

Copyright 2014, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2014, em Fortaleza/CE no mês de maio de 2014.

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

AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA DE FORMULAÇÕES DE 4-HIDROXIBENZALDEÍDO TIOSSEMICARBAZONA E EXTRATO VEGETAL DE *Talinum triangulare*

Mariana Almeida de Albuquerque ^a Márcia C. C. de Oliveira^b e Aurea Echevarria ^c

Abstract

Corrosion is a process that degrades metals spontaneously, so the search for new agents or formulations that enable the reduction of this effect is imposed as needed. In this work was prepared 4-hydroxybenzaldehyde thiosemicarbazone and ethyl acetate extract of *Talinum triangulare* plant species, with the aim of evaluating the efficiency anticorrosion formulations prepared with thiosemicarbazone and plant extract.

Keywords: organic corrosion inhibitors, thiosemicarbazone, *Talinum triangulare*, corrosion activity.

Resumo

A corrosão é um processo que degrada os metais espontaneamente, portanto a busca por novos agentes ou formulações que possibilitem a diminuição desse efeito impõe-se como necessidade. Neste trabalho foi sintetizada a 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona, preparado o extrato em acetato de etila da espécie vegetal *Talinum triangulare*, com o objetivo de avaliar a eficiência anticorrosiva de formulações preparadas com a tiossemicarbazona e o extrato vegetal.

Palavras-chave: inibidores orgânicos de corrosão, tiossemicarbazona, *Talinum triangulare*, atividade anticorrosiva.

Introdução

A corrosão é um processo espontâneo e provoca constantemente a transformação dos materiais metálicos afetando sua durabilidade e desempenho. As tiossemicarbazonas tem sido extensamente investigadas devido a suas diversificadas atividades biológicas e, também, como agentes inibidores de corrosão¹. A *Talinum triangulare* é uma espécie vegetal manejável que pertence a família Portulacaceae. Os estudos fitoquímicos com essa espécie mostraram a presença de fiofitinas e compostos fenólicos que possuem propriedades que favorecem a interação com metais, em especial com o ferro². Assim, este trabalho teve como

^a Mestre, Química Industrial – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

^b Doutora, Química – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

^c PHD, Química – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

objetivo avaliar formulações contendo misturas de 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**) com o extrato em acetato de etila de *T. triangulare* (**TA**) como inibidores de corrosão utilizando técnica eletroquímica e gravimétrica frente ao aço carbono AISI 1020.

Metodologia

A 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**) foi preparada a partir do 4-hidroxibenzaldeído e tiossemicarbazida em etanol como solvente e gotas de H_2SO_4 ³. O material vegetal foi coletado no município de Seropédica-RJ, as folhas foram secas, trituradas em liquidificador caseiro e submetidas a maceração em acetato de etila. A solução extrativa foi concentrada em rotaevaporador.

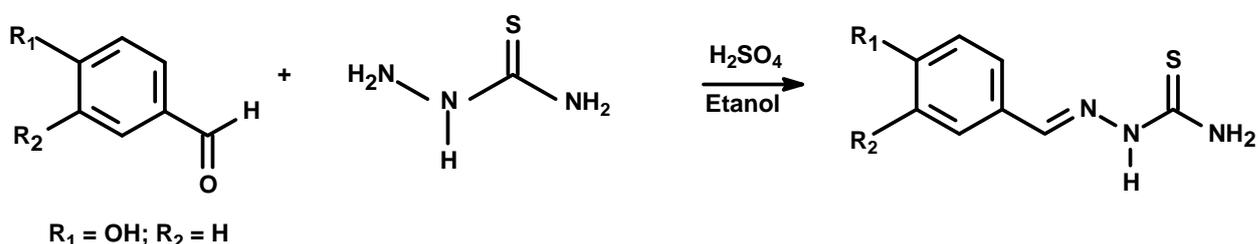


Figura 1: Reação para a obtenção da 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona.

Os métodos empregados para avaliação da atividade anticorrosiva foram: perda de massa, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os experimentos foram realizados nas concentrações de 30×10^{-6} M para a tiossemicarbazona, 0,1mg/mL e 0,2mg/mL para o extrato vegetal (**TA**).

O ensaio de perda de massa foi realizado utilizando-se *coupons* de prova de aço carbono AISI 1020. As dimensões dos *coupons* utilizados foram de 2,4 x 2,4 x 0,01 cm com área de 0,576 cm². Inicialmente, os *coupons* foram polidos com lixa fina para metal, desengordurados com acetona e secos ao ar. Após o tratamento dos *coupons*, eles foram pesados e imersos em uma solução de 1M HCl (branco) e, em seguida, foram testadas as demais soluções contendo a 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**), extrato vegetal (**TA**) e as formulações (**TIO-1 + TA**) por quatro horas em temperatura ambiente. Após as quatro horas, os *coupons* foram pesados novamente para obter-se a taxa de corrosão e calcular a eficiência de inibição.

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em célula eletroquímica contendo três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial de 0,64 cm², densidade 7,86 g/cm³ e massa equivalente igual a 0,5 g. Inicialmente, foi testada a solução 1M HCl (branco) e, em seguida, foram testadas as demais soluções da 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**), extrato vegetal (**TA**) e formulações (**TIO-1 + TA**).

No ensaio de polarização potenciodinâmica foram realizadas varreduras de potencial entre ± 200 mV, na velocidade de 1 mV/s. Já no ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica, as medições foram realizadas em circuito de potencial aberto (E_{ocp}) ao longo de uma gama de frequências de 10 MHz a 100 MHz com uma amplitude de 10 mV pico-a-pico usando o sinal de CA.

Todas as curvas eletroquímicas foram obtidas através do uso do potenciostato acoplado a um microcomputador. O controle do ensaio e a coleta dos dados foram realizados através do Software NOVO 1.8, contido no pacote de programas da Autolab.

Resultados e discussão

Perda de Massa

Para calcular a atividade anticorrosiva das amostras pela técnica gravimétrica de Perda de Massa, foram utilizadas as equações 1, 2 e 3. A Tabela 1 mostra os resultados obtidos para a eficiência de corrosão em termos percentuais (η), a velocidade de corrosão e os valores de θ .

$$V_{\text{corr}} = \text{massa}_{\text{inicial}} - \text{massa}_{\text{final}} / \text{área} \times \text{tempo} \quad \text{Equação 1}$$

$$\theta = V_{\text{corr sem inibidor}} - V_{\text{corr com inibidor}} / V_{\text{corr sem inibido}} \quad \text{Equação 2}$$

$$\eta = \theta \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Tabela 1: Parâmetros obtidos por Perda de Massa para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 M de HCl para a 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**, $30 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$), o extrato vegetal (**TA**) e as suas formulações (**TIO-1 + TA**).

Amostra	V_{corr} (g/cm ² h)	θ	η (%)
Branco	$5,747 \times 10^{-4}$	-	-
TA ^a	$2,051 \times 10^{-4}$	0,643	64
TIO-1	$2,615 \times 10^{-4}$	0,544	54
TIO-1 + TA ^a	$2,2 \times 10^{-4}$	0,617	62
TA ^b	$1,803 \times 10^{-4}$	0,686	69
TIO-1 + TA ^b	$0,426 \times 10^{-4}$	0,925	93

* ^a Concentração do extrato vegetal $C = 0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$; ^b concentração do extrato vegetal $C = 0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$; área do corpo de prova $8,14 \text{ cm}^2$ e tempo de imersão 4h.

Nos ensaios de perda de massa que foram realizados nas amostras utilizando corpos de prova em aço carbono AISI 1210 em meio ácido, é possível perceber que as taxas de corrosão são menores para todas as formulações quando comparadas com as tiossemicarbazonas isoladas, conforme os valores apresentados de eficiência de inibição (η). A formulação de TIO-1 + TA^b, apresentou um percentual de inibição da corrosão significativo, chegando a atingir 93%. Tal resultado sugere que esta formulação possa atuar como um inibidor de corrosão, já que ocorreu uma potencialização da atividade anticorrosiva devido a maior adsorção e cobertura do inibidor sobre a superfície do metal, conforme indicado na Tabela 1.

Polarização Potenciodinâmica

A técnica eletroquímica de Polarização Potenciodinâmica possibilitou a avaliação da atividade anticorrosiva através dos gráficos de $\log i_{\text{corr}}$ x potencial. As curvas obtidas foram sobrepostas com o intuito de comparar os efeitos produzidos pela 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona, o extrato vegetal e suas formulações. As Figuras 2 e 3 apresentam as curvas de polarização da 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**), do extrato vegetal (**TA**) e das suas formulações (**TIO + TA**). O perfil das curvas obtidas indicou que as formulações foram mais eficientes, atuaram como agentes inibidores mistos, ou seja, anódicos e catódicos.

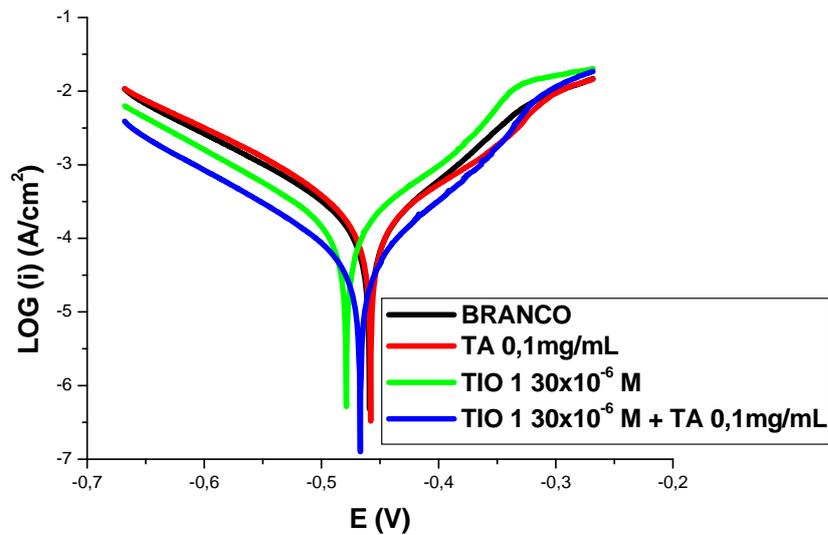


Figura 2: Sobreposição das curvas de Polarização Potenciodinâmica da **TIO-1** 30x10⁻⁶ M, de **TA** 0,1mg/mL e **TIO-1** 30x10⁻⁶ M + **TA** 0,1mg/mL.

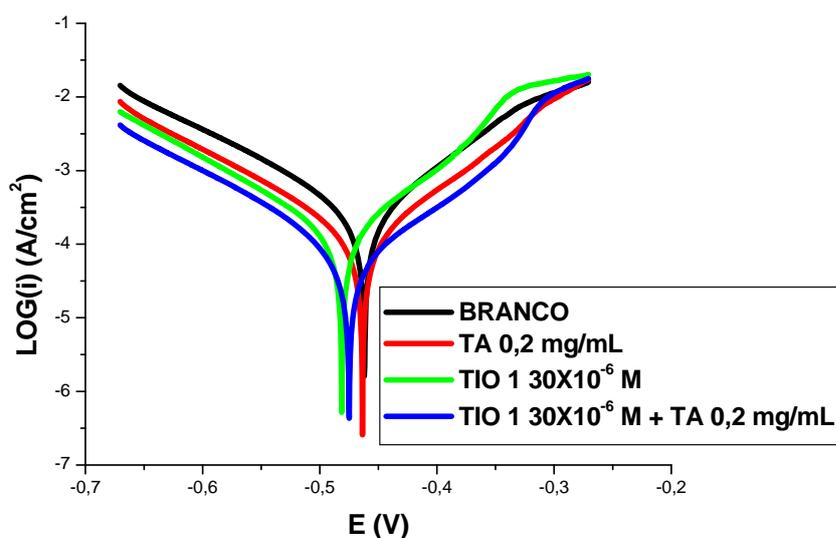


Figura 3: Sobreposição das curvas de Polarização Potenciodinâmica da **TIO-1** 30×10^{-6} M, de **TA** 0,2 mg/mL e **TIO-1** 30×10^{-6} M + **TA** 0,2 mg/mL.

A Tabela 2 mostra os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos no ensaio de Polarização Potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1M de HCl para os ensaios realizados.

Tabela 2: Parâmetros eletroquímicos para o aço carbono AISI 1020 em solução 1M de HCl frente a 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**, $C = 30 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹), o extrato vegetal (**TA**) e as suas formulações (**TIO-1 + TA**).

Amostra	i_{corr} (A/cm ²)	Eficiência de Inibição (%)
Branco	$1,77 \times 10^{-4}$	-
TA^a	$1,55 \times 10^{-4}$	12
Branco	$3,96 \times 10^{-4}$	-
TIO-1	$1,44 \times 10^{-4}$	63
Branco	$1,77 \times 10^{-4}$	-
TIO-1 + TA^a	$4,81 \times 10^{-5}$	73
Branco	$2,73 \times 10^{-4}$	-
TA^b	$1,31 \times 10^{-4}$	52
TIO-1 + TA^b	$6,71 \times 10^{-5}$	75

* ^a Concentração do extrato vegetal $C = 0,1$ mg.mL⁻¹; ^b concentração do extrato vegetal $C = 0,2$ mg.mL⁻¹.

Avaliando-se todos os gráficos das Figuras 2 e 3, assim como os dados obtidos neste ensaio (Tabela 2), foi possível observar que, em todos os casos, ocorreu a potencialização da atividade anticorrosiva quando a 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona foi utilizada em formulações com o extrato vegetal.

Espectroscopia de impedância eletroquímica

A utilização da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica confirmou os resultados obtidos pela técnica de Polarização Potenciodinâmica e Perda de Massa. Os gráficos de Nyquist obtidos foram sobrepostos com o objetivo de comparar a 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona, o extrato vegetal e suas formulações. Portanto, as Figuras 4 e 5 apresentam os gráficos de Nyquist da 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**), do extrato vegetal (**TA**) e das suas formulações (**TIO-1 + TA**). A partir da sobreposição dos gráficos de Nyquist, foi possível afirmar que a formulação contendo o extrato **TA** na concentração de 0,2 mg/mL, embora tenha apresentado um arco com a mesma altura este mostrou uma amplitude maior indicando maior efeito anticorrosivo (Figura 5).

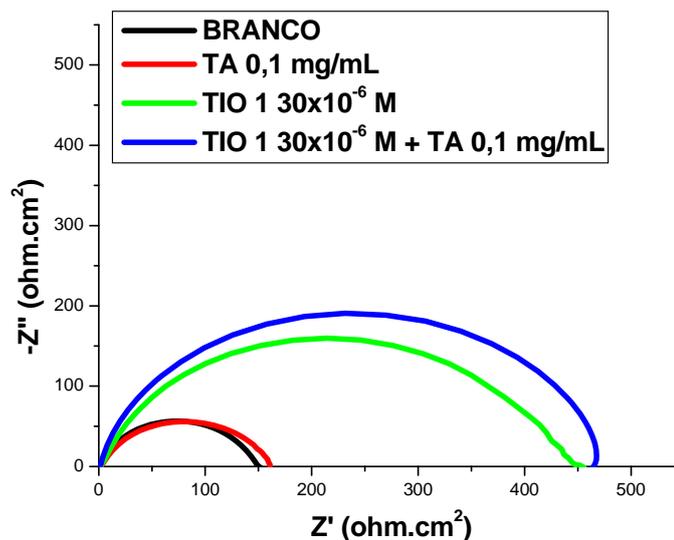


Figura 4: Sobreposição dos gráficos de Nyquist da **TIO-1** 30×10^{-6} M, de **TA** 0,1 mg/mL e **TIO-1** 30×10^{-6} M + **TA** 0,1 mg/mL.

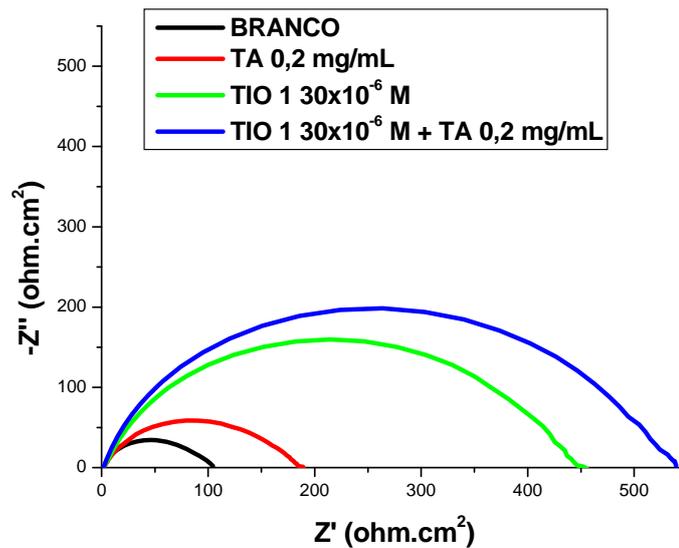


Figura 5: Sobreposição dos gráficos de Nyquist da **TIO-1** 30×10^{-6} M, de **TA** 0,2 mg/mL e **TIO-1** 30×10^{-6} M + **TA** 0,2 mg/mL.

A Tabela 4 mostra os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos no ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1M de HCl na presença da **TIO-1**, **TA** e da formulação. Os resultados da eficiência de inibição em porcentagem indicaram que a formulação contendo o extrato **TA** na concentração de 0,2 mg/mL foi mais eficiente (80%) que apenas a **TIO-1** e sua formulação contendo 0,1 mg/mL (67%).

Analisando-se todos os parâmetros eletroquímicos obtidos nestes ensaios, foi possível afirmar que, em todos os casos, as formulações apresentaram maior atividade anticorrosiva do que a 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona e o extrato vegetal isoladamente.

Tabela 4: Parâmetros eletroquímicos obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1M de HCl para a 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**), o extrato vegetal (**TA**) e as suas formulações (**TIO-1 + TA**).

Amostra	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	Eficiência de Inibição (%)
Branco	152,77	-
TIO-1	452,371	66
Branco	149,447	-
TA^a	160,904	7
TIO-1 + TA^a	481,256	69
Branco	104,179	-
TA^b	188,985	45
TIO-1 + TA^b	539,425	81

*Concentração da 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona $C = 30 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$,
^aconcentração do extrato vegetal $C = 0,1 \text{ mg.mL}^{-1}$, ^bconcentração do extrato vegetal $C = 0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$.

As figuras 6 e 7 representam os gráficos de Bode da 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**), do extrato vegetal (**TA**) e das suas formulações (**TIO + TA**).

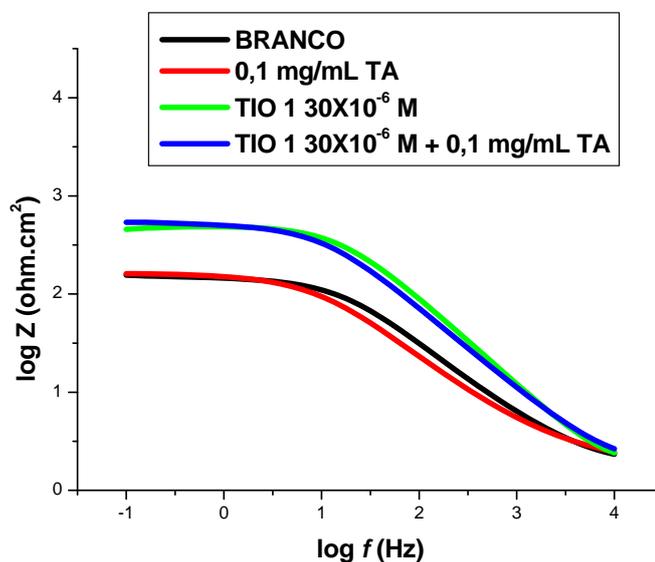


Figura 6: Gráfico de Bode da **TIO-1** $30 \times 10^{-6} \text{ M}$, de **TA** $0,1 \text{ mg/mL}$ e **TIO-1** $30 \times 10^{-6} \text{ M} + \text{TA}$ $0,1 \text{ mg/mL}$.

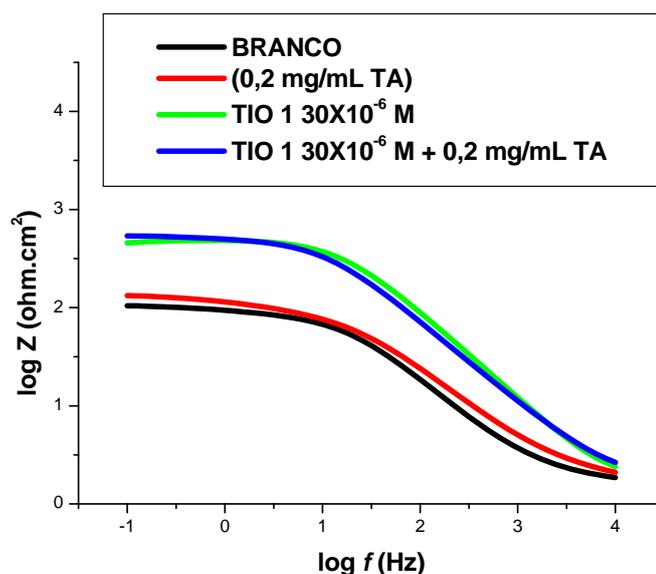


Figura 7: Gráfico de Bode da **TIO-1** 30×10^{-6} M, de **TA** 0,2 mg/mL e **TIO-1** 30×10^{-6} M + **TA** 0,2 mg/mL.

A partir da análise dos gráficos 6 e 7, referentes aos gráficos de Bode das amostras ensaiadas, é possível notar que conforme a eficiência do inibidor aumenta o Z_{mod} também aumenta, confirmando a maior inibição da corrosão quando utilizada a formulação **TIO-1** 30×10^{-6} M + **TA** 0,2 mg/mL^{4,5}.

Conclusões

A avaliação da atividade anticorrosiva, realizada pelas técnicas de Perda de Massa, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, permitiu de forma eficaz, verificar que as formulações contendo a 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona e o extrato em acetato de etila das folhas e caules da espécie *T. triangulare* são inibidores mais potentes que a tiossemicarbazona e o extrato vegetal isoladamente. Sendo assim, avaliações aplicadas a área de metalurgia serão de grande interesse, usando a formulação **TIO-1** ($30 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) : **TA** ($0,2 \text{ mg.mL}^{-1}$). Esses resultados possibilitarão agregação de valor tanto ao produto sintético, quanto ao vegetal que hoje é considerado uma hortaliça sem muito valor comercial.

Referências bibliográficas

- (1) GECE, G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion Science*, 50, 2981-2992, 2008.
- (2) CARVALHO, M. G.; Oliveira, M. C. C.; Amorim, A. P. O.; Junior, A. R. C.; *Resumos da 3rd Brazilian Conference on Natural Products*, Ouro Preto, Brasil, 2011.
- (3) OLIVEIRA, R. B.; SOUZA-FAGUNDES, E. M. ; SOARES, R. P. P.; ANDRADE, A. A.; KRETTLI, A. U.; ZANI, C. L. Synthesis and antimalarial activity of semicarbazone and thiosemicarbazone derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43, 1983-1988, 2008.

- (4) GOULART, C. M.; ESTEVES-SOUZA, A.; MARTINEZ-HUITLE, C. C.; RODRIGUES, C. J. F.; MACIEL, M. A. M.; ECHEVARRIA, A. Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, 67, 281–291, (2013).
- (5) XU, B.; YANG, W.; LIU, Y.; YIN, X.; GONG, W.; CHEN, Y. Experimental and theoretical evaluation of two pyridinecarboxaldehyde thiosemicarbazone compounds as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. *Corrosion Science*, 78, 260–268, (2014).