



## **Efeito inibidor da carboximetilcelulose sódica no aço carbono em meio salino ácido**

**Guilherme K. Possani<sup>1</sup>, João P. C. Santos<sup>2</sup>, Eduardo L. Schneider<sup>3</sup>, Lisete C. Scienza<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (guilhermepossani@hotmail.com)

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (jpcs.2008@yahoo.com.br)

<sup>3</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (prof.eduardo@ufrgs.br)

<sup>4</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul (lisete.scienza@ufrgs.br)

### **Resumo**

O controle da corrosão de metais é uma importante atividade de interesse técnico, econômico, ambiental e estético. A utilização de inibidores é uma das melhores opções de proteção de metais e ligas contra a corrosão, contudo, a toxicidade ao meio ambiente da maioria dos inibidores de corrosão atualmente empregados no setor industrial tem estimulado a busca por soluções mais ecológicas para a inibição da corrosão, como o uso de inibidores de corrosão naturais. No presente estudo, a carboximetilcelulose sódica (NaCMC) foi considerada como inibidor da corrosão para o aço carbono. A NaCMC foi adicionada em solução ácida de NaCl 0,1 M nas concentrações de 400 ppm e 800 ppm, e analisada por espectroscopia de impedância eletroquímica e curvas de polarização potenciodinâmica. A maior eficiência de proteção obtida (cerca de 40%) foi constatada para a concentração de 400 ppm de NaCMC.

Palavras-chave: Carboximetilcelulose sódica. Inibidor natural. Corrosão. Aço carbono. Meio salino ácido.

Área Temática: Tecnologias Ambientais.

## **Inhibitory effect of sodium carboxymethylcellulose on carbon steel in an acid saline medium**

### **Abstract**

*The control of metallic corrosion is an important activity of technical, economic, environmental and aesthetic interest. The use of inhibitors is one of the best options for protecting metals and alloys against corrosion, however, the environmental toxicity of most corrosion inhibitors currently used in the industrial sector has stimulated the search for more ecological solutions concerning corrosion inhibition, such as the use of natural corrosion inhibitors. In the present study, sodium carboxymethylcellulose (NaCMC) was considered a corrosion inhibitor for carbon steel. NaCMC was added to an acidic solution of 0.1 M NaCl at concentrations of 400 ppm and 800 ppm, and analyzed by electrochemical impedance spectroscopy and potentiodynamic polarization curves. The highest protection efficiency obtained (about 40%) was observed for the concentration of 400 ppm of NaCMC.*

*Key words: Sodium carboxymethylcellulose. Natural inhibitor. Corrosion. Carbon steel. Acid saline medium.*

*Theme Area: Environmental technologies.*



## 1 Introdução

Graves danos ao meio ambiente têm sido causados ao longo dos anos devido ao uso de inibidores orgânicos e inorgânicos, principalmente em indústrias e em estações de tratamento de águas, a fim de evitar a corrosão metálica. Inibidores inorgânicos como cromatos, nitratos, fosfatos e silicatos; inibidores orgânicos como monoaminas e diaminas; têm sido usados indiscriminadamente sem levar em conta a poluição do meio ambiente (AHMAD e PATEL, 2011). A crescente consciência ecológica e as rígidas regulamentações ambientais em todos os campos da ciência e tecnologia fizeram com que o século 21 testemunhasse intensas atividades de pesquisa em produtos naturais na área de inibição da corrosão. Produtos naturais, incluindo, por exemplo, extratos de diferentes partes de plantas (Figura 1), além de satisfazer quesitos de proteção ambiental e à saúde humana, são facilmente acessíveis e economicamente viáveis (VERMA et al., 2018; UMOREN et al., 2018; UMOREN et al., 2019, SALLEH et al., 2021).

Os inibidores de corrosão naturais, também chamados de "inibidores verdes" (*green inhibitors*), são biodegradáveis e não contêm metais pesados ou outros compostos tóxicos. Alguns grupos de pesquisa relataram o uso bem-sucedido de substâncias naturais para inibir a corrosão de metais em ambientes ácidos e alcalinos (ARTHUR et al., 2013). É sabido que extratos de plantas geralmente contêm compostos orgânicos complexos, como aminoácidos, proteínas, alcalóides, taninos e carboidratos, que possuem grupos funcionais polares contendo heteroátomos como O, N, P e S. Devido a essa estrutura, eles são facilmente adsorvidos na superfície do metal e formam camadas protetoras que bloqueiam os sítios ativos da superfície metálica, dificultando as reações do processo corrosivo (DEWANGAN et al., 2021). A Figura 2 apresenta as características gerais requeridas para um inibidor de corrosão e a Figura 3 mostra uma representação da ação dos inibidores de extratos de plantas, contendo grupos aromáticos e heteroátomos, os quais podem ser facilmente protonados em meio ácido e se fixarem na superfície metálica (HANINI et al., 2019).

Figura 1 - Diferentes partes de plantas que podem ser usadas como fontes para obtenção de inibidores de corrosão. (Adaptado de SALLEH et al. , 2021)

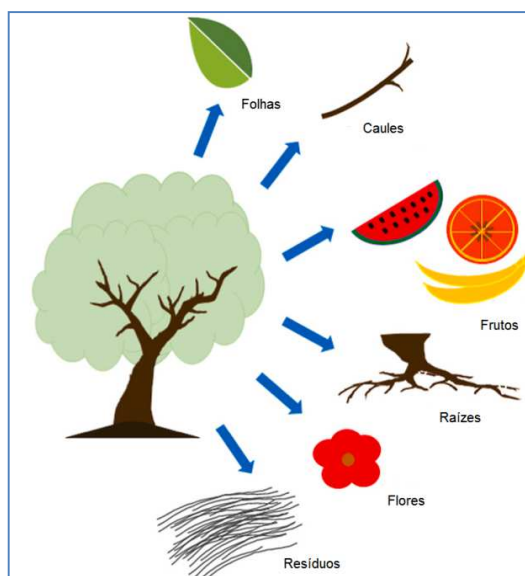
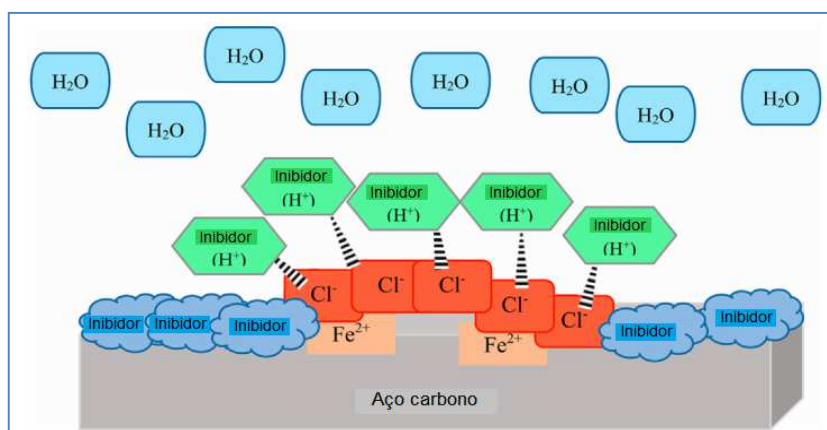




Figura 2 - Requisitos gerais para um inibidor de corrosão natural. (Adaptado de DEWANGAN et al., 2021)



Figura 3 - Esquema de adsorção física de inibidores em meio de HCL sobre uma superfície metálica ferrosa. (Adaptado de HANINI et al., 2019)



A carboximetilcelulose sódica (NaCMC) é um polímero aniônico solúvel em água derivado da substituição parcial de 2, 3 e 6 grupos hidroxila da celulose por grupos carboximetil hidrófilos. A NaCMC contém os grupos -OH e -COOH em sua estrutura química, satisfazendo um importante critério para atuar como um inibidor de corrosão. Devido à sua inocuidade, é usada como estabilizador, aglutinante, espessante e como agente de retenção de água na indústria alimentícia, farmacêutica, de cosméticos, papel e outras áreas industriais. O estudo de Na-CMC como um inibidor de corrosão de ligas ferrosas em meio ácido é particularmente importante devido ao seu baixo custo, disponibilidade, água solubilidade, atoxicidade e por ser um produto ambientalmente aceitável (BAYOL et al., 2008; ASLAM et al., 2019).

Considerando a forte tendência no emprego de tecnologias mais limpas voltadas para a proteção à corrosão de metais, o presente estudo avaliou o potencial efeito inibidor da NaCMC na corrosão do aço carbono em meio aquoso contendo o íon  $\text{Cl}^-$  empregando de ensaios eletroquímicos de impedância e polarização dinâmica.



## 2 Materiais e Métodos

A carboximetilcelulose sódica foi adquirida na forma de reagente de pureza analítica (viscosidade 1000/2000 cP) produzido pela Greentec. Chapas de aço carbono (0,0662% C, 0,0070% Si, 0,3420% Mn, 0,0160% P, 0,0370% Al, 0,010% Mo), de 0,9 mm de espessura e laminadas a frio foram utilizadas como corpos de prova. A sequência de etapas para preparação de superfícies dos corpos de prova para os ensaios eletroquímicos incluiu lixamento (lixa de SiC #360 até #2000), lavagens sequenciais com água DI, desengraxe alcalino, decapagem ácida e secagem em fluxo de ar frio.

Para os ensaios espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e de polarização potenciodinâmica (PDP) foi utilizada uma célula eletroquímica com 130 mL de volume útil e montagem de três eletrodos: fio de platina como contra eletrodo (CE), eletrodo de referência (Ag/AgCl) e eletrodo de trabalho (amostra). Para obtenção do estado estável do eletrodo de trabalho, sua imersão ocorreu em solução de teste (naturalmente aerada) por 30 minutos antes de cada medição, o que possibilitou que os valores do potencial de circuito aberto (OCP) atingissem o estado estacionário. Foi utilizado um potenciostato/galvanostato Metrohm DropSens 400is e o software DropView 8400 foi usado para a aquisição e análise dos dados experimentais. As impedâncias foram obtidas em uma faixa de frequências de  $10^{-2}$  Hz a  $10^6$  Hz, com amplitude da tensão de 10 mV em relação ao OCP. As curvas de polarização potenciodinâmica foram varridas de -0,50 V a +0,50 V *versus* OCP com taxa de varredura de  $5 \cdot 10^{-3}$  V.s<sup>-1</sup>. O eletrólito empregado foi uma solução de NaCl 0,1 M, com pH ajustado com uma solução de HCl para  $3,5 \pm 0,2$ , sendo testado o inibidor nas concentrações de 400 ppm e 800 ppm. Todos os ensaios foram conduzidos a temperatura ambiente.

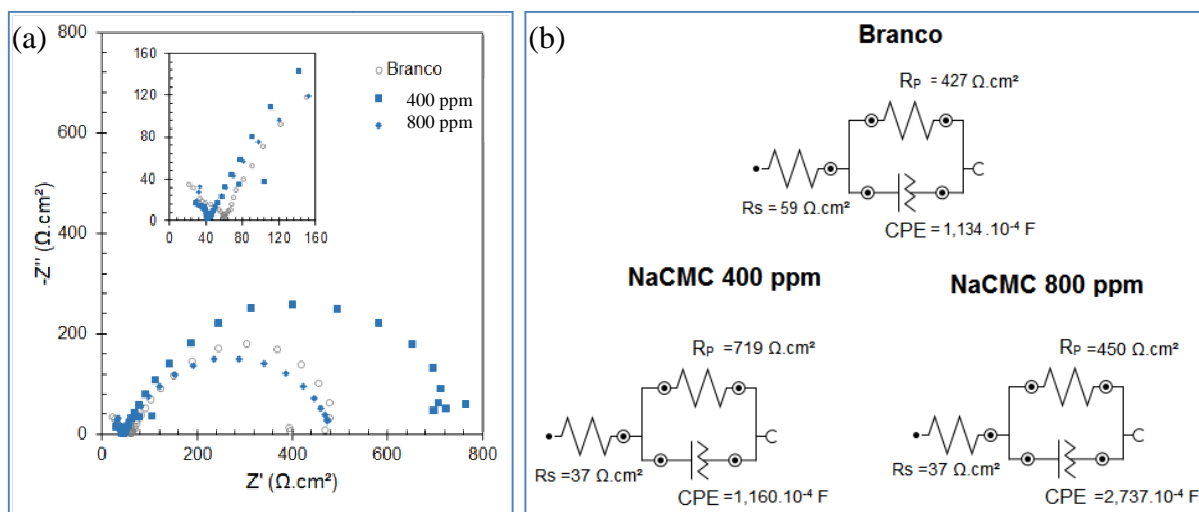
## 3 Resultados

Ensaio de EIS foram realizados para estudar o sistema eletroquímico formado. Os diagramas de Nyquist, Figura 4(a), mostram os resultados obtidos e um circuito equivalente simples, Figura 4(b) foi utilizado para considerar os processos envolvidos na resposta eletroquímica após 30 minutos de imersão no eletrólito. Neste circuito elétrico ( $R_s(R_pCPE)$ ) foi incluída a resistência do eletrólito ou solução ( $R_s$ ), uma resistência de transferência de carga ou polarização ( $R_p$ ) e um elemento de fase constante (CPE), o qual foi usado no lugar de um capacitor puro de forma análoga ao descrito por Aslam et al. (2019), para compensar as heterogeneidades da superfície devido à rugosidade e impurezas dos contornos de grãos e a distribuição de sítios ativos na superfície metálica. Os valores numéricos destes componentes foram obtidos por meio de simulações realizadas no software DropView 8400.

Os resultados apresentados mostraram incremento da impedância do sistema em presença de 400 ppm de NaCMC. Esse comportamento implica no aumento das resistências à polarização do substrato, indicando que a ação deste inibidor na inibição do processo corrosivo. Contudo constatou-se que a NaCMC não aumentou sua impedância na maior concentração (800 ppm), o que pode ter sido consequência da combinação de compostos intermediários adsorvidos para formar um complexo metal/inibidor solúvel, corroborando com o que foi discutido por Umoren et al. (2010).

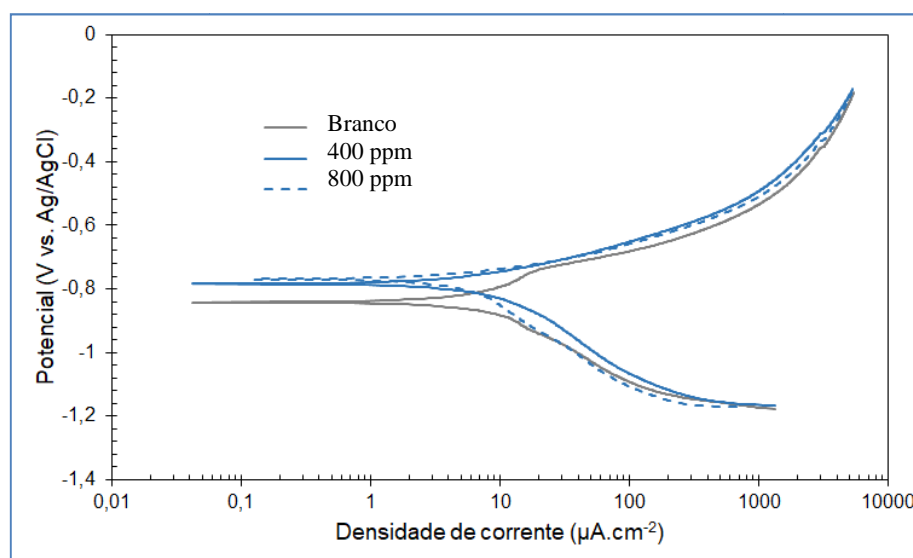


Figura 4 - Resultados de EIS para o aço carbono ácida de NaCl 0,1 M na ausência (branco) e na presença do inibidor NaCMC nas concentrações de 400 ppm e 800 ppm: (a) diagramas de Nyquist e (b) circuito equivalente.



O efeito da NaCMC como inibidor neste eletrólito também foi avaliado por técnica de PDP, cujos resultados fornecem informações a respeito da cinética das reações e do comportamento anódico e catódico do material. As curvas apresentadas na Figura 5 mostram os resultados obtidos para 30 minutos de imersão no eletrólito.

Figura 5 - curvas de polarização anódicas e catódicas para o aço carbono após 30 minutos de imersão em solução ácida de NaCl 0,1 M, na ausência (Branco) e na presença do inibidor NaCMC nas concentrações de 400 ppm e 800 ppm.



Os resultados da Figura 5 mostram que a curva na ausência do inibidor (Branco) exibiu uma dissolução ativa sem a ocorrência de distinta transição para zona de passivação dentro da faixa de potenciais estudada. Na presença do inibidor ocorreu diminuição das correntes anódicas e catódicas bem como deslocamento do potencial de corrosão para valores



ligeiramente mais nobres ( $< 85$  mV), o que deve estar associado à competição de inibição das reações anódicas e catódicas. As reduções observadas em ambas correntes sugerem a inibição da evolução de hidrogênio (reação catódica) e da dissolução do metal (reação anódica), permitindo caracterizar a NaCMC como um inibidor misto (BAYOL et al., 2008; ASLAM et al., 2019). A avaliação visual dos corpos de prova ao final do ensaio indicou que não houve impedimento da ocorrência de corrosão localizada na forma de pites. Os parâmetros obtidos no ensaio PDP estão sumarizados na Tabela 1, que mostra os valores das densidades de corrente de corrosão ( $J_{corr}$ ), inclinações das retas anódicas e catódicas ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ ), potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), obtidos pela técnica de extrapolação de Tafel realizada no Software DropView 8400. É possível constatar que a presença no inibidor não ocasionou redução apreciável na corrente de corrosão nas concentrações estudadas. Contudo, convém salientar que dados obtidos por extrapolação das retas de Tafel ficam comprometidos nos casos de ocorrência de corrosão localizada.

Tabela 1- Dados de corrosão obtidos por PDP em solução ácida de NaCl 0,1 M

	$\beta_a$ (V.dec <sup>-1</sup> )	$\beta_c$ (V.dec <sup>-1</sup> )	$E_{corr}$ (mV)	$J_{corr}$ ( $\mu$ A.cm <sup>-2</sup> )
Branco	0,211	0,190	-842	6,32
NaCMC 400 ppm	0,141	0,078	-784	3,91
NaCMC 800 ppm	0,275	0,109	-770	5,83

As resistências de polarização ( $R_p$ ), obtidas por EIS, juntamente com as densidades de corrente de corrosão, obtidas por PDP, foram os parâmetros utilizados na determinação das eficiências de proteção à corrosão promovidas pela NaCMC, conforme as Equações (1) e (2). Os valores aproximados, correspondem, respectivamente, a 40% e 38%, para a concentração de 400 ppm, e 8% e 5% para a concentração de 800 ppm. Tais eficiências de inibição são consideradas relativamente baixas quando comparadas às obtidas em outros estudos envolvendo inibidores naturais provenientes de extratos de plantas.

$$\eta (\%) = 1 - \left( \frac{R_p(\text{Branco})}{R_p(\text{inibidor})} \right) \times 100 \quad \text{Equação (1)}$$

$$\eta (\%) = 1 - \left( \frac{J_{corr}(\text{inibidor})}{J_{corr}(\text{Branco})} \right) \times 100 \quad \text{Equação (2)}$$

É importante salientar que divergências com resultados de outros pesquisadores são comuns quando se trata de compostos obtidos de fontes naturais, como os extratos de plantas. Na verdade, o processo global é uma função do metal, do meio corrosivo, da estrutura e concentração do inibidor e da temperatura. Segundo Arthur et al. (2013), a eficiência de polímeros, como a NaCMC, na inibição da corrosão depende não só das características do ambiente em que atuam e da natureza do metal ou do potencial eletroquímico na interface metal/eletrólito, mas também da estrutura do próprio inibidor, que inclui o número de centros ativos de adsorção na molécula, sua densidade de carga, o tamanho molecular, o modo de adsorção (física ou química), a formação de complexos metálicos, bem como a área projetada do inibidor no superfície metálica. Os resultados de diversas investigações reportadas na



literatura revelam que os processos envolvidos na corrosão inibição não são uniformes em relação a todas classes de compostos, e não são nem mesmo constantes ou consistentes com um inibidor em um determinado sistema. Assim, os estudos devem prosseguir com o propósito de avaliar a NaCMC num aspecto mais abrangente, considerando diferentes sistemas (metais, meios corrosivos, concentrações, temperaturas, pHs, etc.) a fim de melhor caracterizar este composto como um potencial inibidor das corrosão metálica.

## 4 Conclusão

As soluções de mitigação da corrosão existentes precisam ser transformadas em soluções "verdes", desenvolvendo técnicas ecológicas as quais incluem o uso de inibidores naturais. Neste sentido, o presente estudo avaliou a carboximetilcelulose sódica (NaCMC) na proteção à corrosão do aço carbono. A presença de NaCMC ocasionou maior resistência de polarização, sendo que a maior eficiência na proteção à corrosão (cerca de 40%) foi obtida para a concentração de 400 ppm. Futuras investigações devem prosseguir com o intuito de avaliar o potencial inibidor deste composto, assim como de outros inibidores naturais, em diferentes sistemas, a fim de gerar subsídios capazes de oferecer ao mercado produtos naturais, atóxicos, biodegradáveis, renováveis e eficazes na proteção à corrosão de metais.

## Agradecimentos

Os autores são gratos ao apoio financeiro recebido da FAPERGS, CNPq e CAPES-PROEX para o desenvolvimento deste estudo.

## Referências

- AHMAD, Z.; PATEL, F. *"Development of Novel Corrosion Techniques for a Green Environment"*. **International Journal of Corrosion**, v. 212, 2011, p. 1-9.
- ASLAM, R. et al. *"Inhibitory effect of sodium carboxymethylcellulose and synergistic biodegradable gemini surfactants as effective inhibitors for MS corrosion in 1 M HCl"*. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 8, n. 5, 2019, p. 4521-4533.
- ARTHUR, D.E. et al. *"A review on the assessment of polymeric materials used as corrosion inhibitor of metals and alloys"*. **International Journal of Industrial Chemistry**, v. 4, n. 12, 2013, p. 1-9.
- BAYOL, E. et al. *"Adsorption behavior and inhibition corrosion effect of sodium carboxymethyl cellulose on mild steel in acidic medium"*. **Acta Physico-Chimica Sinica**, v. 24, n. 12, 2008, p. 2236-2243.
- DEWANGAN, Y.; DEWANGAN, A.K.; VERMA, D.K. Sustainable Corrosion Inhibitor, v. 107, 2021, cap. 4 -*Polysaccharide as Green Corrosion Inhibitor*, p. 70-100.
- HANINI, K. et al. *"Influence of different polyphenol extracts of Taxus baccata on the corrosion process and their effect as additives in electrodeposition"*. **Sustainable Chemistry and Pharmacy**, v. 14., n. 100189, 2019, p. 1-14.



SALLEH, S. Z. et al. "*Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review*". **Journal of Cleaner Production**, v. 304, n. 127030, 2021, p. 1-23.

UMOREN, S.A. et al. "*Evaluation of chitosan and carboxymethyl cellulose as ecofriendly corrosion inhibitors for steel*". **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 117, 2018, p. 1017-1028.

UMOREN, S.A. et al. "*A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals*". **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 76, 2019, p. 91–115.

VERMA, C. et al. "*An overview on plant extracts as environmental sustainable and green corrosion inhibitors for metals and alloys in aggressive corrosive media*". **Journal of Molecular Liquids**, v. 266, 2018, p. 577-590.