

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 de complexos de inclusão na inibição do aço carbono em meio ácido  
Thaís M. de Souza<sup>a</sup>, Lilian F. de Senna<sup>b</sup>, Eliane D`Elia<sup>c</sup>, Luiz F. B. Malta<sup>d</sup>

### Abstract

The oil and gas industry presents serious corrosion problems. Among the corrosive media is a common acid medium, which medium has been studied in this work. So it is necessary the study of corrosion inhibitors with high efficiency, stability and, preferably, do not harm the environment. Some corrosion inhibitors have limited solubility in water, necessitating the use of solvents not as environmentally friendly. To avoid this problem it is proposed to form an inclusion complex with dibenzylthiourea, which has such limitation. The solution to the problem would be to use an additive (host) capable of encapsulating such molecules (guests) via non-covalent interactions, reaching maximum inhibition performance. For the formation of the inclusion complex has been used as the host  $\alpha$  e  $\beta$  hidroxipropilcyclodextrin and as a guest to dibenzylthiourea. The intention was to test the improved inhibitory action of carbon steel corrosion in the midst of HCl 1 molL<sup>-1</sup> with mass loss tests, impedance, potentiodynamic polarization, scanning electron microscopy. Satisfactory values were obtained as well by using inclusion complexes, achieving inhibition efficiency increases to grow reached 67.2 to 95.5%

**Keywords:** corrosion, inhibitor, cyclodextrin, dibenzylthiourea.

### Resumo

A indústria de petróleo e gás apresenta sérios problemas relacionados à corrosão. Dentre os meios corrosivos, um comum é o meio ácido, que foi o meio estudado neste trabalho. Então, se faz necessário o estudo de inibidores de corrosão com alta eficiência, estabilidade e que, preferencialmente, não agridam o meio ambiente. Alguns inibidores de corrosão apresentam solubilidade limitada em água, sendo necessária a utilização de alguns solventes não tão amigáveis ao meio ambiente. Para evitar tal problema propôs-se formar um complexo de inclusão com a dibenziltioureia, que apresenta tal limitação. A solução para o problema seria a utilização de um aditivo (hospedeiro) capaz de encapsular tais moléculas (convidados) via interações não covalentes, alcançando o máximo desempenho de inibição. Para a formação do complexo de inclusão foi usado como hospedeiro  $\alpha$  e  $\beta$  hidroxipropilcyclodextrina e como convidado a dibenziltioureia. A intenção foi testar a melhora da ação inibidora da corrosão do aço carbono em meio de HCl 1 mol.L<sup>-1</sup> com ensaios de perda de massa, impedância, polarização potenciodinâmica, microscopia eletrônica de varredura. Foram obtidos valores bem satisfatórios

<sup>a</sup> Msc aluna de doutorado em Engenharia Química - UERJ

<sup>b</sup> Doutora em Engenharia metalúrgica e materiais – Professora adjunta - UERJ

<sup>c</sup> Doutora em Engenharia metalúrgica e materiais – Professora adjunta - UFRJ

<sup>d</sup> Doutor em Química Inorgânica - Professor adjunto - UFRJ

---

usando-se os complexos de inclusão, conseguindo-se aumentos de eficiência de inibição que chegaram a crescer de 67.2% à 95.5%.

**Palavras-chave:** corrosão, inibidor, ciclodextrina, dibenziltiourea.

## **Introdução**

---

Os processos de corrosão de metais são problemas constantes no mundo contemporâneo, causando ônus em processos industriais e cotidianos ou ainda gerando situações de risco como a corrosão de pilares metálicos em pontes ou em fuselagens de aviões. Um método muito utilizado para controlar ou minimizar os problemas causados pela corrosão é a aplicação de inibidores de corrosão.

Os inibidores de corrosão mais indicados para atuação em aço carbono em meio corrosivo ácido, como é o meio testado no trabalho, são os inibidores de adsorção(1). Destacam-se aqui os compostos orgânicos contendo os heteroátomos N, S e O, e anéis aromáticos, que agem na superfície metálica por adsorção. Um exemplo desses inibidores é a tiourea e seus derivados, como a dibenzotiourea- DBT(2), utilizada nesse trabalho.

Na aplicação desses inibidores de corrosão em meio ácido aquoso, uma preocupação relevante é a de permitir a solubilização da substância orgânica no meio, de modo a alcançar o máximo desempenho de inibição, eliminando o uso de solventes que possam ser nocivos ao meio ambiente. Mas, os compostos orgânicos utilizados para essa aplicação geralmente apresentam solubilidade limitada em água. O objetivo de melhor solubilização em meio aquoso pode ser atingido de modo menos agressivo ao meio ambiente por meio do uso de aditivos que possibilitem a formação de complexos do tipo hospedeiro-convidado, também chamado de complexos de inclusão(3), que podem ser explicados através da química supramolecular, pela interação entre moléculas(4). Os hospedeiros utilizados para melhorar a solubilidade foram da classe das ciclodextrinas. Modificações químicas das ciclodextrinas podem alterar suas propriedades físicas e assim expandir a funcionalidade e a aplicação dessas ciclodextrinas modificadas em relação às formas nativas. As moléculas de hospedeiros utilizados no trabalho foram as ciclodextrinas modificadas 2-hidroxiopropil- $\alpha$ -ciclodextrina e 2-hidroxiopropil- $\beta$ -ciclodextrina (HP $\alpha$ CD e HP $\beta$ CD), então a intenção foi testar a melhora da ação inibidora da corrosão do aço carbono em meio de HCl 1molL<sup>-1</sup> com ensaios de perda de massa, impedância, polarização potenciodinâmica, microscopia eletrônica de varredura. A caracterização desses complexos de inclusão foram feitas através de espectroscopia vibracional no infravermelho, espectroscopia de RMN de <sup>1</sup>H, espectroscopia no ultra-violeta e análises térmicas(5).

## **Metodologia**

---

-Preparo das soluções para os ensaios de avaliação anticorrosiva.

A Tabela 1 apresenta as concentrações de cada componente utilizado para o preparo das soluções (inibidor sem encapsulamento, inibidor com encapsulamento) que foram empregados para avaliação anticorrosiva e para as observações microscópicas. As amostras encapsuladas foram utilizadas sempre na proporção molar de 2:1(5). A fim de que os efeitos das ciclodextrinas, sem o inibidor, assim como da dibenziltiourea não encapsulada, também fossem analisados, ensaios contendo apenas estas substâncias isoladas foram também

realizados, nas mesmas concentrações em que foram usadas na formação dos complexos de inclusão.

**Tabela 1 - Concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ) do inibidor de corrosão e dos hospedeiros utilizados nos ensaios de avaliação anticorrosiva.**

Solução	HCl	Etanol	Dibenziltioureia ( $\text{mol L}^{-1}$ )	HP $\alpha$ CD ( $\text{mol L}^{-1}$ )	HP $\beta$ CD ( $\text{mol L}^{-1}$ )
1	$1 \text{ molL}^{-1}$	3% v/v	-	-	-
2	$1 \text{ molL}^{-1}$	3% v/v	$5,0 \times 10^{-5}$	-	-
3	$1 \text{ molL}^{-1}$	-	-	-	-
4	$1 \text{ molL}^{-1}$	-	-	$1,0 \times 10^{-4}$	-
5	$1 \text{ molL}^{-1}$	-	$5,0 \times 10^{-5}$	$1,0 \times 10^{-4}$	-
6	$1 \text{ molL}^{-1}$	-	-	-	$1,0 \times 10^{-4}$
7	$1 \text{ molL}^{-1}$	-	$5,0 \times 10^{-5}$	-	$1,0 \times 10^{-4}$

As ciclodextrinas e a dibenziltioureia foram solubilizadas em 3 mL em meio aquoso com agitação a 200 rpm em placa de agitação por 24 horas, à temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ) e estas soluções foram completadas com HCl  $1 \text{ molL}^{-1}$  em balão volumétrico de 100,00 mL de forma a obter as concentrações da Tabela 1. Especificamente para as soluções que continham apenas DBT o solvente utilizado foi o álcool etílico devido a baixa solubilidade da DBT em água.

-Ensaio gravimétrico (perda de massa)

Foram realizados ensaios de perda de massa (Figura 1), utilizando como corpo de prova (CPs) placas de aço-carbono 1020 (composição - % m/m: 0,18 C; 0,04 P; 0,05 S; 0,30 Mn; traço de Si; balanço em Fe). Tais CPs apresentavam a geometria de um paralelepípedo retângulo, com área aproximada de  $14 \text{ cm}^2$ . Estes foram previamente submetidos a um processo de jateamento, no qual recebiam um forte jato de micropérolas de vidro promovendo a limpeza da superfície (retirando óxidos, incrustações, etc.) e tornando-os mais ativos. Após estes procedimentos, os CPs foram pesados em balança analítica Bioprecisa, modelo: FA2104N, com precisão de 0,1 mg. Os ensaios com e sem encapsulamento da DBT, foram realizados em duplicata, à temperatura ambiente ( $25^\circ\text{C}$ ), em meio de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$  (com a concentração referente a Tabela 1), por período de tempo de exposição de (48, 24 e 2) h. Após os ensaios, as placas foram lavadas com água e acetona, secas (com jatos de ar quente) e novamente pesadas.



**Figura 1 – Ensaio de perda de massa em HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , contendo duplicatas de corpos de prova em cada ensaio.**

Para o cálculo da eficiência de inibição de corrosão utilizou-se a Equação 1:

$$EI\% = \frac{TC_{s/inibidor} - TC_{c/inibidor}}{TC_{s/inibidor}} / hX100 \dots\dots\dots[1]$$

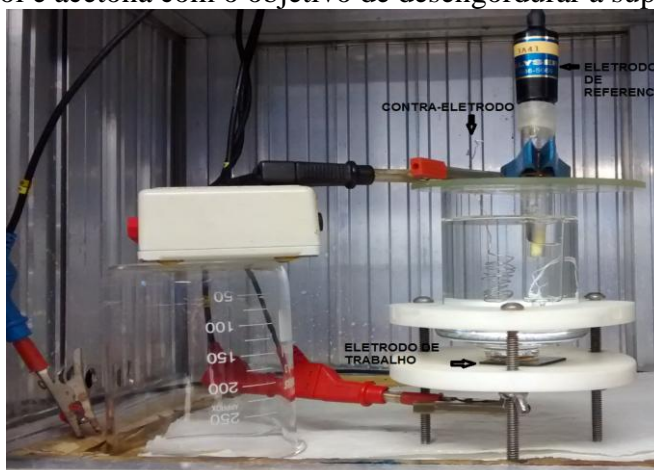
Onde  $TC = \Delta M/A$

M = Massa

A = Área

-Ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) e polarização potenciodinâmica (PP)

Estas duas técnicas foram aplicadas sucessivamente em um potenciostato/galvanostato AutoLab 302N em meio de HCl 1 molL<sup>-1</sup>, a temperatura ambiente (25°C), tendo-se a concentração de 5 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> em dibenziltiourea, para as soluções de DBT sozinha, DBT encapsulada com HPαCD e DBT encapsulada com HPβCD. As medidas foram realizadas em uma célula eletrolítica de três eletrodos, utilizando um fio de platina como contra eletrodo, o eletrodo de calomelano saturado como referência e aço-carbono 1020 como eletrodo de trabalho (conforme mostra a Figura 2). A área superficial exposta foi de aproximadamente 1.0 cm<sup>2</sup> de diâmetro, onde os corpos de prova eram fixados, conforme mostra a Figura 3. Anteriormente os corpos de prova foram lixados em uma poltriz Aropol 2V, marca Arotec, utilizando-se lixas d'água de diferentes granulometrias: 600, 1200, 1500 e 2000. Após este processo, o eletrodo foi lavado com água, para retirar qualquer resíduo proveniente da lixa e posteriormente com etanol e acetona com o objetivo de desengordurar a superfície metálica.



**Figura 2 – Célula eletrolítica de 3 eletrodos (Eletrodo de referência - calomelano, Contra-eletrodo - platina e Eletrodo de trabalho – Aço carbono 1020).**



Figura 3 - Parte posterior da célula eletrolítica/ Orifício circular onde o corpo de prova fica exposto.

Os ensaios de EIE foram realizados no potencial de circuito aberto após 4000 segundos de estabilização. A amplitude do sinal foi de 10 mV, sendo a frequência variada entre 100kHz e 10mHz. O *software* FRA (*Frequency Response Analyzer*) foi usado para a realização dos ensaios e aquisição dos dados. Após o ensaio de EIE, foi realizada uma polarização potenciodinâmica sobre o corpo de prova, variando o potencial entre -300 e 300 mV em relação ao potencial de circuito aberto  $E_{ECA}$ , com uma velocidade de varredura de  $1,0 \text{ mV s}^{-1}$ . Para este ensaio, utilizou-se o *software* GPES (*General Purpose Electrochemical Systems*) para a realização e aquisição dos dados. Ambos os *softwares* pertencem ao sistema do potenciostato citado. Os ensaios foram realizados em duplicatas.

A eficiência de inibição pode ser calculada através da impedância eletroquímica, como mostra a Equação 2 em função da resistência de transferência de carga ( $R_{tc}$ ), experimentalmente obtida à condição sem o inibidor (branco) e para cada ensaio com os inibidores (encapsulados ou não).

$$EI\% = \frac{R_{tc_{cominibidor}} - R_{tc_{seminibidor}}}{R_{tc_{cominibidor}}} \times 100 \dots\dots\dots [2]$$

A Capacitância de dupla cama elétrica ( $C_{CDE}$ ) nesse trabalho foi calculada direto pelo programa, mas pode ser calculada a partir da Equação 3:

$$C_{CDE} = \frac{1}{2\pi f_{m\acute{a}x} R_{tc}} \dots\dots\dots [3]$$

Onde  $f_{m\acute{a}x}$  é a frequência máxima.

A densidade de corrente de corrosão ( $I_{corr}$ ) e o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) foram obtidos pela extrapolação das retas de Tafel (6). A eficiência de inibição (E.I.) foi calculada segundo a Equação 4 (7).

$$EI\% = \frac{I_{corr_{seminibidor}} - I_{corr_{cominibidor}}}{I_{corr_{seminibidor}}} \dots\dots\dots [4]$$

Os dados obtidos a partir desses dois ensaios foram compilados usando o *software* Origin 8.0

### -Microscopia eletrônica de varredura

A superfície metálica após 48 h de imersão nos ensaios gravimétricos foi submetida à análise em Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL, modelo JSM 6510 LV em alto vácuo, detector SEI com aumentos de fotografias de 50X, tensão de 10 kV, sem recobrimento da amostra. As amostras usadas para analisar a morfologia da superfície foram imersas em 1 mol L<sup>-1</sup> de HCl na ausência e presença de DBT, DBT encapsulada em HP $\alpha$ CD e DBT encapsulada em HP $\beta$ CD fixando a concentração de DBT em 5 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>, conforme soluções preparadas para ensaios eletroquímicos (Tabela 1).

## Resultados e discussão

### Ensaio gravimétrico

A Tabela 2 apresenta os resultados de Taxa de corrosão (TC) e Eficiência de inibição (EI%) calculados, conforme a Equação 1, a partir dos ensaios de perda de massa realizados em (48, 24 e 2) h de exposição, para os ensaios realizados sem e com encapsulamento (HP $\alpha$ CD e HP $\beta$ CD) com a DBT, lembrando que o encapsulamento foi realizado na proporção de 2:1 (hospedeiro/convidado).

**Tabela 2 - Resultados de Taxa de corrosão e Eficiência de inibição, calculados a partir dos ensaios de perda de massa após (48, 24 e 2) h de exposição, para DBT encapsulada ou não com HP $\beta$ CD e HP $\alpha$ CD na concentração de 5x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> e seus respectivos brancos (somente HCl 1 mol L<sup>-1</sup> para os encapsulados e HCl 1 mol L<sup>-1</sup> com 3% de etanol v/v para o não encapsulado).**

	Solução	TC (mg cm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> )			EI (%)		
		48 h	24 h	2 h	48 h	24 h	2 h
1	HCl (3%etanol v/v)	0,00202	0,00143	0,00228	-	-	-
2	DBT	0,000677	0,000489	0,00202	66,5	65,8	11,7
3	HCl	0,00286	0,00170	0,00270	-	-	-
4	HP $\alpha$ CD	0,00284	0,00167	0,00265	~0	1,94	1,89
5	HP $\alpha$ CD + DBT (2:1)	0,000249	0,000255	0,00234	91,3	85,0	13,3
6	HP $\beta$ CD	0,00283	0,00162	0,00261	~0	4,55	3,36
7	HP $\beta$ CD + DBT	0,000403	0,000473	0,00239	85,9	72,2	11,4

É interessante notar, que exceto para tempo de exposição de 2 h, houve um significativo aumento da eficiência de inibição com a formação do complexo de inclusão na concentração escolhida de dibenziltiourea 5 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> com a HP $\alpha$ CD ou a HP $\beta$ CD. Observou-se aumento da EI% na presença dos complexos de inclusão em relação à tiourea livre, chegando a um valor de 91,3% para o complexo (DBT+ HP $\alpha$ CD) após 48 h de imersão.

### -Ensaio de impedância (EIE) e polarização potenciodinâmica (PP)

A Figura 4 apresenta os diagramas de EIE obtidos para o aço carbono em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença dos complexos de inclusão (razão CD:BBT = 2:1, concentração de DBT = 5 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>) ou de seus componentes (HP $\alpha$ CD ou HP $\beta$ CD), nas mesmas condições

usadas para a produção dos encapsulamentos. Os diagramas mostram um único arco capacitivo achatado, atribuído a uma única constante de tempo de transferência de carga e à capacitância da dupla camada elétrica. Arco capacitivo achatado é característico de eletrodos sólidos, que geralmente é atribuído à rugosidade da superfície durante o processo de corrosão (8). Todos os diagramas foram analisados usando o circuito equivalente apresentado na Figura 5.  $R_s$  representa a resistência da solução e  $R_{ct}$  representa a resistência de transferência de carga, cujo valor é a medida de transferência de elétron através da superfície, e o elemento de fase constante (CPE) foi introduzido no circuito no lugar do capacitor puro com intuito de dar mais precisão ao ajuste dos dados. Os valores de  $R_{ct}$ ,  $C_{DDE}$  (Capacitância de dupla camada elétrica) e  $n$  podem ser vistos na Tabela 3. A eficiência de inibição foi calculada a partir da equação 2 (Materiais e Métodos).

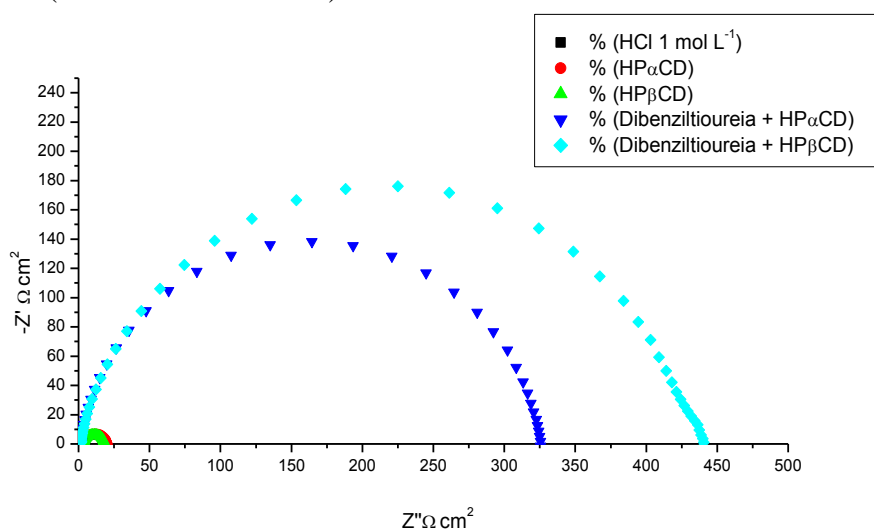


Figura 4 – Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência (HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>) e presença dos complexos isolados (2:1) ou de seus componentes (HPαCD, ou HPβCD).

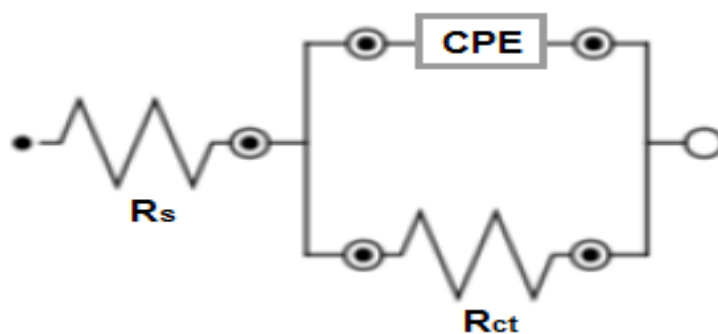
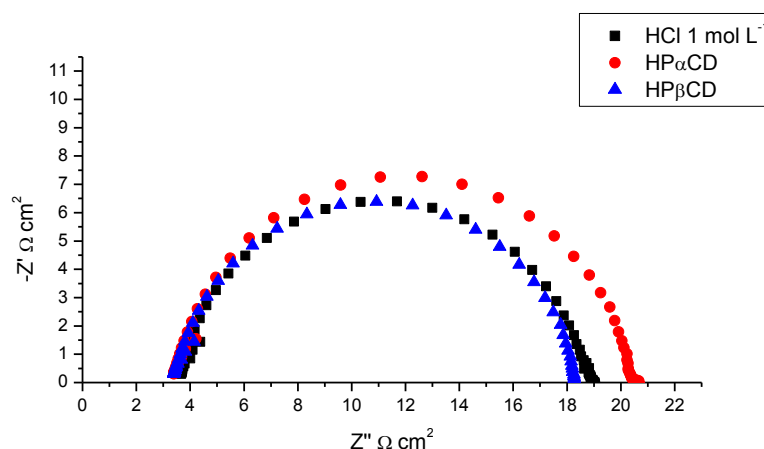


Figura 5 - Circuito equivalente utilizado para interpretar os diagramas de impedância eletroquímica obtidos para o aço-carbono 1020 na ausência e presença do extrato. Adaptado da referência (6).

**Tabela 3 - Resultados de  $R_{ct}$ , Eficiência de inibição e  $C_{DCE}$ , obtidos a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica em HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, na ausência (HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>) e presença dos complexos isolados (2:1) ou de seus componentes (HP $\alpha$ CD, ou HP $\beta$ CD).**

Amostra	$R_{ct}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	CPE	n	EI%
		$C_{DCE}$ ( $\mu$ F cm <sup>-2</sup> )		
HCl 1 mol L <sup>-1</sup>	15,4	273	0,884	-
HP $\alpha$ CD	17,0	262	0,903	9,4
HP $\beta$ CD	14,9	263	0,904	~0
Dibenziltioureia + HP $\alpha$ CD	254	105	0,898	93,9
Dibenziltioureia + HP $\beta$ CD	343	104	0,870	95,5

É importante destacar que somente na presença dos complexos de inclusão houve aumento significativo da  $R_{ct}$ , levando a EI% de 93,9 e 95,5 para os complexos com HP $\alpha$ CD e HP $\beta$ CD, respectivamente. Na presença da CDs isoladas não houve praticamente alteração deste parâmetro, mostrando que elas isoladas não conferem inibição, corroborando com os ensaios gravimétricos. Paralelamente ao aumento da  $R_{ct}$  na presença dos complexos de inclusão, observa-se uma diminuição da  $C_{DCE}$ . Sabe-se que a adsorção de um filme na superfície do aço diminui a  $C_{DCE}$  porque desloca as moléculas de água e outros íons inicialmente adsorvidos na superfície, formando uma camada protetora sobre o metal (9). Para uma melhor visualização do branco, HP $\alpha$ CD e HP $\beta$ CD, que estão muito próximas foi realizada uma ampliação das mesmas. (Figura 6).



**Figura 6 – Ampliação dos diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020 em solução de para o HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, HP $\alpha$ CD e HP $\beta$ CD presentes na Figura 4.**

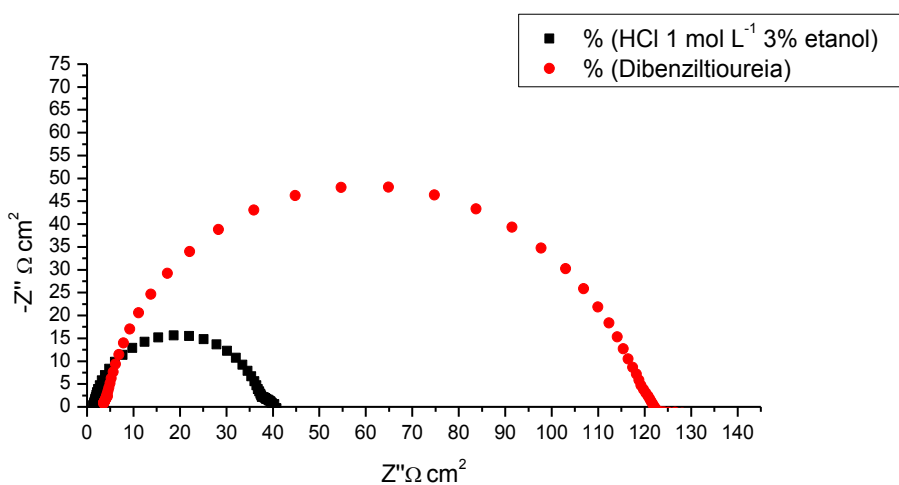
A Figura 7 apresenta os diagramas de EIE obtidos para o aço carbono em HCl 1 mol L<sup>-1</sup> (3% etanol), na ausência e presença de  $5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> da DBT. Novamente os diagramas mostram um único arco capacitivo achatado, também atribuído a uma única constante de tempo de transferência de carga e à capacitância da dupla camada elétrica. Os resultados da Figura 7 também foram analisados pelo circuito equivalente da Figura 5 cujos valores de  $R_{ct}$ ,  $C_{DCE}$  e n podem ser vistos na Tabela 4. Na presença da DBT isolada na concentração de  $5 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> houve aumento da  $R_{ct}$  de 38,7  $\Omega$  cm<sup>2</sup> para 118  $\Omega$  cm<sup>2</sup> em relação ao branco, levando a uma EI% (calculada a partir da equação 4) de 67,2% e diminuição da  $C_{DCE}$ . A partir deste



resultado é possível concluir que os complexos de inclusão foram estáveis durante o tempo de ensaio e, além disso, muito mais efetivos do que a DBT.

**Tabela 4 - Resultados de Rct, Eficiência de inibição e  $C_{DCE}$ , obtidos a partir dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica em HCl 1,0 mol L<sup>-1</sup>, na ausência (HCl contendo 3% etanol v/v) e presença de DBT 5x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>.**

Amostra	Rct (Ω cm <sup>2</sup> )	C <sub>DCE</sub> (μF cm <sup>-2</sup> )	n	EI%
HCl 1 mol L <sup>-1</sup> (3% etanol v/v)	38,7	394	0,870	-
Dibenziltioureia	118	106	0,875	67,2



**Figura 7 - Diagramas de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência (HCl contendo 3% etanol v/v) e presença de dibenziltioureia 5x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>.**

As Figuras 8 e 9 apresentam as curvas de polarização potenciodinâmica levantadas para o aço carbono em HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, nas mesmas condições utilizadas para os experimentos de EIE, anteriormente apresentados. As Tabelas 5 e 6 apresentam os resultados obtidos a partir da extrapolação das retas de Tafel dessas curvas. Nesse caso, a eficiência de inibição foi calculada a partir da Equação 3 (Materiais e Métodos) Todos os valores são experimentais.

Tabela 5 - Eficiência de inibição e parâmetros de Tafel obtidos a partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica, na ausência ( $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e presença dos complexos isolados (2:1) ou de seus componentes ( $\text{HP}\alpha\text{CD}$ , ou  $\text{HP}\beta\text{CD}$ ).

Amostra	OCP* (mV/SCE)	$E_{\text{corr}}$ (mV/SCE)	$j_{\text{corr}}$ ( $\text{Acm}^{-2}$ )	$\beta_a$ (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	EI %
$\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$	-498	-437	$6,87 \times 10^{-4}$	80	118	-
$\text{HP}\alpha\text{CD}$	-486	-450	$6,12 \times 10^{-4}$	79	106	10,6
$\text{HP}\beta\text{CD}$	-490	-452	$5,70 \times 10^{-3}$	76	100	17,2
Dibenziltioureia + $\text{HP}\alpha\text{CD}$	-494	-476	$5,78 \times 10^{-5}$	79	117	91,6
Dibenziltioureia + $\text{HP}\beta\text{CD}$	-503	-474	$5,13 \times 10^{-5}$	80	120	92,5

\*Potencial de circuito aberto

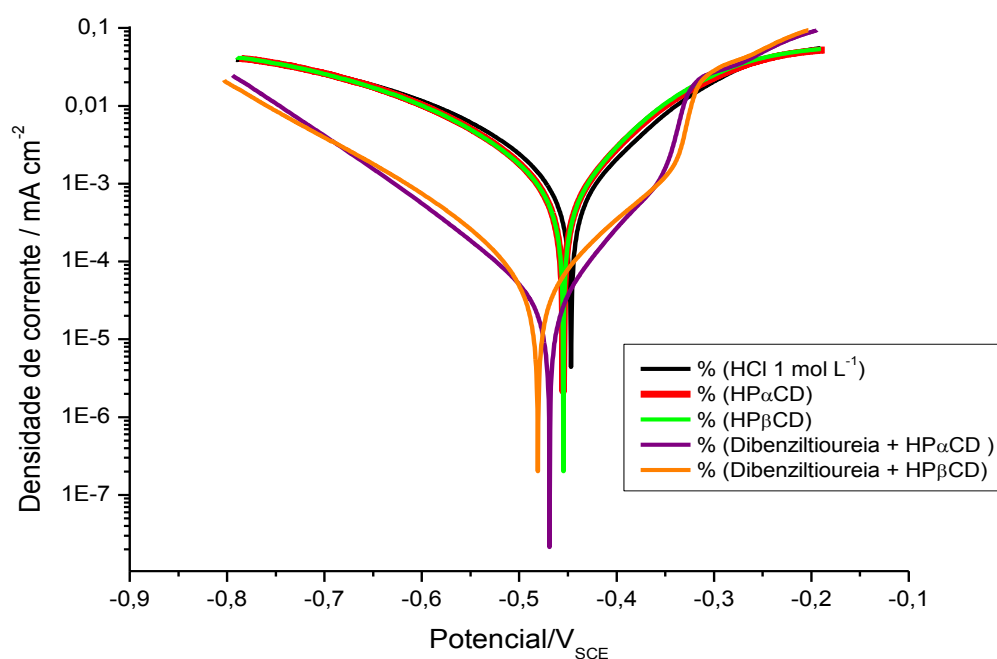
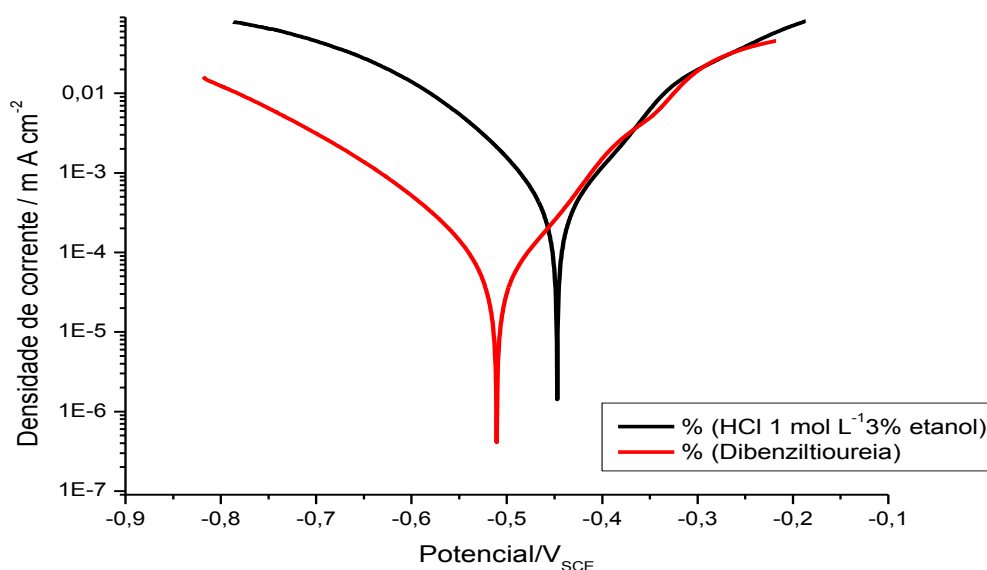


Figura 8 – Curvas de polarização do aço carbono 1020 em solução de  $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência ( $\text{HCl mol L}^{-1}$ ) e presença dos complexos isolados (2:1) ou de seus componentes ( $\text{HP}\alpha\text{CD}$ , ou  $\text{HP}\beta\text{CD}$ ).

Tabela 6 - Eficiência de inibição e parâmetros de Tafel obtidos a partir dos ensaios de polarização potenciodinâmica, na ausência ( $\text{HCl mol L}^{-1}$  contendo 3% etanol) e presença de  $\text{DBT } 5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ .

Amostra	OCP (mV/SCE)	$E_{\text{corr}}$ (mV/SCE)	$j_{\text{corr}}$ ( $\text{Acm}^{-2}$ )	$\beta_a$ (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	EI %
$\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$ (3% etanol)	-493	-438	$3,39 \times 10^{-4}$	93	70	-
Dibenziltioureia	-518	-497	$5,17 \times 10^{-5}$	66	106	84,7



**Figura 9 – Curvas de polarização do aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência (HCl contendo 3% etanol) e presença de dibenziltioureia 5x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>.**

A Figura 8 mostra que os dois complexos de inclusão estudados inibiram tanto o processo anódico quanto o catódico, sendo a inibição catódica mais efetiva, o que foi comprovado pelo deslocamento de  $E_{\text{corr}}$ , levando para valores mais negativos (-39 mV para a HP $\alpha$ CD e -37 mV para a HP $\beta$ CD), já a DBT (Figura 9) inibiu exclusivamente o processo catódico deslocando o  $E_{\text{corr}}$  para valores bem mais negativos (-60 mV). Em relação ao ensaio em branco a presença da DBT livre já causou uma diminuição da densidade de corrente de corrosão, levando a 84,7% de eficiência, porém foram obtidos valores de eficiência de inibição maiores nas condições em que utilizou-se os complexos de inclusão, 91,6% e 92,5%, respectivamente para HP $\alpha$ CD e HP $\beta$ CD.

Em relação aos coeficientes de transferência de carga  $\beta_a$  e  $\beta_c$ , não houve uma variação significativa na presença da DBT e dos dois complexos de inclusão em relação aos ensaios do branco, mostrando que estes inibidores não modificam os mecanismos de dissolução anódica do aço e nem da redução do  $H^+$ , devendo atuar principalmente pela redução da área de superfície ativa causada pela adsorção dos inibidores.

#### -Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada no trabalho para a análise das superfícies corroídas para uma comparação direta entre o inibidor de corrosão com e sem encapsulamento, de forma a poder fazer a verificação se a superfície metálica do material usado com o inibidor encapsulado possibilitaria uma superfície menos deteriorada, que a do material não encapsulado.

A Figura 10 mostra micrografias para o aço-carbono, após imersão por 48 h e 25 °C, em uma solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, com ampliação de imagem de 50X nas condições de ausência de

inibidor (branco), presença de DBT não encapsulada, na concentração de  $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ , presença de complexos isolados de DBT com HP $\alpha$ CD e com HP $\beta$ CD.

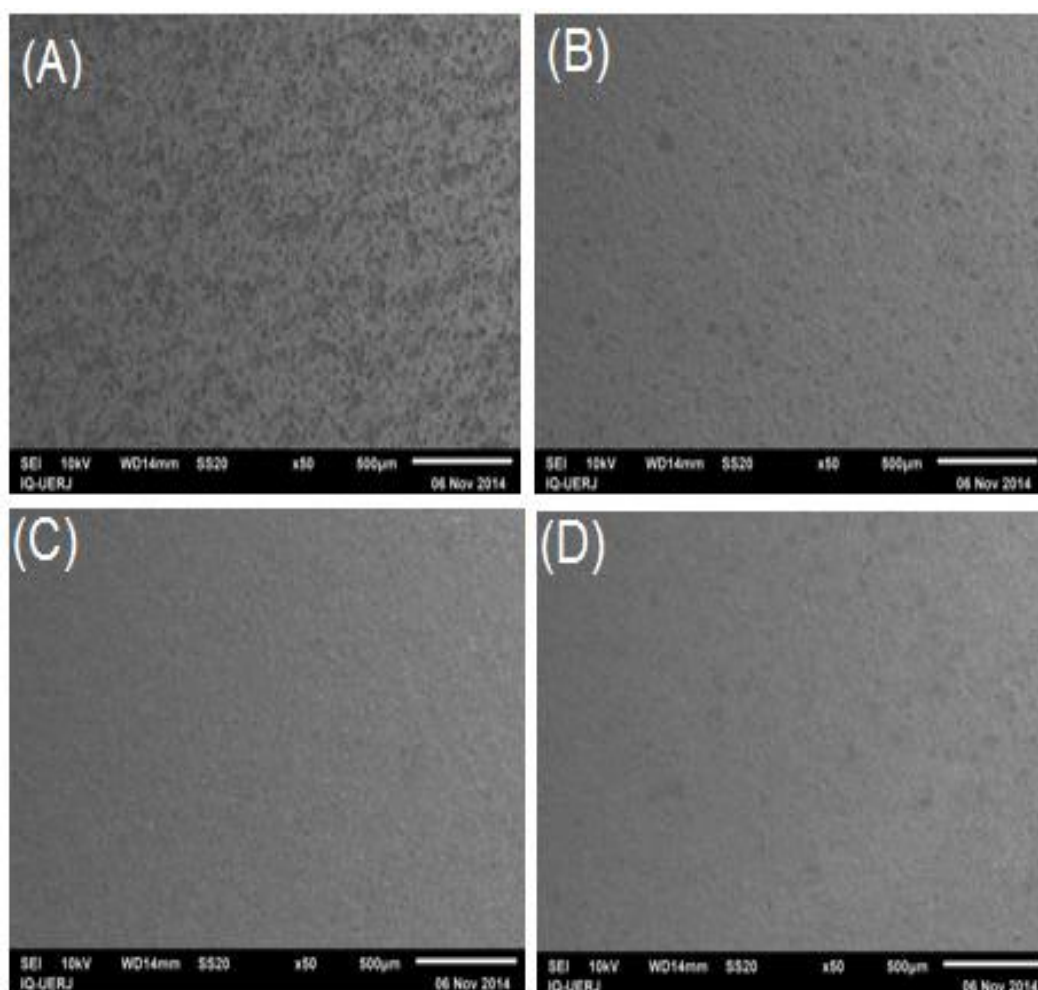


Figura 10 - Micrografias do aço-carbono 1020 em meio de HCL  $1 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência de inibidor de corrosão (A); na presença de DBT não encapsulada (B); presença de DBT encapsulada com HP $\alpha$ CD (C); e na presença de DBT encapsulada com HP $\beta$ CD (D), na concentração de  $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ampliação de 50 X.

A morfologia apresentada na Figura 10A mostra uma superfície bastante rugosa, com vários pontos de degradação, característica de corrosão uniforme. Já na presença da DBT não encapsulada (Figura 10B), a rugosidade da superfície após a corrosão diminui, comparada com a condição sem inibidor de corrosão, indicando que a superfície foi protegida. Contudo, se pode observar algumas regiões onde possivelmente ocorreu uma corrosão localizada, provavelmente pelo não recobrimento completo da superfície com o inibidor. Finalmente, nas Figuras 10C e 10D em que foram utilizados os complexos de inclusão (com ambos hospedeiros) como inibidor, é possível perceber que a proteção foi ainda mais acentuada, mostrando superfícies menos agredidas pelo meio corrosivo. Estes resultados corroboram com os ensaios eletroquímicos e de perda de massa mostrados anteriormente, que mostraram uma melhor proteção ao metal causada pela formação dos complexos de inclusão. Pela microscopia eletrônica de varredura não foi possível notar diferenças na atuação das duas ciclodextrinas.

---

## Conclusões

---

Os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa, ensaios eletroquímicos e microscopia eletrônica de varredura evidenciaram que a formação desses complexos de inclusão, possibilita uma melhor eficiência de inibição de corrosão para o aço carbono em meio ácido, sendo necessária apenas uma pequena concentração do inibidor nos complexos ( $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ ), o que é vantajoso em termos de custo e operação. Foi possível perceber resultados de inibição similares entre as ciclodextrinas, a  $\alpha$ -hidroxipropilciclodextrina mostrando-se melhor no ensaio gravimétrico (perda de massa) e a  $\beta$ -hidroxipropilciclodextrina mostrando-se melhor nos ensaios eletroquímicos, já na microscopia eletrônica de varredura, ambas são similares. É interessante a formação destes complexos de inclusão também por dispensar a utilização de solventes que possam ser nocivos ao meio ambiente, uma vez que a busca por materiais que são ambientalmente amigáveis vem crescendo e se tornando fundamental para o desenvolvimento de novas tecnologias.

---

## Referências bibliográficas

---

- (1) SHEN, C. B. et. al, **Corrosion Science** Corrosion and corrosion inhibition by thiourea of bulk nanocrystallized industrial pure iron in dilute HCl solution, Oxford, Inglaterra, 2006, v.48, p.1655–1665.
- (2) TORRES, V.V. et. al. **Corrosion Science** Study of thioureas derivatives synthesized from a green route as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution, Rio de Janeiro, Brasil, 2014, v.79, p.108–118.
- (3) QURAIISHI, M.A, Ansari, F.A, D. Jamal, **Inorganic materials**, Materilas Chemistry and Physic, Sidney, Austrália, 2003, v.77, p.687-690.
- (4) JÓIA, C.J.B.M et al. **Corrosion science** Protection covers with natural inhibitors, Oxford, Inglaterra, 2001, v.201, p.1007.
- (5) SOUZA, T.M. **Avaliação de complexos de inclusão na inibição do aço carbono em meio ácido**. 2015, 127p. Dissertação de mestrado – Programa de pós-graduação em engenharia Química (UERJ) – Rio de Janeiro – RJ, 2015.
- (6) EL-ETRE, A. Y. J. **Journal of Colloid and Interface Science** Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves, San Diego, Estados Unidos, 2007 v.314, p.578.
- (7) DJEDAINI, F., LIN, S. Z., PERLY, B., WOUESSIDJEWE, D. **Journal Pharm. Sci.**, Inclusion complex with cyclodextrins, Pequin, China, 1990 v.79, p.643-646.
- (8) AMIN, M.A, et al. **Electrochemical Acta** The inhibition of low carbon steel corrosion in hydrochloric acid solutions by succinic acid: Part I., Weight loss, Polarization, EIS, PZC, EDX and SEM studies, Oxford, Inglaterra, 2007, v. 52, p. 3588-3600.
- (9) JORCIN, J. B. **Spectroscopie d'impedance electrochimique locale: Caracterisation de la delamination des peintures et de la corrosion des alliages Al-Cu**. 2007, 212p. Tese de doutorado, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2007.