

Copyright 2010, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2010, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2010.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Avaliação da espécie vegetal *Croton cajucara* Benth como inibidor de corrosão de aço AISI 1020 em meio salino

Maria B. M. C. Felipe¹, Gineide C. dos Anjos², Djalma R. da Silva³, Sílvia R. B. de Medeiros⁴, Maria A. M. Maciel⁵

Abstract

Metallic corrosion is a major cause of economic losses in the oil industry. The use of natural inhibitors is a significant alternative to the sustainable technological development. In the present study the effectiveness of the hydroalcoholic extract of the plant species *Croton cajucara* Benth (EHA-CC) dissolved in a microemulsion system (SME), was evaluated as corrosion inhibitor on carbon steel AISI 1020 (in 0.85 M NaCl solution). This plant showed to possess antifungal and antibacterial activities. Through UV absorbance spectrum, it was found that 1 mL of EMS solubilizes 2.4 g of EHA-CC. Some of the physical and chemical characteristics of the SME-CC system were determined. Surface tension measurements confirmed the formation of micelles from low levels of the saponified coconut oil used as surfactant in the SME-CC microemulsion. Rheological analysis suggested that the viscosity of this system varies with temperature. The efficiency of corrosion inhibition of SME-CC was investigated by potentiodynamic polarization technique. The results (81.6% maximum inhibition efficiency) showed that the passivation film depends on the concentration of the extract EHA-CC. The extract of *C. cajucara* incorporated into the SME system has proved to be an effective eco-compatible corrosion inhibitor with potential applicability to biocorrosion.

Resumo

A corrosão metálica representa uma das principais causas de perdas econômicas na indústria de petróleo. A utilização de inibidores naturais constitui uma alternativa significativa para o avanço tecnológico sustentável. No presente trabalho avaliou-se a eficácia do extrato hidroalcolólico da espécie vegetal *Croton cajucara* Benth (EHA-CC) solubilizado em um sistema microemulsionado (SME), como inibidor de corrosão em aço carbono AISI 1020 (em solução 0,85M NaCl). Esta espécie vegetal apresenta comprovada ação antifúngica e antibacteriana. Através de ensaios de absorbância do espectro UV, verificou-se que 1 mL de SME solubiliza 2,4 g do extrato EHA-CC. O sistema microemulsionado SME-CC teve algumas das suas características físico-químicas determinadas. Medidas de tensão superficial confirmaram a formação micelar a partir de baixos valores de tensoativo óleo de coco saponificado utilizado no sistema SME-CC. Análises reológicas sugeriram que a viscosidade deste sistema varia com a temperatura. A eficiência de inibição a corrosão de SME-CC. foi

¹Mestre-Bióloga - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

²Bacharel-Química - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

³Doutor-Química - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

⁴Doutora-Bióloga - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

⁵Doutora-Química - UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

investigada através de técnica de polarização potenciodinâmica. Os resultados obtidos (81,6% de eficiência máxima de inibição) mostraram que o filme de passivação depende da concentração do extrato EHA-CC no sistema SME (SME-CC). O extrato de *C. cajucara* incorporado no sistema SME demonstrou ser um eficiente inibidor de corrosão com possível aplicabilidade eco-compatível para processos biocorrosivos.

Palavras-chave: corrosão, *Croton cajucara*, extrato vegetal, inibidor

Introdução

A indústria petrolífera combate processos corrosivos em estruturas metálicas utilizando comumente inibidores sintéticos tóxicos. Parte destes processos sofre influência de microorganismos causando biocorrosão. A atividade microbiana desenvolvida na forma de biofilmes nas superfícies metálicas dos materiais, afeta a cinética eletroquímica da interface ambiente/superfície metálica (Nizhegorodov et al, 2008; Jan-Roblero et al, 2008; Beech & Sunner, 2004). Na tentativa de reduzir as taxas de perda de metal provocadas por processos corrosivos, compostos inibidores de corrosão são geralmente, introduzidos nos sistemas industriais (Jack, 2002). Esses compostos são agentes químicos, orgânicos ou inorgânicos, que geralmente atuam via adsorção de moléculas na superfície metálica, criando uma barreira ao ataque corrosivo (Oguzie, 2008). A substituição de inibidores sintéticos tóxicos por produtos naturais bioaceitáveis constitui uma alternativa significativa para o avanço tecnológico sustentável. Extratos de origem vegetal são ricos em uma variedade de estruturas químicas que podem atuar como inibidores de corrosão, representando produtos biocompatíveis de baixo custo de produção (Guiamet et al, 2006).

A espécie vegetal *Croton cajucara* Benth (Euphorbiaceae), conhecida como ‘sacaca’, é nativa da região Amazônica do Brasil, onde é utilizada eficazmente para fins terapêuticos. As atividades antibacteriana e fungistática estão correlacionadas com a presença de terpenóides isolados das cascas do caule desta planta (Maciel et al, 2006b; Souza et al, 2006).

O extrato polar de *C. cajucara* Benth (EHA-CC) foi solubilizado em um sistema microemulsionado (SME) previamente obtido por Rossi et al. (2007). Este sistema bem como uma variedade significativa de microemulsões, apresenta potencial tecnológico significativo com aplicabilidade em áreas distintas.

O presente trabalho teve como objetivo avaliar a eficácia como inibidor de corrosão em aço carbono AISI 1020 (em solução 0,85M NaCl) do extrato polar EHA-CC solubilizado em sistema microemulsionado (SME-CC).

Metodologia

O sistema microemulsionado (SME) foi obtido a partir de titulações e frações mássicas em diagrama pseudoternário (Rossi et al, 2007). O extrato hidroalcoólico obtido das cascas do caule de *C. cajucara* (EHA-CC) foi solubilizado neste sistema. A solubilidade do extrato EHA-CC foi determinada por espectrofotometria de ultravioleta, tendo sido utilizada uma curva de calibração construída a partir de uma massa conhecida do extrato vegetal dissolvido em 1,0 mL de microemulsão. Após sucessivas diluições com microemulsão para o sistema SME-CC, saturado com EHA-CC, foram feitas medidas em triplicata com absorbância na faixa da curva de calibração para o sistema.

Medidas de reologia foram obtidas utilizando o reômetro RheoStress RS150 (Haake Marks) acoplado a banho termostático DC 50 (Haake Marks) empregando o sensor do tipo cilindros DG 41 no intervalo de cisalhamento de $0,1\text{s}^{-1}$ a 180s^{-1} a temperaturas de 25, 40 e 60°C .

A concentração micelar crítica (CMC) em água do sistema SME-CC foi obtida a partir de dados de tensão superficial através do método de pressão da bolha utilizando o tensiômetro QC6000 Sursate Tensiometer SensaTyne. Para a realização do ensaio, utilizou-se 20 mL da solução de tensoativo. As concentrações das soluções variaram desde altas concentrações até concentrações com valores de tensão superficial próximo a da água ($\gamma_{\text{H}_2\text{O}} = 72,8\text{ mN/n}$) na temperatura de 25°C . A partir dos valores de Concentração versus Tensão superficial obtém-se um gráfico onde o ponto da intersecção de duas retas corresponde a CMC.

A eficiência de inibição à corrosão do extrato solubilizado no sistema SME-CC foi avaliada a partir de curvas de polarização utilizando o potenciostato PGSTAT 300 acoplado ao software GPES versão 4.9 para o cálculo dos parâmetros de corrosão. Uma célula eletroquímica com um eletrodo de referência (SCE), um eletrodo auxiliar de grafite, e um eletrodo de trabalho expostos a solução de 0,85M NaCl foi utilizada. O eletrodo de trabalho foi construído utilizando uma peça cilíndrica de aço AISI 1020 com área de exposição de $1,77\text{cm}^2$. As concentrações do extrato variaram de 236 a 708 ppm.

Resultados e Discussão

A solubilização do extrato hidroalcoólico de *C. cajucara* EHA-CC no sistema microemulsionado SME foi determinado através de medidas de absorbância na região de luz ultravioleta, tendo sido observado que 1mL de SME solubiliza 2,4 mg de extrato.

O valor da CMC obtido a partir de dados de tensão superficial foi de $0,0446\text{ g.L}^{-1}$ de tensoativo [óleo de coco saponificado (OCS)]. A área superficial do tensoativo se manteve constante com o valor aproximado de $31,3\text{ mNm}^{-1}$ (Figura 1).

Os resultados da análise de viscosidade encontram-se ilustrados na Figura 2, através do gráfico de Viscosidade em função da Temperatura. Para o sistema em estudo, a viscosidade sofreu diminuição com o aumento da temperatura, apresentando característica de um fluido newtoniano. A viscosidade do sistema está diretamente relacionada com a velocidade de liberação do extrato, tendo sido afetada pelo aumento da temperatura.

O estudo de eficiência de inibição à corrosão foi realizado a temperatura ambiente, em solução 0,85M NaCl variando a concentração do sistema inibidor SME-CC. As curvas de polarização lineares obtidas são mostradas na Figura 3. A corrente de corrosão diminuiu com a adição de SME-CC, que foi mais eficaz em menores concentrações. Para que um inibidor seja classificado como eficiente, a corrente elétrica que percorre um determinado sistema deve ser significativamente reduzida (El-Achouri et al, 1996). De acordo com Rossi et al (2007) o tensoativo OCS e o sistema SME-OCS apresentaram uma eficiência de inibição de corrosão em meio salino de 63 e 77%, respectivamente. O inibidor SME-CC apresentou uma eficiência de inibição de 81,6%, sendo comparativamente, superior ao sistema SME-OCS isento do extrato EHA-CC, bem como ao tensoativo OCS.

Portanto, o sistema SME-CC contendo o extrato EHA de *C. cajucara* em baixas concentrações, potencializou a ação inibitória do tensoativo OCS e do sistema SME-OCS. O aumento da eficiência de inibição da corrosão evidenciado para o sistema SME-CC está correlacionado a mistura complexa de compostos orgânicos presente no EHA-CC, auxiliada pelo potencial de adsorção do tensoativo presente no sistema SME que favorece a formação de um filme protetor homogêneo sobre o metal, com consequente ampliação de área de contato e distribuição do extrato vegetal sobre a superfície exposta. Dentre os metabólitos

secundários previamente identificados no extrato EHA-CC destacam-se diterpenos do tipo clerodano [*trans*-desidrocrotonina (DCTN), *trans*-crotonina (CTN), *cis*-cajucarina B, *trans*-cajucarina B, cajucarina A, cajucarinolida, isocajucarinolida, isosacacarina e o triterpeno ácido acetilaleuritólico (AAA) (Maciel et al, 1998) e alcalóides do tipo isoquinolínicos (Maciel et al, 2006a).

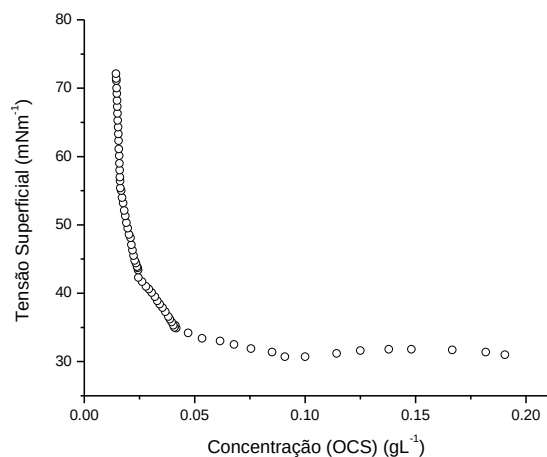


Figura 1. Concentração micelar crítica do tensoativo OCS no sistema SME-CC em solução aquosa

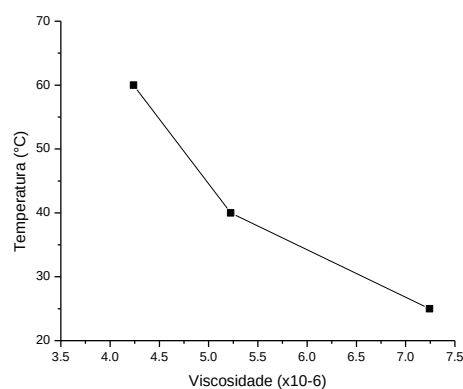


Figura 2. Viscosidade do sistema SME-CC.

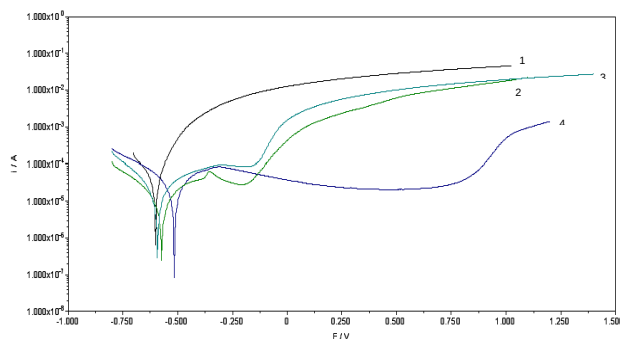


Figura 3. Curvas de polarização linear do aço AISI1020 em meio salino contendo diferentes concentrações de SME-CC.1- meio salino; 2- meio salino + 236 ppm de SME-CC; 3- meio salino + 472 ppm de SME-CC; 4- meio salino + 708 ppm de SME-CC

Tabela 1. Parâmetros cinéticos derivados das curvas de polarização linear do aço AISI1020 em meio salino contendo diferentes concentrações de CC-SME-OCS

Concentração (ppm)	E_{corr} (mV/SCE)	I_{corr} (A cm ⁻²)	b_c (V dec ⁻¹)	b_a (V dec ⁻¹)	Inibição (%)
0	-0,603	$3,50 \times 10^{-6}$	0,042	0,045	0,00
236	-0,573	$6,43 \times 10^{-7}$	0,050	0,052	81,60
472	-0,587	$1,25 \times 10^{-6}$	0,065	0,050	64,29
708	-0,512	$1,26 \times 10^{-6}$	0,048	0,040	64,07

Conclusões

O sistema micoremulsonado SME que contém o tensoativo OCS solubilizou eficazmente o extrato polar EHA-CC obtido das cascas do caule de *C. cajucara*. A formação micelar (CMC) do sistema contendo o extrato EHA-CC ocorre com baixas concentrações do tensoativo OCS. O sistema inibidor SME-CC apresentou eficiência de inibição (81,6%) superior ao tensoativo OCS (63%), bem como ao sistema SME-OCS (77%).

Referências bibliográficas

- Beech, W.B., Sunner, J. (2004). Biocorrosion: towards understanding interactions between biofilms and metals. *Curr Opin Biotech* 15, 181-186.
- El-Achouri, M., Hajji, M.S., Salem, M., Kertit, S., Aride, J., Coudert, R., Essassi, E.M. (1996). *Corros Sci* 52, 103-108.
- Guamet, P.S., Gómez de Saravia, S.G., Arenas, P., Pérez, M.L., de la Paz, J., Borrego, S.F. (2006). Natural products isolated from plants used in biodeterioration control. *Pharmacologyonline* 3, 537-544.
- Jack, T.R. (2002). *ASM Handbook: Failure Analysis and Prevention*. ASM International.
- Jan-Roblero, J., Posadas, A., de la Serna, J.Z.D., Garcia, R., Hernandez-Rodriguez, C. (2008). Phylogenetic characterization of bacterial consortia obtained of corroding gas pipelines in Mexico. *World J Microb Biot* 24, 1775-1784.
- Maciel, M.A.M., Castro Dantas, T.N., Câmara, J.K.P., A.C., P., F., V.J.V., Kaiser, C.R., Pereira, N.A., Carneiro, C.M.T.S., A., V.F., A.J., L., Agner, A.R., Cólus, I.M.S., Echevarria-Lima, J., F., G.N., Esteves-Souza, A., Pissinate, K., A., E., In (vol. 2) (Lead molecules from natural products, D.a.N.T., Eds., A., chapter 14,, 2006b. (2006a). Pharmacological and biochemical profiling of lead compounds from traditional remedies: the case of *Croton cajucara*. . In: *Advances in Phytomedicine*, vol. 2, ed. M.T.H.a.A. Khan, 229-257.
- Maciel, M.A.M., Cortez, J.K.P.C., Gomes, F.E.S. (2006b). O gênero *Croton* e aspectos relevantes de diterpenos clerodanos. *Revista Fitos* 2, 54-73.
- Maciel, M.A.M., Pinto, A.C., Brabo, S.N., Silva, M.N.d. (1998). Terpenoids from *Croton cajucara*. *Phytochemistry* 49, 823-828.
- Nizhegorodov, S., Voloskov, S., Trusov, V., Kaputkina, L., Syur, T. (2008). Corrosion of steels due to the action of microorganisms. *Met Sci Heat Treat+* 50, 191-195.
- Oguzie, E.F. (2008). Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel. *Corros Sci* 50, 2993-2998.

Rossi, C.G.F.T., Scatena, H., Maciel, M.A.M., Dantas, T.N.C. (2007). Comparative effectiveness microemulsions of diphenylcarbazine and saponified coconut oil in the carbon steel corrosion inhibition process. *Quim Nova* 30, 1128-1132.

Souza, M.A.A., Souza, S.R., Jr, V.F.V., Cortez, J.K.P.C., Leal, R.d.S., Dantas, T.N.C., Maciel, M.A.M. (2006). Composição química do óleo fixo de *Croton cajucara* e determinação das suas propriedades fungicidas. *Brazilian Journal of Pharmacognosy* 16, 519-610.