

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).

### **Estudos Iniciais dos Extratos das Plantas *Pectis oligocephala*, *Pectis apodocephala* e *Talisia esculenta* na Corrosão do Cobre em Solução de HNO<sub>3</sub> 1M**

<sup>1</sup>Denis Valony Martins Paiva, <sup>2</sup>Everardo Paulo de Oliveira Júnior, <sup>3</sup>Carlla Lorena Façanha Silva, <sup>4</sup>Samuel Victor Lima Araújo, <sup>5</sup>Felipe Diógenes Abreu, <sup>6</sup>Rui Carlos Barros da Silva, <sup>7</sup>Marcos Aurélio Nunes da Silva Filho, <sup>8</sup>Sônia Maria Oliveira Costa, <sup>9</sup>Eduardo Bedé Barros, <sup>10</sup>Carlos Emanuel de Carvalho Magalhães

#### **Abstract**

Copper is a metal that has a satisfactory performance in terms of thermal conductivity and corrosion resistance in various media. Accumulation of copper corrosion products causes effectiveness loss in different systems. Typically, the acidic solutions are used in the cleaning and pickling of metal structures, processes that are usually accompanied by a major dissolution of metal. This study reports the use of ethanolic extracts of plants *Pectis oligocephala*, *Pectis apodocephala* and *Talisia esculenta*, as corrosion inhibitors of copper in HNO<sub>3</sub> 1 M solution. Copper samples and 50ppm-extract concentration are utilized. The copper surfaces were analyzed by using scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) spectroscopy techniques and the Cu ions concentration in solution was determined by the atomic absorption spectrometry (EAA) technique. The stability of the extract was evaluated by refratometry technique. It was concluded that the use of the plants extract *Pectis oligocephala*, *Pectis apodocephala*, has low inhibitory efficiency for copper corrosion in HNO<sub>3</sub> 1M. The plant extract *Talisia esculenta* contributed to the increase in the corrosion rate. The extracts did not degraded in solution. The copper corrosion in the presence of the extracts is characterized as intergranular corrosion.

#### **Resumo**

O cobre é um metal que possui uma eficiência satisfatória em termos de resistência à corrosão em diversos meios. Normalmente, as soluções ácidas são utilizadas na indústria de limpeza e decapagem de estruturas metálicas, processos que normalmente são acompanhados por uma grande dissolução do metal. Atualmente, grande parte dos inibidores de corrosão usados na indústria é tóxica e atinge direta e/ou indiretamente o meio ambiente,

<sup>1</sup>Graduando-Estudante - Universidade Estadual do Ceará, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Ceará

<sup>2,3,4,5</sup>Graduando-Estudante - Universidade Estadual do Ceará

<sup>6</sup>Doutor-Professor - Universidade Estadual do Ceará

<sup>7</sup>Graduando-Estudante - Universidade Estadual do Ceará

<sup>8</sup>Doutora-Professora - Universidade Estadual do Ceará

<sup>9</sup>Pós-Doutor - Universidade Federal do Ceará

<sup>10</sup>Doutor-Professor - Universidade Estadual do Ceará

provocando uma degradação progressiva e irreversível do sistema ambiental. A exploração de produtos naturais de origem vegetal como inibidores de corrosão baratos e ecológicos é um campo essencial de estudo, além de serem ambientalmente amigável e ecologicamente aceitáveis, os produtos vegetais são de baixo custo, facilmente disponíveis e são fontes renováveis de materiais. O presente trabalho relata a avaliação dos extratos etanólicos das plantas *Pectis oligocephala*, *Pectis apodocephala* e *Talisia esculenta*, como inibidores de corrosão do cobre em solução  $\text{HNO}_3$  1M. Foi utilizada a concentração do extrato igual a 50ppm. A superfície do cobre foi analisada pela técnica de microscopia eletrônica de varredura e de espectroscopia de energia dispersiva por raios-X e a concentração de íons Cu total em solução foi determinada pela técnica de espectrometria de absorção atômica. Foi avaliada a estabilidade do extrato na solução, recorrendo-se a técnica de refratometria. Concluiu-se que o uso do extrato das plantas *Pectis oligocephala* e *Pectis apodocephala* confere baixos valores de eficiência inibitória. É evidenciado que o extrato da planta *Talisia esculenta* contribui para o aumento da taxa de corrosão do cobre. Os extratos não sofrem degradação significativa em solução. A corrosão é intergranular e a formação de hidróxidos e/ou óxidos não ocorre. A adsorção de componentes dos extratos sobre a superfície do cobre praticamente não acontece.

**Palavras-chave:** extrato de plantas, cobre e ácido nítrico

## Introdução

Cobre e suas ligas são conhecidas por muitas propriedades favoráveis, tornando-os adequados para uma grande variedade de aplicações (1). Com o grande uso do cobre, tem-se o acúmulo de produtos da corrosão que diminuem a eficiência de diversos sistemas. Normalmente, as soluções de ácido sulfúrico ou clorídrico são utilizadas na indústria de limpeza (2) e decapagem de estruturas metálicas. As soluções de ácido nítrico também são utilizadas na limpeza química, porém são mais agressivas ao metal cobre, provocando uma maior corrosão.

Uso de inibidores é um dos métodos mais práticos para a proteção contra a corrosão, especialmente em soluções ácida para evitar a dissolução do metal e o consumo de ácido. Esses compostos têm ação química através de adsorção depositam-se sobre a superfície metálica. A força da quimissorção depende da densidade de elétrons no átomo doador do grupo funcional e também da polarizabilidade desse grupo (3).

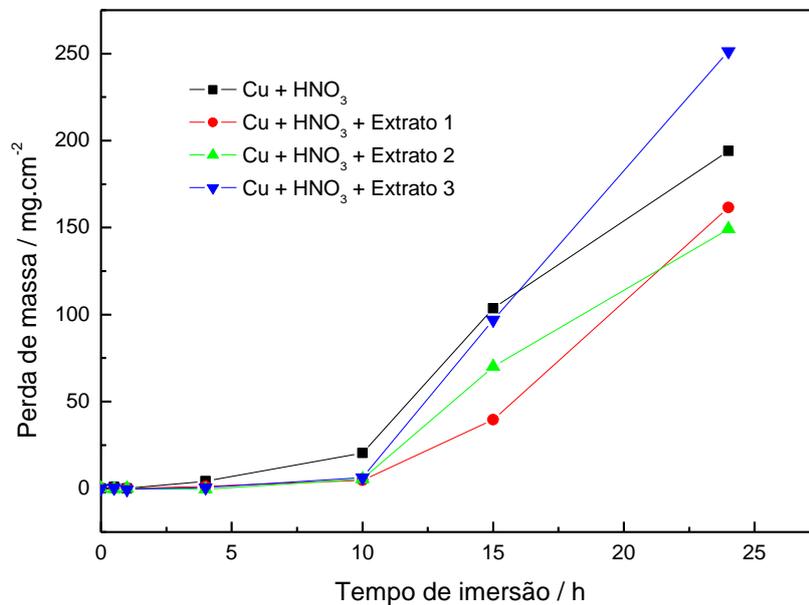
A exploração de produtos naturais de origem vegetal como inibidores de corrosão baratos e ecológicos é um campo essencial de estudo. Além de serem ambientalmente amigável e ecologicamente aceitáveis, os produtos vegetais são de baixo custo, facilmente disponíveis e são fontes renováveis de materiais (4). Modernas exigências sanitárias, de higiene e ecológicas tornam urgente substituir os inibidores de corrosão tóxicos por aqueles que teriam efeitos equivalentes, mas com produção e aplicação segura (5). A eficiência inibitória da corrosão destes extratos é normalmente atribuída à presença, em sua composição, do complexo de espécies orgânicas como taninos, alcalóides e bases nitrogenadas, carboidratos e proteínas bem como os seus produtos de hidrólise ácida (4).

O trabalho aqui apresentado relata a avaliação dos extratos etanólicos das plantas *Pectis oligocephala* (extrato 1), *Pectis apodocephala* (extrato 2) e *Talisia esculenta* (extrato 3), originárias da região semi-árida nordestina, vulgarmente conhecidas como “limãozinho”, “chá-de-moça” e “pitombeira”, respectivamente, como inibidores de corrosão do metal

cobre em solução de ácido nítrico 1M. Para este efeito, recorreram-se o ensaio de imersão, as técnicas de espectrofotometria de absorção atômica, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de análise da energia dispersiva por raios-X e também, utilizou-se a técnica de refratometria a fim de se avaliar a estabilidade do extrato na solução ácida.

### Revisão bibliográfica / Resultados / Discussão

A Figura 1 exibe a variação da perda de massa do metal cobre, na presença e na ausência dos extratos em solução de  $\text{HNO}_3$  1M. É observado que o perfil da variação da perda de massa praticamente não se altera e independente da presença do extrato em solução. Todavia, a partir de 10h de tempo de imersão, o perfil da variação é modificado, tendendo a um aumento contínuo. É verificado que, na ausência de extrato, o perfil da curva é contínuo e ascendente. O fato de que os perfis da variação de perda de massa serem semelhantes, pode estar sugerindo que o mecanismo do processo corrosivo do metal cobre em  $\text{HNO}_3$  não se altere com a presença do extrato.

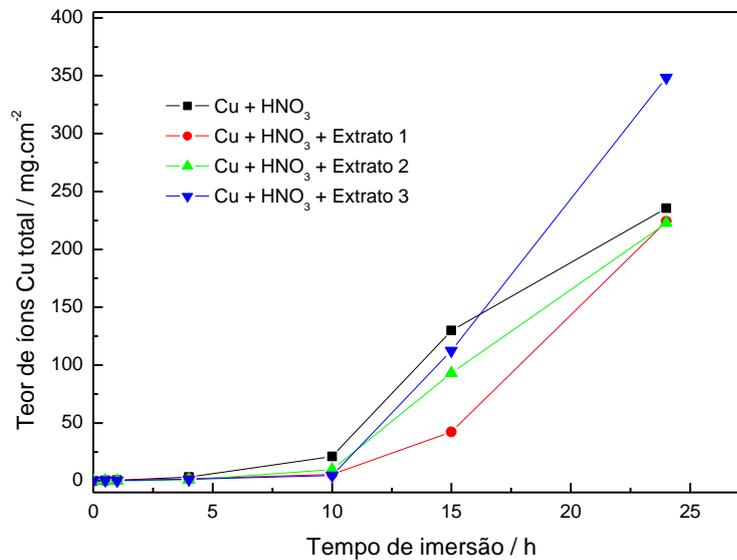


**Figura 1.** Variação da perda de massa de cobre em  $\text{HNO}_3$  1M em função do tempo de imersão na presença do extrato.

A Figura 2 exibe o perfil da variação da perda de massa, em termos de íons cobre total em solução, em função do tempo de imersão. A partir de 10 h, tem-se o aumento acentuado da concentração de íons cobre em solução para todas as soluções, isto é, tanto na presença como na ausência do extrato. É observado que o perfil se assemelha aquele apresentado pela Figura 1.

A taxa de corrosão estimada a partir da perda de massa em termos de concentração de íons cobre em solução é igual a 9,69 e 13,08  $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ , para na ausência e na presença do extrato 3, respectivamente, como alocado na Tabela 1. Portanto, fica evidenciado que o extrato 3 confere um valor de eficiência inibitória negativa, indicando que este extrato promove a corrosão do cobre. Por outro, verifica-se que os extratos 1 e 2 conferem valores de eficiência em torno de 18 e 10%, respectivamente. Estes valores muito baixo de

eficiência sugerem que estes materiais não são bons inibidores de corrosão para o cobre em solução de  $\text{HNO}_3$ .

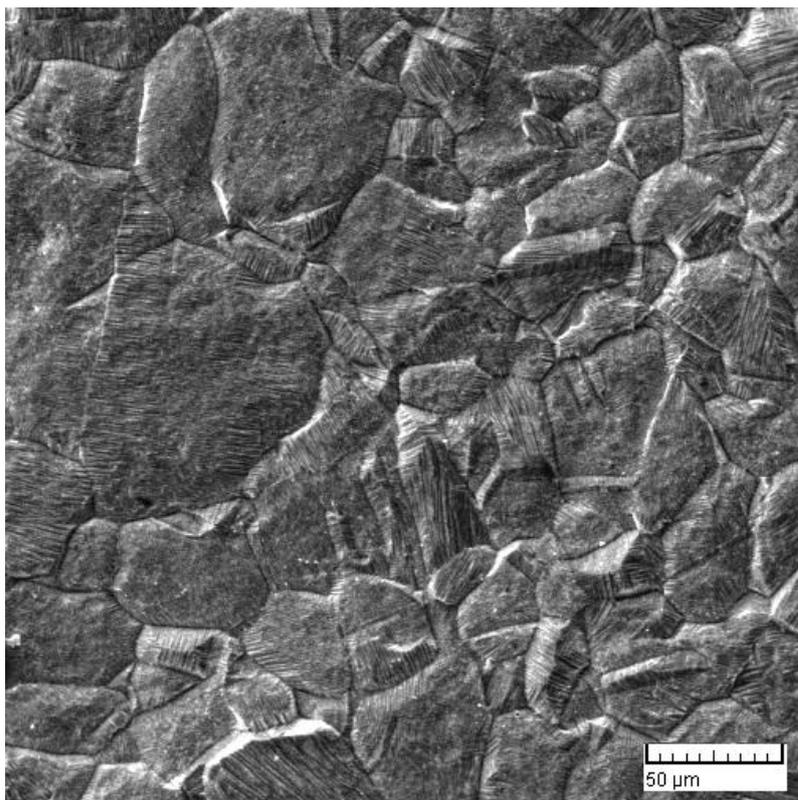


**Figura 2.** Variação da perda de massa (em termos teor de íons cobre em solução) em  $\text{HNO}_3$  1M na presença do extrato.

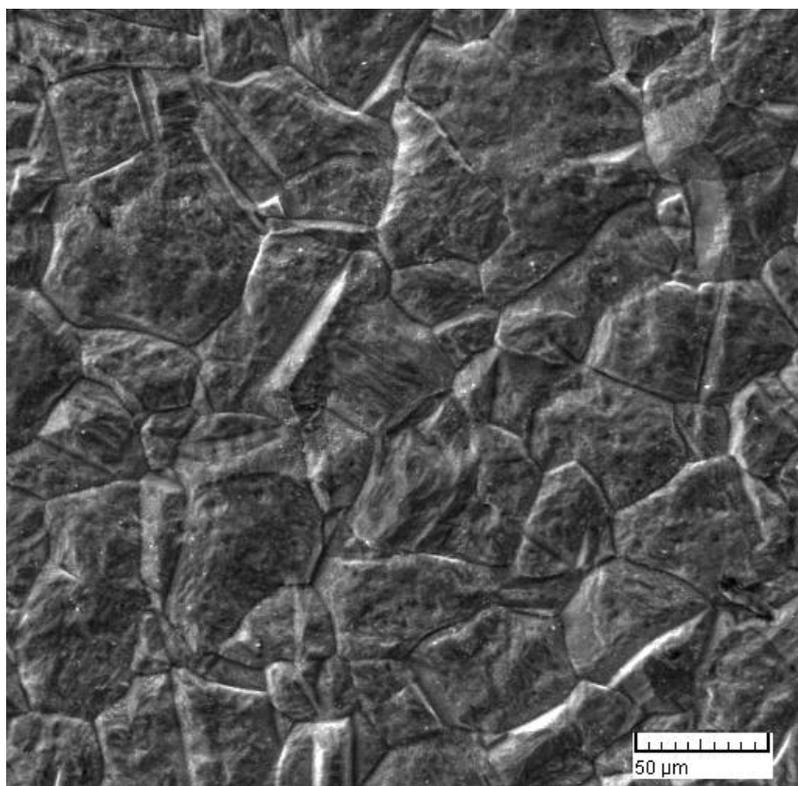
**Tabela 1.** Taxa de corrosão e eficiência inibitória de extratos em  $\text{HNO}_3$  1M.

Solução	Taxa de corrosão ( $\text{mg.cm}^{-2}.\text{h}^{-1}$ )	Eficiência inibitória (%)
$\text{HNO}_3$ 1M	9,69	-
$\text{HNO}_3$ 1M + extrato 1	7,98	17,64
$\text{HNO}_3$ 1M + extrato 2	8,70	10,22
$\text{HNO}_3$ 1M + extrato 3	13,80	-34,98

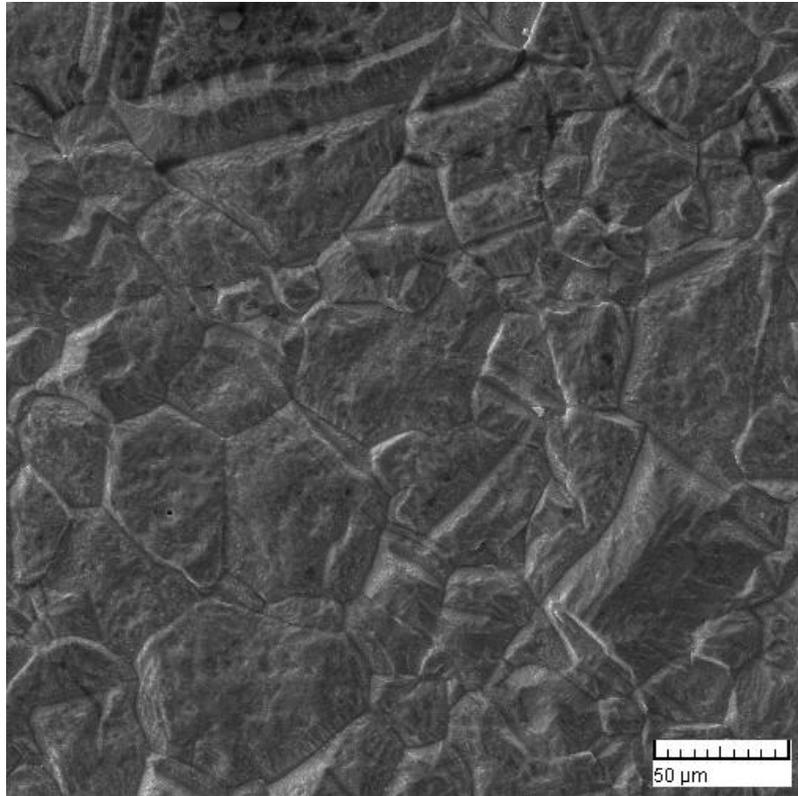
A partir da análise microscópica da superfície do cobre, após o ensaio de imersão, é verificado que a corrosão se processa de tal modo que pode ser caracterizada como corrosão intergranular, tal como é exibido pelas Figuras 3 a 6. Este tipo de corrosão foi observado para o cobre em meio ácido. Todavia, a formação de produtos insolúveis sobre a superfície não ocorre, isto é, a formação de hidróxidos e/ou óxidos insolúveis é inibida. Um fato interessante observado é que a adição de extrato de plantas não alterou significativamente a forma de corrosão sobre a superfície do cobre.



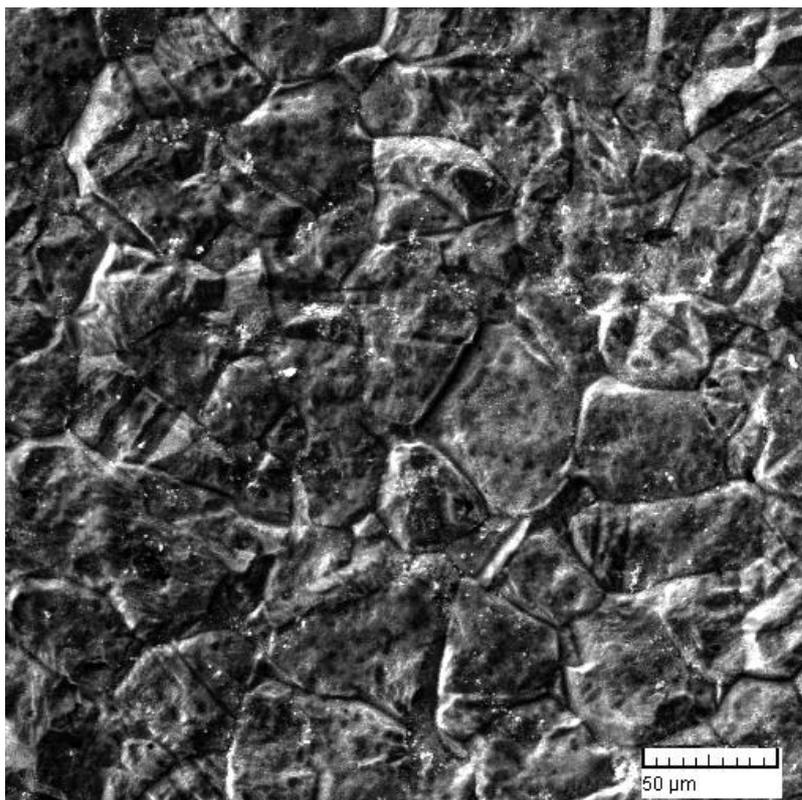
**Figura 3.** Micrografia da superfície do cobre para o tempo de imersão de 24 horas, na ausência do extrato. Aumento: 500X



**Figura 4.** Micrografia da superfície do cobre para o tempo de imersão de 24 horas, na presença do extrato 1. Aumento: 500X

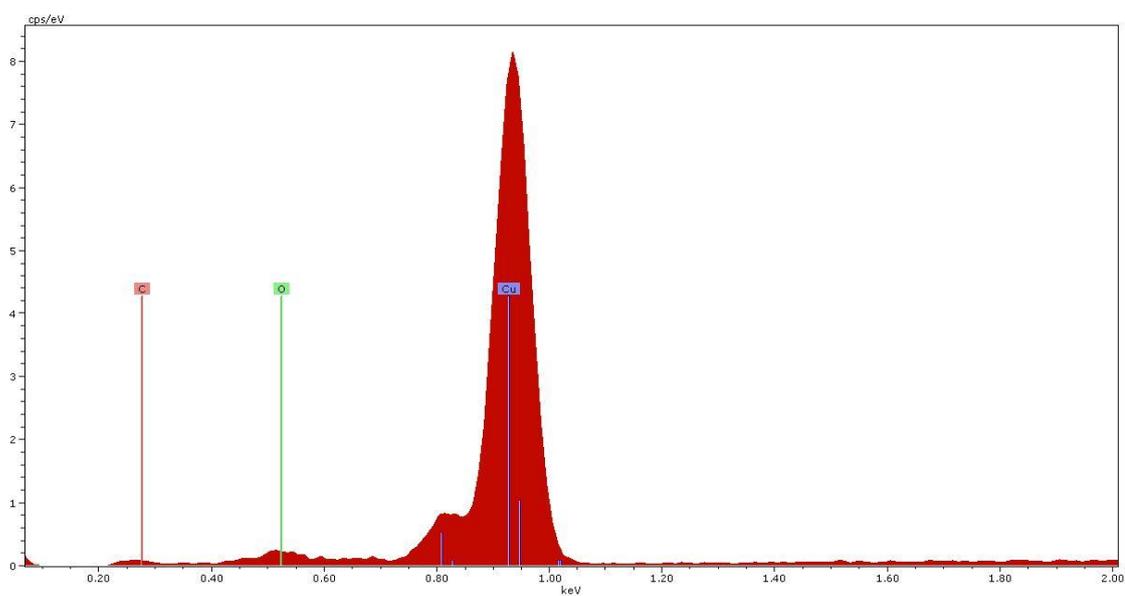


**Figura 5.** Micrografia da superfície do cobre para o tempo de imersão de 24 horas, na presença do extrato 2. Aumento: 500X

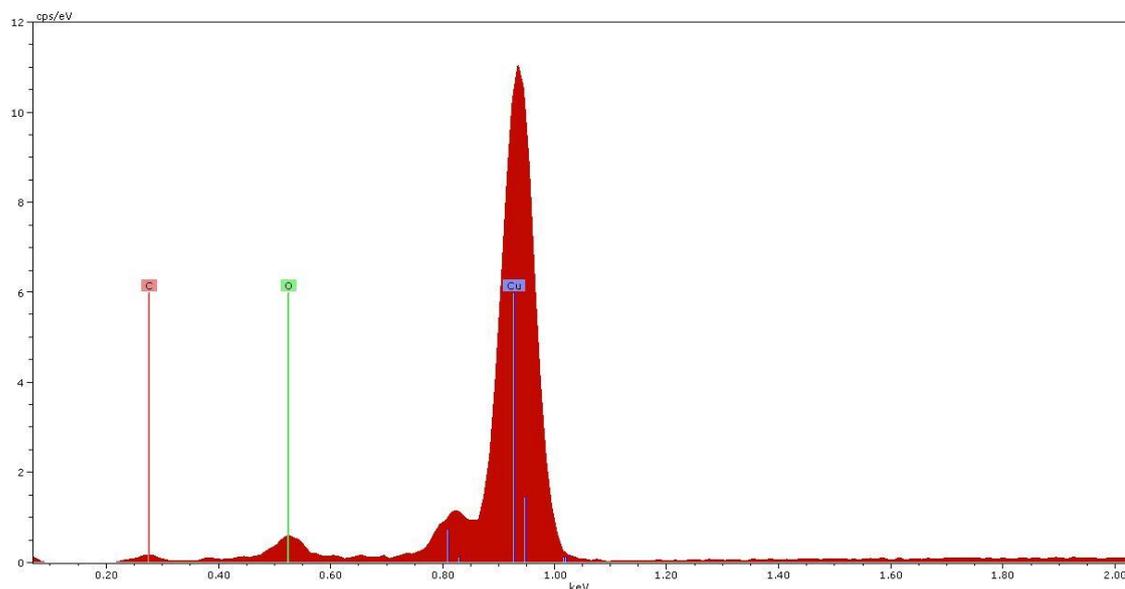


**Figura 6.** Micrografia da superfície do cobre para o tempo de imersão de 24 horas, na presença do extrato 3. Aumento: 500X

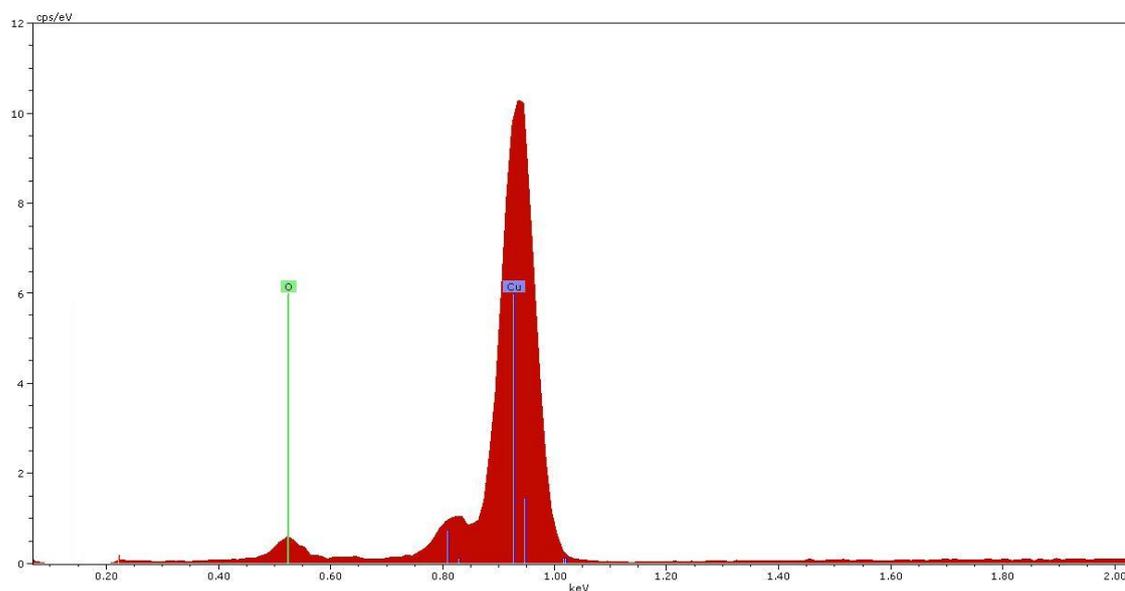
As Figuras 7 a 10 apresentam os espectros de EDX obtidos para a superfície do cobre na ausência e na presença dos aditivos (extrato 1, extrato 2 e extrato 3) em solução, respectivamente.



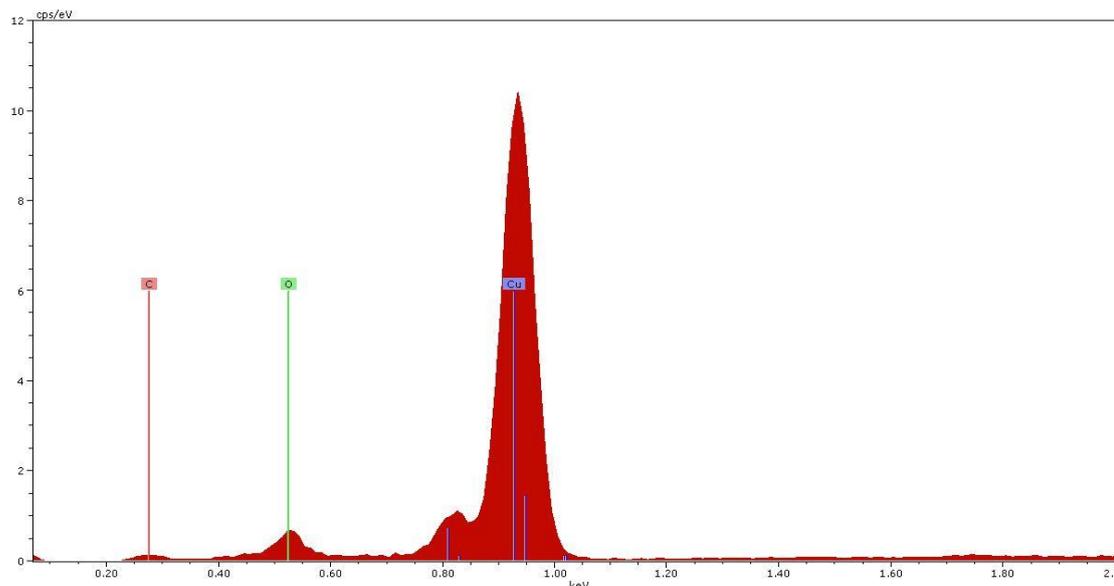
**Figura 7.** Espectro da superfície do cobre em  $\text{HNO}_3$  1M para o tempo de imersão de 24 horas na ausência de extrato.



**Figura 8.** Espectro da superfície do cobre em  $\text{HNO}_3$  1M para o tempo de imersão de 24 horas na presença do extrato 1.



**Figura 9.** Espectro da superfície do cobre em  $\text{HNO}_3$  1M para o tempo de imersão de 24 horas na presença do extrato 2.



**Figura 10.** Espectro da superfície do cobre em  $\text{HNO}_3$  1M para o tempo de imersão de 24 horas na presença do extrato 3.

É observado o aparecimento de picos associados aos elementos cobre, carbono e oxigênio, como exibido na Figura 7. É possível que a superfície metálica tenha sido contaminada no momento da análise, isto é, a presença de gás carbônico. Por outro lado, verifica-se que, nos espectros mostrados nas Figuras 8 a 10, ocorrem picos associados aos elementos cobre, carbono e oxigênio. Estes picos se assemelham em intensidade aqueles observados para a superfície do metal em condição ausente de extrato (Figura 7). Tem-se, também, que não foram evidenciados picos associados aos elementos nitrogênio e enxofre, os quais estariam relacionados a adsorção de componentes do extrato na superfície metálica.

Na Tabela 2 estão alocados os valores do índice de refração da solução ácida na presença dos extratos em função do tempo de imersão, a temperatura ambiente.

**Tabela 2.** Valores de índice de refração em função do tempo de imersão, a  $27^\circ\text{C}$ .

Tempo de imersão / horas	Índice de refração (extrato 1)	Índice de refração (extrato 2)	Índice de refração (extrato 3)
0	1,3995	1,3995	1,3995
0,5	1,3995	1,3995	1,3995
1	1,3995	1,3995	1,3995
4	1,3995	1,3995	1,3995
10	1,3995	1,3995	1,3995
15	1,3995	1,3995	1,3995
24	1,3995	1,3995	1,3995

É observado na Tabela 2 que o índice de refração mantém-se constante, ou seja, não se modifica em função do tempo de imersão, sugerindo que os extratos não sofrem degradação significativa. É provável que as substâncias que compõem os extratos estejam altamente estabilizadas em solução ácida.

## Conclusões

---

Os resultados encontrados demonstram que os extratos etanólicos das plantas *Pectis oligocephala*, *Pectis apodocephala* e *Talisia esculenta* não são inibidores de corrosão para o cobre em HNO<sub>3</sub> 1 M. A eficiência inibitória obtida é da ordem de 17,64%, 10,22% e -34,98% para os extratos 1, 2 e 3, respectivamente. A superfície do cobre sofre corrosão intergranular em ambas as soluções, na ausência e na presença dos extratos. Os extratos são estáveis na solução ácida e não há formação de óxidos e/ou hidróxidos na superfície do cobre, como indicam as análises microscópicas e espectroscópicas.

## Referências bibliográficas

---

- (1) Milan M. Antonijević, Snezana M. Milic, Marija B. Petrović. Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles. **Corrosion Science**, Serbia, v. 51, p. 1228–1237, 2009.
- (2) V.B. Singh and R.N. Singh. Corrosion and inhibition studies of copper in aqueous solutions of formic acid and acetic acid. **Corrosion Science**, India, v. 37, n. 9, p. 1399-1410, 1995
- (3) L.R. Chauhan, G. Gunasekaran. Corrosion inhibition of mild steel by plant extract in dilute HCl medium. **Corrosion Science**, India, v. 49, p. 1143–1161, 2006
- (4) Emeka E. Oguzie. Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel. **Corrosion Science**, Nigeria, v. 50, p. 2993–2998, 2008
- (5) O. I. Sizaya, O. N. Savchenko, A. A. Korolev, and V. G. Ushakov. Adsorption of inhibitors based on vegetable raw materials at steel. **Protection of Metals**, Ukraine, v. 44, n.3, p. 248–252, 2008