

PURIFICAÇÕES DE EXTRATOS TÂNICOS APLICADAS COMO INIBIDORES DE CORROSÃO EM AÇO CARBONO AISI 1045

MARLON B. B. RODRIGUES¹; AUGUSTO S. DO NASCIMENTO; RODRIGO A. MURARO; CAMILA M. CHOLANT; RAPHAEL D. C. BALBONI; ANDRÉ L. MISSIO²

¹Universidade Federal de Pelotas – marlon.bender@ufpel.edu.br

²Universidade Federal de Pelotas – andre.missio@ufpel.edu.br

1. INTRODUÇÃO

O fenômeno de corrosão é um processo natural e inevitável em que metais puros e ligas metálicas reagem eletroquimicamente com o meio em que se encontram para a formação de compostos estáveis, geralmente na forma de óxidos, ocasionando a perda de massa metálica. Nesse sistema, a corrosão envolve a passagem de íons metálicos de áreas específicas (ânodo) para a solução eletrolítica, o movimento de elétrons do metal para um receptor em áreas menos reativas (cátodo), uma corrente iônica na solução eletrolítica e uma corrente eletrônica no material metálico (Al-Amiery; Isahak; Al-Azzawi, 2023). Por conta disso, múltiplas alternativas são estudadas para a prevenção de tais reações, de maneira a retardar ou interromper integralmente as reações catódicas, anódicas ou ambas.

Entre muitos métodos (e.g. galvanização, metais de sacrifício, anodização) utilizados para evitar o processo corrosivo, inibidores de corrosão são moderadamente populares (Salleh *et al.*, 2021). Embora haja inibidores sintéticos, a utilização de inibidores naturais tem sido incentivada devido à urgência de tópicos como circularidade, bioeconomia e tecnologias sustentáveis. À vista disso, inibidores de corrosão verdes vêm de fontes renováveis, amplamente disponíveis, são não tóxicos e possuem baixo custo. De acordo com Wei *et al.* (2020), inibidores de corrosão orgânicos, tipo predominante entre os inibidores verdes, tem vantagem em relação a inibidores inorgânicos já que possuem a habilidade de passivar a superfície metálica mais uniformemente, promovendo uma maior proteção contra o meio corrosivo. Exemplos disso incluem óleos vegetais, aminoácidos e extratos vegetais, como taninos(Sanni *et al.*, 2024).

Taninos são compostos polifenólicos naturais e biodegradáveis, extraídos de cascas, frutas e madeiras, com peso molecular entre 500 e 30000 Da (Byrne; D'Alessandro; Deyá, 2022). Mais recentemente, devido à sua riqueza em grupos aromáticos e seu forte teor antioxidante, taninos têm sido estudados como inibidores de corrosão para ferro, aço e alumínio(Proença *et al.*, 2022). A utilização desses materiais em tais aplicações ocorre por conta de sua competência em quelar cátions metálicos com suas unidades hidroxilas e aromáticas. Por conseguinte, seus atributos de proteção estão relacionados a reações de sub-unidades polifenólicas com tais íons, formando complexos tanato-metálicos altamente reticulados (Aourabi *et al.*, 2021; Iroha; Maduelosi, 2021).

Conforme Missio *et al.* (2017), a purificação de extratos de tanino utilizando solventes de diferentes polaridades pode modificar consideravelmente algumas de suas características, como teor total de fenólicos, capacidade antioxidante e o teor de taninos condensados. Até o momento, não há registros na literatura acerca da capacidade enquanto inibidor de corrosão de extratos de tanino purificados. Assim

sendo, o objetivo desse trabalho foi avaliar a resistência à corrosão de dois extratos de tanino, um obtido industrialmente e outro purificado com acetato de etila.

2. METODOLOGIA

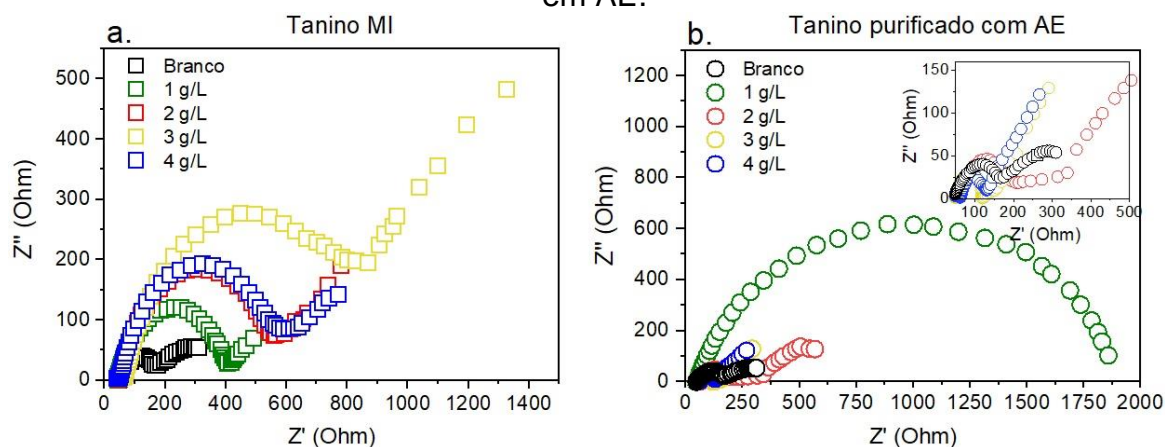
O extrato de tanino utilizado, denominado de MI, foi cedido pela empresa Tanac S.A.. O reagente escolhido para purificação foi o acetato de etila, com o processo acontecendo por 6 horas em um extrator Soxhlet à temperatura de evaporação do solvente (aprox. 78 °C). A fração solúvel resultante desse processo foi seca e o pó obtido foi denominado de AE.

Barras de aço 1045 trefiladas foram cortadas em pequenas seções de maneira a ficarem com comprimento de 3 cm. Após, fios rígidos de cobre foram soldados às peças (para conexão elétrica e posterior leitura como eletrodo de trabalho), então embutidas com resina poliéster (para delimitação da área de exposição da peça metálica). Antes de cada análise realizada, as peças foram lixadas mecanicamente com lixas de SiC nº 60, 100, 220, 400, 600, 1000 e 1200, subsequentemente.

Testes eletroquímicos foram realizados em soluções eletrólitas contendo água destilada e 0,05 mol/L de NaCl, com 0,1 mol/L de HCl e 0,1 mol/L de NaOH sendo utilizados para ajuste de pH das soluções (todos ensaios foram realizados em pH neutro). Diferentes concentrações de inibidores de corrosão foram avaliadas, de 1 a 4 g/L. As análises eletroquímicas foram realizadas em uma célula contendo três eletrodos: de trabalho (aço carbono), de referência (fio de prata) e contraeletrodo (placa de platina), conectados a um potenciostato/galvanostato (Solartron Analytical, ModuLab XM). Após um período de estabilização (metal-solução) de 30 minutos, foram efetuadas medições de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) na faixa de 100 kHz a 0,01 Hz com amplitude de 5 mV vs. OCP, tanto na ausência quanto na presença de inibidores.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

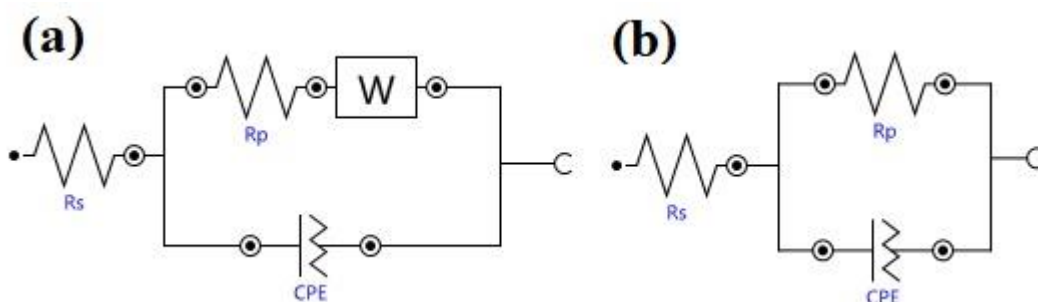
Figura 1: Diagrama de Nyquist dos inibidores a) tanino MI e b) tanino purificado em AE.



A Figura 1 exibe os diagramas de Nyquist para os inibidores de corrosão avaliado. Conforme o resultado expresso pelas curvas, para todas as concentrações, a adição de tanino MI aumentou a resistência de polarização, sugerindo que moléculas de tanino tem potencial para mitigar a corrosão do aço

1045 em pH neutro. Na Figura 1a, é clara a maior resistência polarização (R_p) exibida pelo inibidor MI na concentração de 3 g/L, que experiencia queda em concentrações maiores. Além disso, todos os diagramas têm aparência semelhante significativa de caráter difuso, podendo ser atrelado a elementos de fase constante (CPE) e a linha inclinada em aprox. 45° indicando impedância Warburg (Rodrigues; Dalmoro; dos Santos, 2020; Salem, 2020). Os prováveis circuitos associados aos comportamentos demonstrados nos diagramas de Nyquist estão dispostos na Figura 2.

Figura 2: Circuitos elétricos equivalentes usados para o fitting dos dados de EIS, onde o circuito é equivalente ao a) inibidor MI e b) inibidor AE.



Em contraponto, a Figura 1b apresenta que, para a concentração de 1 g/L, o inibidor AE forma um único arco capacitivo, diferente das demais concentrações do mesmo inibidor e do próprio aço 1045. O fato do formato do plot de Nyquist dessas amostras divergirem entre si contribui para um entendimento de que o tanino AE, na concentração especificada, inibe a corrosão do aço em 0,05 M de NaCl, alterando o mecanismo de dissolução do aço. De maneira simples, o diâmetro dos arcos capacitivos observados no diagrama de Nyquist é acompanhado por alterações resistivas. Na Figura 1b, quando concentrações maiores que 1 g/L foram analisadas não houve ganhos de resistência à polarização, o que pode sugerir um teor limiar desse material.

4. CONCLUSÕES

A utilização de tanino e seu purificado com acetato de etila é possível para inibição de corrosão. A concentração de 1 g/L de AE ocasionou a maior resistência à polarização encontrada nos experimentos, ao passo que concentrações superiores ocasionaram capacitâncias subsequentemente maiores. Futuros passos do estudo englobam a ampliação dos meios corrosivos testados e a variação de pH da solução eletrólita, auxiliando na compreensão dos fenômenos relativos à utilização de taninos e seus purificados como inibidores.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AL-AMIERY, Ahmed A.; ISAHAK, Wan Nor Roslam Wan; AL-AZZAWI, Waleed Khalid. Corrosion Inhibitors: Natural and Synthetic Organic Inhibitors. **Lubricants**, [s. l.], v. 11, n. 4, p. 174, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-4442/11/4/174>.

AOURABI, S. *et al.* Phenolic fraction of Ammi visnaga extract as environmentally friendly antioxidant and corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium. **Journal**

of **Molecular Liquids**, [s. l.], v. 323, p. 114950, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167732220371920>.

BYRNE, Christian E.; D'ALESSANDRO, Oriana; DEYÁ, Cecilia. Tara Tannins as a Green Sustainable Corrosion Inhibitor for Aluminum. **Journal of Materials Engineering and Performance**, [s. l.], v. 31, n. 4, p. 2918–2933, 2022. Disponível em: <https://link.springer.com/10.1007/s11665-021-06437-1>.

IROHA, Nkem B.; MADUELOSI, Ngozi J. Corrosion Inhibitive Action and Adsorption Behaviour of Justicia Secunda Leaves Extract as an Eco-Friendly Inhibitor for Aluminium in Acidic Media. **Biointerface Research in Applied Chemistry**, [s. l.], v. 11, n. 5, p. 13019–13030, 2021. Disponível em: <https://biointerfaceresearch.com/wp-content/uploads/2021/02/20695837115.1301913030.pdf>.

MISSIO, André L. *et al.* Analytical characterization of purified mimosa (*Acacia mearnsii*) industrial tannin extract: Single and sequential fractionation. **Separation and Purification Technology**, [s. l.], v. 186, p. 218–225, 2017. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1383586617306585>.

PROENÇA, Carla Sofia *et al.* Evaluation of Tannins as Potential Green Corrosion Inhibitors of Aluminium Alloy Used in Aeronautical Industry. **Metals**, [s. l.], v. 12, n. 3, p. 508, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2075-4701/12/3/508>.

RODRIGUES, Silvia R. S.; DALMORO, Viviane; DOS SANTOS, João H. Z. An evaluation of *Acacia mearnsii* tannin as an aluminum corrosion inhibitor in acid, alkaline, and neutral media. **Materials and Corrosion**, [s. l.], v. 71, n. 7, p. 1160–1174, 2020. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/maco.201911407>.

SALEM, Yussri. Evaluation of Inhibition Efficiency of Oak Galls Extract as a Green Corrosion Inhibitor of Archaeological Iron Artifacts in the Atmospheric Environment. **Materials Research**, [s. l.], v. 23, n. 5, 2020. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1516-14392020000500219&tlng=en.

SALLEH, Siti Zuliana *et al.* Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review. **Journal of Cleaner Production**, [s. l.], v. 304, p. 127030, 2021. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S095965262101249X>.

SANNI, Samuel Eshorame *et al.* Synthetically Modified Tara and Oak Gall Nut Tannin-Based Corrosion Inhibitors for Combating the Corrosive Influence of *Acidithiobacillus thiooxidans* on Mild Steel. **International Journal of Corrosion**, [s. l.], v. 2024, n. 1, 2024. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1155/2024/5033648>.

WEI, Hongyu *et al.* Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: state of art. **Materials Today Sustainability**, [s. l.], v. 10, p. 100044, 2020. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2589234720300130>.