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 dos extratos de mate verde e carqueja como inibidores da corrosão para o aço-carbono 1020

Eliane D'Elia [1], Camila Faia de Sá [2] Roberto Salgado Amado [3]

Abstract

Natural corrosion inhibitors have been studied in recent years being its promising use in the industry, mainly, because of its low cost and environmental impact. The maximum allowed by law for use of products considered harmful to human health is increasingly low, become essential the study of green or ecological inhibitors to development of a methodology that can be applied to industries. Natural products that present in their composition antioxidants like polyphenols, flavonoids and chlorogenic acids are promising as corrosion inhibitors. This work proposes to evaluate the performance of aqueous green mate and carqueja extracts as corrosion inhibitors of carbon steel ASTM 1020 in 1 mol L^{-1} hydrochloric acid. Infusion and ultrasound extractions were prepared for different pH values. Electrochemical impedance diagrams obtained at open circuit potential, observed an inhibition efficiency of 98 and 99% for carqueja and green mate extracts obtained in neutral extraction, respectively, and green mate showed 99% under acidic conditions. The presence of the extracts inhibited both anodic and cathodic reactions in the potential range studied, and this effect depending on the extract concentration. These results show that the inhibition is probably due to adsorption of substances present in extracts.

Resumo

Inibidores naturais de corrosão vêm sendo estudados nos últimos anos e é promissor o seu uso na indústria, devido principalmente ao seu baixo custo e impacto ambiental. O limite permitido na legislação para uso de produtos considerados nocivos é cada vez mais baixo, tornando imprescindível o estudo de inibidores verdes ou ecológicos para desenvolvimento de uma metodologia que possa ser aplicada nas indústrias. Produtos naturais que apresentam em sua composição substâncias antioxidantes como polifenóis, flavonóides e ácidos clorogênicos mostram-se promissores como inibidores de corrosão. Este trabalho propõe avaliar o desempenho dos extratos aquosos das folhas de mate verde e carqueja como inibidores da corrosão do aço carbono ASTM 1020 em meio de ácido clorídrico 1 mol L^{-1}. Foram preparadas extrações por infusão e ultrassom para diferentes valores de pH. Através dos diagramas de impedância eletroquímica, obtidos no potencial de circuito aberto, foi constatada uma eficiência de inibição de 98 e 99 % para os extratos de carqueja e mate verde obtidos em meio neutro, respectivamente, sendo que para este último apresentou 99 % para sua extração em meio ácido. A presença dos extratos inibiu ambas as reações anódica e catódica em toda faixa de potencial estudada, sendo esta inibição dependente da concentração

[1] Doutor, Professor – IQ/UFRJ
[2] Química Industrial, Mestranda – UFRJ
[3] Químico, Doutorando – UFRJ

do extrato. Estes resultados mostram que a inibição dos extratos estudados deve-se provavelmente à adsorção de substâncias presentes nos extratos.

Palavras-chave: aço-carbono 1020, mate verde, carqueja, inibidor de corrosão, extratos de produtos naturais**.**

Introdução

Alguns materiais de elevado uso industrial possuem baixa resistência à corrosão na maioria dos meios. Esta resistência pode ser melhorada, ampliada ou potencializada utilizando técnicas ou métodos de proteção anticorrosiva que promovem a passivação ou a polarização do material. Dentre estas técnicas ou métodos podem ser citados os revestimentos, os inibidores de corrosão, as técnicas de modificação do meio, a proteção catódica e anódica e ainda o controle pelo projeto.

Os inibidores de corrosão têm por finalidade reduzir o processo corrosivo do metal, melhorar o aspecto superficial do material e evitar a fragilização do metal. Alguns compostos orgânicos, como: flavonóides, ácidos fenólicos e polissacarídeos [1-4], presentes na composição química dos extratos de mate verde e carqueja atuam como prováveis inibidores de corrosão. O uso destes extratos naturais é de suma importância frente aos inibidores sintéticos, uma vez que, reduz o impacto ambiental provocado por estes no ecossistema. Os inibidores de corrosão são geralmente utilizados na proteção de estruturas constituídas de diferentes ligas, que incluem trocadores de calor, dutos para perfuração e produção de óleo e gás, principalmente os existentes em águas de injeção e formação.

Este trabalho propõe avaliar o desempenho dos extratos aquosos das folhas de mate verde e carqueja como inibidores da corrosão do aço carbono ASTM 1020 em meio de ácido clorídrico 1 mol L^{-1}. Foram preparadas extrações por infusão e ultrassom para diferentes valores de pH.

Revisão bibliográfica

A mitigação do processo corrosivo de oleodutos é praticada pelo emprego de inibidores de corrosão cuja composição química inclui álcoois, sais quaternários de amônio, sais de imidazolinas e organosulfurados e são selecionados em função do agente corrosivo presente no fluido tais como H_2S, CO_2, bactérias, etc.

Extratos de produtos naturais são conhecidos na literatura como inibidores de corrosão. Segundo Quraish e colaboradores [5] extratos aquosos de plantas típicas da Índia foram usados como inibidores de corrosão e de depósitos e, sua eficiência inibidora foi comparada ao ácido 1-hidroxietileno-1,1-difosfônico (HEDP), inibidor mais empregado em águas de resfriamento.Extratos de chá verde também se mostraram promissores como inibidores de corrosão para o aço estanhado em meio de cloreto [6].

Resultados e discussão

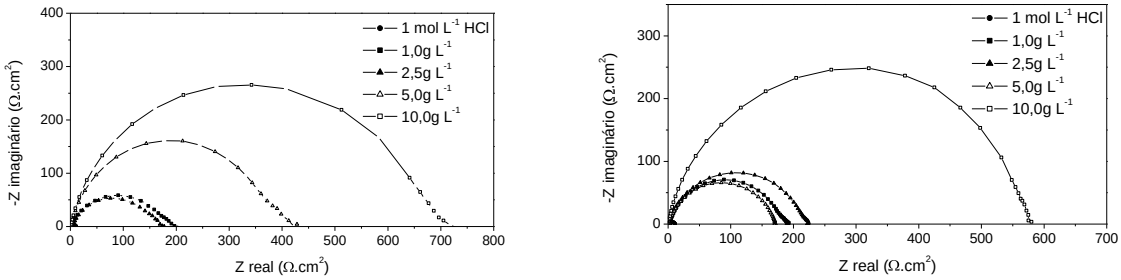
Ensaios Eletroquímicos

Foram realizadas extrações aquosas por infusão e extrações ácidas no ultrassom de ambos os extratos, mate verde e carqueja, para obter as diferentes concentrações e o meio corrosivo usado foi uma solução de ácido clorídrico P.A. (Merck) 1 mol L^{-1}.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em célula eletroquímica composta por eletrodo de referência de calomelano, fio de platina (0,5 mm de espessura) de grande área superficial como contra-eletrodo e eletrodo de aço carbono 1020 (composição: 0.18%C; 0,30% Mn; 0,04% P; 0,05% S m\m), liga largamente empregada na indústria de petróleo, com área superficial de 1 cm^2, como eletrodo de trabalho, para que os testes realizados simulem a realidade vivenciada na indústria.

Os ensaios de impedância eletroquímica (Z_{AC}) e curvas de polarização anódica e catódica foram obtidos em um potenciostato (Autolab, Ecochemie) com os seguintes parâmetros: a faixa de freqüência utilizada nas medidas de $Z_{AC,}$ no potencial de circuito aberto, foi de 100 kHz a 2 mHz com uma amplitude de perturbação igual a 10 mV(rms). Para a obtenção das curvas de polarização, a velocidade de varredura foi igual a 1 mV s^{-1}. Todas as curvas de polarização foram obtidas a partir de -500 mV até +250 mV em relação ao potencial de circuito, após uma hora de imersão. Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos: o aço-carbono como eletrodo de trabalho, o eletrodo de calomelano saturado como referência e um fio de platina de grande área superficial como contra-eletrodo.

Conforme pode ser visto nos diagramas da figura 1, a presença dos extratos obtidos pela infusão da carqueja (CA_{inf}) e pela sonificação ácida da carqueja (CA_{US}) aumenta significativamente o valor da resistência de polarização com o aumento na concentração, mostrando a sua ação inibidora na corrosão do aço-carbono 1020. A eficiência inibidora de ambos os extratos, calculada a partir dos valores obtidos de resistência de polarização, ficou em torno de 97%, sendo a eficiência máxima (98,5%) apresentada pelo extrato de carqueja obtido por infusão a concentração de 10 g L^{-1}. É importante destacar que não foi observada uma diferença significativa nas eficiências de inibição de ambos os extratos nas diferentes concentrações estudadas.



(a) (b)

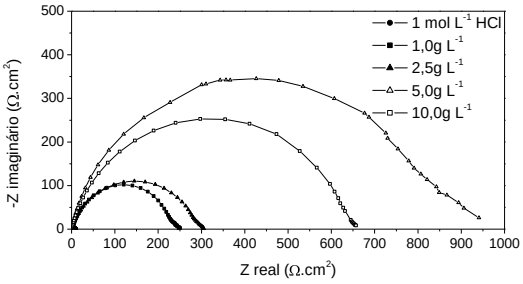
Figura 1: Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1}, na ausência e presença do extrato de CA_{inf} (a) e de CA_{US} (b) em diferentes concentrações.

Na tabela 1, encontram-se os parâmetros que descrevem os sistemas estudados: potencial de corrosão na ausência e presença do inibidor, os valores da resistência de polarização(R_p) em função da metodologia estudada para as diferentes extrações e suas respectivas eficiências de inibição nas concentrações descritas anteriormente. Os resultados para os valores de potencial de corrosão do aço-carbono após uma hora de imersão do corpo de prova na solução teste, na ausência e presença dos extratos de CA_{inf} e de CA_{US} foram similares, sendo deslocados para potenciais bem mais negativos em relação ao ensaio em branco. Houve, portanto, modificação significativa do potencial de corrosão com a adição dos extratos de carqueja no meio corrosivo.

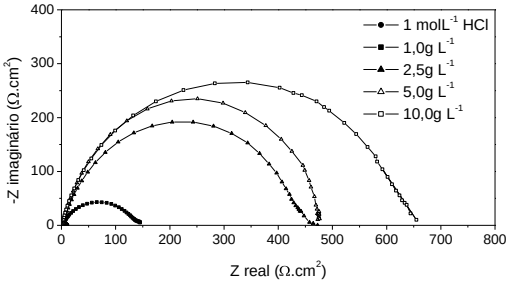
Tabela 1: Potencial de corrosão, resistência de polarização e eficiência de inibição na ausência e presença dos extratos de CA_{inf} e de CA_{US} em diferentes concentrações.

Meio	[Inibidor] ($g\ L^{-1}$)	E_{corr} (mV)	R_P ($\Omega\ cm^2$)	E.I %
HCL 1mol.L-1	-----	-454	10,9	-----
CA_{inf}	1,0	-499	203,2	94,6
CA_{inf}	2,5	-494	177,1	93,8
CA_{inf}	5,0	-497	450,0	97,6
CA_{inf}	10,0	-495	717,8	98,5
CA_{US}	1,0	-589	247,0	95,6
CA_{US}	2,5	-499	161,9	93,2
CA_{US}	5,0	-506	442,2	97,5
CA_{US}	10,0	-502	619,7	98,2

Na figura 2, pode-se observar os diagramas de impedância eletroquímica onde a presença dos extratos obtidos pela infusão de mate verde (MV_{inf}) e pela sonificação ácida do mate verde (MV_{US}) aumentaram significativamente o valor da resistência de polarização com o aumento na concentração em relação ao ensaio do branco. Assim como apresentado para os extratos de carqueja, a eficiência inibidora de ambos os extratos de mate verde ficaram em torno de 97%, sendo a eficiência máxima (99,5%) apresentada com o extrato de mate verde obtido pelo método de sonificação ácida na concentração 10,0 g L^{-1}.



(a)



(b)

Figura 2: Diagramas de impedância eletroquímica, obtidos para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1}, na ausência e presença do extrato de MV_{inf} (a) e de MV_{US} (b) em diferentes concentrações.

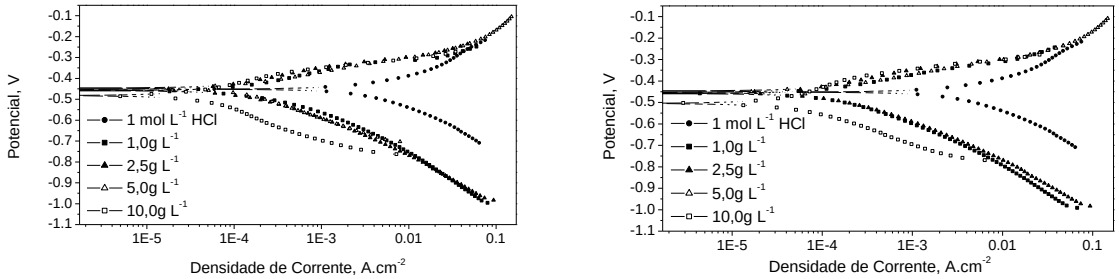
Na tabela 2, encontram-se os parâmetros que descrevem os sistemas estudados: potencial de corrosão na ausência e presença do inibidor, os valores da resistência de polarização em função da metodologia estudada para as diferentes extrações e suas respectivas eficiências de inibição nas concentrações descritas anteriormente. Os resultados de ambos os extratos de mate verde são bastante similares comparando em suas metodologias, e novamente é possível constatar o deslocamento do E_{corr} com a adição dos extratos.

Tabela 2: Potencial de corrosão, resistência de polarização e eficiência de inibição na ausência e presença dos extratos de MV_{inf} e de MV_{US} em diferentes concentrações.

Meio	[Inibidor] ($g.L^{-1}$)	E_{corr} (mV)	R_P (Ω. cm^2)	E.I %
HCL 1mol L^{-1}	-----	-454	10,9	-----
MV_{inf}	1,0	-477	24,8	95,6
MV_{inf}	2,5	-460	302,3	96,4
MV_{inf}	5,0	-471	657,2	98,3
MV_{inf}	10,0	-510	940,7	98,8
MV_{US}	1,0	-499	439,2	97,5
MV_{US}	2,5	-489	527,3	97,9
MV_{US}	5,0	-503	916,4	98,8
MV_{US}	10,0	-452	199,3	99,5

Os resultados das curvas de polarização anódica e catódica, obtidos na ausência e presença dos extratos de carqueja por diferentes metodologias de extração podem ser vistos

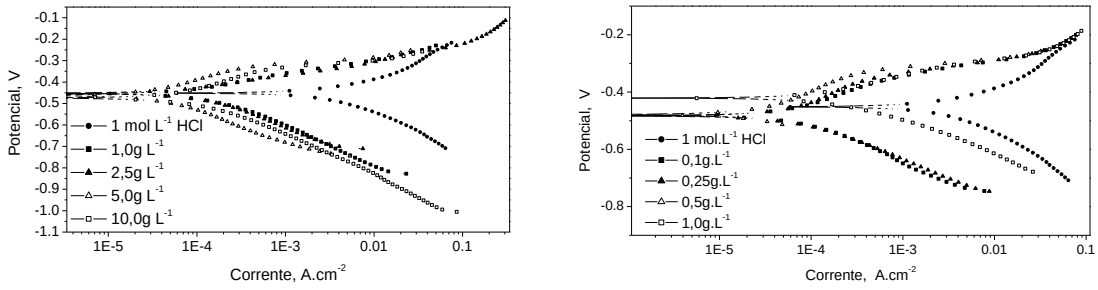
na figura 3. Observa-se que a presença dos extratos faz inibir a dissolução do metal nas curvas de polarização anódica em quase toda faixa de potencial estudada e que, o aumento da concentração do extrato, praticamente não influencia na diminuição da densidade de corrente anódica para uma dada condição de potencial. Com relação às curvas de polarização catódica, observa-se que a presença dos extratos faz inibir bastante a densidade de corrente em toda a faixa de potencial estudada, provavelmente, devido à adsorção de determinadas substâncias presentes nos extrato de carqueja.



(a) (b)

Figura 3: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1}, na ausência e presença do extrato de CA_{inf} (a) e de CA_{US} (b) em diferentes concentrações.

A figura 4 apresenta os resultados das curvas de polarização anódica e catódica, obtidos na ausência e presença dos extratos de MV_{inf} e MV_{US}. A presença dos extratos fez inibir a dissolução do metal nas curvas de polarização anódica e assim como nos extratos de carqueja, a concentração do extrato praticamente não influenciou na diminuição da densidade de corrente anódica para uma dada condição de potencial. Com relação às curvas de polarização catódica, observa-se que a presença dos extratos faz inibir a densidade de corrente em toda faixa de potencial trabalhada, provavelmente, devido provavelmente à adsorção de determinadas substâncias presentes nos extratos de erva mate. A diminuição da densidade de corrente foi bastante significativa em toda curva de polarização catódica com o aumento da concentração de extrato. Além disso, pode-se confirmar o que foi observado no potencial de corrosão, que a adição do extrato diminui o seu valor, i.e., que o efeito dos extratos estudados neste trabalho é maior no processo catódico do que no anódico.



(a) (b)

Figura 4: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço-carbono 1020 em solução de ácido clorídrico 1 mol L^{-1}, na ausência e presença do extrato de MV_{inf} (a) e de MV_{US} (b) em diferentes concentrações.

Mecanismo de inibição

Conforme foi visto nas curvas de polarização anódica e catódica, os extratos de carqueja e mate verde agem como inibidores tanto no processo de dissolução metálica quanto na reação catódica de desprendimento de hidrogênio, levando inclusive à diminuição do potencial de corrosão. Estes resultados sugerem que os extratos ajam como inibidores de adsorção. Para isso, isotermas de adsorção foram traçadas e a que apresentou melhor coeficiente de correlação foi a isoterma de Langmuir.

Para descrever o fenômeno adsortivo foi utilizada a isoterma de adsorção de Langmuir, que descreve a relação entre o grau de adsorção do inibidor (θ, obtido pela eficiência de inibição) e a sua concentração (C) em contato com o adsorvente. A adsorção de Langmuir obedece a seguinte equação:

$$C/\theta = C + 1/K$$

Onde K é a constante de equilíbrio da reação de adsorção.

As isotermas de Langmuir para os extratos de mate verde e carqueja apresentaram ótimo coeficiente de correlação: R = 0.999, comprovando que ação inibidora dos extratos é função do filme formado pela adsorção das moléculas presentes nos extratos.

Conclusões

A partir dos resultados obtidos com os extratos de carqueja e mate verde, é possível constatar os seguintes comportamentos:

- o potencial de corrosão deslocou expressivamente nos quatro extratos para valores mais negativos;
- os diagramas de impedância eletroquímica mostraram que a presença destes extratos leva a uma inibição em todas as concentrações testadas e as eficiências de inibição foram superiores a 98% para os extratos de CA_{inf}, CA_{US} e MV_{inf}, com destaque maior para a extração de mate verde em meio ácido com ultrassom que apresentou uma eficiência de inibição de 99,5 % na concentração de 10,0 g L^{-1};
- as curvas de polarização mostraram que a ação inibidora destes quatro extratos ocorre tanto anódico quanto catódicamente, sendo mais proeminente sobre o processo catódico de desprendimento de hidrogênio;
- o mecanismo de inibição proposto para estes extratos é de adsorção obedecendo a isoterma de Langmuir com um coeficiente de correlação de 0.999.

Referências bibliográficas

1 -.Satapathy; A.K; Gunasekaran, G.; Sahoo, S.C.; Kumar Amit; Rodrigues, P.V. Corrosion Inhibitor by Justicia gendarussa plant extract in hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**, v. 51, p. 2848 – 2856, 2009

2 – Bastos, D. H. M.; Ishimoto, E. Y.; Marques, M. O. M.; Ferri, A. F.;.Torres, E. A. F. S., Essential oil and antioxidant activity of green mate and mate tea (Ilex paraguariensis) infusions. **Journal of Food Composition and Analysis,** v.19, p.538-543, 2006.

3 – Jacques, R. A.; Freitas, L. S.; Pérez, V. F.; Dariva, C.; Oliveira, A. P.; Caramão, E. B. The use of ultrasound in the extraction of Ilex paraguariensis leaves: A comparison with maceration. **Ultrasonics Sonochemistry,** v.14, p. 6-12, 2007.

4- Lowmunkhong, P.; Ungthararak, D.; Sutthivaiyakit, P.Tryptamine as a corrosion inhibitor of mild steel in hydrochloric acids. **Corrosion Science,** v.52, p.30-36, 2010.

5 - Torres, V. V**, Extratos de produtos naturais como inibidores de corrosão para o aço-carbono 1020.** 2008. 130 p. dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 2008.

6 - Vicent, S.M., Okhio.C.B., Inhibiting Corrosion With Green Tea. **The Journal of Corrosion Science and Engineering**, v.7, n. 36, 2005.