

UTILIZAÇÃO DO DECOCTO DE *HYPTIS SUAVEOLENS* COMO INIBIDOR VERDE NO COMBATE À CORROSÃO DO FERRO.

Álvaro Gabriel de Souza Araujo¹ Cláudio Costa dos Santos², Gecílio Pereira da Silva³

Resumo: O decocto da *Hyptis suaveolens* planta comum da caatinga brasileira, foi obtida através do processode decocção, após resfriamento e armazenamento passou pelo processo de secagem por nebulização e concentração realizado pelo equipamento Spray Dryer. A partir disso foi preparada uma solução padrão de concentração 40 ppm do inibidor e depois diluída para concentrações de 20, 10 e 5ppm. Foram feitos testes de polarização linear potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, para avaliação do comportamento do inibidor com o meio salino de NaCl 0,1M em um eletrodo de ferro 99,99 SGH. O decocto apresenta características inibidoras confirmadas pelos ensaios em meio salino, contudo, como o ensaio foi realizado apenas uma vez não foi possível afirmar com certeza o mecanismo ou as melhores concentrações para seu uso.

Palavras-chaves: *Hyptis suaveolens*; Decocto; Inibidor de corrosão; Polarização Linear Potenciodinâmica; Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.

1. INTRODUÇÃO

A definição de óleo essencial dada pela Organização Internacional de Normalização (ISO) é que, é o produto obtido de componentes brutos das plantas, como por exemplo, folhas, galhos, ramos, frutos e raízes, sendo obtido através de destilação por arraste a vapor, por processos mecânicos fazendo uso do epicarpo de frutas cítricas ou por destilação seca, sendo obtido o óleo após a separação da fase aquosa. Comumente os óleos essenciais são usados na perfumaria devido sua capacidade aromática e como matéria-prima na formulação de medicamentos de uso tradicional sendo aplicados, principalmente, como tratamentos iniciais de algumas doenças. Como exemplo cita-se a *Melissa officinalis*, conhecida popularmente como erva-cidreira, cuja capacidade antitumoral e antioxidante foi confirmada pelo estudo de DE SOUSA et al., 2010.

O decocto, objeto de estudo do presente trabalho, é um subproduto da extração dos óleos essenciais, sendo obtido através da decocção da matéria orgânica usada no processo de extração do óleo essencial (folhas, flores, frutos, raízes e galhos). O decocto passará por um processo de concentração, por Spray Dryer usando a técnica de secagem por nebulização ou por Liofização, técnica de secagem por sublimação. O equipamento usado neste estudo para concentrar o decocto foi um spray dryer modelo MSDi1.

A prevenção a corrosão tem sido um dos principais desafios enfrentados tanto em meios industriais quanto em meios urbanos, sendo criados diversos artifícios que servissem como inibidores de corrosão, podendo ser eles desde adição de metais com diferença de potenciais de redução fazendo assim surgir às proteções galvânicas, como também aplicação de substâncias orgânicas que possibilitassem uma vida útil maior daquele material frente ao meio corrosivo em que ele se encontra. Os inibidores orgânicos se mostram eficientes devido a sua composição por apresentarem heteroátomos como O, S ou N que são os principais responsáveis pela adsorção na camada superficial do metal. A eficiência desses átomos como inibidores se deve a presença de pares de elétrons livres que possibilitam uma troca mais constante de elétrons do inibidor para o metal (RANI; BASU, 2012).

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 O DECOCTO

A decocção é o processo realizado mantendo o material vegetal em contato com um solvente a fim de extrair substâncias orgânicas e suas referidas propriedades. O processo ocorreu fazendo uso de equipamento destilador de óleo essencial tipo Clevenger (Fig 01).

O decocto é o resultado de um processo de cozimento em água por 2 horas do material vegetal como folhas, raízes e galhos que produzam óleos voláteis com substâncias que possuem propriedades terapêuticas usualmente empregadas na medicina tradicional para o tratamento de doenças comuns (YANG et al., 2020). O decocto da planta *Hyptis suaveolens*, comumente conhecida como bamburral, planta comumente encontrada na caatinga brasileira principalmente na quadra chuvosa é o objeto de estudo do presente trabalho.



Figura 01: *H. suaveolens* com detalhes das folhas e flores e decocto.

2.2 O SECADOR POR NEBULIZAÇÃO MODELO MSDi 1.0

O processo de secagem por nebulização, também conhecido como “Spray Drying”, serve como concentrador de soluções retirando a água presente, deixando apenas o extrato seco, em geral, na forma de pó. O equipamento possui uma bomba diafragma que carrega a solução até um bico atomizador que é soprado com ar aquecido por uma resistência a 120°C. O ar quente nebuliza a solução em duas câmaras na forma de ciclone aproximadamente a 60°C de forma cíclica com o ar quente retornando ao sistema e depositando o material seco, geralmente como pó, no frasco de coleta. Para o caso de substâncias não tão hidrofílicas pode ser usado também encapsulamento, fazendo uso de aditivos que gerem uma camada superficial polar. A principal vantagem do uso do “Spray Dryer” MSDi 1.0 (Fig. 02) se deve a praticidade do uso e a manutenção das características do composto original, preservando as funções principais dos decoctos. Neste trabalho o bico atomizador usado foi o de 1,2 mm possibilitando uma pulverização com grãos maiores (ROSA; TSUKADA; FREITAS, [s.d.]).



Figura 02: Spray Dryer modelo MSDi 1.0.

2.3 DENSIDADE

A obtenção da densidade foi realizada por picnometria. O picnômetro é um dos métodos mais eficientes pela sua precisão em obter a densidade ou a massa específica do material. O picnômetro de vidro de 50 mL foi usado para a obtenção da densidade da solução padrão de 40ppm do decocto estudado. A partir da solução “mãe” foi possível o preparo, por diluição, das demais soluções de concentração 20ppm, 10ppm e 5ppm para as análises eletroquímicas no potenciostato (VIANA et al., 2002).



Figura 03: Picnômetro

2.4 OAutolab/PGSTAT204

O equipamento PGSTAT204 da AUTOLAB® possui uma alta versatilidade em análises eletroquímicas equipado com um potescistato/galvanostato capaz de mensurar as ações de meios eletrolíticos sobre eletrodos de trabalho, com base no uso conjunto de células montadas com um contra eletrodo Pt e um eletrodo de referência Ag/AgCl foram executados testes de impedância e de polarização para entender a ação do meio alcalino de NaCl 0,1M com o eletrodo de trabalho Fe, com o uso de um inibidor orgânico em diferentes concentrações fazendo comparação com o meio sem o inibidor.

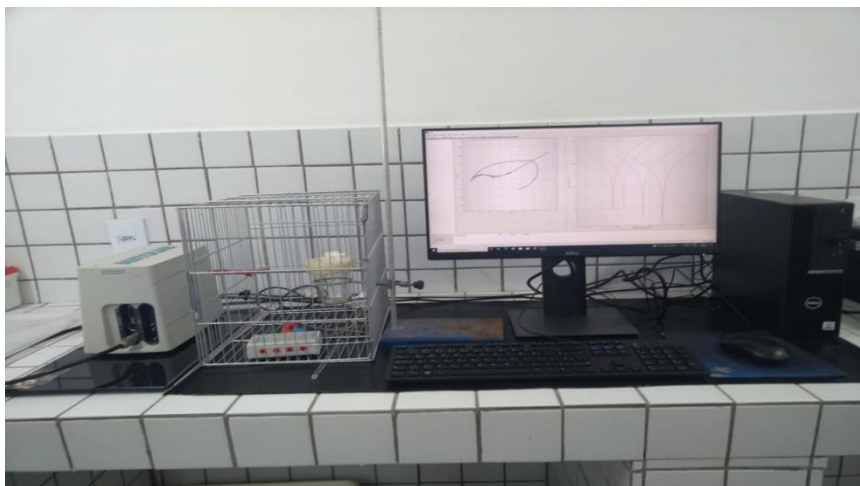


Figura 04: Potenciostato PGSTAT204 da AUTOLAB® com equipamentos

2.6 TÉCNICAS ELETROQUÍMICAS

As técnicas eletroquímicas são a base para o trabalho em sistemas de corrosão, ou ações que envolvam a criação de células galvânicas. Atualmente essas técnicas se difundem pelas mais diferentes áreas, sejam pelos setores industriais, para o combate a corrosão e proteção das máquinas, ou em ambientes laboratoriais no desenvolvimento de aplicações duradouras para esses sistemas de corrosão, assim como o uso da técnica de polarização linear potenciodinâmica (PLP), usada pra polarizar o eletrodo de trabalho fazendo com ele assuma

condições específicas constantes, podendo analisar o comportamento do mesmo como cátodo e como ânodo do sistema (WU et al., 2008). Outro método comumente usado em análises eletroquímicas é a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), que tem por função variar dentro de um determinado intervalo a frequência do sistema fazendo assim ser possível identificar a resistência do material analisado nas condições do meio (REZAEI NIYA; HOORFAR, 2013).

2.6.1 POLARIZAÇÃO LINEAR POTENCIODINÂMICA– PLP

O procedimento de polarização foi executado fazendo uso do módulo de polarização linear do PGSTAT204, onde o potencial do eletrodo de trabalho é posto sob a ação de uma densidade de corrente específica o polarizando, caracterizando principalmente a performance daquela célula e seu potencial de corrosão através da tensão gerada pela célula galvânica (WU et al., 2008). A técnica de polarização linear também se faz útil quando com o uso de perturbações na densidade de corrente é possível observar características adotadas pelo material de teste em determinada temperatura e em determinado meio, com isso é possível analisar o comportamento dos materiais metálicos em diferentes meios suscetíveis a corrosão, assim como analisar o comportamento de inibidores de corrosão e sua eficiência (WU et al., 2008).

2.6.2 ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA – EIE

O procedimento de espectroscopia de impedância foi executado utilizando os módulos FRA32M do PGSTAT204, servindo como analisador da frequência de resposta e dando margem para o banco de carga que são os fatores fundamentais para o funcionamento do processo (REZAEI NIYA; HOORFAR, 2013). Durante a execução da EIE são gerados três gráficos, sendo eles o de Nyquist, o Bode fase e o Bode módulo, comumente o gráfico de Nyquist é mais utilizado que os outros dois por apresentar os semicírculos em diferentes intervalos de frequência indicando as ações de troca de carga e consequentemente uma resistência à corrosão. Por o processo de EIE ser um processo muito sensível e que devido a efeitos do ambiente os cabos poderiam sofrer alguma polarização, uma gaiola de Faraday foi usada para evitar eventuais problemas (REZAEI NIYA; HOORFAR, 2013).

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A *Hyptis suaveolens*, logo após a coleta passou pelo processo de decocção, para que as propriedades do seu óleo essencial fossem preservadas no decocto. O equipamento usado para a decocção foi o mesmo usado para a hidrodestilação e obtenção do óleo essencial como pode ser observado na figura 05. Foram pesadas 1 kg de folhas de *H. suaveolens* e colocadas em um balão de 5L cobrindo-as totalmente com água. O sistema foi posto para aquecer até a ebulição da água e após um período de espera de duas horas para que fosse obtido o decocto.



Figura 05: Destilador de óleo essencial tipo Clevenger.

Após a separação e descarte das folhas, o decocto foi armazenado em bombonas de polipropileno e conservadas em geladeira ao abrigo da luz a uma temperatura de aproximadamente 5 °C. O processo de concentração por spray drying foi realizado no laboratório de química medicinal do NPDM (UFC). O decocto

seco por ser um composto oriundo de solução aquosa é bastante higroscópico sendo assim teve que ser guardado em local seco e pouco aerado para que não sofresse alterações em sua composição, principalmente por via microbiológica.

Foram preparados 500 mL de solução de cloreto de sódio NaCl 0,1M do qual foram preparadas quatro soluções de diferentes concentrações do decocto a partir do meio salino. Os três primeiros com concentrações diferentes do decocto usado como inibidor de corrosão, sendo as concentrações 20, 10 e 5 ppm e uma solução de NaCl 0,1M que servirá como branco. As concentrações citadas anteriormente foram obtidas através da diluição de uma solução original com concentração de 40ppm do inibidor. Após o preparo do meio eletrolítico foi preparado o eletrodo de trabalho cilíndrico de ferro maciço 99,99% SHG, com área superficial de 2,835 cm².

Para o condicionamento do eletrodo de trabalho foram usadas duas soluções preparadas previamente, uma de hidróxido de sódio, NaOH 10%, onde o eletrodo foi imerso por dois minutos para desengraxe da peça, lavagem em água destilada e decapagem ácida com ácido clorídrico, HCl 0,1M para remover oxidações presentes no metal.

Com eletrodo e meios preparados, a análise da resistência à corrosão foi realizada fazendo uso da técnica de polarização linear potenciodinâmica (PLP) e a avaliação da formação de filme de passivação e resistência do eletrodo ao meio eletrolítico foi realizada usando a técnica de eletroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Ambas realizadas fazendo uso do potenciostato/galvanostato modelo PGSTAT204 da AUTOLAB®. Para coleta e tratamento dos dados foi utilizado um computador com o software ANOVA 1.11.

Os ensaios foram feitos nos meios de NaCl 0,1M com concentrações de inibidor 20,10,5 e 0 ppm, utilizando uma célula eletrolítica com três eletrodos: prata cloreto de prata (Ag/AgCl), como eletrodo de referência do sistema, fio de platina (Pt wire), como o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho sendo o eletrodo de ferro 99% SHG. As curvas PLP foram obtidas em uma taxa de varredura de 1 mV/s num intervalo compreendido entre 300mV acima e 300 mV acima do potencial de circuito aberto (OCP).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Com base nos dados obtidos nas curvas PLP e nas EIE foi possível observar o rendimento do inibidor na superfície do metal e na ação anticorrosiva que consegue obter nas diferentes concentrações. Fazendo primeiro a análise nos dados obtidos a partir do processo de polarização linear é possível observar na imagem abaixo o comportamento da interação, metal-meio corrosivo-inibidor possibilitando uma melhor compreensão do que ocorre no teste destrutivo com o metal.

Tabela 01: Comparação de dados de corrosão do inibidor D em diferentes concentrações.

	Ecorr, Obs (V)	jcorr (A/cm ²)	icorr (A)	Corrosion rate (mm/year)	Polarization resistance (Ω)	Iterations
Inibidor D20ppm	-0.57178	4,01E-01	4,01E-01	0.46648	539.64	130
Inibidor D10ppm	-0.6653	9,88E-01	9,88E-01	11.475	306.41	227
Inibidor D5ppm	-0.51012	2,09E-02	2,09E-02	0.24262	757.69	83
Inibidor D0ppm	-0.63112	4,53E-01	4,53E-01	0.52681	320.14	97

Os dados obtidos pelo potencial de corrosão Ecorr indicam a nobreza da resistência elétrica, metais que são inertes ou muito nobres comumente apresentam potenciais de corrosão mais positivos, com isso é possível levantar que o meio contendo o inibidor D com concentração 5ppm foi o que obteve o caráter mais nobre, enquanto o meio contendo o inibidor D com concentração 10ppm foi o que obteve o caráter menos nobre, sendo até pior que a solução sem inibidor 0ppm, onde o meio agiu como condutor facilitando o processo corrosivo.

Em comparações gráficas é possível identificar a nobreza ao observar as curvas de polarização Fig 06, as que estão mais a direita como as de 5 e 20 ppm apresentam caráter mais nobre e com isso sofre menos efeitos da corrosão, enquanto 0 e 10 ppm apresentam os piores rendimentos de resistência a corrosão.

Além o potencial aplicado ser mais nobre tanto o meio com 5 e 20 ppm atingem correntes de corrosão menores indicando que a cinética da reação de corrosão nessas duas concentrações é menor, consequentemente a degradação do material é mais lenta.

Vale salientar que esses dados experimentais estão em desacordo com os dados que eram esperados já que era esperada uma proporcionalidade entre a concentração do inibidor que à medida que fosse adicionado em maiores quantidades o potencial aplicado seria mais positivo e consequentemente a corrente de corrosão deveria ser menor. Esse resultado pode ser advindo de erros experimentais devido a não homogeneização do meio onde o inibidor pode ser pouco solúvel em meios de cloretos, outro possível erro experimental pode ter ocorrido devido à granulometria do inibidor, pois a área de contato dos grãos pode ter servido como fator de impedimento para aderência homogênea do inibidor no eletrodo de trabalho e também devido à pouca solubilidade do inibidor os grãos podem ter decantado para o fundo da célula fazendo assim ocorrer uma diferença de meios.

As resistências à polarização possuem mesma ordem de grandeza entre as concentrações dos inibidores, contudo a concentração que apresenta melhor resistência à polarização é a concentração 5ppm enquanto a pior resistência a polarização foi obtida a partir da concentração de 10ppm (Fig 07).

Após a análise das curvas PLP é necessário analisar as curvas EIE que indicam trocas de carga e indicam a resistência do meio-metal apresentando com arcos capacitivos a formação ou não de filmes de passivação.

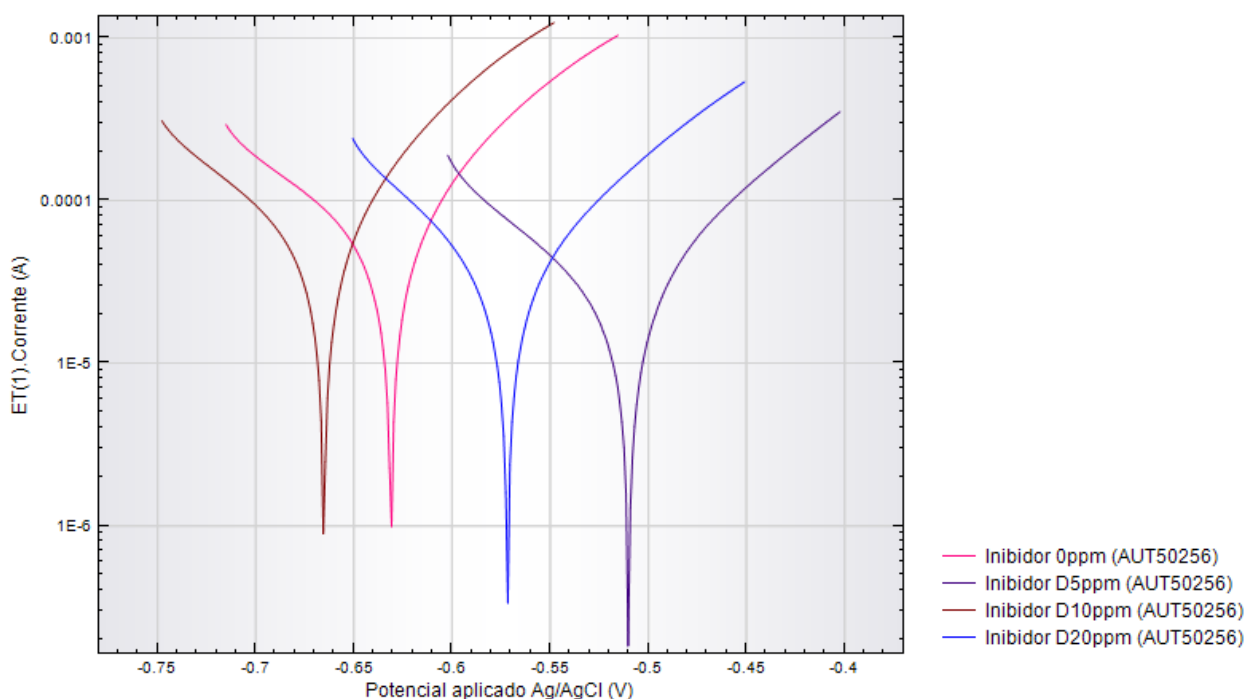


Figura 06: Comparação das curvas PLP com o inibidor D em diferentes concentrações.

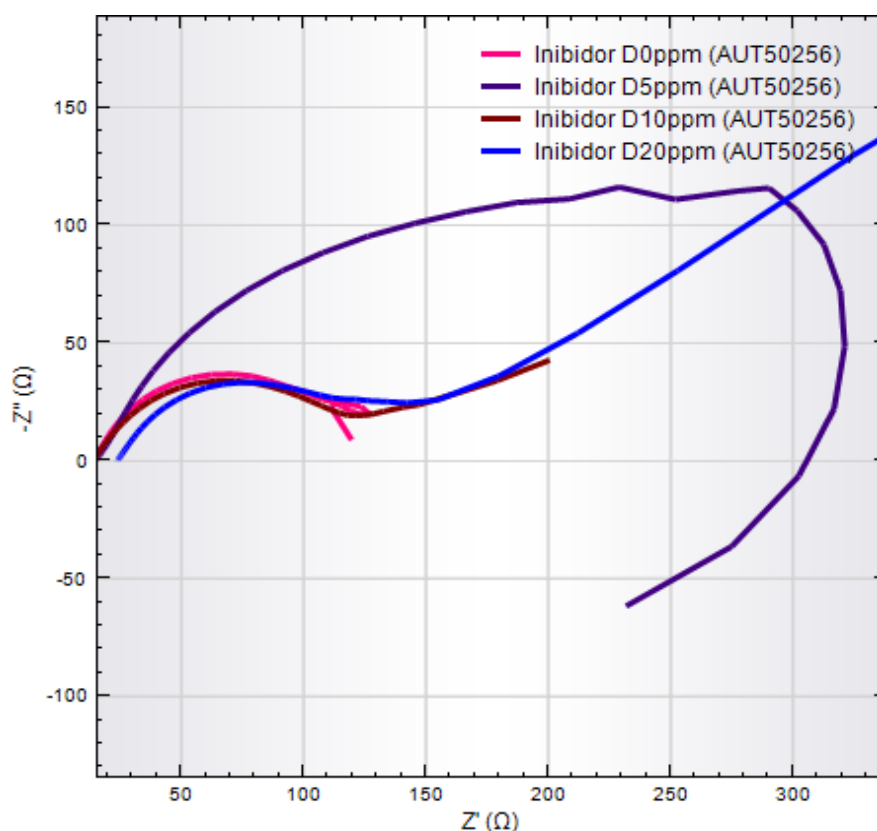


Figura 07: Comparação das curvas EIE com o inibidor D em diferentes concentrações.

O maior arco capacitivo mostrado é o do inibidor com concentração 5 ppm identificando que é o que mais resiste a corrosão, contudo, ele não tende a ter um caráter de formação de filme de passivação como apresentado pelos meios com concentração de 10 e 20 ppm que forma um arco capacitivo e logo após tendem a formar outro, devido ao intervalo da varredura e número iterações utilizado não é possível ter certeza da formação de outro arco capacitivo ou se essa crescente já representa a dispersão dos pontos. Os arcos capacitivos que não apresentam uma segunda troca de cargas e consequentemente deveriam apresentar menos resistência a corrosão são os com concentração 0 e 5 ppm mas devido a magnitude do seu arco o de 5 ppm apresenta a maior resistência.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados, mesmo que pareçam, não foram conflitantes entre os dados obtidos pelas curvas de polarização e os obtidos pelas curvas de impedância. É possível observar que o decocto apresenta características inibidoras de corrosão, mas que são necessários mais testes para uma confirmação mais precisa, pois o ensaio foi realizado apenas uma vez. É necessário, para dar robustez aos resultados, que os testes sejam realizados em duplicatas ou triplicatas, indicando que realmente existe uma linearidade na concentração do inibidor e na capacidade de resistência a corrosão. Assim como os dados poderiam se manter, corroborando com os resultados do primeiro ensaio, indicando que o mecanismo de inibição não funciona em determinadas concentrações podendo chegar até mesmo a ser danoso para o metal se usado nessas concentrações. Por fim serão realizados estudos mais amplos sobre esse inibidor com faixas abaixo de 5ppm e acima de 20ppm para uma averiguação das concentrações ideais de trabalho desse inibidor, para que se possa afirmar, ou não, que o inibidor produzido a partir da decocção das folhas de *Hyptis suaveolens* é eficiente.

6. AGRADECIMENTOS

Agradecimentos especiais à Universidade Federal do Ceará (UFC) pelo uso do Laboratório de Química Medicinal do NPDM, que disponibilizou o Spray Dryer para a secagem do decocto e à Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA) que cedeu o espaço do Laboratório de Engenharia Eletroquímica e pelo uso do potenciostato/galvanostato para a realização deste trabalho.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 9235:2021: AROMATIC NATURAL RAW MATERIALS — VOCABULARY. 2021.

ROSA, E. D.; TSUKADA, M.; FREITAS, &. **SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO NA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES**. [s.l: s.n.].

MATOS, F. J. A. Introdução à Fitoquímica Experimental. Fortaleza: Edições UFC, 2009.

METROHM. INSTRUMENTS FOR ELETRICAL RESEARCH. DISPONÍVEL EM: <[HTTPS://WWW.METROHMAUTOLAB.COM/DOWNLOAD/AUTOLAB_BROCHURE_2013_EN_LR.PDF](https://www.metrohmautolab.com/download/autolab_brochure_2013_en_lr.pdf)>. ACESSO EM 23 MAIO 2022.

METROHM. **NOVA 1.11 USER MANUAL**. AMSTERDÃ: METROHM, 2014, 345 P.

DE SOUSA, A. C. et al. Melissa officinalis L. essentialoil: antitumoral andantioxidantactivities .**Journal of Pharmacy and Pharmacology**, v. 56, n. 5, p. 677–681, 18 fev. 2010.

RANI, B. E. A.; BASU, B. B. J. **Green inhibitors for corrosion protection of metal sand alloys: Anoverview International Journal of Corrosion**, 2012.

REZAEI NIYA, S. M.; HOORFAR, M. **Study of próton Exchange membrane fuel cells using electrochemical impedance spectroscopy technique - A review Journal of Power Sources**, 2013.

ROSA, E. D.; TSUKADA, M.; FREITAS, &. **SECAGEM POR ATOMIZAÇÃO NA INDÚSTRIA ALIMENTÍCIA: FUNDAMENTOS E APLICAÇÕES**. [s.l: s.n.].

VIANA, M. et al. **About pycnometric density measurements Talanta**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <www.elsevier.com/locate/talanta>.

WU, J. et al. **Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques International Journal of Hydrogen Energy**, mar. 2008.

YANG, R. et al. Chemical composition and pharmacological mechanism of Qingfei Paidu Decoctionand Ma Xing Shi Gan Decoction against Corona vírus Disease 2019 (COVID-19): In silicoand experimental study. **Pharmacological Research**, v. 157, 1 jul. 2020.