

Copyright 2016, ABRACO

Trabalho apresentado durante o INTERCORR 2016, em Búzios/RJ no mês de maio de 2016.

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

Avaliação da atividade anticorrosiva de tiossemicarbazida derivada do ácido esteárico via técnicas eletroquímicas

Danilo Sousa-Pereira^a, Carla M. Goulart^b, Aurea Echevarria^c

Abstract

A new thiosemicarbazide containing a long chain acyl group derived from stearic acid was synthesized and evaluated as a possible corrosion inhibitor of AISI 1020 carbon steel in acidic medium. Linear Polarization Resistance (LPR) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) were used, and the experiments were performed at room temperature. The electrolyte was HCl 1 mol L⁻¹ in the absence and presence of the evaluated compound at a concentration range from 6.25 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ to 50 x 10⁻⁵ mol L⁻¹. The thiosemicarbazide evaluated by LPR reached the percentage of 94% inhibition at the highest concentration. In general, results obtained by EIS showed that the compound would be an efficient candidate for corrosion inhibitor in acid medium as it reached a percentage of 88% inhibition at the highest concentration. K_{ADS} value was 4.08 x 10⁴ L mol⁻¹ and, consequently, the calculated value of ΔG_{ADS} was -36.25 kJ mol⁻¹, indicating that the adsorption process is spontaneous and the substance may be chemically or physically adsorbed on the steel structure.

Keywords: corrosion, electrochemical, impedance, corrosion inhibitor, polarization, thiosemicarbazide.

Resumo

Uma nova tiossemicarbazida contendo um grupo acil de cadeia longa derivado do ácido esteárico, foi sintetizada e avaliada como um possível inibidor da corrosão do aço carbono AISI 1020 em meio ácido. As técnicas de Resistência à Polarização Linear (RPL) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram utilizadas e, os experimentos realizados à temperatura ambiente, o eletrólito foi HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e na presença do composto avaliado em concentrações na faixa de 6,25 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ a 50 x 10⁻⁵ mol L⁻¹. A tiossemicarbazida avaliada por RPL, atingiu a percentagem de inibição de 94% quando na concentração mais elevada. Os resultados obtidos por EIE indicaram, em geral, que o composto seria um candidato a inibidor de corrosão eficaz em meio ácido, sabendo que na concentração mais elevada houve uma percentagem de inibição de 88%. O valor de K_{ADS} calculado foi de 4,08 x 10⁴ L mol⁻¹ e, conseqüentemente, o valor calculado de ΔG_{ADS} foi de -36,25 kJ mol⁻¹, indicando que o processo de adsorção é espontâneo e que a substância pode ser química ou fisicamente adsorvida na estrutura de aço.

Palavras-chave: corrosão, eletroquímica, impedância, inibidor da corrosão, polarização, tiossemicarbazida.

^a Mestre, Doutorando em Química - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

^b PHD, Professora de Química - Secretaria da Educação do Estado do Rio de Janeiro

^c PHD, Professora Titular de Química - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Introdução

Os processos industriais, tais como a decapagem ácida, geralmente conduzem a corrosão em peças metálicas causando grandes prejuízos econômicos, sejam eles via perdas diretas ou indiretas (1).

O uso de técnicas para a proteção de materiais metálicos ou métodos para a prevenção da corrosão se faz necessário a fim de evitar custos à indústria. Essas técnicas e métodos visam a passivação do material metálico ao meio eletrolítico. Dentre eles estão o uso de revestimentos metálicos e não metálicos, as técnicas de modificação do meio, a proteção catódica e anódica, e, o uso de inibidores de corrosão (1).

Diversos estudos têm apresentado o uso de inibidores orgânicos de corrosão como uma alternativa promissora na prevenção da corrosão de metais (2, 3, 4).

A maior parte dos candidatos a inibidores orgânicos de corrosão conhecidos são compostos que possuem grupos polares (4, 5, 6). Esses inibidores, geralmente, atuam via adsorção química formando películas protetoras sobre as áreas anódicas e catódicas do metal, interferindo com a ação eletroquímica (7).

Assim, este trabalho teve como objetivo sintetizar e avaliar a 1-octodecanoil-1,4-difenil-tiossemicarbazida como possível inibidor da corrosão metálica frente ao aço carbono AISI 1020, em meio ácido. As técnicas eletroquímicas utilizadas foram Resistência à Polarização Linear (RPL) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

Metodologia

A síntese do composto avaliado foi realizada a partir de quantidades equimolares de 1,4-difenil-tiossemicarbazida e ácido esteárico. O cloreto de trimetilsilano foi utilizado como catalisador e DMF como solvente. A mistura reacional permaneceu sob agitação por 24 h. A formação do produto foi acompanhada por cromatografia em camada delgada. O precipitado foi filtrado e seco a temperatura ambiente. A Figura 1 mostra o esquema de síntese do composto obtido.

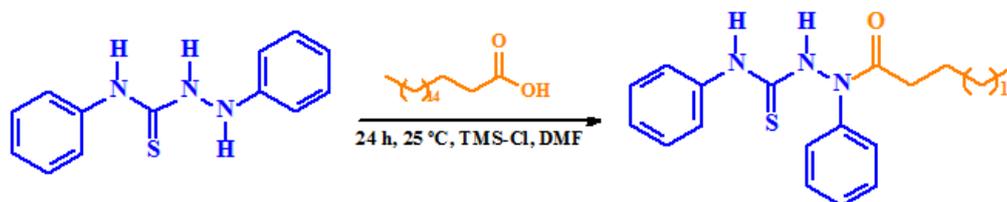


Figura 1 - Esquema sintético para a obtenção da 1-octodecanoil-1,4-difenil-tiossemicarbazida.

Os ensaios eletroquímicos de Resistência à Polarização Linear (RPL) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) foram realizados a temperatura ambiente em célula eletrolítica com três eletrodos, sendo um de aço carbono AISI 1020 (com área superficial de $0,63 \text{ cm}^2$, densidade $7,86 \text{ g cm}^{-3}$ e massa equivalente igual a $0,5 \text{ g}$), um de rede de platina e um de Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), como eletrodos de trabalho, auxiliar e de referência,

respectivamente. O eletrólito foi HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença do composto avaliado nas concentrações de 6,25 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, 12,5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, 25 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ e 50 x 10⁻⁵ mol L⁻¹. As medidas eletroquímicas foram realizadas utilizando o potenciostato AUTOLAB, modelo PGSTAT, e os parâmetros obtidos nos ensaios de RPL e EIE foram analisados via software NOVA 1.9. No ensaio de RPL foram realizadas varreduras entre ±10 mV em torno do potencial de circuito aberto. A velocidade de varredura foi de 1 mV s⁻¹. As medidas de EIE foram feitas na faixa de frequências entre 10 kHz e 100 mHz e amplitude de 10 mV.

Os valores de corrente de polarização, obtidos através do potenciostato, foram registrados em um microcomputador em função do potencial aplicado. Devido ao fato da equação de Tafel ser de natureza logarítmica, as curvas de polarização obtidas foram representadas em um gráfico E (Ag/AgCl) (V) versus $\log i$ (A cm⁻²), com a finalidade de facilitar a representação gráfica. Os valores de resistência à polarização (R_p) para os compostos ensaiados, foram obtidos pela razão entre a variação de potencial (ΔE) e a variação da corrente (Δi), conforme a Equação 1.

$$R_p = \Delta E / \Delta i \quad \text{Equação 1}$$

Para o cálculo da eficiência de inibição à corrosão por Resistência à Polarização Linear (η_{RPL}) foram utilizados os resultados da primeira varredura realizada para cada amostra, onde R_p e R_p^0 são as resistências de polarização, na presença e ausência do inibidor, respectivamente (Equação 2).

$$\eta_{RPL} (\%) = [(R_p - R_p^0) / R_p] \times 100 \quad \text{Equação 2}$$

Os diagramas de impedância eletroquímica, de Nyquist, foram traçados a partir de dados eletroquímicos obtidos através do potenciostato acoplado a um microcomputador. O diagrama de Nyquist apresenta o componente imaginário da impedância (Z'') contra o componente real da impedância (Z'), tendo as frequências (ω) como parâmetros.

Para o cálculo da eficiência de inibição à corrosão por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (η_{EIE}) foram utilizados os resultados da primeira varredura realizada para cada amostra, onde θ é o grau de cobertura da superfície do metal obtido a partir dos valores de R_{TC} e R_{TC}^0 , resistências de transferência de carga, na presença e ausência do inibidor, respectivamente (Equações 3 e 4).

$$\theta = (R_{TC} - R_{TC}^0) / R_{TC} \quad \text{Equação 3}$$

$$\eta_{EIE} = \theta \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

A isoterma de Langmir foi utilizada para determinar o valor de K_{ADS} , como mostra a Equação 5.

$$C_{ADS} / \theta = C_{ADS} + 1 / K_{ADS} \quad \text{Equação 5}$$

O cálculo da energia livre de Gibbs (ΔG_{ADS}) para o composto avaliado foi realizado utilizando-se a Equação 6, onde C_{ADS} é a concentração de adsorção, K_{ADS} é a constante de equilíbrio de adsorção, ΔG°_{ADS} é a energia livre padrão de adsorção, R representa a constante universal dos gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta (298 K) e o valor 55,55 é a concentração de água na solução expressas em mol L^{-1} .

$$K_{ADS} = 1 / 55,55 \exp (-\Delta G^{\circ}_{ADS} / RT) \quad \text{Equação 6}$$

Resultados e discussão

A nova tiossemicarbazida foi sintetizada a partir do ácido esteárico e da 1,4-difenil-tiossemicarbazida na presença de cloreto de trimetilsilano como catalisador, como relatado na Metodologia. O composto foi obtido em alto grau de pureza, com rendimento de 86% e foi caracterizado utilizando técnicas espectroscópicas de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de ^1H e ^{13}C . A Figura 2 mostra a estrutura química da tiossemicarbazida sintetizada.

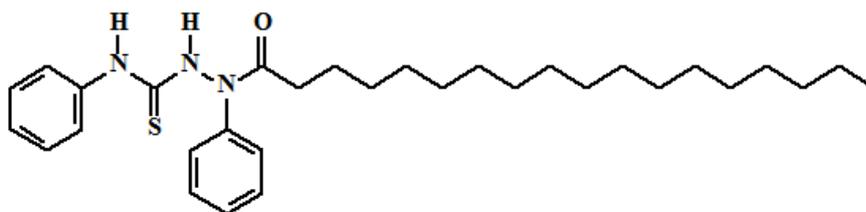


Figura 2 - Estrutura química da 1-octodecanoil-1,4-difenil-tiossemicarbazida.

Neste trabalho foram utilizadas técnicas eletroquímicas que envolvem a interação metal-inibidor a fim de verificar o comportamento experimental do composto sintetizado frente à corrosão metálica.

Inicialmente, a atividade anticorrosiva para o composto sintetizado foi avaliada utilizando-se a técnica eletroquímica de RPL, conforme detalhamento no tópico Metodologia. Os ensaios foram realizados para o composto em quatro concentrações diferentes (na faixa de $6,25 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $50 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$), utilizando-se como eletrodo de trabalho o aço carbono AISI 1020 em meio ácido ($\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$). Essa técnica consiste na aplicação de pequenas variações de potencial, na ordem de $\pm 10 \text{ mV}$ em torno do potencial de corrosão do metal, para que se obtenham respostas em corrente o mais linear possível como mostrado na figura abaixo (Figura 3). A variação da corrente resultante da polarização é então registrada em função do potencial aplicado.

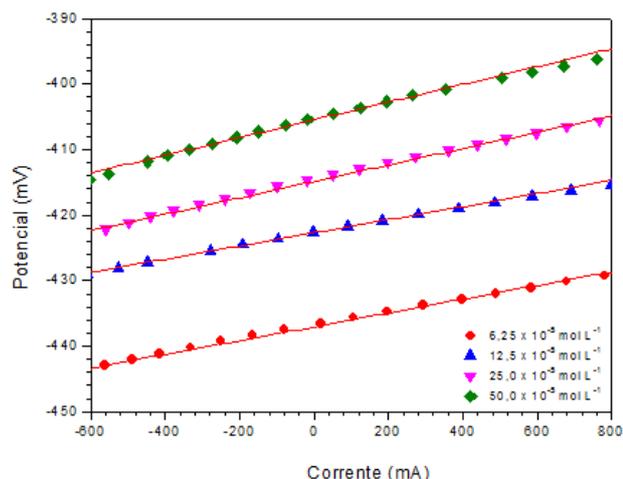


Figura 3 - Relação linear entre a corrente e o potencial aplicado para a nova tiossemicarbazida avaliada em diferentes concentrações.

Os valores de resistência à polarização (R_p) foram obtidos através do quociente entre a variação do potencial observado (ΔE) e a variação da corrente no sistema (Δi). O cálculo da eficiência de inibição da corrosão por RPL (η_{RPL}) foi possível a partir dos valores de R_p na presença e ausência da substância avaliada, nas diferentes concentrações (Equação 2). Abaixo, na tabela 1, estão apresentados os valores de R_p e η_{RPL} para a tiossemicarbazida avaliada em diferentes concentrações.

Tabela 1 - Dados de Resistência à Polarização Linear para o aço carbono em 1,0 mol L⁻¹ de HCl na presença e ausência Da tiossemicarbazida sintética.

Inibidor	Concentração (mol L ⁻¹)	R_p (Ω)	η_{RPL} (%)
	Branco ^a	121	-
Tiossemicarbazida	6,25 x 10 ⁻⁵	1021	88
	12,5 x 10 ⁻⁵	983	88
	25,0 x 10 ⁻⁵	1255	90
	50,0 x 10 ⁻⁵	1361	94

^asolução de HCl 1 mol L⁻¹ e Etanol/H₂O (7:3).

O aumento do valor de R_p observado com o aumento da concentração do composto em solução pode indicar o aumento da adsorção das moléculas sobre a superfície do aço carbono minimizando assim sua polarização e, conseqüentemente sua corrosão. O composto avaliado apresentou atividade anticorrosiva significativa já quando utilizado na menor concentração (6,25 x 10⁻⁵ mol L⁻¹) e, alcançou o percentual de 94% de inibição quando na maior concentração (50 x 10⁻⁵ mol L⁻¹).

A atividade anticorrosiva também foi avaliada utilizando-se o método eletroquímico da EIE. O diagrama de Nyquist, apresentado na Figura 4 para a 1-octodecanoil-1,4-difenil-tiossemicarbazida mostra um único semicírculo para cada concentração avaliada, ao longo do

eixo da impedância real (Z'), indicando que a corrosão do aço carbono em solução 1 mol L^{-1} de HCl foi controlada por um processo de transferência de carga (8). Os valores de resistência de transferência de carga (R_{TC}) foram obtidos a partir dos valores de Z' .

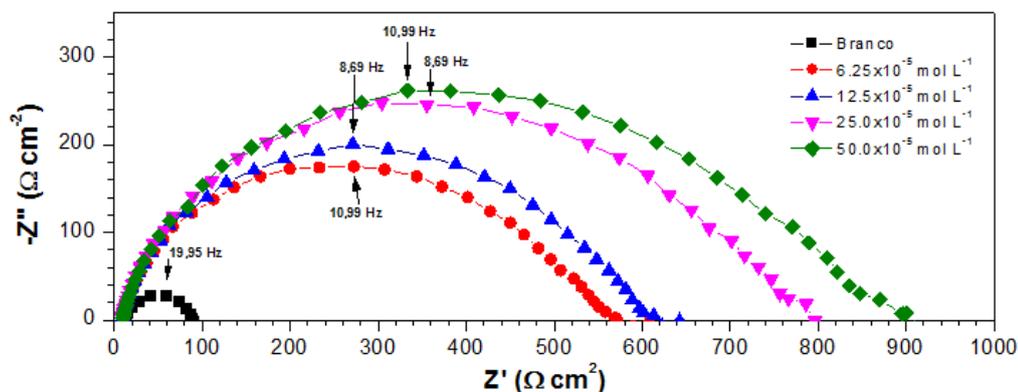


Figura 4 - Diagrama de Nyquist do aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1} , na ausência e presença da tiossemicarbazida sintética dissolvida em etanol/água (7:3).

Os semicírculos obtidos no diagrama de impedância eletroquímica (Figura 4) correspondem a um circuito capacitivo. O diâmetro deste circuito, de forma geral, aumentou com o aumento da concentração da substância avaliada. Isso pode ser atribuído à formação de uma película protetora na interface metal-solução (3), minimizando assim as reações anódicas e catódicas sobre a superfície metálica.

Os diagramas de impedância foram analisados e ajustados em termos do circuito equivalente representado na figura 5, onde R_S é a resistência da solução, R_{TC} representa a resistência a transferência de carga e CPE o elemento de fase constante.

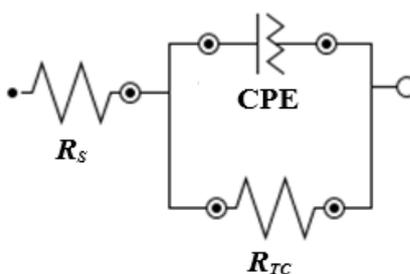


Figura 5 - Circuito equivalente compatível com os experimentos de EIE.

O valor de CPE é matematicamente expresso segundo a equação abaixo (Equação 6), onde Y_0 é a magnitude do CPE, “ i ” é o número imaginário ($i^2 = -1$), ω é a frequência angular e “ n ” é o parâmetro de desvio ($-1 \leq n \leq 1$). Quando $n = 0$, o CPE representa um resistor puro. Sendo $n = -1$, CPE representa um indutor e para $n = +1$ um capacitor puro (3, 9, 10, 11, 12). A partir dos valores de R_{TC} obtidos na ausência e presença do composto nas diferentes concentrações, foram calculados os graus de cobertura da superfície do metal (θ) e então os percentuais da eficiência de inibição (η_{EIE}), segundo as equações 3 e 4 apresentadas anteriormente. Os valores obtidos para os parâmetros eletroquímicos R_{TC} ($\Omega \text{ cm}^2$), Y_0 ($\mu\text{F cm}^{-2}$) e “ n ” assim como os valores de θ e de η_{EIE} , estão apresentados na tabela 2.

$$Z_{CPE} = Y_o^{-1} (i \omega)^{-n}$$

Equação 6

Tabela 2 - Dados de impedância eletroquímica para o aço carbono em HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença da tiossemicarbazida sintética.

Inibidor	Concentração (mol L ⁻¹)	R _{TC} (Ω cm ²)	Y _o (μF cm ⁻²)	n	θ	η _{EIE} (%)
	Branco ^a	76	73,071	0,997	-	-
Tiossemicarbazida	6,25x10 ⁻⁵	540	25,748	0,996	0,86	86
	12,0x10 ⁻⁵	587	28,022	0,996	0,87	87
	25,0x10 ⁻⁵	765	25,465	0,995	0,90	90
	50,0x10 ⁻⁵	902	24,421	0,994	0,92	92

^asolução de HCl 1 mol L⁻¹ e Etanol/H₂O (7:3).

Os resultados obtidos por EIE mostraram, de maneira geral, que a 1-octodecanoil-1,4-difenil-tiossemicarbazida avaliada seria um eficiente candidato a inibidor de corrosão metálica em meio ácido, visto que na concentração 50 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ houve um percentual de inibição de 92%.

O estudo por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) mostrou a mesma tendência de eficiência anticorrosiva encontrada através da técnica de Resistência à Polarização Linear (RPL), apesar das diferenças de valores percentuais obtidos devido à diferença entre os métodos utilizados. Isso pode ser observado na Figura 6, onde as barras nas cores laranja e amarela expressam os valores de eficiência de inibição da corrosão, em meio ácido, para a tiossemicarbazida sintetizada, por RPL e EIE, respectivamente.

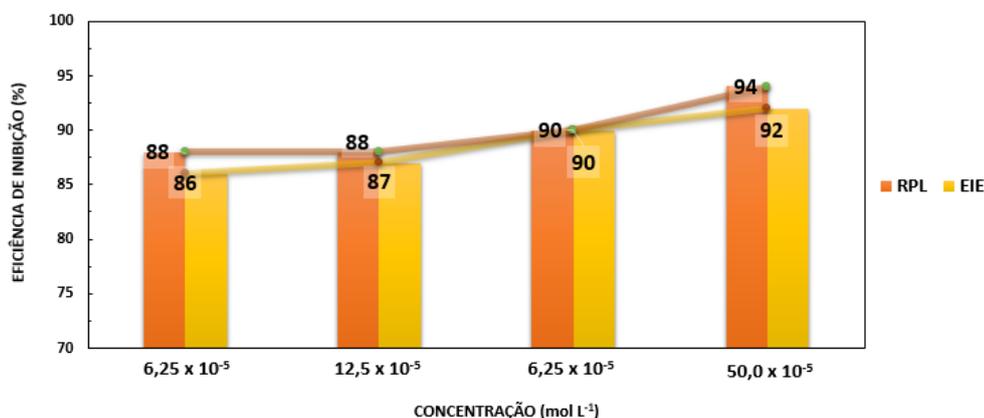


Figura 6 - Comparação dos percentuais de inibição da corrosão no aço carbono AISI 1020, em meio ácido, com a tiossemicarbazida, obtidos pelas técnicas de RPL e EIE.

A isoterma de adsorção de Langmuir foi utilizada para descrever o sistema e para permitir a obtenção de informações sobre o modo de adsorção do composto estudado na superfície do aço, obtendo o valor da constante de adsorção (K_{ADS}) e o valor da variação de energia livre (ΔG_{ADS}) calculados como detalhado no tópico Metodologia. O coeficiente obtido através da correlação linear de C versus $C \theta^{-1}$ foi $R^2 = 0,9998$, demonstrando que a adsorção desta

tiossemicarbazida derivada do ácido esteárico no aço carbono obedece a isoterma de adsorção de Langmuir (Figura 7).

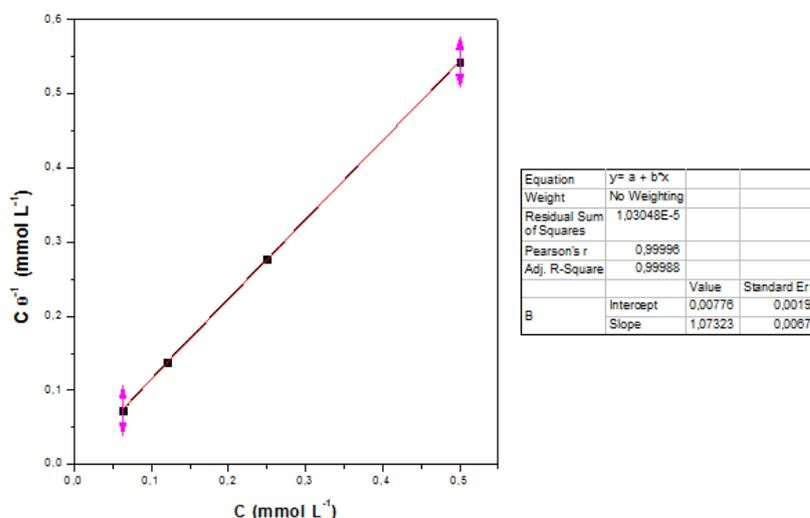


Figura 7 - Isoterma de Langmuir para a tiossemicarbazida em superfície de aço carbono AISI 1020 na presença de HCl 1 mol L⁻¹.

O valor de K_{ADS} calculado foi $2,30 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$ e, conseqüentemente, o valor calculado de ΔG_{ADS} foi $-34,84 \text{ kJ mol}^{-1}$. O último valor indica que o processo de adsorção do inibidor avaliado sobre a superfície do aço carbono envolve interações complexas, ou seja, adsorção química e física (5, 13).

Conclusões

A 1-octodecanoil-1,4-difenil-tiossemicarbazida foi sintetizada com rendimento de 86% e, então, avaliada por RPL e EIE quanto a sua atividade anticorrosiva.

A técnica de RPL mostrou que o composto avaliado alcançou o percentual de 94% de inibição da corrosão do aço carbono quando na maior concentração, $50 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$.

Os resultados obtidos por EIE mostraram, de maneira geral, que o composto seria um eficiente candidato a inibidor de corrosão em meio ácido, visto que na maior concentração houve um percentual de inibição de 92%.

O valor calculado de ΔG_{ADS} indicou que o processo de adsorção é espontâneo e que a substância pode estar sendo adsorvida química e fisicamente sobre a estrutura do aço carbono estudado.

Os resultados obtidos permitiram concluir que a utilização da tiossemicarbazida derivada do ácido esteárico se apresentou como uma alternativa promissora na inibição da corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução ácida.

Referências bibliográficas

- (1) GENTIL, V. **Corrosão**. 6 Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012. 360 p.
- (2) EL-LATEEF, H. M. A. Experimental and computational investigation on the corrosion inhibition characteristics of mild steel by some novel synthesized imines in hydrochloric acid solutions. **Corrosion Science**, v. 92, p. 104-117, 2015.
- (3) DAOUD, D.; DOUADI, T.; HAMANI, H.; CHAFAA, S.; AL-NOAIMI, M. Corrosion inhibition of mild steel by two new S-heterocyclic compounds in 1 M HCl: Experimental and computational study. **Corrosion Science**, v. 94, p. 21-37, 2015.
- (4) FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, p. 293-309, 2014.
- (5) SOUSA-PEREIRA, D.; GOULART, C. M.; DOS REIS, C. M.; ECHEVARRIA, A. Síntese e Avaliação da Atividade Anticorrosiva de Tiossemicarbazida e Tiossemicarbazona 4-*N*-(*p*-metóxfenil) Substituídas. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 770-785, 2013.
- (6) GOULART, C. M.; ESTEVES-SOUZA, A.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGUES, C. J. F.; MACIEL, M. A. M.; ECHEVARRIA, A. Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors, **Corrosion Science**, v. 67, p. 281-291, 2013.
- (7) CARDODO, S. P.; REIS, F. A.; MASSAPUST, F. C.; COSTA, J. F.; TEBALDI, L. S.; ARAÚJO, L. F. L.; SILVA, M. V. A.; OLIVEIRA, T. S.; GOMES, J. A. C. P.; HOLLAUER, E. Avaliação de indicadores de uso diversos como inibidores de corrosão. **Química Nova**, v. 28, p. 756-760, 2005.
- (8) KHALED, K.F. Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 3484-3492, 2008.
- (9) MOURYA, P.; BANERJEE, S.; SINGH, M. M. Corrosion inhibition of mild steel in acidic solution by *Tagetes erecta* (Marigold flower) extract as a green inhibitor. **Corrosion Science**, v. 85, p. 352-363, 2014.
- (10) HOSSEINI, M.; MERTENS, S. F. L.; GHORBANI, M.; ARSHADI, M. R. Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, p. 800-808, 2003.
- (11) SINGH, S. K.; TAMBE, S. P.; GUNASEKARAN, G. RAJA, V. S.; KUMAR, D. Electrochemical impedance study of thermally sprayable polyethylene coatings. **Corrosion Science**, v. 51, p. 595-601, 2009.
- (12) MA, H.; CHENG, X.; LI, G.; CHEN, S.; QUAN, Z.; ZHAO, S.; NIU, L. The influence of hydrogen sulfide on corrosion of iron under different conditions. **Corrosion Science**, v. 42, p. 1669-1683, 2000.
- (13) HE, X.; JIANG, Y.; LI, C.; WANG, W.; HOU, B.; WU, L. Inhibition properties and adsorption behavior of imidazole and 2-phenyl-2-imidazoline on AA5052 in 1,0M HCl solution. **Corrosion Science**, v. 83, p. 124-136, 2014.