

Copyright 2012, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2012, em Salvador/BA no mês de maio de 2012.

As informações e opiniões contidas neste trabalho são de exclusiva responsabilidade do(s) autor(es).

Estudo da cisteína e metionina como inibidores de corrosão do aço carbono em meio ácido e neutro

¹Pedro de Lima Neto, ¹Adriana Nunes Correia, ²Glaydson Leandro Farias Mendonça, ²Roger Gomes de Almeida, ³Paulo Naftali da Silva Casciano

Abstract

The aim of this study is to study cysteine and methionine as corrosion inhibitors of carbon steel 1010 in the chloride media and at pH 1 and 7. The study was carried out using the gravimetric technique of mass loss and the technique of electrochemical impedance spectroscopy, using an amino acid concentration of 10^{-2} mol L⁻¹. Monte Carlo computational method was used to propose a model to explain the experimental results. The images of the morphology of the substrate, before and after the corrosion tests, were obtained by scanning electron microscopy. The results showed that at pH 7 cysteine was the more efficient corrosion inhibitor, whereas at pH 1 methionine was the best corrosion inhibitor. Additionally, the inhibition efficiency of both amino acids at pH 7 was smaller than those observed at pH 1. The computational calculations showed that the efficiency of corrosion inhibition is associated with the interaction energy of the amino acids with the surface of the substrate and a very good correlation with experimental results was obtained.

Keywords: Cysteine, Methionine, Corrosion Inhibitors, electrochemical Impedance Spectroscopy, Monte Carlos

Resumo

O objetivo deste trabalho é estudar cisteína e metionina como inibidores da corrosão do aço carbono 1010 em meio de cloreto e em pH 1 e 7. O estudo foi feito por meio técnica gravimétrica de perda de massa e pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e usando uma concentração de aminoácido de 10^{-2} mol L⁻¹. O método computacional Monte Carlo foi utilizado visando propor um modelo para explicar os resultados experimentais. As imagens da morfologia do substrato, antes e após os testes de corrosão, foram obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura. Os resultados que, em meio neutro, a cisteína foi o inibidor mais eficiente, enquanto que em meio ácido a metionina foi o inibidor mais eficiente. Adicionalmente, a eficiência de inibição de ambos os aminoácidos em meio neutro é menor do que aquelas observadas para meio ácido. Os cálculos computacionais mostram que a eficiência de inibição está associada à energia de interação dos aminoácidos com a superfície do substrato e uma ótima correlação com os resultados experimentais foi obtida.

Palavras-chave: Cisteína, Metionina, Inibidores de Corrosão, Impedância eletroquímica, Monte Carlo

¹Doutor-Professor Universitário - Universidade Federal do Ceará

²Doutorando-Químico - Universidade Federal do Ceará

³Mestre-Professor Universitário - Universidade Federal do Ceará

Introdução

A corrosão é um fenômeno espontâneo ao qual a grande maioria dos materiais está suscetível, principalmente os metais. A oxidação deste tipo de material pode fazer o pH local variar, acarretando em uma alteração nos mecanismos e capacidades protetoras dos inibidores aplicados de tal forma que um inibidor de corrosão pode tornar-se totalmente ineficiente.

Diversos estudos com inibidores de corrosão vêm sendo feitos, entretanto, sua grande maioria são puramente empíricos, implicando assim, que não é possível determinar quais características físicas e químicas influenciam mais na inibição à corrosão. Alguns estudos existentes na literatura que utilizam métodos computacionais para avaliar a eficiência de inibição de moléculas orgânicas apresentam apenas propriedades moleculares, desconsiderando, assim, a interação entre as moléculas e a superfície metálica na qual ela irá adsorver. Moléculas orgânicas para serem utilizadas como inibidores, devem possuir sítios com capacidade de formar ligações com a superfície metálica via transferência eletrônica. Estes sítios nucleofílicos são, normalmente heteroátomos com par de elétrons disponíveis para formar uma ligação da molécula com o metal. Desta forma, inibidores que possuem em sua estrutura átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre vêm comumente sendo utilizados por apresentarem uma melhor adsorção. [1]

As moléculas escolhidas para este estudo foram a cisteína e a metionina. Estas substâncias não apresentam toxicidade, possuem heteroátomos, são solúveis em água, apresentam um elevado teor de pureza e baixo custo, assim, mostrando potencialidade para serem testados como inibidores contra a corrosão metálica. Assim, o objetivo deste trabalho é estudar a L-cisteína e a L-metionina como inibidores da corrosão do aço carbono em pH 1 e em pH 7. Visando estabelecer um modelo teórico sobre o mecanismo de inibição dos aminoácidos, o método computacional Monte Carlo foi empregado para calcular as energias de interação dos inibidores com a superfície metálica.

Metodologia

Nas medidas eletroquímicas foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo o eletrodo de trabalho um disco de aço carbono 1010 com aproximadamente 2 cm² de área exposta embutido em resina epóxi. Uma placa de platina com a mesma área foi empregado como contra eletrodo e ECS (Sat) foi utilizado como eletrodo de referência. Os ensaios eletroquímicos foram feitos em NaCl 0,1 mol dm⁻³ (pH = 7) e 0,1 mol dm⁻³ (pH = 1). A concentração dos aminoácidos nestas soluções foi de 10⁻² mol dm⁻³. As técnicas utilizadas para a avaliação da ação inibidora das moléculas foram ensaios de perda de massa (EPM) e a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). Nas análises eletroquímicas foi utilizado um potenciostato/galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 30. As medidas de impedância foram feitas em condição de potencial de circuito aberto e após 60 min de imersão, foi utilizado um sinal de perturbação de 10 mV e uma faixa de frequência de 40 kHz – 6 mHz. Todos os ensaios foram feitos à temperatura ambiente (\cong 25 °C) e na ausência de agitação.

Os corpos de prova para o ensaio de perda de massa consistiram de placas retangulares de aço carbono 1010 com dimensões de 1,5x 2,5x 0,14cm. Os mesmos foram pesados e, em seguida, imersos nas soluções de trabalho e assim permanecendo durante um período de 15

dias para meio neutro e 4 dias para meio ácido. Após esses períodos, os corpos de prova foram retirados, tratados com a solução de Clark (HCl, SnCl₂, Sb₂O₃), de acordo com a norma ASTM G31-72 para retirada dos produtos de corrosão remanescentes na superfície do substrato, e pesados novamente para determinação das massas que foram perdidas no ensaio.

O software Marvin Beans [2] foi utilizado para estimar os valores pKas dos aminoácidos a uma temperatura de 298 K, o solvente foi simulado por meio da constante dielétrica da água e foi adotado uma precisão de duas casas decimais em um intervalo entre 0 e 14. O *software* Forcite [3] foi utilizado para a determinação dos confôrmeros das moléculas, o campo de força usado foi o *Universal*. [4] Uma Superfície de Ferro com os índices de *Miller* (1 0 0) foi modelada a partir de uma célula unitária e esta foi multiplicada de forma que a superfície tivesse uma estrutura atômica da ordem 7x7x3, para maior realidade do modelo. A esta estrutura foi atribuída condições periódicas de contorno e preencheu-se a caixa de simulação com moléculas explícitas de água. O *software adsorption locator* [5] foi utilizado para calcular a energia de interação, posição e orientação das moléculas de aminoácido nas superfícies simuladas de ferro.

Resultados e discussão

Ensaio experimentais

As chapas de aço carbono foram imersas nas soluções com e sem aminoácidos nos dois pHs estudados e após os períodos de testes, as amostras passaram por um tratamento de superfície e em seguida foram obtidas as taxas de corrosão. A Tabela 1 apresenta os valores das taxas de corrosão e eficiências de inibição dos aminoácidos obtidos por ensaios de perda de massa.

Tabela 1 – Taxa de corrosão (MPY) e eficiência de inibição (%) obtidas a partir do ensaio de perda de massa.

| Solução | pH 7 | | pH 1 | |
|---------------|------------------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|
| | Taxa de Corrosão (mpy) | Eficiência de inibição (%) | Taxa de Corrosão (mpy) | Eficiência de Inibição (%) |
| Sem inibidor | 8,95 | - | 212,09 | - |
| Com Cisteína | 3,89 | 57 | 56,41 | 73,4 |
| Com Metionina | 5,65 | 37 | 30,76 | 85,5 |

A tabela 1 mostra que ambos os aminoácidos inibem a corrosão nos dois pHs estudados. Entretanto, a eficiência de inibição é maior em meio ácido que em meio neutro, indicando que as moléculas estudadas são melhores eficientes de inibidores de corrosão em meio ácido que em meio neutro. Mostrando, assim, que o pH é um fator interferente na ação desses compostos no controle do processo de corrosão do aço carbono.

Adicionalmente, os valores de eficiência de inibição mostrados na Tabela 1 também mostram que a cisteína é melhor inibidor de corrosão em relação à metionina em pH 7, enquanto que em pH 1 a metionina é o melhor inibidor de corrosão. Além disto, pode-se observar que a eficiência de inibição é influenciada pelo pH, pois em pH 1 os aminoácidos apresentaram valores de eficiência de inibição superiores aqueles calculados para pH 7.

As medidas de impedância foram feitas utilizando os eletrodos de aço carbono imersos nas soluções de trabalho com e sem aminoácidos, sendo que a concentração dos aminoácidos. A Figura 1 mostra os diagramas de Nyquist obtidos após 1 hora de imersão nas soluções estudadas.

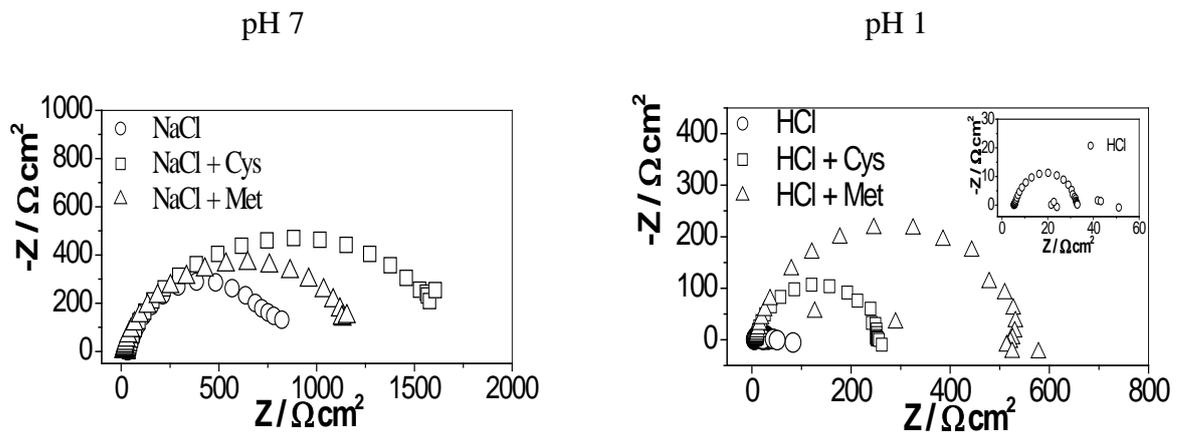


Figura 1 – Diagramas de Nyquist obtidos no potencial de circuito aberto.

Nos diagramas de Nyquist foi observado somente um arco capacitivo, indicando que na interface eletrodo/solução ocorre somente um processo de transferência de carga. Foram obtidos parâmetros experimentais que são importantes para a compreensão dos fenômenos que ocorrem na interface eletrodo/solução: a resistência de transferência de carga (R_t) está relacionada ao desempenho desses compostos como inibidores do processo corrosivo do aço carbono, enquanto que, a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dc}) fornece indícios do fluxo de carga na interface eletrodo/solução. Os valores de resistência foram determinados pela extrapolação do arco no ponto de maior frequência do eixo real. A Tabela 2 lista os valores de R_t e C_{dc} obtidos a partir dos diagramas de Nyquist. Os resultados listados na Tabela 2 corroboram com os resultados de perda de massa, pois é observada a mesma tendência nos valores de eficiência de inibição que os observados nos ensaios de perda de massa.

Tabela 2 – Valores de resistência e capacitância dos aminoácidos na concentração de 10^{-2} mol dm^{-3} .

| Solução | pH 7 | | | | pH 1 | | | |
|---------------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-----------|--------------------------------|-----------------------------------|-----------------|-----------|
| | R_t $\Omega \text{ cm}^2$ | C_{dl} $\mu\text{F cm}^{-2}$ | R_{ti}/R_{t0} | E.I. % | R_t $\Omega \text{ cm}^2$ | C_{dl} $\mu\text{F cm}^{-2}$ | R_{ti}/R_{t0} | E.I. % |
| Sem inibidor | 765,4 | 1380 | - | - | 40,4 | 240 | - | - |
| Com Cisteína | 1426,8 | 571 | 1,86 | 46 | 249 | 87,5 | 6,16 | 84 |
| Com Metionina | 1165,4 | 313 | 1,52 | 34 | 492 | 63,3 | 12,18 | 92 |

A caracterização morfológica do substrato foi feita por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essa caracterização foi feita em função do tempo de imersão a fim de observar a evolução da corrosão do aço na presença e na ausência dos inibidores. A Figura 2 mostra a superfície do aço carbono antes da imersão nas soluções de trabalho. As Figuras 3 e 4 mostram a superfície do aço carbono após imersão em NaCl e HCl 10^{-1} mol dm^{-3} , respectivamente, com e sem inibidor e com 1h, 3h, 5h e 24h de imersão.

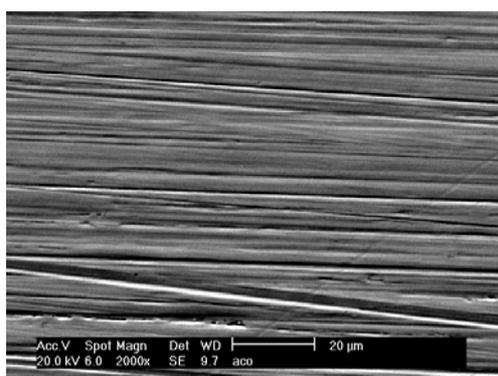


Figura 2 – Imagem da superfície do aço carbono antes da imersão obtida por MEV.

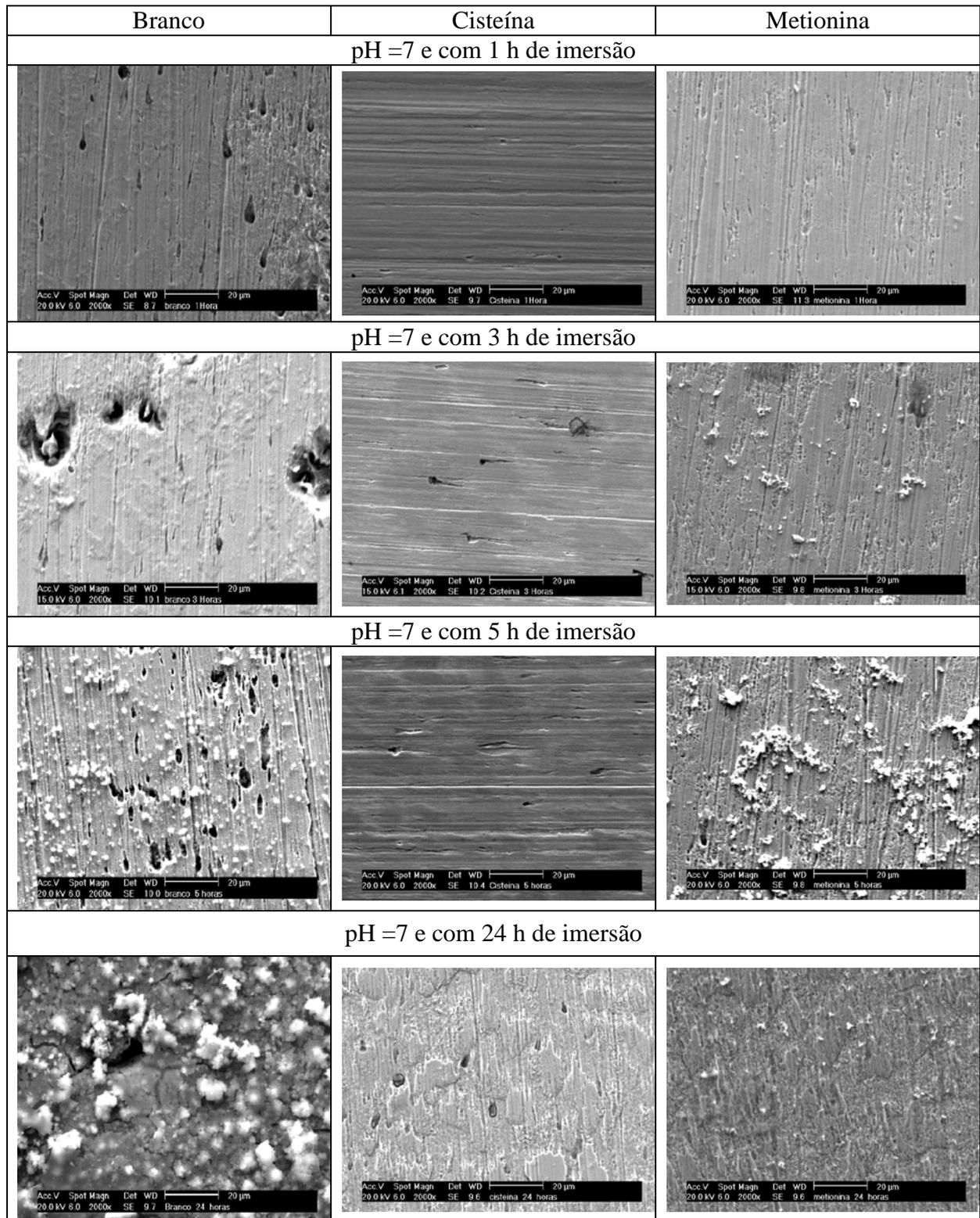


Figura 3: Imagens obtidas por MEV da superfície do aço carbono após imersão nas soluções sem e com aminoácidos, em pH 7.

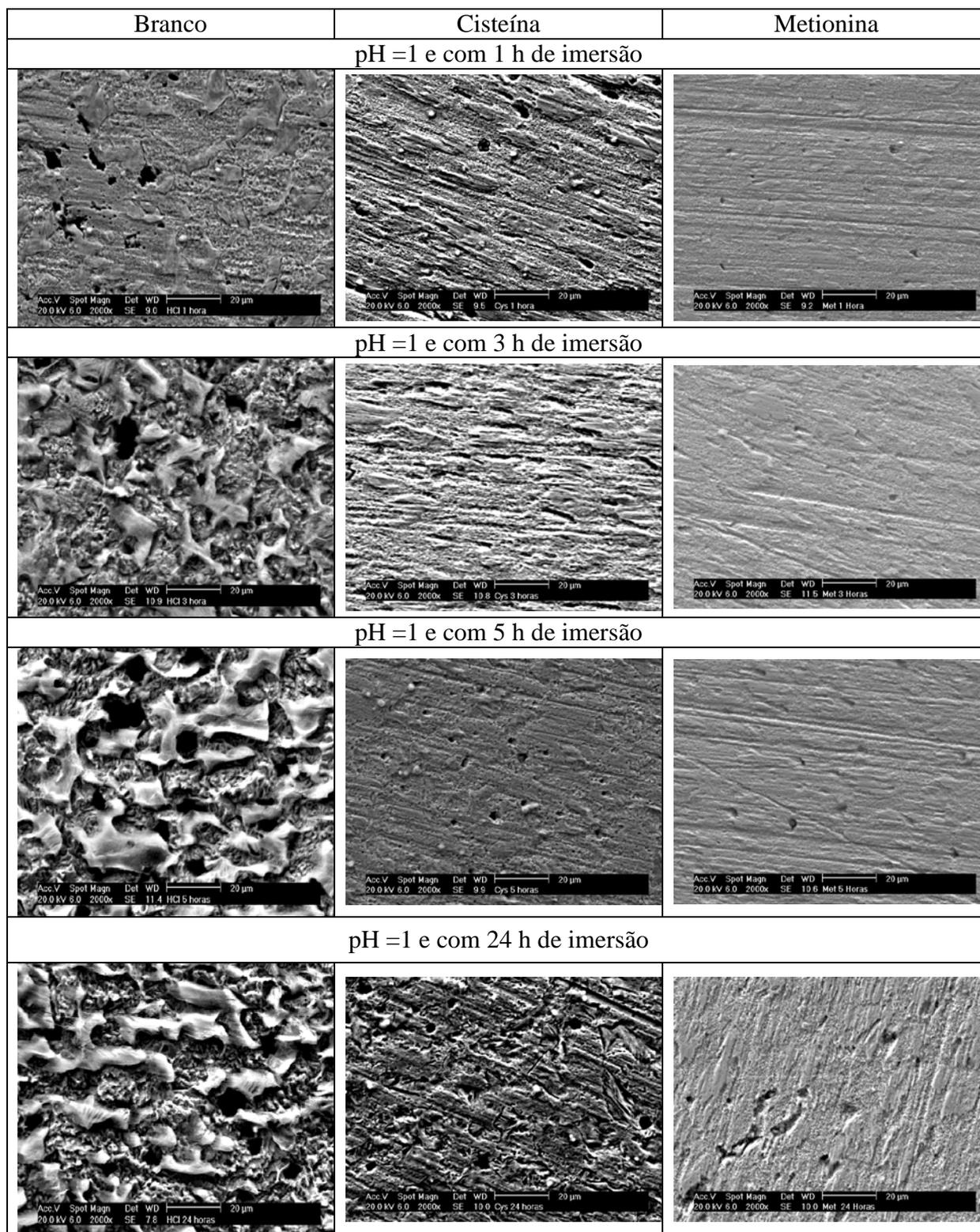
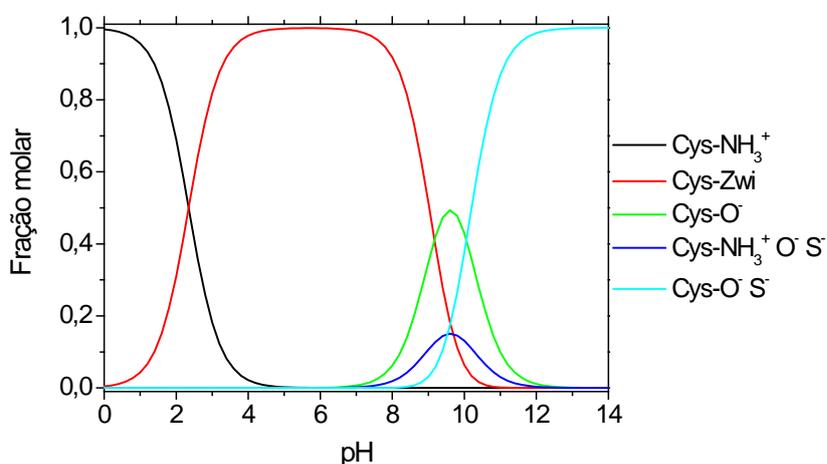


Figura 4 - Imagens obtidas por MEV da superfície do aço carbono após imersão nas soluções sem e com aminoácidos, em pH 1.

A amostra imersa na solução de NaCl sem inibidor após 1 hora de imersão, apresentou corrosão localizada (*pitting*), foi observada uma evolução desse tipo de corrosão com o passar do tempo, entretanto, com 24 horas de imersão foi observado corrosão generalizada. Para a amostra em HCl, também foi observado corrosão por *pitting* inicialmente, entretanto, esta evoluiu para uma corrosão generalizada após 3 horas de imersão. A superfície do aço carbono imersa na solução contendo cisteína permaneceu intacta nas primeiras 5 horas de imersão em NaCl, apresentando somente alguns pontos de corrosão localizada, porém, com 24 horas, o substrato apresentou sinais de desgaste generalizado com alguns *pitting*. A amostra imersa em HCl mostrou-se um pouco desgastada inicialmente, e com 24 horas foi observado o aparecimento de corrosão generalizada. Finalmente, a amostra imersa na solução contendo metionina apresentou alguns produtos de corrosão a partir de 3 horas de imersão, entretanto com 24 horas a superfície do substrato também se mostrou com um desgaste generalizado em NaCl, por outro lado, a metionina mostrou-se extremamente eficiente em HCl em relação a amostra imersa na solução com cisteína. Pois na solução com metionina, o início da corrosão localizada somente foi observado após 5 horas de imersão.

Ensaio teórico

Um estudo da estrutura dos aminoácidos em função do pH mostra-se importante no desenvolvimento deste trabalho, pois os aminoácidos apresentam diferentes formas estruturais em função do pH do meio, assim, as moléculas que serão utilizadas nas simulações teóricas de adsorção, devem ser aquelas que melhor representam o sistema proposto. As Figuras 5 e 6 apresentam a distribuição da fração molar das formas de protonação dos aminoácidos em função do pH e as respectivas estruturas observadas.



| | | | | |
|----------------------------------|---------|--------------------|--|-----------------------------------|
| Cys-NH ₃ ⁺ | Cys-Zwi | Cys-O ⁻ | Cys-NH ₃ ⁺ O ⁻ S ⁻ | Cys-O ⁻ S ⁻ |
|----------------------------------|---------|--------------------|--|-----------------------------------|

Figura 5 - Distribuição de microestados para a cisteína em função do pH e estruturas observadas.

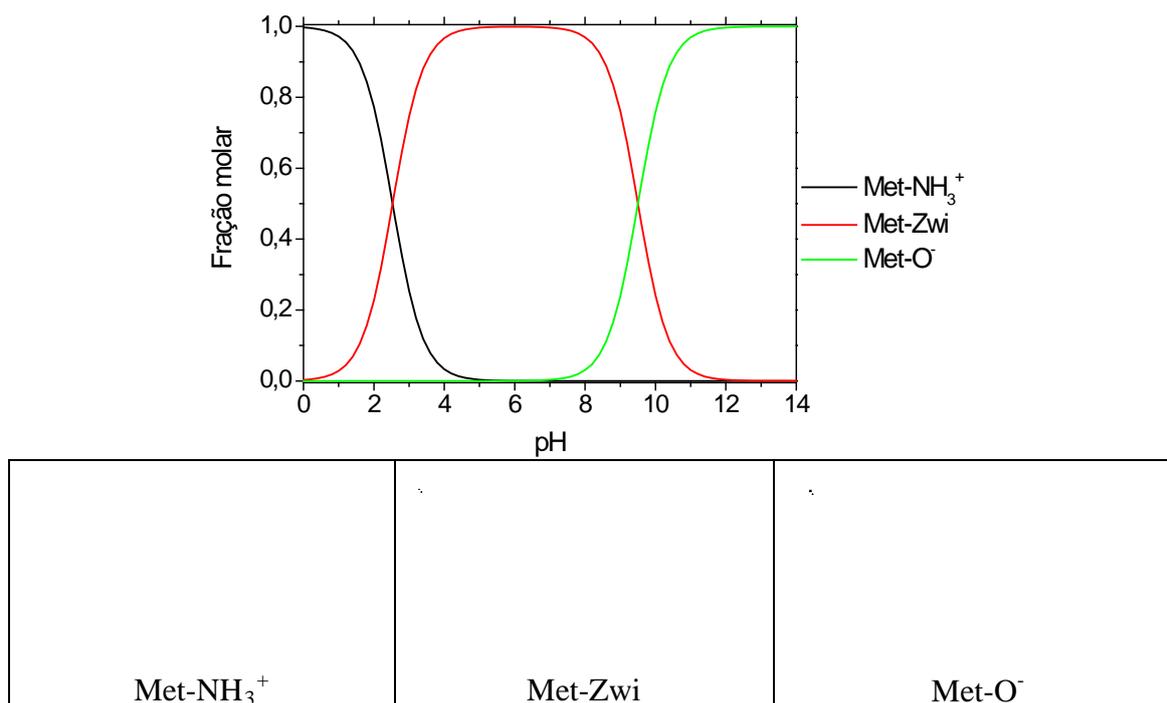


Figura 6 - Distribuição de microestados para a metionina em função do pH e estruturas observadas.

A partir destas figuras, pode-se observar que a forma predominante é a dos aminoácidos protonados, sendo que o primeiro pKa é referente a protonação do grupo carboxílico, uma vez que o grupo amina já encontra-se protonado. Em pH neutro. A forma predominante dos aminoácidos é a zwitteriônica, uma vez que as análises são feitas simulando a água como solvente. O segundo pKa das moléculas ocorre em pH básico e sugere a desprotonação da amina, fazendo assim que estes ganhem uma carga negativa, localizada no grupo carboxilato. Para a cisteína é possível observar uma dupla carga negativa em pHs muito básicos, na metionina não se observa esta característica, pois sua cadeia lateral não possui hidrogênios susceptíveis a troca. A Tabela 4 apresenta os valores de pKa obtidos para os aminoácidos estudados e os valores reportados na literatura. [6]

Tabela 4: Valores de pKa obtidos por técnica computacional.

| Aminoácido | pKa ₁ | pKa ₁ (lit) | pKa ₂ | pKa ₂ (lit) |
|------------|------------------|------------------------|------------------|------------------------|
| Cisteína | 2,35 | 1,96 | 9,05 | 10,28 |
| Metionina | 2,53 | 2,28 | 9,50 | 9,21 |

É conhecido da literatura que o processo de inibição da corrosão promovida por moléculas orgânicas é dado pela adsorção destas na superfície do substrato. Assim, é possível correlacionar um estudo sobre a interação das moléculas na superfície metálica com sua capacidade de inibição. Para descrever a nível molecular dos sistemas estudados, simulações utilizando o método de Monte Carlo foram feitas. Por tratar o sistema com modelos estatísticos, é fornecida uma distribuição de probabilidade de energia de adsorção. Na Figura 7 é apresentada esta distribuição para a cisteína e a metionina, em suas formas zwitteriônica e protonada, quando interagindo com a superfície de ferro. A Tabela 5 mostra os valores

médios de energia de adsorção (E_{ads}) obtidos nas simulações computacionais e os valores de eficiência de inibição observados experimentalmente.

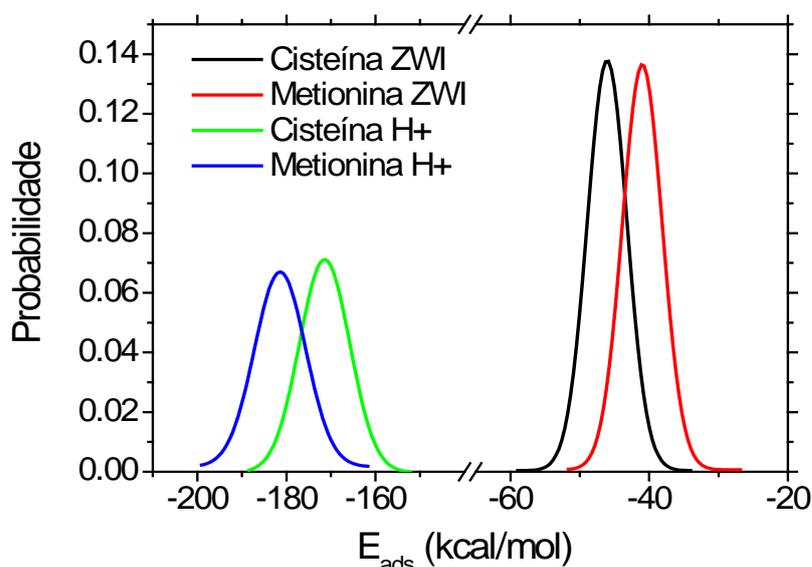


Figura 7: Distribuição da probabilidade da energia de adsorção dos inibidores com a superfície de ferro.

Tabela 5: Valores da energia média de adsorção calculados usando o método de Monte Carlo e valores de eficiência de inibição obtidos experimentalmente.

| Inibidor | pH 7 | | pH 1 | |
|------------------|----------------------|-------|----------------------|-------|
| | E_{ads} (kcal/mol) | E.I.% | E_{ads} (kcal/mol) | E.I.% |
| Cisteína | -46 | 46 | -172 | 84 |
| Metionina | -41 | 34 | -183 | 92 |

Observa-se que as gaussianas de probabilidade energética são simétricas e bem comportadas, isto acontece devido à interação das estruturas com o substrato ser bem seletiva, tem-se que os valores de energia de adsorção apresentam coerência com os dados obtidos experimentalmente, onde em meio neutro, a cisteína mostra-se como um melhor inibidor que a metionina, já em meio ácido, quando os aminoácidos estão protonados, a metionina apresenta energias de adsorção mais negativas, indicando assim, um melhor inibidor de corrosão.

Adicionalmente, é possível explicar porque a eficiência de corrosão dos aminoácidos estudados é maior em meio ácido que em meio neutro. Os valores de energia de interação calculados para as moléculas protonadas (meio ácido) são muito mais negativos do que aqueles calculados para as moléculas na sua forma zwitteriônica, sugerindo uma maior adsorção das moléculas em meio ácido que em meio neutro.

Conclusões

No ensaio de corrosão, os aminoácidos proveram taxas de corrosão inferiores ao branco nos dois pHs testados, indicando a ação inibidora. Analisando o meio neutro, teve-se que a cisteína mostrou-se um inibidor mais eficiente que a metionina, entretanto, em meio ácido essa tendência foi invertida.

O monitoramento da impedância mostrou que a resistência cresce com o tempo, indicando que a adsorção das moléculas na superfície do metal ocorre de forma lenta. Sendo que em baixas temperaturas estas moléculas são adsorvidas quimicamente enquanto que em altas temperaturas são adsorvidas fisicamente na superfície metálica e esse processo de adsorção é uma reação exotérmica e espontânea. As micrografias mostram que o substrato é menos agredido pelo meio nas soluções com aminoácidos, comprovando o quão são eficientes esses compostos nos dois meios estudados.

Os dados teóricos reforçaram as informações obtidas experimentalmente e mostram-se capazes de reproduzir os resultados empíricos mesmo em diferentes condições de pH.

Os valores de energia de interação calculados usando o método de Monte Carlo que o mecanismo de inibição se dá pela adsorção das moléculas à superfície do substrato e que quanto mais negativo for o valor da energia de interação mais eficiente será a ação inibidora das moléculas.

O estudo computacional Monte Carlo foi eficiente para o entendimento do mecanismo de inibição da cisteína e da metionina em meio aquoso em pH 1 e em pH 7.

Referências bibliográficas

- [1] MATOS J.B., PEREIRA L.P., AGOSTINHO S.M.L., BARCIA O.E., CORDEIRO G.G.O., D'ELIA E., **Journal of Electroanalytical Chemistry.**, vol. 570, p. 91 – 94, 2004.
- [2] Marvin Sketch, 2010. Marvin Beans 5.3.2. Budapest: ChemAxon Ltd
- [3] Allen, M. P.; Tildesley, D. J. **Computer Simulation of Liquids**; Clarendon Press, Oxford Science Publications (1987).
- [4] H. Sun, **J. Phys. Chem. B**, Vol. 102 (38), p. 7338–7364, 1998
- [5] Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, 2nd Edition, Academic Press: San Diego (2002).
- [6] NELSON. D. L., COX M. M. **Princípios de bioquímica**. 3ª Ed, São Paulo, 2002.