

## Uso de extratos naturais como inibidores de corrosão para o aço AISI 304

Juliana Araujo da Silva<sup>a\*</sup>, Graziella Sarpe Capoa<sup>a</sup>, Maurício Masaru de Souza Ribeiro<sup>a</sup>, Maurício Marques Pinto da Silva<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Faculdade São Bernardo, São Bernardo do Campo, 09715-020, São Paulo, Brasil.

\*julianaraujo33@gmail.com

Recebido: 6 agosto 2018 / Aceito: 22 setembro 2018 / Publicado online: 2 janeiro 2019

### Resumo

Essa pesquisa objetivou analisar a aplicação de extratos naturais na inibição de corrosão do aço AISI 304 em meio ácido. Os extratos aquosos e etanólicos das folhas desidratadas e moídas de *Ilex paraguariensis* A.St.-Hil e *Camellia sinensis* (L.) Kuntze, que foram obtidas na Zona Cerealista da cidade de São Paulo, foram previamente analisadas granulometricamente e submetidas à agitação magnética. A avaliação da proteção à corrosão foi feita com a imersão de placas de aço em alíquotas dos extratos aquosos e etanólicos durante 30 minutos. O potencial de corrosão (E<sub>corr</sub>) foi determinado utilizando eletrodo de calomelano saturado como referência. Na ausência de inibidores (ensaio preliminar), o E<sub>corr</sub> foi igual a -158 mV/ECS. O E<sub>corr</sub> do extrato aquoso de *I. paraguariensis* foi de -138 mV/ECS e o de *C. sinensis* -149 mV/ECS. Os extratos etanólicos de *I. paraguariensis* e *C. sinensis* apresentaram E<sub>corr</sub> iguais a -58 e -143 mV/ECS, respectivamente. Apenas o extrato etanólico da *Ilex paraguariensis* apresentou resultado significativo na inibição do processo corrosivo no metal em estudo; desta forma, este apresenta potencial uso como inibidor de corrosão do aço AISI 304.

*Palavras-chave:* Anticorrosivos, *Camellia sinensis*, *Ilex paraguariensis*.

## Use of natural extracts as corrosion inhibitors for AISI 304 steel

### Abstract

This research is based on the application of natural extracts in the inhibition of corrosion of AISI 304 steel in acid solution. The aqueous and ethanolic extracts of the dehydrated and ground leaves of *Ilex paraguariensis* and *Camellia sinensis*, which were obtained in the Cereal Zone of the city of São Paulo, were previously analyzed granulometrically and submitted to magnetic stirring. The evaluation of the corrosion protection was done with the immersion of steel plates of aqueous and ethanolic extracts for 30 minutes. The corrosion potential (E<sub>corr</sub>) was determined using a saturated calomel electrode as reference. In the absence of inhibitors (preliminary test) the E<sub>corr</sub> was equal to -158 mV / ECS. However, in the presence of *I. paraguariensis* aqueous extract, the E<sub>corr</sub> was -138 mV/ECS and -149 mV/ECS for the aqueous extract of *C. sinensis*. The ethanolic extracts of *I. paraguariensis* and *C. sinensis* presented potential corrosion results of -58 mV / ECS and -143 mV/ECS, respectively. Only the ethanolic extract of *I. paraguariensis* presented significant results in the inhibition of the corrosive process in the metal study, thus, the ethanolic extract of *I. paraguariensis* presents potential use as corrosion inhibitor for AISI 304.

*Keywords:* Anticorrosive, *Camellia sinensis*, *Ilex paraguariensis*.

### Introdução

A corrosão é definida como um fenômeno natural comum em diversos tipos de metais, sendo o resultado de reações químicas ou eletroquímicas entre o metal e o ambiente, podendo estar relacionado à esforços mecânicos, causando a degradação e até a perda do metal. Para cada tipo de metal existem inibidores distintos, que devem ser selecionados anteriormente. Essa prática é bastante comum na indústria para reduzir os gastos com manutenção de elementos metálicos que sofrem com a corrosão (Távora, 2007).

Três métodos de inibição de corrosão são os mais comuns: o método eletroquímico, o de proteção anódica e catódica (revestimentos orgânicos) e a inibição da reação catódica ou

anódica utilizando agentes que reagem com os produtos da corrosão (Costa, 2017). A maioria dos agentes inibidores utilizados em indústrias são compostos orgânicos (Rocha & Gomes, 2017).

Os inibidores de corrosão químicos podem ser potencialmente poluidores, por este motivo, atuais estudos estão pesquisando a eficiência de extratos de plantas ou materiais biodegradáveis para realizar esta função, podendo levar à formação de filmes na superfície do metal, devido à presença de compostos como alcaloides, flavonoides, entre outros (Rocha & Gomes, 2017).

Nesse contexto, diversos estudos têm sido feitos sobre o potencial de extratos naturais como inibidores verdes contra a

corrosão de metais (Teixeira, Santos, Rezende & D'Elia, 2015; Nabel, Salah & Mona, 2013; Loto, Loto, Popoola, 2011). A substituição dos compostos orgânicos por outros de origem natural e renovável, como extratos naturais (inibidores verdes), podem contribuir para a diminuição da degradação ambiental.

A erva mate (*I. paraguariensis*) é uma espécie vegetal nativa das regiões subtropicais e temperadas da América do Sul, o extrato desta erva e de outras folhas pode ser utilizado como inibidor de corrosão para aço inoxidável em soluções ácidas (Santos et al., 2017).

O extrato de folhas de chás preto e verde (*C. sinensis*) também tem sido pesquisada quanto à sua utilização na inibição da corrosão, por conter polifenóis monoméricos e catequinas que inibem a corrosão (Teixeira et al., 2015).

Essa pesquisa objetivou analisar a aplicação de extratos naturais na inibição de corrosão do aço AISI 304 em meio ácido.

## Material e Métodos

Os inibidores verdes foram preparados obtendo-se extratos aquosos e etanólicos das folhas desidratadas e moídas com auxílio de almofariz e pistilo de *I. paraguariensis* e *C. sinensis*, que foram obtidas na Zona Cerealista da cidade de São Paulo.

Utilizaram-se 10 g do material previamente analisados granulometricamente com peneira de 65 Tyler com abertura de 212  $\mu\text{m}$ , submetidos à agitação magnética (com 100 mL de água fervente por 60 minutos) e filtradas em papel filtro. Outra extração sob agitação foi realizada utilizando etanol (grau P.A.) como solvente de extração em temperatura ambiente.

As placas de aço inoxidável austenítico tipo ABNT 304 (680 x 120 x 1 mm) foram lixadas manualmente (320, 400 e 600 mesh), até a remoção de resíduos de sujeira acumulados no local, lavadas com água destilada e secas em corrente de ar quente, conforme a norma ASTM-A967-05.

A avaliação da proteção à corrosão foi por meio da imersão das placas em alíquotas dos inibidores, durante 30 minutos em meio natural, à temperatura ambiente. Em seguida, as placas foram expostas em meio corrosivo por um período de 60 minutos, com a imersão em solução de ácido clorídrico (HCl 0,10 mol L<sup>-1</sup>).

A variável resposta foi a diferença de potencial entre a placa e a solução (Potencial de circuito aberto - Eca), utilizando eletrodo de calomelano saturado (ECS) como referência na determinação do potencial de corrosão (Ecorr), sendo determinada no seguinte padrão: a cada minuto nos primeiros 10 minutos; a cada 2 minutos até completar 20 minutos e, a cada 5 minutos até o período de 60 minutos, tempo suficiente para determinação do valor de Ecorr. Os dados foram obtidos em duplicata. Um ensaio preliminar foi realizado, submetendo as placas diretamente ao meio corrosivo (HCl) sem tratamento com os extratos naturais.

Para analisar os efeitos dos extratos de *I. paraguariensis* e *C. sinensis* como inibidores de corrosão, trataram-se estatisticamente os dados de Ecorr utilizando-se o teste t pareado.

## Resultados e Discussão

As placas de aço AISI 304 na presença de inibidores apresentaram valores de Ecorr menos negativos, mais próximos de zero, em relação ao ensaio preliminar (Tabela 1).

**Tabela 1.** Valores médios de potencial de circuito aberto (Eca (mV/ECS) obtidos na presença e ausência de extratos naturais (Et: etanólico e Aq: aquoso) e no ensaio preliminar (HCl 0,10 mol·L<sup>-1</sup>) nas diferentes faixas de tempo analisadas.

Tempo (min.)	HCl	<i>Ilex paraguariensis</i>		<i>Camellia sinensis</i>	
		Et	Aq	Et	Aq
0-10	-199 ± 19	-44 ± 4	-171 ± 4	-191 ± 23	-194 ± 17
12-20	-176 ± 2	-60 ± 9	-158 ± 3	-164 ± 3	-170 ± 3
25-40	-169 ± 3	-68 ± 3	-148 ± 4	-154 ± 4	-160 ± 3
45-60	-161 ± 2	-57 ± 7	-140 ± 2	-145 ± 2	-152 ± 3
VE*	-158 ± 1	-58 ± 4	-138 ± 7	-143 ± 3	-149 ± 2

\* Valor de Ecorr. O HCl foi utilizado na concentração 0,10 mol L<sup>-1</sup>.

O ensaio preliminar apresentou Ecorr médio igual a -158 mV/ECS em um tempo de 60 minutos. Já em presença de extrato aquoso de *I. paraguariensis* o Ecorr foi de -138 e -149 mV/ECS para o extrato aquoso de *C. sinensis*. Os extratos etanólicos de *I. paraguariensis* e *C. sinensis*, neste mesmo tempo, apresentaram valores de potencial de corrosão de -58 e -143 mV/ECS, respectivamente.

O valor menos negativo indica uma menor atividade corrosiva do aço, Carvalho (2015) também notou o comportamento de deslocamento do Eca para valores mais positivos para o aço carbono 1020 tratado com extrato natural.

As moléculas dos inibidores geram um filme protetor, adsorvendo na superfície metálica, o que leva à capacidade protetora de corrosão. Esta adsorção e eficiência estão relacionadas com a estrutura química e propriedades físico-químicas do composto como, o grupo funcional, estrutura eletrônica da molécula, tamanho e comprimento da molécula, o tipo de ligação química e sua força, a capacidade de interligação, solubilidade ao meio, entre outros (Nabel et al., 2013).

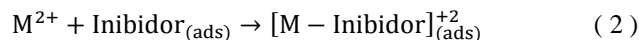
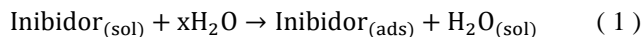
Os compostos responsáveis pela ação antioxidante no *C. sinensis* e na *I. paraguariensis*, de acordo com Saito (2007), são os fenólicos, as folhas em base seca apresentam cerca de 10 a 20% destes compostos. Dentre outras características, os compostos fenólicos são responsáveis pela coloração das folhas e a capacidade de neutralizar radicais livres de oxigênio: estes compostos podem desempenhar atividades antioxidantes devido as suas características estruturais, como a afinidade com metais (Loto et al., 2011).

Esta afinidade se dá devido a ação como agente quelante dos compostos naturais, onde é realizada a ligação com o íon metálico em dois locais da molécula no grupo orto-difenólico dos dois anéis benzênicos de sua estrutura: este mecanismo da adsorção do filme protetor na superfície metálica pode ser representado por equações (Rocha, Gomes & D'Ela, 2014 e Khan, Khaodhir & Rotwiron, 2015).

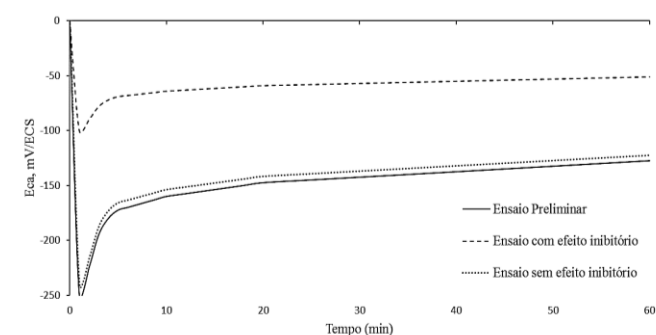
Segundo as equações 1 e 2, a molécula de inibidor que está presente na solução (Inibidor (sol)), substitui a molécula de água adsorvida na superfície metálica (H<sub>2</sub>O (ads)), não necessariamente obedecendo a proporção de 1:1. Para esta equação: (sol) significa molécula dissolvida na solução, (ads) moléculas adsorvidas na superfície, e "x" o número de

moléculas de água que serão substituídas (Khan et al., 2015).

Depois da primeira etapa de substituição das moléculas de água adsorvidas, o inibidor pode se combinar com os íons metálicos ( $M^{2+}$ ), que são gerados devido ao processo de oxidação, formando um complexo (Brandão, 2006).



Este mecanismo é ilustrado graficamente (Figura 1) onde, foi possível observar a tendência de comportamento da placa metálica em estudo, quando atacada pelo meio corrosivo em presença e em ausência dos extratos naturais. A curva de Eca para o extrato etanólico de *I. paraguariensis* foi a única, que mostrou comportamento inibitório de corrosão, as curvas de Eca dos demais extratos foram semelhantes ao ensaio preliminar, sendo assim, não apresentaram efeito inibitório.



**Figura 1.** Comparação dos valores de Eca no efeito inibitório de extratos naturais na corrosão do aço AISI 304 em meio de HCl.

No contato inicial do metal com o meio corrosivo, a tendência do valor de Eca é subir abruptamente devido à busca do equilíbrio, nos 10 primeiros minutos do ensaio preliminar, os valores de Eca variaram de forma não linear. Este comportamento pode indicar o ataque inicial da solução de ácido clorídrico à placa de aço já que, segundo Tussolini, Spagnol, Gomes, Cunha & Rodrigues (2007), o aço tipo ABNT 304 não resiste a ácidos como o clorídrico diluído, sendo necessária a adição de inibidores de corrosão para que o mesmo não degrade.

Na placa tratada com inibidores naturais, nos mesmos dez primeiros minutos, os valores de Eca se apresentaram menos negativos do que o ensaio preliminar. Porém, ocorreu a oxidação do metal, indicado por valores de Eca mais negativos, conforme liberaram-se os íons provenientes da oxidação, estes reagiram com a molécula do inibidor formando o complexo que foi responsável pela eficiência inibitória da corrosão (valor de Ecorr estabilizado).

Assim, pode-se inferir que o efeito de adsorção das moléculas orgânicas (compostos polifenólicos ou heterocíclicos) presentes no extrato de *C. sinensis* e *I. paraguariensis* provavelmente contribuíram na preservação do aço, com a formação de uma película protetora (Rocha & Gomes, 2017)

Segundo Singh, Ahamad & Singh (2011), em seu estudo

do efeito inibitório de corrosão por compostos naturais, a eficiência na redução no potencial de corrosão na superfície metálica de aço carbono atacada por ácido clorídrico, também foi atribuída a formação de um filme protetor do extrato de *Pongamia pinnata*.

Então, pôde-se testar que as diferenças (analisadas pelo teste-t pareado) entre o ensaio preliminar e com inibidores etanoicos são diferentes de zero, em que o extrato de *I. paraguariensis* apresentou valor 86% menor e o extrato de *C. sinensis* 7%, ou seja, a proteção contra a corrosão se mostrou mais eficiente em soluções etanólicas, para o extrato de *I. paraguariensis* devido à ação polar e apolar do etanol, para o extrato de *C. sinensis* o efeito inibitório não se mostrou tão significativo.

Inicialmente a parte apolar do solvente removeu óleos, graxas, pigmentos e esteróis, que podem estar presentes nos extratos naturais, o que facilitou a extração dos compostos de interesse, onde a parte polar extraiu as substâncias polifenólicas, como os flavonoides. As soluções aquosas de ambos os extratos naturais em estudo, teriam melhor eficácia, se antes fosse realizada uma etapa de extração de impurezas (moléculas não importantes para o presente estudo) através de um solvente apolar (Rocha et al., 2014).

## Conclusões

Dentre os extratos analisados, o extrato etanólico de *I. paraguariensis*, apresentou valor significativamente melhor que o ensaio preliminar, para a amenização do efeito corrosivo sobre a placa do aço AISI 304 nas condições experimentais avaliadas.

Para validação do potencial uso de *C. sinensis* e *I. paraguariensis* como inibidores de corrosão para o aço AISI 304, deve-se quantificar a concentração de polifenóis nos extratos das ervas nos diferentes métodos de extração, além de realizar testes com outros meios corrosivos, também alterando o tempo de imersão da placa nos extratos naturais.

## Referências

- American Society for Testing and Materials. (2005). Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts (A967-05). Pennsylvania: ASTM International. doi: 10.1520/A0967-05
- Carvalho, R. H. R. (2015). Extração supercrítica de óleo de *Sesamum indicum* L. e aplicação como inibidor de corrosão em aço AISI 1020 através de sistemas microemulsionados (Tese de doutorado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil. Recuperado de <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/22444>
- Costa, S. N. (2017). Compostos derivados do Imidazol como inibidores da corrosão do aço carbono em meio ácido (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Brasil. Recuperado de <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/22805>
- Khan, G., Kazi, S. N., Basirun, W., Binti, H., Ali, M., Faraj, F. & Mustafa Khan, G. (2015). Application of Natural Product Extracts as Green Corrosion Inhibitors for Metals and Alloys in Acid Pickling Processes-A review. *International Journal of Electrochemical Science*, 10(8), 6120-6134.
- Loto, C.A., Loto, R.T. & Popoola A.P.I (2011). Inhibition Effect of Extracts of Carica Papaya and Camellia Sinensis Leaves on the Corrosion of Duplex ( $\alpha$   $\beta$ ) Brass in 1M Nitric acid. *International Journal of Electrochemical Science*, 6(10), 4900-4914.
- Nabel, A. N., M. A., Yousef, M. A. & Tawfik, S. M. (2013). Impact of Synthesized and Natural Compounds in Corrosion Inhibition of Carbon Steel and Aluminium in Acidic Media. *Recent Patents on Corrosion Science (Discontinued)*, 3(1), 58-68. doi: 10.2174/2210683911303010007
- Rocha, J. C. & Gomes, J. A. C. P. 2017. Inibidores de corrosão naturais -

- Proposta de obtenção de produtos ecológicos de baixo custo a partir de resíduos industriais. *Revista Matéria* (Rio de Janeiro), 22(suppl.1), e-11927. doi: 10.1590/s1517-707620170005.0263
- Rocha, J. C., Gomes, J. A. C. P. & D'Elia, E. (2014). Aqueous extracts of mango and orange peel as green inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution. *Materials Research*, 17(6), 1581-1587. doi: 10.1590/1516-1439.285014
- Santos, A. M., Almeida, T. F., Cotting, F., Aoki, I. V., Melo, H. C. & Capelossi, V. R. (2017). Evaluation of Castor Bark Powder as a Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Acidic Media. *Materials Research*, 20(Suppl. 2), 492-505. doi: 10.1590/1980-5373-mr-2016-0963
- Singh, A., Ahamad, I. & Singh, V. K. (2011). Inhibition effect of environmentally benign Karanj (*Pongamia pinnata*) seed extract on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. *Journal Solid State Electrochem.* 2011. 15: 1087. doi: 10.1007/s10008-010-1172-z
- Távora, M. P. (2007). Avaliação do efeito de particulados sólidos na eficiência de um inibidor de corrosão recomendado para meios salinos com CO<sub>2</sub> (Dissertação de mestrado). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil. Recuperado de <https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/12858>
- Teixeira, V. M., Santos, E. C., Rezende, M. J. C. & D'Elia, E. (2015). Estudo da ação Inibidora do Extrato de *Camellia sinensis* na Corrosão do Aço-Carbono 1020 em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>. *Revista Virtual de Química*, 7(5), 1780-1794. doi: 10.5935/1984-6835.20150102
- Tussolini, M., Cristiane, S., Gomes, E. C., Cunha, M. T. & Rodrigues, P. G. P. (2007). Estudo do comportamento eletroquímico do benzotriazol e benzimidazol na oxidação do aço inoxidável tipo ABNT 304. *Revista Escola de Minas*, 60(1), 41-44. doi: 10.1590/S0370-44672007000100006

Licença Creative Commons CC BY 4.0

Este artigo foi publicado com acesso aberto para distribuição sob os termos do Licença de Atribuição Creative Commons, que permite uso irrestrito, distribuição, e reprodução em qualquer meio, desde que o trabalho original seja devidamente citado.