

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).

AValiação DE EXTRATOS AQUOSOS DE VEGETAIS COMO INIBIDORES DA CORROSÃO DE METAIS EM MEIO ÁCIDO

Pedro de Lima Neto^a, Moisés Albuquerque de Araújo^b, Amanda Cardoso^c, Paulo Naftali da Silva Casciano^d, Adriana Nunes Correia^e, Walney Silva Araújo^f, Francisco Belmino Romero^g

Abstract

Since the 50's has been studied corrosion inhibitors. The most widely used because of its high efficiency, are these with basis of Cr⁶⁺ ion. However, this ion is at the top of the list of toxicity, and is a carcinogenic agent. Thus, inhibitors have been sought that have a good inhibitory efficiency and are nontoxic. These environmentally friendly inhibitors should have excellent biodegradability, maintain its efficiency and be cost-effective. Among the many examples of environmentally friendly inhibitors, aqueous extracts of vegetables consumed by living beings stand out for having one of the most cost-effective rates and are nontoxic. Thus, this paper discusses the studies in development at the laboratory of the Group of Electrochemistry and Corrosion at the Universidade Federal do Ceará on the use of aqueous extracts as corrosion inhibitors of carbon steel in acidic medium. The results of the evaluation of the boldo leaves aqueous extract and orange peel aqueous extract as corrosion inhibitors of carbon steel in HCl 0.1 mol L⁻¹ medium by potentiodynamic linear polarization and electrochemical impedance spectroscopy showed that the extracts studied inhibit the corrosion of carbon steel in acidic medium and are a viable replacement of commercial toxic inhibitors.

Keywords: corrosion inhibitors, plant extracts, acidic medium, carbon steel

Resumo

Desde os anos 50, tem-se estudado inibidores de corrosão. Os mais utilizados, por sua alta eficiência, são os à base do íon Cr⁶⁺. Contudo, esse íon está no topo da lista de toxidade, sendo agente carcinogênico. Assim, tem-se buscado inibidores que apresentem uma boa eficiência de inibição e que sejam atóxicos. Esses inibidores ecologicamente amigáveis devem ter ótima biodegradabilidade, manter sua eficiência e ter boa relação custo-benefício. Dentre os diversos exemplos de inibidores ecologicamente amigáveis, os extratos aquosos de vegetais consumidos por seres vivos destacam-se por terem uma das melhores relações custo-benefício e não serem tóxicos. Assim, este trabalho objetiva mostrar os estudos em desenvolvimento no laboratório do Grupo de Eletroquímica e Corrosão da Universidade Federal do Ceará sobre o uso de extratos aquosos como inibidores de corrosão do aço carbono em meio ácido. Os resultados da avaliação feita do extrato de folhas de boldo e do extrato de casca de laranja como inibidores de corrosão do aço carbono em meio de HCl 0,1 mol L⁻¹ por polarização linear potenciodinâmica e impedância eletroquímica mostraram que os extratos

^aDoutor - Professor Universitário - Universidade Federal do Ceará

^bGraduando - Universidade Federal do Ceará

^cBacharel em Química - Universidade Federal do Ceará

^dMestre-Professor Universitário - Universidade Federal do Ceará

^eDoutor-Professor Universitário - Universidade Federal do Ceará

^fDoutor-Professor Universitário - Universidade Federal do Ceará

^gLivre docente - Universidade Federal do Ceará

estudados inibem a corrosão do aço carbono em meio ácido, sendo uma alternativa viável de substituição de inibidores comerciais tóxicos.

Palavras-chave: Inibidores de corrosão, Extratos vegetais, Meio ácido, Aço carbono

Introdução

O aço carbono é uma liga empregada na maioria dos equipamentos utilizados em processos industriais devido, entre outros motivos, ao seu baixo custo e boa soldabilidade. Entretanto, esse material constantemente sofre ação corrosiva devido às condições operacionais às quais é submetido. Isso resulta em altos custos relacionados à manutenção desses equipamentos. Uma das formas de diminuir a taxa de corrosão de um material é a utilização de inibidores de corrosão, principalmente em sistemas fechados. Devido aos padrões ambientais cada vez mais exigentes e questões de saúde pública, tem-se buscado o uso de inibidores ecologicamente amigáveis. Entre eles, estão muitos extratos vegetais obtidos a partir de folhas, cascas, raízes de plantas com baixa toxicidade e boa relação custo/benefício. A inibição da corrosão por meio destas substâncias orgânicas se deve aos átomos de nitrogênio, oxigênio, enxofre e insaturações que promovem a adsorção dessas moléculas na superfície metálica, formando um filme protetor (1). No Brasil, a espécie *Plechtrantus ornatus*, conhecida popularmente como boldo, é muito usada como planta medicinal na forma de chá para tratamento de doenças do estômago e fígado. Além disso, extratos de plantas medicinais contêm grande variedade de moléculas com heteroátomos, que podem adsorver em superfícies metálicas e atuarem como inibidores de corrosão. Por outro lado, sabe-se que o ácido ascórbico está presente em frutos cítricos e é um excelente antioxidante para as células, solúvel em água e contém oxigênio em sua estrutura. Assim, o extrato aquoso de casca de laranja (*Citrus sinensis*), que, em geral, tem como destino o lixo orgânico, mostra-se como um promissor inibidor de corrosão. Dessa forma, o objetivo deste trabalho é avaliar a inibição da corrosão do aço carbono 1020 utilizando extratos aquosos de boldo e casca de laranja em meio de HCl 0,1 mol L⁻¹.

Metodologia

O extrato de boldo foi preparado a partir de 30 g de folhas úmidas de *Plechtrantus ornatus* e 100 mL de água padrão MilliQ®, colocados em um becker e aquecidos em uma chapa com agitação magnética, por 1 h a 80°C. Em seguida, o extrato foi filtrado, congelado e liofilizado. Para a obtenção do extrato aquoso de *Citrus sinensis*, foram pesados cerca de 15 g de cascas de laranja picadas e secas ao sol por 5 dias, seguida de imersão por 2 dias em 100 mL de água padrão MilliQ®. Assim como para o extrato de boldo, o de cascas de laranja também foi filtrado e submetido à liofilização. A massa resultante após esse processo foi utilizada para preparar soluções dos extratos nas concentrações 100 mg L⁻¹, 300 mg L⁻¹, 500 mg L⁻¹, 800 mg L⁻¹ e 1000 mg L⁻¹ em HCl 0,1 mol L⁻¹, que foi o meio corrosivo do estudo. A inibição da corrosão do aço pelos extratos foi avaliada por Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP), com varredura de potencial no intervalo de -0,5 a 1,0 V em relação ao potencial de circuito aberto (Eoc), a 1 mV s⁻¹ após 180 min de imersão, na ausência e na presença das diferentes concentrações dos extratos. Além disso, foram realizados experimentos de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), em Eoc, com intervalo de frequência de 40 kHz a 4 mHz, com amplitude de 5 mV, ao longo do tempo de imersão, com intervalos de 30 min entre as medidas, na ausência e na presença das diferentes concentrações dos extratos.

Todos os experimentos eletroquímicos foram realizados a temperatura ambiente e utilizando potenciostato Autolab-PGSTAT30. O eletrodo de trabalho foi disco de aço carbono 1020 embutido em resina epóxi com área exposta circular de aproximadamente $1,94 \text{ cm}^2$. Uma rede de platina foi usada como eletrodo auxiliar e $\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$ (saturado) como eletrodo de referência.

Resultados e discussão

A Figura 1 mostra diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono 1020 imerso em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença de 500 mg L^{-1} dos extratos de boldo e de casca de laranja após 180 min de imersão.

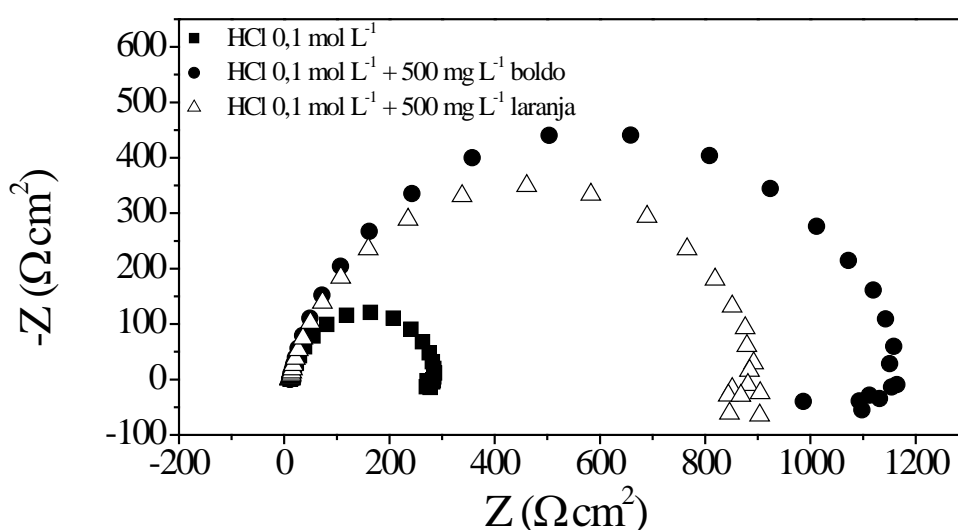


Figura 1 – Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono 1020 imerso em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença de 500 mg L^{-1} dos extratos de boldo e de casca de laranja após 180 min de imersão

A partir dos diagramas da Figura 1, tem-se que, tanto na ausência como na presença dos extratos, há um arco capacitivo para altas frequências e uma tendência a formar um arco indutivo na região de baixas frequências. Na ausência de inibidor, o arco capacitivo pode ser atribuído à capacitância da dupla camada elétrica. Na presença de inibidor, esse arco pode ser atribuído à capacitância da dupla camada elétrica, acrescida da capacitância atribuída ao filme formado pelas moléculas do extrato, o que pode ser evidenciado pelo aumento da impedância na presença de ambos os extratos. Além disso, para a concentração de 500 mg L^{-1} , o extrato de boldo apresenta maior impedância que o da casca de laranja após 180 min de imersão. A Figura 2 mostra a dependência entre a resistência à transferência de carga (R_{tc}), a concentração em mg L^{-1} e o tempo de imersão para os extratos de boldo e casca de laranja.

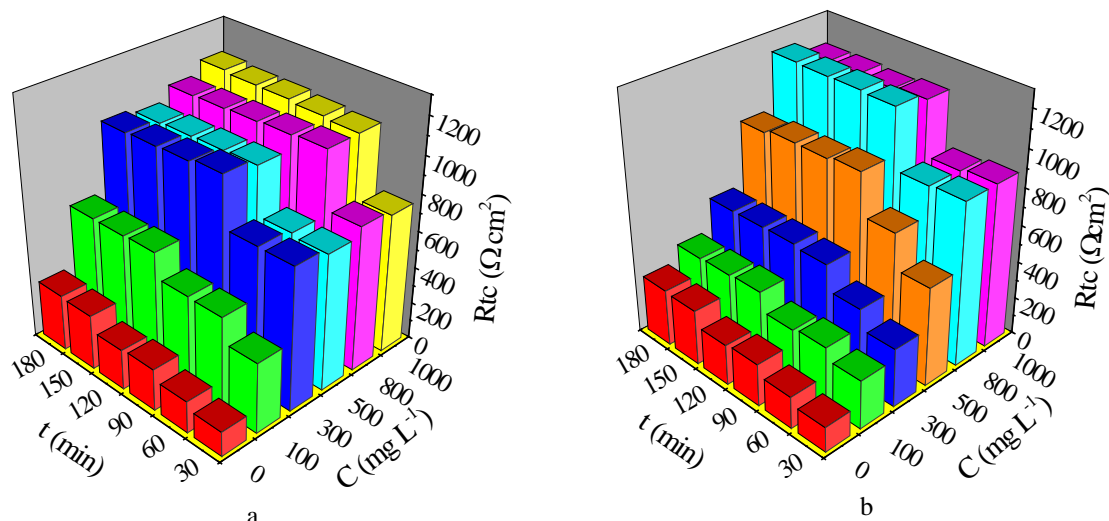


Figura 2 - Dependência entre R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$), C (mg L^{-1}) e t (min) para os extratos de boldo (a) e casca de laranja (b).

Pela Figura 2, tem-se que, para ambos os extratos, há uma dependência nos valores de R_{tc} tanto com a concentração como com o tempo de imersão. Na ausência de extrato e com tempo de imersão de 30 min, tem-se os menores valores de R_{tc} . O aumento da concentração de extrato leva a um aumento nos valores de R_{tc} . Ao longo do tempo de imersão, os valores de R_{tc} aumentam, mas, nos tempos mais longos, tendem a manterem-se aproximadamente estáveis. Isso pode estar relacionado à cinética de adsorção das moléculas contidas no extrato, bem como com a disponibilidade de sítios na superfície eletródica para que ocorra adsorção. A partir de 300 mg L^{-1} , o extrato de boldo já apresenta valores de R_{tc} muito próximos aos das concentrações mais altas, o que leva a crer que 300 mg L^{-1} de extrato de boldo em $\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ seja suficiente para uma boa proteção da superfície eletródica. Isso não acontece com a casca da laranja, cujos maiores valores R_{tc} são alcançados com 800 mg L^{-1} . A Tabela 1 mostra os valores de eficiência de inibição (η) calculados para os extratos de boldo e casca de laranja após 180 min imersão do aço carbono 1020.

Tabela 1 – Soluções de trabalho, valores de R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$) e η (%) obtidos a partir dos dados de EIE

Solução	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	η (%)
$\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1}$	304,10	-
$\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + 100 \text{ mg L}^{-1}$ boldo	638,74	52
$\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + 300 \text{ mg L}^{-1}$ boldo	1010,28	70
$\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + 500 \text{ mg L}^{-1}$ boldo	984,88	69
$\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + 800 \text{ mg L}^{-1}$ boldo	1035,20	70
$\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + 1000 \text{ mg L}^{-1}$ boldo	1126,86	73
$\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + 100 \text{ mg L}^{-1}$ laranja	387,78	21
$\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + 300 \text{ mg L}^{-1}$ laranja	558,58	45
$\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + 500 \text{ mg L}^{-1}$ laranja	900,58	66
$\text{HCl } 0,1 \text{ mol L}^{-1} + 800 \text{ mg L}^{-1}$ laranja	1195,52	74

HCl 0,1 mol L⁻¹ + 1000 mg L⁻¹ laranja

1369,61

73

A partir da Tabela 1, tem-se que a maior eficiência de inibição foi obtida pelo extrato de casca de laranja na concentração de 800 mg L⁻¹. É possível perceber, ainda, que, para concentrações a partir de 500 mg L⁻¹, os extratos possuem eficiências de inibição muito próximas.

A Figura 3 mostra as curvas de PLP obtidas para o aço carbono 1020 na ausência e na presença dos extratos, após 180 min de imersão.

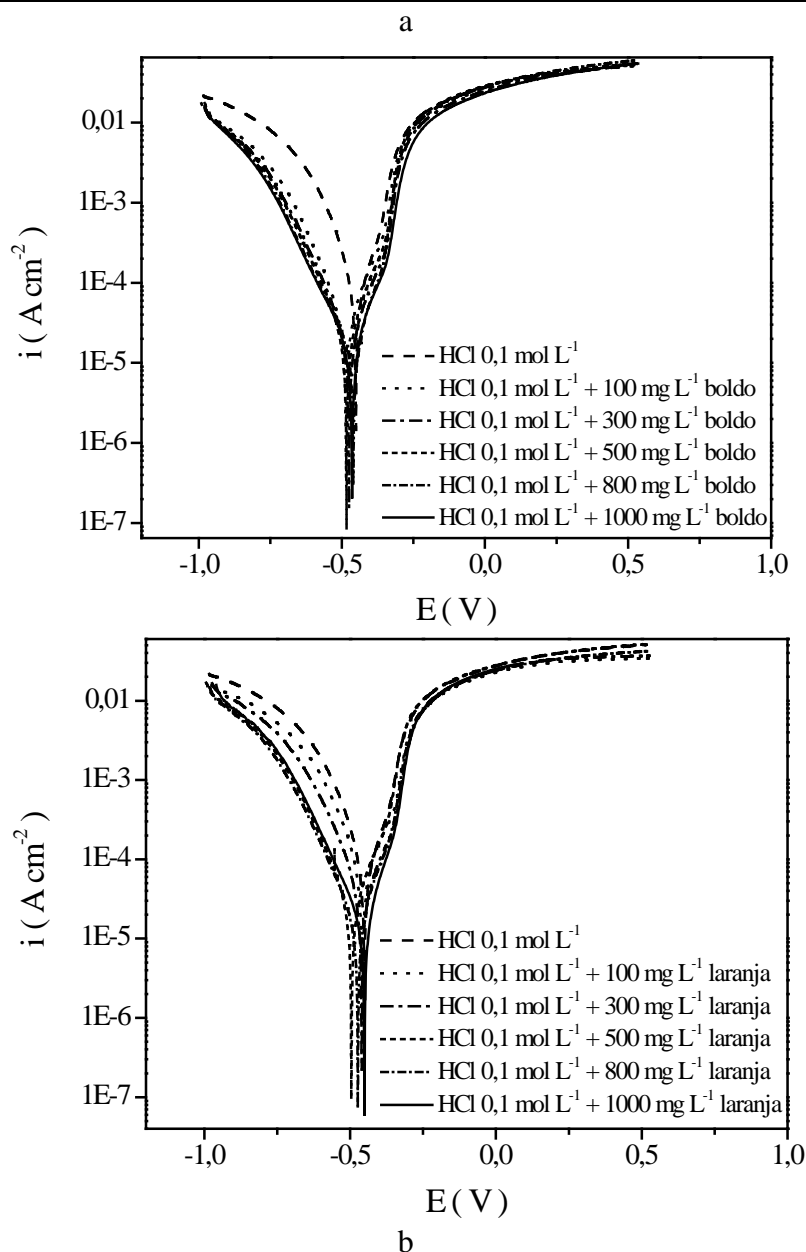


Figura 3 – Curvas de PLP obtidas para o aço carbono 1020 na ausência e na presença do extrato de boldo (a) e de laranja (b) nas concentrações estudadas após 180 min de imersão; $v = 1 \text{ mV s}^{-1}$, eletrodo de referência: Ag/AgCl/Cl⁻(saturado)

A Figura 3a mostra uma diminuição nas densidades de corrente tanto no ramo catódico como no anódico, contudo mais pronunciada no ramo catódico na presença de extrato de boldo, que leva à inferência de que o extrato atua como inibidor misto. Nessa condição, o ramo anódico apresenta um perfil que Lgamri *et al.* chamaram de domínio passivo no ramo anódico, ao qual esses autores associaram à adsorção de moléculas de inibidor na superfície eletródica. (2) Além disso, não há um deslocamento significativo no potencial de corrosão na presença de extrato em relação à condição sem extrato. Isso reforça a idéia de uma inibição mista. A Figura 3b mostra que na presença de extrato de laranja também ocorre uma diminuição das densidades de corrente tanto no ramo catódico como no anódico, contudo, menos pronunciada que a diminuição causada pelo extrato de boldo. Assim, sugere-se que esse extrato também se comporte como inibidor misto.

A Tabela 2 traz os valores de resistência à polarização e eficiência de inibição obtidos e calculados a partir das curvas de PLP.

Tabela 2 – Soluções de trabalho, Rp (Ω cm²) e η (%) obtidos a partir dos experimentos de PLP

Solução	Rp (Ω cm ²)	η (%)
HCl 0,1 mol L ⁻¹	266,75	-
HCl 0,1 mol L ⁻¹ + 100 mg L ⁻¹ boldo	762,88	65
HCl 0,1 mol L ⁻¹ + 300 mg L ⁻¹ boldo	1180,37	77
HCl 0,1 mol L ⁻¹ + 500 mg L ⁻¹ boldo	1402,22	80
HCl 0,1 mol L ⁻¹ + 800 mg L ⁻¹ boldo	1309,13	80
HCl 0,1 mol L ⁻¹ + 1000 mg L ⁻¹ boldo	1698,52	84
HCl 0,1 mol L ⁻¹ + 100 mg L ⁻¹ laranja	333,62	20
HCl 0,1 mol L ⁻¹ + 300 mg L ⁻¹ laranja	652,34	59
HCl 0,1 mol L ⁻¹ + 500 mg L ⁻¹ laranja	936,59	71
HCl 0,1 mol L ⁻¹ + 800 mg L ⁻¹ laranja	1390,01	80
HCl 0,1 mol L ⁻¹ + 1000 mg L ⁻¹ laranja	1344,32	80

A Tabela 2 mostra que, para ambos os extratos, há um aumento na eficiência de inibição como aumento da concentração de extrato. Contudo, para o extrato de boldo, para concentrações acima de 500 mg L⁻¹, esse aumento passa a ser menos significativo. Para o extrato de laranja, o valor da eficiência de inibição fica constante a partir de 800 mgL⁻¹. Além disso, para concentrações acima de 500 mg L⁻¹, os extratos apresentam valores de eficiências de inibição próximos. Assim, os resultados obtidos por PLP concordam com os obtidos por EIE.

Conclusões

Os experimentos de EIE e PLP mostraram que ambos os extratos estudados inibem a corrosão do aço carbono 1020 em meio de HCl 0,1 mol L⁻¹. A variação da concentração dos extratos na solução bem como do tempo de imersão do aço 1020 mostrou que há uma dependência entre esses parâmetros e os valores de Rtc. Além disso, a adsorção das moléculas de ambos os extratos segue o modelo de Langmuir. Os valores de ΔG_{ads} indicam que as moléculas do extrato de folhas de boldo adsorvem mais espontaneamente que as do extrato de casca de

laranja, sugerindo que a utilização do extrato de boldo leva à formação de um filme mais estável na superfície eletródica. Os valores de eficiência de inibição dos extartos são bastante próximos em concentrações superiores a 500 mgL⁻¹.

Referências bibliográficas

- (1) Ameer, M. A., Ferky, A.M. Corrosion inhibition of mild steel by natural product compound. **Progress in Organic Coatings** v. 71, n. 4, p. 343-349, August 2011.
- (2) Lgamri, A., *et al.* Electrochemical study of the corrosion behaviour of iron in presence of new inhibitor in 1 M HCl. **Progress in Organic Coatings**, v. 48, p. 63-70, November 2003.