

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

## **Estudo de extratos de origem vegetal como inibidores de corrosão para alguns dos metais presentes em um motor a diesel**

Rafael do Nascimento Carvas<sup>a</sup>, Paulo Chanel de Freitas<sup>b</sup>, PQ, Isabel Correa Guedes<sup>c</sup>

### ***Abstract***

The objective of this work is to study the performance of plant extracts as corrosion inhibitors for some of the metals founded in a diesel engine, which are: carbon steel, copper, aluminum and bronze. The electrolyte used water contaminated with biodiesel (B5). To evaluate the performance of the corrosion inhibitors the following techniques were used: corrosion potential measures, electrochemical impedance spectroscopy and anodic and cathodic polarization curves. One cell with three electrodes was used in this study. The reference electrode was Ag/AgCl - KCl<sub>sat</sub>, the counter electrode used was a platinum thread. This work presents the results obtained with the presence of grape skin and pomegranate skin extracts. The experiments with the grape skin extract showed anodic corrosion inhibitor behavior for the aluminum and mixed corrosion inhibition behavior for bronze. On the other hand, the experiments conducted with the pomegranate skin extract showed good efficiency as an anodic corrosion inhibitor for the carbon steel.

**Keywords:** contaminated water with biodiesel, plant extracts, corrosion inhibitors.

### **Resumo**

O objetivo deste trabalho é estudar o desempenho de extratos de origem vegetal como inibidores de corrosão para alguns dos metais presentes em um motor a diesel, que são: aço carbono 1010, cobre, alumínio e bronze. Como eletrólito, foi usada uma água contaminada com biodiesel (B5). Para avaliar o comportamento dos extratos como inibidores de corrosão, foram empregadas as técnicas de medidas de potencial de corrosão, espectroscopia de impedância eletroquímica e curva de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas. Para esse estudo foi utilizada uma célula para três eletrodos. O eletrodo de referência foi Ag/AgCl KCl<sub>sat</sub>, o contra eletrodo usado foi um fio de platina. Neste trabalho são apresentados os resultados que foram obtidos com a presença dos extratos de casca da romã e casca da uva. Os ensaios com a casca da uva determinaram ação como inibidor de corrosão para o bronze e para o alumínio, sendo que a atuação foi como inibidor do tipo misto para o bronze e inibidor anódico para o alumínio. Já os ensaios realizados com o extrato da casca da romã apresentaram atuação como inibidor do tipo anódico para o aço carbono 1010.

<sup>1</sup> Aluno de Iniciação Científica, graduando em Engenharia Química - EPUSP

<sup>2</sup> Docente, Phd – Departamento de Farmácia – FBF - USP

<sup>3</sup> Docente, Phd - Departamento de Engenharia Química da EPUSP

**Palavras-chave:** água contaminada com biodiesel 5%; extratos de origem vegetal; inibidores de corrosão.

## Introdução

---

A corrosão metálica é a transformação de um material metálico ou liga metálica pela sua interação química ou eletroquímica num determinado meio.

Os inibidores de corrosão são substâncias que, em concentração adequada, reduzem ou podem eliminar o processo corrosivo. Nesse estudo procurou-se conhecer o mecanismo de ação dos extratos estudados, isto é, se anódico, catódico ou misto (1 -2).

Sabe-se que existem compostos que são consagrados como inibidores de corrosão, no entanto, a maioria destes compostos, é de elevado índice de toxidez. A tendência é substituí-los por inibidores amigáveis com o meio ambiente, como os extratos de origem vegetal (3).

Os inibidores orgânicos caracterizam-se pela presença de grupos fortemente polares. A literatura mostra que compostos ricos em taninos, antocianinas, flavonoides e compostos com a presença de enxofre podem atuar como inibidores de corrosão para alguns metais em certos meios. Tais compostos são encontrados em diversas fontes de origem vegetal, dentre elas uva (*Vitis vinifera*), romã (*Punica Granatum*). Na literatura predomina referências à atuação para aço carbono, além de avaliações realizadas para cobre, alumínio, entre outros (4, 5). Na prática, esses metais têm uso muito difundido na indústria global, entre os setores de maior destaque está: indústria petrolífera, indústria química e indústria automobilística, como no caso de um motor a diesel. O motor a diesel mais comumente usado é composto prioritariamente por partes metálicas, entre as quais podemos destacar ligas de ferro, de alumínio, de cobre, bronze e latão. No motor, esses metais estão em contato com o combustível e/ou vapor d'água oriundos da queima do combustível. Essa interação ocasiona o processo de corrosão dos materiais metálicos (1). A literatura mostra que a corrosão metálica nesse meio se dá quase que exclusivamente nas áreas onde há a interação vapor d'água/metal, ou seja, as áreas de contato do combustível (biodiesel ou diesel) com os metais quase não sofrem corrosão (6).

Este trabalho tem como objetivo avaliar a ação inibidora de extratos de origem vegetal, com baixo índice de toxidez para os principais metais que compõem um motor a diesel, sendo eles: aço carbono 1010, alumínio, cobre e bronze.

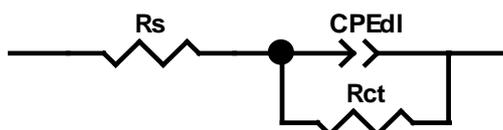
## Metodologia

Os metais utilizados foram: aço carbono ABNT 1010, cobre, alumínio e bronze; o meio utilizado foi uma água contaminada com biodiesel; as substâncias estudadas como inibidores de corrosão foram: extratos de casca de romã e de casca de uva. Foi utilizada uma célula de formato cilíndrica de três eletrodos. Para cada ensaio o eletrodo de trabalho era um dos metais acima descritos, com área de exposição plana de 1,0 cm<sup>2</sup>. O eletrodo de referência utilizado foi um eletrodo comercial de Ag/AgCl KCl<sub>sat</sub>. Como contra eletrodo foi utilizado

um fio de platina; Foi usado um potenciostato *EG&G Princeton Applied Research 273A* conectado a um analisador de frequência *Solatron SI 1255HF*.

Inicialmente foram preparados os corpos de prova, ou seja, foram tratados com lixas de carbetto de silício de granulometria 320, 400 e 600. Posteriormente foram lavados com água destilada e desengraxados com álcool etílico e acetona. Por fim, os metais foram secos em corrente de ar quente e então usados como eletrodo de trabalho. A água contaminada com biodiesel (B5) foi preparada com duas partes de biodiesel para uma parte de água destilada, seguida da adição de 112mg/L de cloreto de sódio. Dando continuidade, a mistura foi agitada por uma semana. Finalmente foi feita a separação da mistura, cuja seqüência foi colocar a mistura em um funil de separação, onde se formam duas fases, biodiesel (na parte superior) e água contaminada (parte inferior). A água contaminada é então separada e acondicionada em um balão volumétrico para ser usada a seguir. Os extratos das cascas foram extraídos por percolação através de uma mistura de 1:1 etanol / água. O processo era realizado após secagem e moagem das cascas e por fim eram passadas em tamiz de 40 mesh. A velocidade de extração foi de uma gota a cada cinco segundos. As técnicas usadas para determinar a eficiência dos inibidores de corrosão e seu mecanismo de atuação foram: medidas de potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), com tempo de estabilização de 60 minutos; espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), cuja faixa de frequência estudada foi de 50kHz a 50mHz, foi aplicada uma perturbação de 10mV x  $E_{corr}$  e foram feitas 10 leituras por década logarítmica de frequência; curvas de polarização anódicas e catódicas ( $C_{pol}$ ), onde a faixa de potencial estudada foi de -500mV - +500mV x  $E_{corr}$ . A velocidade de varredura foi de 1mV/s. A eficiência dos extratos como inibidores de corrosão foi estimada a partir da resistência à transferência de carga ( $R_{tc}$ ).

Os resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica foram ajustados ao circuito elétrico equivalente apresentado na Figura 1 a seguir.



**Figura 1.** Circuito equivalente usado para o ajuste dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica, EIE.

## Resultados e discussão

A seguir são apresentados os resultados que foram obtidos para o aço carbono na ausência e presença do extrato da casca da romã.

Os resultados obtidos dos ensaios de EIE e apresentados na Figuras 2 e 3 e Tabela 1, mostram que em concentrações muito baixas do extrato da casca de romã, isto é, para 0,2g/L, observa-se um aumento da resistência à transferência de carga,  $R_{tc}$ . No entanto, para a concentração de 0,4g/L o filme formado já não demonstra ser protetor, tendo em vista que o valor de  $R_{tc}$  diminui em relação ao valor obtido na ausência do extrato. A literatura mostra que os extratos de origem natural são ricos em diferentes compostos, e isto pode interferir de forma negativa na eficiência da(s) molécula(s) responsáveis pela inibição da corrosão no

meio (1, 7 -10). Assim, a quantidade de compostos presentes na mistura desses extratos pode interferir ou ainda dificultar a formação de um filme homogêneo. A literatura mostra ainda que no processo de extração de origem vegetal, o extrato obtido é rico de uma mistura de moléculas orgânicas polares. Da mistura de moléculas presentes na casca da romã destacam-se as antocianinas, taninos, etc. É provável que algumas dessas moléculas devem estar agindo como inibidor de corrosão ou formando filmes protetores. Entretanto, algumas delas podem estar reagindo e dificultando a homogeneidade do filme. estudado

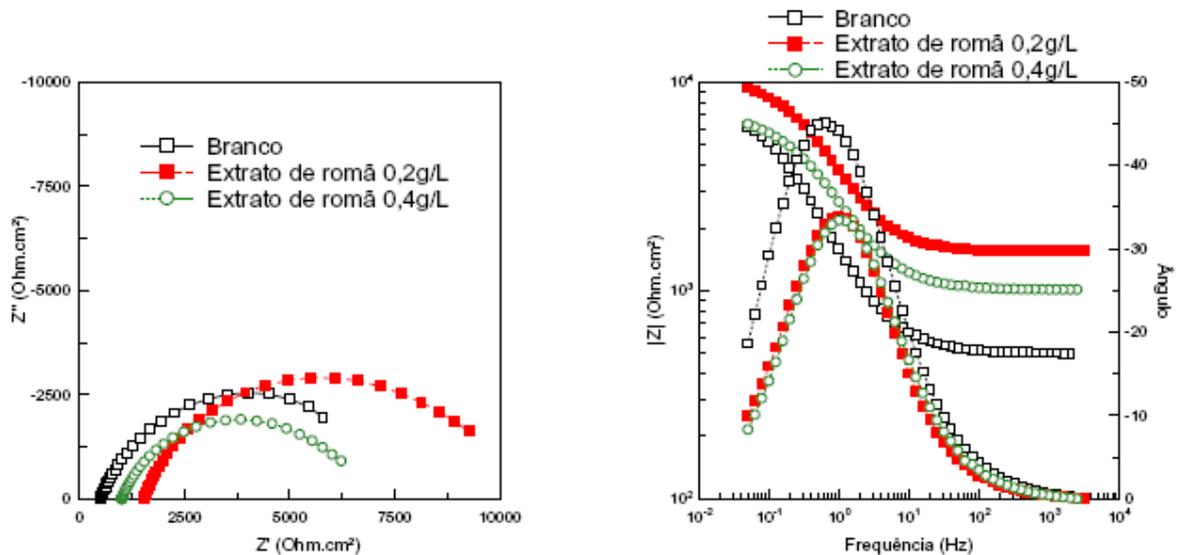


Figura 2 - Ensaios de EIE do aço carbono 1010 na ausência e presença de extrato da casca da romã.

A seguir são apresentadas as curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas, Figura 3, que foram obtidas para aço carbono na ausência e presença de extrato de romã.

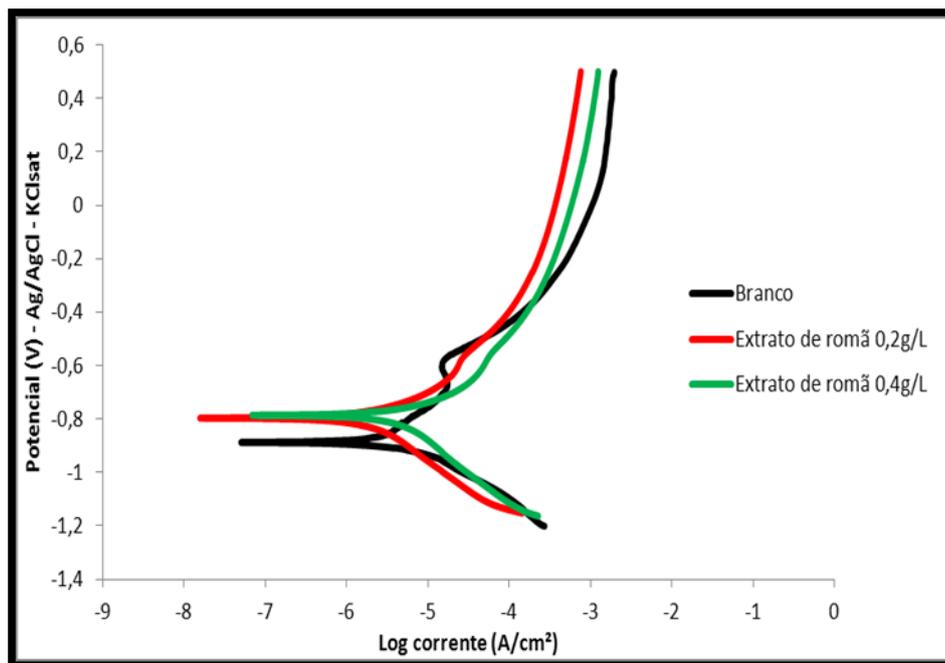


Figura 3 – ensaios de  $C_{pol}$  na presença e ausência do extrato da casca da romãTabela 1 - Parâmetros eletroquímicos que foram obtidos nos ensaios de EIE e nas  $C_{pol}$  para o aço carbono 1010 na ausência e presença de extrato de casca de romã.

Concentração do extrato (g/L)	$E_{corr}$ (mV)	$R_{ic}$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	Módulo $ Z $ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	ângulo de fase, $\theta$	$i_{corr}$ ( $A/cm^2$ )
0,0	- 888	7278	5792	45,1°	$5,3 \times 10^{-6}$
0,2	- 797	8467	13924	34,0°	$1,6 \times 10^{-6}$
0,4	- 786	5638	6214	33,4°	$3,5 \times 10^{-6}$

Observa-se na Fig. 3 e Tab. 1 que o extrato da casca da romã age como inibidor de corrosão, o que pode ser observado pela diminuição da densidade de corrente de corrosão,  $i_{corr}$  frente ao ensaio realizado na ausência do extrato estudado, principalmente para a concentração de 0,2g/L. Também se observa que os potenciais de corrosão foram deslocados para valores mais positivos, evidenciando o mecanismo de proteção anódico do aço carbono, logo dificultando a dissolução do metal. Observando as Figuras 2 e 3 (EIE e  $C_{pol}$ ) pode-se concluir que os resultados obtidos com o extrato da casca de romã são concordantes entre si, com maior proteção para a concentração de 0,2g/L.

### Resultados obtidos com a presença do extrato da casca da uva para o Bronze

Os resultados obtidos com o extrato da casca da uva para o bronze são apresentados nas Figuras 4 e 5 e os parâmetros eletroquímicos na Tabela 2. Os ensaios de impedância eletroquímica (diagramas de Nyquist) mostram um aumento na resistência à transferência de carga para qualquer concentração de extrato conforme está quantificado na Tabela 2. Também pode ser observado através dos diagramas de Bode o aumento crescente do módulo de impedância,  $|Z|$ . Outro fato que chama a atenção é a maior faixa de frequência em que o ângulo de fase permanece em torno do seu valor máximo, principalmente para a concentração de 0,4g/L - 0,6 g/L. Com estes resultados, pode-se concluir que o extrato de uva age como um eficiente inibidor de corrosão para bronze em meio de uma água contaminada por biodiesel (B5). Esses resultados indicam que houve a formação de um filme protetor na superfície do bronze. Nota-se que a concentração ótima deve estar em torno de 0,4g/L - 0,6g/L, com eficiência em torno de 75%.

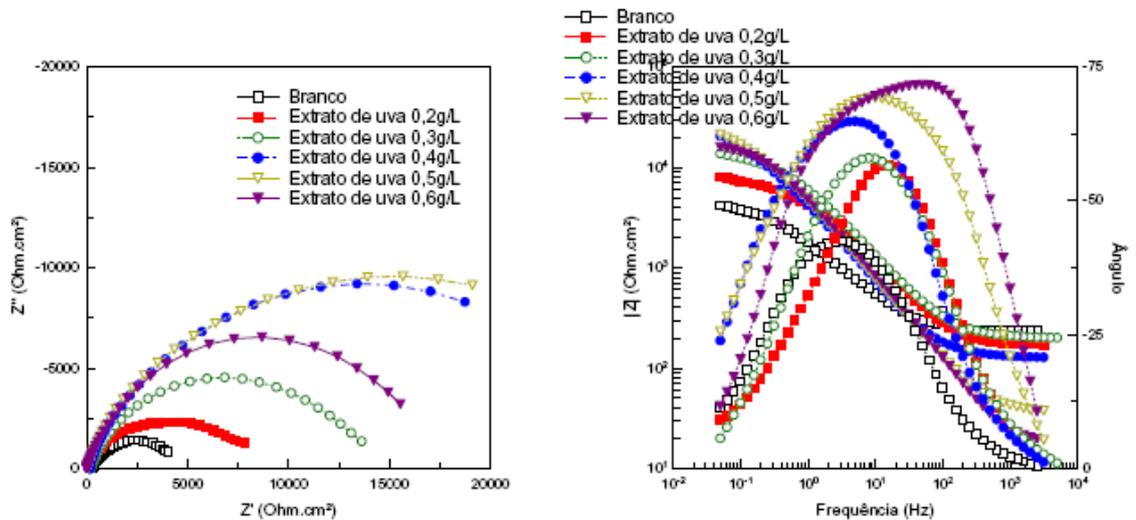


Figura 4. Ensaios de EIE para o bronze com extrato da casca da uva.

Os resultados apresentados na Figura 5 curvas de polarização, confirmam a eficiência do extrato de uva como inibidor de corrosão para bronze no meio estudado. Observando a Figura 5 percebe-se que o extrato de uva além de funcionar como inibidor misto de corrosão, isto é, inibindo tanto a reação anódica quanto a reação catódica, ainda demonstra uma faixa de potenciais em que este se encontra passivado, com densidade de corrente de passivação da ordem de  $10^{-6}$  A.cm<sup>-2</sup>.

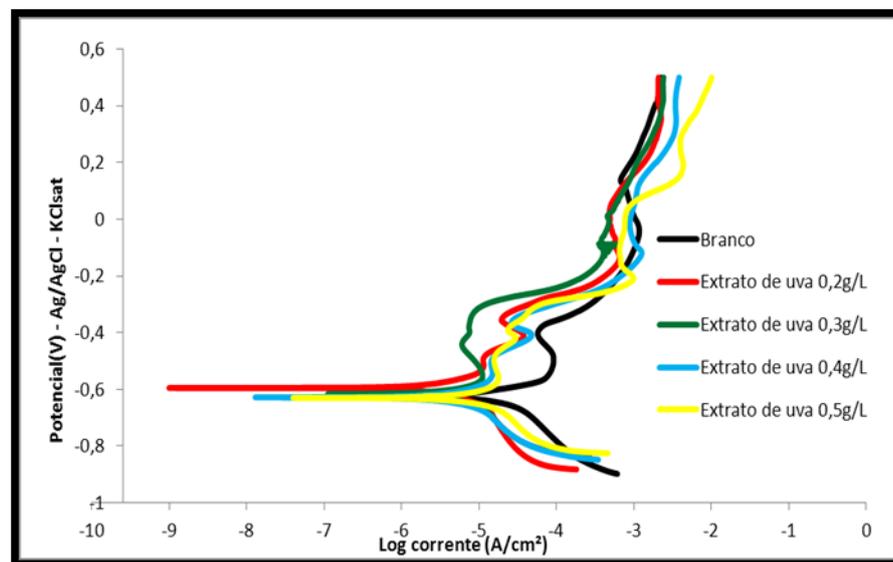


Figura 5. Resultados de  $C_{pol}$  para o bronze na ausência e presença do extrato da casca da uva como inibidor

Chama-se a atenção para o fato de concentrações de extrato maiores do que 0,5g/L, a eficiência como inibidor de corrosão diminui. Para o extrato de uva, a mistura de compostos contém ainda os flavonoides, o que pode justificar a redução da eficiência a partir de concentrações maiores. No entanto, comparando os resultados obtidos com o extrato da casca de romã, onde acima de 0,2 g/L a eficiência já diminui, pode-se supor a possibilidade de efeito sinérgico entre os compostos presentes na casca de uva (10 -12).

**Tabela 2. Parâmetros obtidos dos ensaios eletroquímicos para bronze na ausência e presença do extrato de uva.**

Conc. do extrato (g/L)	$E_{corr}$ (mV)	$R_{tc}$ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	Módulo de $ Z $ (Ohm.cm <sup>2</sup> )	ângulo de fase $\theta$	$i_{corr}$ mA.cm <sup>-2</sup>
0,0	-0,623	4457	4046	42,40	$2,00 \times 10^{-5}$
0,3	-0,595	13377	13632	58,00	$4,96 \times 10^{-6}$
0,4	-0,616	24290	18745	64,84	$4,96 \times 10^{-6}$
0,5	-0,628	24649	19108	69,18	$5,62 \times 10^{-6}$
0,6	-0,630	16400	15540	71,65	$8,30 \times 10^{-6}$
0,7	-0,627	12827	12709	66,91	$7,17 \times 10^{-6}$

Os resultados de curvas de polarização,  $C_{pol}$  confirmam a atuação como inibidor de corrosão para bronze e apontam mecanismo de ação misto, ou seja, o extrato da casca da uva age tanto inibindo as reações de dissolução do bronze como reprimindo as reações de redução que ocorrem na superfície do metal. A eficiência máxima obtida é em torno de 82%.

Qualitativamente, os resultados apresentados nas Figuras 4 e 5 estão de acordo com os valores quantitativos apresentados na Tabela .2

Finalmente, pode-se concluir que assim como no extrato da casca da romã, no extrato da casca da uva, também existem compostos que devem ajudar no processo de inibição da corrosão, mas também deve haver compostos que podem catalisar as reações de corrosão, colaborando para a não dependência da eficiência do inibidor com a concentração do extrato.

### **Resultados obtidos com a presença do extrato da casca da uva para o Alumínio**

A seguir são apresentados os resultados que foram obtidos para o alumínio com e sem a presença de extrato de uva. As Figuras 6 e 7 e a Tabela 3 sintetizam os resultados que foram obtidos. Na Figura 6 são apresentados os diagramas de impedância, onde se observa que o extrato de uva deve formar um filme protetor sobre a superfície do alumínio, tendo em vista os maiores valores de  $R_{tc}$ , de  $|Z|$  e ângulos de fase. Também se verifica a formação de duas constantes de tempo. A literatura mostra que duas constantes de tempo podem ser associadas a um filme formado pelo inibidor de corrosão (13 -15).

Os ensaios de EIE apontam a formação de um filme protetor, já que os valores da resistência à transferência de carga aumentam a partir da concentração de 0,2g/L. Nota-se também, a exemplo do bronze, que a resistência deixa de aumentar para um valor de concentração superior a 0,5g/L.

Quanto ao mecanismo de atuação do extrato de uva como inibidor de corrosão para a liga de alumínio, observa-se um deslocamento de potencial de corrosão para valores mais positivos, apontando para o mecanismo de inibidor anódico. O fato é confirmado pela polarização das curvas anódicas até 350 mV acima do potencial de corrosão, como pode ser visto na Figura 7. Esta observação também pode ser vista como a quebra do filme de passivação, ou seja, no potencial de pite da liga de alumínio neste meio, água contaminada com biodiesel. A seguir

são apresentados os parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de alumínio em meio de biodiesel com e sem a presença de extrato de uva.

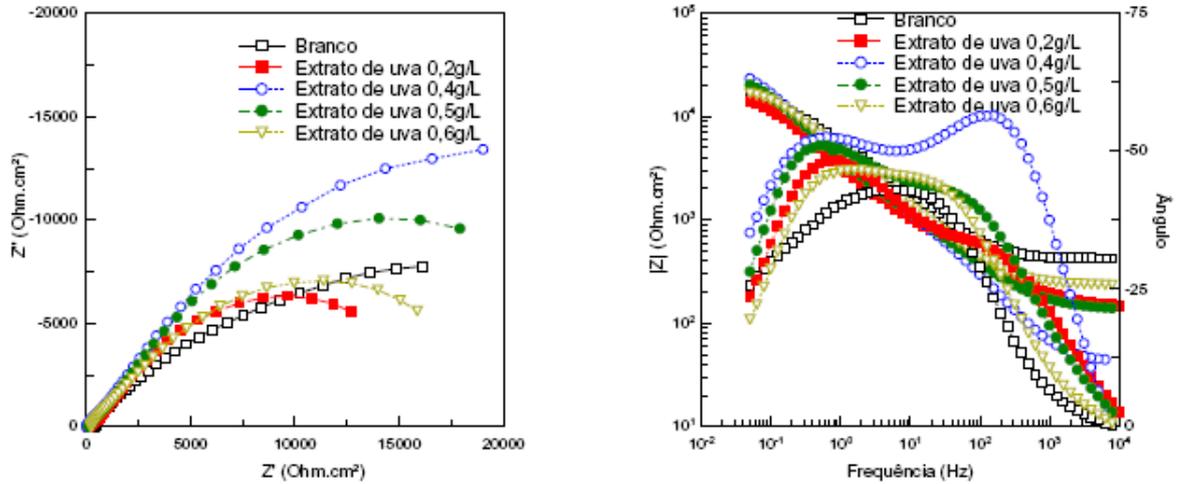


Figura 6. ensaios de EIE para o alumínio na ausência e presença de extrato da casca da uva.

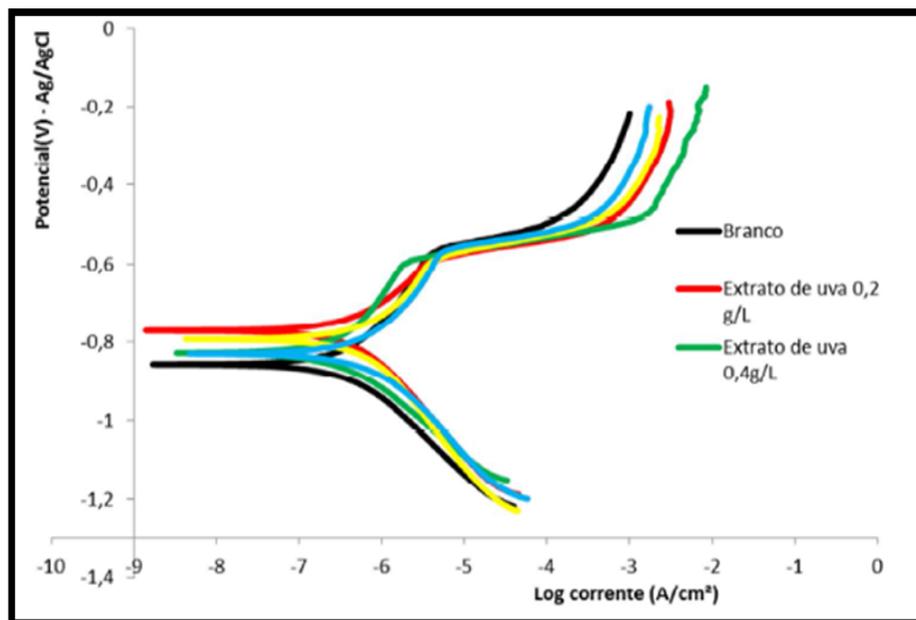


Figura 7. Ensaios de  $C_{pol}$  para o alumínio na presença de extrato da casca da uva.

Na Tabela 3 são apresentados os valores quantitativos que foram obtidos através do ajuste dos resultados de EIE ao circuito equivalente, Fig 1 e também os valores de potencial de circuito aberto ou potencial de corrosão,  $E_{corr}$ . Em virtude da liga de alumínio ser passivável, obtivemos também a densidade de corrente de quebra da película de passivação, Fig. 7 na ausência e presença do extrato de uva, que são  $5,0 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$  e  $1,6 \times 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ . Os

valores de densidade de corrente de corrosão,  $i_{\text{corr}}$ , foram obtidos da extrapolação da curva de polarização catódica até o potencial de corrosão.

**Tabela 3. Parâmetros obtidos nos ensaios de EIE e  $C_{\text{pol}}$  para o alumínio na presença de extrato da casca da uva.**

Concentração do extrato (g/L)	$E_{\text{corr}}$ (mV)	$R_{\text{tc}}$ (Ohm)	Módulo de impedância, $ Z $	ângulo de fase, $\theta$	$i_{\text{corr}}$ (A/cm <sup>2</sup> )
0,0	-857	25164	16133	43,0	$2,64 \times 10^{-7}$
0,2	-771	43870	12680	48,3	$3,28 \times 10^{-7}$
0,4	-828	<b>51400</b>	<b>19026</b>	<b>56,4</b>	<b><math>2,12 \times 10^{-7}</math></b>
0,5	-793	52216	17915	51,0	$4,26 \times 10^{-7}$
0,6	-830	26513	15866	46,5	$4,63 \times 10^{-7}$

Finalmente, observando a Tabela 3 pode-se concluir que embora este estudo ainda esteja muito no início, o extrato de uva demonstra agir como inibidor de corrosão para a liga de alumínio. Esta conclusão está sendo tirada com base nos resultados apresentados na Tabela 3, principalmente para a concentração de 0,4g/L.

### Conclusões

Os resultados apresentados ao longo deste trabalho nos permitem tirar as seguintes conclusões:

- com o extrato da casca de romã, os resultados obtidos demonstraram eficiência para aço carbono, além de serem concordantes para as diferentes técnicas estudadas, com maior proteção para a concentração de 0,2g/L;

- os resultados obtidos com o extrato da casca da uva demonstraram ação de eficiente inibidor de corrosão para bronze em meio de uma água contaminada por biodiesel (B5). Esses resultados indicam que houve a formação de um filme protetor na superfície do bronze. Nota-se que a concentração ótima deve estar em torno de 0,4g/L - 0,6g/L, com eficiência em torno de 75%.

- com base nos resultados apresentados na Tabela 3, principalmente para a concentração de 0,4g/L pode-se concluir que o extrato de uva age como inibidor de corrosão para a liga de alumínio;

Finalmente, pode-se concluir que a presença de diferentes compostos nos extratos pode ajudar no processo de inibição da corrosão, mas também pode catalisar as reações de corrosão.

### Referências Bibliográficas

- (1) GENTIL, V. **Corrosão**. Rio de Janeiro: LTC – Livros técnicos e científicos editora S.A. 1996. 345 p.

- 
- (2) SASTRI, V. S. **Corrosion inhibitors**, John Wiley & Sons, New York, 1998.
  - (3) MAINIER, F.B.; SILVA, R.R. As Formulações Inibidoras de Corrosão e o Meio Ambiente. **Engevista**, v.6, nº3, p 106-112, 2004.
  - (4) GUEDES, I. C. **Eficiência dos inibidores de corrosão benzotriazol, n-feniltiouréia e cloreto de hexadeciltrimetil amônio quaternário para ferro puro, aço carbono e aço ARBL em meio de ácido sulfúrico**. Tese (Doutorado), Escola politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1996.
  - (5) L. Šťavíková, M. Polovka, B. Hohnová & J. Zemanová. Multi-experimental Characterization of Grape Skin Extracts. **Czech J. Food Sci.** Vol. 26, Special Issue: S43 - S48.
  - (6) Wei Wang, Peter E. Jenkins, Zhiyong Ren, Heterogeneous corrosion behaviour of carbon steel in water cont contaminated biodiesel, **Corrosion Science** 53 (2011) 845–849.
  - (7) M. Ichikawa, K. Ryu, Jiro Yoshida, N. Ide, Y. Kodera, T. Sasaoka & R. T. Rosen. Identification of Six Phenylpropanoids from Garlic Skin as Major Antioxidants. **J. Agric. Food Chem.** 2003, 51, 7313-7317.
  - (8) S. Madrigal-Carballo, G. Rodriguez, C.G. Krueger, M. Dreher, J.D. Reed. Pomegranate (*Punica granatum*) supplements: Authenticity, antioxidant and polyphenol composition. **Journal Of Functional Foods** X X X ( 2009 ) X X X –X X X.
  - (9) M. I. Gil, F. A. Tomás-Barberán, B. Hess-Pierce, D. M. Holcroft, & A. A. Kader. Antioxidant Activity of Pomegranate Juice and Its Relationship with Phenolic Composition and Processing. **J. Agric. Food Chem.** 2000, 48, 4581-4589.
  - (10) K. Ghafoor, Y. H. Choi, J. Y. Jeon & I. H. Jo. Optimization of Ultrasound-Assisted Extraction of Phenolic Compounds, Antioxidants, and Anthocyanins from Grape (*Vitis vinifera*) Seeds. **J. Agric. Food Chem.** 2009, 57, 4988–4994.
  - (11) M. O. Downey, J. S. Harvey & S. P. Robinson. Analysis of tannins in seeds and skins of Shiraz grapes throughout berry development. **Australian Journal of Grape and Wine Research** 9, 15–27, 2003.
  - (12) B. Hohnova, L. Šťavíková & P. Karásek. Determination of Anthocyanins in Red Grape Skin by Pressurised Fluid Extraction and HPLC. **Czech J. Food Sci.** Vol. 26, Special Issue: S39–S42.
  - (13) Y. Gonzalez, M. C. Lafont, N. Pébère, F. Moran. **Journal of Applied Electrochemistry** 26(1996) p. 1259;
  - (14) [M. Mahdavian, S. Ashhari, **Electrochimica Acta** 55(2010) p. 1720]
  - (15) Y. Gonzalez, M. C. Lafont, N. Pebere, G. Chatainier, J. Roy and T. Bouissou, **Corros. Sci.** 37 (1995) 1823;