
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).

Avaliação preliminar de inibidores verdes no controle da corrosão de aço carbono em meio ácido

Ariane Varella da Silva^a, Amanda Lacerda das Chagas^b, Dalva Cristina Baptista do Lago^c,
Lilian Ferreira de Senna^d

Abstract

Nowadays, green inhibitors have been frequently used as corrosion inhibitors because of their environmental toxicity when compared to commercial inhibitors. In this way, the present work aims to evaluate aqueous extracts of blackberry leaf tea and blackberry flour as corrosion inhibitors for 1020 AISI carbon steel in 1 mol L⁻¹ HCl using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and potentiodynamics polarization (PP). The methodology consists in to prepare the aqueous extract of the leaves and the blackberry meal in a silicone bath at 100°C for 30 minutes. For the EIS and PP tests, 1020 carbon steel specimens immersed in 1 mol L⁻¹ HCl solution were used in the absence and presence of 40 mL of the prepared extracts. The results of EIE showed that the higher capacitive arc was observed for the blackberry tea extract, corresponding, therefore, to the inhibitory extract that conferred the highest corrosion protection to carbon steel in acidic medium. These results are consistent with the data observed in the PP assays, where the highest inhibition efficiency (91.24%) was verified for the blackberry tea extract. Both inhibitors may be a promising alternative to the use of commercial inhibitors with high toxicity.

Keywords: green inhibitors, 1020 carbon steel, acid medium, blackberry tea, blackberry flour

Resumo

Nos dias de hoje, o uso de inibidores verdes vem sendo frequentemente usados como inibidores de corrosão por conta da sua atoxicidade ao ambiente quando comparado aos inibidores comerciais. Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo avaliar extratos aquosos de chá de folha de amora e de farinha de amora como inibidores de corrosão para aço carbono 1020 AISI em HCl 1 mol L⁻¹, empregando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica (PP). A metodologia empregada consistiu no preparo do extrato aquoso das folhas e da farinha de amora, em banho de silicone à 100°C durante 30 minutos. Para os ensaios de EIE e PP foram utilizados corpos de prova de aço carbono 1020, imersos em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de 40 mL dos extratos preparados. Os resultados de EIE mostraram que, o maior arco capacitivo foi

^a Aluna de graduação, Licenciatura em Química - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

^b Aluna de graduação, Licenciatura em Química - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

^c DSc., Professor - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

^d DSc., Professor - UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO DE JANEIRO

observado para o extrato de chá de amora, correspondendo, portanto, ao extrato inibidor que conferiu a maior proteção anticorrosiva ao aço carbono em meio ácido. Esses resultados são consistentes com os dados observados nos ensaios de PP, onde a maior eficiência de inibição (91,24%) foi verificada para o extrato de chá de amora. Ambos os inibidores podem ser uma alternativa promissora ao emprego de inibidores comerciais com elevada toxicidade.

Palavras-chave: inibidores verdes, aço carbono 1020, meio ácido, chá de amora, farinha de amora.

Introdução

Por possuir baixo custo e alta resistência mecânica, o aço carbono é uma liga metálica, que é aplicada amplamente na indústria (têxtil, de alimentos, naval, automobilística, etc.). Pode-se exemplificar com a indústria petrolífera, que tem os processos de transporte e refino de combustíveis associados à deterioração do material, onde meios ácidos e salinos são empregados. Sendo assim, estima-se que 30% do aço carbono produzido seja aplicado na restauração do material corroído (1-3).

Desta forma, surge a necessidade do estudo de substâncias ou mistura de substâncias que retardem o processo de corrosão do substrato em questão. Compostos como, toluidinas, fenilhidrazinas e sais de cromo já foram estudados como inibidores de corrosão para aço carbono em meio ácido. Entretanto, alguns destes compostos apresentam elevada toxicidade. Manifesta-se então, a necessidade do estudo de inibidores atóxicos, denominados inibidores verdes (4).

Tais inibidores são conhecidos como inibidores verdes, naturais ou ecológicos e podem ser obtidos a partir, de extratos de plantas e de cascas de frutas. Estes produtos naturais devem, principalmente, possuir compostos heterocíclicos e elétrons desemparelhados. Isto possibilita a formação de um quelato na superfície do metal, ocorrendo a transferência de elétrons do composto orgânico para a superfície metálica durante o processo de adsorção. Dessa forma, no presente trabalho, estudou-se os extratos de chá de folhas de amora e farinha de amora, pois são conhecidos por possuírem em sua composição compostos que apresentam propriedades antioxidantes, tais como os polifenóis chamados de flavonóides (antocianinas), que conferem tal caráter (5,6).

Sabendo das propriedades antioxidantes dos compostos presentes nesses extratos, surgiu o interesse em avaliar as suas propriedades anticorrosivas para minimizar ou inibir processos corrosivos do aço carbono em meio ácido. Neste sentido, o presente trabalho tem como objetivo avaliar extratos aquosos de chá de folhas de amora e de farinha de amora como inibidores de corrosão para aço carbono 1020 AISI em HCl 1 mol L⁻¹, empregando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica (PP).

Metodologia

1. Corpos de Prova

Substratos de aço carbono AISI 1020, nas dimensões de 1,5 cm x 2,0 cm foram soldados com um fio condutor de cobre para proporcionar a conexão elétrica do sistema e embutidos em resina epóxi.

Para os ensaios eletroquímicos realizou-se os polimentos dos corpos de provas em lixas d'água, de granulometria de 100 mesh a 600 mesh, lavados com água destilada e álcool etílico e secos com jato de ar quente.

2. Preparo do Extrato Aquoso

Para o preparo dos extratos aquosos foram utilizadas folhas de amoreira processadas e farinha de amora. Pesou-se aproximadamente 5,0 g de insumo em bécheres e colocou-se em imersão com 150 mL de água destilada e deionizada. O sistema fora submetido a banho de silicone à 100 °C, durante 30 minutos. Em seguida, filtrou-se à vácuo com papel de filtro a fim de separar o extrato da fase sólida. Conservou-se em frasco âmbar e na geladeira para a realização posterior dos ensaios eletroquímicos.

3. Ensaios Eletroquímicos

Para a execução dos ensaios eletroquímicos, adicionou-se uma alíquota de 40 mL de extrato de cada insumo, 8,7 mL de HCl concentrado e avolumou-se para 100 mL em balão volumétrico, a fim de ter uma solução de HCl 1 mol L⁻¹, na presença do inibidor. Ensaios somente com a solução de HCl 1 mol L⁻¹, sem a presença de inibidor (doravante denominado como ensaio em branco) também foram realizados.

Após a estabilização do sistema e a determinação do potencial de circuito aberto (OCP), foram realizados os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e de Polarização Potenciodinâmica (PP). Os ensaios de PP foram realizados em sequência após o termino dos ensaios de EIE. A célula utilizada nos ensaios eletroquímicos consistiu de três eletrodos: aço carbono 1020 como eletrodo de trabalho, um fio espiral de platina como contra-eletrodo e eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente em um potenciostato Autolab PGSTAT 302N. Os ensaios realizados são descritos a seguir.

3.1. Ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Corpos de prova de aço carbono 1020, preparados segundo a metodologia descrita no item 1, foram imersos nas soluções preparadas descritas no item 2 sob presença e ausência de inibidor, e em seguida foram submetidos aos ensaios de EIE, após a estabilização do potencial de circuito aberto. Foi empregada uma faixa de frequência de 10⁵ Hz a 10⁻³ Hz e amplitude de 10 mV.

3.2. Ensaios de Polarização Potenciodinâmica

Os ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizados imediatamente após a realização dos ensaios de EIE. Foi empregada uma velocidade de varredura de 1 mV/s e a variação de potencial em torno do OCP foi de ± 500 mV. A densidade de corrente de corrosão (J_{corr}) e o potencial de corrosão (E_{corr}) foram obtidos pela extrapolação das retas de Tafel. A eficiência de inibição (EI) foi calculada segundo a Equação 1.

$$EI(\%) = \frac{J_{\text{corrbranco}} - J_{\text{corrinibidor}}}{J_{\text{corrbranco}}} \times 100 \quad (1)$$

Onde J_{corr} é a densidade de corrente de corrosão, "branco" corresponde ao resultado obtido a partir do ensaio sem os extratos e "inibidor" representa o resultado obtido a partir dos ensaios com os extratos.

Resultados e discussão

1. Ensaios de Espetroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A figura 1 abaixo apresenta o diagrama de Nyquist para o aço carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹ na presença e ausência de 40 mL de extratos aquosos de folhas de chá de amora e de farinha de amora, obtidos nas condições descritas acima.

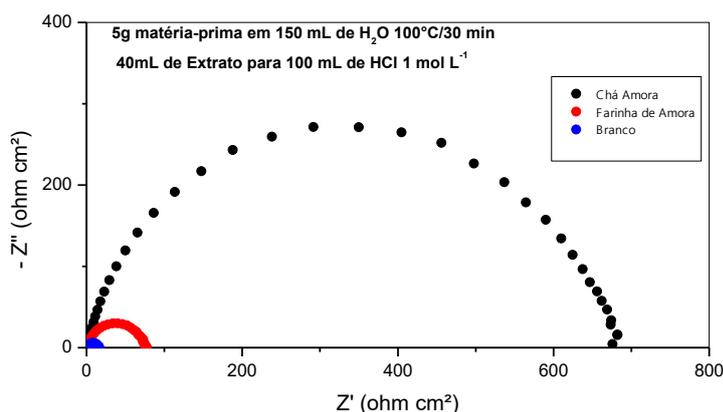


Figura 1 - Diagrama de Nyquist do aço carbono 1020 imerso em HCl 1 mol L⁻¹ na presença e na ausência de 40 mL de extratos aquosos de chá de folhas de amora e farinha de amora

Na Figura 1 verifica-se que ambos os extratos aquosos inibem a corrosão do substrato empregado, uma vez que os diâmetros dos arcos capacitivos são maiores na presença dos extratos do que na sua ausência (Branco), possivelmente, devido a presença de compostos fenólicos nos extratos obtidos (7,8). Estudos eletroquímicos realizados por Ramezanzadeh e colaboradores (9) com extratos aquosos de folhas de amora, em diferentes concentrações, em HCl 1 mol L⁻¹, confirmam este comportamento observado nos ensaios de EIE. A presença do inibidor frente ao meio ácido diminui a capacitância da dupla camada elétrica, devido, provavelmente, ao filme de polifenóis adsorvido na superfície do aço carbono 1020 (10), e conseqüentemente um aumento na resistência de transferência de carga.

Uma maior inibição do processo corrosivo é verificada quando da utilização de extratos de folhas de amora, que pode estar relacionada, provavelmente, a maior quantidade de polifenóis

presentes nas folhas de amora. De fato, Menon e colaboradores (11) verificaram na determinação de ácidos fenólicos totais extraídos de folhas da amoreira e da fruta amora, com mistura de MetOH/H₂O, uma maior concentração destes compostos nos extratos obtidos das folhas.

A figura 2 apresenta o diagrama de Bode (Módulo de impedância (Z) vs. frequência), a fim de ratificar o que foi observado no diagrama de Nyquist. Os dois ensaios apresentaram Z maior que o Branco, indicando que os diferentes tipos de extrato agiram como inibidores de corrosão em meio ácido para o aço carbono 1020.

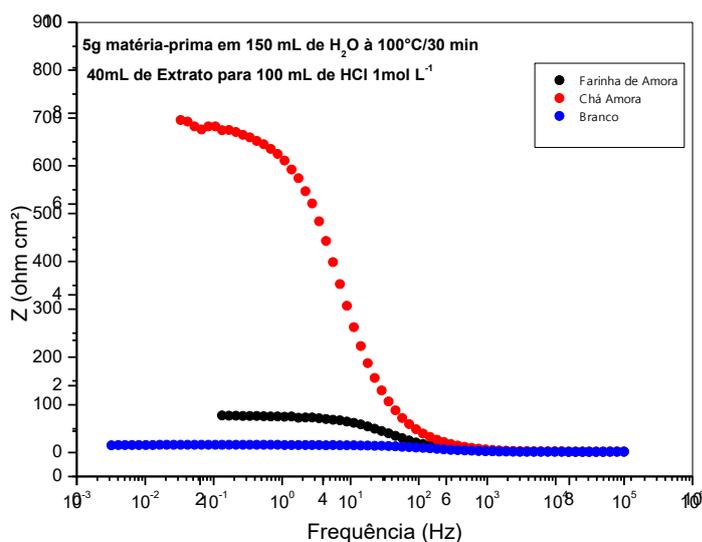


Figura 2 - Diagrama de Bode do aço carbono 1020 imerso em HCl 1 mol L⁻¹ na presença e na ausência de 40 mL de extrato aquoso de chá de folhas de amora e farinha de amora

Nos ensaios de EIE, no que tange a inibição de corrosão, os valores de módulo da impedância (Z) encontrados para baixas frequências (0,1 Hz) são normalmente associados à maior resistência dos filmes na superfície do substrato (8). A Tabela 1 mostra os valores de Z para 0,1 Hz.

Tabela 1: Valores de Z para 0,1 Hz

Ensaio	Módulo de Impedância, Z (ohm cm ²)
Chá de folhas de amora	674,25
Farinha de amora	77,50
Branco	16,33

Desta forma, ratifica-se o que foi observado no diagrama de Nyquist. O ensaio com o extrato de chá de folhas de amora possui o maior arco capacitivo e o maior Z em baixas frequências. O filme mais resistivo, formado na interface entre o substrato e o meio estudado, é o filme formado pelo chá de folhas de amora.

2. Ensaio de Polarização Potenciodinâmica (PP)

A figura 3 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica, catódica e anódica, do substrato empregado, obtidos para a solução ácida de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença

de 40mL de extrato aquoso de folhas de chá de amora e de farinha de amora.

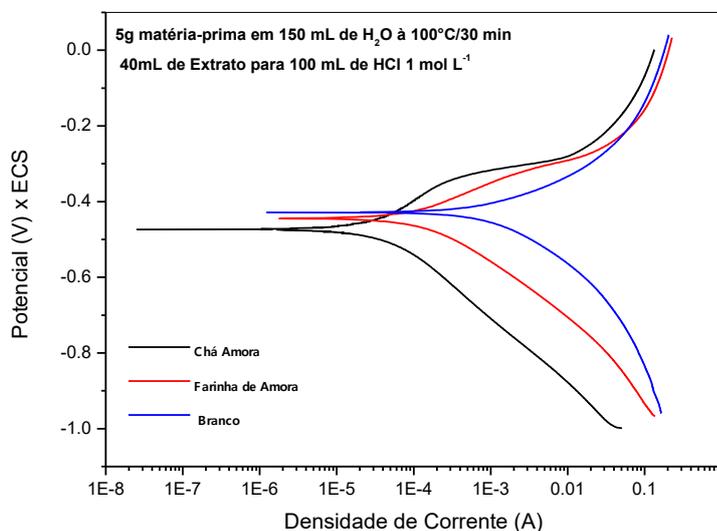
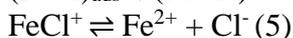
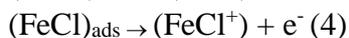
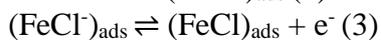
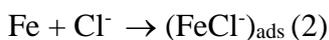


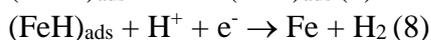
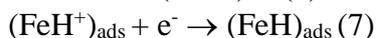
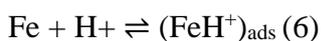
Figura 3 – Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono 1020 imerso em HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de extrato aquoso de folhas de chá de amora e farinha de amora

Verifica-se na Figura 3, menores valores de densidade de corrente quando da adição dos extratos aquosos de chá de folhas de amora e de farinha de amora à solução de HCl 1mol L⁻¹, atuando os extratos, portanto, como inibidores de corrosão.

O aço carbono é corroído em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência de inibidor de corrosão, sendo proposto na literatura (9) o seguinte mecanismo para a reação anódica de dissolução do ferro (Equações 2 a 5):



E o mecanismo para a reação catódica de evolução de hidrogênio e mostrado nas equações 6 a 8.



Ainda na Figura 3, observa-se um maior efeito inibitório para o extrato aquoso de chá de folhas de amora, sendo este efeito mais pronunciado sobre as curvas de polarização catódica,

indicando que a presença deste inibidor diminui a evolução de gás hidrogênio produzido no catodo. Estudos de polarização potenciodinâmica do aço carbono em HCl 1 mol L⁻¹, realizados por Ramezanzadeh e colaboradores (9), com folhas de amora mostraram que, as espécies fenólicas protonadas das folhas podem ser adsorvidas nos sítios catódicos na superfície do substrato através dos elétrons π do anel aromático. Além disso, o par de elétrons livres do heteroátomo presentes nos compostos fenólicos pode interagir com o orbital d vazio do ferro, permitindo a inibição anódica do aço carbono.

Foi possível estudar os processos cinéticos envolvidos, a partir da extrapolação das retas de Tafel, onde se obtém os parâmetros potencial de corrosão (E_{corr}) e densidade de corrente de corrosão (J_{corr}) e taxa de corrosão (W_{corr}), os quais são mostrados na Tabela 2, bem como os valores de eficiência de inibição (E.I.), determinados pela Equação (1).

Tabela 2 – Parâmetros de Tafel com base nos resultados dos ensaios de PP do aço carbono 1020 imerso em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de 40 mL de extrato aquoso chá de folha de amora e farinha de amora

Ensaio	E_{corr} (V)	J_{corr} (A/cm ²)	R_p (ohm cm ²)	W_{corr} (mm/ano)	E.I. (%)
<i>Branco</i>	- 0,428	22,60 x 10 ⁻⁵	0,762	5,23	-
<i>Farinha de Amora</i>	- 0,444	6,74 x 10 ⁻⁵	7,750	4,01	70,18
<i>Chá de Folhas de Amora</i>	- 0,473	1,98 x 10 ⁻⁵	34,400	1,07	91,24

Observa-se na Tabela 2 que a adição dos extratos aquosos de chá de folhas de amora e de farinha de amora promoveu o deslocamento do potencial de corrosão do aço carbono para valores mais negativos. A maior diferença entre E_{corr} do Branco e E_{corr} do inibidor foi de 48 mV, não sendo superior a ± 85 mV, indicando portanto, que os inibidores estudados atuam como inibidores mistos (9,12). Desta forma, o inibidor classificado como misto protege a superfície do aço carbono, inibindo a oxidação do ferro e a redução do íon hidrogênio do meio ácido. A maior eficiência de inibição (91,24%) foi verificada para o extrato aquoso de chá de folhas de amora.

Conclusões

A ação inibidora dos extratos estudados ocorreu tanto no ramo anódico, quanto no ramo catódico das curvas de polarização potenciodinâmicas, demonstrando que os extratos aquosos atuaram como inibidores mistos, embora o processo tenha sido mais proeminente sobre o processo catódico de desprendimento de hidrogênio.

Entre os dois insumos estudados, o extrato aquoso de chá de folhas de amora foi mais eficiente quanto a proteção do aço carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L⁻¹, que o extrato aquoso de farinha de amora, verificado pelo maior diâmetro do arco capacitivo no diagrama de Nyquist e pelo menor valor de densidade de corrente de corrosão. A inibição da corrosão com o extrato aquoso de folhas de chá de amora foi de 91,24% e com o extrato aquoso de farinha de amora foi de 70,18%.

Os resultados dos ensaios de impedância e polarização potenciodinâmica no estudo da avaliação inibidora de extratos aquosos de chá de folhas de amora e de farinha de amora na corrosão do aço carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹ indicam que tais extratos podem ser uma alternativa promissora na substituição de inibidores de corrosão com elevada toxicidade.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e à UERJ pelo apoio financeiro. Dalva C. B. do Lago e Lilian F. Senna agradecem também ao Programa Prociência.

Referências bibliográficas

- (1) CARDOSO, S.P.; GOMES, J.A.C.P.; HOLLAUER, E.; Avaliação de indicades de uso diverso como inibidores de corrosão; **Química Nova**, v.28, No. 5, 756-760, 2005.
- (2) ROSSI, C.G.F.T; JUNIOR, H.S.; MACIEL, M.A.M.; DANTAS, T.N.C.; Estudo comparativo da eficiência da difenilcarbazida e do óleo de coco saponificado microemulsionados na inibição da corrosão de aço carbono; **Química Nova**, Vol. 30, No. 5, 1128-1132, 2007.
- (3) Almeida, C.C.; Avaliação de Inibidores Verdes Microemulsionados na inibição à corrosão do aço carbono AISI 1020. **Dissertação** (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Rio Grande do Norte - UFRN, n.108. 2012.
- (4) 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.
- (5) OLIVEIRA, T.M.; CARDOSO, S.P.; Extrato de *Camellia sinensis* (L.) Kuntze (Theaceae) como inibidor de corrosão de origem vegetal; **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v.6, n. 1/2, 2014.
- (6) ZHISHEN, J.; MENGCHENG, T.; JIANMING, W.; The determination of flavanoid cotents in mulberry and their scavenging effects on superoxide radicals; **Food Chemistry**, Vol. 64., p. 555-559, 1999.
- (7) ZUANAZZI, J.A.S.; TALLINI, L.R.; PEDRAZZA, G.P.R.; BORDIGNON, S.A. de L.; COSTA, A.C.O.; STEPPE, M.; FUENTEFRIA, A.; Analysis of flavonoids in *Rubus erythrocladus* and *Morus nigra* leaves extracts by liquid chromatography and capillary electrophoresis; **Revista Brasileira de Farmacognosia**, n.29, p.219-227, 2015.
- (8) MOURA, N.F.; LOPES, T.J.; MENDES, C.E.; CASARIN, F. Experimental design of blackberry (*Rubus* sp.) drying process for production of flour enriched with bioactive compounds. **Braz. J. Food Technol.**, v. 19, e2016025, 2016. ROCHA, J. C.; GOMES, J. A.C.P.; D'ELIA, E. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solutions by fruit peel aqueous extracts. **Corrosion Science**, v. 52, n. 7, p. 2341-2348, 2010.
- (9) JOKAR, M.; SHAHRABIFARAHANI, T.; RAMENZANZADEH, B. Electrochemical and surface characterizations of *morus alba pendula* leaves extract (MAPLE) as a green corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.63, p. 436-452, 2016.

- (10) ROCHA, J. C.; GOMES, J. A.C.P.; D'ELIA, E. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solutions by fruit peel aqueous extracts. **Corrosion Science**, v. 52, n. 7, p. 2341-2348, 2010.
- (11) MEMON, A.A.; MEMON, N.; LUTHRIA, D.L.; BHANGER, M.I.; PITAFI, A.A.; Phenolic acids profiling and antioxidant potential of mulberry (*Morus Laevigata* W., *Morus Nigra* L., *Morus Alba* L.) leaves and fruits grown in Pakistan. **Polish Journal Of Food And Nutrition Sciences**. v.10, n.1, p.25-32, 2010.
- (12) MORAD, M. S.; EL-DEAN, A. M. K. 2,2'-dithiobis (3-cyano-4,6-dimethylpyridine): A new class of acid corrosion inhibitors for mild steel. **Corrosion Science**, v. 48, n. 11, p. 3398-3412, 2006.