

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 de aminoácidos como inibidores de corrosão para aço carbono

Aline J. Magdaleno¹, Bruna Liliam F. da Silva², Crisiele M. Souza³, Eliane D'Elia⁴, LÍlian F. de Senna⁵, Dalva C. B. do Lago⁶

Abstract

The use of corrosion inhibitors is an important tool for corrosion protection of metallic surfaces. The corrosion inhibitors usually used for carbon steel in aggressive medium are based on nitrite and chromate. However, due to environmental factors, it is necessary to use substances that are both non toxic and environmental friendly. Therefore, it is essential the study of less aggressive inhibitors. Organic inhibitors, containing nitrogen, oxygen and sulfur, are currently studied. This work studied amino acids as corrosion inhibitors for carbon steel in NaCl 0.1 mol/L. The substances used were cysteine, DL-phenylalanine, glycine, alanine, methionine. The amino acids inhibition efficiency were evaluated by weight loss experiments (immersion time from 1 to 4 weeks), and polarization curves (stabilization time from 15 minutes to 2 hours). These curves were obtained by immersion in NaCl 0.1mol/L, in the absence and presence of the inhibitors (inhibitors concentration = 0.01mol/L). The results show that the best performance was obtained with the amino acid methionine.

Resumo

O uso de inibidores de corrosão é uma importante ferramenta de proteção contra o processo de corrosão em superfícies metálicas. Substâncias geralmente utilizadas como inibidores de corrosão para o aço carbono em contato com meios agressivos são à base de nitritos ou cromatos. Entretanto, em virtude dos fatores ambientais, é necessário que estas substâncias possuam a característica de serem tanto atóxicas como ambientalmente amigáveis. Por isso, faz-se necessário um estudo de inibidores menos agressivos. Inibidores de origem orgânica contendo nitrogênio, oxigênio e enxofre são, atualmente, alvo de estudos. Neste trabalho, foram testados aminoácidos como inibidores de corrosão para aço carbono em meio de NaCl 0,1 mol/L. As substâncias utilizadas foram a cisteína, DL-fenilalanina, glicina, alanina e metionina. A eficiência de inibição desses aminoácidos foi avaliada através de ensaios de perda de massa (tempo de imersão variando de 1 a 4 semanas) e curvas de polarização (com o tempo de estabilização variando de 15 minutos a 2 horas). Estas curvas foram produzidas com imersão direta em NaCl 0,1mol/L na ausência e presença dos inibidores, na concentração de 0,01 mol/L. Os resultados demonstraram que o melhor desempenho foi observado para o aminoácido metionina.

Palavras-chave: aço, corrosão, inibidor, eficiência de inibição.

¹ Aluna de estágio interno, Engenharia Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro

² Aluna de estágio interno, Engenharia Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro

³ Aluna de estágio interno, Engenharia Química – Universidade do Estado do Rio de Janeiro

⁴ DSc., Professor Adjunto - Universidade Federal do Rio de Janeiro

⁵ DSc., Professor Adjunto - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

⁶ DSc., Professor Adjunto - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Introdução

O efeito inibidor de aminoácidos tem sido atribuído à formação de filmes na superfície do metal sendo, portanto, chamados de inibidores de adsorção. Esse tipo de inibidor tem capacidade de formar películas sobre as áreas anódica e/ou catódica, interferindo na ação eletroquímica. Estão inclusas nesse grupo substâncias fortemente polares que dão lugar à formação de películas por adsorção. A eficiência da proteção promovida pelos inibidores é afetada por vários fatores, tais como concentração do inibidor, tipo de substrato eficaz para a adsorção do inibidor e tempo de contato entre inibidor e superfície metálica (1).

Neste trabalho foi avaliada a eficiência de inibição de aminoácidos como inibidores corrosão para aço carbono em meio de NaCl 0,1 mol/L, através de dois métodos: ensaios de imersão total em meios de NaCl 0,1 mol/L, na ausência e presença dos aminoácidos (cisteína, DL-fenilalanina, glicina, alanina e metionina), em concentração de 0,01 mol/L, e de curva de polarização, onde o substrato de aço foi empregado como eletrodo de trabalho, realizando-se uma variação de potencial de $-1,0 V_{ECS}$ a $1,0 V_{ECS}$ (com o tempo de estabilização variando de 15 minutos a 2 horas) nas mesmas soluções descritas anteriormente.

Revisão bibliográfica

Aço é uma liga metálica formada essencialmente por ferro e carbono, com percentagens deste último variando entre 0,008 e 2,11% m/m. O aço é atualmente a mais importante liga metálica, sendo empregado de forma intensiva em numerosas aplicações tais como máquinas, ferramentas, construções, entre outras (2).

Materiais metálicos, em geral, são sensíveis a ataques corrosivos quando expostos a meios agressivos, e o aço não é uma exceção. Este fato causa inúmeros problemas: a corrosão de tubulações e tanques de combustíveis de gasolina, álcool e óleo diesel pode causar perfurações e conseqüentemente vazamento do fluido transportado podendo ser seguido de explosões (1).

O uso de inibidores é um dos métodos mais práticos para proteger metais contra ataques de soluções corrosivas. Inúmeros inibidores de corrosão inorgânicos são usados para diminuir os problemas de corrosão, estabilizando o processo. Porém, em sua maioria, estas substâncias são tóxicas e poluentes, não sendo mais viável sua utilização, em vista das atuais necessidades de preservação ambiental. Logo, há a necessidade de encontrar inibidores não agressivos ao meio ambiente (3).

Compostos orgânicos, contendo grupos funcionais eletronegativos e elétrons π são normalmente bons inibidores. Heteroátomos como enxofre, fósforo, nitrogênio, oxigênio e também anéis aromáticos na estrutura são os principais centros de adsorção (4). A formação de um complexo se estabelece a partir da presença de elétrons π no composto orgânico e orbitais d vazios no metal em questão. Esta união desacelera o processo de corrosão, e sua intensidade determina a eficiência do inibidor, já que está atrelada à adsorção da substância na superfície do corpo de prova (5).

Para ser efetivo, um inibidor também deve deslocar moléculas de água da superfície do metal e interagir com os sítios anódicos e catódicos, para retardar a oxidação e/ou redução. Assim, a eficiência de inibição de compostos orgânicos, depende da estrutura do inibidor, das características do ambiente e do modo da interação com a superfície do metal, ou seja, facilidade de adsorção (6).

A seleção de um inibidor para a adição em um sistema particular é, contudo, uma tarefa difícil devido à especificidade e seletividade do inibidor e as grandes variedades dos

sistemas de corrosão. Com base nisso, o estudo com aminoácidos foi desenvolvido, pois são componentes orgânicos que por sua natureza não tóxica não são também ambientalmente agressivos (7).

Neste trabalho foram avaliadas as eficiências de inibição dos seguintes aminoácidos: cisteína, DL-fenilalanina, glicina, alanina e metionina, variando-se o tempo de imersão na solução agressiva, contendo ou não o inibidor, a fim de obter um melhor resultado referente ao decréscimo da corrosão do aço carbono.

Materiais e Métodos

Neste trabalho foram realizados ensaios de imersão total e de curvas de polarização para verificar o comportamento eletroquímico de corpos de prova de aço carbono em meio de NaCl 0,1 mol/L, na presença e ausência de inibidores de corrosão (aminoácidos), na concentração de 0,01 mol/L. A Figura 1 apresenta as estruturas moleculares de cada um dos aminoácidos testados como inibidores neste estudo, enquanto que a Tabela 1 mostra as concentrações das soluções estudadas e seus respectivos valores originais de pH.

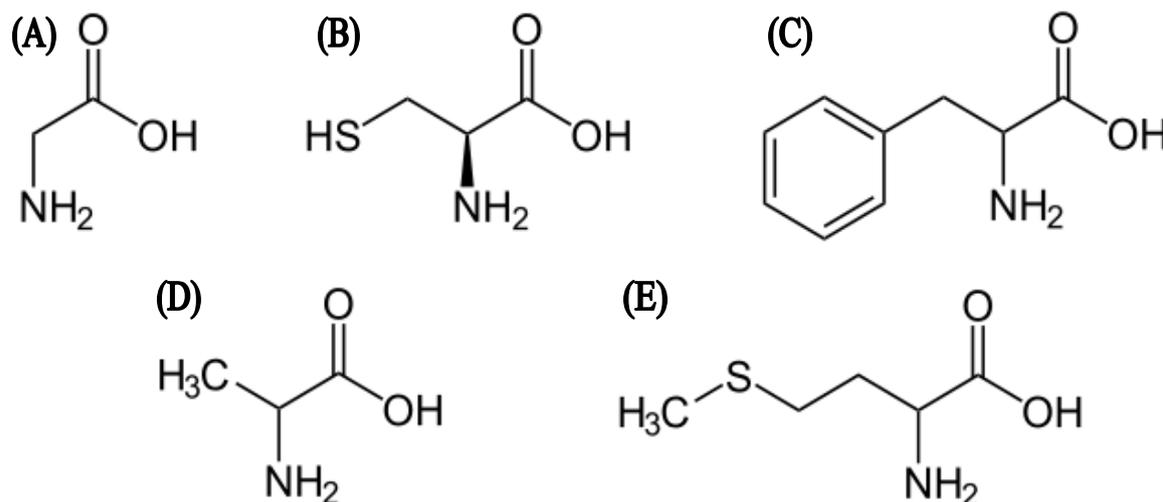


Figura 1 – Estruturas moleculares dos aminoácidos testados como inibidores de corrosão em meio de NaCl 0,1 mol/L: (A) Glicina; (B) L-Cisteína; (C) DL-Fenilalanina; (D) Alanina; (E) Metionina. (8)

Para os ensaios de imersão total, os corpos de prova de aço carbono (área superficial total variando de $4,5 \times 10^{-4}$ a $8,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$) foram lixados com lixas d'água de granulometria de 100 a 600 mesh. Em seguida foram lavados com água destilada e álcool, secos, pesados e imersos nas soluções da Tabela 1, com seus valores originais de pH. O período do ensaio variou de 1 a 4 semanas. Após cada semana de ensaio, os corpos de prova foram lavados, decapados, secos e pesados em balança analítica com precisão de 0,1 mg. A perda de massa obtida foi empregada para os cálculos de taxa de corrosão, *T.C.*, e de eficiência de inibição, *E.I.*

Solução	Composição	pH
NaCl	NaCl 10^{-1} mol/L	6,33
Cisteína	NaCl 10^{-1} mol/L + cisteína 10^{-2} mol/L	4,53
Fenilalanina	NaCl 10^{-1} mol/L + fenilalanina 10^{-2} mol/L	4,68
Glicina	NaCl 10^{-1} mol/L + glicina 10^{-2} mol/L	4,74
Alanina	NaCl 10^{-1} mol/L + alanina 10^{-2} mol/L	6,88
Metionina	NaCl 10^{-1} mol/L + metionina 10^{-2} mol/L	5,46

Tabela 1 – Composição química e valores originais de pH das soluções utilizadas nos experimentos deste trabalho

Foram ainda levantadas curvas de polarização de discos de aço carbono (área exposta variando entre $5,96 \times 10^{-4}$ e $7,84 \times 10^{-4}$ m²), com velocidade de varredura de 1 mV/s, utilizando-se os mesmos eletrólitos descritos na Tabela 1, sendo os valores de pH ajustados para 7,0. Os substratos de aço utilizados neste experimento foram submetidos ao mesmo tratamento superficial dos ensaios de perda de massa, acrescido do polimento com alumina 2. Antes da obtenção das curvas de polarização, os tempos de imersão nas soluções da Tabela 1 variaram de 15 a 120 min. Como contra-eletródo e eletródo de referência foram empregados uma rede de platina e calomelano saturado, respectivamente.

Resultados e discussão

Ensaio de Imersão Total

Na Figura 2 são apresentados os resultados de perda de massa, da eficiência de inibição e da taxa de corrosão, obtidos a partir dos experimentos de imersão total, num período de quatro semanas. Verifica-se que o tempo de imersão na solução do inibidor influencia na perda de massa e na taxa de corrosão do aço em solução de NaCl 0,1 mol/L.

A perda de massa (Figura 1A) mostra-se crescente com o tempo de imersão em todas as soluções estudadas. Entretanto, quando se analisa as taxas de corrosão (Figura 1B), esse comportamento não é observado, o que é justificado pela relação entre os diferentes valores de perda de massa e das áreas dos corpos de prova utilizados. Os resultados da primeira semana de ensaio mostram que os valores de perda de massa (Figura 1A) dos corpos de prova de aço carbono imersos nas soluções contendo os inibidores foram inferiores aos das amostras do branco. No entanto, a taxa de corrosão (Figura 1B) não segue o mesmo padrão, sendo mais baixa apenas na solução contendo o inibidor metionina. Possivelmente, no caso das soluções contendo os outros inibidores, uma semana não foi suficiente para a formação e/ou adsorção de um filme Fe-inibidor sobre a superfície do aço.

Com o passar do tempo, este comportamento se modifica e verifica-se uma tendência de que as soluções contendo inibidor apresentem menor taxa de corrosão do que aquela do branco. Isso, porém, não ocorre igualmente em todos os casos: após 3 semanas de imersão, a taxa de corrosão do aço na solução contendo Fenilalanina é igual àquela do branco; após quatro semanas, no entanto, todas as taxas de corrosão são inferiores que a do branco, mostrando alguma parcela de inibição do processo de corrosão, embora os valores obtidos na solução contendo Glicina demonstre crescimento.

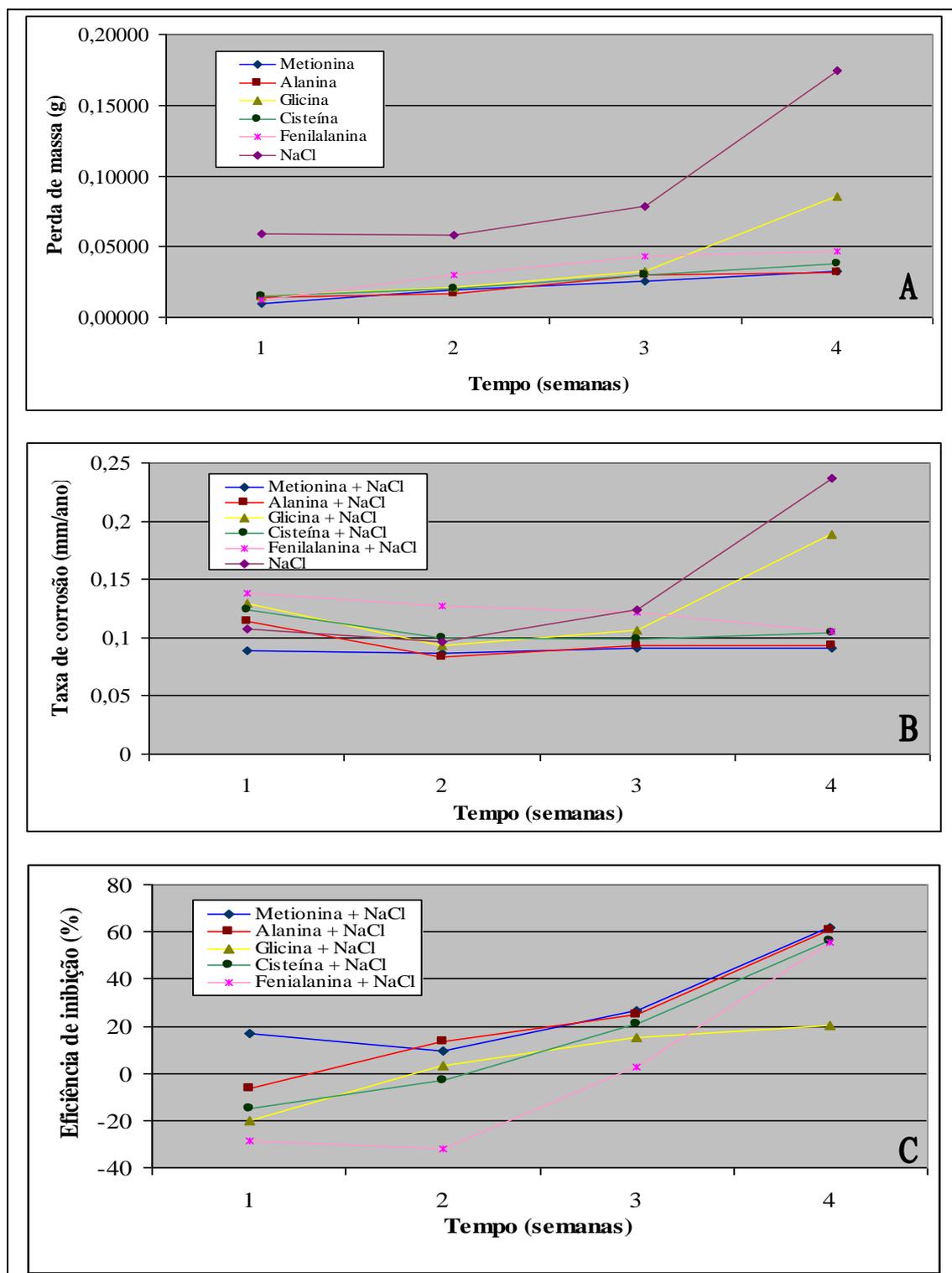


Figura 2 – Resultados dos ensaios de imersão total: (A) Perda de massa; (B) Taxa de corrosão; (C) Eficiência de inibição.

Por outro lado, a taxa de corrosão do aço no meio contendo metionina apresentou-se praticamente constante ao longo de todo o período de exposição ($0,090 \pm 0,002$ mm/ano). Os resultados obtidos nos meios contendo alanina ($0,096 \pm 0,013$ mm/ano) e cisteína ($0,107 \pm 0,012$ mm/ano) também podem ser considerados satisfatórios, embora é possível notar um aumento no desvio padrão nestes dois últimos casos, decorrentes das variações observadas durante as quatro semanas de ensaio (Figura 1B). Estes resultados se refletem na eficiência de inibição, mostrada na Figura 1C, onde, ao final das quatro semanas de exposição, verifica-se uma elevação dos valores desta variável até próximo de 60% para as soluções contendo estes três inibidores. Mais uma vez, o melhor resultado foi obtido com a solução contendo metionina.

Os aminoácidos, em geral, têm capacidade de formar complexos com metais em solução, através tanto das terminações COOH como pelo nitrogênio do grupo amino, além de apresentarem a possibilidade de serem adsorvidos nas superfícies metálicas (9,10). Em função disso, era esperado que os aminoácidos estudados pudessem ser empregados como inibidores de corrosão. Com base nos resultados obtidos pelos ensaios de imersão e observando a Figura 1, é possível observar que dos aminoácidos que produziram melhores resultados no meio corrosivo estudado, metionina, alanina e cisteína, somente dois apresentam átomos de enxofre em suas moléculas (metionina e cisteína). Entre estes, a metionina apresentou os menores valores de taxa de corrosão e os maiores valores de eficiência de inibição.

Quando a molécula de metionina interage com a superfície do aço, ela atua como doadora de elétrons, sendo o átomo de enxofre (S) o sítio mais susceptível ao ataque eletrofílico, uma vez que este possui o maior valor de índice de Fukui (11,12). Essa interação ocasiona a adsorção da metionina na superfície do aço, reduzindo o processo de corrosão. Tais características fazem com que a metionina seja um inibidor de corrosão mais eficiente que a glicina, fenilalanina e mesmo a alanina, que não possuem S em suas moléculas, conforme se observa na Figura 1. A cisteína também apresenta enxofre em sua composição. No entanto, este está ligado a um átomo de hidrogênio, enquanto que na metionina esta ligação é feita a um grupamento metila, que é doador de elétrons. Logo, por efeito indutivo os elétrons livres do S estão mais disponíveis para a ligação com o metal metionina do que na cisteína. O efeito indutivo do grupamento metila também pode ter influenciado no melhor desempenho da alanina em relação à glicina, por exemplo.

Curvas de Polarização

A Figura 3 apresenta as curvas de polarização potencioestáticas do aço carbono em solução de NaCl 0,1 mol/L, na ausência e presença de inibidores de corrosão, conforme apresentado na Tabela 1 (pH ajustado para 7,0), em função da variação do tempo de imersão. Observa-se um deslocamento do potencial de corrosão de todas as curvas obtidas a partir das soluções contendo inibidores, para valores negativos em relação ao branco (NaCl), nos tempos de imersão de 15 min (Figura 3A), 30 min (Figura 3B) e 1h (Figura 3C). É possível observar nesta figura que os inibidores agem muito mais na polarização catódica do que na anódica, possivelmente pela sua adsorção sobre as áreas catódicas, o que faz inibir as reações de redução do oxigênio em baixas sobretensões catódicas e da água em mais altas sobretensões. Após 2h de imersão (figura 3D), verifica-se que a amostra imersa em solução contendo cisteína apresentou potencial de corrosão próximo ao do branco. Para as demais soluções de inibidores, o comportamento é semelhante àquele observado em tempos menores de imersão, havendo um deslocamento do potencial de corrosão para potenciais mais negativos. Na Tabela 2 são apresentados os valores de densidade de corrente de

corrosão, determinados pela extrapolação das retas de Tafel das curvas de polarização anódica e catódica, representadas na Figura 3.

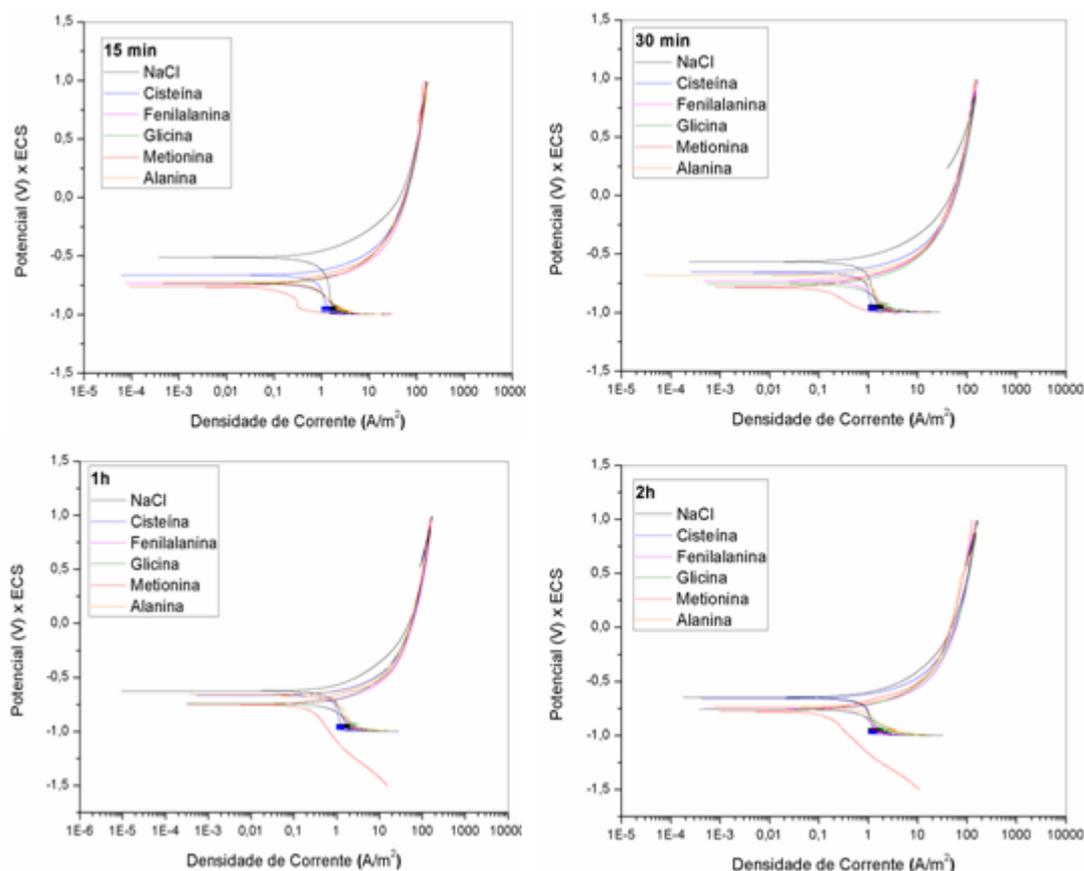


Figura 3 – Curvas de polarização do aço carbono em diferentes tempos de imersão: (A)15 min; (B) 30 min; (C) 1h; (D) 2h.

Tempo (min)	Densidade de corrente de corrosão (A/m ²)					
	NaCl	Glicina	Cisteína	Fenilalanina	Alanina	Metionina
15	0,17	0,11	0,22	0,22	0,25	0,03
30	0,19	0,21	0,18	0,19	0,27	0,05
60	0,19	0,20	0,18	0,21	0,28	0,08
120	0,22	0,22	0,22	0,21	0,31	0,08

Tabela 2 – Densidade de corrente de corrosão

Em todos os tempos de imersão estudados, as amostras de aço imersas nas soluções contendo Fenilalanina, Glicina e Alanina apresentam curvas de polarização semelhantes. Entretanto, comparando-se com as curvas apresentadas nas Figuras 2B e 2C (taxa de corrosão e eficiência de inibição, respectivamente), é possível observar comportamentos distintos para essas três soluções em diferentes tempos de imersão. Segundo GOMES e colaboradores (13), como a polarização é um ensaio acelerado, o efeito da cinética de formação do filme protetor não pode ser avaliado precisamente como em um ensaio a longo prazo, o que justificaria tal comportamento diferenciado.

Este fato fica ainda mais evidenciado quando se observa, na Tabela 2, que não há diferenças significativas entre o comportamento das amostras de aço nas soluções de NaCl 0,1 mol/L, na ausência e presença dos inibidores selecionados. A única exceção é feita para os resultados obtidos no meio contendo metionina, onde se verificou uma densidade de corrente de corrosão menor que a do branco, em todos os tempos de imersão. Este resultado corrobora o que foi visto anteriormente nos ensaios de imersão total e confirma que o aminoácido metionina apresenta a melhor comportamento como inibidor de corrosão entre todos os estudados neste trabalho.

Conclusões

O tempo de imersão na solução 0,1 mol/L de NaCl contendo o inibidor influenciou os resultados obtidos no ensaio de perda de massa e na taxa de corrosão do aço em solução. Estes resultados apresentam evidências que, para a grande maioria dos aminoácidos estudados, deve existir um tempo ótimo para que haja a adsorção deste sobre a superfície do aço e o processo de inibição da corrosão ocorra de forma significativa.

Nos ensaios de polarização observou-se um deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos em relação ao branco (NaCl) para todos os meios contendo os aminoácidos estudados, demonstrando uma tendência de maior magnitude de atuação sobre a reação catódica do processo. Contudo, os valores das densidades de corrente de corrosão para todos os meios, exceto aquele contendo metionina, não diferiram significativamente dos valores encontrados para o branco. Isso demonstra, provavelmente, que não houve tempo de imersão prévia suficiente para que a adsorção dos aminoácidos ocorresse completamente e fosse refletida nos ensaios de polarização.

Esse estudo verificou que a adição de metionina à solução de NaCl 0,1 mol/L exerceu um maior efeito protetor ao substrato de aço em relação aos inibidores estudados, com eficiência de proteção de 61,60%, ao final de quatro semanas. Este resultado é corroborado pelos valores de densidade de corrente de corrosão obtidas neste meio. Provavelmente, a forte interação entre o átomo de enxofre da molécula e a superfície do substrato promove uma adsorção mais rápida e efetiva deste aminoácido sobre o aço.

Referências bibliográficas

- (1) GENTIL, V. Inibidores de Corrosão. In: LTC (Ed.). **Corrosão**. Rio de Janeiro, p. 215-220, 2004.
- (2) BENEDETTI, A.; MAGAGNIN, L.; PASSARETTI, F.; CHELOSSID, E.; FAIMALID, M.; MONTESPERELLI, G. Cathodic protection of carbon steel in natural seawater: Effect of sunlight radiation. **Electrochimica Acta**, v. 54, p. 6472–6478, June 2009.
- (3) ALAGBE, M.; UMORU, L.E.; AFONJA, A.A.; OLORUNNIWO, O.E. Investigation of the effect of different amino-acid derivatives on the inhibition of NST-44 carbon steel corrosion in cassava fluid. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 56, n. 1, p. 43–50, Jan. 2009.
- (4) ZHANG, D.; CAI, Q.; HE, X.; GAO, L.; KIM, G.S. The corrosion inhibition of copper in hydrochloric acid solutions by a tripeptide compound. **Corrosion Science**, v. 51, p. 2349–2354, June 2009.

-
- (5) ABDALLAH, M.; MEGHED, H.E.; SOBHI, M. Inhibiting effect of Ni²⁺ cation + 3-methyl pyrazolone as a corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid solution. **Materials Chemistry and Physics**, v.118, p. 111–117, July 2009.
- (6) KHALED, K.F.; AMIN, M.A. Corrosion monitoring of mild steel in sulphuric acid solutions in presence of some thiazole derivatives – Molecular dynamics, chemical and electrochemical studies. **Corrosion Science**, v. 51, p. 1964–1975, May 2009.
- (7) MENNUCCI, M.M.; BANCZEK, E.P.; RODRIGUES, P.R.P.; COSTA, I. Evaluation of benzotriazole as corrosion inhibitor for carbon steel in simulated pore solution. **Cement & Concrete Composites**, v. 31, p. 418–424, 2009.
- (8) <http://pt.wikipedia.org/wiki>, acessado em 15/12/2009.
- (9) SCHNEIDER, H.; SUKAVA, A. J.; NEWBY, W. J., Cathode overpotential and surface active in the electrodeposition of copper: I – Effect of some carboxyl and amino compounds. **Journal of the electrochemical society**, v. 112, p. 568-570, June, 1965.
- (10) LOUTFY, R. O.; SUKAVA, A. J. Cathode-overpotential and electrosorption effects of additives containing divalent sulfur. **Journal of the electrochemical society**, v. 120, p. 202-206, Feb., 1973.
- (11) ÖZCAN, M.; KARADAG, F.; DEHRI, I. interfacial behaviour of cysteine between mild steel and sulfuric acid as corrosion inhibitor. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 24, n. 8, p. 1387-1392, April 2008. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com>.
- (12) BAROUNI, K.; BAZZI, L.; SALGHI, R.; MIHIT, M.; HAMMOUTI, B.; ALBOURINE, A.; EL ISSAMI, S. Some amino acids as corrosion inhibitors for copper in nitric acid solution. **Materials Letters**, v. 62, p. 3325-3327, July 2008.
- (13) GOMES, R.A.; COLARES, R.P.; NETO, P.L.; CORREIA, A.N. Estudo de aminoácidos com grupo mercapto como inibidores da corrosão do aço carbono em meio de cloreto. In: Conferência internacional sobre tecnologia de equipamentos, Salvador, 2007. Anais, Bahia: ABENDE, ABRACO e IBP, 2007. Disponível em: <http://www.coteq.com.br>.