

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 do Fenetil-enaminoéster em Meio Ácido frente ao Aço Carbono AISI 1020

Mariana F. L. P. Carlos^a, Arthur Valbon^b, Margareth Rose. L. Santos^c, Aurea Echevarria^d

Abstract

This work performed the synthesis and evaluation of the potential anti-corrosion effect of phenethyl-enaminoester (EN-1) on AISI 1020 carbon steel in HCl 1 mol/L. The synthesis was performed from phenethylamine and ethyl acetoacetate in ethanol, and the corrosion activity was evaluated by electrochemical techniques: Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), Linear Polarization Resistance (LPR) and Potentiodynamic Polarization (PP). The inhibitors acted as mixed inhibitors with anodic tendency, and the highest efficiency of corrosion inhibition (92%) was obtained at a concentration of 1.0×10^{-2} mol/L by LPR. It was also observed that the corrosion inhibition efficiency increases when the inhibitor concentration rises; and also, that the adsorption phenomenon of the studied compound follows Langmuir isotherm. Results of the electrochemical evaluation showed that the enaminoester worked as an effective corrosion inhibitor.

Keywords: enaminoester, corrosion, carbon steel.

Resumo

Neste trabalho foi realizada a síntese e avaliação do potencial efeito anticorrosivo do fenetil-enaminoéster (EN-1) frente a aço carbono AISI 1020 em meio HCl 1 mol/L. A síntese foi realizada a partir da fenetilamina e acetoacetato de etila, em etanol, e a atividade anticorrosiva avaliada pelas técnicas eletroquímicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Resistência de Polarização Linear (RPL) e Polarização Potenciodinâmica (PP). O enaminoéster atuou como inibidor misto, com tendência anódica e, a eficiência máxima de inibição da corrosão foi de 92%, obtida na concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L pela técnica RPL. Foi observado, também, que a eficiência de inibição da corrosão aumenta com o aumento da concentração de inibidor, e que o fenômeno de adsorção do composto estudado obedece à isoterma de Langmuir. Os resultados da avaliação eletroquímica mostraram que o enaminoéster atuou como um eficiente inibidor de corrosão.

Palavras-chave: enaminoéster, corrosão, aço carbono.

^aGraduada, estudante – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

^bMestre, estudante - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

^cDoutora – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

^dDoutora, Professora – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Introdução

O aço carbono é muito utilizado em diversos segmentos industriais, por ser de fácil manuseio e de custo atraente, quando comparado a materiais mais nobres. Na indústria petrolífera ele não é menos importante, pois está presente em refinarias, plataformas e navios. Porém, é um material susceptível a corrosão, quando exposto a um ambiente favorável como: ambientes úmidos, aerados, ácidos e/ou salinos. Com isso, muitas medidas são tomadas para que a corrosão seja inibida e, uma delas é a utilização de inibidores de corrosão (1).

Investigações sobre inibidores orgânicos de corrosão de metais têm sido extensivamente realizadas. As informações na literatura mostram que a maior parte dos efeitos de inibição é devido à adsorção desses agentes na superfície do metal. Os compostos orgânicos que contêm átomos doadores de elétrons, como o oxigênio, nitrogênio e enxofre, têm apresentado comportamento eficaz na inibição da corrosão do aço carbono (2).

A estrutura molecular, aromaticidade e a presença de pares de elétrons isolados são características importantes para determinar como essas moléculas se adsorvem na superfície metálica e, quando adsorvidas, bloqueiam os sítios ativos reduzindo a taxa de corrosão (3).

As bases de Schiff são compostos que apresentam bons resultados de eficiência de inibição da corrosão, por apresentarem as características necessárias para as interações com os metais. Assim, devido a semelhança estrutural, os enaminoésteres são compostos considerados potenciais inibidores da corrosão, pois são etilenos capto-dativos típicos, com efeito mesomérico dos substituintes acil e amino sobre a ligação dupla. A deslocalização de elétrons π , decorrente deste efeito, tem como consequência uma notável polarização destes carbonos olefínicos, conferindo a estes compostos uma natureza reativa distinta (4).

Dessa forma, o presente trabalho tem como objetivos sintetizar e avaliar a atividade anticorrosiva do EN-1 observado na Figura 1.

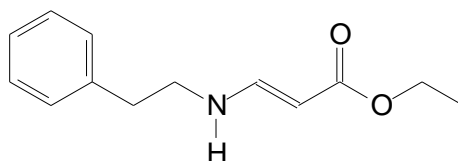


Figura 1: Estrutura molecular do Fenetil-enaminoéster (EN-1).

Metodologia

Síntese do fenetil-enaminoéster

Em balão de fundo redondo, foram adicionados acetoacetato de etila, ácido p-toluenossulfônico e etanol e a mistura foi mantida sob agitação durante 10 min. Após, fenetilamina foi adicionada, seguida de peneira molecular 4A. A mistura reacional foi deixada sob agitação magnética à temperatura ambiente durante 20 horas, sendo posteriormente filtrada e o solvente evaporado. A fase orgânica foi retomada em diclorometano e tratada com solução aquosa de bicarbonato de sódio, até pH neutro, finalizando o tratamento com água. As fases orgânicas reunidas foram secas com sulfato de sódio, filtrada, e o solvente evaporado à pressão reduzida, obtendo-se o produto como óleo amarelado em 74% de rendimento.

Ensaio Eletroquímicos

A solução estoque de EN-1 foi preparada na concentração de $5,0 \times 10^{-2}$ mol/L, utilizando-se etanol/água (7:3) como solvente. Após isto, foram feitas diluições a fim de obter as seguintes concentrações: 0 (branco), $1,0 \times 10^{-2}$, $1,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-5}$ mol/L em solução de HCL 1,0 mol/L.

Os ensaios foram realizados a temperatura ambiente usando a célula eletroquímica convencional de três eletrodos, são eles: eletrodo de aço carbono (com área de $0,80 \text{ cm}^2$) como eletrodo de trabalho, eletrodo de platina como eletrodo auxiliar e prata cloreto de prata (Ag/AgCl, KCl 3 mol/L) como eletrodo de referência(5).

Antes de cada experimento o eletrodo de trabalho foi lixado e desengordurado com etanol e seco. Todos os experimentos se deram em presença de oxigênio, utilizando potencial de circuito aberto (OCP) de 0,5 h na presença de inibidor, realizados no Autolab Potentiostat/Galvanostat modelo PGSTAT 302N e analisados no software NOVA 1.9 (5).

As medidas de EIE foram realizadas em um intervalo de frequência de 10000 Hz a 0,1 Hz e amplitude de 10 mV pico-a-pico. No ensaio de PP e RPL foram realizadas varreduras entre ± 200 mV e ± 10 mV em torno do potencial de circuito aberto, respectivamente (5, 6, 7).

A eficiência de inibição da corrosão pela técnica de EIE foi calculada pela Equação 1:

$$\eta_{\text{EIE}} (\%) = ((R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}}^0)/R_{\text{ct}}) \times 100 \quad (1)$$

Onde, R_{ct} é a resistência de transferência de carga na presença de inibidor e R_{ct}^0 é a resistência de transferência de carga na ausência de inibidor. Todos esses valores foram obtidos a partir do diagrama de Nyquist de cada experimento.

A eficiência de inibição pela técnica de EIE foi calculada pela Equação 2:

$$\eta_{\text{RPL}} (\%) = ((R_{\text{p}} - R_{\text{p}}^0)/R_{\text{p}}) \times 100 \quad (2)$$

Onde, R_{p} é a resistência de polarização na presença de inibidor e R_{p}^0 é a resistência de polarização na ausência de inibidor. Os valores de R_{p} correspondem ao coeficiente angular, obtidos a partir da regressão linear do gráfico de densidade de corrente (i) versus potencial (E).

A eficiência de inibição pela técnica de PP foi calculada pela Equação 3:

$$\eta_{\text{PP}} (\%) = ((i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}})/i_{\text{corr}}^0) \times 100 \quad (3)$$

Onde, i_{corr} é a resistência de polarização na presença de inibidor e i_{corr}^0 é a resistência de polarização na ausência de inibidor.

Resultados e discussão

Resultados e Discussão

O EN-1 foi obtido com bom rendimento, após o término da reação a mistura reacional foi tratada, o produto isolado em forma de óleo com 74% de rendimento. Após isso, foi realizado espectro de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio, para analisar a existências de deslocamentos químicos que confirmassem a estrutura molecular obtida. Dessa forma, com o produto caracterizado, foram conduzidos os ensaios eletroquímicos de EIE, RPL, PP.

Os diagramas de Nyquist obtidos a partir das medidas de EIS na ausência e na presença de EN-1 estão dispostos na Figura 2.

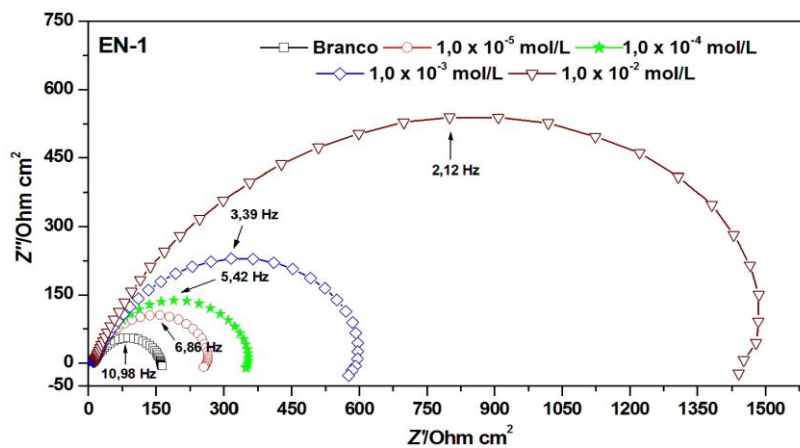


Figura 2: Diagrama de Nyquist obtido na ausência e presença de EN-1, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 1 mol/L.

No diagrama da Figura 2 foi possível observar os semicírculos para o ensaio em branco e para os ensaios com diferentes concentrações de inibidor (EN-1). Na presença de inibidor foi observado um aumento do semicírculo com o aumento da concentração, o que indica que a corrosão do aço carbono em meio ácido é controlada por processo de transferência de carga (8). Os valores de resistência de transferência de carga (R_{ct}) foram obtidos pelo Z' no eixo-x, onde a interseção em alta freqüência corresponde a resistência ôhmica da solução (R_s), e a interseção em baixa freqüência corresponde a $R_{ct} + R_s$. Dessa forma, os valores de R_{ct} foram calculados pela diferença entre $R_{ct} + R_s$ e R_s . (5, 9). O circuito equivalente que se ajustou a todas essas curvas de impedância, com desvio menor que 8%, foi do tipo R(RC), presente na Figura 3:

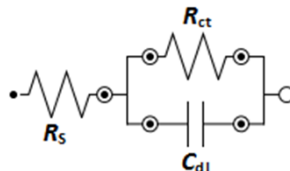


Figura 3: Circuito equivalente ajustado aos espectros de EIE obtidos na ausência e presença de EN-1, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 1 mol/L.

A capacitância de dupla camada (C_{dl}) foi calculada a partir da freqüência (f_{max}) obtida quando o Z'' é máximo, segundo a Equação 4 (5):

$$C_{dl} = (1/(2\pi f_{max}R_{ct})) \quad (4)$$

Os valores de C_{dl} , R_{ct} , grau de cobertura da superfície (Θ) eficiência de inibição da corrosão (η_{EIE}) obtida pela técnica de impedância eletroquímica são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados dos ensaios de EIE para o EM-1 em aço carbono em meio ácido.

Inibidor	Conc. (mol/L)	OCP/Ag/AgCl (mV)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F m}^{-2}$)	Θ	$\eta_{EIE}(\%)$
Branco	-	- 461	149,95	96,62	-	-
	$1,0 \times 10^{-5}$	- 454	257,17	90,13	0,4269	42
EM-1	$1,0 \times 10^{-4}$	- 456	347,44	84,38	0,5684	57
	$1,0 \times 10^{-3}$	- 442	597,84	78,45	0,7492	75
	$1,0 \times 10^{-2}$	-409	1545,04	48,56	0,9029	90

Na Tabela 1 é possível observar que a eficiência máxima de 90% se deu na concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L, assim como o menor valor de C_{dl} . O aumento do R_{ct} pode estar atribuído à formação de um filme protetivo na interface metal/solução. O decréscimo da C_{dl} com o aumento da eficiência de inibição pode ser causado pelo decréscimo da constante dielétrica, indicando que o inibidor pode estar sendo adsorvido na superfície do metal (10,11).

O ensaio de RPL para o aço carbono em meio ácido também foi realizado na presença e na ausência de EM-1, os valores de R_p e R_p^0 foram obtidos pelo gráfico de densidade de corrente (i) versus potencial (E). Nesses experimentos, também foi observado um aumento da eficiência com o aumento da concentração de inibidor, o que corrobora com os resultados obtidos pela técnica de EIS. Os valores de R_p e eficiência de inibição podem ser observados na Tabela 2.

Tabela 2: Resultados dos ensaios de RPL para o EM-1 em aço carbono em meio ácido.

Inibidor	Conc. (mol/L)	r^a	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	Θ	$\eta_{RPL}(\%)$
Branco	-	0,9599	180,22	-	-
	$1,0 \times 10^{-5}$	0,9791	268,31	0,3283	33
EM-1	$1,0 \times 10^{-4}$	0,9376	358,01	0,4966	50
	$1,0 \times 10^{-3}$	0,9286	598,67	0,6990	70
	$1,0 \times 10^{-2}$	0,9401	2208,86	0,9184	92

r^a = coeficiente de correlação linear

Nos experimentos de PP, foram calculados os parâmetros de corrosão, como a densidade de corrente, que a partir dessa, é possível calcular a eficiência de inibição do EN-1.

As curvas de PP também são importantes para observar o comportamento do inibidor, como anódico, catódico ou misto, isto é, baseado na diminuição da densidade de corrente na presença e ausência de inibidor, como é mostrado na Figura 4.

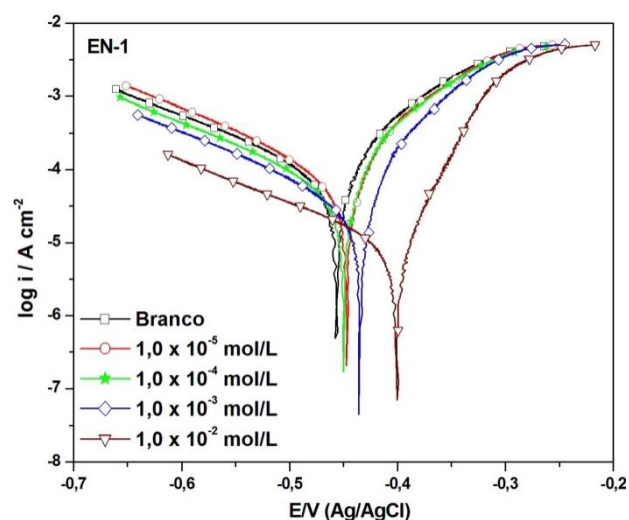


Figura 4: Curvas de polarização obtida na ausência e presença de EM-1, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 1 mol/L.

Nas curvas de polarização foi possível observar que nas concentrações de $1,0 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ mol/L que ocorreu diminuição da densidade de corrente, tanto no ramo catódico quanto no anódico, caracterizando o inibidor EM-1 como um inibidor misto de corrosão, retardando as reações catódicas e a dissolução do metal (13). A eficiência de inibição calculada e outros parâmetros obtidos podem ser observados na Tabela 3, onde é visto que os resultados de eficiência de inibição corroboram com os de EIE e RPL.

Tabela 3: Resultados dos ensaios de PP para o EM-1 em aço carbono em meio ácido.

Inibidor	Conc. (mol/L)	E_{corr} vs. Ag/AgCl (mV)	j_{corr} (mA cm^{-2})	β_a (mV dec^{-1})	$-\beta_c$ (mV dec^{-1})	Θ	η_{PP} (%)
Branco	-	-457	0,0946	165,35	61,40	-	-
EM-1	$1,0 \times 10^{-5}$	-448	0,0650	120,97	47,35	0,312	31
	$1,0 \times 10^{-4}$	-451	0,0509	132,47	43,80	0,461	46
	$1,0 \times 10^{-3}$	-435	0,0263	119,71	33,85	0,721	72
	$1,0 \times 10^{-2}$	-402	0,0100	144,13	39,28	0,894	89

Como observado nos cálculos de EIE, RPL e PP, a eficiência de inibição está diretamente relacionada com o Θ que, no caso da EIE, foi calculado utilizando os valores de R_{ct} . A variação do Θ dependente da concentração do inibidor descreve uma isoterma de adsorção, que no caso do EM-1, se ajustou a isoterma de Langmuir ilustrado pelo gráfico C/Θ versus C (concentração de inibidor) onde o coeficiente de correlação linear foi de 0,9998 e a inclinação próximo de 1, como mostrado na Figura 5, de acordo com a Equação 5 (14).

$$C/\Theta = (1/K_{ads}) + C \quad (5)$$

A partir do valor de K_{ads} , que foi de $9,30 \times 10^{+2}$ L/mol, o ΔG_{ads} foi calculado pela Equação 6:

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln (55,55 K_{ads}) \quad (6)$$

Onde, R é a constante universal dos gases (J/Kmol), T é a temperatura (K), e 55,55 é a concentração molar da água em solução (mol/L). O valor de ΔG_{ads} obtido foi de -26,87 KJ/mol.

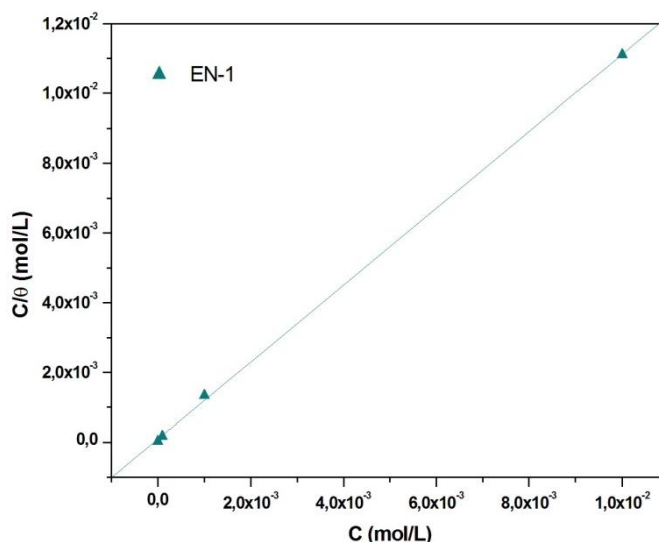


Figura 5: Isoterma de Langmuir para o EN-1 frente a aço carbono AISI 1020 em meio de HCl 1 mol/L.

Conclusões

O EN-1 estudado se mostrou um eficiente inibidor de corrosão para aço carbono em meio ácido, pois na concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ mol/L apresentou 92% de inibição da corrosão pela técnica de RPL, corroborando com 90% de inibição, obtido na mesma concentração na técnica de EIE e PP. A síntese se deu de forma simples e com bom rendimento (74%). A eficiência de inibição dessa molécula pode estar relacionada à presença do anel aromático, aos pares de elétrons livres disponíveis no nitrogênio e oxigênio e, também, a presença de dupla ligação alifática que, através de quimissorção e/ou fisissorção, se adsorveram na superfície do metal, inibindo o processo corrosivo.

Referências bibliográficas

- (1) LI, X.; DENG, S.; FU, H. Allyl thiourea as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in H_3PO_4 solution, **Corrosion Science**, v. 55, p. 280–288, 2012.
- (2) FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A corrosão e os agentes anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, v. 6(2), p. 293-309, 2014.
- (3) ABDUL, A. S. N.; HUSSAIN, A.A. Synthesis, identification and study of some new azodyes as corrosion inhibitors for carbon-steel in acidic media. **Journal of Basrah Researches**, v. 38, n. 125, 2012.

-
- (4) FERRAZ, H. M.C.; PEREIRA, F. L. C. Síntese de enaminonas. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 89-95, 2004.
 - (5) 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.
 - (6) SADOWSKI, L. New non-destructive method for linear polarization resistance corrosion rate measurement, **Arch. Civ. Mechanical Engineer**. v. 10, p. 109-116, 2010.
 - (7) MILLARD, S.G.; LAW, D.; BUNGEY, J.H.; CAIRNS, J. Environmental influences on linear polarisation corrosion rate measurement in reinforced concrete, **NDT E. Int**, v. 34, p. 409-417, 2001.
 - (8) DONNELLY, B.; DOWNIE, T.C.; GRZESKOWIAK, R.; HAMBURG, H.R.; SHORT, D. A study of the inhibiting properties of some derivatives of thiourea, **Corrosion Science**, v. 14, p. 597-606, 1974.
 - (9) EMREGÜL, K.C.; DÜZGÜN, E.; ATAKOL, O. The application of some polydentate Schiff base compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media, **Corrosion Science**, v. 48, p. 3243-3260, 2006.
 - (10) PRABHU, R.A.; VENKATESHA, T.V.; SHANBHAG, A.V.; KULKARNI, G.M.; KALKHAMBKAR, R.G. Inhibition effects of some Schiff's bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution, **Corrosion Science**, v. 50, p. 3356-3362, 2008.
 - (11) TANG, Y.; YANG, X.; YANG, W.; CHEN, Y.; WAN, R. Experimental and molecular dynamics studies on corrosion inhibition of mild steel by 2-amino-5-phenyl-1,3,4-thiadiazole, **Corrosion Science**, v. 52, p. 242-249, 2010.
 - (12) RESIT, Y. An electrochemical and theoretical evaluation of 4,6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions. **Corrosion Science**, v. 90, p. 544-553, 2015.
 - (13) ZHANG, B.; HE, C.; WANG, C.; SUN, P.; LI, F.; LIN, Y. Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water, **Corrosion Science**, v. 94, p. 6-20, 2015.
 - (14) TORRES, V.V.; RAYOL, V.A.; MAGALHÃES, M.; VIANA, G.M.; AGUIAR, L.C.S.; MACHADO, S.P.; OROFINO, H.; D'ELIA, E. Study of thioureas derivatives synthesized from a green route as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution, **Corrosion Science**, v. 79, p. 108-118, 2014.