

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).

## **Uso de extrato de repolho roxo como inibidor de corrosão para aço-carbono**

Ladimir J. Carvalho<sup>1</sup>, Simone Louise D. C. Brasil<sup>1</sup>, Gabriel M. Rocha<sup>2</sup>, Miguel Bustamante<sup>2</sup>

### **Abstract**

This work consists in evaluating the corrosion inhibition of mild-steel in NaCl 3 % (w/v) solution by a purple cabbage extract statement used as a corrosion inhibitor. The extract, of this plant, contains antioxidants that can inhibit the corrosion of metals and, unlike most the corrosion inhibitors, it is not liable for environmental contamination due to its biodegradability. After obtaining the extract rich in antioxidants, immersion tests have been performed and the corrosion rates were calculated. These tests were conducted with the addition of 5.0 mL, 10.0 mL and 15.0 mL statement cabbage in 700 mL 3% NaCl solution. The largest concentration of inhibitor presented a significant reduction in the rate of corrosion, being testing polarization in this concentration. The surfaces of specimens were evaluated by Scanning Electron Microscopy (SEM) and the results showed an optimal concentration of inhibitor and confirm that the purple cabbage extract can inhibit the corrosion of mild-steel in conditions studied.

### **Resumo**

O presente trabalho consiste em avaliar a inibição da corrosão do aço ao carbono em solução 3% (p/v) de cloreto de sódio por um extrato de repolho roxo utilizado como inibidor de corrosão. O extrato deste vegetal contém substâncias antioxidantes que podem inibir a corrosão dos metais e, ao contrário da maioria dos inibidores de corrosão, quando descartado não oferece risco de contaminação do meio ambiente devido a sua biodegradabilidade. Após a obtenção do extrato rico em elementos antioxidantes, foram realizados ensaios de imersão e calculada a taxa de corrosão a partir da perda de massa. Estes ensaios foram realizados em concentração de 5,0 mL, 10,0 mL e 15,0 mL de extrato de repolho, em 700 mL de solução de NaCl 3%. A maior concentração de inibidor apresentou uma redução significativa na taxa de corrosão, sendo realizados ensaios de polarização nesta concentração. As superfícies dos corpos-de-prova foram avaliadas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e os resultados revelaram uma concentração ótima de inibidor, além de confirmar que o extrato de repolho roxo pode inibir a corrosão do aço ao carbono nas condições estudadas.

<sup>1</sup> D. Sc., Eng. Químico, Professor, Escola de Química/UFRJ

<sup>2</sup> Graduando Eng. Ambiental, UFRJ

**Palavras-chave:** Inibidores de corrosão, Inibidores verdes, Meio ambiente.

## **Introdução**

---

Inibidores de corrosão são substâncias que, quando adicionadas em um meio corrosivo para um metal ou liga, diminuem a velocidade de corrosão, reduzindo a tendência de reação do metal ou da liga com o ambiente em questão. Tal fato está geralmente relacionado à formação de um filme sobre a superfície metálica que impede a realização da reação anódica e/ou catódica (SHREIR 1963).

Devido à grande demanda por inibidores e tendo em vista a atual preocupação com o meio ambiente, diversos estudos têm sido conduzidos, visando à apresentação de uma alternativa aos inibidores tradicionalmente utilizados. Estes inibidores alternativos são produzidos a partir de frutas, vegetais e outras matérias-primas naturais, sendo denominados inibidores ecológicos ou verdes.

Observa-se, pelos estudos relatados na literatura, que há uma tendência no que diz respeito a pesquisar, para a produção de inibidores verdes, diferentes fontes naturais que têm características antioxidantes em suas composições. Dentre os anti-oxidantes, pode-se ressaltar os flavonóides, do grupo de pigmentos naturais com estruturas fenólicas.

## **Revisão bibliográfica**

---

### ***Histórico dos inibidores de corrosão***

Existem registros que documentam, no início do século XX, o uso de misturas de melaços, amidos e óleos vegetais na proteção de peças de aço-carbono após a decapagem ácida.

Na década de 1930, foram utilizadas na decapagem de aço-carbono diversas substâncias orgânicas tais como: toluidinas, fenilhidrazin, dibutilamina, quinoleinas, etc. Ainda naquela década a *American Society of Refrigeration of Engineers* recomendou a utilização, em conjunto, de hidróxido de sódio e cromato de sódio, o qual foi utilizado em larga escala na década de 40, para proteger aço-carbono imerso em salmouras de cloreto de sódio ou de cloreto de cálcio. Porém, todas essas substâncias possuem alta toxicidade. O cromato teve seu uso gradativamente reduzido, sendo substituído por outras substâncias como, por exemplo, molibdatos. (MAINIER, 1985, MAINIER & MARQUES, 1991)

A partir de 1950, houve um avanço e um direcionamento da tecnologia dos inibidores de corrosão visando à obtenção de produtos orgânicos com grande eficiência na capacidade de adsorção e formação de filmes aderentes à superfície metálica.

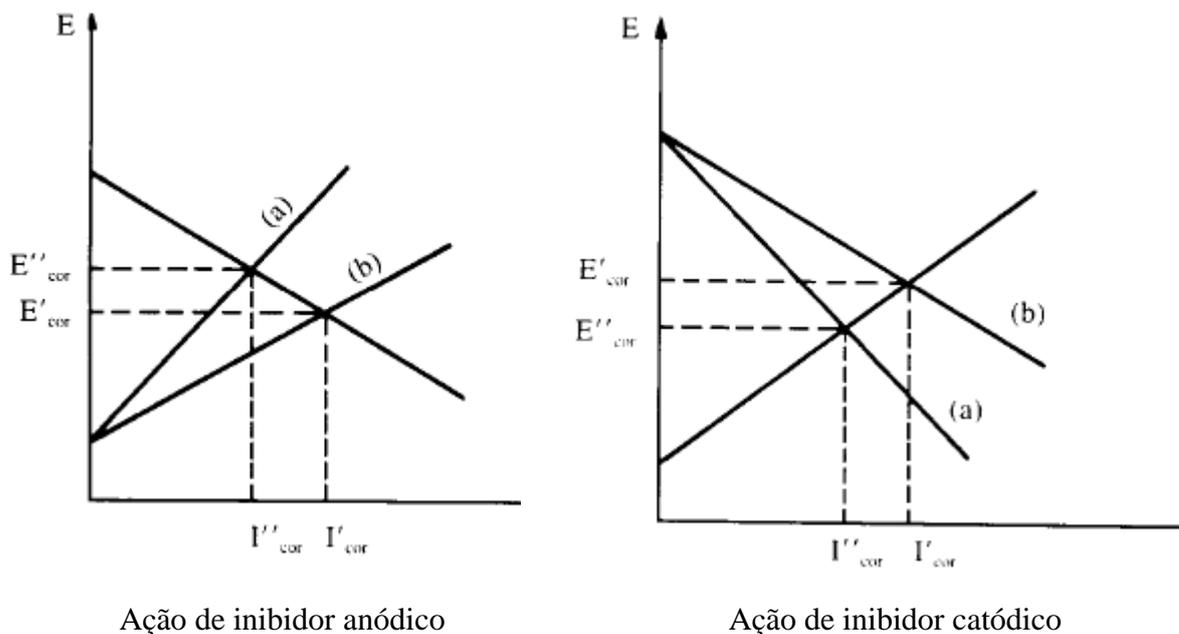
Porém, novamente a maioria destes produtos mostrou-se extremamente tóxica, mas como não havia à época uma grande preocupação com as questões de preservação ambiental, tal característica não foi levada em conta. A primeira ação nesse sentido ocorreu na década de 70, quando houve o banimento de compostos de arsênio utilizados nos sistemas de acidificação.

Vê-se nestas rotas tecnológicas apresentadas que, no início do século, os produtos utilizados como inibidores de corrosão eram inócuos. Entretanto, a necessidade de maior eficiência levou à síntese de produtos mais complexos e conseqüentemente mais tóxicos. Hoje existe uma preocupação no sentido de mitigar a toxicidade ou utilizar produtos não tóxicos, evitando impactos e passivos ambientais. (MAINIER e SILVA, 2004).

### *Classificação dos inibidores*

Os inibidores podem ser classificados conforme seu comportamento em inibidores anódicos, catódicos, mistos ou de adsorção (CARDOSO, 2005). A Figura 1 apresenta os diagramas de polarização de inibidores anódicos e catódicos (GENTIL, 2007).

Os inibidores anódicos têm sua eficiência baseada na polarização das regiões anódicas do metal, devido à formação de um filme aderente, contínuo, insolúvel e de alta resistividade elétrica sobre a superfície metálica, que eleva o potencial do metal para valores mais nobres. São divididos em duas classes: os agentes oxidantes que promovem a passivação do metal, como, por exemplo, os cromatos, nitratos, molibdatos e sais férricos, e os formadores de camada, que precipitam uma camada insolúvel sobre a região anódica, como por exemplo, os hidróxidos, fosfatos, silicatos e benzoatos (GENTIL, 2007).



**Figura 1** – Influência de inibidores no diagrama de polarização. (GENTIL, 2007)

A utilização dos inibidores anódicos deve ser feita com cautela, pois sua concentração na solução não pode ser inferior a concentração crítica (concentração mínima necessária para ocorrer inibição), o que levaria à formação de um filme não contínuo sobre o substrato metálico. A formação deste filme descontínuo acarretaria uma elevada corrente nas regiões anódicas não protegidas, acelerando a corrosão nestes pontos (CARDOSO, 2005).

Os inibidores catódicos atuam polarizando as regiões catódicas do metal, reduzindo o fluxo de elétrons nestas regiões, deslocando o potencial para valores mais negativos. Em soluções neutras, estes inibidores propiciam a formação de um filme insolúvel sobre a região catódica, como resultado da reação entre a hidroxila e íons metálicos provenientes do inibidor, ou pela precipitação de compostos insolúveis no ambiente alcalino do catodo, o que impede ou restringe a redução do oxigênio nestas regiões. Como exemplos destes inibidores, temos os sulfetos de zinco, magnésio e níquel, polifosfatos, fosfonatos e sais de cálcio, etc. Em soluções ácidas, os inibidores catódicos atuam retardando a difusão dos íons hidrogênio ou aumentando a sobretensão de hidrogênio. Como exemplo, citamos os óxidos e sais de antimônio, arsênio e bismuto, que se depositam sobre as regiões catódicas (GENTIL, 2007).

Os inibidores mistos são formados por misturas de inibidores anódicos e catódicos, o que acarreta na formação de filme protetor tanto nas regiões catódicas quanto anódicas da superfície metálica (SILVA, 1981).

Nos inibidores de adsorção ocorre a formação de um filme protetor sobre as regiões catódicas e anódicas da superfície metálica devido ao processo de adsorção entre o inibidor e o metal. Por tratar-se de um processo de adsorção, fatores como a concentração do inibidor, a temperatura, a velocidade e composição do fluido do sistema, a natureza da superfície metálica e o tempo de contato entre o inibidor e o metal, são fatores que determinam a eficiência do inibidor, que está diretamente ligada a sua capacidade de formar e manter um filme estável sobre a superfície metálica. Os inibidores de adsorção são compostos orgânicos possuidores de insaturações e/ou grupamentos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre, cuja estrutura geralmente possui partes hidrofóbicas e hidrofílicas ionizáveis. Devem ser solúveis ou facilmente dispersáveis no meio que envolve o metal. Como exemplo, temos as aminas, aldeídos, mercaptanas, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos (GENTIL, 2007).

### ***Inibidores ecológicos***

Devido à grande demanda por inibidores e tendo em vista a atual preocupação com o meio ambiente, estudos começaram a ser conduzidos, apresentando, como alternativa, inibidores ecológicos (verdes) produzidos a partir de frutas, vegetais e outras matérias-primas naturais.

Extratos de vegetais como cominho preto, feijão, camomila, além de mel de acácia acrescido de extrato de rábano (um tubérculo similar ao rabanete) foram testados como inibidores de corrosão. Os estudos são geralmente, realizados em instituições de ensino, ligados à área de Química, Biotecnologia e Alimentos.

Observa-se, pelos estudos relatados na literatura, que há uma tendência no que diz respeito a pesquisar, para a produção de inibidores verdes, diferentes fontes naturais que têm características antioxidantes em suas composições. Dentre os anti-oxidantes, pode-se ressaltar os flavonóides.

### ***Flavonóides antioxidantes***

Em 1930, o prêmio Nobel Szent-Gyorgy isolou a citrina, um flavonóide, proveniente da casca de limão. Esta classe de produtos naturais foi inicialmente denominada como vitamina

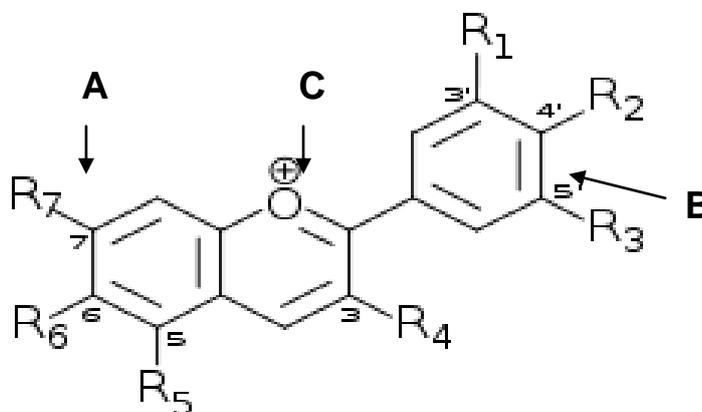
P, sendo posteriormente também conhecida como vitamina C<sub>2</sub>, visto que algumas das substâncias pertencentes a esta classe apresentavam propriedades semelhantes às da vitamina C. Porém, esta classificação foi abandonada em 1950, dada a não confirmação destas substâncias como vitaminas (MARTÍNEZ *et al.*, 2002).

Os flavonóides, grupo de pigmentos naturais com estruturas fenólicas variadas, podem ser definidos como uma classe de metabólitos secundários de plantas que derivam da condensação de uma molécula de ácido cinâmico com três grupos malonil-CoA. Estas substâncias participam da fotossíntese, catalisando o transporte dos elétrons (MARTÍNEZ *et al.*, 2002).

Existem mais de 4.000 flavonóides, diferindo em suas atividades bioquímicas e farmacológicas, tais como ação antioxidante, antiinflamatória, antialérgica, antiviral e anticarcinogênica. Nos vegetais, os flavonóides também atuam como precursores de substâncias tóxicas, pigmentos e protetores da luz, além de suas atividades bioquímicas, (SILVA, 2006).

Frutas cítricas, como limão e laranja, são as principais fontes de flavonóides ou bioflavonóides. Frutas como cereja, uva, ameixa, pêra, maçã e mamão, também são uma grande fonte de flavonóides, sendo estes encontrados em maiores quantidades na polpa do que no suco. Pimenta verde, brócolis, repolho roxo, cebola e tomate também são excelentes fontes de bioflavonóides (SILVA, 2006).

Os flavonóides são compostos de baixo peso molecular, com uma estrutura base C<sub>6</sub>-C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> (dois anéis fenil – A e B – ligados através de um anel pirano – C), conforme Figura 2.



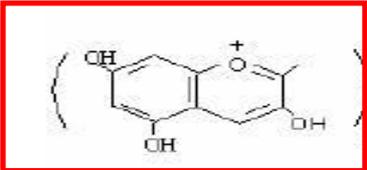
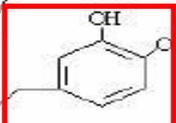
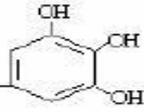
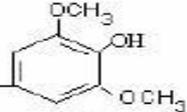
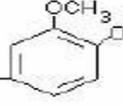
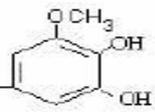
**Figura 2** – Estrutura base dos flavonóides (SILVA, 2006)

Os flavonóides constituem 14 classes, que variam em função da substituição e do nível de oxidação no anel C. Variam, ainda, dentro da mesma classe, dependendo das substituições dos anéis A e B (SILVA, 2006).

Dentro do grupo de substâncias denominadas flavonóides, encontram-se as antocianinas que são os componentes de frutas vermelhas e hortaliças escuras, apresentando grande concentração nas cascas de uvas escuras (DOWNHAM e COLLINS, 2000). Estas substâncias têm importante papel na prevenção, ou retardamento, de várias doenças devido as suas

propriedades antioxidantes (MARTÍNEZ *et al.*, 2002). São encontrados com colorações indo do vermelho ao azul, apresentando-se também em tons de púrpura. Muitas frutas, hortaliças, folhas e flores devem sua coloração a esses pigmentos, que se encontram dispersos nos vacúolos celulares. Os flavonóides são importantes por atuarem na co-pigmentação das antocianinas e são pigmentos de cores branca ou amarela clara, encontrados nesses alimentos.

Na **Figura 3** está apresentada a estrutura do cátion flavilium e as possíveis estruturas do anel B, que geram diferentes antocianinas. Também são representados diversos alimentos que possuem as antocianinas citadas, sendo ressaltada a estrutura da cianidina, encontrada nos extratos de repolho roxo, estudado do presente trabalho.

| Estrutura do cátion flavilium  | Estrutura do Anel B   | Nome          | Encontrado em  |
|--|---|---------------|--|
|  |    | Pelargonidina | Morango, amora vermelha, bananeira.  |
|  |    | Cianidina     | Jabuticaba, figo, cecreje, uva, cacau, ameixa, jambolão, amora, repolho roxo |
|  |   | Delfinidina   | Berinjela, romã e maracujá.  |
|  |  | Malvidina     | Uva, feijão.   |
|  |  | Peonidina     | Uva, cereja.   |
|  |  | Petunidina    | Frutas Diversas, petúnias.   |

Fonte: BOBBIO e BOBBIO (1995)

**Figura 3** – Estruturas, nomes e fontes na natureza das principais antocianinas (BOBBIO e BOBBIO, 1995)

## Resultados / Discussão

### *Obtenção do extrato de repolho roxo*

Foi utilizado um aparato experimental constituído de um roto-evaporador para retirada do metanol e produção de extrato concentrado de repolho roxo. Para obtenção do extrato,

repolho roxo picado foi colocado em solução de metanol acidificada com ácido cítrico (pH 3,5), sob refrigeração a 15° C por 3 horas.

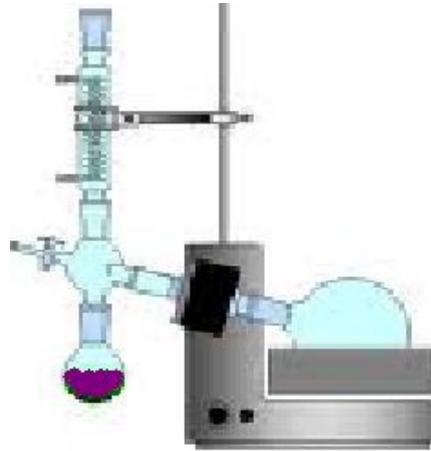
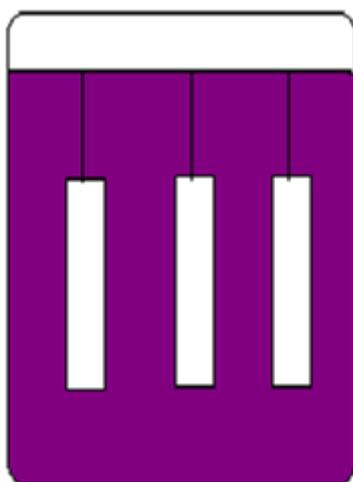


Figura 4 – Esquema do aparato experimental utilizado para obtenção do extrato de repolho roxo.

([www2.fc.unesp.br/lvq/rotoevaporador.gif](http://www2.fc.unesp.br/lvq/rotoevaporador.gif))

### *Ensaio de perda de massa*

Sendo admitida corrosão uniforme dos corpos-de-prova, foram realizados ensaios de perda de massa, segundo a norma ASTM G1-90, para determinação da taxa de corrosão em ausência e presença do inibidor estudado. Os corpos-de-prova foram imersos em solução de NaCl 3% (p/v) por 31 dias, segundo as características de ensaio na Figura 5.

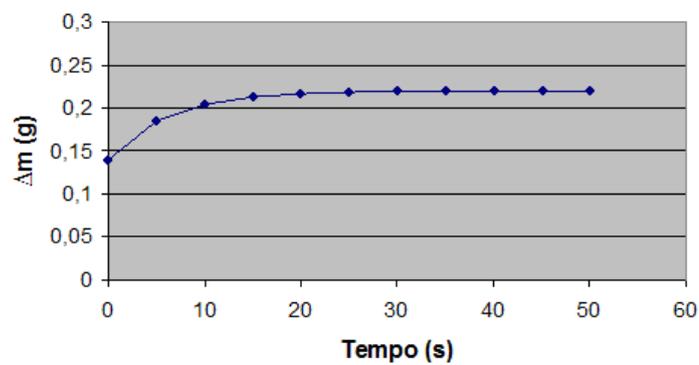


Características do ensaio:

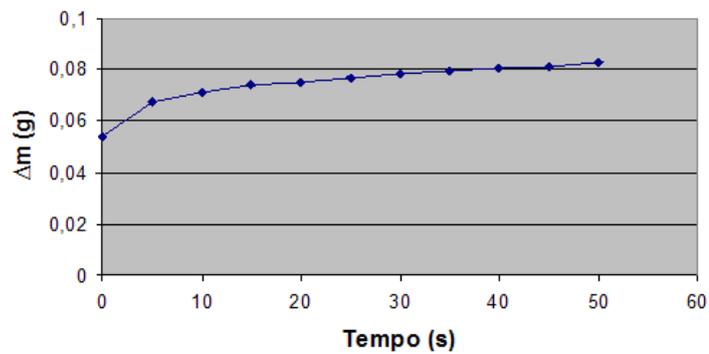
- Corpos-de-prova em triplicata
- Meio: NaCl 3% (p/v)
- Volume de solução de NaCl: 700mL
- Volumes adicionados de inibidor:
  - 5 mL, 10 mL e 15 mL
- Total de células de ensaio: 4

Figura 5 - Célula de imersão dos corpos-de-prova para ensaios de perda de massa.

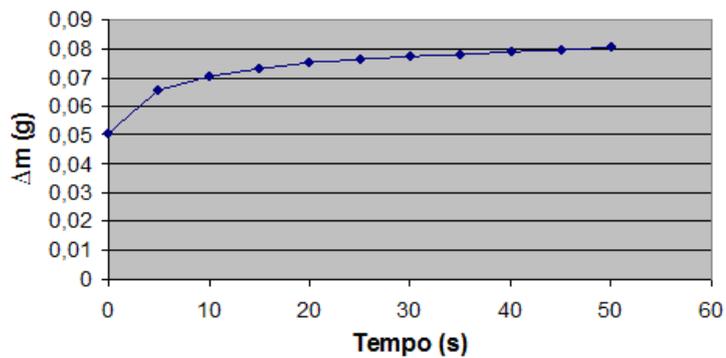
Após os 31 dias de ensaio, foram realizadas curvas de decapagem objetivando definir o tempo necessário de imersão os corpos-de-prova em solução de Clark (1 L HCl conc. + 20g Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 50g SnCl<sub>2</sub>). As Figuras 6a a d apresentam as curvas de decapagem para as soluções sem inibidor e nas três concentrações estudadas. Observa-se que a presença de inibidor elevou o tempo necessário para decapagem, o que pode indicar a formação de algum produto na superfície metálica.



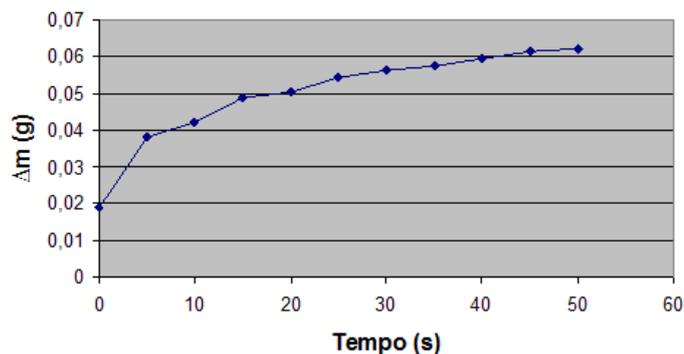
(a)



(b)



(c)



(d)

**Figura 6** – Curvas de decaimento em 700 mL de solução de NaCl: (a) sem inibidor; (b) com 5mL de inibidor; (c) com 10mL de inibidor; (d) com 15mL de inibidor

Na Tabela 1 estão apresentados os valores de taxas de corrosão e a eficiência de cada experimento. As eficiências foram obtidas conforme a equação a seguir.

$$Eficiência = \frac{\text{taxa de corrosão média (branco)} - \text{taxa de corrosão média (experimento)}}{\text{taxa de corrosão média (branco)}}$$

**Tabela 1** – Taxas de corrosão e eficiência do inibidor

| Volume de inibidor acrescentado em 700mL de solução 3% de NaCl | Taxa de corrosão (mm/ano) | Eficiência do inibidor (%) |
|--|---------------------------|----------------------------|
| Sem inibidor   | 0,1409                    | -                          |
| 5 mL de inibidor   | 0,0413                    | 70,6                       |
| 10 mL de inibidor  | 0,0391                    | 72,2                       |
| 15 mL de inibidor  | 0,0278                    | 80,2                       |

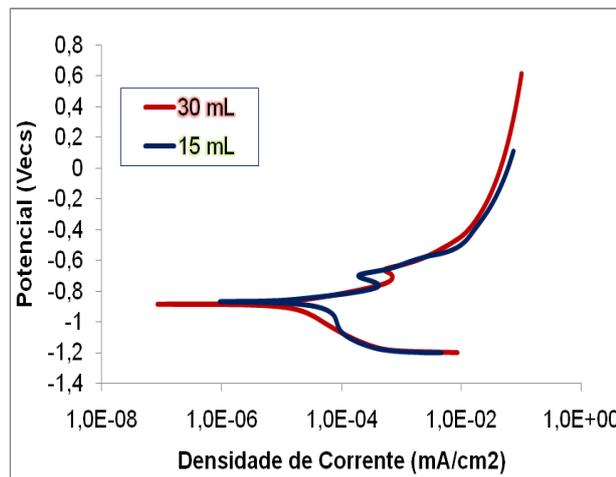
Pode-se observar um aumento da eficiência do inibidor aliada à redução da taxa de corrosão, com o aumento da concentração de inibidor. Contudo, os ensaios foram realizados em concentração máxima de, aproximadamente, 2% de inibidor (15 mL em 700 mL de solução de NaCl).

Tendo em vista os melhores resultados obtidos na presença de 15mL de inibidor, foram realizados os seguintes ensaios nesta concentração: 1) curvas de polarização; 2) Microscopia Eletrônica de Varredura e 3) EDS.

### *Curvas de polarização*

Foram obtidas curvas de polarização anódica e catódica nas condições estudadas, visando avaliar possíveis alterações no processo na presença do inibidor. As curvas foram realizadas em células a três eletrodos, utilizando um potenciostato Autolab modelo PGSTAT 100, utilizando-se platina como contra-eletródo e eletródo de referência de calomelano saturado (ECS).

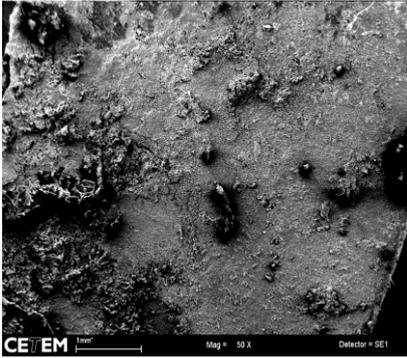
A Figura 7 apresenta a curva referente à solução com 15 mL de inibidor, cujo resultado de perda de massa indicou ser essa concentração, dentre as estudadas, que apresentou melhor desempenho na inibição da corrosão. Como forma de comparação e avaliação da influência do aumento da concentração do inibidor, nessa figura também são apresentadas as curvas com o dobro do volume de inibidor. Pode-se observar que não há alteração significativa com o aumento do volume. Com isso, espera-se que a eficiência do inibidor já esteja próxima ao otimizado.



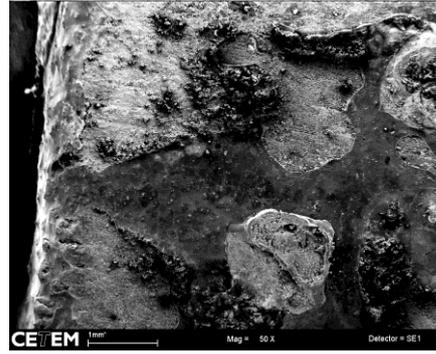
**Figura 7** – Curvas de polarização anódica e catódica.

### *Microscopia Eletrônica de Varredura*

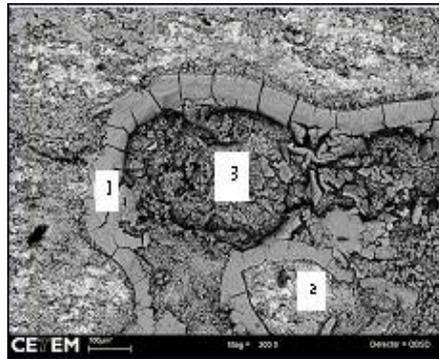
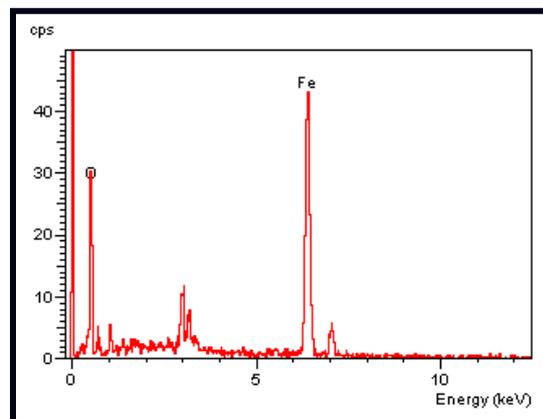
Um corpo-de-prova foi submetido à realização de imagens através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), após ensaio de imersão. O objetivo de tal ensaio foi avaliar a possível formação de produtos aderidos à superfície metálica. A Figura 8 apresenta as imagens, com aumento de 50X, indicando a maior formação de filmes aderidos à superfície na concentração de 15 mL inibidor/700 mL NaCl 3%. Na Figura 9, a imagem de MEV corresponde à concentração da Figura 8b, em aumento de 300X.



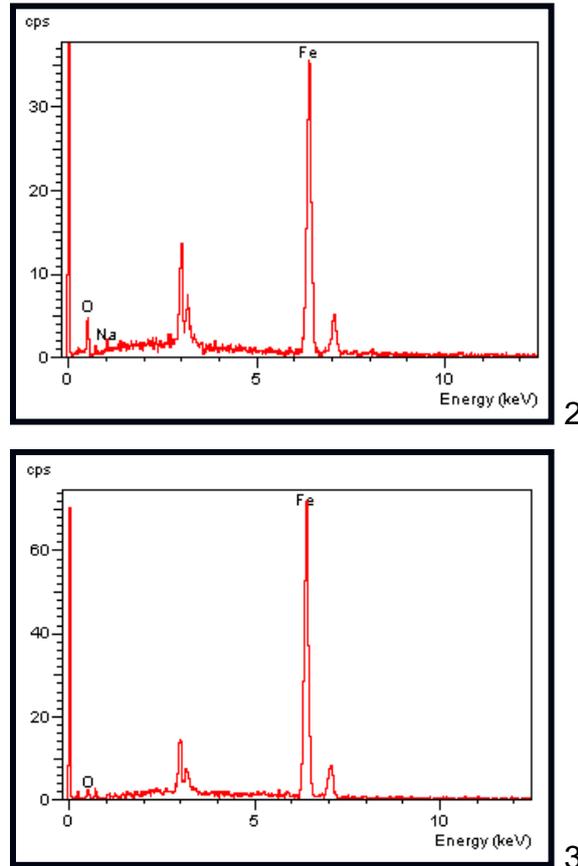
(a) com 5 mL de inibidor



(b) com 15 mL de inibidor

**Figura 8** – Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (aumento de 50X).**Figura 9** – Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura, aumento de 300X, com concentração de 15 mL inibidor/700 mL NaCl 3%.

1



**Figura 10** – EDS dos pontos 1, 2 e 3 apresentados na Figura 10.

## Conclusões

- O teste de perda de massa demonstrou que o inibidor utilizado é eficaz no combate à corrosão (em ambiente contendo íon cloreto), dentro dos limites estudados. Eficiência de proteção de 80% foi observada em concentração de 15 mL inibidor/700 mL NaCl 3%;
- Os resultados mostram que o aumento do volume de extrato é proporcional a eficiência de proteção, até atingir-se a concentração ótima
- O aumento da concentração de inibidor, além do valor máximo estudado (15mL inibidor/700 mL NaCl 3%) não alterou, de forma significativa, a característica de polarização dos corpos-de-prova.
- Por ser uma matéria-prima barata e pela facilidade de retirar-se o extrato, o repolho roxo (*Brassica oleraceae*) se mostrou como uma opção a uso como inibidor verde.

## Referências bibliográficas

- BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. Química do processamento de alimentos: pigmentos, 2<sup>a</sup>. Ed.,Campinas: Varela, p 105-120, 1995.
- CARDOSO, A. S., Aumento da confiabilidade no sistema de topo em Unidade de Destilação de Refinaria de Petróleo, UFSC, Dissertação de mestrado, 2005.

- DARRIN, M., Corrosion inhibition with chromate - Gas processing plants and refineries, *Oil & Gas J.*, p.156-161, 1949.
- DOWNHAM A., COLLINS P., Colouring our foods in the last and next millennium. *Int J Food Sci Technol*, 35(1):5-22, 2000.
- EVANS, U.R. *Journal Chemical Society and Chemical Industrial* 46, p. 354 T , 1927.
- GENTIL, V., *Corrosão*, LTC Editora, 2007.
- HUDSON, R.M.; LOONEY, Q.L.; WARNING, C.J., Coal tar base fractions as pickling inhibitors in hydrochloric and sulphuric acid solutions. *Brit. Corros. J.*, 2, no.3, p.81-86, 1967.
- MAINIER, F. B., Estudo da viabilidade da diminuição da adição de cromatos como inibidores de corrosão em fluidos de completação. *Anais: Seminário de Completação e Estimulação de Poços*, 8, Salvador, p.36, 1985.
- MAINIER, F.B., MARQUES, L.C.C., Inibidor de corrosão à base de molibdato para fluidos salinos, *Petro & Química*, ano XV, n° 144, outubro, p. 36-39, 1991.
- MAINIER, F.B., SILVA, R.R.C.M., As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente, *ENGEVISTA*, v. 6, n. 3, p. 106-112, 2004
- MARTÍNEZ S.F., GONZÁLEZ, J.G., CULEBRAS, J.M., TUÑÓN, M.J., Los flavonóides: propiedades y acciones antioxidantes. *Nutr Hosp*;17(6):271-8, 2002.
- NATHAN, C.C. *Corrosion Inhibitors*, Houston, Texas: National Association of Corrosion Engineers (NACE), 1973.
- SHREIR, L. L., *Corrosion*. Vol. 2, New York, John Wiley & Sons, 1963.
- SILVA, M.B.S., *Flavonóides com capacidade antioxidante* . *Química aplicada*, 2006.
- THERESH, J.C., *Analyst*, n° 46, p.270, 1921.
- UHLIG, H.H. *The corrosion handbook*, New York: John Wiley & Sons, Inc, p.909-912, 1966.
- [www2.fc.unesp.br/lvq/rotoevaporador.gif](http://www2.fc.unesp.br/lvq/rotoevaporador.gif)

\* \* \*