

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA DE EXTRATOS AQUOSOS DAS CASCAS DE *Theobroma cacao L.*

Mariana A. de Albuquerque^a, Márcia C. C. de Oliveira^b, Aurea Echevarria^c

Abstract

Corrosion is a process that deteriorates metals spontaneously, thus searching for new agents that enable the reduction of this effect is demanded. In this work, aqueous extracts of cocoa shells (*Theobroma cacao L.*) were prepared through two different methods of extraction, aiming to evaluate the corrosion efficiency of the two obtained extracts by electrochemical techniques.

Keywords: corrosion activity; cocoa shell; electrochemical techniques.

Resumo

A corrosão é um processo que degrada os metais espontaneamente, portanto a busca por novos agentes que possibilitem a diminuição desse efeito impõe-se como necessidade. Neste trabalho foram preparados extratos aquosos das cascas do cacau (*Theobroma cacao L.*) por dois diferentes métodos de extração, com o objetivo de avaliar a eficiência anticorrosiva dos dois extratos obtidos através de técnicas eletroquímicas.

Palavras-chave: atividade anticorrosiva; casca do cacau; técnicas eletroquímicas.

Introdução

A corrosão é um processo espontâneo e provoca constantemente a transformação dos materiais, principalmente, metálicos afetando sua durabilidade e desempenho. A busca por produtos naturais com propriedades anticorrosivas vem tomando destaque nos últimos anos. *Theobroma cacao L.* é uma espécie do gênero *Theobroma*, família das Esterculiáceas, a qual apresenta como fruto o cacau. Apenas a polpa e as sementes do cacau têm grande interesse industrial, já a casca é descartada gerando uma quantidade significativa de resíduo. Estudos fitoquímicos mostraram que o cacau é rico em flavonóides, ácidos graxos e alcalóides, destacando-se a teobromina. Tais metabólitos apresentam atividade antioxidante,

^a Mestre, Química Industrial – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

^b Doutora, Química – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

^c Doutora, Química – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

antiinflamatória e antitumoral^{1,2}. Portanto, este trabalho teve como objetivo avaliar extratos aquosos da casca do cacau frente à corrosão do aço carbono AISI 1020, em meio ácido, através das técnicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Metodologia

Obtenção dos extratos vegetais

Extrato aquoso da casca do cacau por ultrassom (CS)

O material vegetal foi coletado no município de Santa Cruz da Serra - RJ; a polpa foi descartada e as cascas foram trituradas em liquidificador caseiro, e submetidas à maceração dinâmica em água no banho de ultrassom durante 2 horas. A solução extrativa foi concentrada em liofilizador.

Extrato de casca de cacau por decocção (CD)

O material vegetal foi coletado no município de Santa Cruz da Serra – RJ; a polpa foi descartada e as cascas foram trituradas em liquidificador caseiro. O material obtido foi posto em decocção em água por um período de 2 horas a temperatura de 100 °C. Posteriormente, a solução foi filtrada, congelada e colocada em liofilizador para desidratação.

Ensaio Eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em célula eletroquímica contendo três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial de 0,64 cm², densidade 7,86 g/cm³ e massa equivalente igual a 0,5 g. Inicialmente, foi avaliada a solução de HCl a 1 mol.L⁻¹ (branco) e, em seguida, foram testados no meio corrosivo os extratos aquosos obtidos: extrato da casca de cacau por ultrassom (CS) e extrato da casca de cacau por decocção (CD), nas concentrações de 0,1 mg/mL e 0,2 mg/mL.

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizadas varreduras de potencial entre ± 200 mV, na velocidade de 1 mV/s. Já nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, as medições foram realizadas em potencial de circuito aberto (E_{ocp}) ao longo de uma gama de frequências de 10 MHz a 100 MHz com uma amplitude de 10 mV pico-a-pico usando o sinal de CA.

Todas as curvas eletroquímicas foram obtidas através do uso do potenciostato/galvanostato PGSTAT 302N da Autolab acoplado a um microcomputador. O controle dos ensaios e a coleta dos dados foram realizados através do Software NOVO 1.8, contido no pacote de programas da Autolab. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

Resultados e discussão

Os ensaios utilizando a técnica eletroquímica de polarização potenciodinâmica foram realizados frente ao eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1210 em meio ácido com os extratos das cascas de cacau CD e CS. Essa técnica permitiu avaliar a atividade anticorrosiva a partir das densidades de corrente apresentadas para cada amostra. A partir do tratamento dos dados obtidos com esses ensaios foram confeccionadas as curvas de Tafel, $\log i_{\text{corr}} \times \text{potencial}$

de corrente, e com o auxílio da equação 1^{3,4} foram calculados os valores de eficiência de inibição, para os respectivos extratos.

$$EI(\%) = \frac{i_0 - i_1}{i_0} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

Onde: i_0 e i_1 são as densidades de corrente de corrosão na ausência e na presença do inibidor, respectivamente.

As curvas obtidas estão apresentadas na Figura 1, sendo que, foram sobrepostas com o intuito de comparar os efeitos produzidos pelos extratos aquosos CD e CS em comparação ao controle, e assim, avaliar a o possível mecanismo de inibição da corrosão.

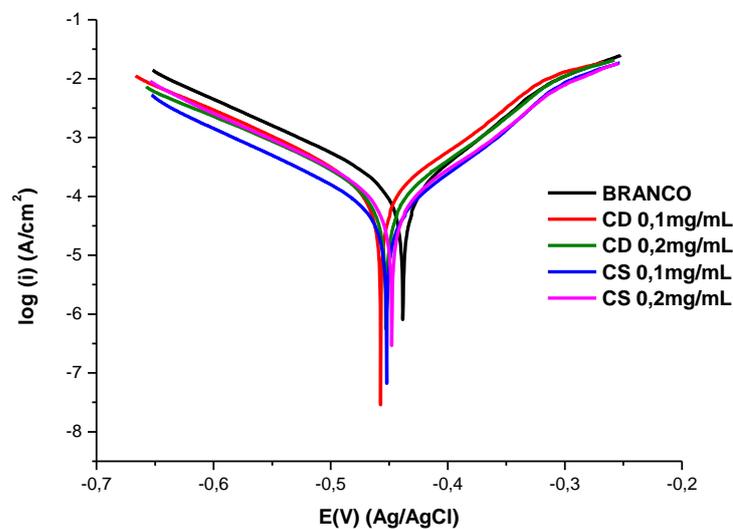


Figura 1: Sobreposição das curvas de Polarização Potenciodinâmica dos extratos de casca de cacau CD e CS frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.

Analisando-se a Figura 1, foi possível observar que, os extratos aquosos apresentaram uma discreta inibição da corrosão. Tal efeito pode ser observado, pois nota-se um suave decréscimo nas curvas de Polarização Potenciodinâmica, indicando que a corrente que passa no sistema contendo o extrato vegetal estava sendo menor do que a corrente na ausência deste. Este comportamento indica que os extratos vegetais ensaiados atuaram como inibidores de corrosão mistos com tendências catódicas.

A Tabelas 1 apresenta os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de polarização potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L^{-1} de HCl na presença dos extratos aquosos CD e CS nas duas concentrações ensaiadas (0,1 mg/mL e 0,2 mg/mL). Ao observar os resultados obtidos para eficiência de inibição, em porcentagem, foi possível notar que o extrato CS em 0,1 mg/mL apresentou maior efeito inibitório, pois chegou a inibir 71% da corrosão.

Tabela 1. Parâmetros eletroquímicos obtidos por polarização potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl para os extratos CD e CS nas concentrações 0,1 mg/mL e 0,2 mg/mL.

Amostra	Concentração(mg/mL)	$i_{\text{corr}} 10^5$ (A/cm ²)	η (%)
Branco	-	19,1	-
CD	0,1	10,8	43
CD	0,2	8,56	55
CS	0,1	5,40	71
CS	0,2	6,72	65

η : eficiência de inibição

Os ensaios eletroquímicos utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados com os extratos de casca de cacau CD e CS nas mesmas condições experimentais utilizadas nos ensaios de polarização potenciodinâmica. A partir do tratamento dos dados obtidos nesses ensaios, obtiveram-se os gráficos de Nyquist para ambos extratos.

Os gráficos de Nyquist são uma alternativa para representar a resposta em frequência característica usando a própria função de transferência de carga, variando a frequência de zero ao infinito. Assim, os gráficos de Nyquist obtidos foram sobrepostos com o objetivo de comparar a eficiência da inibição de todas as amostras ensaiadas, conforme a Figura 2.

Para realizar os cálculos de eficiência de inibição através da técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica utilizou-se a equação 2^{3,4}.

$$EI_{\text{EIE}}(\%) = \frac{R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}}^0}{R_{\text{ct}}} \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Onde: R_{ct} e R_{ct}^0 são as resistências de transferência de carga na presença e na ausência do inibidor, respectivamente.

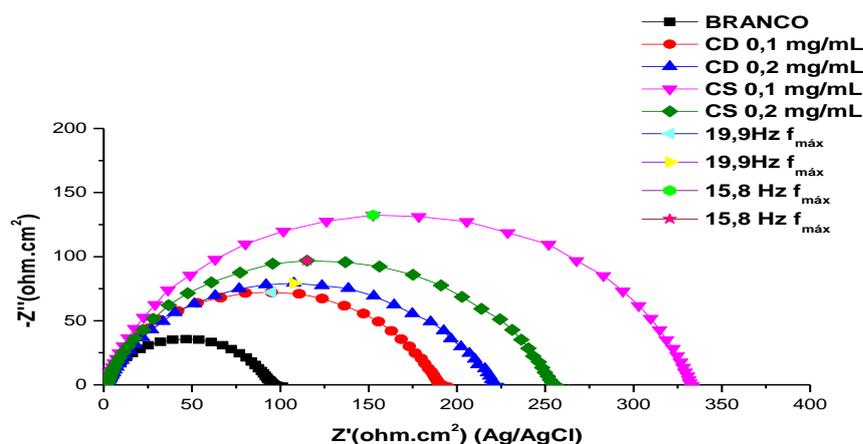


Figura 2: Sobreposição das curvas de Nyquist dos extratos de casca de cacau CD e CS frente ao aço carbono AISI 1210 em meio ácido.

A atividade anticorrosiva dos extratos pode ser observada nas curvas de Nyquist através da diminuição da frequência e o aumento do diâmetro do semicírculo para os extratos quando eles são comparados com o branco (Figura 2). Esses efeitos mostraram que ocorreu uma diminuição na transferência de carga, e, com isso tem-se um aumento na resistência a polarização (R_p). A frequência diminuiu por que a quantidade de corrente que passa no sistema, ou seja, a transferência de carga, também diminuiu, pois, os inibidores formaram uma película protetora na interface metal-solução.

A Tabela 2 apresenta os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 M de HCl na presença dos extratos aquosos CD e CS nas duas concentrações ensaiadas (0,1 mg/mL e 0,2 mg/mL). Com base nos resultados obtidos para eficiência de inibição, em porcentagem, foi possível perceber que o extrato CS em 0,1 mg/mL apresentou maior efeito chegando a inibir 71% da corrosão.

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos obtidos por espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl para os extratos CD e CS nas concentrações 0,1 mg/mL e 0,2 mg/mL.

Amostra	Concentração (mg/mL)	R_p ($\Omega.cm^2$)	η (%)
Branco	-	96,19	0
CD	0,1	190,30	49
CD	0,2	220,80	56
CS	0,1	331,94	71
CS	0,2	255,76	62

η : eficiência de inibição

Analisando a Tabela 1, nota-se que ocorreu um aumento na resistência a polarização (R_p) promovida pelos extratos CD e CS através, provavelmente, da formação de uma barreira na superfície do metal. Tal fato pode ser indicado devido a menor quantidade de corrente no sistema, ou seja, os inibidores formaram uma película protetora na interface metal-solução.

Com a finalidade de ajustar os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica, projetou-se o circuito equivalente, figura 3, onde R_s é a resistência ôhmica da solução, R_{tc} é a resistência a transferência de carga e o CPE é o elemento de fase constante.

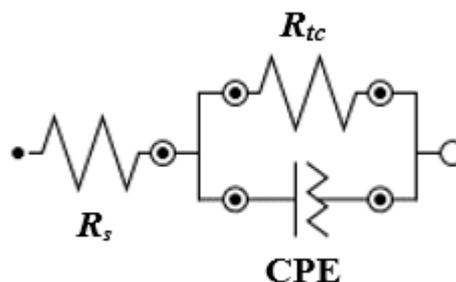


Figura 3: Circuito equivalente utilizado para os ajustes dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Com o intuito de obter informações sobre o filme protetor que se formou na superfície do metal, calculou-se a capacitância de dupla camada (C_{dl}) utilizando-se a equação 3⁵. A Tabela 2 mostra os valores utilizados para o cálculo da capacitância da dupla camada.

$$C_{dl} = Y_0(\omega_{max})^{n-1} \quad \text{Equação 3}$$

Onde: Y_0 é a magnitude do CPE, $\omega_{max} = 2\pi f_{max}$ representa a frequência à qual a componente imaginária da impedância é máxima.

Tabela 3. Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (C_{dl}) para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol.L⁻¹ de HCl na presença dos extratos CD e CS.

Amostra	Concentração (mg/mL)	R_s (Ω)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Y_0 ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	η	C_{dl} ($\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$)	η (%)
Branco	-	-	96,19	-	-	-	0
CD	0,1	1,57	190,30	84,9	0,863	43,8	49
CD	0,2	1,57	220,80	108	0,792	39,5	56
CS	0,1	1,64	331,94	62,7	0,868	34,17	71
CS	0,2	1,56	255,76	91,9	0,858	47,8	62

Comparando-se os dados da capacitância de dupla camada (C_{dl}) para os extratos CD e CS, foi possível observar que ocorreu uma diminuição conforme o aumento da eficiência de inibição. Esse efeito pode ser explicado porque os extratos CD e CS, do mesmo modo que anteriormente, formaram um filme protetor sobre a superfície metálica, dificultando, ou até

mesmo, impedindo que a superfície do metal ficasse em contato com a solução agressora, desta forma, o metal permaneceu protegido dos efeitos da corrosão.

Conclusões

A avaliação da atividade anticorrosiva, realizada pelas técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, permitiu verificar que os extratos aquosos da casca de cacau podem atuar como inibidores de corrosão mistos. Os resultados mostraram que a forma de extração também contribuiu para o efeito anticorrosivo, sendo que o de melhor eficiência foi obtido pelo método de maceração dinâmica em ultrassom. Esses resultados possibilitarão agregar valor econômico assim como, uma aplicabilidade para o material vegetal, que normalmente é descartado.

Referências bibliográficas

- (1) CARVALHO, G.G.P.; GARCIA, R.; PIRES, A.J.V.; PEREIRA, O.G.; FERNANDES, F.E.P.; CARVALHO, B.M.A. Características fermentativas de silagens de capim-elefante emurhecido ou com adição de farelo de cacau. *Arquivo Brasileiro de Medicina Veterinária e Zootecnia*, 60, 234-242, 2008.
- (2) SALVADOR. I. *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo centro de Energia Nuclear na Agricultura, Piracicaba, São Paulo, Brasil, 2011.
- (3) SAFAK, S.; DURAN, B.; YURT. A. TÜRKÖGLU, G. Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution. *Corrosion Science*, 54, 251-259, 2012.
- (4) TORRES, V. V.; AMADO, R. S.; SA, C. F.; FERNANDEZ, T. L.; RIEHL, C. A. S.; TORRE, A. G.; D'ELIA, E. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 53, 2385-2392, 2011.
- (5) TORRES, V. V.; RAYOL, V.A.; MAGALHÃES, M.; VIANA, G.M.; AGUIAR, L.C.S.; MACHADO, S.P.; OROFINO, H.; D'Elia, E. Study of thioureas derivatives synthesized from a green route as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. *Corrosion Science*, 79, 108-118, 2014.