
Copyright 2018, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2018, em São Paulo, no mês de maio de 2018.

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

Inibição da corrosão do aço carbono empregando extrato de semente de mamão formosa

Beatriz P. Ferreira^a, Brenda M. A. Marinho^a, Carla P. Vieira^a, Flávia C. R. Costa^a, Sarah G. Marques^a, Mônica Maria de Abreu Mendonça Schwartzman^b

Abstract

Carbon steel, a widely used material in the industrial context because of its high mechanical resistance, is not resistant to corrosion when in contact with various common industrial solutions. Therefore, corrosion inhibitors, substances that reduce corrosion rate of metallic materials, have been increasingly researched. Natural inhibitors appear as an option because of their low costs, non-toxicity, and for not being pollutant. In this study, a seed of Formosa papaya extract was obtained and its performance as a natural corrosion inhibitor on 1020 carbon steel in 0.5 mol/L HCl solution was analyzed. For this, weight loss measurements, electrochemical tests (OCP), scanning electron microscopy and atomic absorption spectroscopy were used. In the mass loss and Tafel extrapolation analysis, the mean inhibition efficiency obtained was 90% using an inhibitor concentration of 600 mg/L.

Keywords: corrosion, steel 1020, natural inhibitors, weight loss test, papaya seed.

Resumo

Os aços carbono são amplamente utilizados no contexto industrial por sua elevada resistência mecânica, porém possuem resistência à corrosão reduzida quando em contato com alguns meios comuns à indústria. Por isso, os inibidores de corrosão, substâncias que diminuem a taxa de corrosão dos materiais metálicos, vêm sendo pesquisados e utilizados. Inibidores naturais surgem como alternativa, sendo menos onerosos, não poluentes e atóxicos. No presente trabalho, foi obtido o extrato da semente do mamão formosa e avaliado o seu desempenho como inibidor natural da corrosão do aço carbono 1020 em solução de HCl 0,5mol/L. Para o estudo, empregou-se técnicas gravimétrica, eletroquímica, microscopia eletrônica de varredura (MEV). Nos ensaios de perda de massa e de extrapolação de Tafel, obteve-se uma eficiência máxima de inibição de 90% empregando-se uma concentração de 600 mg/L do inibidor.

Palavras-chave: corrosão, aço carbono 1020, inibidor natural, semente de mamão formosa.

^a Graduanda em Engenharia Química – Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais – PUC Minas

^b Doutora – Profa. Pontifícia Universidade Católica de Minas Gerais – PUC Minas

Introdução

O aço carbono é amplamente empregado nos segmentos de bens de produção básicos, porém ele sofre o processo de corrosão uniforme quando em contato com um meio ácido (12,17). Estudos realizados indicam que os gastos anualmente com impactos de corrosão em setores industriais são substanciais (13). Esse contexto tornou-se um incentivo para que pesquisas científicas se dedicassem a encontrar meios de proteção de materiais metálicos contra agentes corrosivos.

Na metade do século XX, intensificaram-se os avanços tecnológicos quanto à síntese de inibidores orgânicos de corrosão para superfícies metálicas. Os inibidores atuam, sobretudo, na cinética de reações heterogêneas responsáveis pela ação corrosiva em áreas anódicas e/ou catódicas de um material (6). A indústria utiliza inibidores sintéticos orgânicos – como, por exemplo, o benzotriazol, cloreto de dodecilamônio, alcanolamidas, poliglicerois, aminas, nitrito de sódio e de cálcio e sais de nitrito, revestimentos epoxídicos ou a base de cromatos, silanos, enxofre, zircônio, titânio (3,4,8,10,11,14,19). Identificou-se, no entanto, que alguns inibidores sintéticos apresentavam decomposição bacteriológica; e eram poluentes, tóxicos e prejudiciais à saúde humana e ao meio ambiente (9,16).

Como resposta aos riscos de alguns inibidores orgânicos, aprimorou-se a busca por inibidores de corrosão naturais que apresentassem eficiência anticorrosiva, obtenção acessível, baixos custos, baixa toxicidade (6,7,18). Receberam destaque os inibidores que apresentavam em sua composição compostos flavonoides e polifenóis com ação antioxidante, podendo-se citar a espécie *Carica Papaya L.*, característica do mamoeiro mais cultivado em nível mundial (15). No Brasil, essa espécie pode ser dividida em dois tipos de mamões: papaia e formosa. A parte do mamão de maior interesse comercial é a sua polpa. O restante, como casca e sementes, geralmente é descartado. Porém, sabe-se que as sementes de mamão possuem polifenóis, como os ácidos p-cumárico, ferúlico e ácido cafeico em sua composição química (5).

Neste trabalho estudou-se o efeito inibidor do extrato de semente de mamão formosa na corrosão do aço carbono 1020 imerso em solução de ácido clorídrico 0,5 M, a temperatura ambiente. O estudo envolveu ensaios de polarização anódica potenciodinâmicos e de perda de massa e a observação da superfície do material em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Metodologia

Material e Inibidor

Os corpos de prova para os ensaios de perda de massa, com área de aproximadamente 5 cm², foram retirados de uma chapa de aço carbono 1020. Suas superfícies foram lixadas com lixas de carbo de silício de granulometria de 180 mesh, 320 mesh e 600 mesh. Após este processo, os corpos de prova foram desengordurados com acetona, lavados com água destilada, secos e colocados em dessecador.

A solução do inibidor foi preparada a partir das sementes de mamão formosa. Retiraram-se as sementes da fruta madura, e estas foram lavadas e secas à temperatura ambiente (18). Foram

pesadas 50 g de semente, que foram maceradas com o objetivo de romper a película gelatinosa. Adicionou-se às sementes trituradas de mamão 1 L de água destilada à 100 °C. Esta solução permaneceu fora de aquecimento por 1 h, e em seguida foi filtrada. Posteriormente, a solução obtida foi congelada a -80 °C e transferida para um liofilizador, onde permaneceu à -20 °C por 24 h para a preservação do polifenol de interesse.

Com o material liofilizado obtido, preparou-se soluções do inibidor com concentrações de 400 mg/L, 600 mg/L, 800 mg/L, 1400 mg/L e 1800 mg/L.

Ensaio de Perda de massa

Os corpos de prova, previamente preparados, foram pesados em balança analítica e imersos nas soluções de ácido clorídrico (HCl) 0,5 mol/L durante 48 h na ausência e na presença das diferentes concentrações do inibidor (18). Os corpos de prova foram removidos do meio e pesados em balança analítica, registrando-se a perda de massa das amostras devido à corrosão. Após as 48 h, foi realizada a decapagem mecânica com lixa de 2000 mesh antes da última pesagem. O procedimento foi realizado em duplicata com as concentrações de 400 mg/L e 600 mg/L e em triplicata com a solução sem inibidor. A taxa de corrosão e a eficiência de inibição foram calculadas empregando-se Equações 1 e 2, conforme a norma ASTM G31-72 (2).

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{K \times W}{A \times T \times D} \quad (1)$$

$$\text{Eficiência de Inibição} = \left(\frac{W_a - W_p}{W_a} \right) \times 100 \quad (2)$$

Na equação 1, K representa uma constante relacionada à unidade desejada de mm/ano, cujo valor é de $8,76 \times 10^4$; W representa a perda de massa em gramas; A, a área (em centímetros quadrados); T, o tempo de exposição em horas e D, a densidade em gramas por centímetro cúbico. Na Equação 2, W_a representa a perda de massa no teste com ausência de inibidor e W_p representa a perda de massa no teste com inibidor (em gramas).

Antes e após a imersão das amostras em solução de HCl 0,5 M, com e sem inibidor, realizou-se a observação das superfícies do aço carbono em microscópio eletrônico de varredura (MEV).

Ensaios eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos de corrosão foram feitos empregando-se o potenciostato PGSTAT 302N e o software NOVA 2.1.2, sendo conduzidos em célula eletroquímica convencional, composta por um sistema de três eletrodos, o contra eletrodo de platina (Pt), o eletrodo de trabalho (aço carbono 1020 embutido em resina epóxi) e o de referência Ag/AgCl (KCl 3 M). Foram realizados os ensaios de potencial de circuito aberto (OCP) e o ensaio de polarização anódica potenciodinâmica linear. Ambos os ensaios aconteceram em meio contendo ácido clorídrico 0,5 mol/L na ausência e na presença de uma concentração otimizada de inibidor obtida no ensaio de perda de massa.

Para a obtenção das curvas de polarização, foi utilizada uma velocidade de varredura de 1 mV/s, empregando-se potenciais de -250 mV para +250 mV com relação ao potencial de circuito aberto estabelecido após 3600 s (18). A eficiência de inibição de corrosão (n%) foi calculada pelo método da extrapolação de Tafel, conforme descrito na Equação 3.

$$n\% = \frac{i_{\text{corr},0} - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr},0}} \quad (3)$$

Sendo que $i_{\text{corr},0}$ é a densidade da corrente de corrosão na ausência do inibidor e i_{corr} é a densidade da corrente de corrosão na presença de inibidor.

A conversão das taxas de corrosão uniforme obtidas pode ser realizada utilizando-se a Equação 4 conforme a norma ASTM G31-72 (2).

$$TC = \frac{K \cdot i_{\text{corr},0} \cdot EW}{\rho} \quad (4)$$

Sendo TC a taxa de corrosão (mm/ano); $K = 3,27 \times 10^{-3}$ (mm g/ $\mu\text{A cm ano}$); i_{corr} = densidade de corrente de corrosão ($\mu\text{A/cm}^2$), EW = a massa equivalente para o aço carbono 1020 e $\rho = 7,86 \text{ g/cm}^3$, que é a densidade do material.

Resultados e discussão

A variação de massa dos corpos de prova imersos nas soluções ácidas na presença e na ausência de inibidor é mostrada na Figura 1. Pode-se observar que a presença do inibidor diminuiu significativamente a perda de massa das amostras. A partir desses dados, foram calculadas as taxas de corrosão e as eficiências de inibição do aço carbono 1020 imersos nos meios descritos. Os resultados estão expostos na Tabela 1.

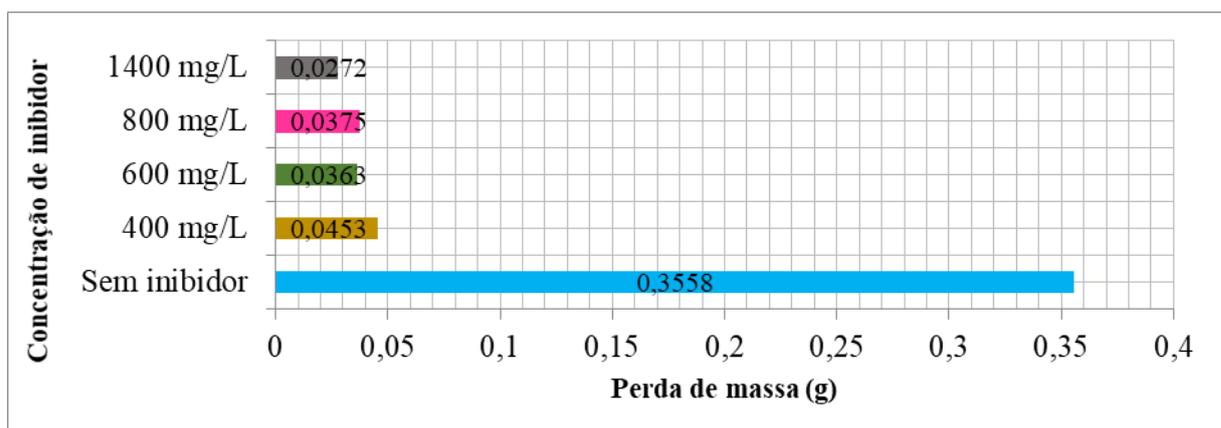


Figura 1 – Perda de massa das amostras imersas nas soluções com e sem inibidor após 48 horas de imersão.

Tabela 1 – Taxa de corrosão para as soluções com e sem inibidor após 48 horas de imersão.

Concentração	Taxa de corrosão (mm/ano)	Eficiência (%)
Solução de HCL 0,5 mol/L (sem inibidor)	18,2	-
400mg/L	2,3	87
600mg/L	1,5	90
800mg/L	1,9	89
1400mg/L	1,4	92

Pode-se observar a diminuição da taxa de corrosão das soluções que continham o inibidor. Observou-se uma redução de 90% da taxa de corrosão para a solução com concentração de 600 mg/L de inibidor (aproximadamente 1,5 mm/ano).

A partir dos valores de eficiência obtidos, notou-se que a solução de mamão formosa contendo 600 mg/L apresentou uma eficiência de inibição adequada (90%) sem demandar uso de grande quantidade de inibidor.

A observação das superfícies das amostras de aço-carbono 1020 no MEV, submetidas aos testes de corrosão em solução de HCl 0,5 mol/L, são apresentadas nas Figura 1. Na Figura 2(a) é apresentada a amostra sujeita ao teste sem a presença de inibidor, podendo-se observar uma superfície rugosa com a presença de produto de corrosão resultante da agressividade do meio ácido. A Figura 2(b) apresenta a superfície aço-carbono 1020 após o teste na presença de 600 mg/L de inibidor.

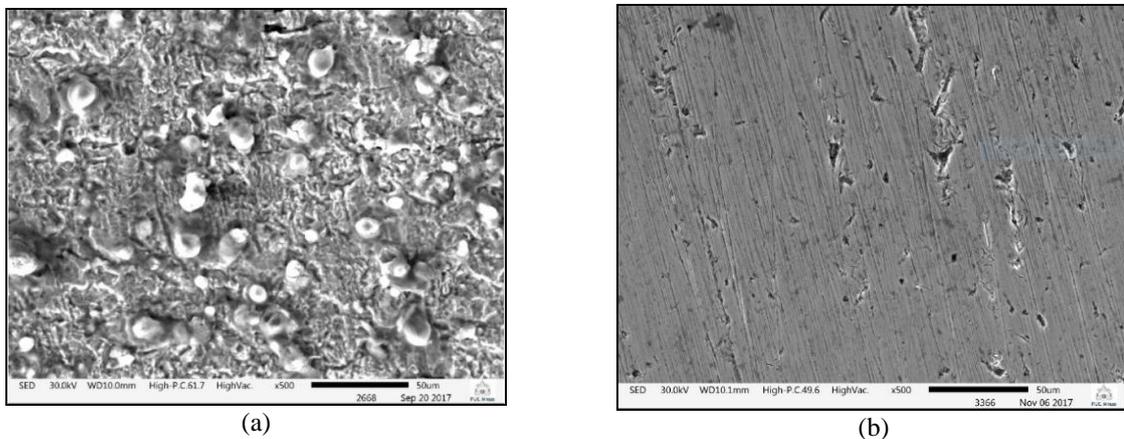


Figura 2 – Morfologia do aço-carbono para o teste de corrosão: (a) sem a presença de inibidor; (b) na presença do inibidor de extrato da semente na concentração de 600 mg/L (ampliado 500 vezes).

As curvas de polarização anódica potenciodinâmica obtidas em meio sem e com inibidor (concentração de 600 mg/L) são mostradas na Figura 3. Nota-se que a adição de inibidor ocasionou a redução das densidades de corrente anódica e catódica. Este comportamento está relacionado à formação de uma película protetora nas regiões anódicas e catódicas, o que

caracteriza o inibidor como misto (5). De acordo com a literatura, esse tipo de inibição é comum a substâncias orgânicas fortemente polares (4).

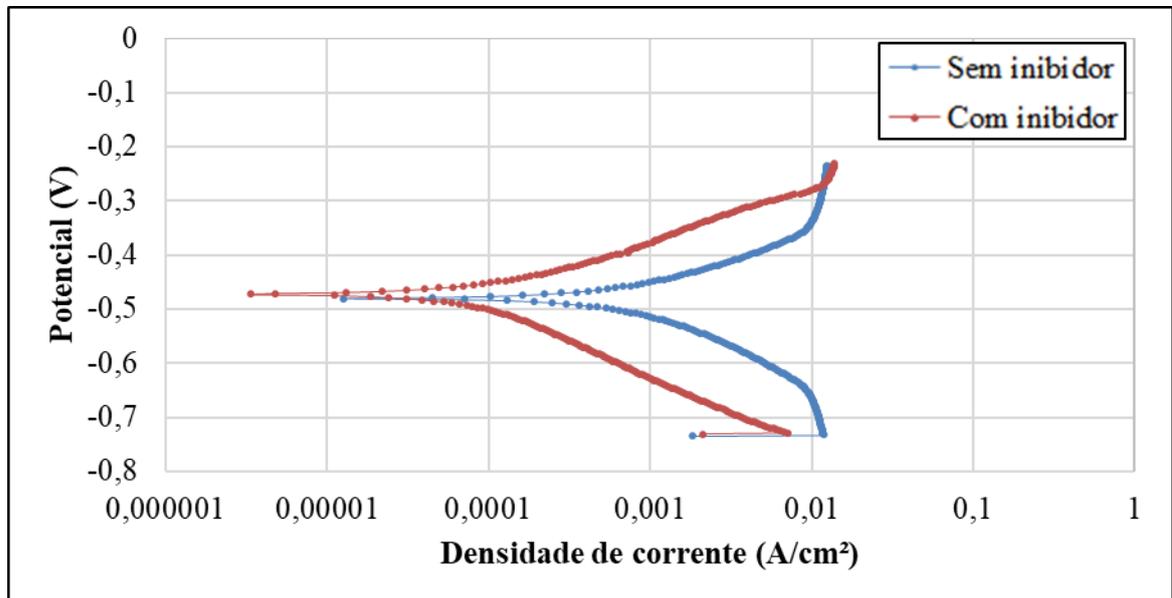


Figura 3 – Curvas de polarização das amostras na ausência e presença de 600 mg/L de inibidor.

Nas Figuras 4 e 5, assim como na Tabela 2, estão indicados os potenciais de corrosão $E(\text{Corr})$ e as densidades de corrente de corrosão, obtidos através do método de extrapolação das retas de Tafel para os meios sem inibidor e com 600 mg/L de inibidor, respectivamente.

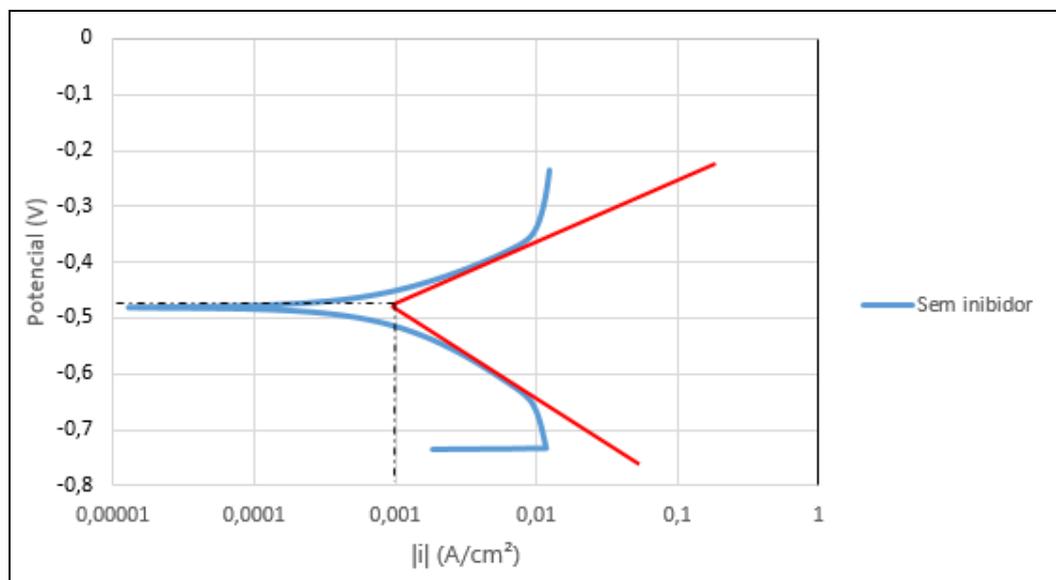


Figura 4 – Curva de polarização anódica potenciodinâmica e retas obtidas pelo método de Tafel, para o meio sem inibidor.

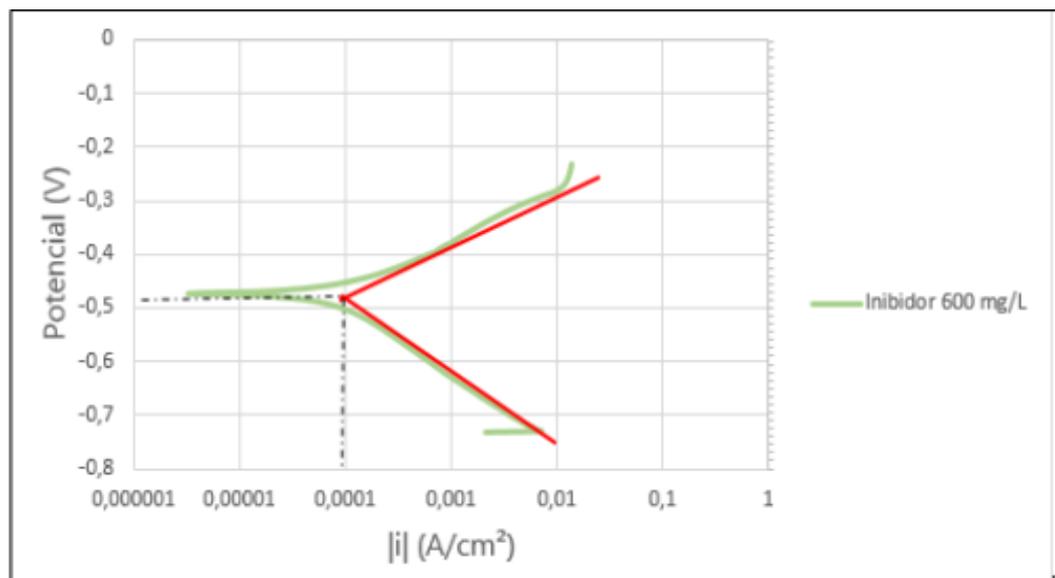


Figura 5 – Curva de polarização anódica potenciodinâmica e retas obtidas pelo método de Tafel, para o meio com 600 mg/L de inibidor.

As taxas de corrosão do aço carbono 1020 foram calculadas empregando-se a Equação 4 e os resultados estão apresentados na Tabela 2. A eficiência de inibição na presença de 600 mg/L de inibidor foi de cerca de 90 %, obtida aplicando-se a Equação 3. Este valor foi próximo ao obtido no ensaio de perda de massa.

Tabela 2 – Resultados obtidos no ensaio eletroquímico

Meio	Taxa de corrosão (mm/ano)	Densidade de corrente de corrosão (A/m ²)
Solução de HCL 0,5 mol/L (sem inibidor)	12	100
Solução de HCL 0,5 mol/L (com 600 mg/L de inibidor)	1,2	1

Conclusões

Neste trabalho, foi estudada a ação inibidora do extrato da semente do mamão formosa na corrosão do aço carbono 1020 em solução de ácido clorídrico (HCl) 0,5 mol/L. Nos ensaios de perda de massa e eletroquímico empregando-se o método de extrapolação de Tafel, obteve-se uma eficiência de inibição de cerca de 90% utilizando-se uma concentração de 600 mg/L de inibidor. A eficiência da inibição do mamão formosa foi também comprovada pela análise da microestrutura por MEV, que permitiu a observação da diminuição do ataque corrosivo da superfície na presença de 600 mg/L do inibidor.

Agradecimentos

Os autores agradecem a Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), ao (CNPq), à PUC Minas pelo suporte financeiro.

Referências bibliográficas

- (1) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G102-89**: Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements. West Conshohocken: ASTM International, 2004.
- (2) AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM G31-72 (2004)**: Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals. West Conshohocken: ASTM International, 2004.
- (3) BASTOS, Lorenzo Liguori. **Revestimento de silano com inibidor a base de tanino para o aço galvanizado**. 2013. 52 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2013. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/77362>>. Acesso em: 06 fev. 2018.
- (4) CUSTÓDIO, Juliana Vieira. **Viabilidade do emprego do benzotriazol (BTAH) e do cloreto de dodecilamônio (DAC) como inibidores de corrosão para o aço-carbono em processos de hidrojateamento e na composição de tintas á base d'água**. 2006. 151 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46132/tde-24012007-142747/en.php>>. Acesso em: 05 jan. 2018.
- (5) DIAS, M. A.; DIAS, D. C. F. S.; BORGES, E. E. L.; DIAS, L. A. S. Qualidade e compostos fenólicos em sementes de mamão alterados pela colheita e maturação dos frutos. *Ciência Rural*, v.45, n.4, p.737-743, 2015. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/cr/v45n4/1678-4596-cr-45-04-00737.pdf>>. Acesso em: 10 abr. 2017.
- (6) GENTIL, V. **Corrosão**. 6 ed. Rio de Janeiro: LTC-Livros Técnicos e Científicos, Editora, 2012.
- (7) KODAMA, Arthur Lucas; HOTSUMI, Tatiane Noda. **Investigação e caracterização de produtos naturais como inibidores de corrosão atóxicos para aço carbono em meio de ácido clorídrico**. 2011. 68 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade São Paulo, São Paulo, 2011. Disponível em: <<http://sites.poli.usp.br/p/augusto.neiva/TCC/arquivos/1320069209.pdf>>. Acesso em: 13 abr. 2017.
- (8) LUIZ, Ricardo Vagner. **Síntese enzimática e caracterização de alcanolamidas a partir de aminoácidos**. 2015. 257 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/46/46137/tde-29092015-125100/en.php>>. Acesso em: 05 fev. 2018.
- (9) MAINIER, Fernando Benedicto; SILVA, Rosenir Rita de Cassia Moreira da. As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente. **Engevista**, Niterói, v. 6, n. 3,

- p.106-112, dez. 2004. Mensal. Disponível em: <http://www.uff.br/engevista/3_6Engevista9.pdf>. Acesso em: 10 abr. 2017.
- (10) MORAES, Juliana dos Anjos. **Estudo do comportamento do revestimento de conversão à base de zircônio e zircônio/titânio sobre aço carbono**. 2010. 117 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2010. Disponível em: <<http://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/29060>>. Acesso em: 05 fev. 2018.
- (11) RESENDE, Cristiane; DINIZ, Adriano Fernando; MARTELLI, Patrícia B.; BUENO, Alysson Helton S.. Avaliação da eficiência de inibidores de corrosão para concretos em ambientes contaminados com CO₂ e íons cloretos. **Revista Virtual de Química**, São João del Rei, v. 9, n. 2, p.699-716, 04 abr. 2017. Disponível em: <<http://rvq.s bq.org.br/imagebank/pdf/v9n2a17.pdf>>. Acesso em: 07 fev. 2018.
- (12) REZNIK, Leila Yone. **Estudo do Mecanismo de Inibição da Corrosão do Aço-Carbono pelo Ácido 1,1- Hidroxietilideno Difosfônico (HEDP) em Presença de Íons Zn⁺² por Meio de Medidas Eletroquímicas, Análises de Superfície e Modelagem Molecular**. 2003. 192 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, O Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2003. Disponível em: <<http://www.metalmat.ufrj.br/wp-content/uploads/2017/05/2003-DSc-PEMM-Leila-Yone-Reznik.pdf>>. Acesso em: 04 set. 2017.
- (13) ROBERGE, Pierre R.. **Corrosion Engineering: Principles and Practice**. Nova Iorque: The Mcgraw-hill Companies, 2008. 770 p. Disponível em: <http://197.14.51.10:81/pmb/MECANIQUE/Corrosion_Engineering_Principles_and_Practice.pdf>. Acesso em: 05 fev. 2018.
- (14) SANTOS, Tiago Manuel Heleno dos. **Corrosão das armaduras do betão armado: causas, consequências, prevenção e projeto de durabilidade**. 2014. 323 f. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, 2014. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/10400.21/4432>>. Acesso em: 06 fev. 2018.
- (15) SERRANO, L.A.L.; CATTANEO, L.F. O cultivo do mamoeiro no Brasil. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v.32, n.3, 2010. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/rbf/v32n3/a01v32n3.pdf>>. Acesso em 02 set. 2017.
- (16) SILVA, Marcos V. F.; PEREIRA, Marinalda C.; ACCIARI, Eduardo N. Codaro e Heloisa A.. Corrosão do aço-carbono: uma abordagem do cotidiano no ensino de química. **Química Nova**, Guaratinguetá, v. 38, n. 2, p.293-296, 12 dez. 2014. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v38n2/0100-4042-qn-38-02-0293.pdf>>. Acesso em: 12 nov. 2017.
- (17) TEIXEIRA, Viviane M.; SANTOS, Érica C. dos; REZENDE, Michelle Jakeline C.; D'ELIA, Eliane. Estudo da Ação Inibidora do Extrato de Camellia sinensis na Corrosão do Aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹. **Revista Virtual de Química**, Rio de Janeiro,

v. 7, n. 5, p.1781-1794, out. 2015. Disponível em: <<http://rvq.sbq.org.br/imagebank/pdf/v7n5a13.pdf>>. Acesso em: 14 set. 2017.

- (18) TORRES, Vanessa; CABRAL, Gabriela Borges; SILVA, Ana Carolina Gomes da; FERREIRA, Kelly Cristina Ribeiro; D'ELIA, Eliane. Ação inibidora de extratos da semente do mamão papaia na corrosão do aço-carbono 1020 em hcl 1 mol l-1. **Química Nova**, Duque de Caxias, v. 39, n. 4, p.423-430, 18 mar. 2016. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v39n4/0100-4042-qn-39-04-0423.pdf>>. Acesso em: 11 abr. 2017.
- (19) VESPA, Alfredo Sahade. **Avaliação de inibidores de corrosão em meios agressivos que simulam os de produção de petróleo**. 2017. 159 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3137/tde-20062017-132713/en.php>>. Acesso em: 05 fev. 2018.

* * *