

8º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

AVALIAÇÃO DE EXTRATO DE ANANAS COMOSUS COM ATIVIDADE ANTICORROSIVA PARA LIGAS METÁLICAS DE AÇO CARBONO 1020

AUTORES:

FERREIRA, Davi Alves da Costa (IC)^a; GOMES, Felipe Machado (IC)^a; FILHO, Luis Antonio Gonçalves da Silva (IC)^a; MACHADO, Matheus Gomes (IC)^a; CABRAL, Murilo Feitosa (PQ)^b; SOUZA, Flávia Carvalho de (PQ)^a

flavia.Souza@ifrj.edu.br

INSTITUIÇÃO:

^aInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – IFRJ – Campus São Gonçalo

^bInstituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro – IFRJ – Campus Rio de Janeiro

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 8º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás - 8º PDPETRO, realizado pela Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás - ABPG, no período de 20 a 22 de outubro de 2015, em Curitiba/PR. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 8º PDPETRO.

AVALIAÇÃO DE EXTRATO DE *ANANAS COMOSUS* COM ATIVIDADE ANTICORROSIVA PARA LIGAS METÁLICAS DE AÇO CARBONO 1020

Abstract

This work describes phenolic content with action antioxidant in ethanolic extract of pineapple peel. The phenolic content is obtained from pineapple peel by means of alcoholic extraction. The gravimetric measurements were carried out to determine the loss of mass after corrosion process. From a concentration range of inhibitor extract of 2 g L⁻¹, the inhibition efficiency was more than 95% and the corrosion rates was less than 0.5 mm/year. These interesting results can be addressed to the relation between phenolic content in pineapple peel and its antioxidant activity associated to improve the corrosion protection.

Keywords: phenolic compounds; antioxidant activity; pineapple peel.

Introdução

Inibidores de corrosão são substâncias ou mistura de substâncias que, quando adicionadas em concentrações adequadas ao meio corrosivo, evitam, previnem ou impedem o desenvolvimento das reações de corrosão, sejam nas fases gasosas, aquosas ou oleosas. Eles são utilizados nos mais diversos segmentos industriais. Na indústria petrolífera, por exemplo, apresentam grande eficiência anticorrosiva na proteção interna de oleodutos, gasodutos e caldeiras; na área de refino, na produção propriamente dita de petróleo, na injeção de água, nas acidificações, nas recuperações secundárias e nos fluidos de perfuração¹⁻².

Um inibidor de corrosão deverá ser eficiente na proteção de todas as ligas com as quais o fluido entrar em contato, garantindo um valor limite de taxa de corrosão que não implique em dano significativo aos componentes metálicos que integram a estrutura do poço. Esse valor máximo admissível varia de acordo com fatores operacionais, características do poço, e do conhecimento prévio das operações de acidificação anteriormente realizadas. Um dos valores limite sugeridos, situa-se em torno 20 mpy (milésimos de polegada ao ano), correspondendo a uma perda de espessura de 0,5 mm/ano quando a corrosão for de morfologia exclusivamente uniforme³.

Uma variedade de produtos naturais vêm sendo estudados para atuarem como inibidores de corrosão de materiais metálicos⁴⁻⁶. Compostos orgânicos vêm sendo testados e aplicados industrialmente como inibidores de corrosão devido a sua não-toxicidade. Nas últimas décadas, as pesquisas na área de corrosão eram direcionadas com prioridades de custo, eficiência e por último aos gastos relacionados às questões ambientais. Devido a recentes recomendações para a eliminação do uso de inibidores inorgânicos tóxicos houve um aumento significativo nos estudos de compostos orgânicos como substitutos, sendo substâncias com baixa toxicidade⁷⁻⁹.

Consideram-se inibidores de corrosão verdes os compostos orgânicos naturais que são sintetizados ou extraídos de ervas aromáticas, especiarias ou plantas medicinais. A maioria dos inibidores de corrosão verdes são obtidos a partir de extratos de plantas com etanol, metanol ou formaldeído.¹⁶ Exemplos de inibidores de corrosão verdes são: ácido ascórbico, ácido succínico, triptamina, cafeína e outros extratos de produtos naturais.¹⁰⁻¹³

Estudos recentes mostraram que extrato de poejo, eucalipto, jojoba, artemísia, lavanda, eugenol e acetileugenol, pulegona e limoneno foram considerados inibidores de corrosão eficientes

para aço carbono em meio ácido. Neste estudo, foi escolhido estudar o extrato da casca do abacaxi (*Ananas comosus*) como inibidor de corrosão.¹⁴⁻²³

Metodologia

Extração

O extrato da casca de *Ananas comosus* foi obtido por meio da extração soxhlet com etanol absoluto por uma hora e meia. Para isso, 25 g da casca do abacaxi moída e seca foi adicionada ao extrator soxhlet com um volume de 100 mL de etanol. O extrato obtido foi posteriormente rotaevaporado até um volume de 25 mL.

Análise da inibição de corrosão

A avaliação da eficiência de inibição do extrato da casca de *Ananas comosus* foi realizada com ensaios gravimétricos de perda de massa utilizando corpos de prova de aço-carbono ASTM 1020, com composição química nominal apresentada na Tabela 1.

Tabela 1: Composição química do aço-carbono ASTM 1020.

	C	Mn	P, máx	S, máx
% em massa	0,17-0,24	0,3-0,6	0,04	0,05

Os corpos de prova de aço-carbono foram mecanicamente cortados com seções 3,0 cm x 1,0 cm x 1,0 cm, polidos com lixas de diferentes granulometrias (100, 600 e 1500), lavados com água bi-distilada. Assim, os corpos de prova foram imersos em uma solução de HCl 1 mol L⁻¹, na ausência e na presença de diferentes concentrações do extrato, que variaram de 0,2 g L⁻¹ a 6 g L⁻¹, durante um período de tempo de 24h. Foram realizados também ensaios de perda de massa, na concentração de 2 g L⁻¹, em diferentes tempos de imersão: 8, 24, 48 e 60h. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

A perda de massa foi determinada usando uma balança analítica com precisão de 0,1 mg. A eficiência de inibição (n%) foi obtida usando a Equação 1.

$$n\% = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad \text{Equação 1}$$

onde W_0 e W são as perdas de massa na ausência e presença do inibidor de corrosão, respectivamente. Na perda de massa também foi calculada a taxa de corrosão a partir da Equação 2, representada em milímetros por ano.

$$\text{Taxa de corrosão} = \frac{3,45 \times 10^6 \Delta m}{dAt} \quad \text{Equação 2}$$

onde Δm é a perda de massa, d é a densidade do aço-carbono 1020, A é a área geométrica e t é o tempo de imersão.

Resultados e Discussão

Efeito de Inibição da corrosão

A corrosão eletroquímica é um processo espontâneo em que o metal está em contato com um eletrólito, ocorrendo reações anódicas e catódicas. Essas reações geralmente acontecem na presença de água e, na maioria das vezes, em temperatura ambiente. O mecanismo geral descrito para a corrosão do aço carbono em meio ácido ocorre em algumas etapas. Inicialmente, o ferro metálico do aço carbono reage com o ácido, gerando o íon Fe^{2+} e gás hidrogênio²⁴:



A adsorção das moléculas presentes nos inibidores sobre a superfície metálica pode ser física ou química. Para a adsorção física do inibidor sobre o metal, devem ser consideradas interações relativamente fracas como dipolo-dipolo, enquanto que a adsorção química ocorre pelo compartilhamento ou transferência de elétrons entre as moléculas do inibidor e a superfície metálica.

Avaliação do efeito inibitório por perda de massa

A corrosão do aço carbono 1020 em meio de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} , na ausência e presença de diferentes concentrações do extrato foi estudada a 25°C por ensaios gravimétricos de perda de massa. Não foi verificada nenhuma corrosão localizada nos ensaios gravimétricos realizados, indicando que trata-se de corrosão uniforme. A Tabela 2 apresenta os valores de eficiência de inibição para diferentes concentrações do extrato bruto da casca de *Ananas comosus*, assim como as respectivas taxas de corrosão.

Tabela 2: Valores de taxa de corrosão e eficiência de inibição do extrato bruto da casca do *Ananas comosus*, obtidos a partir de ensaios gravimétricos de perda de massa durante 24h.

Concentração (g/L)	Eficiência (%)	Taxa de corrosão (mpy)	Taxa de corrosão (mm/ano)
Branco	-	258	6,5
0,2	$53,2 \pm 2,4$	121	3,0
0,3	$73,3 \pm 3,3$	69	1,7
0,4	$84,1 \pm 1,2$	41	1,0
0,5	$85,0 \pm 1,9$	39	1,0
1,0	$89,6 \pm 0,3$	27	0,7
2,0	$96,2 \pm 1,2$	16	0,4
3,0	$96,2 \pm 0,5$	16	0,4
4,0	$97,4 \pm 0,5$	11	0,3
5,0	$95,8 \pm 0,5$	18	0,4
6,0	$96,9 \pm 0,5$	13	0,3

A partir das eficiências apresentadas na Tabela 2 observou-se que, na maioria dos casos, houve uma diminuição relativa da taxa de corrosão do aço-carbono, ou seja, um aumento na eficiência

inibitória, com o aumento da concentração do extrato bruto da casca de *Ananas comosus* com variação de 0,2 a 6 g L⁻¹.

Os dados apresentados na Tabela 2 também mostraram que a partir da concentração de 2 g L⁻¹ de extrato bruto da casca de *Ananas comosus* (Figura 1), o valor de eficiência de inibição permanecia alto com uma taxa de corrosão abaixo de 0,5 mm/ano, valor considerado adequado para equipamentos industriais³.

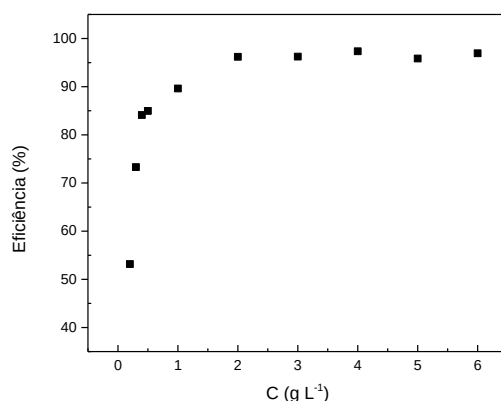


Figura 1: Eficiências de inibição de diferentes concentrações do extrato bruto da casca de *Ananas comosus*, obtidas a partir de ensaios gravimétricos de perda de massa durante 24h.

Ao submeter corpos de prova de aço carbono 1020 aos ensaios de perda de massa com diferentes tempos de imersão, as eficiências de inibição obtidas na presença e ausência de 2g L⁻¹ do inibidor estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3: Valores de eficiência de inibição do extrato bruto da casca do *Ananas comosus*, obtidos a partir de ensaios gravimétricos de perda de massa em diferentes tempos de imersão (concentração do extrato: 2g L⁻¹).

Tempo de Imersão (h)	Eficiência (%)
8	89,1 ± 0,4
24	92,2 ± 1,9
48	95,7 ± 0,6
60	94,1 ± 0,8

Como pode ser observado na Tabela 3, os valores de eficiência de inibição aumentam com o tempo de imersão, estabilizando a partir de 48h. Isto pode ser explicado pelo tempo necessário para a formação da camada protetora do inibidor na superfície do aço carbono.

A eficiência de inibição do extrato bruto da casca de *Ananas comosus* frente à corrosão do aço carbono 1020 pode ser atribuída aos compostos fenólicos presentes. Além disso, o ácido gálico e ácido cafeico também estão presentes na composição do extrato e podem estar atuando como inibidores de corrosão, pois neutralizam ou sequestram os radicais livres e realizam a quelação de metais de transição, agindo na etapa do processo oxidante.

Conclusões

O extrato da casca de *Ananas comosus* mostrou-se um eficiente inibidor de corrosão para as placas metálicas de aço carbono 1020. Os valores de eficiência de inibição frente à corrosão sugerem a existência de contribuintes particulares para formação de uma película resistente a atividade oxidante do ácido clorídrico, entre eles, encontram-se os fenóis, que são os principais responsáveis por tal atividade. Quando comparados os resultados dos ensaios de perda de massa realizados na ausência e presença do extrato de *Ananas comosus* em meio ácido, torna-se evidente a alta eficiência do extrato. Isto deve-se à possível presença de outras substâncias com caráter inibidor além dos polifenóis, tais como o ácido gálico e o ácido cafeico, intensificando a ação. Considerando que o processo de extração é simples, de baixo custo e apresenta bons rendimentos, pode-se considerar o extrato de *Ananas* uma boa opção para a inibição de corrosão.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq e PFRH-Petrobras pelo apoio financeiro e pelas bolsas de pesquisa concedidas.

Referências Bibliográficas

- ¹ Tao, Z.; Zhang, S.; Li, W.; Hou, B. *Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by some oxo-triazole derivatives*. *Corros. Sci.* **2009**, 51, 2588.
- ² Singh, A. K.; Quraishi, M. A. *Study of some bidentate schiff bases of isatin as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution*. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2009**, 7, 3222.
- ³ Groysman, A. *Corrosion Monitoring in: Corrosion for Everybody*. Chapter 5, Springer Netherlands, **2010**, 189–230.
- ⁴ Khadom, A. A.; Yaro, A. S.; AlTaie, A. S.; Kadum, A. A. H. *Electrochemical, activations and adsorption studies for the corrosion inhibition of low carbon steel in acidic media*. *Portug. Electrochim. Acta* **2009**, 27, 699–712.
- ⁵ Musa, A. Y.; Khadom, A. A.; Kadhum, A. A. H.; Mohamad, A. B.; Takriff, M. S. *Kinetic behavior of mild steel corrosion inhibition by 4-amino-5-phenyl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol*. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **2010**, 41, 126.
- ⁶ Yaro, A. S.; Masih, N. S. A.; Khadom, A. A. *The influence of temperature on corrosion inhibition of carbon steel in air-saturated 7N H₃PO₄ by potassium iodide*. *Iraqi J. Chem. Petrol. Eng.* **2000**, 1, 83.
- ⁷ Satapathy, A. K.; Gunasekaran, G.; Sahoo, S. C.; Amit, K.; Rodrigues, P. V. *Corrosion inhibition by justicia gendarussa extract in hydrochloric acid solutions*. *Corros. Sci.* **2009**, 51, 2848.
- ⁸ Dahmani, M.; Et-Touhami, A.; Al-Deyab, S. S.; Hammouti, B.; Bouyanzer, A. *Corrosion inhibition of C38 steel in 1 M HCl: a comparative study of black pepper extract and its isolated piperine*. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2010**, 5, 1060.
- ⁹ Popoola, A. P. I.; Abdulwahab, M.; Fayomi, O. S. I. *Corrosion inhibition of mild steel in Sesamum indicum -2M HCl/H₂SO₄ interface*. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2012**, 7, 5805.

- ¹⁰ Ferreira, E.S.; Giacomelli, C.; Giacomelli, F.C.; Spinelli, A. *Evaluation of the inhibitor effect of L-ascorbic acid on the corrosion of mild steel. Mater. Chem. Phys.* **2004**, 83, 129–134.
- ¹¹ Amin, M.A.; El-Rehim, S.S.A.; El-Sherbini, E.E.F.; Bayoumy, R.S. *The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I: Weight loss, polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies. Electrochim. Acta* **2007**, 52, 3588–3600.
- ¹² Moretti, G.; Guidi, F.; Grion, G. *Tryptamine as a green iron corrosion inhibitor in 0.5 M deaerated sulphuric acid. Corros. Sci.* **2004**, 46, 387–403.
- ¹³ Fallavena, T.; Antonow, M.; Gonçalves, R.S. *Caffeine as non-toxic corrosion inhibitor for copper in aqueous solutions of potassium nitrate. Appl. Surf. Sci.* **2006**, 253, 566–571.
- ¹⁴ Bouyanzer, A.; Hammouti, B.; Majidi, L. *Pennyroyal oil from Mentha pulegium as corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl. Mater. Lett.* **2006**, 60, 2840–2843.
- ¹⁵ Bouyanzer, A.; Majidi, L.; Hammouti, B. *Inhibition of steel corrosion in 1M HCl by essential oil of cedre. Phys. Chem. News* **2007**, 37, 70.
- ¹⁶ Chetouani, A.; Hammouti, B.; Benkaddour, M. *Corrosion inhibition of iron in hydrochloric acid solution by jojoba oil. Pigm. Resin Technol.* **2004**, 33, 26.
- ¹⁷ Ouachikh, O.; Bouyanzer, A.; Bouklah, M.; Desjobert, J.-M.; Costa, J.; Hammouti, B.; Majidi, L. *Application of essential oil of Artemisia herba alba as green corrosion inhibitor for steel in 0.5 M H₂SO₄. Surf. Rev. Lett.* **2009**, 16, 49.
- ¹⁸ Benabdellah, M.; Benkaddour, M.; Hammouti, B.; Bendahou, M.; Aouiti, A. *Inhibition of steel corrosion in 2 M H₃PO₄ by Artemisia oil. Appl. Surf. Sci.* **2006**, 252, 6212.
- ¹⁹ Bouyanzer, A.; Hammouti, B. *A study of anti-corrosive effects of Artemisia oil on steel. Pigm. Resin Technol.* **2004**, 33, 287.
- ²⁰ Zerga, B.; Sfaira, M.; Rais, Z.; Ebn Touhami, M.; Taleb, M.; Hammouti, B.; Imelouane, B.; Elbachiri, A. *Lavender oil as an ecofriendly inhibitor for mild steel in 1 M HCl. Mater. Technol.* **2009**, 97, 297.
- ²¹ Chaieb, E.; Bouyanzer, A.; Hammouti, B.; Benkaddour, M. *Inhibition of the corrosion of steel in 1 M HCl by eugenol derivatives. Appl. Surf. Sci.* **2005**, 246, 199.
- ²² Faska, Z.; Bellioua, A.; Bouklah, M.; Majidi, L.; Fih, R.; Bouyanzer, A.; Hammouti, B. *Effect of pulegone and pulegone oxide on the corrosion of steel in 1 M HCl. Monatsh. Chem.* **2008**, 139, 1417.
- ²³ Chaieb, E.; Bouyanzer, A.; Hammouti, B.; Berrabah, M. *Limonene as Green Inhibitor for Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solutions. Acta Phys. Chim. Sin.* **25 (2009)**, p. 1254.
- ²⁴ Yüce, A. O.; Kardaş, G. *Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl. Corrosion Science* **2012**, 58, 86–94.