derivadas desses compostos em função do pH (Figura 3.10). Tais curvas indicam a faixa de pH na qual existe a predominância de cada espécie no meio e quais as espécies coexistem em toda a faixa operacional de pH. Os dados das constantes de dissociação usadas para a construção das curvas de distribuição de espécies e outras informações úteis sobre os referidos compostos encontram-se no Quadro 3.1.

Diante da informação sobre o pH do extrato etanólico comercial (5,3) e com o auxílio das curvas de distribuição é possível afirmar que as espécies protonadas do DHCA e da pinocembrina, o  $H_2B^{-1}$  do ácido cafeico, e a forma  $HB^{-1}$  dos ácidos ferúlico e p-cumárico, são predominantes. À luz dessas informações verifica-se que apenas o DHCA e a pinocembrina são os constituintes identificados que se mantêm na forma não dissociada na solução do extrato.

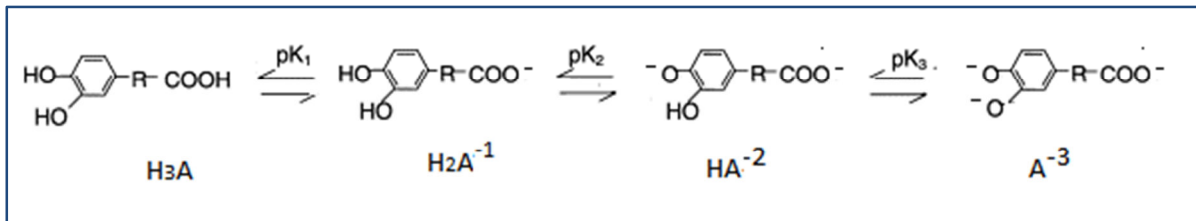
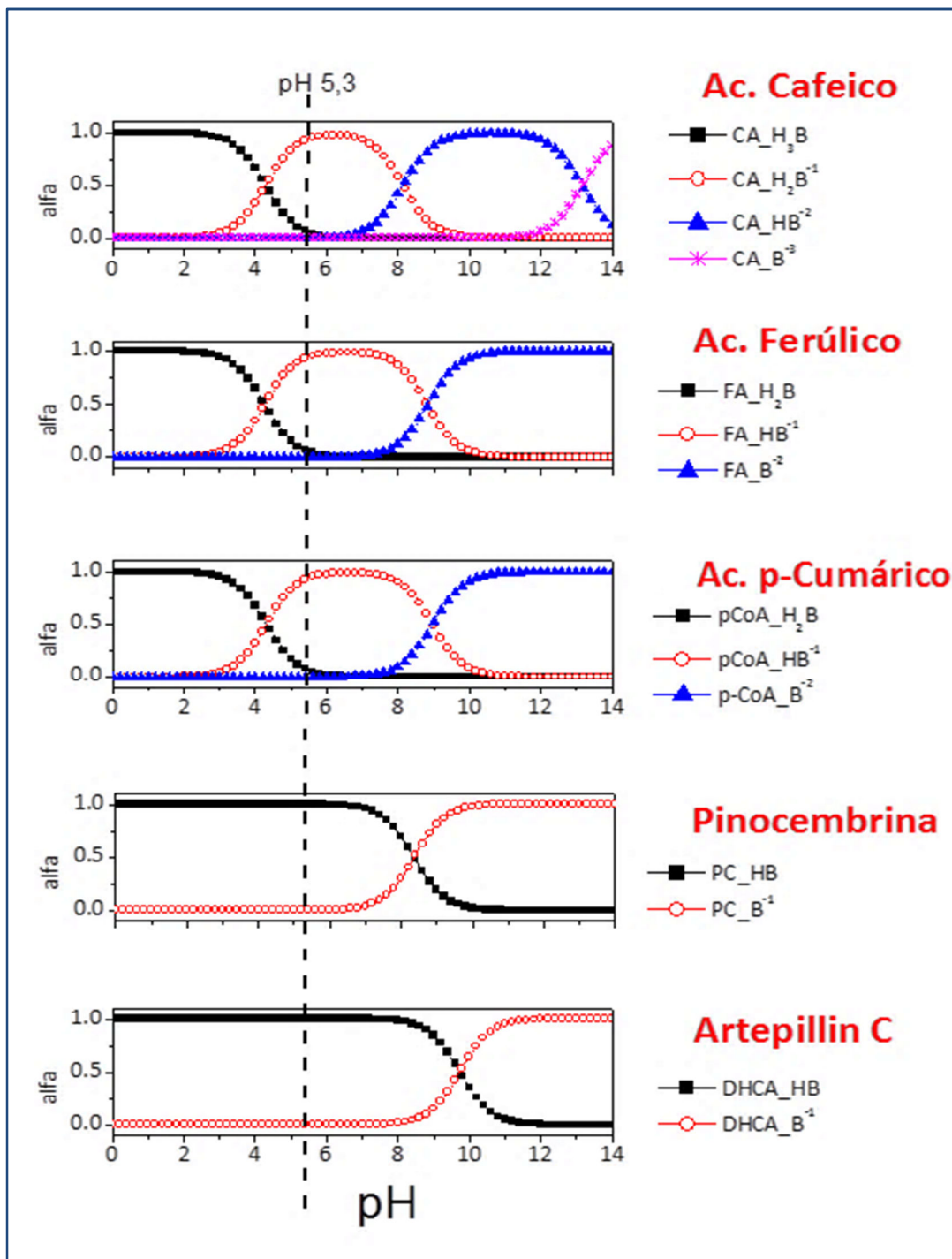


Figura 3.9 – Grupos e ordem preferencial da desprotonação para um ácido fenólico triprótico genérico.

Quadro 3.1- Algumas propriedades químicas dos constituintes do extrato etanólico de própolis.<sup>50,207,208,209,210,211,212,213,214,215</sup>

NOME	CÓDIG O	MM (g/mol)	pKa (H <sub>2</sub> O)	1° POTENCIAL OXIDAÇÃO (mV)	SOLUBILIDADE
Ácido 3,4- dihidroxicinâmico (Ac. Cafeico)	CA	180,16	pKa <sub>1</sub> = 4,3 pKa <sub>2</sub> = 8,14 pKa <sub>3</sub> = 13,16	450	EtOH: 50 mg/mL H <sub>2</sub> O: pouco solúvel DMSO: solúvel
Ácido 4-hidroxicinâmico (Ac. p Cumárico)	p-CoA	164,16	pKa <sub>1</sub> = 4,32 pKa <sub>2</sub> = 8,97	670	H <sub>2</sub> O: 1 mg/mL EtOH: 50 mg/mL
Ácido 4-hidroxi-3- metoxicinâmico (Ac. Ferúlico)	FA	194,18	pKa <sub>1</sub> = 4,27 pKa <sub>2</sub> = 8,83	335	H <sub>2</sub> O: 0,9 mg/mL EtOH: 50 mg/mL
5,7-Dihidroxi flavanona (Pinocebrina)	PC	256,26	pKa <sub>1</sub> = 8,37		
Ácido 3,5-diprenil-4- hidroxicinâmico (Artepillin C)	DHCA	300,39	pKa <sub>1</sub> = 9,64		MeOH: 4 mg/mL



*Figura 3.10* - Curvas de distribuição de espécies em função do pH para os ácidos 3,5 diprenil p-cumárico (DHCA ou Artepillin C); Cafeico (CA), p-Cumárico (p-CoA), Ferúlico (FA) e pinocembrina (PC).

### 3.3.7- pH e condutividade

A condutividade e o pH medidos nas amostra de EP (Tabela 3.4), são considerados valores típicos, e são equivalentes à condutividade média de méis<sup>216</sup> e ao pH de extratos etanólicos de algumas espécies vegetais que também são constituídas por polifenólicos<sup>217</sup>.

*Tabela 3.4* – Condutividade e pH

AMOSTRA	pH	CONDUTIVIDADE/ mS.cm <sup>-1</sup>
Etanol anidro (EtOH)	-	0,022
EP	5,3±0.1	0,442±0.005

### 3.4- CONCLUSÃO

De acordo com os resultados obtidos nas análises espectroscópicas realizadas, o principal constituinte orgânico do extrato é o artepillin C (DHCA).

A hipótese relativa à presença de sais derivados dos ácidos identificados na amostra de EP pode ser verdadeira. Reunindo os resultados das análises orgânicas e inorgânica e associando as propostas de especiação supracitadas é possível que os sais monobásicos de ácido cafeico, ferúlico e cumárico sejam de potássio. A ausência do ferulato monobásico de potássio no extrato pode ser confirmada diante do fato deste sal ser fracamente solúvel em etanol. Além disso, no difratograma obtido para a amostra de EP seco (não mostrado aqui) não foi observada a presença de fases cristalinas. Por outro lado, como os sais de potássio derivados dos ácidos, se presentes, devem estar em baixa concentração, seria muito difícil observá-los, ainda que todas as fases fossem cristalinas, na presença dos constituintes predominantemente amorfos. Dessa forma, a presença de potássio deve ser associada a fases de derivados do ácido cafeico ou p-cumárico.

## Capítulo 4- SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE PROPRIEDADES MICROBIOLÓGICAS DO COMPÓSITO BIOVIDRO-PRÓPOLIS

### 4.1- INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, filmes de vários materiais como tintas acrílicas, resinas poliuretanas e epóxi têm sido utilizados para a proteção de superfícies de produtos metálicos e plásticos. No entanto, existem algumas desvantagens com estes revestimentos, tais como fraca resistência à abrasão e às intempéries do meio, além da relativa fragilidade. Tais revestimentos podem ser facilmente induzidos às rachaduras e mudanças de cor, o que limita as suas aplicações<sup>74</sup>.

Os revestimentos híbridos orgânico-inorgânicos que têm como base o silício orgânico (silanol) são resistentes e transparentes e por isso têm sido amplamente utilizados como filmes de proteção para plásticos rígidos e outros materiais. As pesquisas que culminaram na obtenção do biovidro Bioglass 45S5 foram importantíssimas, mas os estudos para aprimorar ou avaliar suas propriedades em diferentes condições ainda estão em andamento. A partir do conhecimento do vidro bioativo original, vários pesquisadores, em especial os pesquisadores do Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMC) da Escola de Engenharia da UFMG, propuseram modificações na formulação e processos que resultaram em teses e depósitos de patentes relacionados à sua aplicação em implantes ortopédicos<sup>218,114</sup>. Os filmes do biovidro binário são geralmente preparados a partir dos precursores de silício e cálcio, usando etanol ou metanol como veículos na presença de catalisadores ácidos ou básicos. Na literatura não existe plena concordância a respeito da razão molar ideal para a produção de xerogéis estáveis e com características bem definidas. Pela estequiometria, a quantidade de matéria de água deve ser quatro vezes maior do que a de TEOS, porém há dados de quantidade dezesseis vezes maior<sup>96</sup>. O ácido usado como catalisador e o pH resultante também são divergentes; alguns autores citam HCl, outros HNO<sub>3</sub>, e o pH varia entre 1 e 3.

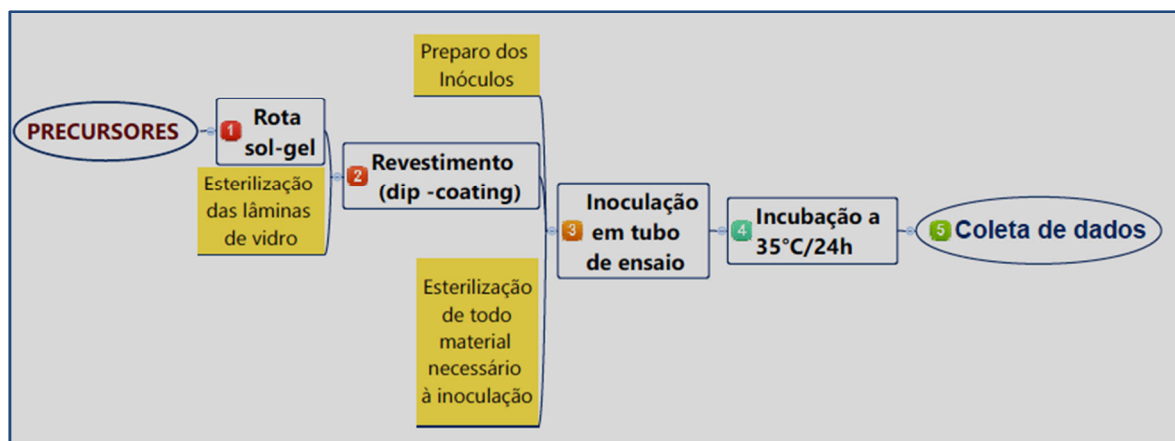
A inibição do crescimento bacteriano ou o extermínio de micro-organismos é muitas vezes inviável ou até impossível. Este fato muitas vezes está relacionado à capacidade que os micro-organismos possuem em adquirir resistência às mais variadas formas de tratamento, tanto físico como químico. A busca por drogas naturais que exerçam atividade antimicrobiana é crescente, mas sabe-se que muitos óleos essenciais e extratos são constituídos de moléculas potencialmente ativas que contêm certos grupos funcionais como fenóis, ésteres e ácidos, dentre outros. A ação antimicrobiana acontece a partir da ligação do princípio ativo a um sítio alvo na bactéria, interrompendo uma função bacteriana essencial. O mecanismo específico mediante o qual o princípio ativo provoca a morte celular pode variar para cada grupo de antimicrobianos. O antimicrobiano para agir deverá atingir uma concentração ideal no local de infecção, ser capaz de atravessar a parede celular de forma passiva ou ativa, apresentar afinidade pelo seu sítio de ligação no interior da bactéria e permanecer um tempo suficiente para exercer seu efeito inibitório. A Concentração Inibitória Mínima (MIC) representa a menor concentração de um composto capaz de inibir atividade de um microrganismo em condições conhecidas<sup>219</sup>. A avaliação da atividade antibacteriana geralmente é realizada *in vitro* em meios de cultura estéreis aos quais são adicionadas cepas de bactérias responsáveis pelas infecções observadas em determinados ambientes. As infecções hospitalares são causadas por uma enorme variedade de bactérias, mas os ensaios realizados em trabalhos

científicos da área frequentemente citam as bactérias Gram positivas *Staphylococcus aureus* (SA) e Gram negativas *Escherichia coli* (EC), sendo estas consideradas estirpes relativamente resistentes<sup>220</sup>.

A base da formulação empregada na supracitada pesquisa do LMC foi usada no presente trabalho. A parte inovadora coube à introdução de um elemento que apresentasse potencial para incrementar a bioatividade obtida e para minimizar a probabilidade de infecções na área do implante. De acordo com as informações constantes na revisão bibliográfica, a própolis possui propriedades bactericidas e fungicidas. A hipótese levantada e que originou esta parte do trabalho é que, se tais propriedades fossem mantidas na presença dos constituintes do biovidro, poderiam ser úteis para evitar as infecções quando da aplicação do compósito como revestimento nas próteses ortopédicas. Dessa forma esta etapa do trabalho teve como objetivo a introdução de própolis na formulação do biovidro e a avaliação da eficiência antimicrobiana do produto obtido.

#### 4.2- MATERIAIS E MÉTODOS

O diagrama da Figura 4.1 mostra as etapas da metodologia usada na obtenção e avaliação da atividade microbiológica do compósito vidro bioativo-própolis.



*Figura 4.1* – Metodologia usada na avaliação da atividade microbiológica do compósito vidro bioativo-própolis

Após a obtenção dos sóis híbridos, tanto os precursores quanto os produtos foram submetidos a alguns ensaios visando à caracterização química e física dos materiais. Medidas de pH e condutividade foram realizadas nas soluções dos precursores e nos sóis em fase líquida. As análises elementares (CHN), realizadas em um analisador Perkin Elmer modelo 2400 Série II, foram procedidas para amostras de precursores e de géis secos recém-preparados. As superfícies dos filmes depositados sobre lâminas de vidro foram caracterizadas via microscopia de força atômica usando um microscópio de força atômica Asylum MFP-3D.

#### 4.2.1- Obtenção dos sóis de biovidro e do híbrido biovidro-própolis (rota sol-gel)

Neste trabalho foram usados o tetraetilortosilicato (TEOS) e o  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , respectivamente, como precursores de  $\text{SiO}_2$  e de cálcio no preparo do sol de vidro bioativo binário (TEOS-Ca). O etanol anidro foi usado como veículo e catálise ácida (pH 2) foi procedida mediante adição de  $\text{HNO}_3$ . A escolha pelo etanol como solvente promove a evaporação mais lenta durante a etapa da cura e retarda a difusão do oxigênio, promovendo reforço à superfície externa e evitando trincas ou fraturas. Nesse meio a hidrólise é rápida e a condensação é mais lenta, o que favorece a formação de ligações Si-O-Si mais fortes e maior adesão do produto ao substrato<sup>1</sup>. A rota sintética adotada foi proposta por Chen et al<sup>221</sup> e as relações estequiométricas foram as mesmas usadas por Federman<sup>1</sup>. O sol resultante tem composição molar percentual teórica de 92% em  $\text{SiO}_2$  e 8% em Ca. A razão molar final para  $\text{TEOS}:\text{EtOH}:\text{H}_2\text{O}:\text{HNO}_3:\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  é igual a 1:4:4:0.005:0.08.

Para obter o sol de vidro bioativo híbrido (TEOS-Ca-EP) foram usados os mesmos precursores e quantidades estabelecidas na rota anterior, exceto pela substituição do etanol pelo extrato etanólico da própolis (EP) a 11% m/v.

Para comparar as atividades antibacterianas dos revestimentos com a da própolis, foram preparadas lâminas recobertas apenas com a solução do extrato etanólico comercial, usando o mesmo procedimento adotado para o revestimento com o sol de TEOS-Ca e para o sol híbrido de TEOS-Ca-EP.

O diagrama da Figura 4.2 descreve, de acordo com a rota adotada, a ordem e os intervalos de tempo necessários em cada etapa até a obtenção do sol usado no presente trabalho. Após a adição do catalisador, a mistura foi mantida sob agitação magnética constante por aproximadamente 15 minutos até a obtenção de um sol homogêneo e com viscosidade aparente adequada (não foram realizadas medidas desse parâmetro) para o recobrimento.

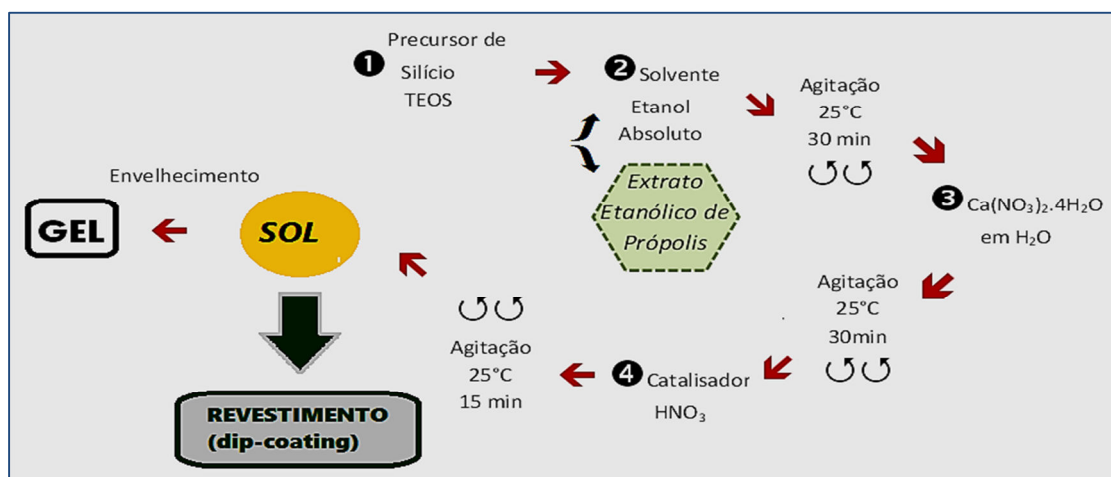


Figura 4.2 - Diagrama de fluxo das etapas do processo sol-gel.

#### 4.2.2- Preparo do material para revestimento e inoculação (esterilização)

O suporte adequado para avaliação microbiológica do compósito deve ser constituído por um material inerte e estéril. Dessa forma, as lâminas de vidro (largura: 5 mm; altura: 50 mm; espessura: 1 mm), tubos de ensaio e outros materiais necessários às etapas de revestimento e inoculação (ponteiras, beakers, espátulas) foram lavados, secos, embalados em papel e esterilizados em autoclave (1,1 KgF/cm; 121 °C; 20 min). A esterilização tem validade de três dias quando a embalagem se mantém íntegra após a retirada da autoclave e não é violada.

O número total de lâminas e tubos necessários ao experimento foi calculado de acordo com o número de replicatas para cada tipo de bactéria e de revestimento, levando em consideração os tubos necessários aos controles positivos (meio inoculado) e ao controle negativo (meio) A expressão dada a seguir contempla as variáveis para a estimativa do número mínimo de tubos (igual ao de lâminas) que deve ser autoclavado para o ensaio proposto:

Número de tubos = [(amostras + branco das amostras) + (controle positivo)+ (controle negativo)] \* número de replicatas.

Número de tubos = ((3 tipos de revestimento X 4 tipos de bactérias)+(3 branco dos revestimentos)+(4 tipos de bactérias)+(meio))X (5 replicatas) = 100 tubos.

Número de lâminas = [(amostras + branco das amostras)] \* número de replicatas = 75 lâminas.

#### 4.2.3- Revestimento das lâminas

Toda a manipulação do material esterilizado durante a etapa do revestimento foi realizada com luvas e em capela de fluxo laminar previamente exposta à luz UV por 15 minutos e higienizada com álcool 70% v/v.

Os revestimentos foram obtidos com o auxílio do *dip-coater* Construmaq, um equipamento baseado em um motor de passo controlado manualmente (Figura 4.3a). As lâminas de vidro foram presas à garra no sentido longitudinal e inseridas verticalmente no recipiente contendo o sol para serem revestidas conforme ilustrado na Figura 4.3b<sup>222</sup>.

As dimensões das lâminas foram determinadas em função do diâmetro mínimo e da altura dos tubos de ensaio (1 cm X 7,5 cm) adequados para a realização dos testes microbiológicos. Os tempos de imersão e emersão usados foram iguais a 3 cm/min e a área coberta pelo filme foi de aproximadamente 1,25 cm<sup>2</sup>. As lâminas de vidro recobertas pelos filmes (TEOS-Ca, TEOS-Ca-EP e EP) foram mantidas na posição vertical por cerca de 1 minuto e em seguida transferidas para o interior dos tubos, que foram tampados e mantidos em ambiente estéril por cerca de 60 minutos.

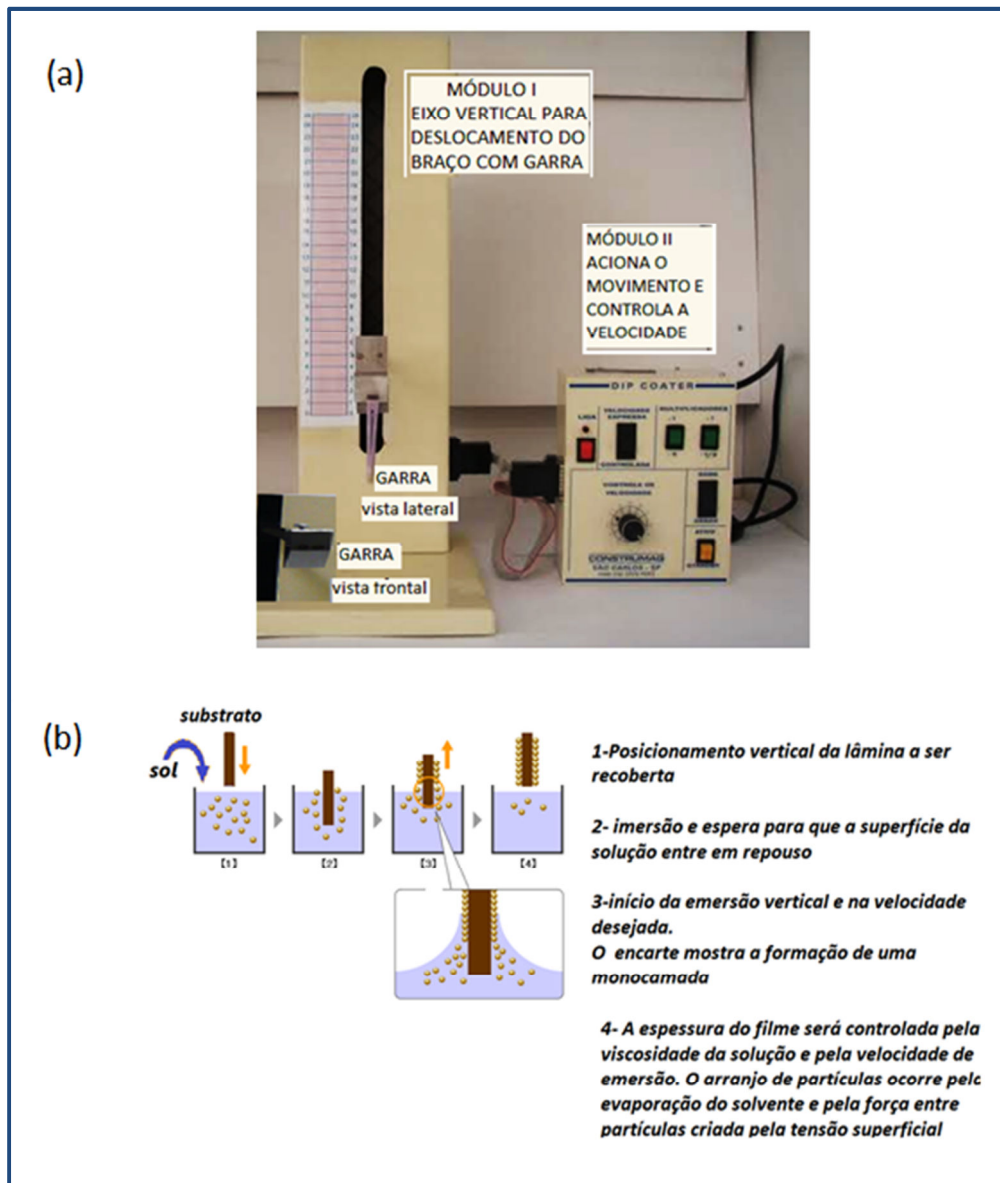


Figura 4.3 - (a)Dip-coater; (b) Etapas do revestimento do substrato por imersão e emersão.

#### 4.2.4- Inoculação

No procedimento de inoculação a manipulação deve ser apenas da bactéria em estudo e não das bactérias contaminantes do ar ou da orofaringe do técnico. Para tanto, mantêm-se uma chama oriunda de um bico de Bunsen no interior da capela de fluxo laminar previamente higienizada com etanol 70% v/v. Neste ambiente, deve ser mantido todo o material necessário para a inoculação (tubos contendo as lâminas, ponteiros descartáveis, micropipetas, etc).

Os ensaios realizados visaram à avaliação comparativa da atividade antibacteriana dos revestimentos sobre quatro tipos de bactérias selecionadas em função da disponibilidade no

laboratório e da classificação segundo suas paredes celulares<sup>xiii</sup>. Foram usados dois tipos de bactérias Gram positivas, *Staphylococcus aureus* (SA) e *Bacillus cereus* (BC), e dois tipos de bactérias Gram negativas, *Escherichia coli* (EC) e *Salmonella typhimurium* (ST). O experimento foi realizado usando cinco replicatas para cada um dos três revestimentos (TEOS-Ca, TEOS-Ca-EP e EP). O procedimento adotado foi resultante de adaptações do protocolo usado para determinação da concentração inibitória mínima (CIM)<sup>223, 224</sup>.

O meio usado para incubação das bactérias é conhecido como *Brain Heart Infusion Broth* (BHI)<sup>xiv</sup>, e tem concentração total de 37 g/L. Esta solução deve ser preparada e padronizada no dia da inoculação. Para as condições do experimento, o volume de BHI necessário foi aproximadamente de 350 mL.

A cada série de 5 tubos de ensaio contendo placas revestidas por um mesmo tipo de filme, foram adicionados 3 mL de solução do inóculo contendo 1 microlitro de uma colônia de bactérias EC, SS, PA e BC. Os brancos das amostras constituíram-se de lâminas revestidas imersas na solução de BHI. Os controles positivos dos experimentos foram preparados em tubos contendo 3 mL do inóculo e 1 microlitro da colônia de cada bactéria. Os controles negativos, constituídos apenas de 3 mL de solução do veículo, também foram preparados em quintuplicata. Todos os tubos fechados foram transferidos para uma estufa e mantidos a 35 °C por 24 horas. Após o período de incubação, a absorbância de cada uma das soluções dos tubos foi medida em 490nm no espectrofotômetro Elx800 da Biotek, usando água como branco.

Os diagramas a e b da Figura 4.4 lustram o procedimento descrito para amostras e controles.

---

xiii Um dos mecanismos usados para avaliar os antibióticos e bactericidas é a capacidade exibida para a penetração através da parede celular do microrganismo.

xiv A solução de BHI. é usada para a inoculação das bactérias e é constituída por: infusões de coração de boi (5 g/L) e cérebro de carneiro (12,5 g/L), adicionadas a Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (2,5 g/L), D(+)-glicose (2 g/L), Peptona (10 g/L) e NaCl (5 g/L). O pH final é 7,4±0.2 (25 °C).

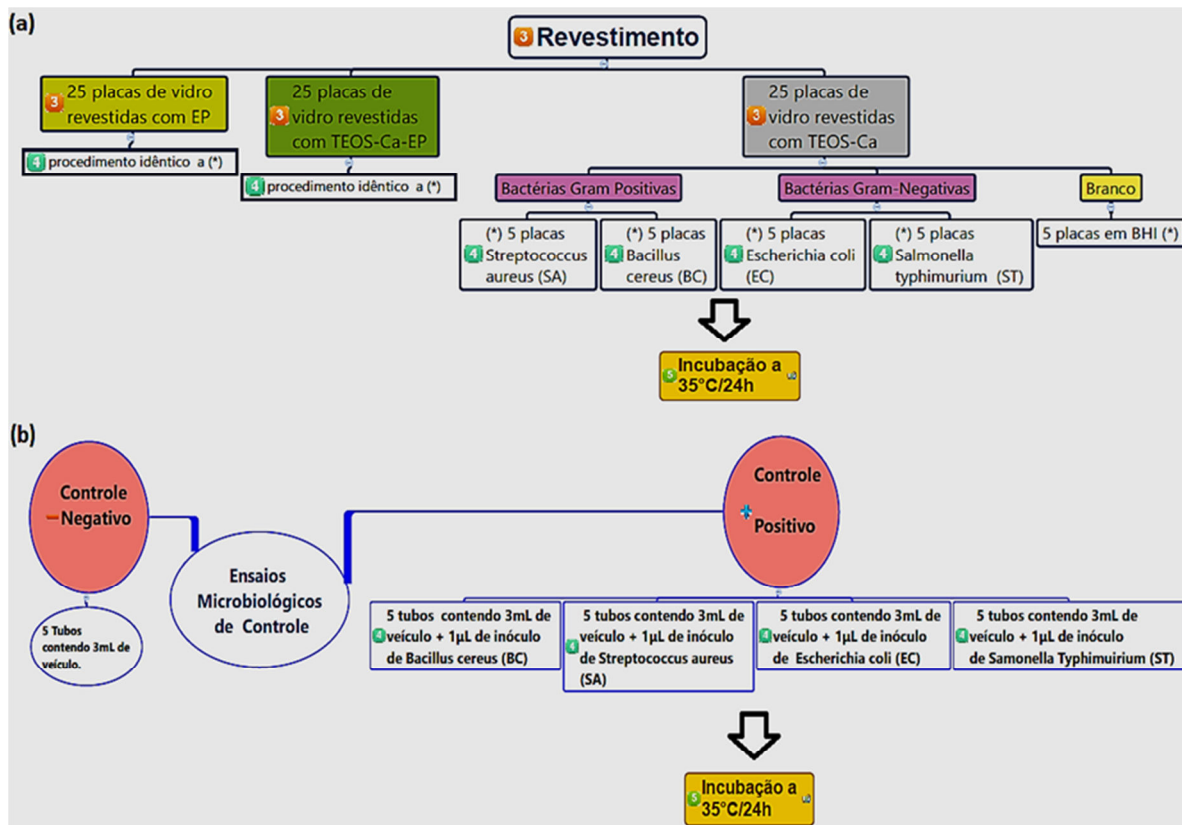


Figura 4.4 - Diagramas da metodologia adotada para avaliação da atividade antibacteriana dos recobrimentos: (a) amostras e (b) controles.

#### 4.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

##### 4.3.1- Caracterização química dos precursores, dos sóis e dos compósitos.

As análises elementares realizadas para amostras do extrato etanólico de própolis seco (EPseco), de própolis natural (PN) e dos filmes híbridos TEOS-Ca e TEOS-Ca-EP constam na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Análise elementar dos precursores e produtos compósitos

AMOSTRA	TEOR (%)		RAZÃO H/C
	C(*)	H(*)	
Ext. Et. de Própolis seco (EPseco)	72,0	8,1	0,112
Própolis Natural (PN)	62,5	7,1	0,114
TEOS-Ca (gel seco)	24,0	8,0	0,333
TEOS-Ca-EP (gel seco)	11,1	3,2	0,286
TEOS	46,2(**)	9,6(**)	0,208(**)

(\*) teor médio entre replicatas de análises – erro típico 5%; (\*\*) Valor teórico para o reagente puro.

Tendo em vista que as amostras foram analisadas após diferentes períodos de condensação, a razão H/C é um indicador que permite inferir sobre a presença de compostos orgânicos no biovidro. As razões H/C obtidas para as amostras de EP-seco e de resina natural (PN) refletem a presença de

matéria orgânica em alta concentração nos sistemas, ao passo que na presença de TEOS e cálcio essa razão aumenta nitidamente.

A análise elementar de TEOS hidrolisado não foi realizada diante do fato que o produto da hidrólise do TEOS é apenas o polímero inorgânico e que o subproduto é o etanol que, por sua vez, é eliminado durante o processo de secagem da sílica<sup>225</sup>.

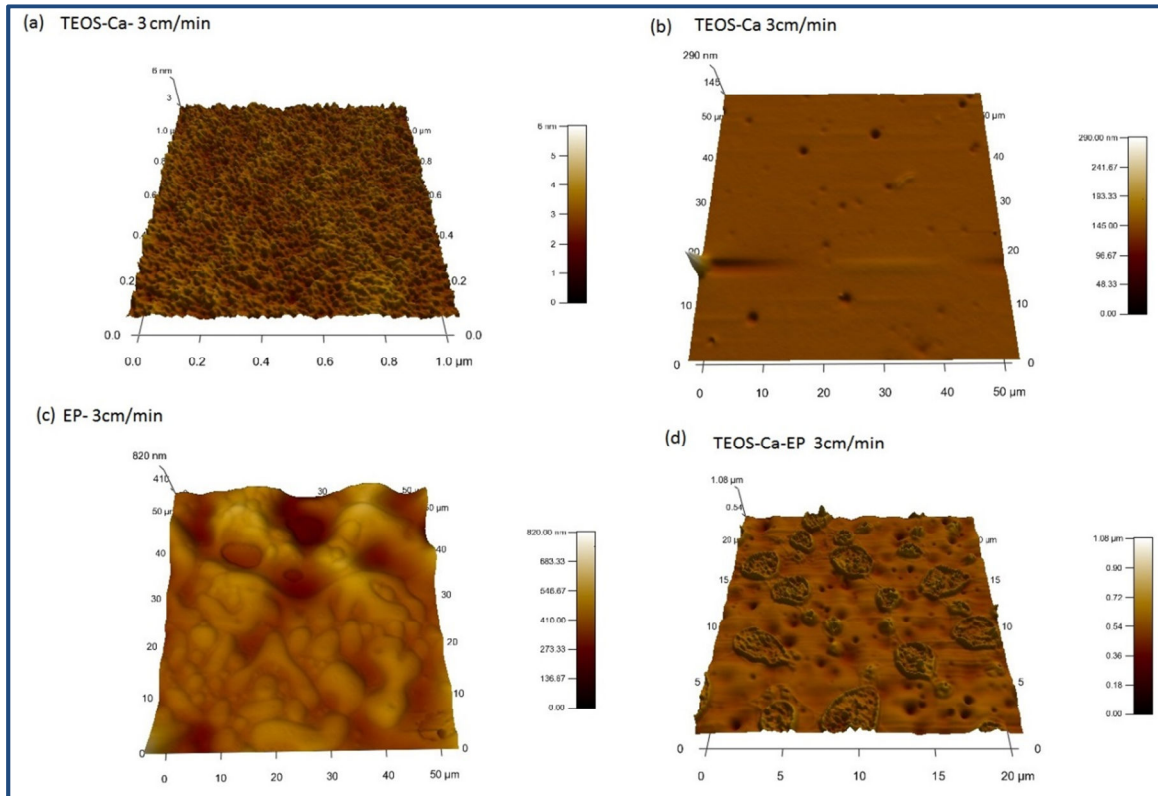
Os pH's medidos de todos os precursores e dos sóis compósitos, antes de se tornarem revestimentos, foram menores do que 7. Quanto às condutividades, os resultados obtidos foram bastante compatíveis, tendo em vista a natureza molecular do TEOS e do etanol, enquanto os sóis contendo cálcio apresentam condutividades mais elevadas.

*Tabela 4.2* – Condutividade e pH

REAGENTES PRECURSORES e SÓIS COMPÓSITOS	pH	Condutividade/ mS.cm <sup>-1</sup>
EP	5,3	0,442
TEOS	4,4	0,0002
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	6,02	21,8
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH absoluto	~7,0	0,022
TEOS-Ca	2,0	1,05
TEOS-Ca-EP	3,0	2,7

#### 4.3.2- Caracterização das superfícies dos revestimentos

As imagens de topografia dos filmes de EP, TEOS-Ca e TEOS-Ca-EP depositados sobre vidro por dip-coating encontram-se na Figura 4.5. As topografias dos filmes diferem muito entre si, mesmo se considerarmos que as imagens foram obtidas para diferentes áreas. O filme binário de TEOS-Ca (Fig 4.5a) exibe um pequeno relevo (1 µm x 1 µm) que praticamente desaparece quando a área monitorada é 2500 vezes maior (Fig 4.5b). O filme de EP (Fig 4.5c) tem uma topografia bastante acidentada com aspecto volumoso. O relevo do filme de TEOS-Ca-EP (Fig. 4.5d) revela a existência de mais de uma fase (20 µm x 20 µm). Nesse filme, como a textura passou a ser bastante diferente das anteriores, é possível que algum tipo de interação química tenha ocorrido entre os precursores ou que algum processo de segregação se deu durante a secagem. As espessuras aproximadas dos filmes foram 150 nm (TEOS-Ca); 820 nm (EP) e 660 nm (TEOS-Ca-EP).



**Figura 4.5** – Representação tridimensional das imagens por AFM das superfícies dos revestimentos obtidos por imersão em EP e nos sóis de TEOS-Ca e TEOS-Ca-EP, todos com velocidade de emersão igual a 3 cm/min.

#### 4.3.3- Atividade microbiológica dos revestimentos

As atividades microbiológicas dos filmes de EP, TEOS-Ca e TEOS-Ca-EP foram avaliadas em função do percentual de inibição do crescimento de bactérias no meio BHI, conforme a relação descrita na Equação 4.1. O cálculo se baseia nas médias das absorvâncias, obtidas em 490 nm, das soluções dos tubos de teste e de controle.

$$\% \text{ Capacidade Inib} = \left[ 1 - \left( \frac{\text{Abs AM} - \text{Abs Br}}{\text{Abs CP} - \text{Abs CN}} \right) \right] * 100 \quad \text{Equação 4.1}$$

Onde

Abs = absorção média das replicatas

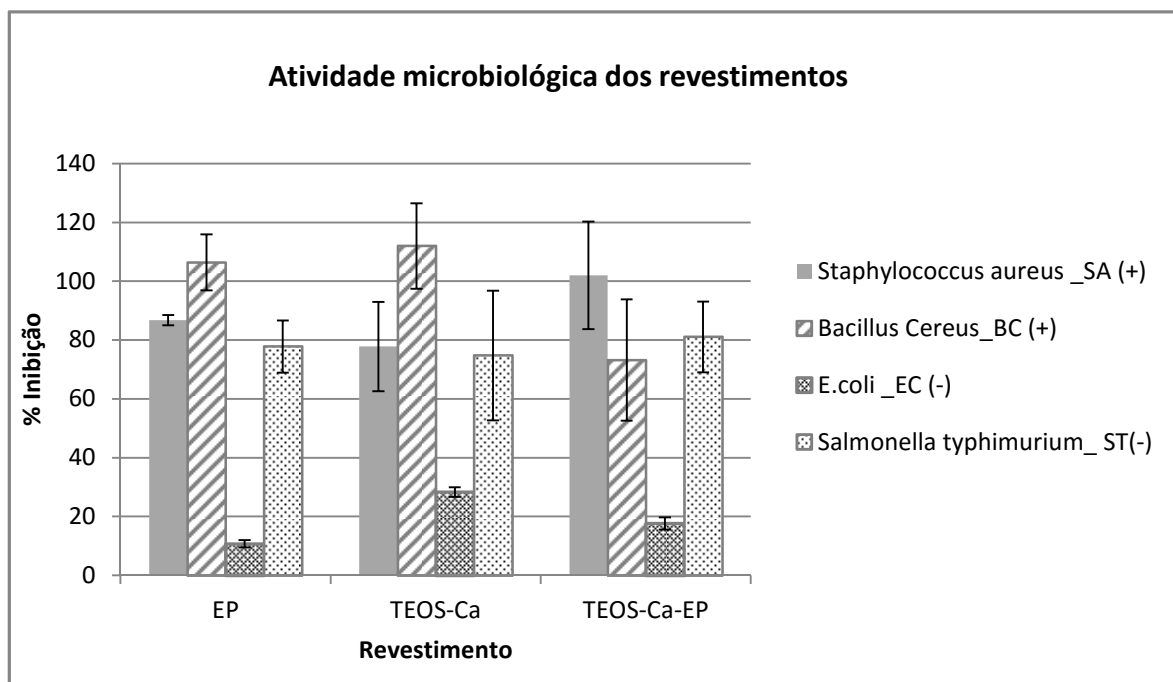
AM = amostra do revestimento (revestimento em meio com bactéria)

Br = branco do revestimento (revestimento em meio sem bactéria)

CP = controle positivo (meio com bactéria)

CN = controle negativo (meio sem bactéria)

Os dados experimentais de absorvância foram submetidos ao tratamento estatístico e os resultados obtidos podem ser visualizados e comparados no gráfico da Figura 4.6.



**Figura 4.6** - Avaliação dos filmes usados como revestimento quanto à capacidade inibitória do crescimento de bactérias gram-negativas e gram-positivas.

Os testes de Tukey e de Bonferroni foram usados para avaliar se as médias usadas para construir o gráfico da Figura 4.6 poderiam ser consideradas estatisticamente diferentes sob o critério de 95% de confiança. O resultado de significância do teste de Tukey (Tabela 4.3) é binário, ou seja, 0 (zero) ou 1 (um). Quando o índice da coluna “Sig Flag” da tabela é igual à unidade as médias são significativamente diferentes; por outro lado, se for igual a zero, não existe diferença significativa entre os dados.

Os resultados dos testes microbiológicos analisados segundo os testes de Tukey mostram que o filme de EP é igualmente inibidor para o par de bactérias *Staphylococcus aureus* (SA) e *Bacillus cereus* (BC); e para o par *Staphylococcus aureus* (SA) e *Salmonella typhimurium* (ST); que inibe mais o crescimento da *Bacillus cereus* (BC) do que da *Salmonella typhimurium* (ST) e que praticamente não inibe o crescimento de *Escherichia coli* (EC). Para o filme de TEOS-Ca, os resultados são semelhantes, exceto pelo fato que também não é possível escalonar a atividade deste revestimento entre as bactérias *Bacillus cereus* (BC) e *Salmonella typhimurium* (ST), pois os resultados são estatisticamente iguais. Apesar da atividade inibitória do filme de TEOS-Ca sobre *Escherichia coli* (EC) ainda ser baixa, o resultado é melhor do que aquele obtido para EP. Em relação ao filme de TEOS-Ca-EP, observamos que a atividade inibitória ao crescimento das bactérias *Staphylococcus aureus* (SA) é estatisticamente igual ao crescimento da bactéria *Salmonella typhimurium* (ST) e que o crescimento das *Bacillus cereus* (BC) e *Salmonella typhimurium* (ST) são igualmente inibidos.

**Tabela 4.3** – Significância das diferenças avaliadas pelo teste de Tukey entre os percentuais médios de inibição do crescimento das bactérias na presença dos revestimentos investigados

EP		Índice	Diferença média	Erro Padrão	DF	t  valor	Prob> t	Alfa	Sig Flag	95% LCL	95% UCL
SA	BC	0	0.118	0.04606	9	3.62287	0.11557	0.05	0	-0.0258	0.2618
SA	EC	1	-0.70925	0.04606	9	21.7756	3.14E-07	0.05	1	-0.85305	-0.56545
SA	ST	2	-0.05375	0.04606	9	1.65025	0.66068	0.05	0	-0.19755	0.09005
BC	EC	3	-0.82725	0.04606	9	25.39847	1.45E-09	0.05	1	-0.97105	-0.68345
BC	ST	4	-0.17175	0.04606	9	5.27312	0.02019	0.05	1	-0.31555	-0.02795
EC	ST	5	0.6555	0.04606	9	20.12535	7.45E-07	0.05	1	0.5117	0.7993
TEOS_Ca		Índice	Diferença média	Erro Padrão	DF	t  valor	Prob> t	Alfa	Sig Flag	95% LCL	95% UCL
SA	BC	0	0.22033	0.07066	6	4.40973	0.07475	0.05	0	-0.02428	0.46494
SA	EC	1	-0.44867	0.07066	6	8.97957	0.00291	0.05	1	-0.69328	-0.20406
SA	ST	2	-0.01767	0.07066	6	0.35358	0.99393	0.05	0	-0.26228	0.22694
BC	EC	3	-0.669	0.07066	6	13.3893	0.00033	0.05	1	-0.91361	-0.42439
BC	ST	4	-0.238	0.07066	6	4.76331	0.05572	0.05	0	-0.48261	0.00661
EC	ST	5	0.431	0.07066	6	8.62599	0.00359	0.05	1	0.18639	0.67561
TEOS_Ca_EP		Índice	Diferença média	Erro Padrão	DF	t  valor	Prob> t	Alfa	Sig Flag	95% LCL	95% UCL
SA	BC	0	-0.18675	0.05185	9	5.09318	0.0244	0.05	1	-0.3486	-0.02487
SA	EC	1	-0.75975	0.05185	9	20.7204	5.50E-07	0.05	1	-0.9216	-0.59787
SA	ST	2	-0.1225	0.05185	9	3.34091	0.15462	0.05	0	-0.2844	0.03938
BC	EC	3	-0.573	0.05185	9	15.6272	7.41E-06	0.05	1	-0.7349	-0.41112
BC	ST	4	0.06425	0.05185	9	1.75227	0.61973	0.05	0	-0.0976	0.22613
EC	ST	5	0.63725	0.05185	9	17.3796	2.94E-06	0.05	1	0.47537	0.79913

Nenhum dos revestimentos testados foi eficiente para inibir acima de 30% o crescimento da bactéria EC. Entretanto, todos os revestimentos apresentaram capacidade inibitória maior que 70% para as bactérias BC, SA e ST. O filme de TEOS-Ca apresentou a maior média de capacidade inibitória para o crescimento das bactérias BC, seguido pelo filme de EP. Por outro lado, o filme de TEOS-Ca-EP foi o que mais inibiu o crescimento das bactérias ST e SA, enquanto o filme de EP apresentou grande eficiência na inibição do crescimento de bactéria gram-positiva BC. Por terem uma barreira externa que não permite a entrada de algumas substâncias, as bactérias gram-negativas são mais resistentes do que as gram-positivas. Dessa forma, os resultados obtidos para os filmes de TEOS-Ca-EP, TEOS-Ca e EP em relação às bactérias *Salmonella typhimurium* pode ser considerado relevante.

#### 4.4- CONCLUSÃO

Todos os revestimentos obtidos sob as condições experimentais reportadas exibiram boa aderência ao vidro (substrato), o que permitiu a comparação quanto à eficiência da capacidade inibitória. Os resultados apresentaram concordância com a literatura em relação à maior eficiência da inibição para as bactérias gram-positivas do que para a *E. coli*. Levando em consideração o erro experimental, a capacidade de inibição do crescimento da bactéria gram-negativa *S. typhimurium* foi relevante e equivalente à eficiência alcançada com as bactérias gram-positivas, mas admitimos que para uma melhor avaliação, seria necessário maior número de replicatas para os testes realizados.

Apesar da baixa inibição do crescimento da *E. coli*, o resultado não pode ser considerado ruim, pois apenas uma condição experimental foi avaliada. Diante da falta de informação do comportamento do sistema em diferentes concentrações de bactérias, não foi possível inferir se a baixa capacidade de inibição dos revestimentos se deu por saturação do meio ou por inatividade do filme. A

literatura cita casos em que alguns tipos de própolis não possuem capacidade inibitória para o crescimento de *E. coli*<sup>139</sup> e outros em que a atividade observada é menor do que para *S. typhiurium*<sup>226</sup>.

Os revestimentos obtidos a partir de sóis devem ser avaliados com outras concentrações do extrato etanólico de própolis e outras velocidades de emersão.

## Capítulo 5- ESTUDO ELETROQUÍMICO DOS AÇOS CARBONO SAE 1020 E INOX AISI 409 EM MEIO SALINO NA PRESENÇA DE PRÓPOLIS

### 5.1- INTRODUÇÃO

No estudo de um processo corrosivo devem ser consideradas as variáveis dependentes do material metálico, da forma do emprego e do meio corrosivo. Alguns métodos adotados para diminuir a taxa de corrosão dos materiais metálicos se baseiam na modificação do meio corrosivo, outros na modificação da constituição do metal ou ainda no uso de revestimentos protetores<sup>20</sup>. Dessa forma, a confirmação da utilidade da própolis como anticorrosivo depende da caracterização dos referidos substratos e das respostas obtidas quando os substratos e o meio corrosivo são modificados.

A prevenção da corrosão do aço inox de baixos teores de níquel e molibdênio e de aço carbono por revestimentos orgânicos tem sido continuamente investigada em virtude do custo atrativo desses materiais. Os revestimentos orgânicos são formulações complexas que incluem os inibidores de corrosão como um dos seus componentes principais. Vários estudos apresentados na literatura correlacionam a atividade da molécula de inibidor à sua estrutura molecular. Alguns autores indicaram que a capacidade do inibidor para formar complexos com íons ferrosos ou férricos dissolvidos desempenha papel importante no mecanismo de inibição. Por outro lado, os sais de ácidos carboxílicos são capazes de diminuir a taxa de dissolução anódica de ferro, facilitando a formação e retenção de um filme de óxido passivo<sup>227</sup>. Os sais de ácidos carboxílicos aromáticos constituem alternativas viáveis devido à sua capacidade de inibição da corrosão de aço carbono em soluções neutras ou quase neutras e por sua natureza não tóxica<sup>71,228</sup>. Entretanto, muitos dos inibidores estudados são eficazes apenas quando presentes em concentrações superiores a uma concentração mínima crítica e em uma determinada faixa de pH. Sob o ponto de vista prático, os inibidores têm que ser eficientes em concentrações mais baixas possíveis, pois ter eficiência apenas em altas concentrações inviabiliza o uso, não só pelo custo, mas pela presença de altas concentrações nos efluentes<sup>63</sup>. Novos e mais eficazes inibidores de corrosão têm sido desenvolvidos como resultado de sua atuação em laboratório, no entanto, muitos não têm conseguido desempenho comparável no campo. A incapacidade de reproduzir e transferir o desempenho dos inibidores do laboratório para o campo continua a ser um desafio nos dias de hoje<sup>63</sup>.

O método científico pressupõe três etapas básicas: a hipótese (ideia ou suposição); a observação (experimentos) e a tese (confirmação e/ou explicação do fenômeno). Os resultados obtidos na caracterização do extrato etanólico da própolis (capítulo 3) indicam que, devido à sua constituição, a hipótese motivadora deste trabalho pode ser verdadeira, i. e., que este produto natural possa atuar como um revestimento anticorrosivo ou como um inibidor de corrosão para os aços carbono SAE1020 e inox AISI 409.

Neste capítulo serão apresentadas as metodologias adotadas para a investigação sobre o desempenho do extrato de própolis como inibidor no meio eletrolítico constituído de cloreto de sódio a 3,5% m/v e como revestimento do substrato no mesmo meio, além dos resultados obtidos e a avaliação crítica dos mesmos.

## 5.2- MATERIAIS E MÉTODOS

O diagrama da Figura 5.1 mostra a metodologia e as técnicas usadas para a caracterização dos substratos e para a investigação das propriedades eletroquímicas dos sistemas de interesse.

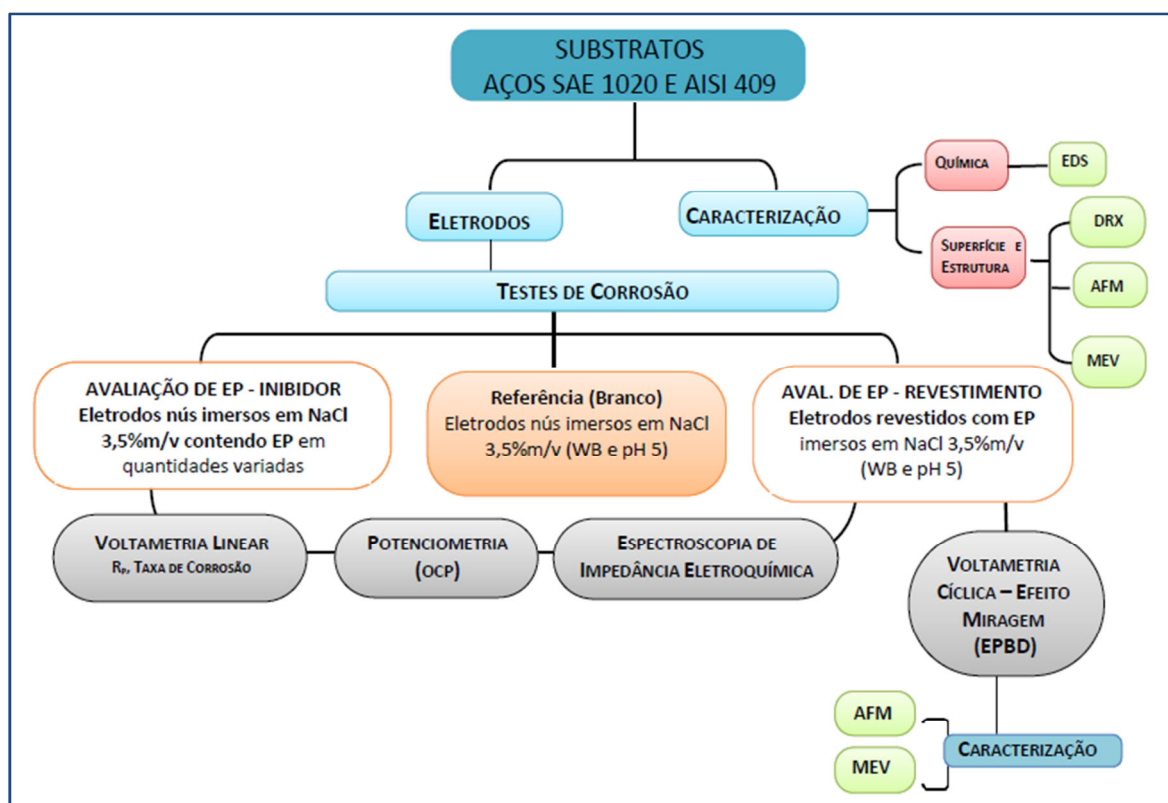


Figura 5.1 - Diagrama da metodologia adotada para o estudo da corrosão dos aços na presença da própolis (EP)

As técnicas de caracterização do substrato, embora tenham sido limitadas pela disponibilidade dos equipamentos, foram definidas em função da qualidade das informações fornecidas a respeito das propriedades iniciais e finais do material e/ou alterações decorrentes do uso do extrato de própolis.

As técnicas eletroquímicas (potenciometria, voltametria e espectroscopia de impedância eletroquímica) foram usadas visando à observação do processo corrosivo e à determinação de índices que permitem a avaliação do material de acordo com o desempenho. A sequência metodológica adotada teve como alvo, além da aquisição de dados termodinâmicos como o potencial de circuito aberto (OCP) e resistência à polarização, a obtenção de dados cinéticos que permitissem a estimativa da taxa de corrosão via polarização anódica. Esse conjunto de dados é importante para a classificação do inibidor (ou do revestimento) e avaliação da viabilidade do seu emprego em um determinado meio. Os dados de impedância eletroquímica, quando obtidos no OCP, permitem propor como a energia fornecida a um sistema é distribuída entre seus componentes. Sob o ponto de vista prático, tal distribuição é modelada como um circuito elétrico em termos de resistores, capacitores e indutores, arranjados em série e/ou em paralelo. Por este

modelo é possível avaliar tanto a natureza das interfaces existentes em um sistema eletrodo-eletrólito, como também das interfaces decorrentes de um processo corrosivo.

A sonda eletroquímica por deflexão do feixe laser (EPBD) é uma técnica hifenada da voltametria cíclica com o efeito miragem de concentração. Esta combinação foi empregada com o objetivo de verificar o mecanismo de transporte de íons nas imediações da interface metal-eletrólito, provocado pela passagem de uma corrente no eletrodo, na ausência e na presença do revestimento produzido pelo extrato de própolis.

## 5.2.1- Caracterização dos substratos desnudos

### 5.2.1.1- Preparo dos Substratos

Uma placa de aço inox AISI 409 fornecida pelo Laboratório de Materiais Cerâmicos (LMC) do Departamento de Engenharia Metalúrgica da UFMG e uma placa de aço carbono SAE 1020 adquirida no comércio local foram perfuradas para a retirada de discos com área igual a 1 cm<sup>2</sup>. Os discos foram polidos usando uma sequência de lixas d'água. A técnica de lixamento manual consiste em se lixar a amostra sucessivamente com lixas de granulometria cada vez menor, mudando-se de direção (90°) em cada lixa subsequente até desaparecerem os traços da lixa anterior. Todo o processo de lixamento é feito sob refrigeração com água. Por cerca de dois minutos em cada etapa, foram usadas lixas de 100, 220, 320, 400 e 600 mesh. O polimento fino foi alcançado com uma suspensão de alumina n°3 (0,3 micrometros) em feltro. Após a lavagem em água corrente os discos foram imersos em água destilada e mantidos em um banho de ultrassom para limpeza por 5 minutos. O procedimento do banho de ultrassom foi repetido por três vezes ou mais até que a água de lavagem estivesse límpida. Em seguida, os discos foram imersos em etanol anidro e submetidos a mais um ciclo de 3 minutos em banho de ultrassom. Para finalizar, os discos foram secos à temperatura ambiente e armazenados em dessecador evacuado até o momento do uso.

### 5.2.1.2- Análise Elementar (EDS)

A análise elementar qualitativa e quantitativa dos substratos polidos (AISI 409 e SAE 1020) foi realizada no espectrômetro de fluorescência de raios X - EDX800 da Shimadzu, com tubo de ródio (tensão de 50 KV e corrente de 20 µA) e detector Si(Li). A aquisição de dados teve duração de 100 segundos em atmosfera não evacuada. Após a identificação dos constituintes, a quantificação dos mesmos foi obtida por meio do software interno baseado no método dos parâmetros fundamentais.

### 5.2.1.3- Difractometria por raios X (DRX)

A caracterização dos substratos por difração de raios X foi obtida em um difratômetro Shimadzu, XRD-7000 com tubo de cobre monocromatizado (K alfa) sob potencial de 30 KV e corrente de 30 mA. O passo e a velocidade de varredura foram de 0,05° em 2θ e 4°/min, respectivamente.

#### 5.2.1.4- Microscopia por Força Atômica (AFM)

As imagens dos substratos foram obtidas no Centro de Microscopia (CM) da UFMG por meio do microscópio produzido pela Asylum Research, modelo MFP-3D, a 20 °C, no modo contato-intermitente (tapping) com uma sonda Olympus AC160TS. O cantilever usado foi de silício, em forma retangular, com uma constante de mola de 42 Nm<sup>-1</sup> e frequência de ressonância de 300 kHz.

#### 5.2.1.5- Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens das microestruturas dos substratos puros e revestidos, antes e após serem submetidos aos processos corrosivos foram obtidas nos microscópios eletrônicos de varredura Phenom (na época em demonstração no CM-UFMG) e no JEOL JSM-5310 (CDTN). Algumas amostras de substratos revestidos com extrato etanólico de própolis ou após serem submetidos à imersão em meio contendo o extrato foram submetidas ao processo de metalização para permitir a obtenção de imagens com potenciais mais elevados. Os espectros de EDS obtidos para as amostras submetidas à metalização exibem um pico de ouro resultante deste processo.

### 5.2.2- Avaliação do desempenho do extrato etanólico de própolis como inibidor de corrosão

#### 5.2.2.1- Preparo dos eletrodos de trabalho

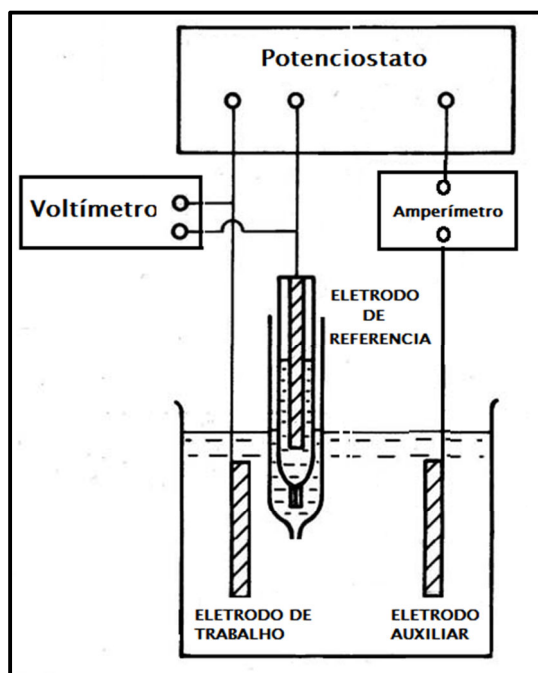
Os eletrodos de aço inox foram preparados a partir dos discos dos substratos de AISI 409 soldados a uma das pontas de uma haste de aço inox de aproximadamente 7 cm de comprimento. Cada eletrodo de aço carbono foi preparado a partir da solda de um disco SAE 1020 a um fio de cobre com dimensões semelhantes ao anterior. As soldas foram feitas por contato usando uma máquina de solda ponto KLEMMEN de 5 W de potência. Cada disco soldado ao fio foi inserido em um suporte (molde) de vidro e submetido ao embutimento a frio com resina auto-polimerizável. O embutimento é recomendado para que apenas uma face do eletrodo seja exposta ao meio eletrolítico, para proteger a solda e para facilitar tanto a manipulação quanto os polimentos posteriores. O embutimento a frio foi obtido pela transferência de um líquido viscoso, resultante da mistura de 10 mL de uma resina comercial (polímero de poliéster;  $d = 1,2 \text{ g/cm}^3$ ) com 3 gotas de catalisador BUTANOX ( $d=1,14 \text{ g/cm}^3$ ) para o interior do molde de vidro. A quantidade média consumida de resina em cada molde foi de aproximadamente 2,5 mL. A polimerização nessas condições ocorreu após 24 h, permitindo que o eletrodo suportasse um novo polimento para ter um acabamento uniforme. As etapas para construção dos eletrodos (discos brutos → polidos → eletrodo → embutimento) estão ilustradas na Figura 5.2.



Figura 5.2 - Etapas de construção do eletrodo: discos sem polimento, discos polidos, disco soldado à haste metálica e eletrodo após o embutimento.

### 5.2.2.2- Montagem da célula eletroquímica

Constituída de três eletrodos dispostos em um suporte e inseridos em um recipiente de vidro com capacidade volumétrica nominal de 50 mL, uma célula eletroquímica como a da Figura 5.3 foi usada em todos os experimentos de potenciometria, voltametria e impedância.



Os eletrodos de trabalho de aço carbono ou aço inox embutidos (WE), o eletrodo de referência de Ag/AgCl, Cl<sub>sat</sub> (RE) e o eletrodo auxiliar constituído de uma folha de 0,5cm<sup>2</sup> de platina fixada em um tubo de vidro selado (CE) foram conectados ao potenciostato e imersos na solução eletrolítica. A constituição do meio eletrolítico variou de acordo com o ensaio desejado.

Figura 5.3 - Célula eletroquímica – reservatório e eletrodos (RE;WE;CE) - acoplada ao potenciostato.

### 5.2.2.3- Meio eletrolítico

Os testes para avaliação do extrato etanólico de própolis, tanto como revestimento do eletrodo quanto como inibidor, tiveram como meio uma solução de NaCl a 3,5% m/v, em pH 5 e em pH próximo a 7 (WB). Nos ensaios destinados à avaliação do desempenho do extrato como inibidor foram transferidos 50, 75 e 100 µL do extrato etanólico de própolis para uma célula contendo 30

mL da solução eletrolítica de NaCl 3,5% m/v. Todos os testes foram realizados em triplicata e acompanhados por uma prova em branco (meio sem adição de extrato), produzindo uma matriz de 24 experimentos para cada tipo de aço. Os ajustes de pH foram alcançados por adições de soluções de HCl ou NaOH, ambas a 0,1 mol/L, sob o monitoramento de um eletrodo de vidro combinado indicador de pH conectado a um potenciômetro. A adição de ácido ou base forte à solução eletrolítica na faixa de pH estudada não teve a intenção de produzir o tamponamento do meio, apenas o ajuste do pH inicial do eletrólito. O tamponamento eficaz resultaria na introdução de outras espécies que provocariam alteração na constituição química do sistema sob investigação.

Para avaliar a variação do pH do meio em função da adição do extrato etanólico de própolis, mediu-se o pH das suspensões contendo 25, 50, 75 e 100 microlitros do extrato etanólico de própolis em 30 mL da solução eletrolítica de NaCl 3,5% m/v. Foram feitos ensaios em soluções sem ajuste inicial do pH e com ajuste inicial em pH 3, pH 4, pH 5, pH 6, pH 7, pH 8 e pH 9.

#### 5.2.2.4- Técnicas e métodos eletroquímicos de avaliação

Os experimentos destinados à obtenção dos dados necessários para o cálculo da taxa de corrosão e para o estudo do comportamento eletroquímico dos aços foram realizados em um potenciostato/galvanostato da Autolab modelo PGSTAT 302 (resolução igual a 0,03 pA; corrente limite de 2 A; potencial limite de 30 V) monitorado pelo software GPES (General Purpose Electrochemical System), combinado a um módulo de impedância FRA32M, controlado pelo software FRA (Frequency Response Analyser) versão 4.1. Embora este módulo permita varredura entre 10  $\mu$ Hz e 1 MHz e seja amplamente utilizado como uma ferramenta para investigar os mecanismos em estudos de corrosão por meio de simulação e ajustes das curvas, as leituras em frequências próximas ao limite inferior são muito vulneráveis a erros.

A sequência metodológica adotada para as medidas eletroquímicas visou à obtenção de dados de potencial e corrente para a determinação do potencial de circuito aberto (OCP), da resistência à polarização, impedância e taxa de corrosão. A sequência teve início com a estabilização e monitoramento do OCP por cerca de 3600 s. Em seguida foram realizados os ensaios de polarização linear que permitem a coleta dos dados da corrente nas proximidades do OCP ( $\pm 30$  mV)<sup>229</sup>, determinado na primeira etapa, a uma velocidade de 0,1667 mVs<sup>-1</sup> conforme recomendado pela ASTM<sup>230</sup>. Na terceira etapa foram realizadas as medidas de impedância eletroquímica (EIS) no OCP com a aplicação de perturbação com amplitude de  $\pm 10$  mV, usando a faixa entre 10 kHz e 5 MHz e com 8 pontos de coleta por década de frequência. A polarização potenciodinâmica, última etapa da sequência, é um ensaio destrutivo que permite avaliar a corrosão de forma acelerada. Para cobrir a região de Tafel o potencial aplicado variou entre -250 mV e +250 mV em relação ao OCP, sendo a varredura iniciada no potencial da extremidade esquerda do intervalo (catódica) e finalizada no potencial da extremidade direita (anódica). De acordo com a ASTM, os ensaios de polarização devem ser feitos em duas etapas distintas a partir do OCP<sup>231</sup>. Isso significa que a polarização catódica é obtida por meio da varredura no sentido decrescente de potencial a partir do OCP e que a polarização anódica é obtida do mesmo modo, porém no sentido positivo (potencial crescente). A curva completa de polarização é resultante da soma analítica dos dois ramos obtidos de forma independente, garantindo a isenção de interferências provocadas pela presença de resíduos ou defeitos decorrentes do histórico do ensaio. Embora não siga a recomendação, o procedimento

adotado neste trabalho tem sido frequentemente relatado em artigos relacionados aos estudos de corrosão<sup>56, 66, 232</sup>. A justificativa para adoção do método é a garantia de que o eletrodo se encontra completamente reduzido no início do ensaio e a polarização se dá completamente no sentido anódico. Todos os ensaios foram realizados em sistema aberto, sem agitação e na temperatura ambiente ( $25\text{ }^{\circ}\text{C} < T_{\text{amb}} < 28\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

É importante ressaltar que o procedimento a ser adotado para a avaliação da corrosão por meio de polarização potenciodinâmica varia em função do material do eletrodo e do meio eletrolítico. Como o aço carbono em meio cloreto é muito mais susceptível à corrosão generalizada do que à corrosão localizada, a taxa de corrosão, além dos parâmetros  $E_{\text{corr}}$  (potencial de corrosão) e  $j_{\text{corr}}$  (densidade de corrente de corrosão), é obtida usando as inclinações dos ramos catódico e anódico da curva de polarização, ou seja, pelo procedimento conhecido como varredura de Tafel. Por outro lado, o principal tipo de corrosão observado para o aço inox na presença de cloreto é a corrosão localizada e, por esta razão, o parâmetro mais importante para comparação entre materiais passa a ser o Epite (potencial de pite) e o aumento da densidade de corrente. Deve notar-se que o Epite varia de acordo com as condições metalúrgicas e eletroquímicas e, portanto, não é um parâmetro absoluto<sup>233</sup>. Como a literatura fundamental e as monografias sobre as técnicas eletroquímicas e seus recursos geralmente não é específica para diferentes constituições de materiais que pertencem à mesma classe (por exemplo: aços carbono e inox), o recurso técnico usado pode não ser o melhor para determinadas avaliações. Devido a esses fatos, não é raro encontrar a publicação das curvas de Tafel para estudos qualitativos ou como forma de comparação entre materiais iguais na presença de diferentes eletrólitos.

### 5.2.3- Avaliação do desempenho do extrato etanólico de própolis como revestimento anticorrosivo

#### 5.2.3.1- Preparo dos eletrodos de trabalho

Para a avaliação do desempenho anticorrosivo da própolis nos substratos, eletrodos de aço carbono foram submetidos ao processo de recobrimento. Usando um dip-coater CONSTRUMAQ (Figura 4.3 no capítulo 4), os eletrodos foram imersos em um recipiente contendo o extrato etanólico de própolis e emersos desse meio a uma velocidade próxima de 3 cm/min. Em seguida foram secos ao ar durante cerca de 60 minutos e armazenados em dessecador. Foram avaliados dois procedimentos alternativos para promover o recobrimento dos eletrodos: a dispersão do extrato sobre o substrato com um sistema de nebulização e usando uma adaptação técnica que simulou um *spin coater*.

#### 5.2.3.2- Meio eletrolítico

Os ensaios para avaliação do extrato etanólico de própolis como revestimento do eletrodo tiveram como meio uma solução de NaCl a 3,5% m/v, em pH 5 e sem ajuste de pH (WB). Os ajustes de pH foram alcançados por adições de soluções de HCl ou NaOH, ambas a 0,1 mol/L, sob o monitoramento de um eletrodo de vidro combinado indicador de pH conectado a um potenciômetro. Na ausência de EP adicionado, o meio é próximo ao neutro.

### 5.2.3.3- Técnicas eletroquímicas de análise

Todas as técnicas empregadas na avaliação do extrato etanólico de própolis como inibidor também serviram para avaliar o desempenho do extrato como recobrimento anticorrosivo. A sequência metodológica básica adotada para as medidas eletroquímicas foi a mesma que a anterior e visou à obtenção de dados de OCP, resistência à polarização, impedância e taxa de corrosão. Além das técnicas descritas, a avaliação eletroquímica do recobrimento foi realizada com o auxílio da voltametria cíclica (VC) e da técnica hifenada VC-PDB, que equivale à técnica conhecida como efeito miragem de concentração ou sonda eletroquímica de deflexão a laser (EPBD).

As medidas de deslocamento do feixe laser se baseiam na variação do índice de refração ao mesmo tempo em que é realizada a aplicação de potencial a uma taxa constante. O uso da EPBD nesta etapa do trabalho visou à observação do comportamento iônico na interface eletrólito-eletródo de aço carbono SAE 1020 desnudos e revestidos com o filme de própolis em meio contendo cloreto.

Os eletrodos de trabalho, de pseudo referência (fio de Ag) e auxiliar (uma placa de Pt) foram conectados a um potenciostato Omnimetra PG-39 e imersos em uma cubeta de vidro liso contendo uma solução de NaCl a 0,35% m/v, sem agitação a 25 °C. O índice de refração da solução do eletrólito foi inicialmente medido a 25 °C em um refratômetro Abbe 2WAJ. Uma fonte de HeNe com potência de 0,5 mW, modelo 1508P da JSJU, capaz de emitir um feixe laser com diâmetro igual a 48 micrometros e comprimento de onda igual a 633 nm foi posicionada paralelamente ao eletrodo de trabalho e mantida a 35,5 cm de distância do diodo fotossensível (detector de posição - PSD). Os eletrodos foram submetidos a cinco ciclos voltamétricos entre -0,9 V a -0,2 V versus Ag aplicados a uma taxa de 10 mV/s. As deflexões do feixe laser e a corrente gerada foram registradas simultaneamente em função do potencial aplicado. O diagrama da montagem descrita pode ser visualizado na Figura 5.4.

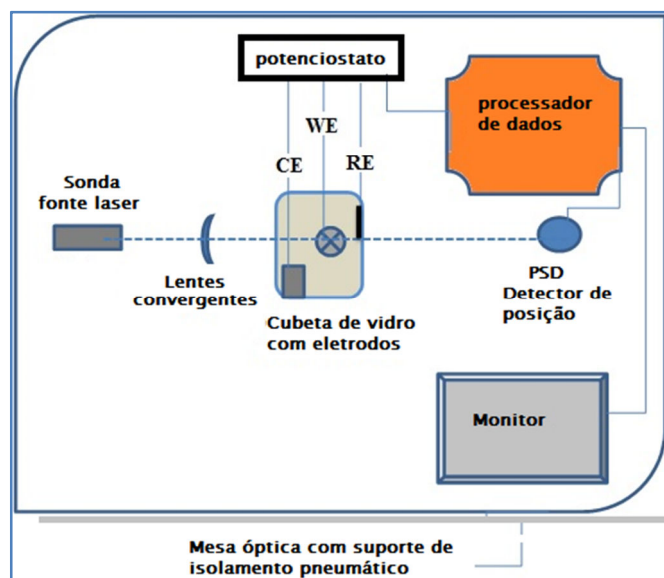


Figura 5.4 - Representação esquemática da montagem usada nos ensaios de VC-EPBD

#### 5.2.3.4- Avaliação da eficiência do extrato de própolis como revestimento anticorrosivo por técnicas de análise de superfície. (AFM e MEV)

Uma das técnicas empregadas na avaliação da corrosão é a medida da rugosidade da superfície gerada em decorrência da presença de produtos adsorvidos sobre a mesma. A rugosidade pode, dentre outros métodos, ser calculada a partir do *root mean square* (RMS), que fisicamente representa o desvio padrão da altura média da superfície. Muitas superfícies diferentes podem ter o mesmo valor de RMS, apesar de suas propriedades geométricas serem muito diferentes<sup>234,235</sup>.

No presente trabalho, a microscopia de força atômica (AFM) foi usada como uma técnica complementar para calcular a rugosidade e comparar as imagens das superfícies das interfaces metal/solução dos eletrodos de aço carbono, com e sem revestimento com EP, antes e após a polarização em solução de NaCl 3,5% m/v.

Um microscópio de força atômica Asilo MFP-3D foi utilizado para obter as imagens da superfície dos eletrodos no modo *tapping* utilizando uma sonda Olympus AC160TS e um cantilever de Si, retangular, de constante de mola igual a 42 N/m e que oscilou com uma frequência de ressonância nominal de 300 Hz. A área de digitalização selecionada nas imagens obtidas foi de 10  $\mu\text{m}$   $\times$  10  $\mu\text{m}$ .

As superfícies dos eletrodos de aço carbono, nú e revestido com EP, antes e após 68 horas de imersão em meio NaCl a 3,5% m/v foram observadas nas imagens capturadas em um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM 5310 que emprega uma fonte de elétrons de tungstênio e resolução de 4 nm.

### 5.3- RESULTADOS E DISCUSSÃO

Como alguns experimentos realizados envolveram os dois tipos de aços, sempre que possível os resultados serão apresentados visando à comparação dos mesmos. Da mesma forma, esta dinâmica será usada para apresentar os resultados dos sistemas na presença e na ausência de própolis, tanto nas avaliações como revestimento como nas avaliações como inibidor. Todavia, deve-se ressaltar que algumas comparações de resultados não se enquadram na mesma ordem em que foram apresentadas no item anterior, como nos casos das caracterizações por MEV e AFM, que tiveram como principal função revelar o desempenho do extrato de própolis como inibidor ou como revestimento após os ensaios de simulação de corrosão.

#### 5.3.1- Caracterização dos materiais de partida

Os dois procedimentos alternativos testados para promover o recobrimento dos eletrodos, ou seja, a dispersão do extrato sobre o substrato com um sistema de nebulização (método do spray) e a simulação de um *spin coater* proporcionaram revestimentos quase tão uniformes quanto aos obtidos pelo dip-coater, tendo em vista que os efeitos de borda foram menos pronunciados. Em virtude do arranjo disponível, o processo de recobrimento por spin coating forneceu bons revestimentos apenas sobre os discos sem embutimento. Dessa forma, o procedimento adotado

para o recobrimento foi o da nebulização do extrato. Nos eletrodos revestidos, a média do filme foi de  $15\pm 3$  micrômetros e o peso depositado foi de  $13\pm 3$  g / m<sup>2</sup>.

Neste item serão descritos os resultados das análises de caracterização química e estrutural dos substratos (aço carbono e aço inox) por EDX e DRX. As caracterizações por imagens dos substratos desnudos obtidas por AFM e MEV serão apresentadas e confrontadas com aquelas obtidas após os ensaios de corrosão para facilitar a avaliação do desempenho do extrato etanólico de própolis como anticorrosivo (inibidor ou revestimento).

### 5.3.1.1- Caracterização química elementar

Os teores de metais presentes nas amostras de aço inox AISI 409 e de aço carbono SAE 1020 determinados por EDS encontram-se na Tabela 5.1 e são condizentes com os dados disponíveis nos sítios virtuais de algumas indústrias siderúrgicas.

*Tabela 5.1* – Análise elementar dos substratos

SUBSTRATO	TEOR (%m/m)					
	Fe	Cr	Mn	Ni	Mo	C
Aço Inox AISI 409	86,2	13,5	<1	<0,1	<0,2	≤ 0,15
Aço carbono SAE 1020	99,2	-	0,45	-	-	0,20

### 5.3.1.2- Caracterização estrutural

As reflexões observadas nos ângulos (2θ) 44,55°, 64,85°, 82,25° e 98,8° dos difratogramas de raios X da Figura 5.5 correspondem, respectivamente, aos planos (110),(200),(211) e (220) do arranjo CCC dos aços analisados e estão de acordo com a literatura<sup>236, 237, 238</sup>. O parâmetro de rede, a<sub>0</sub>, do sistema cúbico foi calculado com os dados acima e resultou no valor igual a 2,87 angstroms.

Outras fases presentes nos aços inox, como carbeto de cromo e compostos intermetálicos, não produziram reflexões detectáveis por estarem presentes em baixas concentrações na rede cristalina. Dessa forma, essa técnica apenas confirmou o arranjo cristalino CCC das amostras dos aços. Difratogramas de raios X para aços inox AISI304 e AISI409 disponíveis na literatura também não exibem tais fases<sup>238,239</sup>. Em ambos os difratogramas, na região compreendida entre 17 e 20° (2θ), é possível observar uma pequena elevação que corresponde à fase amorfa Fe-C.

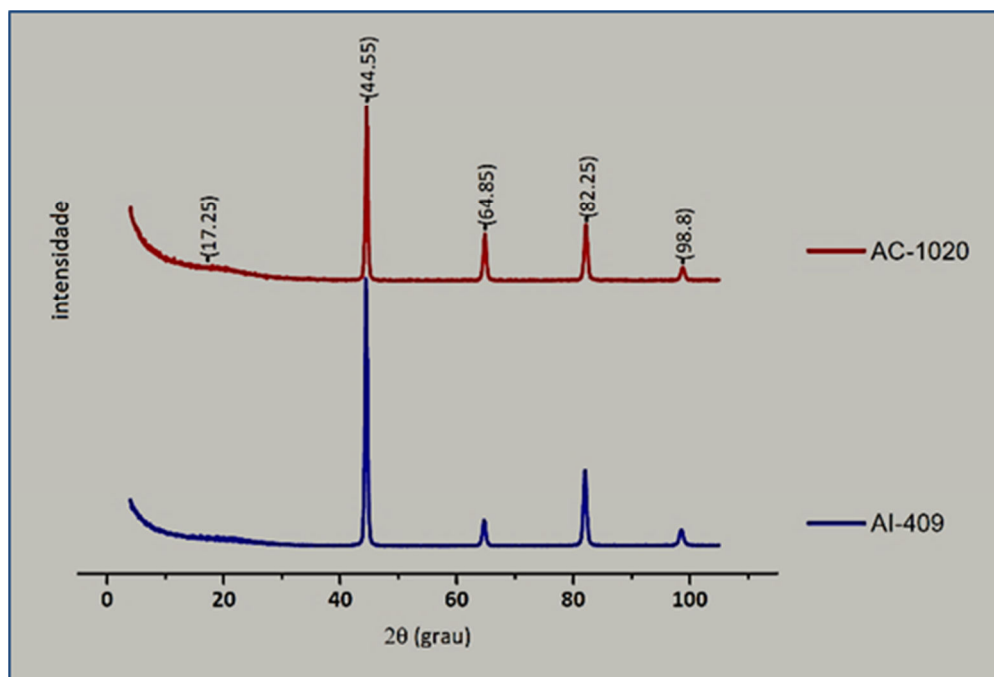


Figura 5.5 – Perfis dos substratos AC (SAE 1020) e Al (AISI 409) obtidos por difração de raios X.

### 5.3.2- Caracterização do meio eletrolítico

De acordo com o procedimento descrito no item 5.2.2.3, mediu-se o pH de cada suspensão obtida após adições de volumes crescentes de EP em 30 mL de solução de NaCl 3,5% m/v. As curvas da Figura 5.6 mostram que os ajustes iniciais do pH do meio, conforme esperado, não configuraram um tamponamento, tendo em vista que adições de pequenos volumes de extrato alteraram o pH inicial, exceto para a faixa de pH na qual o HCl atua de fato com um tampão. No meio WB, nota-se que na ausência de EP o pH é próximo a 7 e que as adições de EP entre 25 e 100 microlitros a este meio resultam em suspensões cujos pHs variam entre 6,3 a 5,1, respectivamente. Nota-se que mesmo para os meios que sofreram ajustes iniciais, o pH resultante nas suspensões após adições de apenas 25 microlitros de EP é sempre inferior a 7. Esse resultado confirma a composição proposta para o extrato etanólico no capítulo 3 em termos das formas disponíveis dos constituintes, ou seja, as espécies presentes na solução são predominantemente moléculas não dissociadas dos ácidos ou sais de caráter ácido, pois mesmo em concentrações extremamente baixas, o meio é ácido ou próximo ao neutro.

Na Figura 3.10 (ver item 3.3.6) a linha vertical (centrada em pH 5,3) passa sobre as curvas de distribuição indicando as espécies predominantes em uma solução concentrada do extrato. Conforme discutido acima, as suspensões obtidas pela diluição do extrato em soluções de NaCl, no meio sem ajuste, possuem pH entre 6,6 e 5, enquanto no meio ajustado inicialmente em pH 5, as adições resultaram em meios nos quais o pH se estabilizou entre 4,48 e 4,17, para as mesmas adições anteriores. Assim sendo, é de se esperar que as espécies predominantes nesses casos sejam semelhantes às do extrato concentrado, ou seja, as espécies derivadas de PC e DHCA totalmente protonadas são favorecidas. Para os outros constituintes, CA, FA e pCoA, há predominância de soluções contendo misturas das espécies. Para o ácido cafeico, a mistura

principal é  $H_3B+H_2B^-$ , enquanto que para os ácidos ferúlico e p-cumárico, as espécies que constituem a solução são  $H_2A$  e  $HA^-$ .

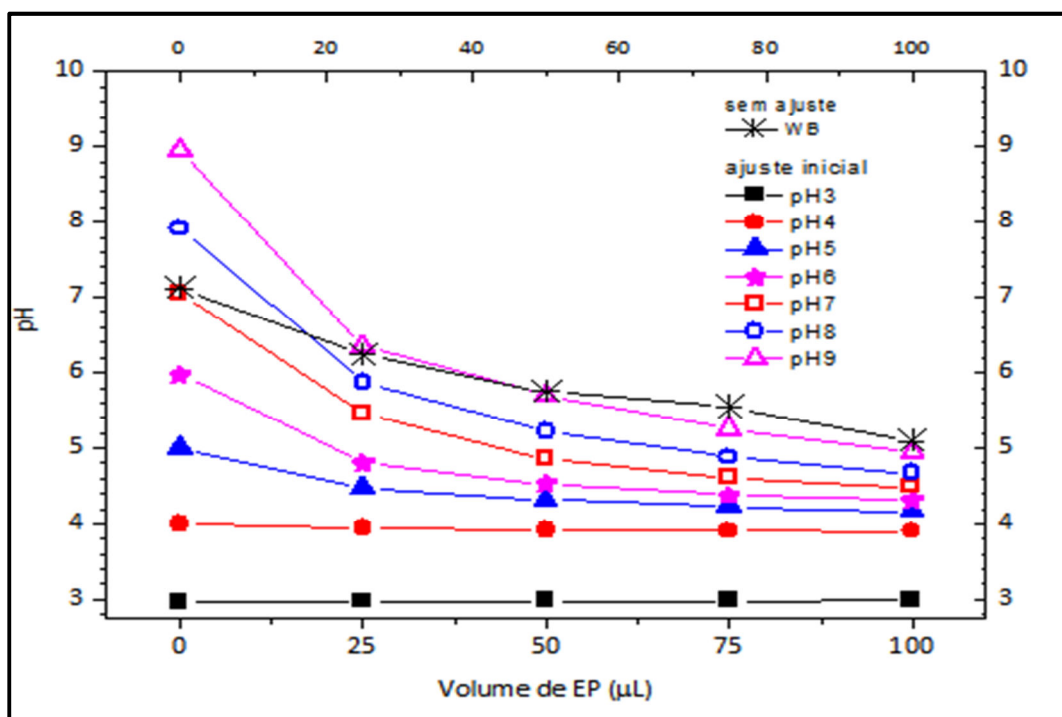


Figura 5.6 - Variação do pH do meio em função do volume de EP

### 5.3.3- Avaliação do desempenho eletroquímico do extrato etanólico de própolis como inibidor de corrosão dos aços carbono e inox em meio cloreto de sódio

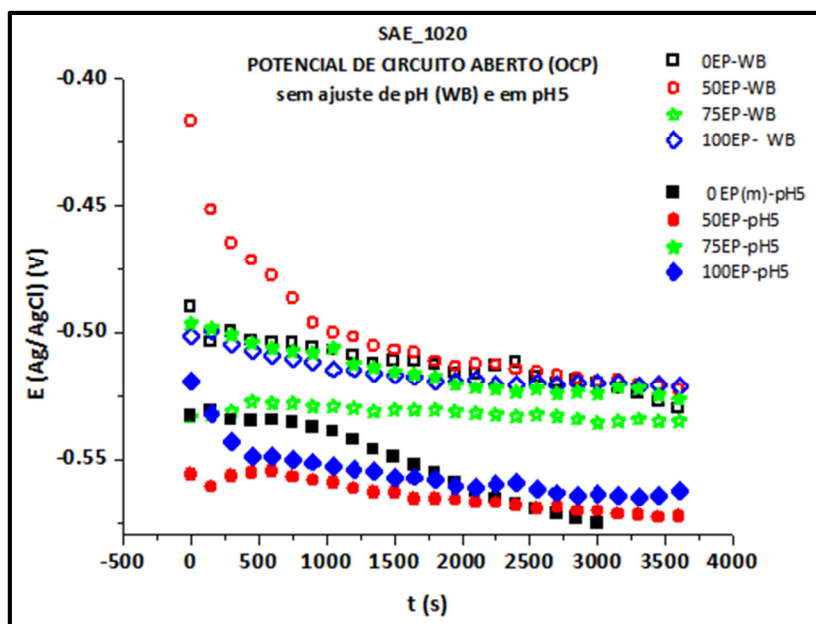
Neste item serão relatados e discutidos os resultados obtidos para os ensaios eletroquímicos realizados com eletrodos de aço carbono e inox imersos em solução de cloreto de sódio 3,5% m/v, sem ajuste de pH (WB) e em pH 5, na ausência e na presença de pequenos volumes da solução de extrato etanólico de própolis. Todas as medidas de potenciais aqui relatadas têm como referência o eletrodo de Ag/AgCl.

A despeito da existência de inúmeros artigos científicos sobre a atuação de produtos naturais como inibidores de corrosão, poucos são os estudos realizados sob as mesmas condições experimentais (substrato, meio eletrolítico, pH, atmosfera, etc.) empregadas no presente trabalho, dificultando a avaliação comparativa dos parâmetros eletroquímicos obtidos.

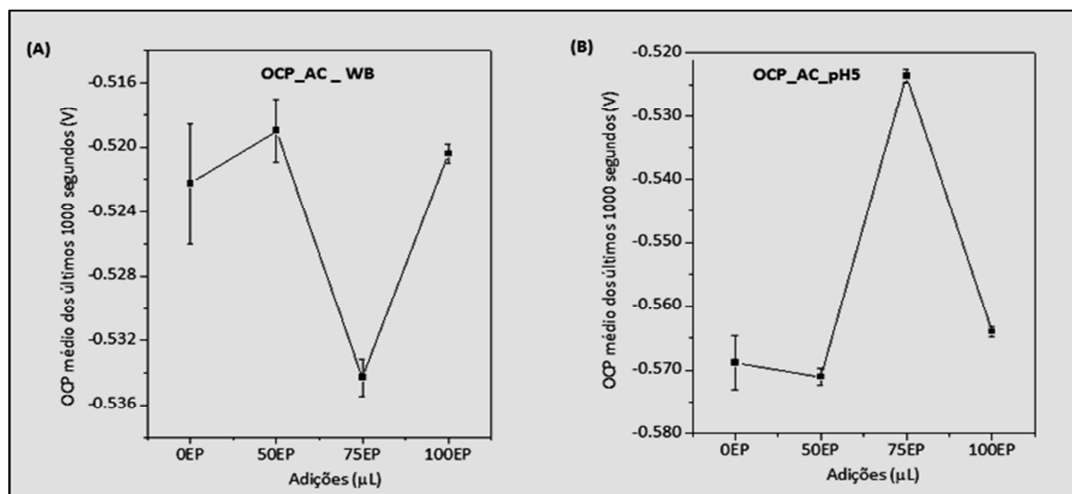
#### 5.3.3.1- Potencial de circuito aberto (OCP)

O monitoramento do OCP em função do tempo é considerado um importante parâmetro para avaliar a estabilidade do filme passivo sobre o aço. As curvas da Figura 5.7 mostram a variação das medidas de OCP durante 3600 s para eletrodos de aço carbono (SAE 1020), imersos em NaCl 3,5% m/v, na ausência e na presença de concentrações crescentes de extrato etanólico de própolis (EP),

com ajuste inicial em pH 5 e sem ajuste de pH (WB). As curvas de OCP durante 3600 segundos exibiram decaimento com o tempo dentro do período de realização dos ensaios, mostrando a ausência de formação de uma camada passiva. O grande decaimento observado apenas para o eletrodo de aço carbono imerso em NaCl 3,5 % m/v na presença de 50  $\mu$ L de EP no meio sem ajuste de pH (WB) sugere a presença inicial de algum óxido protetor na superfície do aço. Considerando apenas os últimos 1000 segundos de medida (Figuras 5.8 A e B), quando o potencial tem a menor variação, foi possível perceber que os OCPs dos eletrodos de aço carbono imersos em NaCl 3,5% m/v na presença de EP adquiriram maior estabilidade do que na ausência do extrato.



*Figura 5.7* – Perfis de OCP para o aço carbono (SAE 1020) em NaCl 3,5% m/v, na ausência e na presença de EP, sem ajuste do pH inicial (WB) e em pH 5 durante 3600 segundos de medida.



**Figura 5.8** - OCP médio do aço carbono (últimos 1000 segundos de medida), na ausência e na presença de EP, nas condições (A) WB e (B) pH5.

Os testes de comparação de média servem como um complemento para o estudo da análise de variância. Dentre os testes existentes nesta classe, o teste de Tukey foi usado como um recurso para avaliar se as diferenças entre as médias dos dados de OCP poderiam ser consideradas estatisticamente diferentes. Após a aplicação do teste de Tukey aos dados dos ensaios com o aço carbono verificou-se que não é possível avaliar comportamentos baseados em variações de potencial menores do que 20 mV nas condições em que os dados foram coletados. Por outro lado, aplicando o teste de Tukey às médias de OCP para cada ensaio durante os últimos 1000 segundos, verificamos que é possível comparar médias que diferem em até 2 mV, pois foram consideradas estatisticamente significantes. Dessa forma, na avaliação do comportamento médio dos OCPs para os eletrodos de aço carbono nos últimos 1000 segundos, foi possível avaliar que as adições de 50 e 100 microlitros de EP na condição WB (Figura 5.8 A) deslocaram ligeiramente o potencial para valores menos negativos quando comparado ao OCP na ausência do extrato. Contudo, esse comportamento não foi observado para adições de 75 microlitros. Quando comparamos o comportamento do OCP nas condições WB (Figura 5.8 A) e pH 5 (Figura 5.8 B), observamos que os potenciais exibidos nas adições de 75 microlitros são próximos. Todavia, na condição de pH 5, o perfil do potencial na presença de 75 microlitros foi o mais elevado da série, enquanto que, na condição WB, o perfil de OCP foi o mais negativo da série. De acordo com o resultado do teste de Tukey realizado para estas duas curvas, os dados são estatisticamente indistinguíveis (variação <2mV), ou seja, é possível inferir que adições de 75 microlitros afetam o OCP de modo, aparentemente, independente do pH, pois as curvas de OCP para eletrodos de aço carbono imersos nessas condições tendem aos mesmos valores.

As curvas da Figura 5.9 mostram a variação das medidas de OCP para eletrodos de aço inox (AIS 409) durante os últimos 1000 segundos da imersão em NaCl 3,5% m/v, na ausência e na presença de extrato etanólico de própolis (EP), com ajuste inicial em pH 5 e sem ajuste de pH (WB). De acordo com os resultados do teste de Tukey aplicado a cada grupo (pH 5 e WB), as médias são estatisticamente distinguíveis. As Figuras 5.10 A e B referem-se os OCPs médios nos últimos 1000 segundos em função das adições de EP. De acordo com as tendências observadas, o comportamento dos OCPs do aço inox na ausência e na presença de EP na condição WB se

assemelha ao comportamento do aço carbono, exceto pela adição de 100 microlitros de EP. Todavia, em pH 5, todas as adições de EP levaram o OCP para valores mais negativos, favorecendo a atividade corrosiva do meio. Este comportamento é completamente diverso ao observado para o aço carbono no mesmo meio.

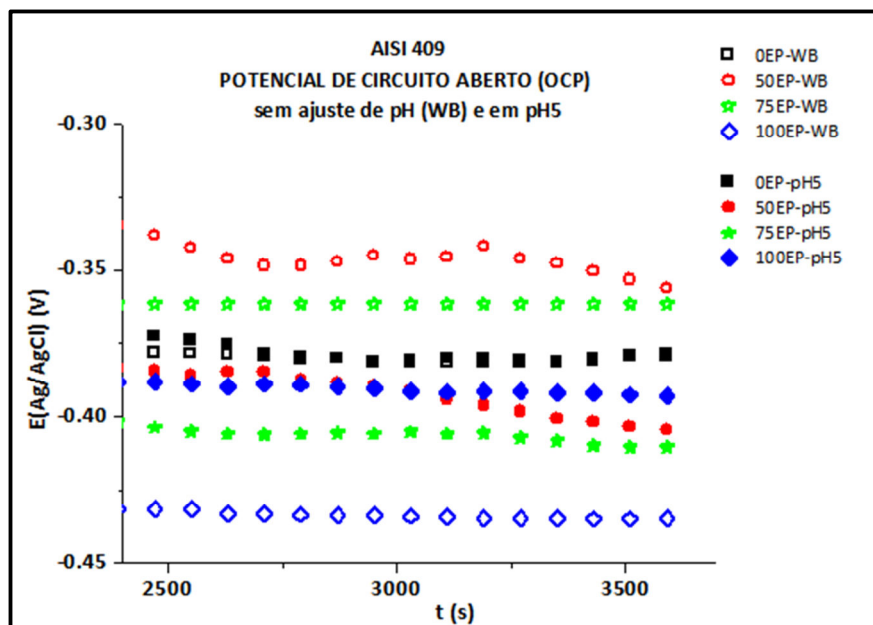


Figura 5.9 – Perfis de OCP para o aço inox (AISI 409) em NaCl 3,5% m/v, na ausência e na presença de EP, sem ajuste do pH inicial (WB) e em pH 5 durante os últimos 1000 segundos de medida.

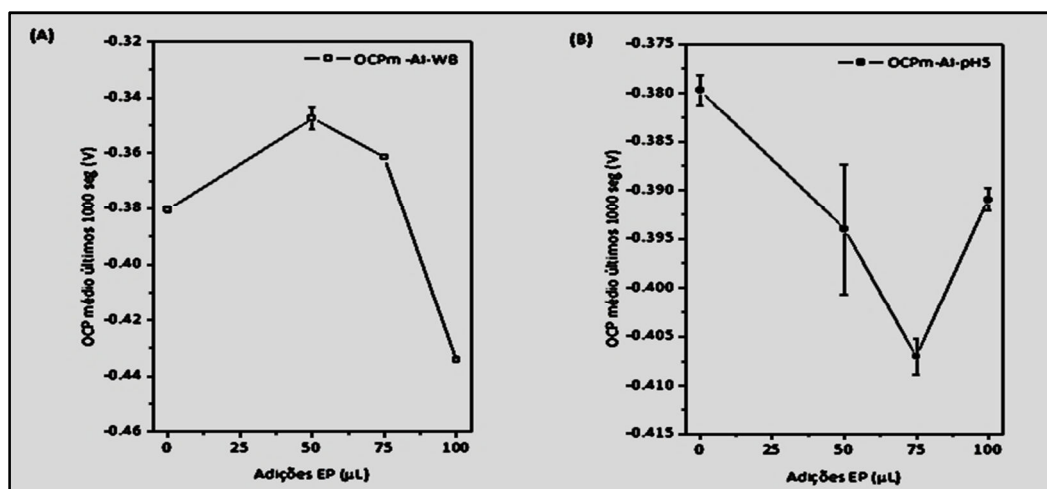


Figura 5.10 – OCP médio do aço inox (últimos 1000 segundos de medida), na ausência e na presença de EP, nas condições (A) WB e (B) pH5.

De acordo com a literatura, os inibidores podem ser classificados como mistos quando os deslocamentos de OCP provocados por eles são menores que  $\pm 85$  mV<sup>71</sup>. Os deslocamentos de OCP observados tanto para o aço SAE 1020 como para o aço AISI409 enquadram-se neste intervalo, o que pode ser um indicativo para a classificação do extrato etanólico como inibidor misto. Estudos de ácido ascórbico como inibidor de corrosão registraram aumento de OCP para o aço carbono, em pH 6 e na presença de sulfato, somente para concentrações de inibidor da ordem de 0,18 g/L<sup>71</sup>. Também para aço carbono, Souza et al<sup>228</sup> registraram decaimento do OCP na presença de ácido cafeico na faixa de concentração entre 0,18 e 1,8 g/L em meio sulfúrico 0,1 mol/L.

### 5.3.3.2- Resistência à polarização ( $R_p$ )

Os resultados dos ensaios de polarização linear para os aços carbono e inox, imersos em NaCl 3,5% m/v na ausência e na presença de extrato etanólico de própolis, sem ajuste de pH (WB) e em pH 5, podem ser comparados por meio das curvas de resistência à polarização em função do aumento da concentração de EP no meio (Figuras 5.11 A e B, respectivamente).

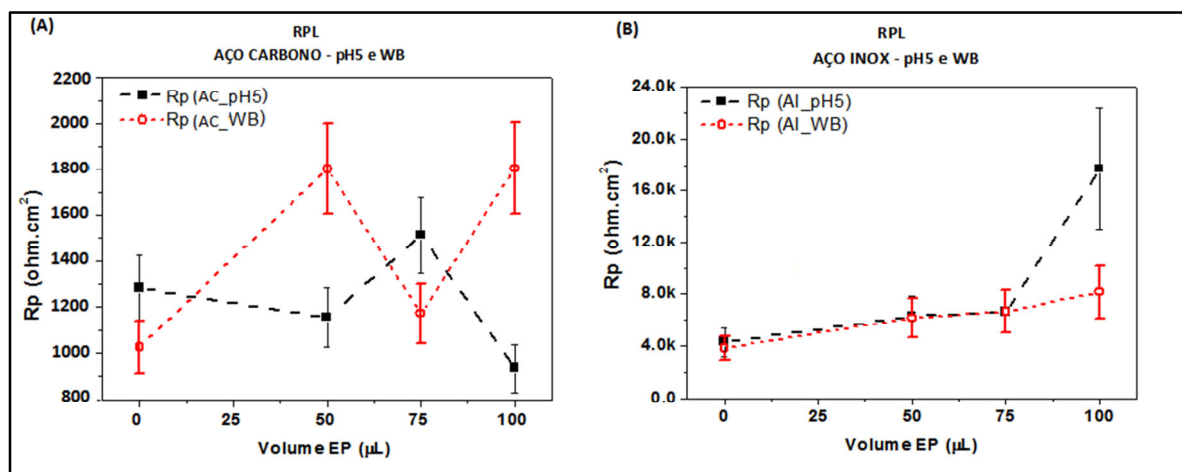


Figura 5.11 – Resistência à polarização ( $R_p$ ) para o aço carbono (A) e aço inox (B) imersos em NaCl 3,5% m/v nas condições WB e pH5.

Para o aço carbono na condição WB observou-se que a  $R_p$  foi superior para todas as adições do extrato. Na condição de pH 5, a  $R_p$  foi superior à do substrato na ausência do extrato apenas para a adição de 75 microlitros. Para o aço inox todas as adições de extrato provocaram aumento da  $R_p$  em relação à inicial, independentemente do pH do meio, confirmando a baixa probabilidade de corrosão uniforme. Este comportamento despertou atenção tendo em vista que houve uma tendência de decaimento do OCP para todas as adições de EP ensaiadas em pH 5.

As eficiências da inibição calculadas com os dados do ensaio de polarização linear encontram-se na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Eficiência da inibição (EI) baseada nos dados de polarização linear

Vol EP $\mu\text{L}$	Aço Carbono-WB		Aço Carbono-pH5		Aço Inox-WB		Aço Inox-pH5	
	$R_p^*$	%EI	$R_p^*$	%EI	$R_p^*$	%EI	$R_p^*$	%EI
0	1026	0	1282	0	3812	0	4298	0
50	1802	43	1155	-11	6150	38	6298	32
75	1172	12	1512	15	6659	43	6640	35
100	1805	43	934	-37	8157	53	18650	77

(\*) Ohm. $\text{cm}^2$

O valor médio de resistência à polarização ( $R_p$ ), calculado para o aço carbono na condição WB e na ausência do extrato etanólico de própolis, foi igual a 1,03 k $\Omega\text{cm}^2$ . Este resultado está de acordo com a literatura ( $\sim 1$  k $\Omega\text{cm}^2$ )<sup>240</sup> e confere credibilidade à qualidade da coleta de dados e resultados obtidos. Não foi possível avaliar os valores de  $R_p$  para o aço carbono na presença de extrato

etanólico de própolis, devido à inexistência de dados na literatura. Resistências à polarização da ordem de  $600 \Omega\text{cm}^2$  são relatadas para produtos orgânicos naturais que contém quercetina e são considerados inibidores de corrosão do aço carbono em concentrações da ordem de  $3 \text{ g/L}$  na presença de  $\text{HCl } 1 \text{ mol/L}$ <sup>241</sup>. No presente trabalho, as adições de 75 microlitros de extrato etanólico de própolis, que equivalem a cerca de  $0,3 \text{ g}$  de inibidor/L de eletrólito (concentração 10 vezes menor do que a usada na referência citada), resultaram em  $R_p$  igual a  $1500 \text{ ohm.cm}^2$  na presença de cloreto em pH 5.

Os resultados obtidos para a eficiência da inibição com os dados de resistência à polarização serão discutidos e comparados àqueles obtidos por polarização potenciodinâmica (Tafel) no item a seguir.

### 5.3.3.3- Polarização potenciodinâmica

Os dados cinéticos das reações anódica e catódica que ocorrem na superfície dos eletrodos de aço SAE 1020 e AISI 409 em solução de  $\text{NaCl } 3,5\% \text{ m/V}$  com diferentes adições de extrato etanólico foram obtidos por meio de medidas de polarização. As curvas de polarização potenciodinâmica para os eletrodos nas condições estudadas encontram-se na Figura 5.12 (eletrodos de aço carbono) e na Figura 5.13 (eletrodos de aço inox). Os valores dos potenciais de corrosão, das constantes de Tafel (ba e bc), das densidades de corrente de corrosão ( $j_{\text{corr}}$ ) e da taxa de corrosão (TC), todos obtidos por meio do software GPES v 4.1 encontram-se na Tabela 5.3 (aço carbono) e Tabela 5.4 (aço inox).

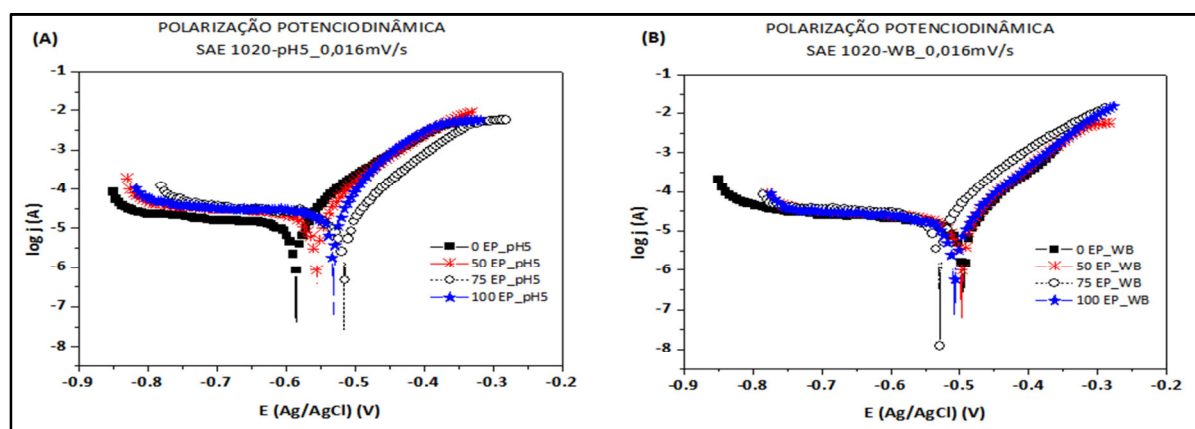


Figura 5.12 – Curvas de polarização para uma série de eletrodos de aço carbono imersos em  $\text{NaCl } 3,5\% \text{ m/v}$  na ausência e na presença de EP, em (A) pH 5 e (B) WB.

É importante ressaltar que as taxas de corrosão do aço inox calculadas por meio das constantes de Tafel não refletem a corrosão localizada, principal forma de corrosão desse material. Dessa forma, os resultados devem ser usados apenas como meio para avaliar a tendência dos efeitos produzidos pela presença do extrato de própolis. Um ponto a ser considerado é que a medida da densidade de corrente nos eletrodos de aço inox pode ser útil para avaliar a contribuição do extrato de própolis na formação da camada passiva de óxido de cromo, já que a passivação só ocorre após a corrosão inicial. Isso significa que um aumento da densidade de corrente pode ser benéfico nesse caso.

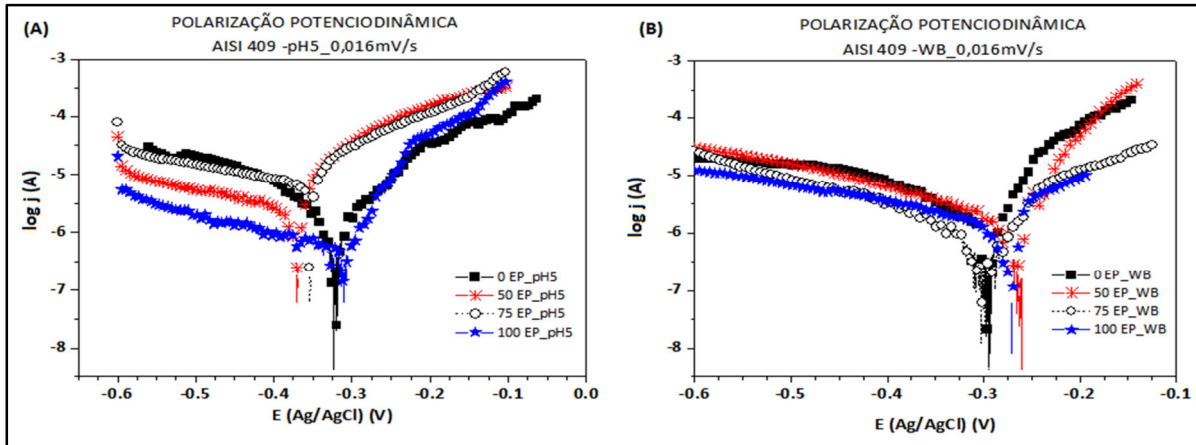


Figura 5.13 – Curvas de polarização para uma série de eletrodos de aço inox imersos em NaCl 3,5% m/v na ausência e na presença de EP em (A) pH 5 e (B) WB.

O Quadro 5.1 contém as informações sobre os dados usados nos cálculos da taxa de corrosão dos aços estudados. Os parâmetros eletroquímicos calculados após os ajustes das curvas ( $E_{corr}$  e  $j_{corr}$ ) estão dispostos na Figura 5.14.

Quadro 5.1– Densidade e equivalente grama – aços SAE 1020 e AISI 409

ELETRODO	DENSIDADE ( $\text{g.cm}^{-3}$ )	EQUIVALENTE GRAMA ( $\text{g.eq}^{-1}$ )
Aço carbono SAE 1020	7,85	28,15
Aço Inox AISI 409	7,68	25,87

Tabela 5.3 – Parâmetros de polarização potenciodinâmica para eletrodos de aço carbono SAE1020 imersos em NaCl 3,5% m/v, em pH 5 e sem ajuste inicial de pH, na ausência e na presença de extrato etanólico de própolis (EP).

MEIO	ADIÇÕES de EP ( $\mu\text{L}$ )	AC - PARÂMETROS DE POLARIZAÇÃO (TAFEL)*					Erro $\chi^2$
		$E_{corr}$ V(Ag/AgCl/sat)	$J_{corr}$ $\text{A.cm}^{-2}$	$\beta_a$ mV/dec	$\beta_c$ mV/dec	TC mm/ano	
NaCl 3,5% m/v pH5	0	-0,585	1,11E-05	58,3	-193	1,31E-01	4,5E-11
	50	-0,555	6,84E-05	94,9	-259	8,02E-01	3,2E-09
	75	-0,514	3,72E-05	85,1	275	4,36E-01	4,9E-09
	100	-0,530	1,28E-04	85,5	-182	1,49	1,5E-07
NaCl 3,5% m/v (WB)	0	-0,494	3,14E-05	89,2	-915	3,68E-01	8,0E-09
	50	-0,497	3,81E-05	84,8	-196	4,47E-01	4,5E-09
	75	-0,529	9,55E-05	108	-256	1,12	2,6E-06
	100	-0,508	1,44E-05	73,2	-188	1,69E-01	1,1E-07

\*Nos experimentos de voltametria linear (pol potenciodinâmica) o erro experimental médio na variável dependente foi de 5%.

**Tabela 5.4** – Parâmetros de polarização potenciodinâmica para eletrodos de aço inox AISI 409 imersos em NaCl 3,5% m/v na ausência e na presença de extrato etanólico de própolis (EP).

MEIO	Adições de EP (μL)	AI – PARÂMETROS DE POLARIZAÇÃO (TAFEL)*					
		$E_{corr}$ V(Ag/AgCl/sat)	$J_{corr}$ A.cm <sup>-2</sup>	$\beta_a$ mV/dec	$\beta_c$ mV/dec	TC mm/ano	Erro $\chi^2$
NaCl 3,5% m/v pH5	0	-0,316	1,181E-6	74,2	-107	1,302E-02	9,6E-10
	50	-0,370	2,755E-6	38,4	-451	3,037E-02	1,6E-10
	75	-0,354	8,926E-6	75,3	-634	9,838E-02	6,9E-09
	100	-0,311	4,049E-7	45,1	-273	4,462E-03	4,4E-10
NaCl 3,5% m/v (WB)	0	-0,293	1,801E-6	64,0	-170	1,985E-02	1,9E-07
	50	-0,260	2,117E-6	25,0	-284	2,333E-02	1,2E-09
	75	-0,269	2,36E-6	33,0	-403	2,602E-02	1,3E-09
	100	-0,271	1,887E-6	92,4	-403	2,08E-02	1,4E-09

\*Nos experimentos de voltametria linear (polarização potenciodinâmica) o erro experimental médio na variável dependente foi de 5%

Para o aço inox, a única condição em que o extrato proporcionou redução da densidade de corrente em relação à condição inicial, e conseqüentemente atuou como inibidor de corrosão, foi após a adição de 100 microlitros, para um meio ajustado inicialmente em pH 5. A adição de igual volume de EP também provocou redução da corrente de corrosão do aço carbono, porém na condição WB. Deve-se notar que os ensaios com adições de 100 microlitros apresentaram desvios experimentais maiores que os anteriores, o que faz com que a atribuição de propriedades inibidoras nessa condição seja feita com cautela.

Em relação aos potenciais de corrosão, todos os deslocamentos observados tanto para o aço inox quanto para o aço carbono, em ambas os meios, são menores que  $\pm 80$  mV, conferindo pouca relevância a estas variações. As curvas da Figura 5.6 mostram que, nos meios não ajustados e ajustados em pH > 4, existe uma tendência para que o pH se estabilize entre 4 e 5 após adição de 100 microlitros de EP ao meio, independentemente do pH ajustado inicialmente. Este fato justifica a tendência para a proximidade dos potenciais de corrosão ( $E_{corr}$ ), tanto do aço inox como do aço carbono, nos dois meios. As pequenas variações observadas para os deslocamentos de  $E_{corr}$  no sentido anódico foram observadas na presença do aumento do volume de EP adicionado em pH 5. O significado de uma pequena variação de  $E_{corr}$  provocada pela presença de inibidores é que o inibidor pode retardar tanto a reação de oxidação do ferro metálico a Fe(II) como a de produção de hidrogênio molecular na superfície do eletrodo<sup>228</sup>. Assim é possível propor que os compostos presentes no extrato possuem propriedades inibidoras em meio levemente ácido, o que corrobora a suposição de que os compostos presentes no extrato podem atuar como inibidores mistos quando se encontram predominantemente em suas formas protonadas.

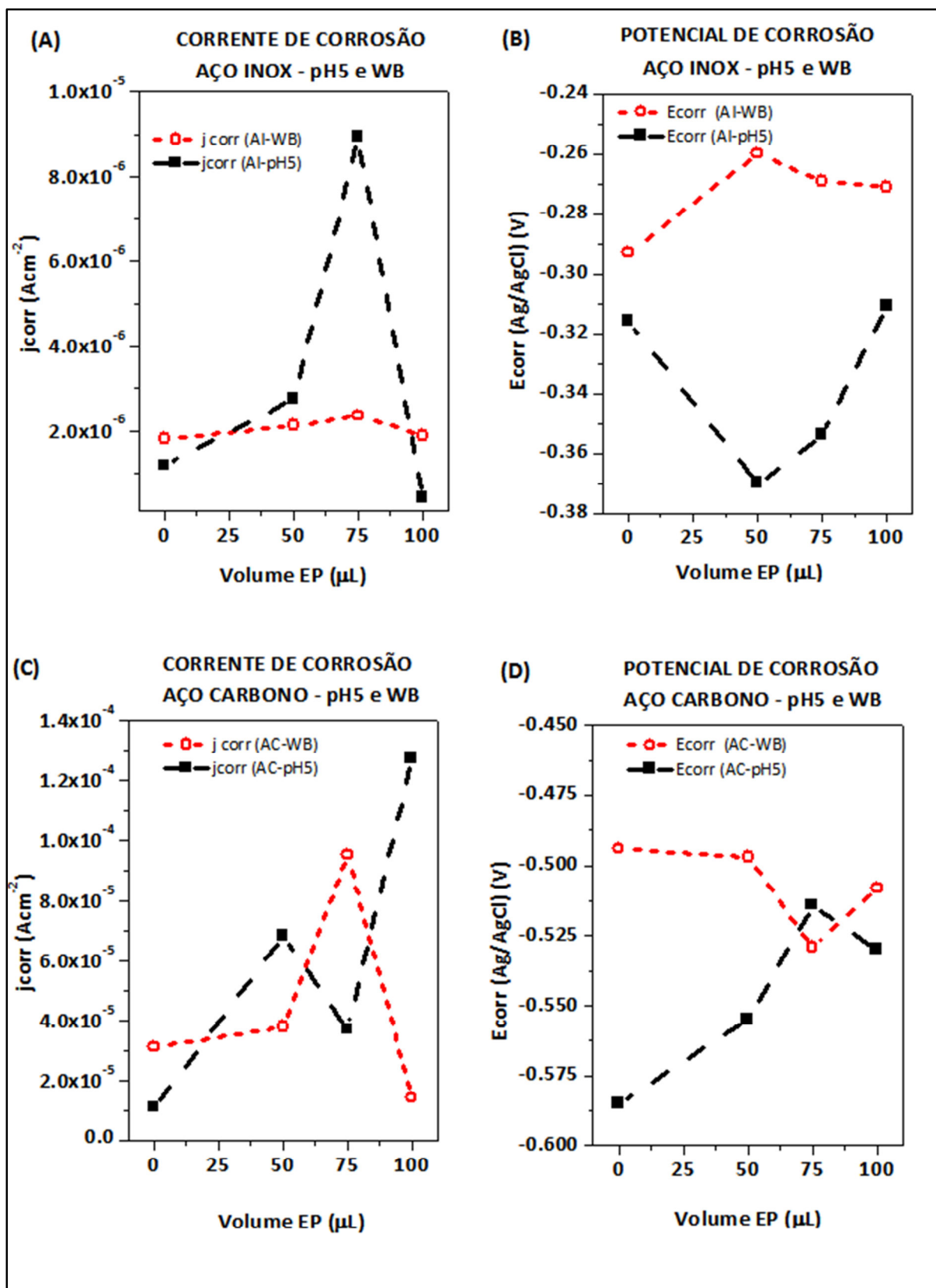


Figura 5.14 - Curvas comparativas dos parâmetros eletroquímicos obtidos por polarização de eletrodos de aço inox (A e B) e aço carbono (C e D) em meio NaCl 3,5% m/v, nas condições WB e pH 5, na ausência e na presença de EP.

De acordo com a literatura, os valores típicos dos coeficientes de Tafel situam-se entre 30 e 120 mV/dec. Entretanto, quando a cinética do processo de corrosão é controlada por difusão os valores de  $\beta_a$  ou  $\beta_c$  passam a tender para infinito<sup>242</sup>. Este comportamento é observado para algumas constantes catódicas, conforme mostram os dados das Tabelas 5.3 e 5.4. Em destaque encontra-se o valor de constante do ramo catódico para o aço carbono na ausência de EP e em pH 5, sendo o mais elevado dentre os tabelados e da ordem de 13 vezes superior ao valor médio da faixa (75 mV/dec).

A eficiência de EP como inibidor de corrosão dos aços, calculada com base nos dados das Tabelas 5.3 e 5.4, foi comparada àquela calculada por  $R_p$  (Tabela 5.2), para cada condição de pH e concentração de EP. Observou-se que a polarização reduziu drasticamente a capacidade de inibição da corrosão. De acordo com os dados de eficiência de inibição baseado na  $R_p$ , à exceção de duas adições para o aço carbono em pH 5, todas as outras condições avaliadas comprovam as propriedades inibitórias de corrosão do EP, enquanto que a eficiência de inibição baseada nos dados de densidade de corrente, à exceção de dois casos, apontam para a ineficiência do produto usado diante do crescimento das densidades de corrente pela adição de EP. Esse resultado sugere uma possível dependência das propriedades de inibição de EP com o potencial aplicado ou o surgimento de pites. Diante dos resultados obtidos, não foi possível construir as curvas das isotermas de adsorção para avaliar a cinética do processo de proteção.

#### 5.3.3.4- Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os espectros de impedância eletroquímica geralmente são mostrados sob a forma de diagramas de Nyquist (-Z<sub>imag</sub> versus Z<sub>real</sub>) ou sob a forma de diagrama de Bode (|Z| versus log da frequência e ângulo de fase versus log da frequência). Os espectros obtidos para o aço carbono SAE 1020 e para o aço inox AISI 409 imersos em solução de NaCl 3,5% m/v, na ausência e na presença de extrato etanólico de própolis, em pH 5 e na solução sem controle de pH (WB), encontram-se nas Figuras 5.15 A, B, C e D.

Os espectros de impedância eletroquímica são constituídos de arcos capacitivos e/ou indutivos (semicírculos), individuais ou sobrepostos, e por elementos de difusão. A avaliação dos resultados é baseada nos diâmetros individuais dos semicírculos, na capacitância no ponto de máxima impedância imaginária de cada arco e na indutância. As curvas de impedância são modeladas em termos de um circuito equivalente (CE) tendo em vista que este recurso é uma linguagem universal que visa à padronização dos sistemas eletroquímicos de modo a tornar mais fácil a visualização e a comparação entre resultados. Tais circuitos são úteis para esclarecer o mecanismo de interação entre as moléculas do agente inibidor e o metal<sup>243</sup>. Quando um modelo de CE representa adequadamente o sistema sob estudo, a curva do modelo e a curva experimental se sobrepõem e os erros dos valores atribuídos aos componentes do circuito são mínimos. Entretanto, não existe unanimidade a respeito do uso dos CEs, pois em muitos casos pode haver mais de um circuito que seja capaz de descrever um mesmo sistema, o que pode resultar em dúvida ou comparações inúteis. Nos sistemas eletroquímicos que envolvem recobrimentos, a eficiência do filme é quase sempre reportada em termos dos componentes do CE e seus respectivos valores<sup>244</sup>. Todavia, quando os sistemas são constituídos de eletrólitos na presença de inibidores, sintéticos ou naturais, nem sempre são mostrados os CEs ou os ajustes das curvas que resultaram nos CEs

propostos<sup>243, 245, 246</sup>. Os valores atribuídos aos componentes são reportados quando caracterizam as mudanças observadas na presença dos inibidores ou pela variação da concentração dos mesmos no meio<sup>247</sup>.

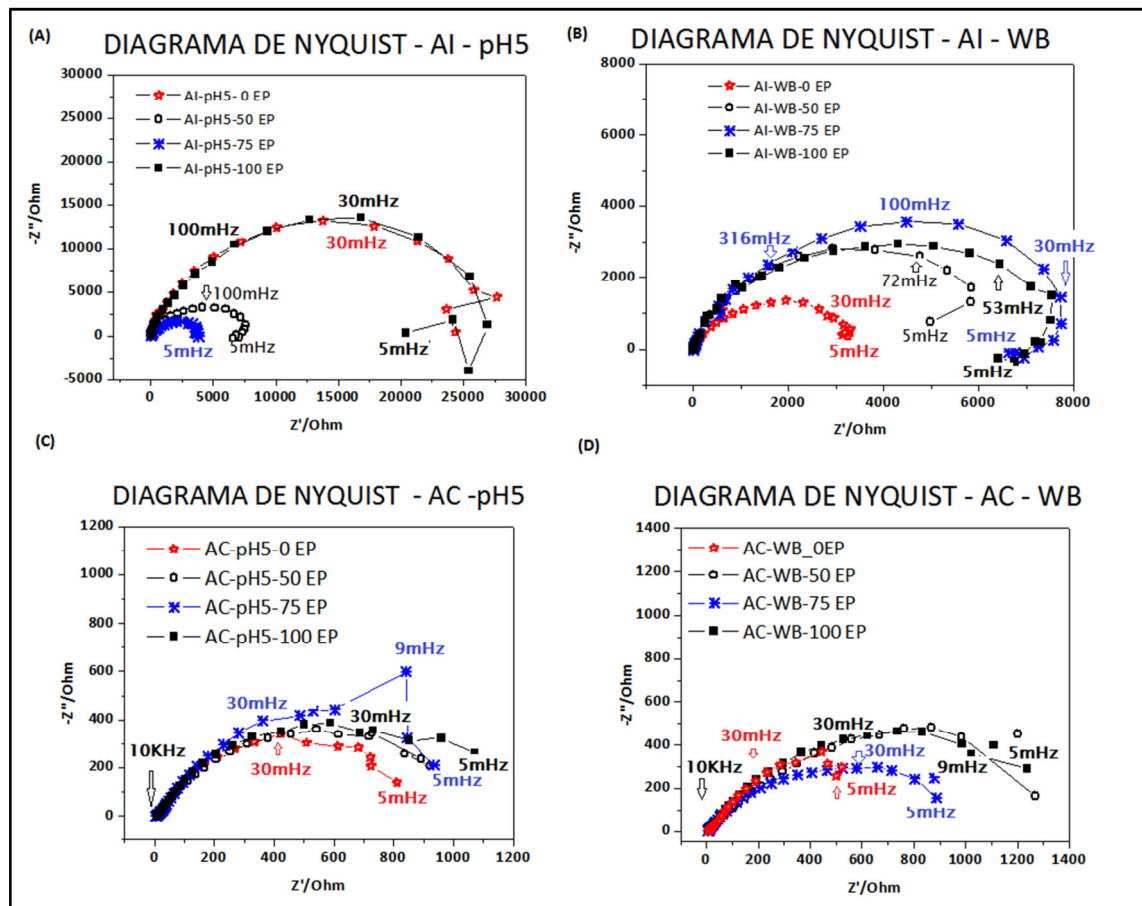


Figura 5.15 – Diagramas de Nyquist para os aços inox AISI409 (A e B) e carbono SAE 1020 (C e D) imersos em NaCl 3,5% m/v durante 1 hora, nas condições pH5 e WB, na ausência e na presença de EP.

No presente trabalho, foram feitas diversos ajustes (fitting) visando à modelagem dos sistemas na presença e na ausência do extrato etanólico de própolis. Entretanto, nenhum dos CEs propostos resultou em curvas perfeitamente ajustadas aos espectros de impedância eletroquímica obtidos no OCP. A Figura 5.16 mostra os diagramas de Bode e Nyquist para o aço carbono imerso em NaCl 3,5% m/v, na ausência e na presença de EP. Para cada curva experimental existe uma linha que representa um dos ajustes obtidos. Na ausência do extrato, por se tratar de um sistema mais simples, o circuito frequentemente é descrito por uma combinação do tipo  $R_s(R_{ct}Q)$ , sendo que o grau de aderência do ajuste é elevado. Por outro lado, na presença do extrato, o circuito pode se manter idêntico ao anterior caso o extrato não tenha atividade como inibidor. Caso contrário, o CE inicial deverá ser acrescido de outros elementos (capacitor, elemento de fase constante e/ou resistor). Quando isso acontece, as curvas do diagrama de Bode mostram a presença de duas ou mais constantes de tempo. A Tabela 5.5 contém os dados referentes aos circuitos equivalentes propostos para os espectros de impedância eletroquímica do aço carbono que constam na Figura 5.16.

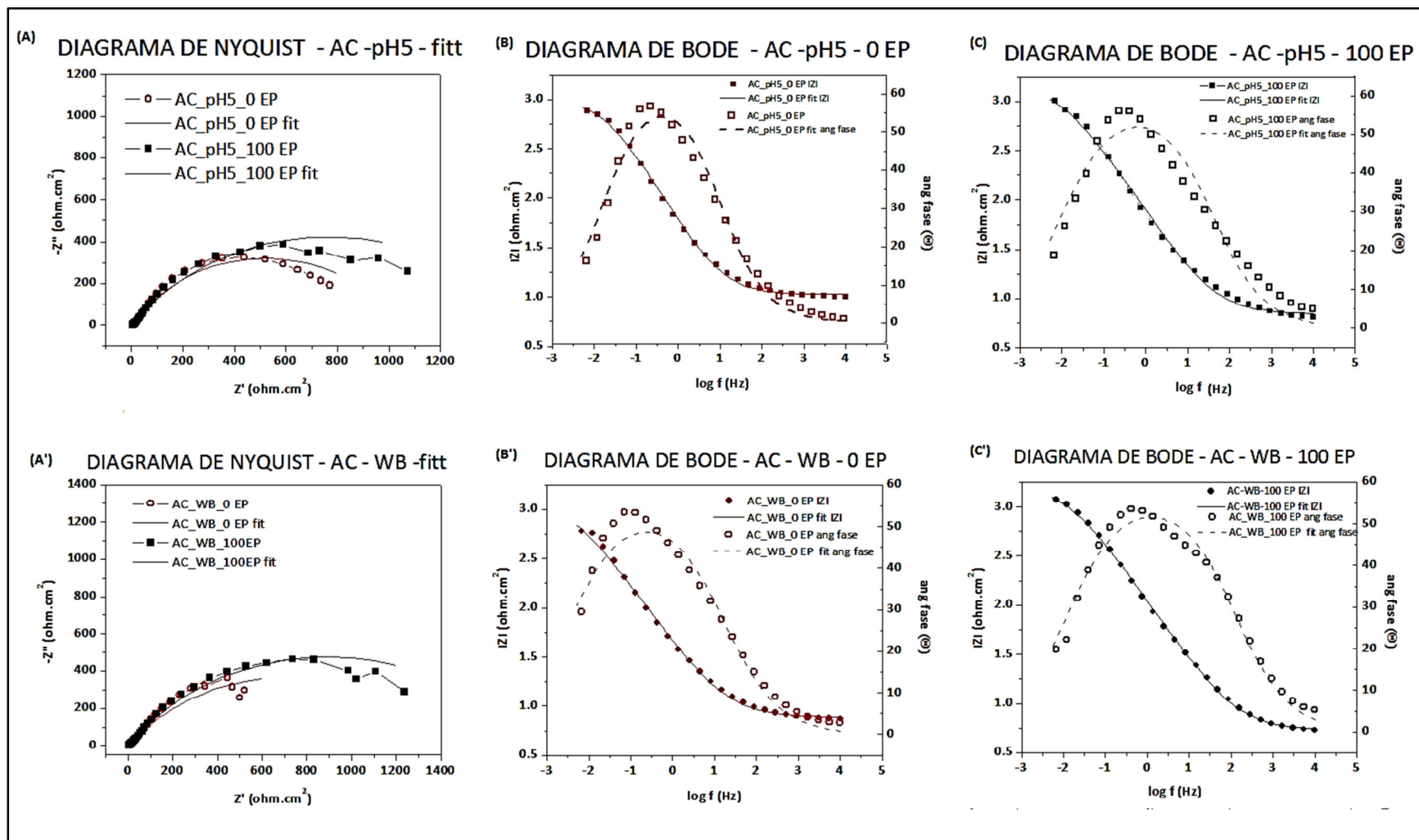


Figura 5.16 – Diagramas de Bode e Nyquist ajustados para simulação dos circuitos equivalentes.

*Tabela 5.5* – Circuitos equivalentes propostos para os sistemas de aço carbono (SAE 1020) imersos em NaCl 3,5% m/v, em pH 5 e WB, na ausência e na presença de 100 microlitros de EP.

SISTEMA	Vol EP (μL)	CIRCUITO	ELEMENTOS	VALORES	ERRO (%)	AJUSTE $\chi^2$
AC_pH 5		R(R2Q1)	R1	14,80 Ohm.cm <sup>2</sup>	14,5	1,7E-01
			R2	0,869 kOhm.cm <sup>2</sup>	1,3	
			Q1	0,4789e-02	2,1	
			n	0,8153	1,3	
	100	R1(R2Q1)	R1	6,97 Ohm.cm <sup>2</sup>	3,0	5,4E-01
			R2	1,522 kOhm.cm <sup>2</sup>	9,5	
			Q1	0,4008e-02	3,2	
			n	0,6461	1,7	
AC_WB	0	R1(R2Q1)	R1	7,63 Ohm.cm <sup>2</sup>	2,1	2,9E-01
			R2	1,389 kOhm.cm <sup>2</sup>	10,5	
			Q1	0,7619e-02	2,3	
			n	0,6146	1,5	
	100	R1(R2Q1)	R1	7,30 Ohm.cm <sup>2</sup>	1,9	1,6E-01
			R2	1,764 kOhm.cm <sup>2</sup>	4,5	
			Q1	0,2817e-02	1,7	
			n	0,6289	0,9	

Os erros associados às curvas ajustadas (fit) ( $\chi^2$ ) são mostrados na última coluna da Tabela 5.5. A ordem de grandeza desse parâmetro mostra que o modelo do CE e/ou valores atribuídos aos componentes não são perfeitos.

Apesar disso, os dados obtidos após os ajustes das curvas de impedância são compatíveis com os resultados da polarização linear. De acordo com a observação anterior, tanto a polarização linear quanto a espectroscopia de impedância eletroquímica são realizadas nas proximidades do potencial de circuito aberto e, portanto, resultaram em comportamentos muito semelhantes. Conforme esperado, os eletrodos de aço inox mostram maior resistência à transferência de carga que os eletrodos de aço carbono e as resistências aumentam na presença do extrato etanólico de própolis.

### 5.3.4- Avaliação do desempenho eletroquímico do extrato etanólico de própolis como anticorrosivo do aço carbono em meio cloreto de sódio

#### 5.3.4.1- Potencial de circuito aberto, polarização linear e potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica para os eletrodos de aço carbono (A e C) e aço carbono revestido (B e D), em pH 5 e sem ajuste(WB) na solução de 3,5% m/v NaCl, encontram-se na Figura 5.17. Os dados experimentais referentes ao OCP, potencial e corrente de corrosão, e os

dados calculados de resistência à polarização nas condições instrumentais de polarização idênticas às estabelecidas no item 5.3.3.3, encontram-se na Tabela 5.6.

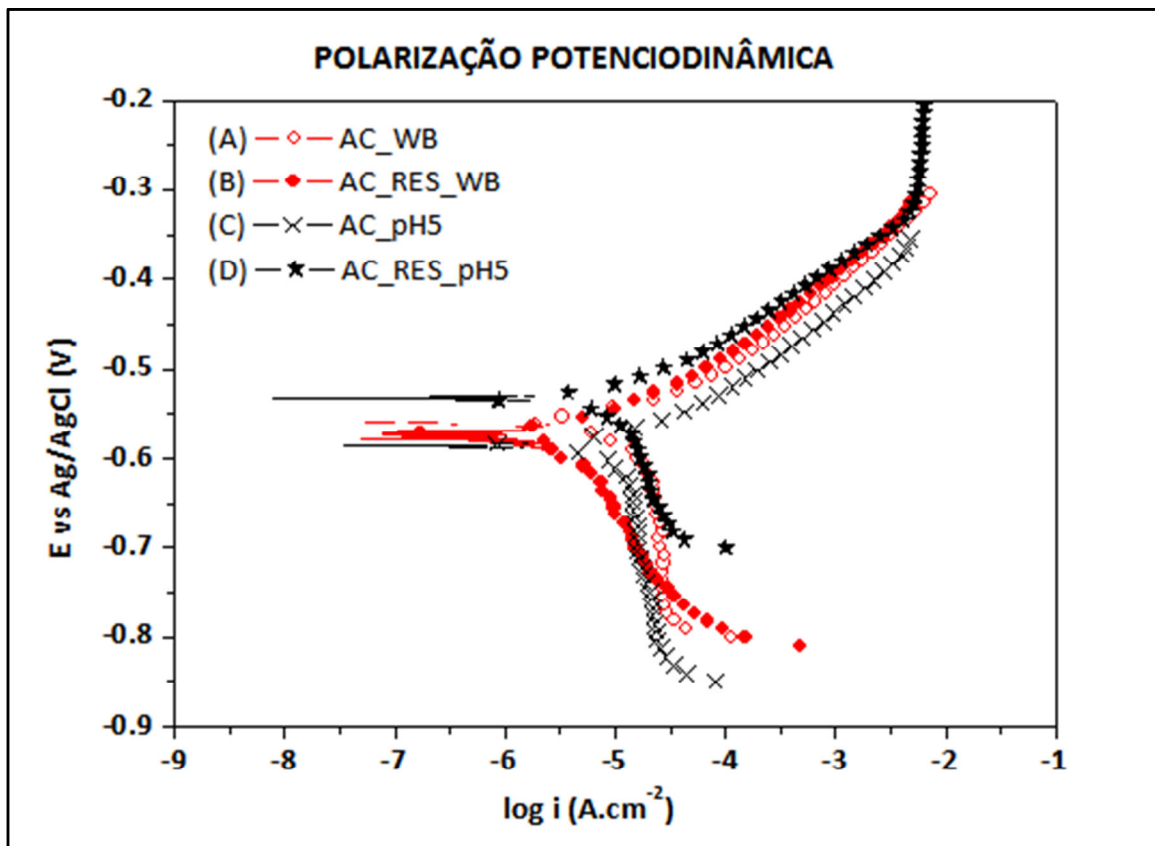


Figura 5.17 - Polarização potenciodinâmica para os eletrodos de aço carbono nú (A e C) e revestido (B e D)

Tabela 5.6 - Parâmetros eletroquímicos dos eletrodos de aço carbono sem revestimento (AC) e revestidos (AC\_RES) imersos em solução de NaCl a 3,5% m/v.

SISTEMA	AC_WB	AC_RES_WB	AC_pH5	AC_RES_pH5
OCP/V	-0,54±0,03	-0,57±0,03	-0,58±0,04	-0,545±0,004
$E_{corr}$ / V	-0,58±0,03	-0,58±0,03	-0,56±0,04	-0,547±0,003
$R_p \pm SD$ /ohm.cm <sup>2</sup>	1307±336	1959±456	1307±252	1440±333
R global média ±SD /ohm.cm <sup>2</sup>	1337±45	2137±559	1473±711	1505±383
$J_{corr} \pm SD \times 10^{-5}$ /A.cm <sup>-2</sup>	2,5±0,4	1,2±0,7	1,3±0,8	2,1±0,2
$j_0 \pm SD \times 10^{-7}$ /A.cm <sup>-2</sup>	2±2	1,0±0,6	3±3	3±3

OCP = potencial de circuito aberto;  $E_{corr}$  = Potencial de corrosão;  $R_p$  Resistência à polarização;  $j_{corr}$  = densidade de corrente de corrosão;  $j_0$  = densidade de corrente de troca; R = resistência total.

Observamos que durante a polarização, o potencial de corrosão do eletrodo nú na condição WB ( -0,58 V) é 40 mV menor do que o potencial de circuito aberto (-0,54 V), enquanto que o OCP e o  $E_{corr}$  para os eletrodos revestidos na mesma condição sofreram variação de apenas 10 mV. Porém, o OCP médio para o aço revestido nessa condição (AC-RES\_WB) é menor do que o aço sem revestimento. Por outro lado, em pH 5 o resultado é exatamente inverso. A polarização do eletrodo

sem revestimento desloca o potencial de corrosão (-0,58 V) para valor mais positivo (-0,56 V), enquanto os potenciais permanecem praticamente inalterados na presença do revestimento. A comparação entre esses resultados confirma que o aço carbono sofre maior corrosão em pH 5 e mostra que o revestimento do aço carbono com EP tem melhor desempenho em meio ácido do que em meio mais próximo ao neutro. Todavia, considerando que os desvios médios propiciam a superposição dos valores nominais dos potenciais, tanto de Ecorr como do OCP, as pequenas variações observadas não são representativas e, portanto, não é possível creditar ao revestimento algum tipo de benefício. Analisando os dados médios da densidade de corrente de corrosão, que por sua vez não mostram superposições consideráveis, observamos que em meio próximo ao neutro o revestimento do eletrodo desempenhou melhor a sua função. Esse comportamento também pode ser verificado pelos resultados de resistência global média e do módulo de impedância em baixa frequência. Ao compararmos os parâmetros obtidos por impedância e polarização observamos coerência, exceto pelos resultados de densidade de corrente de corrosão em pH 5. Diante dos resultados para os eletrodos sem e com revestimento no mesmo meio (AC-WB versus AC-RES-WB e AC-pH 5 versus AC-RES-pH 5) é possível propor que o revestimento promove proteção.

Em meio levemente ácido (pH 5) todos os componentes identificados no extrato encontram-se completamente protonados, enquanto que no meio próximo ao neutro os menores constituintes são disponíveis nas formas  $H_2A^-$  ou  $HA^-$  e os maiores permanecem completamente protonados. Os diferentes comportamentos observados para os eletrodos revestidos provavelmente estão associados às propriedades dos constituintes nos diferentes meios, o que pode resultar em maior ou menor interação com os íons produzidos durante os processos corrosivos.

#### 5.3.4.2- Impedância Eletroquímica

Os diagramas de Nyquist e Bode, obtidos no OCP após 1 hora de imersão, dos eletrodos de aço carbono sem e com revestimento em 3,5% w/v NaCl (WB), assim como as curvas resultantes do modelamento são mostrados na Figura 5.18. Os dados de módulo de impedância, os circuitos equivalentes propostos e valores respectivos dos componentes encontram-se na Tabela 5.7.

Apenas um único circuito capacitivo foi observado na ausência de EP nas condições de WB e pH 5. No entanto, os diagramas de fase de Bode obtidos para os eletrodos revestidos e imersos em meio salino mostram duas constantes de tempo em ambos os sistemas, evidenciando o recobrimento. O revestimento de EP apresentou um efeito significativo sobre a impedância dos eletrodos no meio salino tendo em vista que nos circuitos modelados  $R_p$  e  $n$  aumentaram e  $Q$  diminuiu. O arranjo paralelo ( $R_{ct}$   $Q_{dl}$ ) está associado com a resistência de transferência de carga de um processo faradaico que ocorre na interface óxido/solução. Um valor de fator de homogeneidade ( $n$ ) próximo da unidade sugere que o elemento de fase constante ( $Q$ ) se comportou como um capacitor, tornando  $Q_{dl}$  equivalente a  $C_{dl}$ . Os diferentes valores dos fatores de homogeneidade dos eletrodos nus e revestidos sugerem que uma camada de óxido formada sobre o aço nu com uma extensão maior do que no eletrodo revestido porque  $n$  valores próximos de 0,6 indicam altos graus de rugosidade do substrato, o que é compatível com a formação de óxidos de ferro e produtos de corrosão do tipo de hidróxido de ferro<sup>248</sup>. Os valores de resistência e capacitância associadas ao revestimento refletem propriedades de barreira relacionadas ao impedimento para o eletrólito atingir o substrato metálico. Nota-se que também no meio pH 5 houve um aumento na resistência total do eletrodo após o revestimento. Estes resultados corroboram a proposta que o filme de EP atua também como um protetor de corrosão em pH 5.

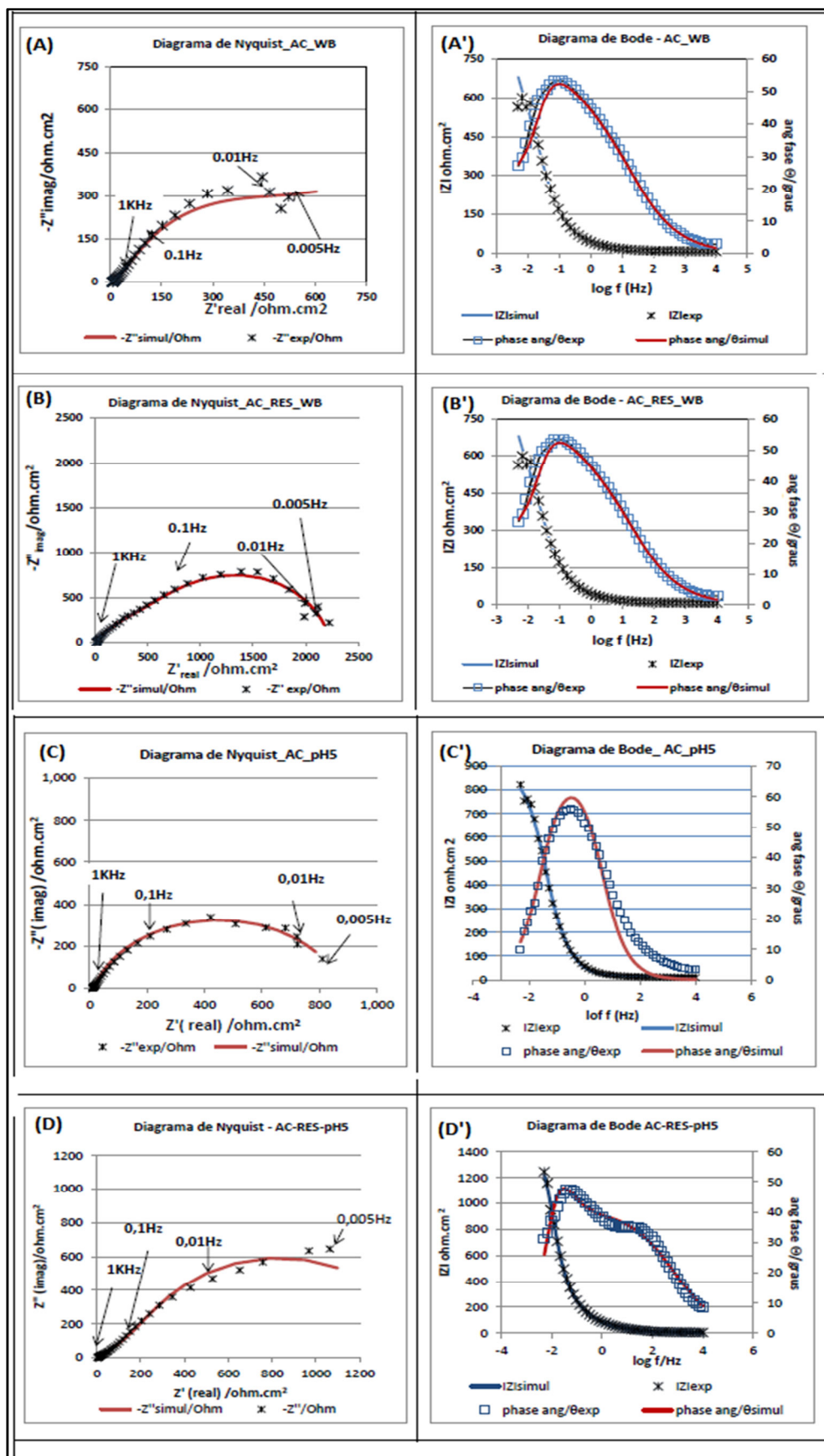


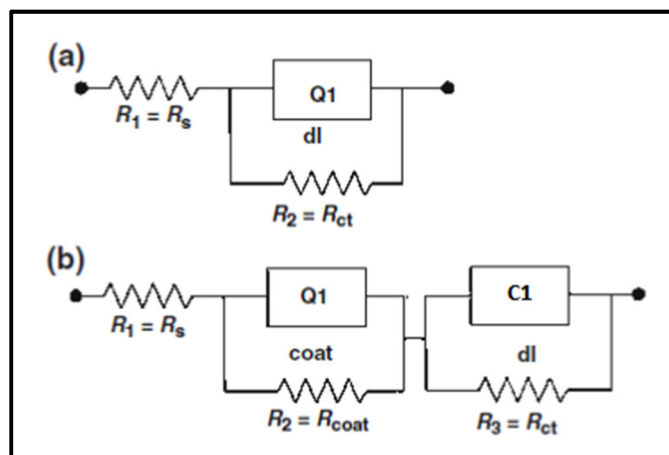
Figura 5.18 - Espectros de impedância eletroquímica: Diagramas de Nyquist e Bode para os eletrodos (A, A', C, C') e revestidos com filme de EP (B, B', D, D').

*Tabela 5.7* – Elementos do circuito elétrico equivalente e os valores obtidos a partir dos diagramas de impedância da interface eletrólito/aço carbono (com e sem revestimento de EP).

SISTEMA	AC-WB	AC-RES-WB	AC-pH5	AC-RES-pH5
IZI em 10 mHz/ohm.cm <sup>2</sup>	563	2230	763	947
IZI em 10 kHz/ohm.cm <sup>2</sup>	7,36	13,08	14,80	5,47
Circuito	R1(R2Q1)	R1(R2Q1) (R3Q2)	R1(R2Q1)	R1(R2Q1) (R3C1)
R1/ ohm	7,63	12,22	14,8	4,43
R2 /ohm	1389	1511	869	656
Q1 /mF.cm <sup>-2</sup>	7,62	1,78	4,79	4,88
n1	0,61	0,90	0,82	0,46
R3/ ohm		719		943
C1/mF.cm <sup>-2</sup>				20,5
Q2 /mF.cm <sup>-2</sup>		0,571		
n2		0,64		
Chi-square	3E-01	6E-02	5E-02	8E-02
KK Test		2,64E-04	7E-05	5E-05

R=resistência; Q (ou CPE) = capacitor não ideal – elemento de fase constante; C=capacitor; n= fator do elemento de fase constante (quando n=1 o CPE é equivalente a um capacitor e quando n= 0, a impedância é puramente resistiva).

A Figura 5.19 ilustra os circuitos equivalentes que representam os ajustes dos dados obtidos na espectroscopia de impedância eletroquímica para os sistemas estudados.



*Figura 5.19* – Circuitos equivalentes que representam os ajustes dos dados de impedância eletroquímica para os sistemas (a) AC-WB e AC-pH5; (b) AC-RES-WB e AC-RES-pH5.(Rs=resistência do eletrólito; R coat= resistência do revestimento; Rct= resistência à transferência de carga; Q= capacitor não ideal – elemento de constante de fase; C=capacitor ideal).

### 5.3.4.3- Voltametria cíclica (VC)

Essencialmente, a polarização cíclica é um fenômeno de potencial misto em que os processos de polarização anódica e catódica são realizados usando varreduras inversas na mesma velocidade. Geralmente as velocidades de varredura são mais elevadas do que aquelas usadas nos ensaios de polarização potenciodinâmica, pois visam principalmente ao estudo de mecanismos de reações. A área do ciclo de histerese é praticamente a energia fornecida à superfície do eletrodo. A existência de um ciclo de histerese em uma curva de polarização potenciodinâmica cíclica para aços inox indica que a repassivação de um pite existente é mais difícil quando o potencial foi varrido na direção negativa. Quanto maior a área do ciclo maior foi a dificuldade para a repassivação<sup>249</sup>. O potencial de proteção (Eprot) é definido como o potencial a que a varredura inversa intercepta a varredura direta. Quanto mais ativo o Eprot, maior é a resistência do metal à corrosão por pites<sup>47</sup>.

Tal como mostrado na Figura 5.21, um ciclo de histerese aparece no voltamograma do metal a uma velocidade de varredura de 50 mV/s e não foi observado na curva de metal revestido sob a mesma condição. Além disso, enquanto o Eprot foi detectado entre -0,20V e -0,18V para o metal revestido, só foi observado para o metal nú em potenciais mais negativos e em um intervalo maior de potencial (-0,44 V para -0,52 V). Para todas as velocidades de varredura ensaiadas as densidades de corrente para o metal nú foram maiores do que as detectadas em amostras revestidas. Como a repassivação é incomum em aço carbono, a avaliação dos voltamogramas cíclicos foi feita apenas no sentido de comparar comportamentos. Todavia, as alterações no voltamograma do aço revestido com EP mostraram que a densidade de carga é menor do que para o substrato, demonstrando que o filme exibe capacidade anticorrosiva.

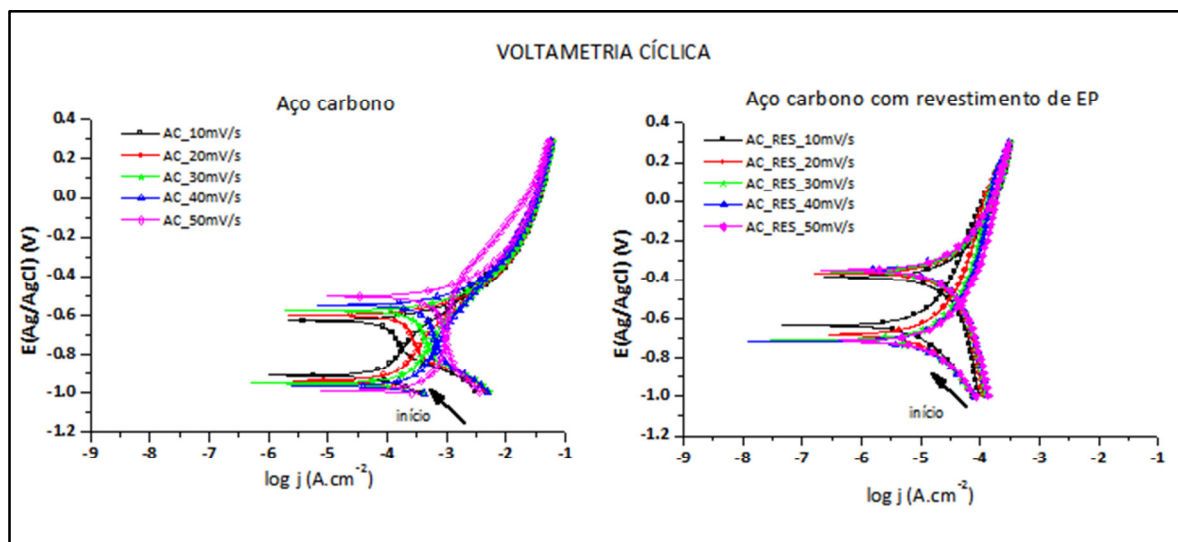
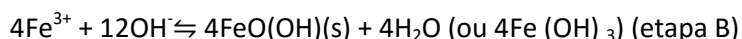
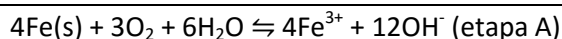


Figura 5.21 - Curvas de polarização cíclica dos eletrodos de aço carbono sem revestimento (AC) e revestidos com filme de EP (AC\_RES) obtidas com diferentes velocidades de varredura.

#### 5.3.4.4- Voltametria cíclica hifenada com sonda de deflexão do feixe laser (EPBD).

As alterações no índice de refração do eletrólito nas proximidades da superfície do eletrodo são decorrentes das interações químicas e eletroquímicas entre o eletrodo de aço, com ou sem o revestimento com EP, e o eletrólito binário altamente concentrado. A influência dos íons do eletrólito forte na deflexão do feixe de laser é uma consequência do rearranjo auto consistente de todas as concentrações iônicas devido às exigências impostas pela condição de eletroneutralidade local. Esta condição é geralmente satisfeita com a variação dos perfis de concentração dos íons e contra íons com o tempo<sup>250</sup>. As contribuições relativas dos cátions e ânions dos eletrólitos são determinadas por seus coeficientes de difusão em comparação com o dos íons transferidos. Numa solução de NaCl com força iônica igual a 0,7 mol/L e que simula a água do mar<sup>251</sup>, os coeficientes de difusão dos íons Na<sup>+</sup> e Cl<sup>-</sup> são equivalentes e iguais a 1,66x10<sup>-5</sup> cm<sup>2</sup>/s. Portanto, o índice de refração não deve ser consideravelmente afetado pelos coeficientes de difusão destes íons e, conseqüentemente, os sinais do deflectograma são devidos apenas às espécies eletroquimicamente ativas. O índice de refração da solução do eletrólito (NaCl 0,35% m/v) foi medido a 25 °C em um refratômetro Abbe 2WAJ e o valor obtido foi igual a 1,3325. Considerando que o índice de refração da água pura é igual a 1,330, a presença de NaCl praticamente não alterou o índice de refração.

A oxidação de ferro ( $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ ) ocorre no ânodo, ao mesmo tempo em que os íons hidróxido são produzidos por redução catódica de oxigênio ( $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$ ) em meio aerado, com o pH entre 5,5 e 7,5, ou seja, no meio neutro ou quase neutro. Portanto, o produto de reação final FeOOH é formado em uma reação em duas etapas, conforme indicado no Esquema 1.



*Esquema 1- Etapas parciais A e B para a reação global de produção de FeOOH (C)*

Nestes meios, a solubilidade do Fe(OH)<sub>3</sub> não é fortemente afetada pela elevada força iônica do eletrólito diante da baixa dependência dessa propriedade com a atividade<sup>252</sup>. Esta camada de oxidróxido que separa o eletrólito do aço serve como uma barreira de difusão reduzindo a perda de íons ferro para o seio da solução.

A interpretação das curvas é baseada na deflexão do feixe, que sempre se dá para o lado de maior índice de refração. Optou-se pela representação triangular da corrente (I em função do tempo) devido à maior facilidade de visualização e interpretação. Como há um atraso entre o deslocamento do feixe provocado pela passagem de corrente no eletrodo e a detecção do sinal luminoso, a interpretação foi baseada nos deflectogramas corrigidos. A correção é feita supondo que o atraso é devido à difusão linear semi-infinita simples no eletrólito e que o comportamento da transferência de massa pode ser representado por um produto de convolução entre o sinal de corrente e uma função analítica que representa a difusão semi-infinita<sup>189, 190</sup>.

A corrente gerada em cada um dos ciclos dos voltamogramas obtidos para o aço carbono nú e revestido está ilustrada na Figura 5.22. Nota-se que a corrente medida para o eletrodo de aço revestido é cerca de 30% menor do que para o de aço nú. Apesar das variações de corrente observadas entre os ciclos do voltamograma, os deflectogramas individuais das séries de experiências mostraram perfis semelhantes. Assim a discussão será limitada ao terceiro ciclo do EPDB, representado na Figura 5.23, para os eletrodos de aço carbono nú (AC) e revestido (AC\_RES).

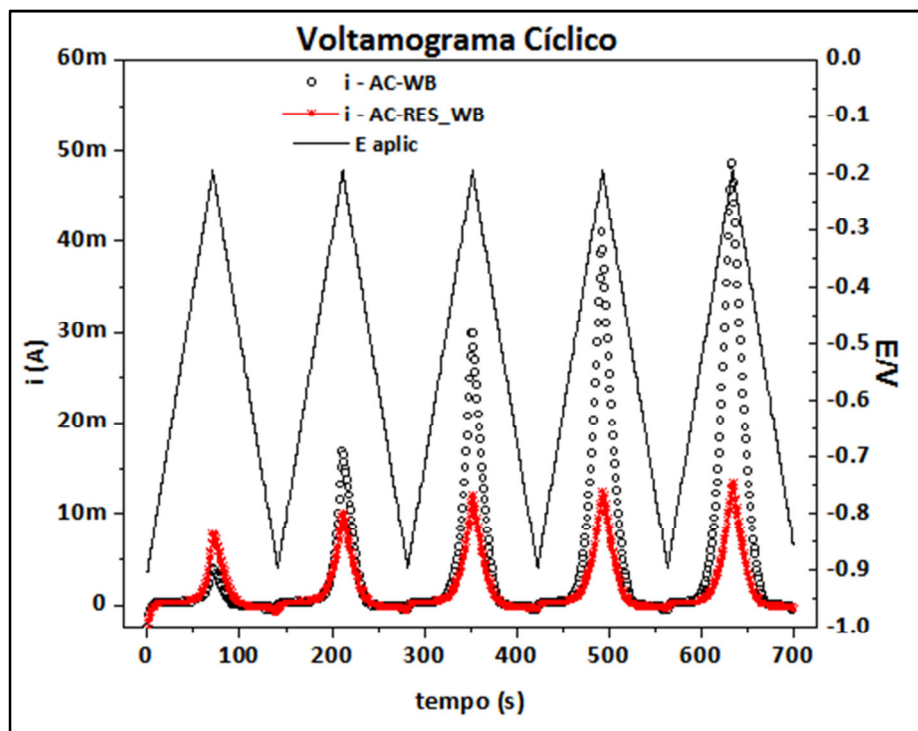


Figura 5.22 - Voltamogramas cíclicos obtidos para eletrodos de aço carbono nu (O) e revestido (\*).

Os pontos de mudança de direção do feixe (P1 a P5) foram numerados para facilitar a interpretação dos resultados. O início da deflexão ocorre ao mesmo tempo em que a varredura anódica, e os pontos P1 sobre as curvas de deflexão na Figura 5.23 são, portanto, associados ao início da oxidação. A deflexão do feixe laser entre as marcas P1 e P2 para o eletrodo de trabalho foi observada em ambos os sistemas. Associamos este comportamento à produção de  $Fe^{3+}$  nas proximidades dos eletrodos nu e revestido, como mostra a etapa A do Esquema 1. As amplitudes de deflexão foram equivalentes, tal como a produção de íon férrico. Em ambos os sistemas, a deflexão do feixe no sentido negativo diminuiu na região entre os pontos de P2 e P3, o que indica que a concentração de  $Fe^{3+}$  diminuiu perto do eletrodo. Atribuímos este comportamento à supremacia do oxí-hidróxido (fase B do Esquema 1). Este comportamento foi acentuado no eletrodo nu devido à maior superfície disponível para a sua adsorção em comparação com o revestimento. Na região entre os pontos P3 e P4, há novo aumento da deflexão para o eletrodo, o que indica a saturação de adsorção do  $FeOOH$ , novamente favoreceu a fase da reação A e causou um aumento de íons férricos próximo do eletrodo. Por isso, esta reação é a mais favorável no eletrodo nu, causando uma maior deflexão. A partir do potencial de inversão, isto é, quando a varredura é iniciada na direção catódica, observou-se que o desvio do feixe para o sistema do

eletrodo nu permaneceu constante na região entre os pontos P4 e P5. Isto demonstra que o índice de refração da solução perto do eletrodo não se alterou, o que indica que a concentração de íons  $Fe^{3+}$  manteve-se constante. Por outro lado, quando a varredura catódica foi iniciada no sistema que contém o eletrodo recoberto por EP, o feixe de laser retornou à sua posição inicial, indicando que a concentração de  $Fe^{3+}$  diminuiu nas proximidades do eletrodo. Como o cloreto de sódio é o componente principal do meio eletrolítico, os íons férricos encontram-se sob a forma de cloreto férrico. Em seguida, os íons cloreto são liberados durante a etapa de formação oxi-hidróxido e tornam-se disponíveis para continuar o ataque corrosivo, caracterizando um processo autocatalítico. O mecanismo mais provável da proteção contra a corrosão é que o EP bloqueia a superfície de aço, protegendo-a contra o ataque de cloreto e resguardando, tanto quanto possível, uma camada de produtos de corrosão formada logo após a imersão do aço no meio corrosivo.

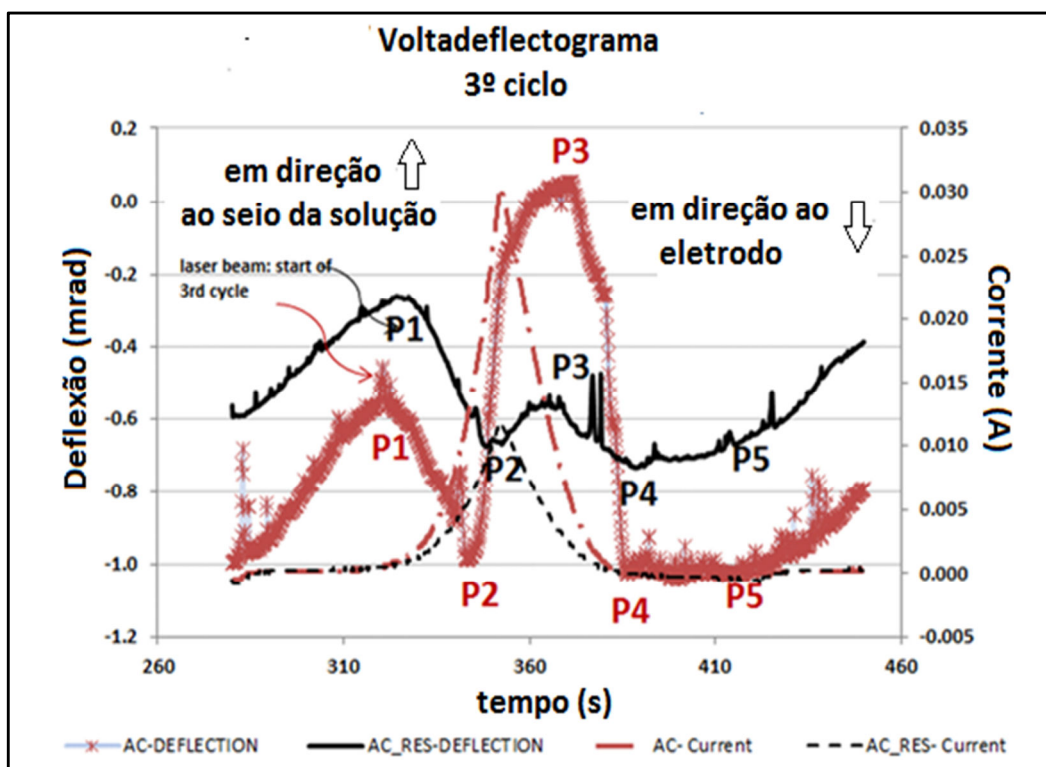
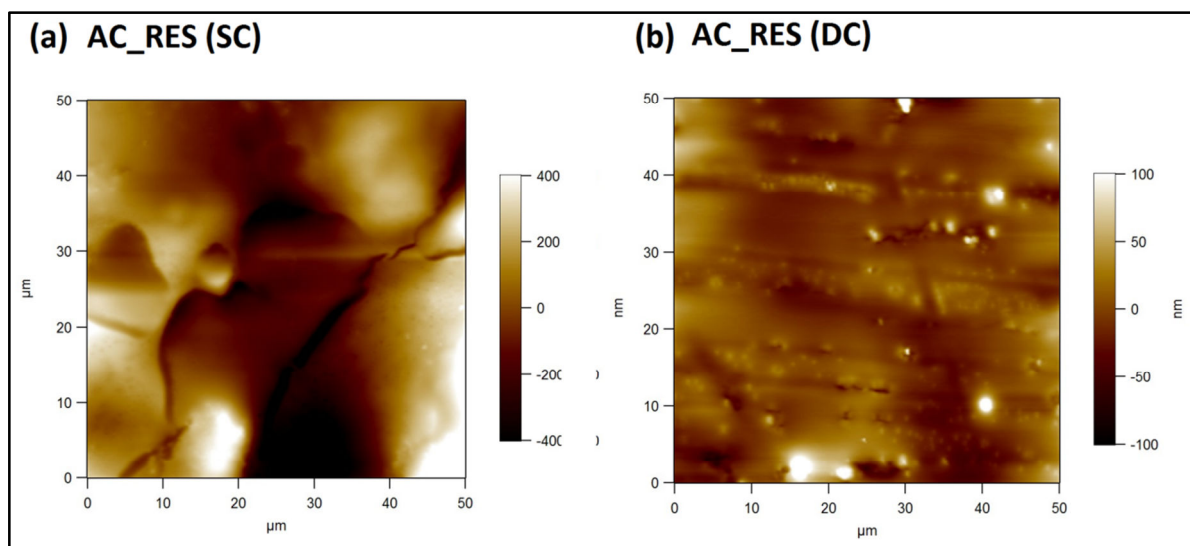


Figura 5.23 - Voltadeflectograma obtido para o aço carbono nú (AC) e revestido (AC-RES) em meio NaCl 3,5% m/v. Velocidade de varredura 10 mV/s. Faixa de potencial : - 0.9 V a -0.2V

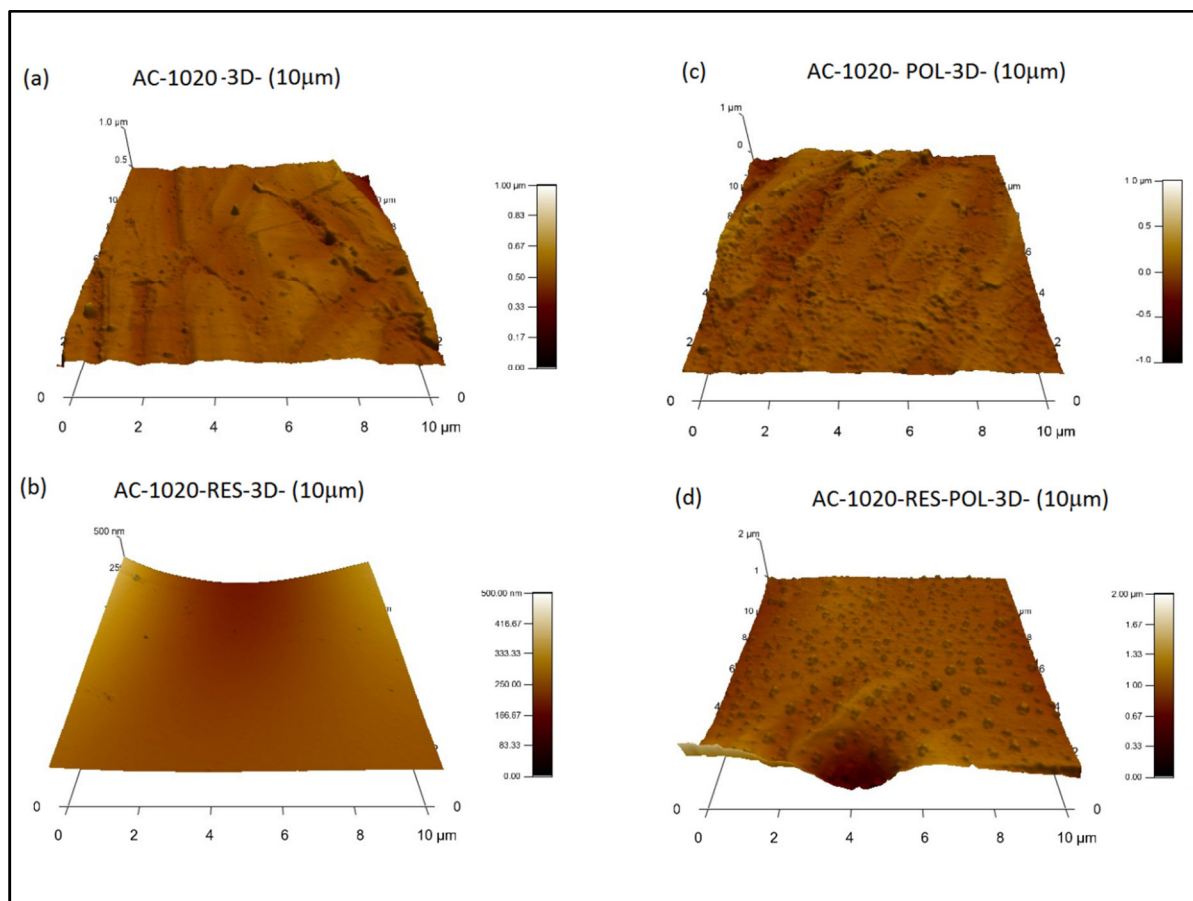
### 5.3.4.5- Caracterização e avaliação da eficiência do extrato de própolis como revestimento anticorrosivo por análise de superfície – AFM.

As imagens bidimensionais (50x50 micrometros) dos filmes de EP sobre substratos de aço carbono usando as técnicas de deposição por spin-coating (SC) e dip-coating (DP) podem ser observadas nas Figuras 5.24 a e b. Nota-se que a deposição por SC resulta numa superfície de relevo bastante acidentado enquanto que por DC a topografia é mais uniforme.



*Figura 5.24* - Imagens bidimensionais obtidas por AFM no modo contato intermitente - filme de própolis depositado por (a) spin-coating e (b) dip-coating sobre aço carbono.

As imagens tridimensionais das topografias obtidas por AFM e suas respectivas escalas de profundidade (3D) da superfície de aço carbono nu (AC-1020) e a superfície revestida (AC 1020\_RES), antes e depois de polarização (pol) em 3,5% m/v de NaCl estão mostradas na Figura 5.25. Antes de polarização, a superfície do eletrodo nu (Figura 5.25 a) apresentou riscos e sulcos, enquanto que a superfície do eletrodo revestido (Figura 5.25 b) não revelou a presença de vales profundos e tinha aparência limpa e lisa. A superfície do eletrodo nu após a polarização (Figura 5.25 c) foi fortemente danificada, se mostrando áspera e ondulada, enquanto a superfície do eletrodo revestido (Figura 5.25 d) se mostrou como uma película uniforme e densa, própria de uma camada protetora que serve como uma barreira contra as transferências de carga e massa. Nessa imagem foram visíveis pequenos grãos, provavelmente cristais de NaCl depositados sobre a superfície que não sofreu lavagem prévia à análise. A partir da linha base do perfil topográfico, foram determinadas as rugosidades médias iguais a 36 nm e 76 nm, respectivamente para AC\_1020\_RES, antes e após a polarização. Uma vez que a rugosidade após a polarização é cerca de duas vezes maior do que antes, os íons cloreto ficam impedidos de penetrar a superfície do eletrodo para promover a dissolução ativa e acabam por se cristalizar na superfície, resultando em um RMS mais elevado.



**Figura 5.25** – Imagens de AFM no modo contato (mesma ampliação) do aço carbono (a) superfície polida; (b) aço-carbono revestido com EP; (c) aço carbono nu após polarização em NaCl 3,5% m/v e (d) aço carbono revestido-com EP após a polarização em NaCl 3,5% m/v.

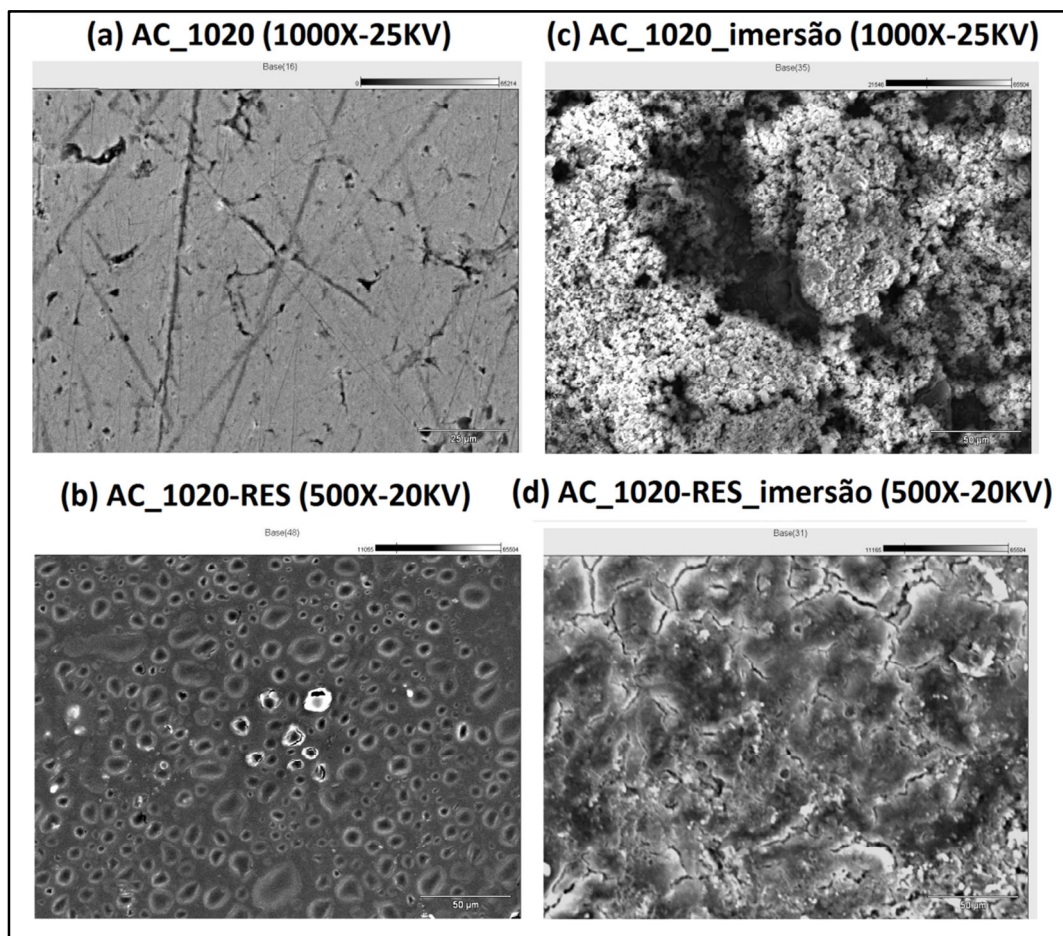
#### 5.3.4.6- Caracterização e avaliação da eficiência do extrato de própolis como revestimento anticorrosivo por análise de superfície\_ MEV

A intensidade do sinal de MEV em cada ponto da amostra é derivada da reflexão dos elétrons que varia de acordo com a topografia ou com a composição. O contraste de imagens obtidas por elétrons secundários é resultado da topografia da amostra: as áreas mais claras são os picos e os pontos escuros correspondem aos vales. As micrografias obtidas por elétrons secundários refletidos das superfícies de aço carbono nu e revestido, antes e após a imersão em solução de NaCl 3,5% m/v durante 68 horas, são mostradas Figura 5.26. As imagens foram obtidas com resolução de 1:50 microns e ampliação de 500 vezes.

Uma superfície irregular foi observada para o aço nu (Figura 5.26a), mesmo antes da imersão, mas a superfície se tornou porosa e corroída após imersão da amostra por quase três dias (Figura 5.26c). Por outro lado, a topografia do aço revestido (Figura 5.26b) se assemelhou a um conjunto de pequenas gotas irregulares distribuídas aleatoriamente sobre a superfície. Não é possível visualizar completamente os pontos negros, mas os pontos cinzentos mostram que os vales não eram

demasiadamente profundos. A superfície em torno das bolhas se mostrou lisa e sem fendas. Os grandes pontos brancos e brilhantes no centro da imagem foram causados por contaminação externa. A superfície revestida imersa tinha uma topografia distinta (Figura 5.26d). O meio salino tornou a aparência sedosa da superfície da amostra numa camada seca.

Vários aspectos morfológicos específicos também podem ser observados nestas imagens como o aspecto de pó do aço nu após a imersão e as fissuras presentes na amostra revestida no mesmo meio. Estas imagens estão em boa concordância com os outros resultados e confirmam que EP atua como um revestimento anticorrosivo para o aço carbono em meio de salinidade elevada.



*Figura 5.26* - Micrografias do aço carbono: (a) superfície polida; (b) superfície recoberta com EP; (c) superfície sem revestimento após 68 h de imersão em NaCl 3,5% m/v e (d) superfície recoberta com EP após 68 h de imersão em NaCl 3,5% m/v

## 5.4- CONCLUSÕES

Observamos que o extrato etanólico de própolis apresenta propriedades inibidoras de corrosão para o aço carbono SAE1020 e aço inox AISI 409 em meio cloreto de sódio, mas a eficácia do produto como inibidor na faixa de concentração estudada não foi considerada elevada.

O extrato se mostrou eficaz como revestimento anticorrosivo para o aço carbono em meio 3,5% m/v de NaCl no potencial de equilíbrio (OCP).

A inibição da corrosão pode ser atribuída à presença de múltiplos anéis aromáticos em compostos identificados por espectroscopia molecular e HPLC.

Todas as medições eletroquímicas potenciodinâmicas a 0,16 mV/s mostraram que o potencial  $E_{corr}$  foi virtualmente o mesmo para os eletrodos de aço carbono nú e revestido; No entanto, as densidades de corrente de corrosão ( $j_{corr}$ ) diminuíram nas amostras revestidas e na presença do extrato, o que indica que EP constringe o processo de corrosão.

Dentro das condições experimentais EPBD, os perfis de deflexão do feixe nos sistemas nus e revestidos foram semelhantes. No entanto, as diferenças detectadas foram significativas o suficiente para concluir que a diminuição da corrosão nos eletrodos revestidos com EP pode ser devido a uma alta adesão do extrato resinoso sobre a superfície do eletrodo que impede a libertação de FeOOH.

As micrografias mostram claramente que as superfícies do substrato nú e revestido, após a imersão em meio corrosivo (3,5% w / v de NaCl), são completamente diferentes. Embora existam algumas rachaduras na superfície coberta pela película própolis, sua aparência é uniforme e sua morfologia é pouco acidentada. Por outro lado, após a imersão, a superfície não revestida é irregular e apresenta depósitos de produtos de corrosão. Deve-se ter cautela ao comparar as imagens do eletrodo revestido obtidas pelo MEV e pelo AFM. A análise por MEV foi realizada com uma resolução 1:50 microns e ampliação de 500 vezes, enquanto imagens de AFM foram obtidas com maior resolução (1:10 microns). Assim, a imagem por AFM corresponde a uma área entre as gotas. Os resultados topográficos de AFM mostraram que a película de EP pode proteger o substrato do ataque por cloretos.

Considerando todos os resultados obtidos nos experimentos realizados, a hipótese levantada sobre a eficácia do extrato como inibidor de corrosão pode, neste momento, ser confirmada. Como o DHCA, ácido 3,5-difenil-4-hidroxicinâmico, um antioxidante natural, foi identificado como o constituinte presente em maior concentração e que tem o maior peso molecular dentre os compostos identificados no extrato comercial de própolis produzido em Minas Gerais, de forma inédita é possível propor que este composto seja o agente anticorrosivo mais ativo presente no produto comercial.

Experimentos complementares são necessários para estabelecer a faixa de concentração ideal para maior eficácia do extrato como inibidor e a espessura mínima adequada para o revestimento.

## Capítulo 6- SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

As sugestões para trabalhos futuros visam à melhor avaliação das propriedades anticorrosivas e inibidoras de corrosão do extrato etanólico de própolis para o emprego futuro desse produto natural em formulações industriais e comerciais.

Avaliação da influência do pH sobre propriedades eletroquímicas do ácido DHCA e do extrato em meio salino usando eletrodos inertes;

Estudo sobre as interações do DHCA e do extrato com íons férricos e ferrosos na presença de cloretos e outros anions;

Avaliação do efeito da concentração do extrato comercial na qualidade da inibição e do revestimento;

Otimização do procedimento usado para obtenção do filme de modo a obter revestimentos mais homogêneos;

Estudos sobre a influência da concentração de ions  $Fe^{2+}$  e do pH do meio sobre a durabilidade do filme usando EIS.

Estudo sobre a relação entre o envelhecimento do filme e a capacidade de inibição;

Estudo sobre o comportamento do extrato como inibidor e como filme em relação ao transporte de massa - estado estacionário e em fluxo (turbulento ou laminar);

Avaliação sobre a influência da natureza do meio ( $H_2SO_4$ , HCl,  $CH_3COOH$ ) e da concentração do eletrólito ( $C_{NaCl} > 1,0$  mol/L) sobre o mecanismo de corrosão e sobre a capacidade de inibição de corrosão do aço carbono;

Submissão do substrato revestido aos testes de névoa salina por longos períodos;

Estudo sobre processos sinérgicos e antagônicos de ânions sulfato, cloreto e hidroxila sobre a corrosão dos aços carbono e inox na presença do filme de resina;

Estudo eletroquímico da superfície do aço AISI 409 revestida com os compósitos TEOS-Ca-EP e TEOS-EP.

Estudo da corrosão do aço carbono revestido com o filme do extrato na presença de SRB (bactérias sulfato redutoras).

## Capítulo 7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Federman, S. R. Recobrimento de aço inoxidável ABNT 409 empregando filme fino bioativo obtido via sol-gel. Doutorado, Escola de Engenharia - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2007.
2. Oyane, A.; Kim, H. M.; Furuya, T.; Kokubo, T.; Miyazaki, T.; Nakamura, T., Preparation and assessment of revised simulated body fluids. *Journal of Biomedical Materials Research Part A* **2003**, 65 (2), 188-195.
3. Revie, R. W.; Uhlig, H. H., *Corrosion and corrosion control*. Wiley Online Library: 2008.
4. Barbero, C.; Miras, M.; Kötz, R., Electrochemical mass transport studied by probe beam deflection: potential step experiments. *Electrochimica Acta* **1992**, 37 (3), 429-437.
5. Rosolen, J.; Decker, F.; Fracastoro-Decker, M.; Gorenstein, A.; Torresi, R.; de Torresi, S. C., A mirage effect analysis of the electrochemical processes in nickel hydroxide electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1993**, 354 (1), 273-279.
6. Callister Jr, W. D., *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 7th ed.; 2006; p 848.
7. Sanches, L. P. Estudo comparativo quanto à resistência à corrosão entre aços inoxidáveis utilizados em trocadores de calor. Monografia de Graduação, Escola Politécnica - UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.
8. Outokumpu The effects of alloying elements. <http://www.outokumpu.com/en/products-properties/more-stainless/the-effects-of-alloying-elements%E2%80%8B/Pages/default.aspx> (accessed 26/02/2016).
9. ASTM, Standard Practice for Cleaning, Descaling, and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipment, and Systems. In *A380M-13*, ASTM International: 2013.
10. Armco Armco Steel Technology. [http://www.armco.com.br/?page\\_id=870](http://www.armco.com.br/?page_id=870)(=en (accessed 10/05/2015).
11. Gomes, A. C. T. Análise da corrosão e da erosão-corrosão do aço carbono em meio com NaHCO<sub>3</sub> e CO<sub>2</sub>. Mestrado, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, 2005.
12. Campbell, F. C., *Elements of metallurgy and engineering alloys*. ASM International: 2008.
13. ASTM, Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. In *G102-89* ASTM International: Philadelphia, 2010.
14. Ashby, M. F.; Jones, D. R., *Engineering Materials 1: An Introduction to Properties, Applications and Design*. 3rd Ed ed.; 2005; p 424.

15. Tebercherani, C. T. P. Aços Inoxidáveis. [http://www.pipesystem.com.br/Artigos Tecnicos/Aco Inox/body\\_aco\\_inox.html](http://www.pipesystem.com.br/Artigos_Tecnicos/Aco_Inox/body_aco_inox.html) (accessed 14/08/2013).
16. Flenner, S. EHEDG Doc. 8 "Hygienic Equipment Design Criteria". [http://www.ehedg.org/uploads/DOC\\_08\\_BR\\_PT\\_2004.pdf](http://www.ehedg.org/uploads/DOC_08_BR_PT_2004.pdf) (accessed 30/06/2015).
17. Geesey, G. G.; Gillis, R. J.; Avci, R.; Daly, D.; Hamilton, M.; Shope, P.; Harkin, G., The influence of surface features on bacterial colonization and subsequent substratum chemical changes of 316L stainless steel. *Corrosion Science* **1996**, 38 (1), 73-95.
18. Roberge, P., *Corrosion engineering: principles and practice*. McGraw Hill Professional: 2008.
19. AISI Type 304 Stainless Steel. <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=MQ304A> (accessed 14 de agosto de 2013).
20. Gentil, V., *Corrosão*. 4ª ed.; LTC - Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 2003; p 341.
21. Sikri, T. V. P. Effects of microstructure on the susceptibility of austenitic and martensitic stainless steels to pitting and intergranular corrosion in aqueous chloride environments. B.S. Monograph, Georgia Institute of Technology, Atlanta, Georgia, 2012.
22. D'Oliveira, A. S. Aços Inoxidáveis. <http://demec.ufpr.br/pesquisas/superficie/materialdidatico/Acosinoxidaveis.pdf> (accessed 03/08/2015).
23. Brasil, I. A. Números do mercado de aço. <http://www.acobrasil.org.br/site/portugues/numeros/numeros--mercado.asp> (accessed 12/06/2015).
24. Obot, I. B., Recent advances in computational design of organic materials for corrosion protection of steel in aqueous media. In *Developments in Corrosion Protection*, INTECH: Croatia, 2014; pp 123-51.
25. von Baeckmann, W.; Schwenk, W.; Prinz, W., *Handbook of Cathodic Corrosion Protection*. Elsevier: 1997.
26. Fawzy, Y. H. A. H. Corrosion behaviour of water waste on the gray cast iron sanitary pipelines. MsC Degree, Al-Azhar University, Cairo, Egypt, 2002.
27. Galvão, M. M. Efeito do potencial de proteção catódica na corrosão microbiologicamente induzida. Dissertação de Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2008.
28. Davis, J. R., *Corrosion: Understanding the basics*. ASM International: 2000.

29. Bayliss, D. A.; Deacon, D. H., *Steelwork corrosion control*. CRC Press: 2002.
30. Wright, G. Corrosion protection of metals. <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/metals/8J.pdf> (accessed 04/08/2013).
31. Talbot, D. E.; Talbot, J. D., *Corrosion science and technology*. CRC press: 1998.
32. Cramer, S. D.; Covino Jr, B. S.; Moosbrugger, C.; Sanders, B. R.; Anton, G. J.; Hrivnak, N.; Kinson, J.; Polakowski, C.; Muldoon, K.; Henry, S. D., *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*. American Society of Materials International: Ohio, 2003; Vol. 13A.
33. Hudson, J. C.; Stanners, J. F., The effect of climate and atmospheric pollution on corrosion. *Journal of Applied Chemistry* **1953**, 3 (2), 86-96.
34. Matsushima, I., Carbon Steel—Atmospheric Corrosion. In *Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition*, 3rd ed.; Uhlig, H. H., Ed. R. Winston Revie: Ottawa, Ontario, Canada, 2011; pp 579-588.
35. Schweitzer, P. A., *Fundamentals of metallic corrosion: atmospheric and media corrosion of metals*. CRC press: 2006.
36. Matsushima, I., Carbon steel—corrosion by seawater. In *Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition*, 3rd ed.; Uhlig, H. H., Ed. R. Winston Revie: Ottawa, Ontario, Canada, 2000; pp 601-607.
37. Baboian, R., *Corrosion tests and standards: application and interpretation*. 2nd ed.; American Society for Testing and Materials (ASTM): Baltimore, MD, 1995.
38. Ponte, H. d. A., Fundamentos da Corrosão. Apostila Eletroquímica Aplicada à corrosão - disciplina TQ-417 ed.; Paraná, U. F. d., Ed. Curitiba\_PR\_Brasil.
39. Carneiro, C. H. L., Avaliação do grau de sensibilização do aço AISI 304 pelo método DL-EPR de uma junta soldada com o processo Tandem Gmaw. In *Monografias*, Departamento de Eng. Metalúrgica, E. P., UFRJ, Ed. Universidade Federal do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2014.
40. Araújo, L. C. A. d. Avaliação da corrosão induzida microbiologicamente em aço carbono AISI 1020 revestido com tinta pigmentada com óxido de nióbio (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ 2011.
41. Rani, B.; Basu, B. B. J. Green inhibitors for corrosion protection of metals and alloys: An overview *International Journal of Corrosion* [Online], 2011.
42. Santos, E. C.; Jacques, R. J. S.; Bento, F. M.; Peralba, M. d. C. R.; Selbach, P. A.; Sá, E. L. S.; Camargo, F. A. O., Anthracene biodegradation and surface activity by an iron-stimulated *Pseudomonas* sp. *Bioresource Technology* **2008**, 99 (7), 2644-2649.

43. Almeida Santos Dantas, L.; Lima, A. G. D. A. Efeito da microbiota marinha da região de Suape na corrosão de cupons de aço carbono AISI 1005 e SAE 1008 em sistema estático. Dissertação de Mestrado, UFPE, Recife, 2009.
44. Lyon, S. B., Corrosion of Carbon and Low Alloy Steels. In *Comprehensive Corrosion*, Elsevier: 2010.
45. McCafferty, E., *Introduction to corrosion science*. Springer: 2010.
46. Hackerman, N., Sorption, oxidation and passivity. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* **1958**, *62* (6-7), 632-637.
47. Perez, N., *Electrochemistry and corrosion science*. Kluwer Academic Publishers: Boston, 2004; p 361.
48. Wright, G. Corrosion protection of metals. <http://nzic.org.nz/ChemProcesses/metals/8J.pdf> (accessed 4 aug 2013).
49. Kesavan, D.; Gopiraman, M.; Sulochana, N., Green inhibitors for corrosion of metals: A review. *Chem. Sci. Rev. Lett* **2012**, *1* (1), 1-8.
50. Teixeira, J.; Gaspar, A.; Garrido, E. M.; Garrido, J.; Borges, F. Hydroxycinnamic acid antioxidants: an electrochemical overview *BioMed research international* [Online], 2013.
51. Anbarasi, M.; Rajendran, S.; Pandiarajan, M.; Krishnaveni, A., An Encounter with Corrosion Inhibitors. *European Chemical Bulletin* **2013**, *2* (4), 197-207.
52. Valcarce, M.; Vázquez, M., Carbon steel passivity examined in alkaline solutions: the effect of chloride and nitrite ions. *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (15), 5007-5015.
53. Petrović, Ž.; Metikoš-Huković, M.; Peter, R.; Petravić, M., Surface Modification of Iron for Corrosion Protection: Kinetics of Anodic Film Formation and Electroreduction. *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, *7*, 9232-9247.
54. Abdallah, M.; Asghar, B. H.; Zaaferany, I.; Fouda, A. S., The Inhibition of Carbon Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution using Some Phenolic Compounds. *International Journal of Electrochemical Science* **2012**, *7* (1), 282-304.
55. Umoren, S. A.; Gasem, Z. M.; Obot, I. B., Natural products for material protection: inhibition of mild steel corrosion by date palm seed extracts in acidic media. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2013**, *52* (42), 14855-14865.
56. Umoren, S.; Banera, M.; Alonso-Garcia, T.; Gervasi, C.; Mirífico, M., Inhibition of mild steel corrosion in HCl solution using chitosan. *Cellulose* **2013**, *20* (5), 2529-2545.
57. Azghandi, M. V.; Davoodi, A.; Farzi, G. A.; Kosari, A., Corrosion Inhibitive Evaluation of an Environmentally Friendly Water-Base Acrylic Terpolymer on Mild Steel in Hydrochloric Acid Media. *Metallurgical and Materials Transactions A* **2013**, *44* (12), 5493-5504.

58. Özkır, D.; Kayakırılmaz, K.; Bayol, E.; Gürten, A. A.; Kandemirli, F., The inhibition effect of Azure A on mild steel in 1M HCl. A complete study: Adsorption, temperature, duration and quantum chemical aspects. *Corrosion Science* **2012**, *56* (0), 143-152.
59. Farsak, M.; Keleş, H.; Keleş, M., A new corrosion inhibitor for protection of low carbon steel in HCl solution. *Corrosion Science* **2015**, *98*, 223-232.
60. Papavinasam, S., Corrosion Inhibitors. In *Uhlig's corrosion handbook*, 2nd ed.; Revie., R. W., Ed. John Wiley & Sons, Inc.: 2000; pp 1089-1105. .
61. Segneanu, A.-E.; Macarie, C. A.; Balcu, I.; Vlatanescu, N.; Urmosi, Z., Comparative Study of Porphyrin Systems Used as Corrosion Inhibitors. In *Corrosion Resistance*, Shih, D., Ed. INTECH Open Access Publisher: Croatia, 2012; pp 175-188.
62. Paustovskaya, V., Some results of a research in the problem “inhibitors of metal corrosion. Toxicology and industrial hygiene”. *Protection of Metals* **2000**, *36* (1), 89-93.
63. Paz, A. Inibidores de corrosão: Eficiência e proteção ambiental *Corrosão e Proteção* [Online], 2014, p. 8-15.
64. Raja, P. B.; Sethuraman, M. G., Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media—A review. *Materials Letters* **2008**, *62* (1), 113-116.
65. Ramos, R. D.; Battistin, A.; Goncalves, R. S., Alcoholic Mentha extracts as inhibitors of low-carbon steel corrosion in aqueous medium. *Journal of Solid State Electrochemistry* **2012**, *16* (2), 747-752.
66. Patel, N.; Jauhariand, S.; Mehta, G.; Al-Deyab, S.; Warad, I.; Hammouti, B., Mild Steel Corrosion Inhibition by Various Plant Extracts in 0.5 M Sulphuric acid. *Int. J. Electrochem. Sci* **2013**, *8*, 2635-2655.
67. El-Etre, A., Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. *Journal of Colloid and Interface Science* **2007**, *314* (2), 578-583.
68. Fang, J.; Li, J., Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides. *Journal of Molecular Structure: Theochem* **2002**, *593* (1–3), 179-185.
69. UFRG Adaptação de material didático. [http://www.ufrgs.br/lapec/wa\\_files/inibidores\\_20\\_20apost.pdf](http://www.ufrgs.br/lapec/wa_files/inibidores_20_20apost.pdf) (accessed 12/01/2014).
70. Giacomelli, F. C.; Giacomelli, C.; Amadori, M. F.; Schmidt, V.; Spinelli, A., Inhibitor effect of succinic acid on the corrosion resistance of mild steel: electrochemical, gravimetric and optical microscopic studies. *Materials Chemistry and Physics* **2004**, *83* (1), 124-128.
71. Ferreira, E.; Giacomelli, C.; Giacomelli, F.; Spinelli, A., Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel. *Materials Chemistry and Physics* **2004**, *83* (1), 129-134.

72. Guglielmi, M., Sol-gel coatings on metals. *Journal of sol-gel science and technology* **1997**, *8* (1), 443-449.
73. Sørensen, P. A.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K.; Weinell, C. E., Anticorrosive coatings: a review. *Journal of Coatings Technology and Research* **2009**, *6* (2), 135-176.
74. Cheng, J.-N.; Liu, Y.; Che, H.; Yan, G.; Liu, X.; Liu, X.; Wang, X.; Bi, B., The preparation and properties of a transparent coating based on organic silicone resins. *Anti-Corrosion Methods and Materials* **2015**, *62* (1), 48-52.
75. Sakai, R.; da Cruz, F. D. L.; De Melo, H.; Benedetti, A.; Santilli, C.; Suegama, P., Electrochemical study of TEOS, TEOS/MPTS, MPTS/MMA and TEOS/MPTS/MMA films on tin coated steel in 3.5% NaCl solution. *Progress in Organic Coatings* **2012**, *74* (2), 288-301.
76. Morales Palomino, L. E. Caracterização microestrutural e eletroquímica de revestimentos ambientalmente amigáveis aplicados sobre a liga de Al 2024-T3. Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
77. Stankiewicz, A.; Szczygieł, I.; Szczygieł, B., Self-healing coatings in anti-corrosion applications. *Journal of Materials Science* **2013**, *48* (23), 8041-8051.
78. Zheludkevich, M. L.; Tedim, J.; Ferreira, M. G. S., "Smart" coatings for active corrosion protection based on multi-functional micro and nanocontainers. *Electrochimica Acta* **2012**, *82* (0), 314-323.
79. IPT Nanotecnologia anticorrosão.  
[http://www.ipt.br/noticias\\_interna.php?id\\_noticia=796](http://www.ipt.br/noticias_interna.php?id_noticia=796) (accessed 27/07/2015).
80. Carneiro, J.; Caetano, A. F.; Kuznetsova, A.; Maia, F.; Salak, A. N.; Tedim, J.; Scharnagl, N.; Zheludkevich, M. L.; Ferreira, M. G. S., Polyelectrolyte-modified layered double hydroxide nanocontainers as vehicles for combined inhibitors. *RSC Advances* **2015**, *5* (50), 39916-39929.
81. Fathima Sabirneeza, A. A.; Geethanjali, R.; Subhashini, S., Polymeric Corrosion Inhibitors for Iron and Its Alloys: A Review. *Chemical Engineering Communications* **2015**, *202* (2), 232-244.
82. Radhakrishnan, S.; Sonawane, N.; Siju, C., Epoxy powder coatings containing polyaniline for enhanced corrosion protection. *Progress in Organic Coatings* **2009**, *64* (4), 383-386.
83. Rohwerder, M.; Michalik, A., Conducting polymers for corrosion protection: What makes the difference between failure and success? *Electrochimica Acta* **2007**, *53* (3), 1300-1313.
84. Williams, D.; Black, J.; Doherty, P., Second consensus conference on definitions in biomaterials. *Advances in biomaterials* **1992**, *10*, 525-533.

85. Gutierrez, M.; Lopes, M. A.; Hussain, N. S.; Cabral, A. T.; Almeida, L.; Santos, J. D., Substitutos Ósseos: conceitos gerais e estado actual. *Arquivos de medicina* **2005**, *19* (4), 153-162.
86. Basso, A. C. Aderência bacteriana: estudo in vitro de superfície de aço inoxidável e liga de titânio-alumínio-vanádio de uso ortopédico. Dissertação Mestrado, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2009.
87. Francis, P. E.; Lee, T. S., *The Use of Synthetic Environments for Corrosion Testing*, ASTM STP. ASTM international: 1988; Vol. STP 970.
88. Wang, W.; Ouyang, Y.; Poh, C. K., Orthopaedic implant technology: biomaterials from past to future. *Annals of the Academy of Medicine-Singapore* **2011**, *40* (5), 237.
89. Magalhães, J. N. d. M. P. Importância da formação de biofilmes nas infeções associadas a próteses ortopédicas. Universidade Fernando Pessoa, Porto, Portugal, 2011.
90. Akaki, E. Avaliação da incorporação de agentes antibacterianos a cimentos resinosos. Doutorado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2005.
91. Kim, J. I.; Pant, H. R.; Sim, H.-J.; Lee, K. M.; Kim, C. S., Electrospun propolis/polyurethane composite nanofibers for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: C* **2014**, *44*, 52-57.
92. Martinotti, S.; Ranzato, E., Propolis: a new frontier for wound healing? *Burns & Trauma* **2015**, *3* (1), 1-7.
93. Pomrink, G. J.; Tosun, Z.; Cao, C.; Howell, R. L. Compositions and methods for manufacturing sol-gel derived bioactive borophosphate glasses for medical applications. 2014.
94. Hench, L. L.; Wilson, J., *An introduction to bioceramics*. World Scientific: 1993; Vol. 1.
95. Araújo, M.; Miola, M.; Bertone, E.; Baldi, G.; Perez, J.; Verné, E., On the mechanism of apatite-induced precipitation on 45S5 glass pellets coated with a natural-derived polymer. *Applied Surface Science* **2015**, *353*, 137-149.
96. Buckley, A.; Greenblatt, M., The sol-gel preparation of silica gels. *Journal of Chemical Education* **1994**, *71* (7), 599-602.
97. Souza, P. R. Avaliação do desempenho de pré-tratamentos à base de bissilanos sobre aço carbono e aço galvanizado utilizados na indústria automotiva. Doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2010.
98. Durán, A.; Conde, A.; Coedo, A. G.; Dorado, T.; García, C.; Ceré, S., Sol-gel coatings for protection and bioactivation of metals used in orthopaedic devices. *Journal of Materials chemistry* **2004**, *14* (14), 2282-2290.

99. Xavier, L. G. O. Tratamento de Superfícies de Peças de Titânio de Grau Medicinal. Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais., Belo Horizonte, MG, 2015.
100. Brinker, C., Hydrolysis and condensation of silicates: effects on structure. *Journal of non-crystalline solids* **1988**, *100* (1), 31-50.
101. Hench, L. L.; Vasconcelos, W., Gel-silica science. *Annual review of materials science* **1990**, *20* (1), 269-298.
102. Yousif, A. E.; Alhussein, O. O.; Eltoun, M. A., Characterization of hydrolyzed products of tetra ethoxy silane prepared by sol-gel method. *Int. J. Multidisciplinary Sci. Eng.* **2015**, *6* (1), 19-22.
103. Kaur, G.; Pickrell, G.; Sriranganathan, N.; Kumar, V.; Homa, D., Review and the state of the art: Sol-gel and melt quenched bioactive glasses for tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* **2015**, n/a-n/a.
104. Schmidt, H., New type of non-crystalline solids between inorganic and organic materials. *Journal of non-crystalline solids* **1985**, *73* (1-3), 681-691.
105. Schmidt, H.; Wolter, H., Organically modified ceramics and their applications. *Journal of non-crystalline solids* **1990**, *121* (1-3), 428-435.
106. Gupta, R.; Kumar, A., Bioactive materials for biomedical applications using sol-gel technology. *Biomedical Materials* **2008**, *3* (3), 034005.
107. Capiotto, N. Uso do Silano BTSE como protetivo contra a corrosão de laminados de aço carbono. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
108. Maisonnave, A. P. Z.; Azambuja, D., Revestimentos à base de silanos para proteção anticorrosiva de superfícies metálicas. In *TCC, UFRS: Porto Alegre*, 2010.
109. Oliveira, A. A. R. Nova metodologia de obtenção de nanopartículas de vidro bioativo, poliuretanas biodegradáveis e seus compósitos para aplicações biomédicas. UFMG, Belo Horizonte, 2011.
110. de Barros Coelho, M. Desenvolvimento de metodologia para produção de estruturas tridimensionais porosas de vidro bioativo para aplicação em Engenharia de tecidos. Doutorado, UFMG, Belo Horizonte, MG, 2003.
111. Wang, D.; Bierwagen, G. P., Sol-gel coatings on metals for corrosion protection. *Progress in Organic Coatings* **2009**, *64* (4), 327-338.
112. Galliano, P.; De Damborenea, J. J.; Pascual, M. J.; Durán, A., Sol-gel coatings on 316L steel for clinical applications. *Journal of sol-gel science and technology* **1998**, *13* (1), 723-727.
113. Hatzistavrou, E.; Chatzistavrou, X.; Papadopoulou, L.; Kantiranis, N.; Kontonasaki, E.; Boccaccini, A.; Paraskevopoulos, K., Characterisation of the bioactive behaviour of sol-gel

hydroxyapatite–CaO and hydroxyapatite–CaO–bioactive glass composites. *Materials Science and Engineering: C* **2010**, *30* (3), 497-502.

114. Federman, S. R.; Costa, V. C.; Vasconcelos, D. C. L.; Vasconcelos, W. L., Sol-Gel SiO<sub>2</sub>-CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> biofilm with surface engineered for medical application. *Materials Research* **2007**, *10* (2), 177-181.

115. Garcia, C.; Cere, S.; Duran, A., Bioactive coatings prepared by sol–gel on stainless steel 316L. *Journal of non-crystalline solids* **2004**, *348*, 218-224.

116. Vasconcelos, D. C. L.; Carvalho, J. A. N.; Mantel, M.; Vasconcelos, W. L., Corrosion resistance of stainless steel coated with sol–gel silica. *Journal of non-crystalline solids* **2000**, *273* (1), 135-139.

117. Li, P.; Zhang, F., The electrochemistry of a glass surface and its application to bioactive glass in solution. *Journal of non-crystalline solids* **1990**, *119* (1), 112-118.

118. Xavier, L. G. O. Tratamento de Superfícies de Peças de Titânio de Grau Medicinal. Universidade Federal de Minas Gerais., Belo Horizonte, 2015.

119. Barzegar, H. R.; Nitze, F.; Sharifi, T.; Ramstedt, M.; Tai, C. W.; Malolepszy, A.; Stobinski, L.; Wågberg, T., Simple Dip-Coating Process for the Synthesis of Small Diameter Single-Walled Carbon Nanotubes—Effect of Catalyst Composition and Catalyst Particle Size on Chirality and Diameter. *The Journal of Physical Chemistry. C, Nanomaterials and Interfaces* **2012**, *116* (22), 12232-12239.

120. Nassar, E. J.; Ciuffi, K. J.; Gonçalves, R. R.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J., Filmes de titânio-silício preparados por " spin " e " dip-coating ". *Química Nova* **2003**, *26* (5), 674-677.

121. Scriven, L. E. In *Physics and Applications of DIP Coating and Spin Coating.*, MRS Proceedings, 1988; p 717.

122. Karlsson, K. H.; Hupa, L., Thirty-five years of guided tissue engineering. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2008**, *354* (2–9), 717-721.

123. Pires, A. L. R.; Bierhalz, A. C.; Moraes, Â. M., Biomateriais: tipos, aplicações e mercado. *Quim. Nova* **2015**, *38* (7), 957-971.

124. El-Fiqi, A.; Kim, J.-H.; Kim, H.-W., Osteoinductive fibrous scaffolds of biopolymer/mesoporous bioactive glass nanocarriers with excellent bioactivity and long-term delivery of osteogenic drug. *ACS applied materials & interfaces* **2015**, *7* (2), 1140-1152.

125. Rodrigues, J. C. P., Polímeros condutores. Monografia de Conclusão de Curso ed.; Leste, F. d. T. d. Z., Ed. 2012; p 52.

126. Neves, G. A.; Martins, C. A.; Miyasava, J.; Moura, A. F. d. Aproveitamento do pinus resinoso. (accessed 29/10/2013).

127. Aguiar, S. C. Quantificação e caracterização dos compostos ativos da própolis e seus efeitos sobre a nutrição e qualidade do leite de vacas e cepas bacterianas do rúmen. Doutorado, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, PR, 2012.
128. Pereira, D. S.; Freitas, C. I. A.; Freitas, M. O.; Maracajá, P. B.; da Silva, J. B. A.; da Silva, R. A.; Silveira, D. C. d., Históricos e principais usos da própolis apícola. *Agropecuária Científica no Semiárido* **2015**, *11* (2), 01-21.
129. Burdock, G., Review of the biological properties and toxicity of bee propolis (propolis). *Food and Chemical toxicology* **1998**, *36* (4), 347-363.
130. Menezes, H., Própolis: uma revisão dos recentes estudos de suas propriedades farmacológicas. *Arq. Inst. Biol* **2005**, *72*, 405-441.
131. Silici, S.; Kutluca, S., Chemical composition and antibacterial activity of propolis collected by three different races of honeybees in the same region. *Journal of ethnopharmacology* **2005**, *99* (1), 69-73.
132. Boisard, S.; Le Ray, A.-M.; Landreau, A.; Kempf, M.; Cassisa, V.; Flurin, C.; Richomme, P., Antifungal and antibacterial metabolites from a French poplar type propolis. *Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine* **2015**, *2015*.
133. Righi, A. A. Perfil químico de amostras de própolis brasileiras. Mestrado, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2008.
134. Marcucci, M. C., Propolis: chemical composition, biological properties and therapeutic activity. *Apidologie* **1995**, *26* (2), 83-99.
135. Pietta, P. G.; Gardana, C.; Pietta, A. M., Analytical methods for quality control of propolis. *Fitoterapia* **2002**, *73*, Supplement 1 (0), S7-S20.
136. Chang, R.; Piló-Veloso, D.; Morais, S. A. L.; Nascimento, E. A., Analysis of a Brazilian green propolis from *Baccharis dracunculifolia* by HPLC-APCI-MS and GC-MS. *Revista Brasileira de Farmacognosia* **2008**, *18* (4), 549-556.
137. Mello, B. C. B. S.; Petrus, J. C. C.; Hubinger, M. D., Concentration of flavonoids and phenolic compounds in aqueous and ethanolic propolis extracts through nanofiltration. *Journal of Food Engineering* **2010**, *96* (4), 533-539.
138. Lustosa, S. R.; Galindo, A. B.; Nunes, L. C.; Randau, K. P.; Rolim Neto, P. J., Própolis: atualizações sobre a química e a farmacologia. *Revista Brasileira de Farmacognosia* **2008**, *18* (3), 447-454.
139. Vargas, A. C. d.; Pinto, A. L.; Witt, N. M.; Costa, M. M. d.; Silva, M.; Viana, L. R., Atividade antimicrobiana "in vitro" de extrato alcoólico de própolis. *Ciência Rural* **2004**, *34* (1), 159-163.

140. Fernandes Júnior, A.; Balestrin, E. C.; Betoni, J. E. C.; Orsi, R. d. O.; Cunha, M. d. L. R. d.; Montelli, A. C., Propolis: anti-Staphylococcus aureus activity and synergism with antimicrobial drugs. *Memórias do Instituto Oswaldo Cruz* **2005**, *100* (5), 563-566.
141. Cushnie, T. P. T.; Lamb, A. J., Antimicrobial activity of flavonoids. *International Journal of Antimicrobial Agents* **2005**, *26* (5), 343-356.
142. <http://grep.globo.com/Globoreporter/0,19125,VGC0-2703-4278-3-66996,00.html> (accessed 12/11/2012).
143. Brighenti, C. R. G.; Resende, M.; Brighenti, D. M., Estimação sequencial Bayesiana aplicada à proporção de infestação de psilídeos em alecrim do campo. *Rev. Bras. Biom* **2011**, *29* (2), 342-354.
144. de Mendonça, L. S. Aspectos ambientais, químicos e biológicos relacionados à própolis vermelha. Mestrado, Universidade Tiradentes, Aracajú, SE, 2011.
145. Paulino, N. Avaliação da atividade antiinflamatória do extrato padronizado de própolis P1 e de seu principal constituinte ativo, Artepillin C. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2005.
146. Lopes, M. T. d. R. Própolis: uma alternativa para diversificar a produção apícola. <http://www.nippo.com.br/campo/artigos/artigo520.php> (accessed 24/06/2015).
147. Janiques, A. G. d. P. R.; Leal, V. d. O.; Moreira, N. X.; Silva, A. A. M.; Mafra, D., Compostos fenólicos: possíveis aplicações na doença renal crônica. *Nutrire Rev. Soc. Bras. Aliment. Nutr* **2013**, *38* (3).
148. autoria, s. d. d., Metabólitos secundários. 2011/03/aula\_3\_flavonoides.pdf, Ed. [https://farmacia200902.files.wordpress.com/2011/03/aula\\_3\\_flavonoides.pdf](https://farmacia200902.files.wordpress.com/2011/03/aula_3_flavonoides.pdf), 2011.
149. Malešev, D.; Kuntić, V., Investigation of metal-flavonoid chelates and the determination of flavonoids via metal-flavonoid complexing reactions. *Journal of the Serbian Chemical Society* **2007**, *72* (10), 921-939.
150. Ássimos, A. A. Avaliação da concentração e dos tipos de flavonoides presentes na própolis utilizando métodos quimiométricos de classificação e calibração. Dissertação, UFMG, Belo Horizonte, MG - Brasil, 2014.
151. Cunha, I. B. S.; Sawaya, A. C. H. F.; Caetano, F. M.; Shimizu, M. T.; Marcucci, M. C.; Dreza, F. T.; Povia, G. S.; Carvalho, P. d. O., Factors that influence the yield and composition of Brazilian propolis extracts. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2004**, *15*, 964-970.
152. Nascimento, R. J. d.; Araújo, C. R. d.; Melo, E. d. A., Atividade antioxidante de extratos de resíduo agroindustrial de goiaba (*Psidium guajava* L.) Antioxidant from agri-industrial wastes of the guava fruits (*Psidium guajava* L.). *Alimentos e Nutrição Araraquara* **2010**, *21* (2), 209-216.

153. Grazul, M.; Budzisz, E., Biological activity of metal ions complexes of chromones, coumarins and flavones. *Coordination Chemistry Reviews* **2009**, 253 (21), 2588-2598.
154. Zare, H. R.; Namazian, M.; Nasirizadeh, N., Electrochemical behavior of quercetin: Experimental and theoretical studies. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2005**, 584 (2), 77-83.
155. Timbola, A. K.; Souza, C. D. d.; Giacomelli, C.; Spinelli, A., Electrochemical oxidation of quercetin in hydro-alcoholic solution. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, 17 (1), 139-148.
156. Smith, A.; Datta, S. P.; Smith, G. H.; Campbell, P. N.; Bentley, R.; McKenzie, H., *Oxford dictionary of biochemistry and molecular biology*. Oxford University Press (OUP): 2000.
157. Burda, S.; Oleszek, W., Antioxidant and antiradical activities of flavonoids. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2001**, 49 (6), 2774-2779.
158. Ahn, M.-R.; Kumazawa, S.; Usui, Y.; Nakamura, J.; Matsuka, M.; Zhu, F.; Nakayama, T., Antioxidant activity and constituents of propolis collected in various areas of China. *Food Chemistry* **2007**, 101 (4), 1383-1392.
159. Alves, E.; Kubota, E. H., Conteúdo de fenólicos, flavonoides totais e atividade antioxidante de amostras de própolis comerciais. *Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada* **2013**, 34 (1), 37-41.
160. Kalogeropoulos, N.; Konteles, S. J.; Troullidou, E.; Mourtzinis, I.; Karathanos, V. T., Chemical composition, antioxidant activity and antimicrobial properties of propolis extracts from Greece and Cyprus. *Food Chemistry* **2009**, 116 (2), 452-461.
161. Silici, S.; Ünlü, M.; Vardar-Ünlü, G., Antibacterial activity and phytochemical evidence for the plant origin of Turkish propolis from different regions. *World Journal of Microbiology and Biotechnology* **2007**, 23 (12), 1797-1803.
162. Bohlmann, F.; Jakupovic, J., Neue sesquiterpene, triterpene, flavanone und andere aromatische verbindungen aus flourensia heterolepis. *Phytochemistry* **1979**, 18 (7), 1189-1194.
163. Midorikawa, K.; Banskota, A. H.; Tezuka, Y.; Nagaoka, T.; Matsushige, K.; Message, D.; Huertas, A. A.; Kadota, S., Liquid chromatography–mass spectrometry analysis of propolis. *Phytochemical Analysis* **2001**, 12 (6), 366-373.
164. Park, Y. K.; Paredes-Guzman, J. F.; Aguiar, C. L.; Alencar, S. M.; Fujiwara, F. Y., Chemical constituents in *Baccharis dracunculifolia* as the main botanical origin of southeastern Brazilian propolis. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2004**, 52 (5), 1100-1103.

165. Aga, H.; Shibuya, T.; Sugimoto, T.; Kurimoto, M.; Nakajima, S., Isolation and identification of antimicrobial compounds in Brazilian propolis. *Bioscience, biotechnology, and biochemistry* **1994**, *58* (5), 945-946.
166. Lianda, R. L. P. Perfil de substâncias fenólicas de méis brasileiros por cromatografia líquida de alta eficiência e avaliação do potencial antioxidante. Doutorado, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2009.
167. De-Melo, A. A. M.; Matsuda, A. H.; Freitas, A. d. S. d.; Barth, O. M.; Almeida-Muradian, L. B. d., Capacidade antioxidante da própolis. *Pesquisa Agropecuária Tropical* **2014**, *44*, 341-348.
168. González, M.; Guzmán, B.; Rudyk, R.; Romano, E.; Molina, M. A., Spectrophotometric determination of phenolic compounds in propolis. *Acta Farmaceutica Bonaerense* **2003**, *22* (3), 243-248.
169. Paganotti, R. d. S. N. Desenvolvimento de métodos analíticos para a análise de própolis utilizando técnicas espectrométricas e análise multivariada. Doutorado, UFMG, Belo Horizonte, MG, 2013.
170. Pataca, L. C. M. Análises de mel e própolis utilizando métodos quimiométricos de classificação e calibração. Doutorado, UNICAMP, Campinas, SP, 2006.
171. Chang, C.-C.; Yang, M.-H.; Wen, H.-M.; Chern, J.-C., Estimation of total flavonoid content in propolis by two complementary colorimetric methods. *Journal of food and drug analysis* **2002**, *10* (3).
172. Fouda, A.; Badr, A. H., Aqueous extract of propolis as corrosion inhibitor for carbon steel in aqueous solutions. *African Journal of Pure and Applied Chemistry* **2013**, *7* (10), 350-359.
173. Gao, J.; Shi, X.; Yang, B.; Hou, S.; Meng, E.; Guan, F.; Guan, S., Fabrication and characterization of bioactive composite coatings on Mg-Zn-Ca alloy by MAO/sol-gel. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* **2011**, *22* (7), 1681-1687.
174. Costa, A. C. M. Desenvolvimento de membranas de osmose inversa resistentes à deposição de matéria orgânica e bioincrustações. Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2009.
175. Silverman, D., Practical corrosion prediction using electrochemical techniques. In *Uhlig's Corrosion Handbook, Third Edition*, ECS: Pennington, NJ, 2011; pp 1129-1166.
176. Matencio, T.; De Paoli, M.-A.; Peres, R.; Torresi, R.; Cordoba de Torresi, S., Ionic exchanges in dodecylbenzenesulfonate doped polypyrrole Part 1. Optical beam deflection studies. *Synthetic metals* **1995**, *72* (1), 59-64.
177. Giroto, E. M.; De Paoli, M.-A., Transporte de massa em polímeros intrinsecamente condutores: importância, técnicas e modelos teóricos. *Química Nova* **1999**, *22*, 358-368.

178. Alves, M. R. d. A.; Reis, R. N. C.; Oliveira, J. G. d.; Calado, H. D. R.; Donnici, C. L.; Matencio, T., Simultaneous quartz microbalance and mirage effect studies of poly(3-methoxythiophene) electrosynthesis and electrochemical characterisations. *Electrochimica Acta* **2013**, *105* (0), 347-352.
179. Haas, O., Probe beam deflection spectroscopy as a tool for mechanistic investigations of modified electrodes. *Faraday Discussions of the Chemical Society* **1989**, *88* (0), 123-131.
180. Li, J.; Meier, D. J., An AFM study of the properties of passive films on iron surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1998**, *454* (1-2), 53-58.
181. Nanjo, H.; Newman, R. C.; Sanada, N., Atomic images of 304SS surface after electrochemical treatments. *Applied Surface Science* **1997**, *121-122* (0), 253-256.
182. Marcus, P.; Mansfeld, F. B., *Analytical methods in corrosion science and engineering*. CRC: 2005; Vol. 22.
183. Jiménez, Y. S.; Gil, M. T.; Guerra, M. T.; Baltés, L.; Rosca, J. M., Interpretation of open circuit potential of two titanium alloys for a long time immersion in physiological fluid. *Bulletin of the Transilvania University of Braşov* • Vol **2009**, *2*, 51.
184. Lefrou, C.; Fabry, P.; Poignet, J.-C., Simplified description of electrochemical systems. In *Electrochemistry*, Springer: 2012; pp 51-118.
185. Pourbaix, M., Applications of electrochemistry in corrosion science and in practice. *Corrosion Science* **1974**, *14* (1), 25-82.
186. Research, P. A. Basics of Corrosion Measurements. <http://www.princetonappliedresearch.com/Literature/index.aspx> (accessed 08/08/2015).
187. Trigueiro, J. P. C.; Matencio, T.; Moraga, G. A.; Lopez, C., Principles and use of the mirage effect technique-mirage effect of concentration. *Química Nova* **2006**, *29* (5), 1078-1085.
188. Souza, P. H. M. Estudos eletroquímicos de complexos de Cu (II) de antibióticos da classe das fluorquinolonas. 2011. Mestrado, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, 2011.
189. Vieil, E., Mass transfer and convolution. Part 1. Theory. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *364* (1), 9-15.
190. Vieil, E.; Meerholz, K.; Matencio, T.; Heinze, J., Mass transfer and convolution: Part II. In situ optical beam deflection study of ionic exchanges between polyphenylene films and a 1: 1 electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *368* (1), 183-191.
191. Mercer, A. D., Test methods for corrosion inhibitors: Report prepared for the European Federation of Corrosion Working Party on Inhibitors. *British Corrosion Journal* **1985**, *20* (2), 61-70.

192. Hausler, R. H., Corrosion Inhibitors. In *Corrosion tests and standards : application and interpretation*, 2nd ed.; Baboian, R., Ed. ASTM International: 2005.
193. Money, K. L.; Kain, R. M., Synthetic Versus Natural Marine Environments for Corrosion Testing. *The Use of Synthetic Environments for Corrosion Testing, ASTM STP 1988, 970*, 205-216.
194. ASTM, Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water. ASTM International: 2013.
195. Schieber, A.; Keller, P.; Carle, R., Determination of phenolic acids and flavonoids of apple and pear by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography A 2001, 910* (2), 265-273.
196. Kumazawa, S.; Hamasaka, T.; Nakayama, T., Antioxidant activity of propolis of various geographic origins. *Food Chemistry 2004, 84* (3), 329-339.
197. Matsuda, A. H.; de Almeida-Muradian, L. B., Validated method for the quantification of artepillin-C in Brazilian propolis. *Phytochemical Analysis 2008, 19* (2), 179-183.
198. Sanches, S. M.; Campos, S. X.; Vieira, E. M., Caracterização das frações das substâncias húmicas de diferentes tamanhos moleculares. *Ecl. Quím. 2007, 32* (1), 49-56.
199. de Melo Benites, V.; de Sá Mendonça, E.; Schaefer, C. E. G.; Novotny, E. H.; Reis, E. L.; Ker, J. C., Properties of black soil humic acids from high altitude rocky complexes in Brazil. *Geoderma 2005, 127* (1), 104-113.
200. Seye, O.; Cortez, L. A. B.; Gómez, E. O. In *Estudo cinético da biomassa a partir de resultados termogravimétricos*, Proceedings of the 3. Encontro de Energia no Meio Rural, SciELO Brasil: 2000.
201. Funari, C. S.; Ferro, V. O., Análise de própolis. *Ciênc tecnol aliment 2006, 26* (1), 171-178.
202. de Rijke, E.; Out, P.; Niessen, W. M. A.; Ariese, F.; Gooijer, C.; Brinkman, U. A. T., Analytical separation and detection methods for flavonoids. *Journal of Chromatography A 2006, 1112* (1-2), 31-63.
203. Gould, K. S.; Markham, K. R.; Smith, R. H.; Goris, J. J., Functional role of anthocyanins in the leaves of *Quintinia serrata* A. Cunn. *Journal of Experimental Botany 2000, 51* (347), 1107-1115.
204. Manitoba, U. HPLC phenolic standards. <http://home.cc.umanitoba.ca/~adam/lab/hplc/ferulicacid.shtml> (accessed 02/09/2015).
205. Castro, M. L.; Cury, J. A.; Rosalen, P. L.; Alencar, S. M.; Ikegaki, M.; Duarte, S.; Koo, H., Própolis do sudeste e nordeste do Brasil: influência da sazonalidade na atividade antibacteriana e composição fenólica. *Química Nova 2007, 30* (7), 1512.

206. Beltrán, J. L.; Sanli, N.; Fonrodona, G.; Barrón, D.; Özkan, G.; Barbosa, J., Spectrophotometric, potentiometric and chromatographic pKa values of polyphenolic acids in water and acetonitrile–water media. *Analytica Chimica Acta* **2003**, *484* (2), 253-264.
207. Erdemgil, F.; Şanlı, S.; Şanlı, N.; Özkan, G.; Barbosa, J.; Guiteras, J.; Beltran, J., Determination of pka values of some hydroxylated benzoic acids in methanol–water binary mixtures by LC methodology and potentiometry. *Talanta* **2007**, *72* (2), 489-496.
208. Skincaretalk Ferulic acid solubility chart. <http://www.skincaretalk.com/t/23485/ferulic-acid-solubility-chart> (accessed 02/03/2014).
209. Uto, Y.; Ae, S.; Koyama, D.; Sakakibara, M.; Otomo, N.; Otsuki, M.; Nagasawa, H.; Kirk, K. L.; Hori, H., Artepillin C isoprenomics: design and synthesis of artepillin C isoprene analogues as lipid peroxidation inhibitor having low mitochondrial toxicity. *Bioorganic & medicinal chemistry* **2006**, *14* (16), 5721-5728.
210. Aldrich, S. Product Information Sheet 128708pis. [https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/Product\\_Information\\_Sheet/128708pis.pdf](https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/Product_Information_Sheet/128708pis.pdf) (accessed 03/03/2014).
211. Chem, W. Artepillin C. [http://www.wako-chem.co.jp/english/labchem/pdf/01-1913\\_Artepillin\\_C.pdf](http://www.wako-chem.co.jp/english/labchem/pdf/01-1913_Artepillin_C.pdf) (accessed 03/03/2014).
212. Sauerwald, N.; Schwenk, M.; Polster, J.; Bengsch, E., Spectrometric pK determination of daphnetin, chlorogenic acid and quercetin. *ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG B* **1998**, *53*, 315-321.
213. Jovanovic, S. V.; Steenken, S.; Tosic, M.; Marjanovic, B.; Simic, M. G., Flavonoids as antioxidants. *Journal of the American Chemical Society* **1994**, *116* (11), 4846-4851.
214. Simić, A.; Manojlović, D.; Šegan, D.; Todorović, M., Electrochemical behavior and antioxidant and prooxidant activity of natural phenolics. *Molecules* **2007**, *12* (10), 2327-2340.
215. Lemańska, K.; Szymusiak, H.; Tyrakowska, B.; Zieliński, R.; Soffers, A. E.; Rietjens, I. M., The influence of pH on antioxidant properties and the mechanism of antioxidant action of hydroxyflavones. *Free Radical Biology and Medicine* **2001**, *31* (7), 869-881.
216. Carvalho, C. A. L., Caracterização do mel produzido por espécies de *Melipona* Illiger, 1806 (Apidae: Meliponini) da região nordeste do Brasil: 1. Características físico-químicas. *Quim. Nova* **2009**, *32* (2), 303-308.
217. Adakole, J. A.; B., B. J., Acute ecotoxicity of aqueous and ethanolic extract of leaves of *Khaya senegalensis* on chironomid larvae. *Brazilian Journal of Aquatic Science and Technology* **2011**, *15* (2), 41-45.
218. Federman, S. R. Recobrimento de aço inoxidável ABNT 409 empregando filme fino bioativo obtido via sol-gel. Escola de Engenharia - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, MG, Brasil, 2007.

219. Saúde, M. d., Curso básico de controle de infecção hospitalar. Sanitária, A. N. d. V., Ed. Brasil, 2000; Vol. Caderno D.
220. Almeida, M. I.; Bedendo, J.; Cavasin, E. D.; Tognim, M. C. B., Prevalência e perfil de sensibilidade de amostras de *Staphylococcus aureus* isoladas de casos clínicos de infecções hospitalares. *Revista Eletrônica de Enfermagem* **2009**, *9* (2).
221. Chen, K.; Tsuchiya, T.; Mackenzie, J. D., Sol-gel processing of silica: I. The role of the starting compounds. *Journal of non-crystalline solids* **1986**, *81* (1), 227-237.
222. Asumigiken, Dip-coater. [http://www.dip-coater.com/english/images/img\\_03.gif](http://www.dip-coater.com/english/images/img_03.gif), Ed. <http://www.dip-coater.com>, 2015; Vol. 483 × 205 pixels.
223. Pinto, A. L.; Vargas, A. C. d.; Witt, N. M.; Costa, M. M. d.; Silva, M.; Viana, L. R., Atividade antimicrobiana “in vitro” de extrato alcoólico de própolis. *Ciência Rural* **2004**, *34* (1), 159-163.
224. Popova, M. P.; Bankova, V. S.; Bogdanov, S.; Tsvetkova, I.; Naydenski, C.; Marcazzan, G. L.; Sabatini, A.-G., Chemical characteristics of poplar type propolis of different geographic origin. *Apidologie* **2007**, *38* (3), 306-311.
225. Majed, R. A.; Abdulmajeed, M. H.; Mahdy, M., Mechanical Properties and Corrosion Behavior of Low Carbon Steel Weldments. *Al-Khwarizmi Engineering Journal* **2013**, *9* (1), 83-93.
226. Portilho, D. R.; de Melo, I. A.; Guerra, R. C.; Batista, H. L.; Fernandes, C. H. C., Avaliação da atividade antibacteriana e antifúngica da própolis produzida no Estado do Tocantins. *Revista Científica do ITPAC* **2013**, *6* (2), 8.
227. Agarwal, P.; Landolt, D., Effect of anions on the efficiency of aromatic carboxylic acid corrosion inhibitors in near neutral media: experimental investigation and theoretical modeling. *Corrosion Science* **1998**, *40* (4), 673-691.
228. de Souza, F. S.; Spinelli, A., Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion Science* **2009**, *51* (3), 642-649.
229. ASTM, G102-89 (2010) Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements. ASTM International: Philadelphia, 1989.
230. ASTM, G59-97 Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. In *G59-97 (2014)*, ASTM International: United States, 2014.
231. Alberti, E. L. Desenvolvimento de técnicas de diagnóstico da corrosão em pés de torres de linhas de transmissão, por meio de aplicação de técnicas eletroquímicas. UFPR, Curitiba, 2004.

232. Al-Otaibi, M.; Al-Mayouf, A.; Khan, M.; Mousa, A.; Al-Mazroa, S.; Alkhathlan, H., Corrosion inhibitory action of some plant extracts on the corrosion of mild steel in acidic media. *Arabian Journal of Chemistry* **2014**, *7* (3), 340-346.
233. Loto, R. T., Pitting corrosion evaluation of austenitic stainless steel type 304 in acid chloride media. *J. Mater. Environ. Sci* **2013**, *4* (4), 448-459.
234. Myers, N. O., Characterization of surface roughness. *Wear* **1962**, *5* (3), 182-189.
235. Raposo, M.; Ferreira, Q.; Ribeiro, P., A guide for atomic force microscopy analysis of soft-condensed matter. *Modern research and educational topics in microscopy* **2007**, *1*, 758-769.
236. Berton, E. M. Efeito das temperaturas de têmpera e de revenido na resistência à corrosão da camada martensítica de alto nitrogênio produzida por SHTPN sobre o aço AISI 409. Mestrado, Universidade Tecnológica do Paraná, Curitiba, PR, 2014.
237. Sousa, R. R. M. d.; Araújo, F. O. d.; Costa, J. A. P. d.; Oliveira, A. M. d.; Melo, M. S.; Alves Junior, C., Cathodic cage nitriding of AISI 409 ferritic stainless steel with the addition of CH<sub>4</sub>. *Materials Research* **2012**, *15* (2), 260-265.
238. Balusamy, T.; Kumar, S.; Narayanan, T. S., Effect of surface nanocrystallization on the corrosion behaviour of AISI 409 stainless steel. *Corrosion Science* **2010**, *52* (11), 3826-3834.
239. Zhang, H. W.; Hei, Z. K.; Liu, G.; Lu, J.; Lu, K., Formation of nanostructured surface layer on AISI 304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment. *Acta Materialia* **2003**, *51* (7), 1871-1881.
240. Tan, S. H. Organic corrosion inhibitors. PhD, Murdoch University, 1991.
241. El Bribri, A.; Tabyaoui, M.; Tabyaoui, B.; El Attari, H.; Bentiss, F., The use of *Euphorbia falcata* extract as eco-friendly corrosion inhibitor of carbon steel in hydrochloric acid solution. *Materials Chemistry and Physics* **2013**, *141* (1), 240-247.
242. Fonseca, I.; Proença, L.; Capelo, S., A voltametria cíclica e de varrimento linear unidirecional: suas potencialidades na caracterização de processos de corrosão. *Corrosão e Protecção de Materiais* **2015**, *34*, 12-21.
243. El Achouri, M.; Infante, M. R.; Izquierdo, F.; Kertit, S.; Gouttaya, H.; Nciri, B., Synthesis of some cationic gemini surfactants and their inhibitive effect on iron corrosion in hydrochloric acid medium. *Corrosion Science* **2001**, *43* (1), 19-35.
244. Zaharescu, M.; Predoana, L.; Barau, A.; Raps, D.; Gammel, F.; Rosero-Navarro, N.; Castro, Y.; Durán, A.; Aparicio, M., SiO<sub>2</sub> based hybrid inorganic-organic films doped with TiO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> nanoparticles for corrosion protection of AA2024 and Mg-AZ31B alloys. *Corrosion Science* **2009**, *51* (9), 1998-2005.

245. Granese, S.; Rosales, B.; Oviedo, C.; Zerbino, J., The inhibition action of heterocyclic nitrogen organic compounds on Fe and steel in HCl media. *Corrosion Science* **1992**, *33* (9), 1439-1453.
246. Andijani, I., AC Impedance studies on the corrosion behavior of carbon steel in deaerated chloride solution. In *6th Saudi Engineering Conference*, KFUPM, Dhahran, Saudi Arabia, 2002.
247. Solmaz, R., Investigation of corrosion inhibition mechanism and stability of Vitamin B1 on mild steel in 0.5M HCl solution. *Corrosion Science* **2014**, *81* (0), 75-84.
248. Ocon, P.; Cristobal, A.; Herrasti, P.; Fatas, E., Corrosion performance of conducting polymer coatings applied on mild steel. *Corrosion Science* **2005**, *47* (3), 649-662.
249. Muñoz, A. I.; Antón, J. G.; Guiñón, J. L.; Herranz, V. P., Effects of solution temperature on localized corrosion of high nickel content stainless steels and nickel in chromated LiBr solution. *Corrosion Science* **2006**, *48* (10), 3349-3374.
250. Vorotyntsev, M.; Lopez, C.; Vieil, E., On the interpretation of optical beam deflection data at excess of a background electrolyte. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1994**, *368* (1), 155-163.
251. Katz, A.; Ben-Yaakov, S., Diffusion of seawater ions. Part II. The role of activity coefficients and ion pairing. *Marine Chemistry* **1980**, *8* (4), 263-280.
252. Liu, X.; Millero, F. J., The solubility of iron hydroxide in sodium chloride solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **1999**, *63* (19), 3487-3497.