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).

Potencial anticorrosivo de Alcalóides Isoquinolínicos Microemulsionados na Inibição da Corrosão de Aço Carbono AISI 1020

¹Cássia Carvalho de Almeida , ¹Gilvani Gomes de Carvalho , ²Catia Guaraciara Fernandes Teixeira , ²Carlos Alberto Martinez Huitle , ²Djalma Ribeiro da Silva , ²Maria Aparecida Medeiros Maciel

Abstract

Surfactants are a recent target of interest as corrosion inhibitors and more recently, these systems are also being employed in these studies-type. In the present study the efficiency of a fraction rich in isoquinoline alkaloids (FA) isolated from *Croton cajucara* Benth, solubilized in a system microemulsions (SME-OCS), was evaluated as corrosion inhibitor on carbon steel AISI 1020 (in 0.85 M NaCl solution). The chemical composition of FA and microemulsion system SME-OCS have been previously obtained. SME-OCS (20% saponified coconut oil, 20% of butanol, 5% kerosene and 55% distilled water) was effective in the solubilization of the alkaloidal fraction [10,50 ± 0,48 mg/mL of solubilization of fraction FA, (84,7%)]. The SME-OCS system containing FA (SME-OCS-FA) was initially submitted to a study of surface tension, resulting in curves of concentration versus surface tension. It was observed that SME-OCS-FA in saline solution provided more effective absorption. Thus, the efficiency of corrosion inhibition of SME-OCS-FA was assessed in saline by voltammetry with linear scan, which provided significant results (77% inhibition for the microemulsion SME-OCS and 95,84% of maximum inhibition for SME-OCS-FA system).

Resumo

Tensoativos são alvo recente de interesse como inibidores de corrosão e mais recentemente, as microemulsões também estão sendo empregadas nestes estudos. No presente trabalho avaliou-se a eficiência de inibição de uma fração rica em alcalóides isoquinolínicos (FA) isolada de *Croton cajucara* Benth, solubilizada em um sistema

¹ Graduando, Química - UFRN

² Doutor (a) Pesquisador (a), Química - UFRN

microemulsionado (SME-OCS). A composição química desta fração vegetal e do sistema SME-OCS foram previamente obtidos. SME-OCS (20% de óleo de coco saponificado, 20% de butanol, 5% de querosene e 55% de água bidestilada) mostrou-se eficaz na solubilização de FA, tendo sido evidenciado percentual de solubilização significativo [$10,50 \pm 0,48$ mg/mL de solubilização de FA, (84,7%)]. O sistema SME-OCS contendo FA (SME-OCS-FA) foi submetido inicialmente a um estudo de tensão superficial, obtendo-se curvas da concentração versus tensão superficial. Observou-se que SME-OCS-FA em solução salina forneceu adsorção mais eficaz. Desta forma, a eficiência de inibição à corrosão de SME-OCS-FA foi avaliada em meio salino, pela técnica de voltametria de varredura linear, tendo sido obtidos resultados significantes (77% de inibição para a microemulsão SME-OCS e 95,84% de inibição para o sistema SME-OCS-FA).

Palavras-chave: Inibição à Corrosão, Microemulsão, Alcalóides, *Croton cajucara*

Introdução

Muitas pesquisas têm sido desenvolvidas no sentido de reduzir os efeitos da corrosão. Dentre os processos e métodos mais utilizados destacam-se: o aumento da resistência dos materiais por adição de elementos de liga (como por exemplo, Cr e Ni); uso de revestimentos e de agentes inibidores e antioxidantes (GENTIL, 1996). Neste contexto destacam-se a classe dos tensoativos, que ao serem injetados sobre o óleo, promovem a formação de um filme superficial contendo grupos alquil-orientados, que se deslocam as moléculas de água (salina) de superfície metálica (CLINT, 1992). Os prejuízos causados pela corrosão resultam em consideráveis desperdícios de investimentos. Estima-se que mais de 30% do aço produzido no mundo seja usado para reposição de peças e partes de equipamentos e instalações deterioradas pela corrosão. Uma forma de evitar ou retardar a corrosão é o uso de inibidores de corrosão. O uso de tensoativos em sistemas microemulsionados (SME) como agentes inibidores de corrosão é assunto recente na literatura (ROSSI et al., 2007a; DANTAS et al., 2002b). Em estudos preliminares, a eficiência de inibição do tensoativo óleo de coco saponificado (OCS) foi avaliada por métodos eletroquímicos, tendo sido também avaliado em sistema um microemulsionado (SME-OCS) do tipo O/A (microemulsão rica em água) com região de trabalho Winsor IV,

com a seguinte composição: 20% de OCS, 20% de butanol (cotensoativo), 5% de querosene (fase oleosa) e 55% de água bidestilada (ROSSI et al., 2007b). No presente trabalho, o sistema SME-OCS foi utilizado para solubilização da fração rica em alcalóide (FA) obtida de *Croton cajucara* Benth. A eficiência de inibição à corrosão de SME-OCS-FA foi avaliada em meio salino, pela técnica de voltametria de varredura linear.

Metodologia

O sistema microemulsionado SME-OCS foi obtido a partir da metodologia de titulações e frações mássicas em diagrama pseudoternários contendo em sua composição 20% de C/T [butanol como cotensoativo/óleo de coco saponificado (OCS) como tensoativo], 5% de querosene como fase oleosa e 55% de água bidestilada como fase aquosa, de acordo com metodologia descrita por ROSSI et al. (2007b). A fração alcaloídica (FA) [obtida de acordo com metodologia previamente descrita (MACIEL et al., 2006)], foi solubilizada neste sistema microemulsionado. A quantificação da incorporação de FA no sistema SME-OCS se deu pela obtenção das medidas de UV, tendo sido utilizado curva de calibração tomando-se uma massa conhecida de FA, dissolvida em 1,0 mL de metanol. Para a quantificação de FA, obteve-se inicialmente, os comprimentos de onda máximo de absorção de SME-OCS (isento de FA) e SME-OCS-FA (fração FA solubilizada na microemulsão). O sistema SME-OCS-FA (saturado com FA) foi submetido a sucessivas diluições em metanol, tendo sido obtidas medidas em triplicata, com uma absorbância ($\lambda = 221$ nm) na faixa das curvas de calibração para os respectivos sistemas [branco (SME-OCS) e SME-OCS-FA].

Para a análise reológica utilizou-se um sensor do tipo cilindros DG 41 no intervalo de cisalhamento de 0,1 s⁻¹ a 180 s⁻¹ à temperaturas de 25, 40 e 60 °C , através de um reômetro RheoStress RS150 da HAAKE MARKS acoplado a um banho termostático DC 50 da HAAKE. Foram realizadas medidas de tensão superficial com tensiômetro do tipo QC6000 Sursate Tensiometer Sensa Tyne, utilizando o método de pressão da bolha.

A eficiência de inibição à corrosão da fração alcaloídica no sistema SME-OCS-FA foi avaliada pelo método Potenciostato/Galvanostato (PGSTAT 302 versão 4.9), em solução de NaCl 0,5 M, tendo sido utilizado nas medições aço carbono AISI 1020. A corrente aplicada ao eletrodo, foi controlada pelo instrumento utilizado (Potenciostato/Galvanostato), possibilitando a medição da diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o de referência.

Resultados e Discussão

Neste trabalho, a escolha do tensoativo OCS para a obtenção do sistema SME-OCS, se deu em função de ser um produto regional de fácil obtenção que apresenta em sistema microemulsionado do tipo óleo/água (O/A), uma grande região de microemulsão (ME), previamente observada por ROSSI et al. (2007b). Neste sistema há ocorrência de favorecimento da penetração do filme interfacial pelas moléculas do óleo (querozene como fase óleo) ampliando a região de microemulsão onde a fase dispersa é o óleo e a contínua é a água. A eficácia de solubilização da fração alcaloídica (FA) neste sistema foi avaliada por medições na região de UV, tendo sido possível comprovar um teor de solubilização de FA satisfatório (84,7%) para aplicabilidade como inibidor de corrosão. A determinação da CMC (concentração micelar crítica) de FA solubilizada no sistema SME foi monitorada com base na medida da tensão superficial, tendo sido comprovado que a área superficial do tensoativo se manteve constante com valor aproximado de 38 mN/m. (Figura 1). A redução da tensão superficial observada para SME-OCS-FA possibilitou a formação micelar a partir de uma baixa concentração do tensoativo OCS. Para este sistema, comprovou-se que a sua viscosidade está diretamente correlacionada com variações de temperatura. De acordo com os dados obtidos (Tabela 1) é provável que o sistema SME contendo a fração alcaloídica, possua características de fluido newtoniano, já que a viscosidade sofre influenciada por mudanças de temperatura.

Figura 1. Gráfico da tensão superficial do sistema microemulsionado SME-OCS-FA

Tabela 1. Avaliação da variação da temperatura e viscosidade para SME-OCS-FA

Temperatura °C	Viscosidade
25	1,9300E ⁻⁵
40	1,3305E ⁻⁵
60	8,2976E ⁻⁶

O estudo da eficiência de inibição à corrosão foi realizado a temperatura ambiente, em solução de NaCl 0,5 M variando a concentração do inibidor (SME-OCS-FA). Os dados gerados durante as reações de oxidação mostraram que a eficiência do filme depende da concentração de FA solubilizado na microemulsão, bem como do tempo de contato com a superfície do metal. De acordo com EL-ACHOURI et al. (1996), para que um inibidor seja classificado como eficiente, a corrente elétrica que percorre um determinado sistema deve ser significativamente reduzida. Desta forma, a eficiência de inibição à corrosão obtida para o inibidor SME-OCS-FA indica que na sua ausência a corrente mostra um valor mais acentuado por comparação ao valor obtido para SME-OCS-FA. Adicionalmente, a partir das curvas de Tafel foram determinados os seguintes parâmetros eletroquímicos: i corrosão (corrente) (A/cm²) e R_p (ohm) (resistência), onde o cálculo da eficiência foi obtido através da concentração do inibidor versus corrente. Na Tabela 2 encontra-se a correlação entre a variação de concentração de FA solubilizado na microemulsão (SME-OCS) e eficiências de inibição de SME-OCS-FA. Em estudos preliminares, foi comprovado para o inibidor OCS e para o sistema SME-OCS, a seguinte ordem de eficiência de inibição à corrosão: eficiência máxima de 63% para OCS (com concentração na faixa de 0.2 – 0.25%) e 77% para SME-OCS (com concentração 0,5%) (ROSSI et al., 2007b).

Tabela 2. Eficiência da inibição de SME-OCS-FA à corrosão de aço carbono AISI 1020

Concentração do inibidor (ppm)	% de inibidor	i corrosão (A/cm ²)	Eficiência do inibidor
-----	0	2,14E-05	-----
2,00E+03	20	1,96E-05	8,45%
4,00E+03	40	1,63E-05	24,03%
6,00E+03	60	1,20E-05	43,95%
8,00E+03	80	7,96E-06	62,87%
1,00E+04	100	8,90E-07	95,84%

Conclusões

A solubilização da fração FA rica em alcalóides, obtida da espécie vegetal *Croton cajucara* Benth solubilizada no sistema SME_OCS foi bastante eficaz com um percentual de inibição máxima de 95,84%. SME-OCS-FA teve sua eficácia comparada às inibições do tensoativo OCS-Livre (solubilizado em água) e OCS-microemulsionado (previamente avaliados por ROSSI et al., 2007b). Os inibidores de corrosão OCS (63% de inibição máxima) e SME-OCS (77%), bem como o sistema contendo a fração alcaloídica SME-OCS-FA foram bastante eficientes na inibição à corrosão de aço carbono AISI 1020. No entanto, a incorporação de FA no sistema microemulsionado potencializou a eficiência deste sistema em 19%.

Referências bibliográficas

CLINT, J.H. Surfactant aggregation. Blackie e Son Ltd.:Glasgow.1992.

DANTAS, T. N. C., FERREIRA MOURA, E., SCATENA, H., DANTAS NETO, A. A. Microemulsion system as a steel corrosion. Corrosion, 58, p. 723-727, 2002b.

EL-ACHOURI, M.; HAJJI, M. S.; SALEM, M.; KERTIT, S.; ARIDE, J.; COUDERT, R.; ESSASSI, E. M. Corrosion, v 52, p. 103-108, 1996.

GENTIL, V. Corrosão, 3^a ed., Livros Técnicos e Científicos S. A., Rio de Janeiro. 1996.

MACIEL, M.A.M.; CORTÊZ, J.K.P.C.; KAISER, C.R.; TORES, L.M.B.; LAPA, A.J.; Vanderlinde. Alcalóides isoquimilínicos bioativos de *Croton cajucara*. XIX Simpósio de Plantas Medicinais do Brasil, Salvador, BA (19 a 22 de setembro/2006)

ROSSI, C. G. F. T.; DANTAS, T. N. C.; NETO, A. A. D.; MACIEL, M. A. M. *Microemulsões: Uma abordagem básica e perspectivas para aplicabilidade industrial. Ver. Univ. Rural. Sér. Ci. Exatas e da Terra*, v 26, n 1-2,5, p. 45-66, 2007a.

ROSSI, C. G. F. T.; JR SCATENA, H.; MACIEL, M. A. M.; DANTAS, T. N. C. *Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionados na inibição da corrosão de aço carbono. Química Nova*, v 30, n. 5, p. 1128-1132, 2007b.

* * *