

# ESTUDO DA CORROSÃO DO AÇO AISI 304 EM HCl 0,10 MOL.L<sup>-1</sup> EM PRESENÇA DE LIGNOSSULFONATO DE CÁLCIO

LUIZ CARLOS DOS SANTOS\*

MAURÍCIO MARQUES PINTO DA SILVA\*\*

\* Graduado em Química Tecnológica, bolsista CNPq/PIBITI

\*\* Professor assistente, Universidade Católica de Santos (Química Tecnológica e Engenharia de Petróleo)

## RESUMO

As substâncias sintéticas utilizadas como inibidores de corrosão, na maioria das vezes, possuem alta toxicidade, e por isso, o desenvolvimento de inibidores “verdes” tem sido tema de diversas pesquisas científicas. Este trabalho verificou o comportamento do aço AISI 304 exposto a HCl 0,10 mol.L<sup>-1</sup> em presença de Lignossulfonato de Cálcio. Para avaliar esse comportamento, foram utilizadas polarizações catódicas e anódicas com varreduras de 500 mV, com taxa de 10 mV.s<sup>-1</sup>. Os dados obtidos das curvas de polarização mostram que o Lignossulfonato de Cálcio atua potencializando as reações anódicas e catódicas em concentrações acima de 50 mg.L<sup>-1</sup> e inibindo as reações catódicas em concentrações abaixo de 10 mg.L<sup>-1</sup>.

## PALAVRAS-CHAVE

Corrosão, Inibidor, Lignossulfonato de Cálcio, AISI 304

## 1 INTRODUÇÃO

A corrosão é o nome dado às reações químicas e eletroquímicas que degradam materiais expostos à determinado ambiente (LI et al., 2015). Materiais de grande importância podem estar sujeitos à corrosão, como as estruturas metálicas de pontes ou edifícios, turbinas de aviões e tubulações de usinas nucleares. Na China, o custo estimado da corrosão, em 2017, foi de 310 bilhões de dólares, valor equivalente à 3,34 % do PIB do país, sendo que as indústrias de transporte e eletrônica foram as que geraram mais custos (HOU et al., 2017).

Os aços inoxidáveis austeníticos são bastante utilizados em estruturas e componentes devido a sua ótima resistência à corrosão (XU et al., 2014). Essa resistência à corrosão é devido à capacidade de formação de um filme passivo na superfície do aço; mas, esse filme é fragilizado em ambiente com cloreto, fazendo com que perca a proteção anticorrosiva (FREIRE et al., 2011).

O uso de inibidores de corrosão é uma técnica relatada na literatura. Extratos naturais de plantas vêm sendo utilizados como inibidores de corrosão, pois esses extratos são ricos em substâncias com ação inibidora de corrosão, não sendo prejudiciais ao meio ambiente. Como por exemplo, Soltani et al. (2012) utilizaram extratos de salvia como um inibidor de corrosão do aço inoxidável austenítico AISI 304 em ácido clorídrico. Extratos de alho (ASFIA; REZAEI; BAHLAKEH, 2020) e de tomilho (EHSANI et al., 2017) também são exemplos de utilização para proteção contra corrosão do aço AISI 304 em HCl.

Os lignossulfonatos ( $LS^2$ ) são moléculas obtidas a partir do subproduto do processo de polpação da indústria de papel e celulose, sendo uma substância atóxica e com características adsorventes (QIN et al., 2015) "ISSN": "0888-5885, 1520-5045", "issue": "49", "journalAbbr": "Ind. Eng. Chem. Res.", "language": "en", "page": "12313-12319", "source": "DOI.org (Crossref. Identificou-se que o lignossulfonato realiza uma interação eletrostática na superfície de metais, podendo formar uma camada hidrofóbica, atribuindo-se essa interação aos grupos sulfônicos presentes na estrutura do lignossulfonato (LIN; ZUO, 2019). Devido às evidências de que o lignossulfonato possui características adsorventes, podendo formar filmes de proteção na superfície de metais, este trabalho tem o objetivo de realizar o estudo do comportamento eletroquímico do aço AISI 304 em HCl 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, em presença de Lignossulfonato de Cálcio.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1. Reagentes

A solução de HCl 0,10 mol.L<sup>-1</sup> foi preparada a partir da diluição, com água destilada, de HCl 36,5% grau P.A da Synth. As soluções de HCl com adição de LSC foram preparadas a partir da dissolução de LSC, adquirido na Auro's Química, em HCl 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, preparado do mesmo modo citado acima.

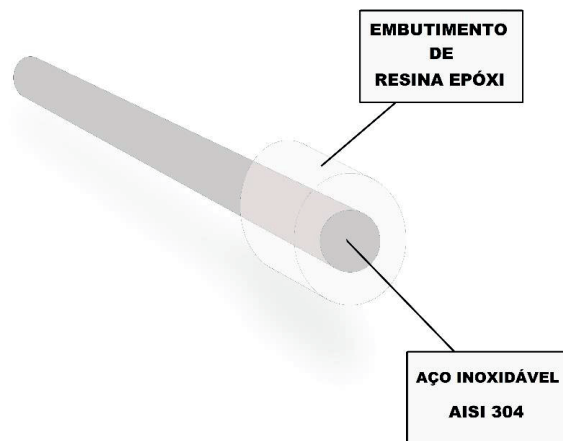
### 2.2. Equipamentos

As polarizações anódicas e catódicas foram realizadas em Potenciostato/Galvanostato Autolab modelo PGSTAT204 da Metrohm. A célula eletroquímica foi montada com uma configuração de três eletrodos: uma placa de platina (CE), um eletrodo de referência de calomelano saturado - ECS (ER) e o eletrodo de aço AISI 304 (ET). Para o polimento da superfície do eletrodo de aço AISI 304, foi utilizada Lixadeira e Politriz modelo PLF da marca FORTTEL, com lixas d'água de mesh 400 e 600.

### 2.3. Fabricação e preparação do eletrodo de aço AISI 304

O eletrodo foi fabricado a partir de uma barra cilíndrica de aço AISI 304 com 9 cm de comprimento e 6,35 mm de diâmetro. Conforme a figura. 1, uma das extremidades da barra teve suas laterais vedadas com resina epóxi, de modo que somente a área da base ficasse exposta.

Figura 1: Eletrodo de aço AISI 304



Fonte: Autor

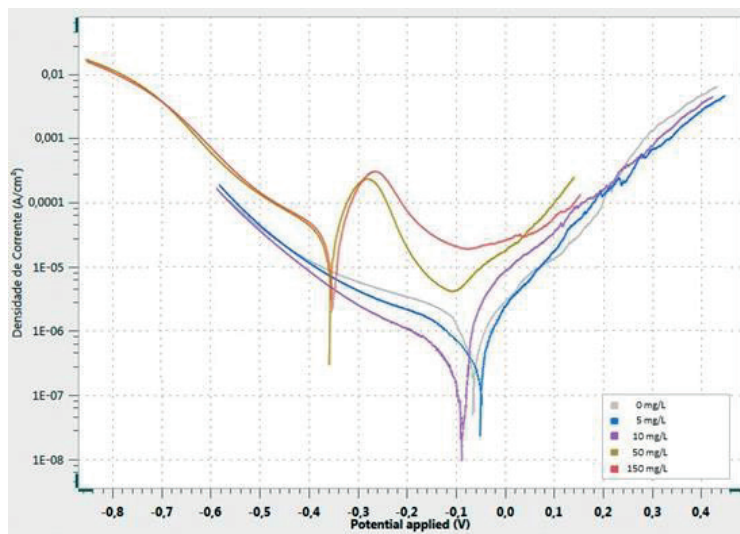
Após a cura da resina epóxi, o eletrodo foi submetido ao polimento superficial com lixas d'água de mesh 400 e 600 respectivamente. Após o polimento, os corpos de prova foram lavados com solução de álcool 70% e secos ao ambiente.

### 2.3. Polarizações catódicas e anódicas

O eletrodo de aço AISI 304 ficou 5.000 segundos em repouso na solução de HCl 0,10 mol.L<sup>-1</sup> para que fosse atingido o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ). A partir do  $E_{corr}$ , foram realizadas varreduras catódicas e anódicas de 500 mV a uma taxa de 10 mV. s<sup>-1</sup>. O mesmo processo foi executado nas soluções de HCl 0,10 mol.L<sup>-1</sup>, com adição de LSC.

## 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Figura 2: Curvas de polarizações anódicas e catódicas com variadas concentrações de LSC.



Fonte: Autor

As curvas de polarizações catódicas e anódicas mostradas na Figura 2, mostram que em concentrações de LSC acima de 50 mg.L<sup>-1</sup>, a densidade de corrente dos processos são maiores em relação aos processos sem adição, o que sugere que, nessas condições, o LSC potencializa o processo de corrosão. Ainda nessas concentrações, é possível observar uma queda contínua de densidade de corrente durante a varredura anódica, entre aproximadamente -0,34 V e -0,10 V, que pode ser ocasionado devido à formação de espécies adsorvidas na superfície do aço, fazendo com que o processo anódico fosse inibido. Porém, ao continuar a varredura em potenciais acima de -0,10 V, é possível observar que a densidade de corrente retorna ao crescimento, indicando que a espécie atuante sobre a superfície do aço pode ter sido dissolvida ou alterada. Em concentrações de LSC abaixo de 10 mg.L<sup>-1</sup>, pode-se observar que não há alterações significativas na região anódica, mas é possível observar uma pequena diminuição nos valores de densidade de corrente na região catódica, que é ocasionada por algum mecanismo que inibe tais reações na superfície do aço.

A Tabela 1 indica os dados obtidos a partir das curvas de polarização. A partir da extrapolação de Tafel, foi possível obter valores de potencial e densidade de corrente de corrosão dos processos com e sem adição de LSC.

**Tabela 1: Parâmetros das curvas de polarizações anódicas e catódicas em HCl 0,10 mol.L<sup>-1</sup> contendo diferentes concentrações de LSC.**

Conc. (mg.L <sup>-1</sup> )	E <sub>corr</sub> (mV vs ECS)	I <sub>corr</sub> (μA.cm <sup>-2</sup> )	E (%)
0,0	- 39 ± 2	3,0	-
5,0	- 55 ± 7	0,93	+ 69,0
10,0	- 161 ± 11	0,85	+ 71,7
50,0	- 335 ± 15	43,0	-
150,0	- 347 ± 13	45,0	-

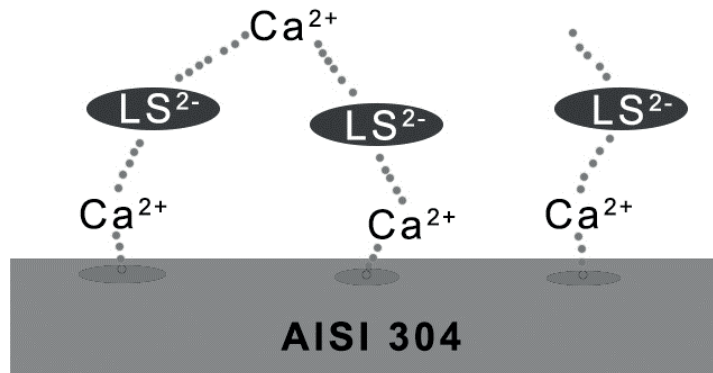
Fonte: Autor

Os valores de eficiência da inibição do processo corrosivo (E) indicados na Tabela 1 foram calculados a partir dos dados de  $i_{corr}$  utilizando-se a seguinte equação:

$$E\% = [(i_{corr0} - i_{corr}) / i_{corr0}] * 100$$

É possível observar a diminuição dos valores de E<sub>corr</sub> com o aumento da concentração de LSC, evidenciando a ação do como inibidor das reações catódicas (NAM et al., 2018). O comportamento do LSC como inibidor catódico pode ocorrer devido à sua capacidade de interação eletrostática (figura 3) entre o grupo sulfônico do LS<sup>2-</sup>, os íons de cálcio e a região catódica do aço AISI 304 (ZUO;WANG, 2016), formando assim um filme sobre essa região e, conseqüentemente, inibindo as reações que acontecem no catodo. Como o processo de corrosão depende das reações catódicas e anódicas acontecendo simultaneamente, a inibição das reações catódicas diminui o processo corrosivo, como observado na concentração de 10 mg.L<sup>-1</sup>. Para concentrações acima de 50 mg.L<sup>-1</sup>, observou-se aumento das densidades de corrente obtidas, evidenciando a ação potencializadora nos processos citados.

Figura 3: Esquema de mecanismo proposto para adsorção do LSC sobre o aço AISI 304



Fonte: Autor

## 4 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As polarizações anódicas e catódicas foram utilizadas para avaliar o comportamento do aço AISI 304 em solução de HCl mol.L<sup>-1</sup>, em ausência e presença de LSC.

Os dados coletados indicam que o LSC, nas condições propostas nos experimentos, age como um inibidor catódico. De acordo com dados da literatura, o LSC pode formar um filme nas regiões catódicas do aço AISI 304, assim dificultando a ocorrência das reações catódicas.

Em concentrações de 10 mg.L<sup>-1</sup>, houve uma eficiência de 69% de inibição do processo corrosivo como um todo, mas em concentrações acima de 50 mg.L<sup>-1</sup> a corrosão foi potencializada.

## REFERÊNCIAS

- ASFIA, M. P.; REZAEI, M.; BAHLAKEH, G. Corrosion prevention of AISI 304 stainless steel in hydrochloric acid medium using garlic extract as a green corrosion inhibitor: Electrochemical and theoretical studies. *Journal of Molecular Liquids*, v. 315, p. 113679, out. 2020.
- EHSANI, A. et al. Evaluation of *Thymus vulgaris* plant extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for stainless steel 304 in acidic solution by means of electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical noise analysis and density functional theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 490, p. 444-451, mar. 2017.
- FREIRE, L. et al. The electrochemical behaviour of stainless steel AISI 304 in alkaline solutions with different pH in the presence of chlorides. *Electrochimica Acta*, v. 56, n. 14, p. 5280-5289, maio 2011.
- HOU, B. et al. The cost of corrosion in China. *npj Materials Degradation*, v. 1, n. 1, p. 4, dez. 2017.
- LI, X. et al. Materials science: Share corrosion data. *Nature*, v. 527, n. 7579, p. 441-442, nov. 2015.
- LIN, B.; ZUO, Y. Inhibition of Q235 Carbon Steel by Calcium Lignosulfonate and Sodium Molybdate in Carbonated Concrete Pore Solution. *Molecules*, v. 24, n. 3, p. 518, 31 jan. 2019.
- NAM, N. D. et al. A study on the mixed corrosion inhibitor with a dominant cathodic inhibitor for mild steel in aqueous chloride solution. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, v. 91, p. 556-569, out. 2018.
- QIN, Y. et al. Investigation of Adsorption Characteristics of Sodium Lignosulfonate on the Surface of

Disperse Dye Using a Quartz Crystal Microbalance with Dissipation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 54, n. 49, p. 12313–12319, 16 dez. 2015.

SOLTANI, N. et al. Green approach to corrosion inhibition of 304 stainless steel in hydrochloric acid solution by the extract of *Salvia officinalis* leaves. *Corrosion Science*, v. 62, p. 122–135, set. 2012.

XU, P. et al. Wear and corrosion resistance of laser cladding AISI 304 stainless steel/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coatings. *Surface and Coatings Technology*, v. 238, p. 9–14, jan. 2014.

ZUO, Y.; WANG, Y. Adsorption and Inhibition Behavior of Calcium Lignosulfonate on Steel in  $\text{NaCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2$  Solutions with Different pH Values. *International Journal of Electrochemical Science*, p. 6976–6992, ago. 2016.

### **ABSTRACT**

The synthetic substances used as corrosion inhibitors, in most cases, have high toxicity, and for this reason, the development of “green” inhibitors has been the subject of several scientific researches. This present work verified the behavior of AISI 304 steel exposed to  $\text{HCl}$   $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$  in presence of Calcium Lignosulphonate. To evaluate this behavior, cathodic and anodic polarizations were used with sweeps of 500 mV at a rate of  $10 \text{ mV.s}^{-1}$ . The data obtained from the polarization curves show that Calcium Lignosulphonate acts to potentiate anodic and cathodic reactions in concentrations above  $50 \text{ mg.L}^{-1}$  and inhibiting cathodic reactions in concentrations below  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ .

### **KEYWORDS**

Corrosion, Inhibitor, Calcium Lignosulphonate, AISI 304