

AVALIAÇÃO DA AÇÃO ANTICORROSIVA DO EXTRATO AQUOSO DE FOLHAS DE OLIVEIRA NA PROTEÇÃO DE AÇO-CARBONO AISI 1020 EM MEIO DE HCl 1 mol L⁻¹

P. R. M. de Sá, D. C. B. do Lago, L. F. de Senna
priscillarmsa@gmail.com

Laboratório de Eletroquímica e Corrosão - Universidade do Estado do Rio de Janeiro

RESUMO

Uma das técnicas mais eficientes para evitar a corrosão de materiais metálicos é o uso de inibidores de corrosão. Entretanto, a maioria dos inibidores comerciais apresenta elevada toxicidade. Neste trabalho, avaliou-se a utilização de extrato aquoso de folhas de oliveira, obtido em diferentes temperaturas, como inibidor de corrosão ambientalmente não agressivo, para substrato de aço-carbono AISI 1020 imerso em solução de HCl 1 mol L⁻¹. A ação inibidora do extrato foi investigada através de medidas de perda de massa, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Resistência de Polarização Linear e Polarização Potenciodinâmica. A morfologia dos produtos de corrosão foi caracterizada por Microscopia Eletrônica de Varredura. Os resultados dos ensaios demonstraram que o aumento da temperatura de extração conduziu a maiores valores de eficiência de inibição, resultando em uma maior proteção à corrosão.

Palavras-chave: Inibidor de corrosão, Folhas de oliveira, Ensaio Eletroquímico, Ensaio de perda de massa, Meio ácido

INTRODUÇÃO

Tubulações de aço-carbono, largamente utilizadas na indústria, sofrem com problemas relacionados à formação de produtos de corrosão e incrustações, causando perda de eficiência de diversos sistemas e, conseqüentemente, prejuízo direto ou indireto pela troca ou reparo do material metálico. Embora soluções ácidas sejam utilizadas para limpeza e remoção dos resíduos acumulados ao longo do tempo, as

mesmas podem promover um ataque indesejável às paredes internas das tubulações. Neste sentido, o emprego de inibidores de corrosão durante o processo de limpeza se faz necessário. No entanto, a toxicidade ambiental da maioria dos inibidores de corrosão comerciais levou à pesquisa de inibidores verdes, tais como extratos naturais de plantas, à medida que estes são biodegradáveis, não contêm metais pesados ou outros compostos tóxicos, além de possuir propriedades antioxidantes e anticorrosivas⁽²⁻⁵⁾. As folhas de oliveira são um dos subprodutos do cultivo da árvore Oliveira (*Olea europaea L.*)⁽²⁻⁵⁾, sendo, portanto, uma matéria-prima barata, mas que pode ser a fonte de produtos de alto valor agregado, como por exemplo, compostos fenólicos⁽⁵⁾.

Neste trabalho, três diferentes temperaturas para extração das substâncias antioxidantes das folhas de oliveira foram estudadas, a fim de verificar a importância deste parâmetro. O tempo de extração e o volume de extrato adicionado à solução ácida foram mantidos constantes.

MATERIAIS E MÉTODOS

Preparo dos corpos de prova

Os corpos de prova de aço carbono foram lixados em lixa d'água de diferentes granulometrias, variando de 100 a 600 mesh. Em seguida, foram polidos em alumina metalográfica com tamanho de partícula de 3 µm, lavados com água destilada e etanol, secos com ar quente, e mantidos em dessecador para uso posterior.

Preparo do extrato aquoso

Inicialmente, pesou-se 5 g de folhas de oliveira em balança analítica com precisão de 0,1 mg, em um béquer e adicionou-se 150 mL de água destilada, submetendo-o à extração em banho-maria nas temperaturas de 60°C, 80°C e 100°C, durante 30 minutos. Em seguida, a solução foi filtrada à vácuo, sendo o filtrado recolhido, armazenado em recipiente de vidro âmbar e acondicionado em geladeira.

Preparou-se uma solução de HCl 1 mol L⁻¹ contendo o volume constante de 40 mL de extrato de folhas de oliveira, utilizada como meio corrosivo para a realização dos ensaios de perda de massa e eletroquímicos, descritos a seguir.

Ensaio de Perda de massa – Imersão Total, IT

Os corpos de prova de aço carbono utilizados para o ensaio de IT foram pesados em balança analítica com precisão de 0,1 mg e imersos por 2 horas nas respectivas soluções para a realização dos ensaios. Após os ensaios, os corpos de prova foram lavados com água destilada e álcool, secos com ar quente e pesados novamente, para obtenção da massa final. Os ensaios foram realizados em duplicata, à temperatura ambiente, em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença do inibidor.

A eficiência de inibição foi calculada usando a Eq. (A):

$$EI (\%) = \frac{\text{Taxa de corrosão (sem inibidor)} - \text{Taxa de corrosão (com inibidor)}}{\text{Taxa de corrosão (sem inibidor)}} \times 100 \quad (\text{A})$$

Na Eq. (B) observam-se os parâmetros utilizados no cálculo da taxa de corrosão (m_i = massa inicial do corpo de prova antes da imersão, em g; m_f = massa do corpo de prova após a imersão, em g; A = área superficial do corpo de prova, em cm²; ρ = densidade do aço-carbono, em g/cm³; t = tempo de imersão, em h; 87600 = constante de conversão para mm/ano).

$$T_{corr} (mm / ano) = \frac{(m_i - m_f) \times 87.600}{A \times \rho \times t} \quad (\text{B})$$

Caracterização eletroquímica

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em uma célula eletroquímica de três eletrodos, utilizando uma espiral de platina como contra-eletródo, eletrodo de calomelano saturado (ECS) como eletrodo de referência e aço-carbono 1020 como eletrodo de trabalho. Em todos os experimentos, os eletrodos foram imersos em 100 mL de uma solução de HCl 1 mol L⁻¹, contendo 40 mL de volume de extrato aquoso de

folhas de oliveira. Os ensaios foram realizados em duplicata, a temperatura ambiente, utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N. Para efeito de comparação, foi realizado o ensaio em branco com solução de HCl 1 mol L⁻¹.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Primeiramente, o potencial de circuito aberto (E_{ca}) foi estabilizado por 1800 segundos. Em seguida, os ensaios de EIE foram realizados, com frequência variando de 0,01 Hz a 10⁵ Hz e com aplicação de uma perturbação senoidal de potencial com amplitude de 10 mV.

Polarização Potenciodinâmica (PP) e Polarização de Resistência Linear (RP)

Após os ensaios de EIE, os corpos de prova foram submetidos a uma polarização variando o potencial entre ± 10 mV em torno do E_{ca} para determinação do valor de R_p . Posteriormente, os mesmos foram submetidos ao ensaio de PP, variando o potencial entre ± 500 mV em torno do E_{ca} . A velocidade de varredura utilizada foi de 1 mV s⁻¹ e, a partir dos dados obtidos, foram determinados os parâmetros de Tafel, utilizando o software GPES 4.9.

As Eqs. (C) e (D) mostram os cálculos realizados para determinação dos valores de eficiência de inibição, a partir da densidade de corrente de corrosão (I_{corr}) e dos valores de R_p , respectivamente.

$$E.I. (\%) = \frac{I_{corr(sem\ inibidor)} - I_{corr(com\ inibidor)}}{I_{corr(sem\ inibidor)}} \times 100 \quad (C)$$

$$E.I. (\%) = \frac{R_p(com\ inibidor) - R_p(sem\ inibidor)}{R_p(com\ inibidor)} \times 100 \quad (D)$$

Caracterização morfológica

Com o objetivo de caracterizar morfológicamente o filme adsorvido na superfície metálica, os corpos de prova que foram submetidos ao ensaio de IT por 2 horas na solução ácida de HCl 1 mol L⁻¹ contendo 40 mL de extrato aquoso de folhas de oliveira, tiveram suas superfícies analisadas em Microscópio Eletrônico de Varredura (JEOL JSM-6510LV). Os corpos de prova foram analisados com detector de elétrons secundários (SEI), aceleração de feixe de 20 kV e aumento de 1000x. Adicionalmente, o corpo de prova imerso na solução do ensaio em branco (HCl 1 mol L⁻¹) pelo mesmo período, também foi analisado para fins de comparação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Ensaio de Perda de massa – Imersão Total, IT

A Tab. 1 mostra os resultados dos ensaios de IT do aço carbono 1020 imerso por 2 horas em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e presença de 40 mL de extrato aquoso de folhas de oliveira, obtido em diferentes temperaturas durante 30 minutos.

Tabela 1 - Resultados de E.I. obtidos a partir dos ensaios de IT, para o aço-carbono 1020 imerso em solução de HCl 1 mol L⁻¹ por 2h, na ausência e presença dos extratos aquosos

Ensaio	Condição	Taxa de corrosão (mm/ano)	Eficiência de Inibição (%)
Branco	HCl 1 mol L ⁻¹	22,22	-----
T60	60°C	6,05	72,77
T80	80°C	2,45	88,97
T100	100°C	1,60	92,80

Observa-se na Tab. 1 que a E.I. aumenta com a elevação da temperatura. Esse comportamento pode ser atribuído à adsorção de compostos fenólicos presentes nas folhas de oliveira, principalmente oleuropeína (C₂₅H₃₂O₁₃) e hidroxitirosol (3,4-dihidroxifeniletanol), na superfície do metal, diminuindo o contato entre o metal e o meio corrosivo, levando a um decréscimo na taxa de corrosão⁽²⁾.

Caracterização eletroquímica

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os diagramas de Nyquist obtidos para as condições estudadas podem ser observados nas Fig. 1.

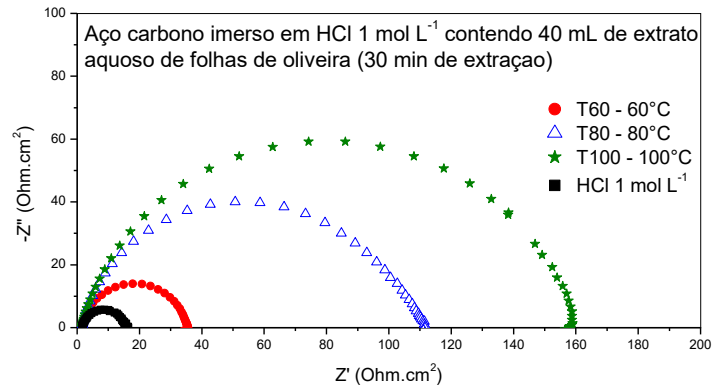


Figura 1 - Diagrama de Nyquist do aço carbono imerso em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na presença e na ausência do inibidor

O diagrama de Nyquist (Fig. 1) mostra um arco capacitivo, o qual é relacionado ao processo de carregamento e descarregamento da dupla camada elétrica. Nota-se que o diâmetro do arco capacitivo aumenta com o aumento da temperatura de extração, o que confirma os resultados da IT. Quanto maior o diâmetro deste arco, maior a resistência à transferência de carga, e conseqüentemente à corrosão.

Polarização Potenciodinâmica (PP)

As curvas de Polarização Potenciodinâmica do corpo de prova de aço carbono no meio estudado é mostrado na Fig. 2.

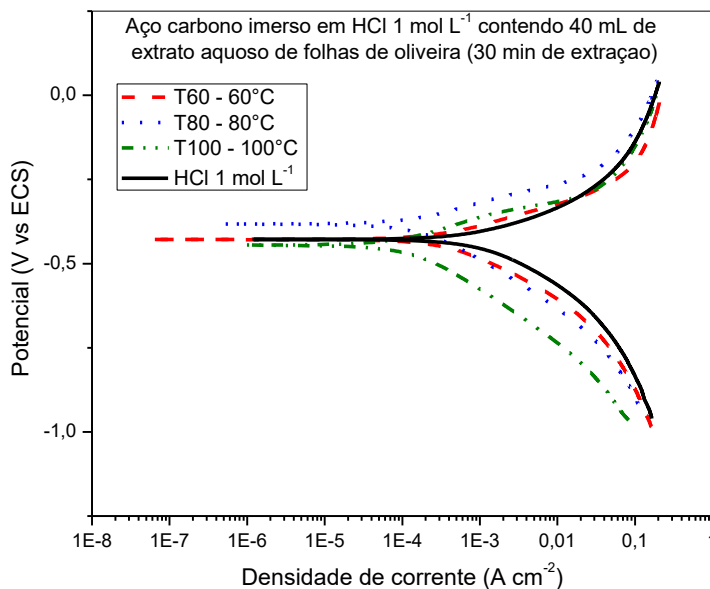


Figura 2 – Curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e na presença dos inibidores extratos aquosos de folhas de oliveira, utilizando diferentes temperaturas de extração

Na Tab. 2 estão listados os resultados dos valores obtidos para os parâmetros de Tafel (E_{corr} = potencial de corrosão; I_{corr} = densidade de corrente de corrosão; E.I. = Eficiência de inibição, calculada a partir da Eq.(C)) e através da técnica de Resistência de Polarização linear (R_p = resistência à polarização).

Tabela 2 - Parâmetros extraídos da extrapolação das retas de Tafel e valores de R_p calculados através da técnica de Resistência de Polarização Linear

Ensaio	Condição	Polarização Potenciodinâmica			Resistência de Polarização Linear	
		E_{corr} (V _{ECS})	I_{corr} (A cm ⁻²)	E.I. (%)	R_p (Ω)	E.I. (%)
Branco	HCl 1 mol L ⁻¹	-0,428	2,26 x 10 ⁻⁴	-----	4,08	-----
T60	60°C, 30 min, 40 mL extrato	-0,428	9,94 x 10 ⁻⁵	56,02	11,21	63,60
T80	80°C, 30 min, 40 mL extrato	-0,383	8,52 x 10 ⁻⁵	62,30	30,67	86,70
T100	100°C, 30 min, 40 mL extrato	-0,445	3,16 x 10 ⁻⁵	86,02	52,80	92,27

A Fig. 2 mostra um deslocamento das curvas de polarização para menores valores de densidade de corrente, na presença do extrato aquoso de folhas de oliveira, correspondendo a uma diminuição na taxa de corrosão, independente da temperatura de extração empregada. Observa-se que praticamente não houve alteração do perfil da curva de polarização para o extrato obtido na temperatura de 60°C, enquanto que na temperatura de 80°C, pode-se notar que o potencial de corrosão foi deslocado para um valor mais positivo quando comparado ao branco. De acordo com a Tab. 2, esta condição (80°C) foi a que apresentou a maior variação do potencial de corrosão em relação ao branco (45 mV). Não é possível, porém, afirmar que este seja um inibidor do tipo anódico, uma vez que um inibidor só pode ser classificado como catódico ou anódico se a diferença do seu potencial de corrosão for maior que 85 mV com relação ao potencial de corrosão obtido no ensaio do branco⁽⁹⁾.

Para o extrato obtido a 100°C, a diminuição da densidade de corrente de corrosão é mais acentuada no ramo catódico, indicando que a adição do extrato aquoso de folhas de oliveira retarda a reação de evolução do hidrogênio a uma taxa superior do que reduz a dissolução do aço carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹⁽³⁾.

Com base na Tab. 2 é possível perceber também que a presença dos inibidores, independentemente da temperatura de extração utilizada, age aumentando a proteção à corrosão do substrato de aço carbono, uma vez que menores valores de I_{corr} e maiores valores de eficiência de inibição foram observados, em comparação ao ensaio em branco. Nota-se também que há um aumento na resistência de polarização (R_p) com o aumento da temperatura de extração, o que significa queda na susceptibilidade do aço carbono à corrosão em meio de HCl 1 mol L⁻¹ (7).

Caracterização morfológica

A Figura 3 mostra as micrografias da superfície do aço carbono, com ampliação de imagem de 1000x, após a realização dos ensaios de IT em solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e na presença dos extratos aquosos de folhas de oliveira nas temperaturas estudadas.

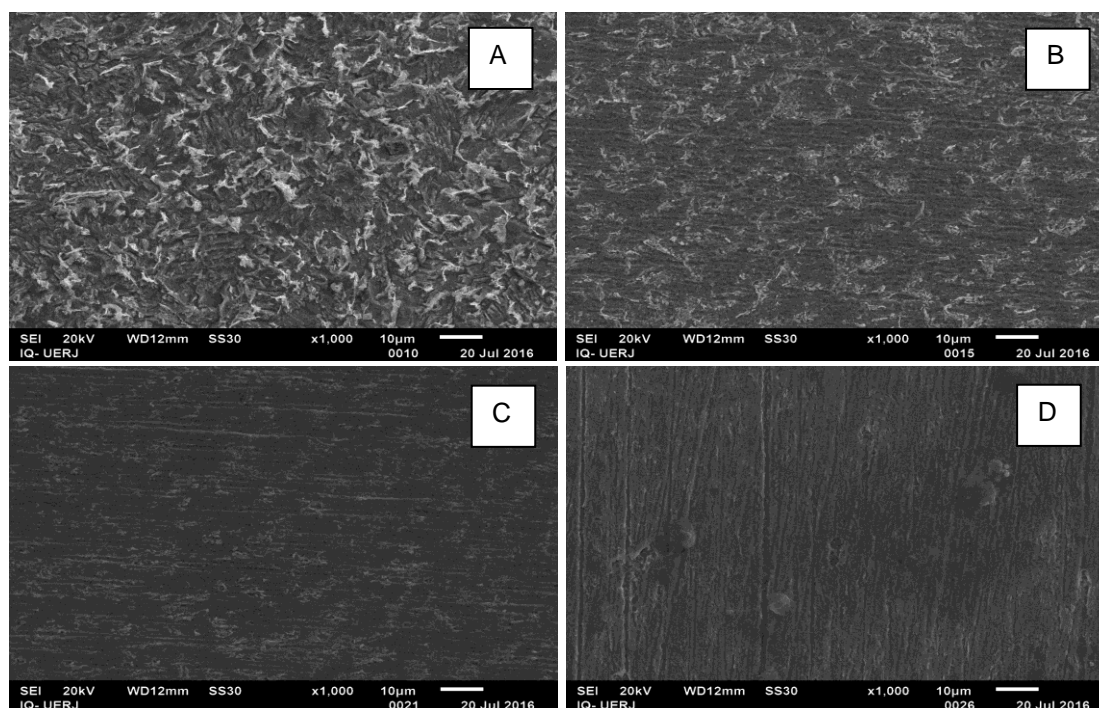


Figura 3 – Micrografia do aço carbono 1020, após a imersão em HCl 1 mol L⁻¹: (A), na ausência de inibidor de corrosão; (B) na presença de 40 mL de extrato aquoso na temperatura de 60°C; (C) na presença de 40 mL de extrato aquoso na temperatura de 80°C; (D) na presença de 40 mL de extrato aquoso na temperatura de 100°C

Na Fig. 3A observam-se os produtos da corrosão uniforme sofrida pelo aço carbono quando imerso em HCl 1 mol L⁻¹(8), na ausência de inibidor, demonstrando uma superfície bastante rugosa e com produtos de corrosão, decorrentes do ataque do ácido à superfície do metal. Ao se comparar as Fig. 3A, Fig. 3B, Fig. 3C e Fig. 3D, nota-se que há uma diminuição na formação de produtos de corrosão com o aumento da temperatura de extração, provavelmente em função da adsorção de moléculas de polifenóis, presentes nos extratos aquosos, sobre a superfície do aço. As imagens de MEV confirmam os resultados obtidos nos ensaios realizados, onde é possível observar que a temperatura de extração de 100°C demonstra ser aquela na qual ocorre uma maior proteção à corrosão do sistema estudado.

CONCLUSÕES

Para todas as temperaturas de extração utilizadas, o extrato de folhas de oliveira agiu inibindo a corrosão, provavelmente devido à formação de um filme protetor na superfície do aço carbono, melhorando seu desempenho quando comparado com o aço carbono na ausência de extrato.

A temperatura de extração de 100°C apresentou os melhores resultados quanto à resistência à corrosão frente às demais estudadas, atingindo valores de eficiência de inibição de 92,80%, 86,02% e 92,27%, para os ensaios de Imersão Total, Polarização Potenciodinâmica e Resistência de Polarização Linear, respectivamente. Estes resultados foram corroborados pelos ensaios de Espectroscopia de Impedância eletroquímica, nos quais foi possível observar que o maior diâmetro do arco capacitivo foi obtido nesta condição, e pelas micrografias da superfície do aço carbono, na ausência e na presença de inibidor, obtidas na Microscopia Eletrônica de Varredura.

Os ensaios de PP mostraram que os extratos estudados atuam como inibidores mistos, inibindo as reações de oxidação do ferro e de redução dos íons H⁺.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) GENTIL, V. **Corrosão. 5. Ed.**, Rio de Janeiro: Editora LTC, 2007.
- (2) EL-ETRE, A.Y. Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. **Journal of Colloid and Interface Science** v. 314, p. 578–583, 2007.
- (3) BOUKNANA, D.; HAMMOUTI, B.; SERGHINI, H; JODEH, S; BOUYANZER, A; AOUNITI, A; WARAD, I. Aqueous extracts of olive roots, stems, and leaves as eco-friendly corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl medium. **Int J Ind Chem** p. 233–245, 2015.
- (4) CAVALHEIRO, C. V.; PICOLOTO, R. S.; CICHOSKI, A. J.; WAGNER, R.; DE MENEZES, C. R.; ZEPKA, L. Q.; DA CROCE, D. M.; BARIN, J. S. Olive leaves offer more than phenolic compounds – Fatty acids and mineral composition of varieties from Southern Brazil. **Industrial Crops and Products** v. 71, p. 122–127, 2015.
- (5) RAHAL, C.; MASMOUDI, M.; ABDELHEDI, R.; SABOT, R; JEANNIN, M.; BOUAZIZ, M.; REFAIT, P. Olive leaf extract as natural corrosion inhibitor for pure copper in 0.5 M NaCl solution: A study by voltammetry around OCP. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 2016.
- (6) CAYAN, H.; ERENER, G. Effect of Olive Leaf (*Olea europaea*) Powder on Laying Hens Performance, Egg Quality and Egg Yolk Cholesterol Levels. **Asian-Australasian Journal of Animal Sciences (AJAS)** p. 538-543, 2015.
- (7) SCULLY, J. R. Polarization Resistance Method for Determination of Instantaneous Corrosion Rates. Corrosion: **The journal of Science and Engineering** v. 56 (2), p. 199-218, 2000.
- (8) PANOSSIAN, Z. Corrosão e Proteção contra corrosão em equipamentos e estruturas metálicas. **Instituto de Pesquisas Tecnológicas** v.1, Edição 1, p. 112, 1993.
- (9) TORRES, V.V.; AMADO, R.S.; de SÁ, C.F.; FERNANDEZ, T.L.; RIEHL, C.A.S.; TORRES, A.G.; D'ELIA, E. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. **Corrosion Science** v.53, p.2385–2392, 2011.

EVALUATION OF ANTICORROSIVE ACTION OF THE AQUEOUS EXTRACT OF OLIVE LEAVES FOR THE AISI 1020 CARBON STEEL PROTECTION IN 1 mol L⁻¹ HCl MEDIUM

ABSTRACT

One of the most efficient techniques to prevent corrosion of metallic materials is the use of corrosion inhibitors. However, most commercial inhibitors has high toxicity. This work evaluated the use of aqueous extract of olive leaves obtained at different temperatures, as environmentally non-aggressive corrosion inhibitor for AISI 1020 carbon steel substrate immersed in HCl 1 mol L⁻¹. The inhibitory action of the extract was investigated by weight loss measurements, Electrochemical Impedance Spectroscopy, Linear Polarization Resistance and Polarization Potentiodynamic. The morphology of corrosion products was characterized by Scanning Electron Microscopy. The results of the tests demonstrated that the increase in extraction temperature resulted in higher inhibition efficiency values, resulting in greater protection against corrosion.

Keywords: Corrosion inhibitor, Olive leaves, Electrochemical tests, Weight loss tests, Acid medium