

ESTUDO DE INIBIDOR VERDE À BASE DE AROEIRA (*MYRACRODRUON URUNDEUVA FR. ALLEM*) NO COMBATE À CORROSÃO DO AÇO CARBONO SAE J403 1020*

Vitória Lima de Souza¹

Walney Silva Araújo²

Francisco Belmino Romero³

Edilberto Rocha Silveira⁴

Adriana de Oliveira Sousa Leite⁵

Resumo

O uso de inibidores verdes na corrosão do aço carbono SAE J403 1020 configura-se como uma alternativa econômica e ambientalmente acessível, pois, em relação aos inibidores comerciais geralmente utilizados, são de fácil obtenção, já que são adquiridos a partir de vegetais, portanto, não oferecem risco ao meio ambiente. Assim, o presente trabalho tem como objetivo avaliar o uso das folhas de aroeira como inibidor de corrosão para o aço carbono SAE J403 1020, o qual é bastante utilizado na indústria e possui baixa resistência à corrosão. A escolha da aroeira se deu devido ao fato de a planta ter origem no Brasil e abundância no Nordeste do País, principalmente no Ceará. Para análise, foram utilizados como meio corrosivo: H₂SO₄ 0,1 M, NaCl 3,5% e NaCl (pH = 4,0); as concentrações do inibidor foram: 50, 200, 500 e 1000 ppm. Em relação aos ensaios eletroquímicos, utilizou-se: Potencial de Circuito Aberto (OCP), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Curvas de Polarização Linear (CP). Dessa forma, por meio da análise das técnicas mencionadas, conseguiu-se obter o comportamento do inibidor em relação ao material e ao meio, bem como avaliar qual o melhor meio para a utilização da aroeira como inibidor verde de corrosão.

Palavras-chave: Inibidores de corrosão; Aroeira; Aço carbono; Técnicas eletroquímicas.

STUDY OF GREEN CORROSION INHIBITOR MADE OF AROEIRA (*MYRACRODRUON URUNDEUVA FR. ALLEM*) IN CORROSION PREVENTION OF SAE J403 1020 CARBON STEEL

Abstract

The use of green inhibitors in the corrosion of SAE J403 1020 carbon steel is an economical and environmentally accessible alternative because, regarding to the commercial inhibitors generally used, they are easily obtainable, and since they are acquired from vegetables, don't represent a risk to the environment. Thus, the present work aims to evaluate the use of aroeira leaves as a corrosion inhibitor for SAE J403 1020 carbon steel, which is widely used in industry and has low corrosion resistance. The choice of aroeira was due to the fact that the plant is originated from Brazil and is abundant in the Northeast of the country, mainly in Ceará. For analysis, a corrosive medium was used: 0.1 M H₂SO₄, 3.5% NaCl and NaCl (pH = 4.0); the inhibitor concentrations were: 50, 200, 500 and 1000 ppm. In relation to the electrochemical techniques, Open Circuit Potential (OCP), Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) and Linear Polarization Curves (CP) were used. Thus, through the analysis of the mentioned techniques, it was possible to obtain the behavior of the inhibitor in relation to the material and the medium, as well as to evaluate the best medium for the use of aroeira as a green corrosion inhibitor.

Keywords: Corrosion inhibitors; Aroeira; Carbon steel; Electrochemical techniques.

¹ *Graduanda em Engenharia Metalúrgica, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará (UFC), Fortaleza, Ceará, Brasil.*

² *Professor, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, UFC, Fortaleza, Ceará, Brasil.*

³ *Professor LD, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, UFC, Fortaleza, Ceará, Brasil.*

⁴ *Professor, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, UFC, Fortaleza, Ceará, Brasil.*

⁵ *Professora, Centro de Ciências Tecnológicas, Universidade de Fortaleza, Fortaleza, Ceará, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

Na indústria metalúrgica, o uso de metais como materiais de tubulações, equipamentos e como matéria-prima é fundamental. Dessa forma, a corrosão é um fenômeno que atinge significativamente esse tipo de indústria, pois a deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejáveis, sofridas pelo material, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais [1]. Assim, para evitar tais e maiores transtornos, são empregadas técnicas de modo a controlar a corrosão, considerando o material metálico, o meio corrosivo e as condições operacionais. Uma delas é o uso de inibidores de corrosão, que atuam nessas condições e no meio corrosivo, reduzindo o fenômeno da corrosão. Os inibidores de corrosão são substâncias que, quando adicionadas em pequenas quantidades a um ambiente potencialmente corrosivo para um metal ou liga, efetivamente reduzem a velocidade de corrosão, diminuindo a tendência da reação do metal ou da liga com o meio [2], portanto, têm como objetivo principal criar uma película de proteção entre o substrato metálico e o eletrólito (meio corrosivo) e assim, são de suma importância para as indústrias metalúrgicas, visto que contribuem para o aumento da vida útil dos materiais.

Entretanto, são utilizados, geralmente, inibidores de corrosão comerciais, que muitas vezes possuem composição química desconhecida, sendo potencialmente tóxicos ao meio ambiente. Devido à necessidade de se desenvolver produtos que não oferecem riscos ao meio ambiente, iniciou-se o emprego de inibidores de corrosão naturais, também chamados de inibidores verdes, derivados de segmentos de vegetais. Assim, a relação eficiência/concentração é o critério mais importante para verificar a eficiência de um inibidor. Alta proteção com baixa concentração de inibidor é recomendada pela vantagem econômica e pela facilidade em se manter a concentração do inibidor apropriada, evitando quantidade insuficiente para inibição [3].

Dessa forma, o objetivo do trabalho é avaliar o uso das folhas de aroeira (*Myracrodruon urundeuva Fr. Allem*) como inibidor de corrosão para o aço carbono SAE J403 1020, utilizando-se de técnicas eletroquímicas, tais como: Potencial de Circuito Aberto (OCP), Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), avaliada por meio dos Diagramas de Nyquist, e Curvas de Polarização Linear (CP). A partir dessas técnicas, é possível observar o comportamento do inibidor em relação ao eletrólito e ao substrato metálico. Assim, por meio do Potencial de Circuito Aberto pode-se ter uma ideia inicial da interação do substrato metálico com o eletrólito e a influência do inibidor; posteriormente, utilizando-se a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica mediante os Diagramas de Nyquist entende-se o aumento/diminuição da resistência do aço carbono SAE J403 1020 à corrosão devido à presença do inibidor, bem como se avalia pela densidade de corrente nas Curvas de Polarização Linear.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

Preparo das soluções

O extrato advindo da aroeira foi cedido pelo Laboratório de Análise Fitoquímica de Plantas Medicinais, do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, da Universidade Federal do Ceará (UFC). As soluções foram preparadas a partir da pesagem do extrato, de acordo com as concentrações requeridas (50, 100, 200, 500 e 1000 ppm); em seguida, as amostras foram solubilizadas nas soluções de H_2SO_4 0,1 M, NaCl 3,5% e NaCl (pH = 4,0), em banho ultrassônico por 3 minutos. O controle do pH foi dado por solução de HCl 1,0 M em um pHmetro.

Preparo dos corpos de prova

O material utilizado nos corpos de prova foi o aço carbono SAE J403 1020, o qual foi cortado e embutido em resina epóxi, sendo conectado a um fio de cobre. Posteriormente, para a realização dos ensaios eletroquímicos, as amostras foram lixadas por meio de lixas d'água das seguintes granulometrias: 120, 220, 320, 400 e 600 *mesh*. Após o lixamento, as amostras foram lavadas com água destilada, afim de retirar qualquer resíduo, sendo em seguida secas com jatos de ar quente.

Ensaio eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram conduzidos a partir de uma célula de três eletrodos: como eletrodo de trabalho, utilizou-se o aço carbono SAE J403 1020, o eletrodo de referência utilizado foi $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(aq)}$ (KCl saturado), e uma placa de platina foi utilizada como contra eletrodo. Os eletrólitos foram: H_2SO_4 0,1 M, NaCl 3,5% e NaCl (pH= 4,0). As medidas eletroquímicas foram feitas em um Potenciostato/Galvanostato, modelo PGSTAT30 (*Autolab, Metrohm-Eco Chemie*), e a coleta de dados foi feita através do software Nova v.1.11.2.

Em relação ao Potencial de Circuito Aberto (OCP), foram utilizados tempos de imersão para a estabilização do potencial – para as amostras cujo eletrólito foi H_2SO_4 0,1 M, as concentrações do inibidor foram 200, 500 e 1000 ppm, e os tempos de imersão de 1h, 3h e 24h; no caso das amostras cujo eletrólito foi NaCl 3,5%, utilizou-se 50, 200, 500 e 1000 ppm do extrato, sendo o tempo de imersão igual a 3h; ademais, em relação ao eletrólito de NaCl com pH = 4,0, utilizou-se 50, 200, 500 e 1000 ppm de inibidor, sendo o tempo de imersão equivalente a 1h.

Os ensaios de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizados após a estabilização do potencial de circuito aberto (1h), sendo utilizada como faixa de frequência para o ensaio de 100 kHz até 6 mHz, com um sinal de 10 mV de amplitude de perturbação.

Para as Curvas de Polarização Linear (CP), foi feita varredura anódica e catódica de -0,4 mV até 1V, com relação ao Potencial de Circuito Aberto realizado em 1h.

A área das superfícies metálicas utilizadas na realização dos ensaios foi de aproximadamente 0,45 cm^2 e os mesmos foram realizados em temperatura ambiente.

2.2 Resultados e Discussão

Potencial de Circuito Aberto

A medição do potencial de circuito aberto trata-se do acompanhamento do potencial (V) da amostra em função do tempo de circuito aberto, ou seja, sem aplicação de potencial ou corrente a partir de fontes exteriores, tendo como finalidade acompanhar a tendência à corrosão de um material dentro de uma solução [4].

As figuras abaixo mostram as curvas de Potencial de Circuito Aberto para as soluções de H_2SO_4 0,1 M, NaCl 3,5% e NaCl pH = 4,0.

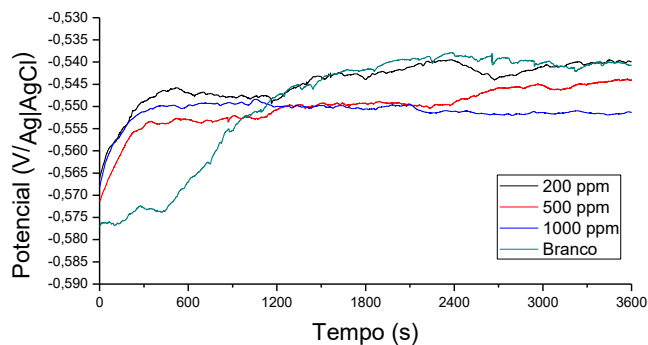


Figura 1. Curvas de Potencial de Circuito Aberto para o aço carbono SAE J403 1020 em H_2SO_4 0,1 M.

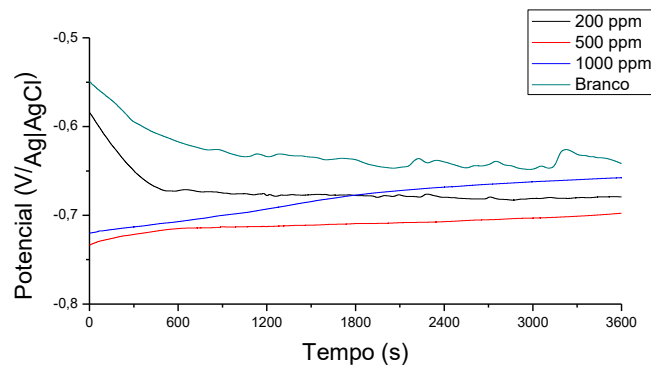


Figura 2. Curvas de Potencial de Circuito Aberto para o aço carbono SAE J403 1020 em NaCl 3,5%.

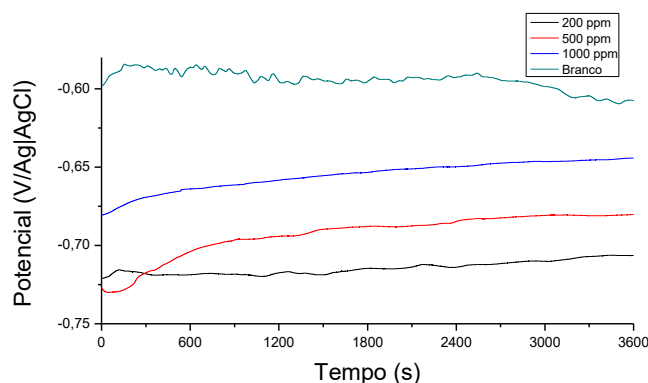


Figura 3. Curvas de Potencial de Circuito Aberto para o aço carbono SAE J403 1020 em NaCl pH = 4,0.

Em relação ao potencial de circuito aberto, pode-se observar que a adição do inibidor para a solução de H_2SO_4 0,1 M (Figura 1) provocou um deslocamento do potencial para valores mais positivos em relação ao sistema sem inibidor, o que indica uma maior resistência do material na presença da aroeira. Assim, é possível inferir que, pelas curvas, que concentrações menores de inibidor são mais eficientes na proteção do material. Para a solução de NaCl 3,5% (Figura 2), a adição do inibidor provocou um decaimento para as curvas de 200 ppm e Branco (sem inibidor), indicando que o material está sofrendo corrosão; as curvas de 500 e 1000 ppm apresentaram tendência a valores mais positivos, indicando resistência à corrosão. Além disso, para a solução de NaCl pH = 4,0 (Figura 3), houve deslocamento maior para valores mais positivos nas curvas de 500 e 1000 ppm.

Por meio da análise geral das curvas, entende-se que as concentrações utilizadas nesses casos não foram as ideais, principalmente quando comparadas à condição de ausência do inibidor. Assim, as medições do potencial de circuito aberto não são suficientes para concluir a eficiência do inibidor; para isso, foram utilizadas técnicas mais precisas, como espectroscopia de impedância eletroquímica e curva de polarização linear, além de mudanças nas concentrações e avaliações em outros tempos de imersão.

De acordo com as figuras 1, 2 e 3, pode-se constatar que, aparentemente, a escolha das concentrações do inibidor não foi tão efetiva na redução do processo corrosivo em relação às amostras sem a presença do inibidor, pois o deslocamento das curvas para potenciais mais positivos é um indício de que há diminuição do processo corrosivo para posterior estabilização do potencial, porém isso não ocorreu de um modo geral. *Frauches-Santos et al.* estudaram a adsorção das moléculas que compõem o inibidor sobre a superfície metálica, sendo esse um fator importante que bloqueia os sítios ativos sobre a superfície, reduzindo a taxa de corrosão.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A impedância constitui-se como a resistência que o eletrólito em contato com a superfície metálica impõe à transferência de corrente elétrica. Assim, para o presente trabalho, estuda-se a influência da presença do inibidor na resistência à corrosão da superfície metálica.

- **Diagramas de Nyquist**

Para avaliar mais precisamente a eficiência do inibidor, utilizou-se os diagramas de Nyquist como espectroscopia de impedância eletroquímica. As figuras abaixo ilustram os diagramas para as soluções de H_2SO_4 0,1 M (com 1h, 3h e 24h de imersão e concentrações de 200, 500, 1000 ppm e sem inibidor), NaCl 3,5% (com 3h de imersão e concentrações de 50, 200, 1000 ppm e sem inibidor), NaCl pH = 4,0 (com 1h de imersão e concentrações de 50, 200, 1000 ppm e sem inibidor).

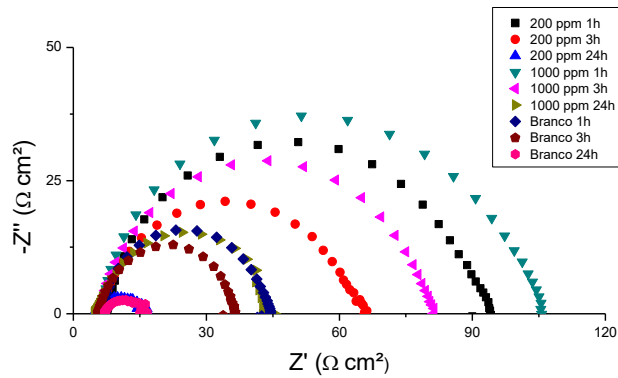


Figura 4. Diagramas de Nyquist para o aço carbono SAE J403 1020 em H_2SO_4 0,1 M.

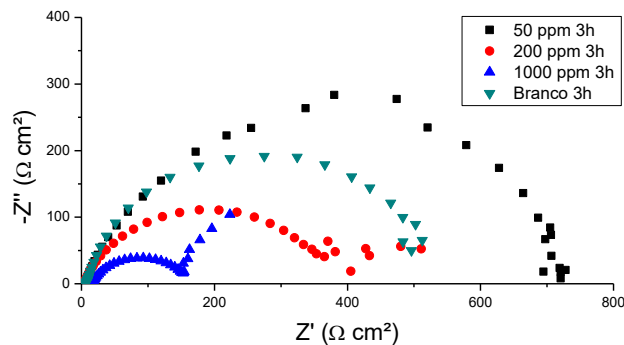


Figura 5. Diagramas de Nyquist para o aço carbono SAE J403 1020 em NaCl 3,5%.

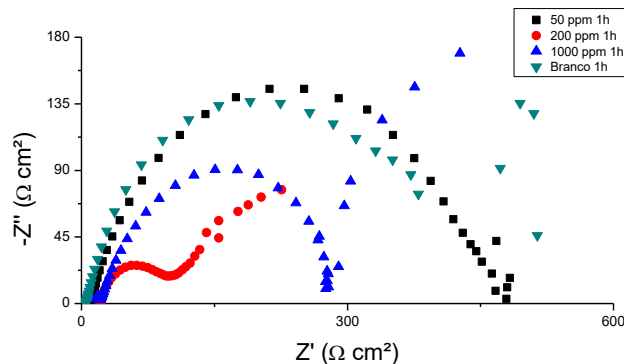


Figura 6. Diagramas de Nyquist para o aço carbono SAE J403 1020 em NaCl pH = 4,0.

A reação eletroquímica da impedância pode ser adequada a um circuito elétrico equivalente. Sabendo que o eixo horizontal do diagrama de Nyquist representa a impedância real do circuito equivalente e o eixo vertical do diagrama representa a impedância imaginária (complexa), pode-se, pelo comportamento do semicírculo, inferir se o material está mais ou menos resistente à corrosão, analisando-se principalmente o eixo horizontal. Dessa maneira, para a Figura 4, pode-se observar que, para a solução de H_2SO_4 0,1 M, a amostra de 1000 ppm de concentração do inibidor e imersão de 1h obteve o melhor desempenho em comparação com as outras. Houve também bom desempenho para a amostra de 200 ppm de concentração de inibidor com 1h de imersão. As amostras sem a presença do inibidor, entretanto, apresentaram os piores desempenhos, indicando que, para esse eletrólito, o inibidor aumenta a resistência à corrosão do material.

Para a Figura 5, na qual a solução é NaCl 3,5%, pode-se verificar que a menor concentração (50 ppm) com 3h de imersão promoveu maior resistência em relação às concentrações maiores e à amostra sem inibidor.

Em relação à Figura 6, com a solução de NaCl pH = 4,0 e 1h de imersão, foi possível aumentar a resistência do material de acordo com as concentrações do inibidor. Entretanto, assim como na Figura 5, uma concentração menor de inibidor oferece uma resistência maior à corrosão.

A técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica também fornece um parâmetro importante, que é a Resistência de Polarização (R_p). A resistência de polarização R_p é a resistência elétrica devida à reação eletroquímica [4]. Para os ensaios realizados, esse parâmetro foi dado pelo software Nova v.1.11.2 e os resultados estão apresentados nas tabelas seguintes.

Tabela 1. Resistência de Polarização para H_2SO_4 0,1 M

Concentração do inibidor/Tempo de imersão	1h	3h	24h
Branco	84,79	68,69	21,41
200 ppm	192,71	132,77	26,42
1000 ppm	219,94	167,85	86,13

Todos os valores são dados em Ohm (Ω)

Tabela 2. Resistência de Polarização para NaCl 3,5%

Concentração do inibidor/Tempo de imersão	3h
Branco	1198,60
50 ppm	1616,20
200 ppm	872,37
1000 ppm	342,04

Todos os valores são dados em Ohm (Ω)

Tabela 3. Resistência de Polarização para NaCl pH = 4,0

Concentração do inibidor/Tempo de imersão	1h
Branco	950,02
50 ppm	1020,4
200 ppm	212,09
1000 ppm	588,61

Todos os valores são dados em Ohm (Ω)

Em relação ao eletrólito H_2SO_4 0,1 M (Tabela 1), analisando-se os tempos de imersão, pode-se constatar uma diminuição da resistência de polarização de acordo com o aumento do tempo de imersão. Além disso, por meio das concentrações de inibidor, houve um aumento da resistência conforme o aumento da concentração.

Para o eletrólito NaCl 3,5% (Tabela 2), em 3h de imersão o valor da resistência de polarização manteve-se menor para o aumento da concentração de inibidor, entretanto, em relação à ausência do inibidor, a amostra de 50 ppm apresentou maior resistência.

De acordo com a solução de NaCl pH = 4,0, em 1h de imersão a resistência de polarização aumentou quando comparadas as concentrações sem inibidor e com 50 ppm de inibidor, diminuiu quando se aumentou para 200 ppm e aumentou quando a concentração foi 1000 ppm, porém, em relação à de 50 ppm, ainda manteve-se baixa.

Os diagramas de Nyquist obtidos para os eletrólitos estudados (Figuras 4, 5 e 6) obtiveram os seguintes comportamentos: para a solução de H_2SO_4 0,1 M, houve diminuição da resistência conforme o aumento do tempo de imersão e aumento da mesma conforme o aumento da concentração de inibidor, o que também foi comprovado na Tabela 1 com a resistência à polarização.

Em relação à solução de NaCl 3,5%, para todos os casos a presença de inibidor não contribuiu para a redução do processo corrosivo em relação ao tempo de imersão de 3h.

Para a solução de NaCl pH = 4,0 com 1h de imersão, a concentração de 50 ppm de inibidor foi a mais eficiente em todos os casos, o que, quando comparada às outras concentrações, indica que uma concentração menor é suficiente para a redução do processo corrosivo.

Curvas de Polarização Linear

A polarização de um eletrodo por meio de um potenciostato conduz ao levantamento de uma curva de polarização que não é mais representativa da polarização de uma única reação, mas, sim, do efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre o eletrodo [4].

Assim, as curvas de polarização linear para os eletrólitos de H_2SO_4 0,1 M, NaCl 3,5% e NaCl pH = 4,0 estão apresentadas a seguir.

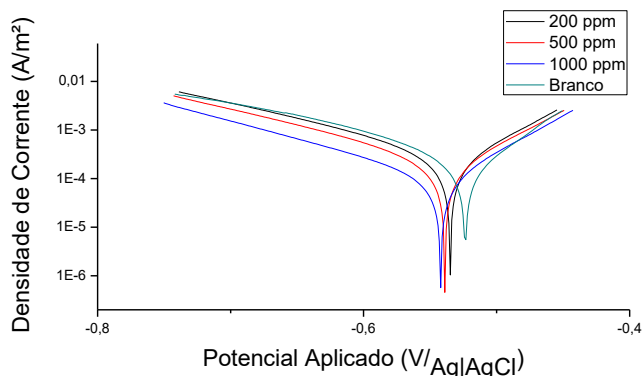


Figura 7. Curvas de Polarização para o aço carbono SAE J403 1020 em H_2SO_4 0,1 M.

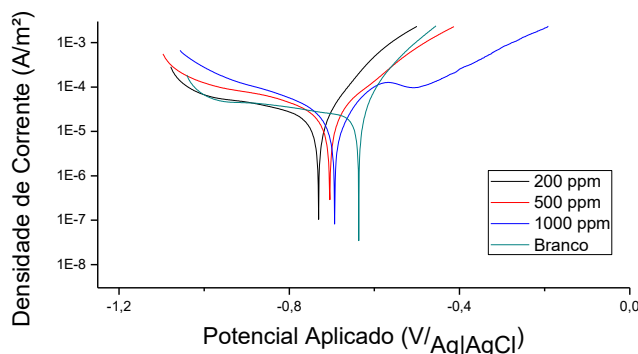


Figura 8. Curvas de Polarização para o aço carbono SAE J403 1020 em NaCl 3,5%.

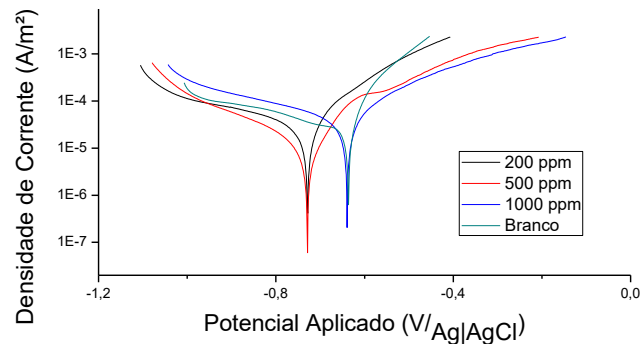


Figura 9. Curvas de Polarização para o aço carbono SAE J403 1020 em NaCl pH = 4,0.

Analisando-se as figuras 7, 8 e 9, pode-se perceber que, com exceção da figura 8 (NaCl 3,5%), nas figuras 7 e 9 há uma tendência do deslocamento das curvas para a diminuição da densidade de corrente em relação à amostra sem a presença do inibidor, o que confirma a atuação do mesmo na redução do processo corrosivo.

Os resultados para as curvas de polarização linear das figuras 7, 8 e 9 indicam que, para H₂SO₄ 0,1 M, a concentração de 500 ppm apresentou a menor densidade de corrente, seguida das concentrações de 1000 e 200 ppm, respectivamente. Para NaCl 3,5%, os resultados estão de acordo com os de impedância apresentados, pois também há um desempenho melhor da amostra sem a presença do inibidor. Em relação a NaCl pH = 4,0, a menor densidade de corrente ocorreu na concentração de 500 ppm, seguida por 1000 e 200 ppm, respectivamente.

3 CONCLUSÃO

O uso de inibidores de corrosão é de extrema importância na indústria metalúrgica, visto que eles de fato reduzem o processo corrosivo - a utilização de inibidores verdes demonstra, além de preocupação ambiental, econômica, devido ao fácil acesso a essas substâncias. Além disso, a utilização de concentrações menores de inibidor com melhores resultados também comprova a importância econômica.

Apesar da concentração ser um fator importante, o tempo de imersão do inibidor no eletrólito também se mostrou relevante, por exemplo, na solução de H₂SO₄ 0,1 M, em que foi visto que o aumento do tempo de imersão provocou uma diminuição da resistência à corrosão do material. Em relação aos meios escolhidos, a aroeira atuou de forma mais eficiente em NaCl 3,5% com 3h de imersão e com 50 ppm de inibidor.

Dessa forma, o estudo da relação do inibidor com o eletrólito e a superfície metálica de acordo com parâmetros de tempo e concentração é fundamental para que se compreenda o comportamento do inibidor e que se possa, enfim, reduzir o processo de corrosão, aumentando a vida útil de materiais e evitando perdas. *Obot et. al.* mostraram que o mecanismo de inibição pode ser baseado na adsorção no inibidor na superfície do metal.

Raja et al. afirmaram que há relatos de inibição com até 98% de eficiência para os inibidores biodegradáveis e que esses estão emergindo como potenciais inibidores devido sua biodegradabilidade, fácil disponibilidade e natureza não tóxica.

Agradecimentos

Universidade Federal do Ceará (UFC); Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES); Laboratório de Pesquisa em Corrosão (LPC); Petrobrás.

REFERÊNCIAS

- 1 GENTIL, 2011, V., 1996, Corrosão. 3 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.
- 2 SHREIR, L. L., Corrosion. Vol. 2, New York, John Wiley & Sons, 1963.
- 3 CARDOSO, S. P., 2005, *Avaliação Experimental e Teórica de Potenciais Inibidores de Corrosão para Aços em Ácido Clorídrico*, Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- 4 WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. São Paulo, EDUSP, 2003.
- 5 FRAUCHES-SANTOS, C. et al. *A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos*. Rev. Virtual Quim., 2014;6(2):293-309.
- 6 COSTA, Stefane Nunes. *Compostos derivados do imidazol como inibidores da corrosão do aço carbono em meio ácido*. 2017. 71 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Ciências de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.
- 7 GOYAL, M. et al. *Anti-corrosion performance of eco-friendly inhibitor (2-aminobenzyl) triphenylphosphonium bromide ionic liquid on mild steel in 0.5 M sulfuric acid*. Journal of Molecular Liquids 261 (2018) 162–173.
- 8 RAJA, P. B. et al. *Natural products as corrosion inhibitor for metals in corrosive media – A review*. Materials Letters 62 (2008) 113–116.
- 9 OBOT, I. B. et al. *8-Hydroxyquinoline as an alternative green and sustainable acidizing oilfield corrosion inhibitor*. Sustainable Materials and Technologies 14 (2017) 1–10.
- 10 CASALETTO, M. P. et al. *Inhibition of Cor-Ten steel corrosion by “green” extracts of Brassica campestris*. Corrosion Science 136 (2018) 91–105.