



COPPE/UFRJ

DERIVADOS DA ETILENODIAMINA COMO INIBIDORES DE CORROSÃO DO
AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO

Adriana Barbosa da Silva

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadores: José Antônio da Cunha

Ponciano Gomes

Eliane D'Elia

Rio de Janeiro

Março de 2009

DERIVADOS DA ETILENODIAMINA COMO INIBIDORES DE CORROSÃO DO
AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO

Adriana Barbosa da Silva

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO
LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA
(COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE
DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes, D.Sc.

Prof^a. Eliane D'Elia, D.Sc.

Prof. Lúcio Sathler, D.Sc.

Prof^a. Sheila Pressentin Cardoso, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

MARÇO DE 2009

Silva, Adriana Barbosa da

Derivados da Etilenodiamina como Inibidores de Corrosão do Aço Carbono em Meio Ácido/ Adriana Barbosa da Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/ COPPE, 2009.

X, 92 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Antonio da Cunha Ponciano Gomes

Eliane D'Elia.

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2009.

Referencias Bibliográficas: p. 76-83.

1. Inibidores de corrosão. 2. Aço carbono. 3. Bases de Schiff. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Titulo.

“O temor ao Senhor é o princípio de toda a sabedoria”

Bíblia Sagrada

Aos meus pais Antonio e Antonia.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por permitir mais esta conquista, e por ter me fortalecido nos momentos mais difíceis.

Aos meus queridos pais pelo incondicional apoio não apenas neste, mas em todos os projetos de minha vida, e por todos os esforços que já realizaram para que eu chegasse até aqui.

Às minhas irmãs, Patrícia e Sandra, e ao meu cunhado Eduardo, por todo amor, incentivo, apoio e estímulo.

Aos meus orientadores José Antonio da Cunha Ponciano Gomes e Eliane D'Elia, pelos ensinamentos transmitidos, pelo acompanhamento deste trabalho e amizade.

Aos técnicos Alecir e Flávio, pela colaboração na realização nos ensaios.

Aos amigos Flávia Jorlane, Janaína, Tácia, Joseane, Carlos Alberto e Leandro, pela agradável convivência e estímulo constante e principalmente pela grande amizade.

Ao amigo querido Joelson Santana pela inestimável amizade e paciência.

Aos meus amigos Tatiana, Júnior, Vilma e Carla.

Aos amigos do Laboratório de Corrosão/COPPE e do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanalítica do IQ/UFRJ.

Ao companheiro de mestrado Cristian Patrício Elgueta *in memoriam*.

A todos aqueles que por esquecimento não foram citados por mim nestas páginas, o meu muito obrigada.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

DERIVADOS DA ETILENODIAMINA COMO INIBIDORES DE CORROSÃO DO
AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO

Adriana Barbosa da Silva

Março/2009

Orientadores: José Antonio da Cunha Ponciano Gomes

Eliane D'Elia

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito dos compostos Salen, sua forma reduzida, a mistura das suas moléculas precursoras: etilenodiamina e salicilaldeído, e também o MeSalen reduzido como inibidores de corrosão do aço carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹. Para isso, foram realizadas medidas de potencial de corrosão, curvas de polarização anódica e catódica, espectroscopia de impedância eletroquímica e UV-Vis. Os resultados mostraram que a base de Schiff Salen em meio ácido sofre hidrólise, regenerando suas moléculas precursoras, que também são responsáveis pelo efeito inibidor observado. As moléculas reduzidas de Salen e MeSalen apresentaram significativo efeito inibidor. Os dois compostos se comportam como inibidores de adsorção diminuindo ambos os processos de dissolução anódica e catódico, sendo o processo de adsorção bem descrito pela isoterma de Langmuir.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

ETILENODIAMINE DERIVATIVES AS CARBON STEEL CORROSION
INHIBITORS IN ACID MEDIA

Adriana Barbosa da Silva

March/2009

Advisors: José Antonio da Cunha Ponciano Gomes

Eliane D'Elia

Department: Metallurgical Engineering and Materials Science

The objective of this work was to study the effect of Salen, its reduced form and a mixture of its preceding molecules: ethylenediamine and salicylaldehyde, and the Reduced MeSalen as carbon steel corrosion inhibitors in 1 mol L⁻¹ HCl solution. For this, corrosion potential measurements, anodic and cathodic polarization curves, electrochemical impedance spectroscopy and ultraviolet analysis were carried out. The results showed that in acid medium the Salen molecule undergoes hydrolysis, regenerating its precursory molecules that also are responsible for the observed inhibiting effect. The reduced molecules of Salen and MeSalen presented significant inhibiting effect. These molecules behave as an adsorption inhibitor, decreasing both anodic dissolution and cathodic processes, being the adsorption process well represented by the Langmuir isotherm.

ÍNDICE

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
II.1- Classificação dos Inibidores	5
II.2 - Bases de Schiff	7
II.3 - Bases de Schiff como Inibidores de Corrosão	10
II.4 - Relação Estrutura Molecular e Eficiência	17
II. 5 - Revisão sobre Métodos Experimentais e Teóricos	19
II.5.1 - Curvas de Polarização	19
II.5.2 - Impedância Eletroquímica	21
II.5.3 - Caracterização de Isotermas	24
CAPÍTULO III - MATERIAIS E MÉTODOS	28
III.1- Reagentes	28
III.2- Síntese dos Inibidores (Bases de Schiff e seus derivados reduzidos)	28
III.2.1- Síntese Salen	28
III.2.2 - Síntese Salen reduzido	29
III.2.3 - Síntese MeSalen	30
III.2.4 – Síntese MeSalen reduzido	30
III.3 – Eletrólito	31
III.3.1 – Soluções dos Inibidores	31
III.4 – Métodos	33
III.4.1- Espectroscopia Vibracional no Infravermelho	33
III.4.2 - Espectroscopia UV-Vis	33
III.4.3 - Ensaio Eletroquímico	33

III.4.4 – Ensaios Gravimétricos	36
III.4.5 – Isotermas de Adsorção	37
CAPÍTULO IV – RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
IV.1 – Resultados das Sínteses e Caracterização dos Inibidores	39
IV.2 – Análise dos Inibidores	41
IV.2.1- Salen, Salen reduzido e Mistura de salicialdeído e etilenodiamina.	41
IV.2.1.1 – Ensaios Eletroquímicos	41
IV.2.1.2 - Espectroscopia UV/Vis	48
IV.2.1.3 - Ensaios de Perda de Massa	50
IV.2.2 – Salen Reduzido em diferentes concentrações	52
IV.2.2.1 – Ensaios Eletroquímicos	52
IV.2.2.2 - Ensaios de Perda de Massa	58
IV.2.2.3 – Mecanismo de Adsorção	59
IV.2.3 – MeSalen Reduzido em diferentes concentrações	62
IV.2.3.1 – Ensaios Eletroquímicos	62
IV.2.3.2 - Ensaios de Perda de Massa	67
IV.2.3.3 – Mecanismo de Adsorção	68
IV.3 - Comparação entre os inibidores	73
CAPÍTULO V – CONCLUSÕES	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	76
APÊNDICE A	84
APÊNDICE B	88

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A corrosão do aço carbono é objeto de muitos estudos, especialmente em meios ácidos, que são utilizados nos mais diversos segmentos industriais, como por exemplo, nos processos de decapagem ácida, na limpeza química de caldeiras e nos processos de acidificação de poços de petróleo. Estes processos podem levar a altas perdas econômicas devido à deterioração da liga por ação corrosiva do meio a que estas peças são expostas. Estudo recente sobre custos da corrosão mostraram que de 1 a 5% do PIB dos países são consumidos pela corrosão. No Brasil, acredita-se que essa parcela seja de 3,5 % do PIB, o que representa cerca de US\$ 50 bilhões [1].

Para evitar ou diminuir o desenvolvimento das reações de corrosão destaca-se a aplicação de inibidores de corrosão. Inibidor de corrosão é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas num ambiente potencialmente corrosivo, reduz efetivamente a velocidade de corrosão, diminuindo a tendência da reação do metal ou da liga com o meio [2].

Os inibidores indicados para proteger os materiais metálicos em meios ácidos principalmente em processos de decapagem, objeto do presente estudo, são os inibidores de adsorção, que se adsorvem sobre as regiões catódicas e/ou anódicas do metal, impedindo ou retardando as reações eletroquímicas e assim, protegendo a superfície metálica. São normalmente compostos orgânicos com grupos fortemente polares, contendo átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre e/ou múltiplas ligações

através dos quais são adsorvidos na superfície metálica. Os principais produtos orgânicos utilizados nas formulações inibidoras são aminas, amidas etoxiladas de alto peso molecular, álcoois acetilênicos, piridinas, quinoleínas, ácidos sulfônicos, tiouréia, tiocianatos orgânicos, compostos organofosforados, entre outros [3].

Apesar do grande número de compostos orgânicos encontrados na literatura, a escolha de um inibidor apropriado para um sistema particular é muito limitada devido à especificidade do inibidor e grande variedade de sistemas da corrosão. A eficiência de proteção oferecida pelos inibidores depende dos metais e ligas bem como da severidade do meio. A síntese de novas moléculas orgânicas permite a obtenção de diferentes estruturas moleculares contendo heteroátomos e/ou substituintes que podem favorecer a capacidade inibidora devido à formação de filmes aderentes na superfície metálica.

Estudos recentes mostram que efeito inibidor de compostos orgânicos para o aço em soluções ácidas pode ser favorecido quando estes possuem principalmente grupos nitrogenados em sua estrutura [4].

Amplios estudos com substâncias conhecidas como bases de Schiff, aplicadas como inibidores de corrosão para diferentes ligas metálicas em meios ácidos, têm sido apresentados na literatura. São compostos orgânicos provenientes da condensação de substâncias carbonílicas, aldeído ou cetona, com uma amina primária com fórmula geral $RC=NR'$. Esta classe de compostos possui em sua estrutura diferentes centros de adsorção, o par de elétrons livres do átomo de nitrogênio e os elétrons π , características para potenciais inibidores. Assim, diversos autores associam a maior eficiência destes

compostos em relação ao aldeído e amina correspondentes à presença do grupamento imina na molécula (-C=N-) [5].

No entanto, também é apresentado na literatura que em alguns casos estes compostos são instáveis em meios ácidos podendo sofrer hidrólise com conseqüente regeneração das substâncias precursoras [6-7]. Com efeito, a eficiência apresentada por alguns autores pode ser devido à presença das moléculas precursoras, regeneradas na hidrólise, visto que aldeídos e aminas são substâncias com conhecidas propriedades inibidoras na corrosão de ligas metálicas e não devido à presença da ligação dupla entre carbono e nitrogênio na molécula [3].

As bases de Schiff podem ser reduzidas a aminas, as quais possuem maior estabilidade que suas bases de Schiff correspondentes, por não sofrerem o processo de hidrólise. Neste caso, o grupamento imina (-C=N-) é reduzido a um grupamento amina (-C-NH) pela reação com hidrogênio. A grande vantagem destas aminas em relação às iminas é que estas apresentam do mesmo modo propriedades inibidoras de corrosão pela presença de átomos de nitrogênio e elétrons π provenientes de anéis aromáticos, além de possuírem estabilidade em meios ácidos [8].

Apenas um trabalho na literatura compara a aplicação entre uma imina e sua respectiva amina como inibidores de corrosão do ferro em meio de ácido clorídrico. Neste caso, os autores concluíram que a amina além de apresentar maior eficiência é mais estável no meio ácido utilizado [9]. Este estudo será abordado mais profundamente no próximo capítulo.

O objetivo do presente trabalho foi, portanto sintetizar, caracterizar e avaliar a eficiência inibidora de derivados de um ligante bastante conhecido na literatura, o Salen (N,N'-etileno-bis(salicilidenoimina)), seu derivado reduzido (N,N'-bis(2-hidroxibenzaldeído)-1,2-etilenodiamina) e a mistura das suas moléculas precursoras, salicilaldeído e etilenodiamina. Além disso, será avaliado também o efeito da substituição do grupamento hidroxila (-OH) do aldeído por um grupo metoxi (-OCH₃) nas propriedades inibidoras da molécula.

É importante ressaltar que o aço carbono foi escolhido como material representativo para o estudo em função de sua ampla aplicação e por ser um material metálico de baixo custo. Esse baixo custo tem como contrapartida à necessidade de emprego de inibidores de corrosão, especialmente em meios ácidos. Deve-se ressaltar também que um estudo conjunto de iminas e aminas e suas moléculas precursoras ainda não foi citado na literatura. A parte experimental do trabalho consiste além da síntese dos inibidores, o estudo de seu comportamento inibidor por ensaios gravimétricos e eletroquímicos, como determinação do potencial de corrosão, curvas de polarização catódica e anódica e impedância eletroquímica. Além disso, foi utilizada a espectroscopia de Ultravioleta-Visível (UV-Vis) para identificação das moléculas presentes no meio no intuito de investigar a estabilidade dessas moléculas em meio ácido.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica sobre a aplicação e eficiência de diversos compostos orgânicos utilizados como inibidores da corrosão para o ferro e aço em meios ácidos, com ênfase nos compostos nitrogenados: bases de Schiff e aminas, bem como trabalhos que relacionam a estrutura e eficiência de inibidores. Além disso, será apresentada uma revisão sobre as diferentes técnicas utilizadas na etapa experimental do trabalho.

II.1- Classificação dos Inibidores

Na indústria, é comum o uso de inibidores de corrosão como método de proteção nos banhos de decapagem ácida. A decapagem é um processo de fundamental importância para a remoção de óxidos superficiais e adequada preparação da superfície metálica para processos posteriores. Somente a camada superficial deve ser removida e, portanto, com a finalidade de evitar a dissolução do metal base durante o processo de ataque químico promovido pelos ácidos decapantes são adicionados então compostos inibidores, substâncias que retardam ou eliminam a corrosão.

Os inibidores podem ser classificados em anódicos, catódicos, mistos e de adsorção. Esta classificação é baseada na composição química e no comportamento do inibidor frente aos processos eletroquímicos no metal e são bem definidas por GENTIL [2].

Há vários tipos de inibidores que tendem a diminuir a taxa de corrosão do ferro e aço em meios ácidos. Essas substâncias, em geral, são efetivas através da adsorção na superfície metálica e são definidas como inibidores de adsorção.

Esses inibidores se adsorvem sobre as regiões catódicas e/ou anódicas do metal protegendo a superfície metálica. São compostos orgânicos possuidores de insaturações e/ou grupos fortemente polares contendo átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre cuja estrutura geralmente possui partes hidrofóbicas e hidrofílicas ionizáveis. Estes heteroátomos são capazes de formar ligações covalentes coordenadas com o metal a partir de seus pares de elétrons livres, atuando então como inibidor de corrosão. Compostos contendo ligações π também exibem boas propriedades inibidoras devido à interação do orbital π com a superfície metálica [10]. Por se tratar de um processo de adsorção, fatores como a concentração do inibidor, a temperatura, a velocidade e composição do fluido do sistema, a natureza da superfície metálica e o tempo de contato entre o inibidor e o metal influenciam na eficiência de inibição. Portanto, o inibidor de corrosão deve ser escolhido de acordo com o tipo de ácido, temperatura de utilização e características do metal.

A eficiência dos inibidores de adsorção está relacionada à formação de um filme resistente sobre a superfície metálica. A formação deste filme depende do tipo de interação que ocorre entre a molécula inibidora e o metal, o que está intimamente ligado a parâmetros estruturais do composto como grupos funcionais, densidade eletrônica dos átomos doadores e a estrutura eletrônica da molécula. Inúmeras pesquisas visando à síntese e utilização de novas moléculas que contenham tais características em suas estruturas e que favoreçam suas propriedades inibidoras têm sido desenvolvidas.

Compostos conhecidos como Bases de Schiff, com fórmula geral $RC=NR'$ têm características combinadas em sua estrutura, o átomo de nitrogênio e elétrons π , que podem então conferir características que os tornam potenciais inibidores de corrosão. Recentes publicações mostram ênfase no estudo para a aplicação desta classe de ligantes como inibidores de corrosão especialmente em ambientes ácidos para vários metais como aço, alumínio, zinco e cobre [11-32]. Muitos inibidores comerciais contêm aldeídos e aminas em sua composição [6], mas na maioria destes estudos, os autores sugerem uma maior eficiência das bases de Schiff em relação ao aldeído e amina correspondentes. Isto é em geral associado à presença do grupo imina ($-C=N-$) na molécula [11].

II.2 - Bases de Schiff

De acordo com a definição IUPAC, as bases de Schiff ou iminas são compostos orgânicos provenientes da condensação de substâncias carbonílicas, aldeído ou acetona, com uma amina primária e apresentam pelo menos um grupo imina ($-C=N-$) [33].

Um esquema genérico para a obtenção de bases de Schiff é apresentado na Figura II.1.

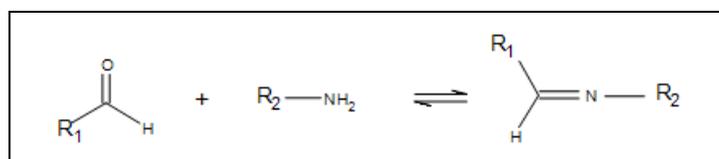


Figura II.1: Esquema da reação de obtenção de Bases de Schiff.

Dentre as bases de Schiff estudadas, a mais conhecida é o N,N'-etileno-bis(salicilidenoimina), também conhecida pela abreviação *Salen*. É obtida através da

reação de condensação entre o salicilaldeído e a etilenodiamina. A síntese deste composto é representada na figura II.2.

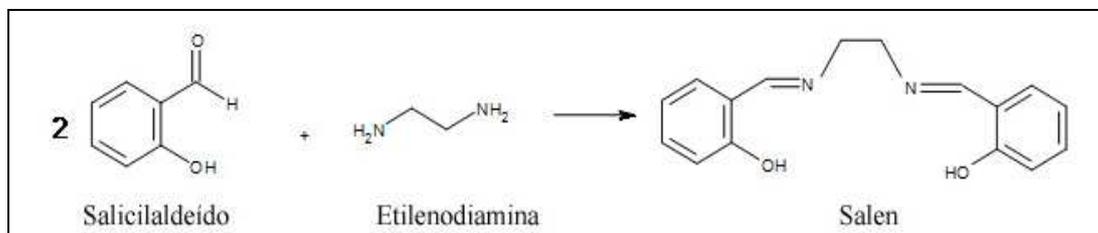


Figura II.2: Reação de síntese do Salen.

Ligantes do tipo Salen, uma das classes mais antigas de ligantes na química de coordenação, têm sido utilizados extensivamente para complexar metais de transição e os principais grupos metálicos. Esses ligantes simétricos têm preparação de fácil execução, excelentes propriedades quelantes e facilidade de adotar diferentes geometrias para estudos de modelagem. Complexos metálicos com estas bases têm numerosas aplicações, tais como, tratamento de câncer, agentes antibactericidas, antiviróticos e antifúngicos. Na área de bioinorgânica, estes complexos possibilitam a construção de modelos sintéticos de metaloproteínas e metaloenzimas com específicas funções biológicas, como reagentes analíticos, na absorção e transporte de oxigênio, em pesticidas e em catálise homogênea e heterogênea para a oxidação e polimerização de compostos orgânicos [34].

Assim, devido à relativa facilidade de síntese e enorme possibilidade de estruturas moleculares com diferentes substituintes, muitas pesquisas objetivando a utilização de Bases de Schiff como inibidores têm sido realizadas visando à obtenção de inibidores de corrosão mais eficientes.

As bases de Schiff cujas fórmulas estruturais são apresentadas na Figura II.3 têm sido estudadas como inibidores de corrosão para diversas ligas em soluções ácidas [11-31]. Estas estruturas representam uma pequena parcela da enorme variedade de substâncias desta classe encontradas na literatura. Os trabalhos mais relevantes serão abordados em maior profundidade na próxima seção.

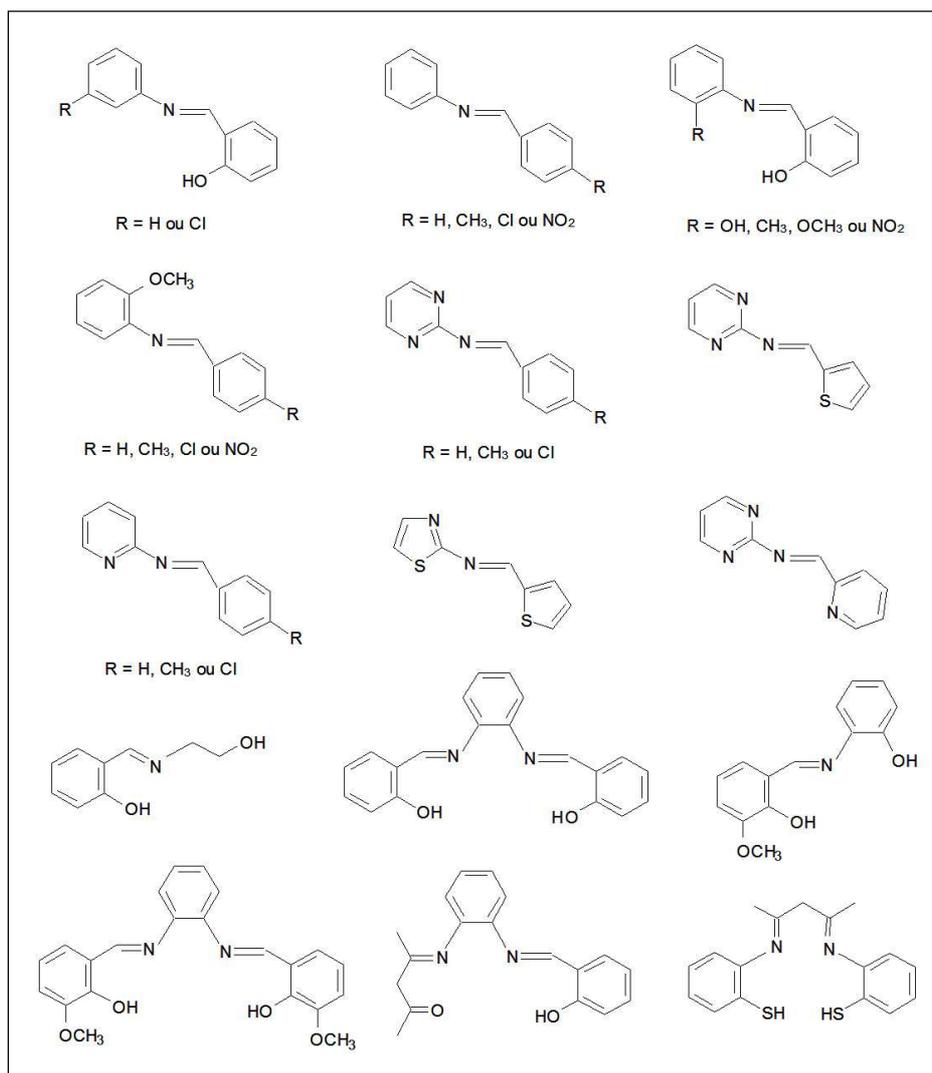


Figura II.3: Fórmulas estruturais de diferentes bases de Schiff aplicadas como inibidores de corrosão para diferentes ligas metálicas em meios ácidos [11-31].

II.3 - Bases de Schiff como inibidores de corrosão

Recentemente BAYOL *et al.* [4] investigaram o efeito de diferentes bases de Schiff na corrosão do aço baixo carbono em solução de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. Os autores investigaram a relação existente entre a estrutura molecular com os efeitos sobre a superfície metálica através de técnicas eletroquímicas e por análises de microscopia eletrônica de varredura de modo a identificar a morfologia da superfície. Dentre os compostos estudados, e que estão apresentados na Figura II.4, encontra-se o Salen. Os outros compostos estudados são derivados do Salen e diferenciam-se pela adição de grupos metoxi (-OCH₃) e nitro (-NO₂) no carbono 5 do anel aromático. Todos os compostos atuaram como inibidores anódicos para o aço sendo a diferença associada à estrutura molecular dos mesmos.

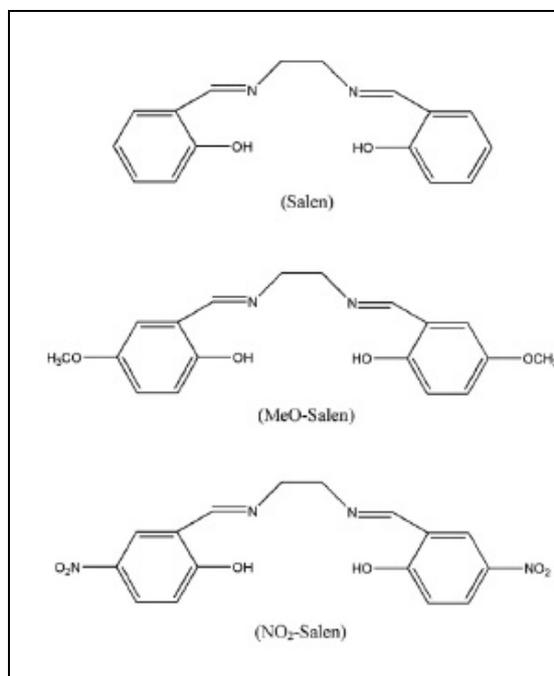


Figura II.4: Fórmulas estruturais das bases Schiff Salen, MeO-Salen e NO₂-Salen [4].

O composto MeO-Salen N,N'-etileno-bis(5-metoxisalicilidenoimina) apresentou a maior eficiência de inibição atribuída à presença de um grupo doador de elétrons, o grupo metoxi, no anel aromático o que aumenta a densidade eletrônica na estrutura e fornece centros de adsorção mais ativos como citados por outros autores. O processo de adsorção foi descrito pela isoterma de Langmuir. Os valores obtidos para as energias livres de adsorção em torno de -33 kJ mol^{-1} indicaram um processo espontâneo situado no limiar entre os processos de quimissorção e fisissorção.

Estudo semelhante utilizando o Salen foi realizado por HOSSEINI *et al.* [22] em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Neste estudo o Salen apresentou comportamento de inibidor misto. Cálculos termodinâmicos mostraram a fisissorção do inibidor na superfície metálica.

Em todos os trabalhos encontrados na literatura que objetivavam o estudo do Salen e outras bases de Schiff como inibidores de corrosão, as eficiências de inibição encontradas foram associadas à presença do grupamento imina nas moléculas e, a diferença entre esses valores relacionada a diferenças estruturais da molécula. Além disso, muitos autores descrevem esses valores como bem superiores aos de aldeídos e aminas correspondentes, razão pela qual a síntese seria justificada [11].

No entanto, também é mencionado na literatura que compostos que contêm em sua estrutura uma ligação imina podem ser hidrolisados especialmente sob condições ácidas, formando a amina e o composto aldeído ou cetona de partida. Segundo MARCH [6], em alguns casos, o grupamento imina não é facilmente hidrolisável necessitando neste caso de catálise ácida ou básica, ou até mesmo outros reagentes específicos. EL-

TAHER *et al.* [7] estudaram a hidrólise de uma série de bases de Schiff derivados da fenilenediamina (amina aromática) e vários aldeídos aromáticos. Os autores mostraram que, nestes casos, o percentual de hidrólise é mínimo na região de pH alcalino superior a 8,96 e muito elevado em meio extremamente ácido numa região de pH inferior a 3,53.

Com efeito, é possível que dentre todas as bases de Schiff aplicadas como inibidores de corrosão na literatura, o processo de hidrólise seja possível, em alguns casos, já que os meios utilizados foram extremamente ácidos. Nestes casos, o efeito inibidor poderia ser atribuído à presença dos compostos precursores: aldeído e amina, que são classes de compostos com conhecidas propriedades inibidoras.

Para afirmar então com toda propriedade que o efeito das bases de Schiff é superior ao efeito do aldeído e amina correspondentes, torna-se importante a realização de um estudo comparativo entre os mesmos. Dentre todos os trabalhos apresentados na literatura apenas um compara efetivamente a ação inibidora de uma base de Schiff com suas moléculas precursoras. Neste trabalho, EMREGÜL e HAYVALÍ [5] compararam o efeito da vanilina (4-hidroxi-3-metoxi-benzaldeído), da fenazona (amina) e a base de Schiff derivada de ambos, cujas estruturas moleculares são mostradas na Figura II.5, na corrosão do aço em solução de ácido clorídrico 2 mol L⁻¹.

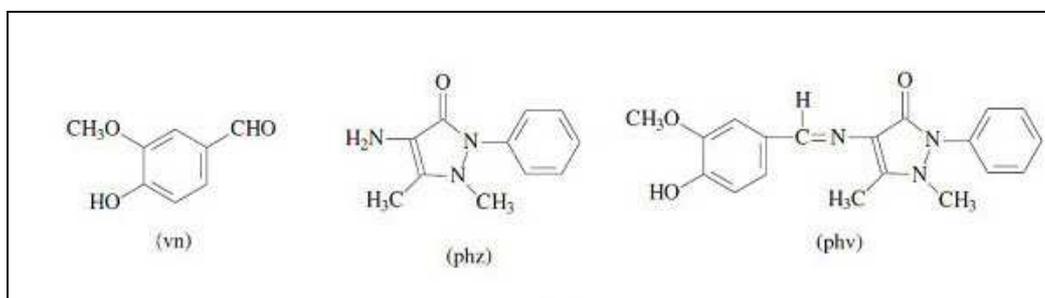


Figura II.5: Fórmulas estruturais dos inibidores vanilina (vn), fenazona (phz) e a base de Schiff derivada de ambos [5].

Os autores concluíram que em uma mesma temperatura embora o aldeído e amina tenham apresentado ação inibidora na corrosão do aço, a base de Schiff correspondente apresentou valores de eficiência bem superiores, sendo essa eficiência associada à presença do grupo imina na molécula. No entanto, os autores não levaram em consideração a possibilidade de hidrólise deste composto. Os resultados obtidos na presença do aldeído, amina e a base de Schiff são apresentados separadamente. Não são mostrados resultados dos experimentos utilizando a mistura de aldeído e amina na mesma proporção utilizada na síntese da base de Schiff e que seria gerada no meio devido à hidrólise. Assim, a conclusão apresentada pelos autores de que a alta eficiência de inibição é devida à adsorção do grupamento imina deve ser revista. Neste caso, a inibição da corrosão do aço pode ser devido à adsorção conjunta do aldeído e amina regenerados pela hidrólise.

Um outro trabalho recente compara a ação inibidora de uma base de Schiff em meio de ácido clorídrico com a ação da amina utilizada na sua síntese. Neste caso, os autores mostraram que o efeito inibidor da base de Schiff é maior que o da amina, e o associa à presença dos elétrons π do grupamento imina e do grupamento aromático adicional proveniente do aldeído como pode ser visualizado na Figura II.6, onde são representadas suas fórmulas estruturais. Entretanto, os autores não consideraram a possibilidade de hidrólise da base de Schiff que, neste caso, geraria no meio corrosivo mais uma substância com propriedades inibidoras, o aldeído, o que poderia favorecer o processo de inibição. Assim, o maior efeito inibidor não seria devido à presença do grupamento imina, mas sim da presença adicional de outro composto inibidor no meio corrosivo [35].

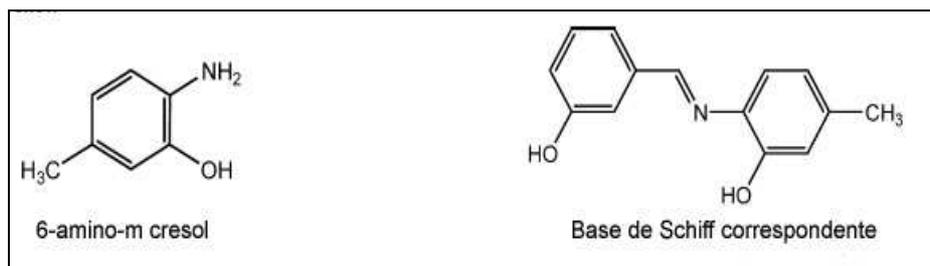


Figura II.6: Fórmula estrutural dos inibidores estudados por KELES *et al.* [35].

As iminas podem ser reduzidas a aminas por um processo conhecido como aminação redutiva pela reação com hidrogênio, conforme esquema genérico mostrado na Figura II.7. As aminas produzidas apresentam uma maior estabilidade porque não são propensas a sofrer o processo de hidrólise como encontrado nas suas bases de Schiff correspondentes [8].

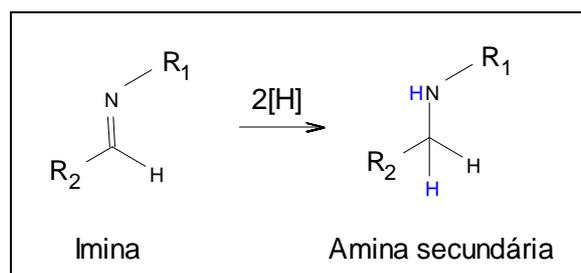


Figura II.7: Esquema genérico da reação de aminação redutiva.

CORREIA *et al.* [36] comprovaram o processo de hidrólise de uma base de Schiff derivada da etilenodiamina [(SO₃-Sal)₂en] e a estabilidade de sua forma reduzida [R(SO₃-Sal)₂en] através das técnicas de titulação potenciométrica e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio. Os compostos estudados são estruturalmente semelhantes ao Salen contendo como diferença apenas a presença de um grupo sulfonato (SO₃⁻) no carbono 5 do anel aromático, como pode ser visualizado na Figura II.8.

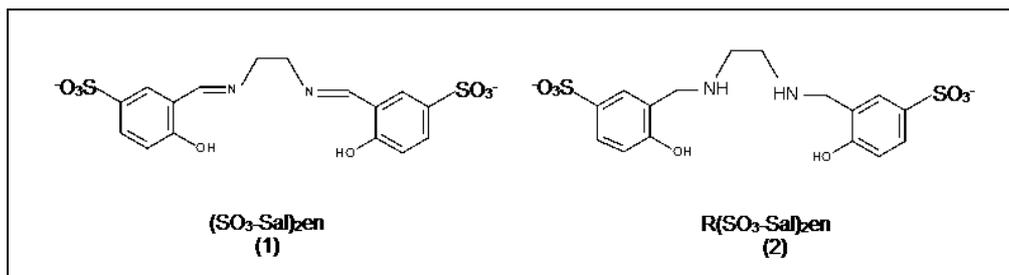


Figura II.8: Fórmula estrutural da base de Schiff $[(\text{SO}_3\text{-Sal})_2\text{en}]$ e sua forma reduzida

$[\text{R}(\text{SO}_3\text{-Sal})_2\text{en}]$ [36].

Os autores demonstraram que em regiões de pH inferior a 3 e superior a 11, a hidrólise da base de Schiff é total e em pH neutro este processo ocorre em menor proporção. Em relação ao derivado reduzido, à hidrólise não foi detectada em toda a faixa de pH analisado.

Portanto, estes trabalhos indicam que as bases de Schiff são mais susceptíveis à hidrólise que seus correspondentes reduzidos e que, portanto para a aplicação desta classe de ligantes como inibidores de corrosão em meios ácidos, um estudo cauteloso sobre o comportamento dos mesmos deve ser realizado.

Há apenas um trabalho na literatura que compara a ação de uma base de Schiff com seu derivado reduzido na corrosão do ferro em solução de ácido clorídrico. EMREGÜL e ATACOL [9] investigaram a ação inibidora de três compostos, sendo duas bases de Schiff e o derivado reduzido de uma delas. Serão aqui enfatizados os resultados referentes ao par base de Schiff e derivado reduzido, compostos 2 e 3 cujas estruturas químicas estão representadas na Figura II.9.

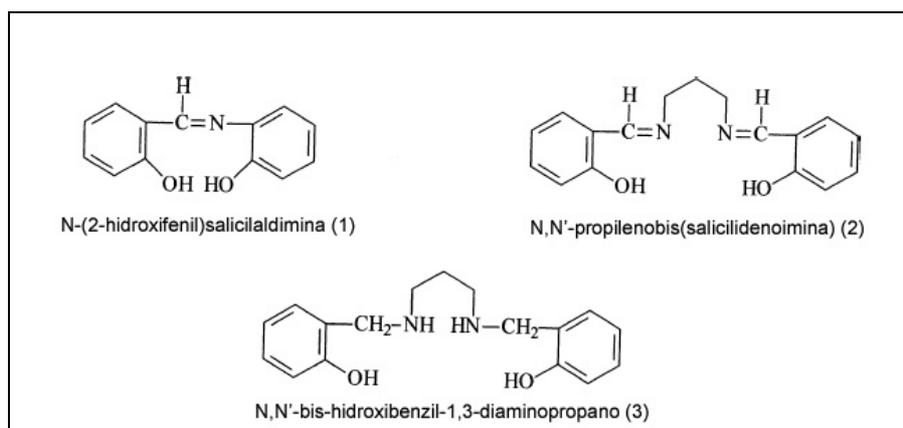


Figura II.9: Estrutura química dos inibidores estudados por EMREGÜL e ATAKOL [9].

Os resultados de impedância eletroquímica e das curvas de polarização anódica e catódica associados aos ensaios de perda de massa mostraram que a forma reduzida da base de Schiff apresenta a maior eficiência de inibição dentre os compostos estudados. As eficiências encontradas obedeceram a seguinte ordem $3 > 2 > 1$. Este fato surpreendeu os autores que esperavam que os elétrons π do grupo imina fossem o fator determinante no processo de adsorção. Desta forma, a eficiência do composto 2 (base de Schiff) deveria ser maior que a do composto 3 (derivado reduzido) por este possuir uma maior número de elétrons π , resultado este não encontrado.

Análises de espectroscopia UV-Vis mostraram que a concentração da base de Schiff diminui com tempo enquanto que a de salicilaldeído aumenta, o que confirma a possibilidade de hidrólise deste composto em solução ácida. A diminuição encontrada pelos autores foi máxima de 40% após 5 dias, sendo a maior mudança observada após duas horas. Vale a pena ressaltar que os dados destes ensaios não foram mostrados no trabalho.

Os autores concluíram então que embora o número de elétrons π seja menor no composto 3, sua maior eficiência de inibição frente à corrosão do ferro em meio ácido é devido a sua maior estabilidade em solução de ácido clorídrico frente à base de Schiff. Vale a pena destacar que a molécula do composto 3 devido a sua maior estrutura molecular pode recobrir uma maior área da superfície metálica, favorecendo o processo de adsorção pelo aumento do grau de recobrimento. Além disso, as moléculas 1 e 2 não são estáveis no meio ácido, sofrem hidrólise regenerando o aldeído e aminas utilizados na síntese.

Fica evidente em virtude da quase inexistência de trabalhos comparativos entre as bases de Schiff, seus derivados reduzidos (aminas) e seus reagentes de partida (aldeído e amina) na corrosão do aço em meios ácidos, a necessidade de elucidar melhor seus comportamentos e mecanismos de ação.

II.4 - Relação Estrutura Molecular e Eficiência

Geralmente não é possível assumir um único mecanismo geral para a ação de um inibidor porque este pode variar com fatores tais como concentração, pH, natureza do ácido e natureza do metal. O mecanismo de ação de inibidores contendo o mesmo grupo funcional pode adicionalmente variar com fatores tais como efeito da estrutura molecular na densidade eletrônica do grupo funcional e também o tamanho das porções aromáticas e alifáticas da molécula.

DAMBORENEA *et al.* [37] investigaram a eficiência de quatro aminas primárias alifáticas contendo entre 6 e 12 átomos de carbono, a hexilamina, a

octilamina, a decilamina e a dodecilamina, como inibidores de corrosão do aço carbono em solução de ácido clorídrico 2 mol L^{-1} , através de ensaios gravimétricos e determinação da resistência de polarização pelo método de polarização linear em diferentes temperaturas. As quatro aminas mostraram elevada eficiência de inibição sendo que o efeito inibidor foi maior com o aumento da cadeia hidrocarbônica. Além disso, os autores mostraram que as aminas são quimicamente adsorvidas na superfície metálica segundo a isoterma de Frumkin que descreve no processo de adsorção uma interação entre as moléculas do adsorbato.

Pesquisas demonstraram que a adição de grupo que promova um aumento da densidade eletrônica no anel aromático também favorece as propriedades inibidoras da molécula [38]. Neste estudo, o efeito inibidor da vanilina foi comparado ao do protocatecolaldeído na corrosão do aço em meio de ácido clorídrico 2 mol L^{-1} . Como pode ser visualizado na Figura II.10, os dois compostos são aldeídos aromáticos e diferem na substituição de uma hidroxila (-OH) por um grupo metoxi (-OCH₃). Os ensaios de perda de massa, as técnicas de polarização e impedância revelaram um maior efeito inibidor da vanilina, o que foi associado ao aumento da densidade eletrônica do anel aromático devido ao efeito indutivo provocado pelo grupo metoxi. Esse resultado confirma a teoria proposta por AYERS e HACKERMAN [39] de que quanto maior a densidade eletrônica de átomos presentes em grupos funcionais na molécula do inibidor, mais intensas são as ligações entre inibidor/metal.

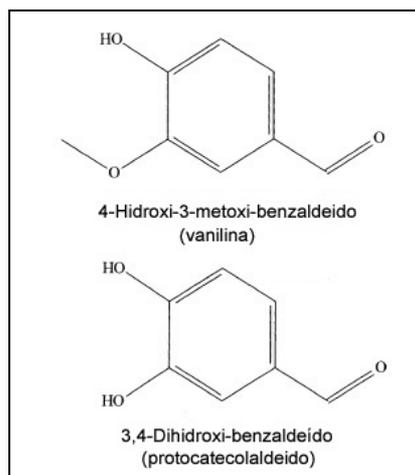


Figura II.10: Estrutura química dos compostos vanilina e protocatecolaldeído [38].

Portanto, fica claro neste ponto um dos objetivos deste trabalho que é a avaliação do efeito positivo ou não da adição de um grupamento metoxi em substituição ao grupamento hidroxila do salicilaldeído utilizado nas propriedades inibidoras do Salen na corrosão do aço carbono.

II. 5 - Revisão sobre Métodos Experimentais e Teóricos

II.5.1 - Curvas de Polarização

O potencial de corrosão (E_{corr}) é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental. Pode ser medido de forma direta em relação a um eletrodo de referência. Consiste num potencial característico assumido pelo metal quando este sofre corrosão numa solução de baixa resistividade elétrica e se estabelece quando o eletrodo metálico está em estado estacionário, neste caso as reações de oxidação e redução ocorrem numa mesma velocidade. O conhecimento deste valor pode fornecer valiosas informações tanto nas investigações dos processos corrosivos como

em aplicações práticas de técnicas de proteção contra corrosão. Como por exemplo, podem ser citadas as avaliações da eficiência de proteção catódica de estruturas enterradas e a eficiência de inibidores que promovem proteção anódica [40].

Quando o potencial de circuito aberto estacionário sofre alteração diz-se que o eletrodo sofreu uma polarização, sendo chamada de sobretensão (η) a diferença entre o potencial inicial e o novo potencial do eletrodo. O princípio da técnica de curvas de polarização é, portanto a aplicação de sobrepotenciais em relação ao E_{corr} , tanto no sentido anódico como no sentido catódico, exercendo assim uma polarização no metal. Relacionam o potencial imposto a uma corrente associada ajudando a interpretar o comportamento dos materiais frente à corrosão.

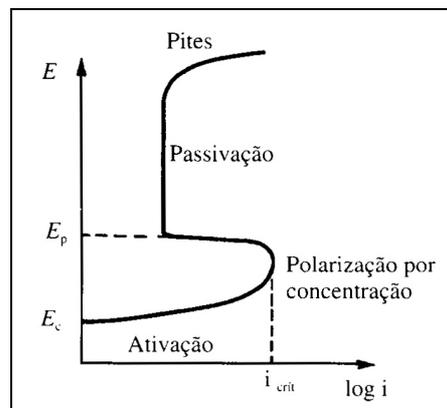


Figura II.11: Curva de polarização anódica [2].

Por exemplo, a curva de polarização anódica apresentada na Figura II.11, ilustra os processos de dissolução ativa, passivação e ataque por pites de um metal em função do potencial do eletrodo.

Além disso, pode ser citado que estas curvas permitem a avaliação do desempenho de inibidores de corrosão. A partir da observação do potencial de corrosão e da comparação dos valores da densidade de corrente obtidas nas polarizações realizadas na ausência e presença do inibidor é possível verificar se uma substância favorece ou não a inibição do processo corrosivo.

II.5.2 - Impedância Eletroquímica

A impedância eletroquímica pode ser caracterizada como uma técnica não estacionária baseada na imposição de uma perturbação senoidal sobre um sistema que se encontra num estado estacionário. Não importa qual a forma da perturbação utilizada, o que é necessário é que o sinal da perturbação seja de pequena amplitude a fim de garantir a linearidade da resposta do sistema [40].

O princípio desta técnica consiste em aplicar um sinal alternado de pequena amplitude a um eletrodo inserido num eletrólito. Compara-se, então a perturbação inicial (aplicada) com a resposta do eletrodo, pela medida da mudança de fase dos componentes de corrente e voltagem e pela medida de suas amplitudes. Do mesmo modo que em um circuito elétrico, uma interface eletroquímica responde a perturbação, seja ela em potencial ou em corrente, com uma variação em corrente (se a perturbação for em potencial) ou em potencial (se a perturbação for em corrente). Entretanto, esta variação será função não mais dos componentes elétricos (resistores, capacitores e indutores), e sim dos diferentes processos eletroquímicos que ocorrem na interface, que podem ser considerados análogos destes componentes, e que são caracterizados pelas respectivas constantes de tempo.

Uma das grandes vantagens desta técnica é ser não destrutiva e não perturbativa, uma vez que sinais aplicados são de pequena amplitude, de forma que o potencial de corrosão não é alterado. Além disso, é fundamental para o estudo da cinética dos processos eletroquímicos em geral, pois permite distinguir diferentes etapas como queda ôhmica, transferência de carga na interface, transporte de massa, adsorção de espécies intermediárias, formação de filmes além de fornecer informações sobre o mecanismo do sistema eletroquímico em estudo.

A impedância eletroquímica, a qual é obtida a cada frequência de perturbação, é um número complexo e que pode ser representado como:

$$Z(\omega) = E(t)/I(t) = |Z| \exp(j\phi) = |Z| (\cos\phi + j\sin\phi) \quad \text{onde } |Z| = |\Delta E|/|\Delta I| \quad (\text{Equação 1})$$

Existem algumas formas de se representar os dados de impedância, sendo os principais os diagramas no Plano Complexo (ou Nyquist) e o de Bode. O diagrama de Nyquist, como ilustrado na Figura II.12, tem como abscissa a componente real da impedância (Z') e como ordenada a componente imaginária da impedância (Z''). Uma das vantagens deste diagrama é que o formato da curva possibilita visualizar os efeitos da resistência ôhmica, onde a altas frequências pode-se extrapolar o semicírculo para a esquerda até interceptar o eixo real e encontrar o valor da resistência ôhmica. Porém, o diagrama de Nyquist apresenta algumas desvantagens, como a frequência que não aparece de forma explícita, e ainda, apesar da resistência ôhmica e a resistência de polarização poderem ser obtidas facilmente, o valor da capacitância só pode ser calculado após obtidas as informações da frequência [41].

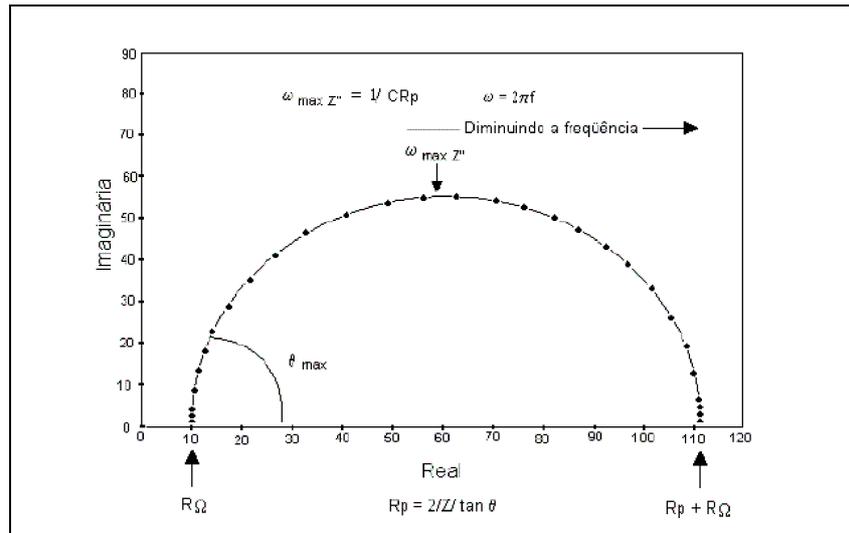


Figura II.12: Diagrama de Nyquist [41].

A outra representação bastante utilizada é o diagrama de Bode, representado na Figura II.13, onde são representados diretamente os dados do logaritmo do módulo da impedância ($\log|Z|$) versus logaritmo da frequência (ω) e o ângulo de fase (θ) em função do logaritmo da frequência.

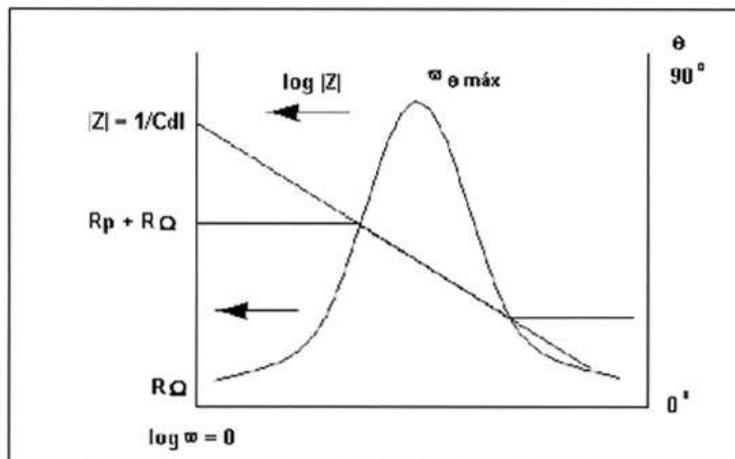


Figura II.13: Diagrama de Bode [41].

Assim como a polarização, a impedância eletroquímica pode ser utilizada no estudo de inibidores de corrosão. O desempenho de uma substância como inibidor, num determinado meio, pode ser verificado por meio da construção dos diagramas de Nyquist ou de Bode. Em princípio, assume-se que o mecanismo de corrosão e/ou inibição determine o perfil do diagrama de impedância eletroquímica, seja ele, na representação de Nyquist ou de Bode. Diagramas formados sempre pela mesma seqüência de arcos sugerem a manutenção de um mesmo mecanismo reacional. Nesse caso, embora o módulo de impedância possa variar, o perfil do ângulo de fase em função da freqüência se mantém inalterado. Por outro lado, mudanças de ângulo de fase em função da freqüência sugerem alterações do mecanismo reacional [41].

II.5.3 - Caracterização de Isotermas

Os diferentes estudos sobre inibidores de corrosão mostram que compostos orgânicos são adsorvidos sobre a superfície metálica e, portanto, a caracterização do tipo de interação envolvida pode fornecer informações sobre o mecanismo de atuação dos mesmos.

Dois tipos de interação podem descrever o tipo de adsorção dos compostos orgânicos na superfície metálica: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). O primeiro ocorre através de interações eletrostáticas, sendo a interação entre o adsorbato e o adsorvente rápida e fraca. Já o segundo tipo envolve a formação de ligações covalentes. Ambos os tipos são influenciados pela natureza e carga do metal, da estrutura química do inibidor bem como do tipo do eletrólito. Em geral informações sobre a interação entre o inibidor e a superfície metálica são obtidas através de

isotermas de adsorção, que relacionam o grau de recobrimento da superfície (θ) com a concentração do inibidor (adsorbato) à temperatura constante.

Os trabalhos apresentados na literatura mostram que as moléculas das bases de Schiff como inibidores de corrosão do ferro e aço podem ser adsorvidas através das seguintes formas:

- (i) Moléculas neutras via mecanismos de quimissorção envolvendo o compartilhamento de elétrons dos átomos de nitrogênio e o ferro;
- (ii) Interação dos elétrons π entre o anel aromático da molécula do inibidor com o metal;
- (iii) Fisissorção de formas catiônicas orientadas para a superfície do metal carregada negativamente.

Nestes casos, obviamente, a ocorrência de adsorção física requer a presença de ambos carregados eletricamente, a superfície do metal e as espécies carregadas no seio da solução. Já o processo de quimissorção envolve o compartilhamento de cargas da molécula inibidora para o metal para formar ligações do tipo coordenada [35].

É razoável prever que mesmo com a redução das bases de Schiff, como proposto nesse trabalho, as moléculas resultantes estão sujeitas a atuar com as mesmas características descritas acima.

Em geral, a adsorção das moléculas orgânicas sobre superfícies metálicas em meios fortemente ácidos, podem ser descritas pelas isotermas de Langmuir, Temkin e

Frumkin e, por esta razão, estas isotermas serão testadas para os inibidores estudados no presente trabalho.

A isoterma mais antiga e simples é a de Langmuir e pode ser considerada como a base da maioria dos tratamentos teóricos dos fenômenos de adsorção. Corresponde a um modelo altamente idealizado baseado nas seguintes hipóteses [42]:

- As moléculas são adsorvidas em sítios discretos da superfície denominados sítios de adsorção e que podem acomodar apenas uma única espécie;
- A energia de adsorção de cada sítio é igual e independente da população de espécies adsorvidas, ou seja, do grau de cobertura da superfície;
- A quantidade máxima de espécies adsorvidas é a formação de monocamada;
- Não há interação entre as moléculas do adsorbato.

Este modelo pode ser representado segundo a equação mostrada abaixo:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = Ck_{ads} \quad (\text{Equação 2})$$

onde o termo θ representa o grau de recobrimento, C a concentração e k_{ads} a constante de equilíbrio de adsorção.

No entanto, esta isoterma apresenta uma abordagem muito simples e nem todos os sistemas reais podem ser descritos pela mesma já que diferentes tipos de interação podem ser responsáveis pela adsorção. É possível, por exemplo, a existência de interação entre as moléculas do adsorbato com formação ou não de multicamadas e também, a existência de diferentes sítios de adsorção no metal. Para descrever estes sistemas é necessário, portanto a utilização de outras isotermas como as de Frumkin e Temkin.

A característica importante da isoterma de Frumkin é ampliar as hipóteses da isoterma de Langmuir levando em conta a interação entre as moléculas adsorvidas [42].

Pode ser descrito pela equação:

$$\frac{\theta}{1-\theta} \exp f\theta = Ck_{ads} \quad (\text{Equação 3})$$

Neste caso, é introduzido um termo de correção $f\theta$ onde f é um parâmetro que caracteriza as forças de interação lateral entre as moléculas adsorvidas. Valores positivos para este termo indicam a ocorrência de forças atrativas enquanto que valores negativos indicam repulsão entre estas moléculas.

Esta isoterma tem-se mostrado adequada para descrever a adsorção de moléculas orgânica neutras [42].

Já o modelo de Temkin [43] desconsidera a equivalência energética dos sítios de adsorção e propõe um decréscimo linear de adsorção com o aumento da cobertura além de considerar efeitos de interações entre as moléculas do adsorbato. A isoterma de Temkin é representada pela equação:

$$\exp f\theta = k_{ads}C \quad (\text{Equação 4})$$

CAPÍTULO III

MATERIAIS E MÉTODOS

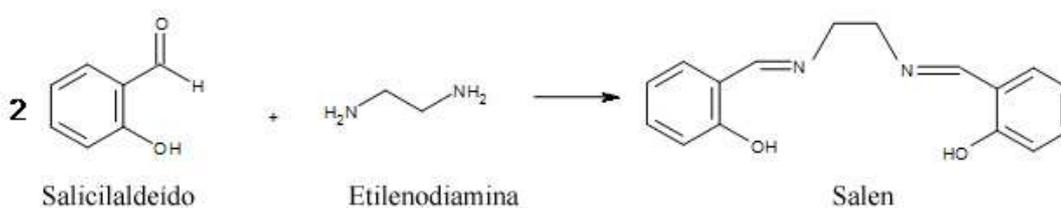
III.1 - Reagentes

Foram utilizados os seguintes reagentes adquiridos de fontes comerciais e utilizados sem purificação prévia para a síntese dos inibidores e no preparo das soluções de eletrólito:

salicilaldeído (Sigma-Aldrich), etilenodiamina (Sigma-Aldrich), o-metoxibenzaldeído (o-anisalaldeído) (Sigma-Aldrich), etanol absoluto (Vetec), isopropanol (Vetec), metanol (Vetec), clorofórmio (Vetec) e ácido clorídrico 37% (Vetec).

III.2- Síntese dos Inibidores (Bases de Schiff e seus derivados reduzidos)

III.2.1- Síntese Salen



A base de Schiff Salen foi sintetizada segundo o procedimento descrito por ARANHA *et al.* [44]. Em um balão contendo solução etanólica de salicilaldeído (4mmol em 50 mL) adicionou-se uma solução etanólica de etilenodiamina (2 mmol em 10 mL) lentamente e sob agitação. A precipitação iniciou-se quase que instantaneamente. A mistura foi deixada sob agitação por 1 hora de modo a garantir a

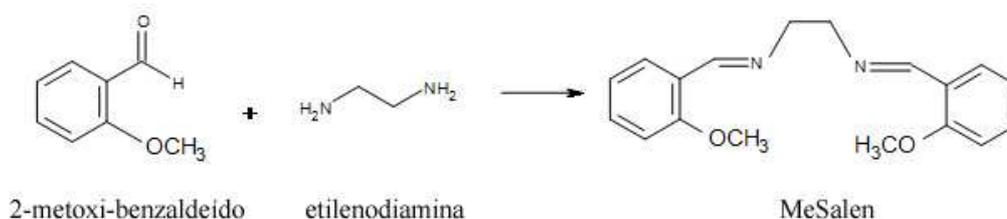
completa reação. O sólido foi filtrado, lavado com etanol gelado e recristalizado em etanol, colocado no dessecador por 5 dias e então caracterizado por espectroscopia de infravermelho.

III.2.2 - Síntese Salen reduzido



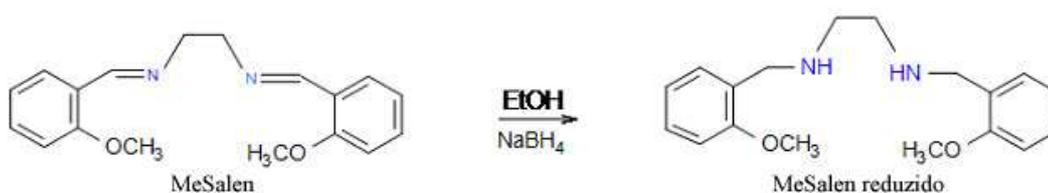
O composto N,N'-bis(2-hidroxibenzaldeído)-1,2-etilenodiamina (Salen Reduzido) foi obtido pela reação de redução do Salen com boroidreto de sódio, segundo procedimento descrito por NEVES *et al.* [45]. Em um balão contendo 1 mmol de Salen dissolvido em etanol foi adicionado lentamente (1 hora) 3 mmol de boroidreto de sódio. A mistura resultante foi deixada sob agitação por mais duas horas, período no qual a coloração amarela da solução desapareceu, tornando-se incolor. O solvente foi removido sob pressão reduzida e com temperatura não superior a 50 °C. Ao resíduo foram adicionados 20 mL de água destilada e o ligante foi extraído com clorofórmio (6 x 25mL). As frações orgânicas foram reunidas, secas com MgSO₄ e filtradas em seguida. O solvente foi novamente removido sob pressão reduzida a 40 °C. O resíduo foi lavado com 30mL de isopropanol gelado. O inibidor Salen reduzido precipitou como um sólido branco cristalino, o qual foi lavado com álcool isopropílico e água fria e recristalizado com etanol. Após alguns dias no dessecador o composto foi analisado por espectroscopia de infravermelho.

III.2.3 - Síntese MeSalen



A base de Schiff N,N'-etileno-bis(2-metoxibenzilidenoimina) foi sintetizado de acordo com BILLMAN e DORMAN [46]. A uma solução etanolica de 4 mmol de 2-metoxibenzaldeído (100 mL) sob agitação e refluxo foram adicionados 2 mmol de etilenodiamina dissolvido em etanol (10 mL). A mistura foi deixada em refluxo por 4 horas. A solução resultante foi concentrada a metade do volume original sob pressão reduzida e em seguida colocada em banho de gelo. Após 1 hora, o ligante precipitou. Foi então filtrado e lavado com metanol gelado. Após recristalização com metanol, o ligante foi caracterizado por espectroscopia no infravermelho.

III.2.4 – Síntese MeSalen reduzido



A redução da base de Schiff MeSalen foi realizada com pequenas modificações do método citado por BILLMAN e DORMAN [46], porém de maneira similar a redução do Salen como citado na seção III.2.2. O produto obtido, o composto N,N'-bis(2-metoxibenzaldeído)-1,2-etilenodiamina foi recristalizado com metanol e caracterizado por espectroscopia no infravermelho.

III.3 – Eletrólito

O meio corrosivo foi uma solução aquosa de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹ preparada a partir de solução concentrada de ácido clorídrico comercial (37%) e água destilada.

III.3.1 – Soluções dos Inibidores

Os inibidores utilizados são mostrados na figura III.1.

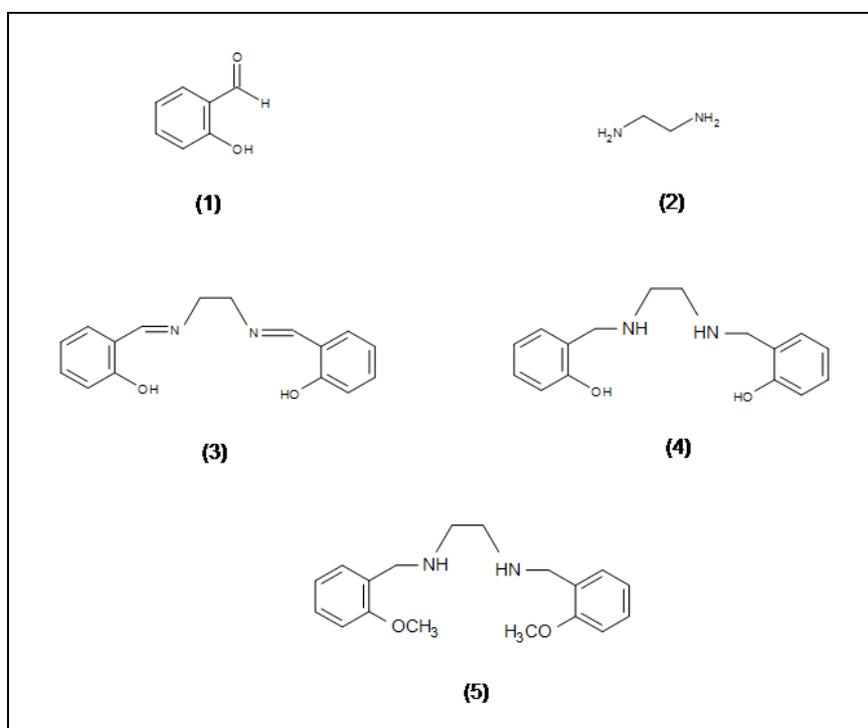


Figura III.1: Fórmulas estruturais dos inibidores utilizados: (1) Salicilaldeído, (2) Etilenodiamina, (3) Salen, (4) Salen reduzido e (5) MeSalen reduzido.

Foram realizadas análises comparativas de quatro grupos de soluções eletrólito contendo ou não estes inibidores como mostrado abaixo:

- Soluções de 5×10^{-3} mol L⁻¹ de Salen e 5×10^{-3} mol L⁻¹ de Salen reduzido;

- Soluções de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etilenodiamina, $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de salicilaldeído e a mistura de etilenodiamina e salicilaldeído mantendo estas concentrações;

Neste caso, para garantir a solubilidade do salicilaldeído estes compostos foram inicialmente solubilizados em etanol absoluto antes de serem introduzidos no meio corrosivo, de modo que a concentração final de etanol na solução fosse de 1% (v/v).

- Solução de Salen reduzido na faixa de concentração de $5 \times 10^{-5} - 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$;
- Solução de MeSalen reduzido na faixa de concentração de $5 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Nos dois últimos casos a concentração máxima citada encontra-se no limite de solubilidade destas substâncias no meio em análise.

Nota-se que não será avaliada a base de Schiff MeSalen (composto sintetizado apresentado na seção III.2.3), apenas seu derivado reduzido (composto 5). A razão para isto se tornará evidente na apresentação dos resultados na próxima seção.

III.4 – Métodos

III.4.1- Espectroscopia Vibracional no Infravermelho

Os espectros de infravermelho dos compostos Salen e Salen reduzido foram registrados em um espectrofotômetro FTIR Nicolet Magma 760, no Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Instituto de Química – UFRJ e o dos compostos MeSalen e MeSalen reduzido no espectrofotômetro Varian 3100 Excalibur Series no Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano-UFRJ. Todas as amostras foram analisadas em pastilha de KBr com grau espectroscópico na região de 4000 a 400 cm^{-1} .

III.4.2 - Espectroscopia UV-Vis

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta e visível das soluções de Salen foram obtidos através de um espectrofotômetro Varian Cary 1E no Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Instituto de Química – UFRJ em cubetas de quartzo de caminho óptico de 1 cm. As análises foram feitas em soluções etanólicas de 5×10^{-4} mol L^{-1} de Salen e esta mesma solução acidificada com ácido clorídrico até pH zero.

III.4.3 - Ensaio Eletroquímicos

Para o estudo do comportamento do aço carbono na ausência e presença dos diferentes inibidores foram realizadas medidas de potencial de circuito aberto, levantamento de curvas de polarização anódica e catódica e medidas de impedância eletroquímica.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos, ilustrada na Figura III.2, sendo o aço carbono utilizado como eletrodo de trabalho, o eletrodo de calomelano saturado como referência e um fio de platina de grande área superficial como contra-eletrodo.

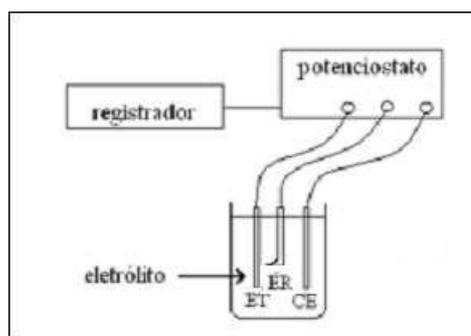


Figura III.2: Esquema da célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos.

Os eletrodos de trabalho utilizados nos experimentos foram preparados com aço carbono ASTM 1020, cuja composição química é indicada na Tabela III.1.

Tabela III.1: Composição química do aço ASTM 1020.

Aço carbono	C	Mn	P, máx	S,máx
% em peso	0,17 - 0,24	0,3 - 0,6	0,04	0,05

Os corpos de prova foram embutidos em resina acrílica, deixando exposta uma área de aproximadamente 1 cm^2 , polidos com lixa de diferentes granulometrias (320, 400, 500 e 600), limpos com etanol e acetona de modo a desengraxar a superfície e secas com jato de ar quente. Finalmente, para minimizar a formação de frestas aplicava-se esmalte na interface metal/resina de embutimento.

Todos os ensaios eletroquímicos foram realizados com o auxílio do equipamento Autolab PGSTAT 302 em seus módulos GPES (para a determinação do E_{corr} e construção das curvas de polarização) e FRA (para as análises da impedância eletroquímica).

O potencial de circuito aberto do eletrodo de trabalho imerso na solução de eletrólito foi monitorado por 1 h até que o mesmo se estabilizasse. Na seqüência, medidas de impedância neste potencial (E_{corr}) e curvas de polarização anódica ou catódica foram realizadas.

As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas no potencial de corrosão (E_{corr}) na faixa de frequência de 100kHz a 1mHz com uma amplitude de perturbação igual a 10mV.

A eficiência de inibição (EI %) foi calculada a partir da resistência de polarização (R_p) da seguinte forma:

$$EI (\%) = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100,$$

onde R_p e R_p^0 são as resistências de polarização do aço carbono na presença e ausência das substâncias inibidoras, respectivamente.

As curvas de polarização foram traçadas com velocidade de varredura igual a 20 $mV s^{-1}$ a partir do potencial de corrosão até 300mV de sobretensão anódica e catódica.

Todos os experimentos eletroquímicos foram repetidos ao menos três vezes para garantir a reprodutibilidade. O critério adotado para a apresentação e discussão dos

resultados foi o maior valor obtido para Resistência de polarização. Os resultados individuais de cada ensaio serão apresentados no Apêndice B.

III.4.4 – Ensaio Gravimétricos

As medidas de perda de massa foram realizadas segundo a norma ASTM G31-72 [47]. Os corpos de prova foram confeccionados com aço carbono 1020 na forma de quadrados de aproximadamente 20 cm². Os corpos de prova foram polidos com jato de areia. Em seguida, após ser feita a medida da área, estes foram limpos com etanol e acetona e secos com jato de ar quente e então a massa inicial foi determinada em balança analítica, com precisão de 1 mg.

A massa final foi obtida após ter submetido o corpo de prova por diversos tempos na solução corrosiva (2, 6 e 24 horas) na ausência e presença dos diferentes inibidores. Ao final de cada ensaio, os corpos-de-prova foram lavados com água destilada, etanol e acetona e em seguida secos com jatos de ar quente e novamente pesados. Para cada condição de tempo de imersão, foram utilizados dois corpos de prova. O cálculo de perda de massa foi feito pela média aritmética dos valores de perda de massa dos dois corpos de prova.

A velocidade do processo corrosivo foi expressa a partir do cálculo da taxa de corrosão apresentadas nas unidades de milésimos de polegada por ano (mpy) e milímetro por ano (mm/ano) segundo a equação:

$$\text{Taxa de corrosão} = (K \cdot W) / A \cdot t \cdot d$$

onde K representa uma constante ($3,45 \times 10^6$ para mpy e $8,76 \times 10^4$ para mm/ano), W a perda de massa em g, A a área exposta em cm^2 , t o tempo de exposição em horas, e d a massa específica do material em g/cm^3 .

O valor da taxa de corrosão obtida para cada corpo de prova será apresentado no Apêndice B.

Os cálculos das eficiências de inibição (EI %) a partir dos resultados dos ensaios de perda de massa foram obtidos da seguinte forma:

$$EI (\%) = \frac{T_0 - T}{T_0} \times 100,$$

onde T_0 é a taxa de corrosão do ensaio em branco e T a taxa de corrosão na presença do inibidor.

III.4.5 – Isotermas de Adsorção

As isotermas referentes aos processos de adsorção foram traçadas a partir do grau de recobrimento (θ) calculado em função da concentração a partir dos valores de R_p obtidos nos diagramas de impedância eletroquímica segundo a equação:

$$\theta = \frac{R_p - R_p^0}{R_p}$$

Onde R_p e R_p^0 representam a Resistência de polarização do aço carbono na presença e ausência do inibidor respectivamente.

Foram testadas as isotermas de Langmuir, Temkin e Frumkin, cujas equações são representadas na Tabela III.2.

Tabela III.2: Equação das isotermas avaliadas [48].

Isoterma	Equação	Gráfico
Langmuir	$C/\theta = 1/k_{ads} + C$	C/θ versus C
Temkin	$\exp f \theta = k_{ads} \cdot C$	θ versus $\ln C$
Frumkin	$\ln \theta/(1-\theta) \cdot C = \ln k_{ads} + f\theta$	$\ln \theta/(1-\theta) \cdot C$ versus θ

Onde θ é o grau de recobrimento, C é a concentração do inibidor, k_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção e f é o grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas.

A partir das equações das isotermas é possível obter o valor da constante de equilíbrio de adsorção (k_{ads}), e que permite o cálculo da energia livre de adsorção (ΔG_{ads}^0) segundo a equação [48]:

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55,5 \times k_{ads})$$

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados das sínteses e caracterização dos diferentes inibidores estudados: Salen, MeSalen e suas formas reduzidas, bem como os resultados dos ensaios eletroquímicos e gravimétricos obtidos para cada um dos inibidores utilizados.

IV.1 – Resultados das Sínteses e Caracterização dos Inibidores

A síntese e caracterização das bases de Schiff e seus derivados reduzidos foi satisfatória. Os rendimentos foram calculados após a purificação destes compostos, com valores de 85% para o Salen, 67% para o Salen reduzido, 27% para o MeSalen e 52% para o MeSalen reduzido.

Os espectros de infravermelho (IV) das bases de Schiff e suas formas reduzidas são apresentados no apêndice A, sendo as figuras A1 e A2 correspondente aos espectros do Salen e sua forma reduzida e as figuras A3 e A4 referentes aos espectros do MeSalen e sua forma reduzida, respectivamente.

A Tabela IV.1 apresenta as principais bandas encontradas e suas respectivas associações. Pode-se observar que todos os compostos sintetizados apresentam bandas na região de $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$. Nos espectros A1 e A3, correspondentes às bases de Schiff Salen e MeSalen, observa-se a ausência de bandas relacionadas ao grupamento

carbonila que geralmente ocorre em 1700 cm^{-1} e a presença de absorção em torno de 1636 cm^{-1} , banda atribuída a ligação imina ($\text{C}=\text{N}$), indicando a síntese das bases de Schiff. A análise dos espectros das formas reduzidas do Salen e do MeSalen, espectros A2 e A4, mostram a ausência de absorção do grupo imina citado anteriormente indicando a redução da imina ($\text{C}=\text{N}$) para amina ($\text{C}-\text{NH}$). Isto é confirmado pela presença de uma nova banda de absorção em 3288 e 3319 cm^{-1} associadas à absorção do grupamento amina ($\text{N}-\text{H}$) para o Salen reduzido e o MeSalen reduzido, respectivamente [31].

Tabela IV.1: Dados físicos e principais bandas encontradas no espectro de IV dos compostos Salen, Salen Reduzido, MeSalen e MeSalen Reduzido.

Composto	MM (g/mol)	Ponto de Fusão ($^{\circ}\text{C}$)	Principais bandas no IV
Salen $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	268,31	127	1636 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$)
			1610 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)
			1284 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$) _{fenólico}
			750 ($\delta_{\text{CHaromatico}}$)
Salen Reduzido $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	272,35	121	3288 ($\nu_{\text{N}-\text{H}}$)
			1607 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)
			1259 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$) _{fenólico}
			753 ($\delta_{\text{CHaromatico}}$)
MeSalen $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$	296,37	117	1638 ($\nu_{\text{C}=\text{N}}$)
			1598 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)
			1244 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$)
			766 ($\delta_{\text{CHaromatico}}$)
MeSalen reduzido $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2$	300,40	62	3319 ($\nu_{\text{N}-\text{H}}$)
			1610 ($\nu_{\text{C}=\text{C}}$)
			1249 ($\nu_{\text{C}-\text{O}}$)
			754 ($\delta_{\text{CHaromatico}}$)

Onde ν e δ correspondem as deformações axial simétrica e angular, respectivamente.

Nesta Tabela também são apresentados os pontos de fusão desses compostos. Importante ressaltar que os pontos de fusão dos compostos Salen, Salen reduzido e do MeSalen e MeSalen reduzido estão de acordo com os valores encontrados na literatura [44- 46].

IV.2 – Análise dos inibidores

Os resultados serão apresentados em blocos para cada sistema inibidor estudado com objetivos específicos como mostrado a seguir:

- Salen, Salen reduzido e mistura de salicilaldeído e etilenodiamina – Verificar o efeito inibidor e o processo de hidrólise;
- Salen Reduzido em várias concentrações – Estudo do mecanismo de adsorção;
- MeSalen Reduzido em várias concentrações – Estudo do mecanismo de adsorção .

IV.2.1- Salen, Salen reduzido e mistura de salicilaldeído e etilenodiamina.

IV.2.1.1 – Ensaio Eletroquímico

Os ensaios iniciais permitiram avaliar o comportamento do Salen em meio ácido e caracterizar sua possível hidrólise. Através da comparação dos ensaios realizados na presença de Salen com os realizados na presença da mistura de salicilaldeído e etilenodiamina na razão estequiométrica 2:1, simulando a hidrólise total, será possível definir se o efeito apresentado pelo Salen é devido à sua própria ação ou se é devida à ação conjunta do aldeído e amina regenerados no caso de hidrólise.

Inicialmente, avaliou-se o efeito do Salen, do seu derivado reduzido e da mistura de suas moléculas precursoras, salicilaldeído e etilenodiamina, na corrosão do aço carbono em meio de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} à temperatura ambiente através de medidas eletroquímicas como determinação do potencial de corrosão, diagramas de impedância eletroquímica no potencial de corrosão e levantamento de curvas de polarização catódica e anódica.

Na Tabela IV.2 são apresentados os valores do potencial de corrosão obtidos na ausência e presença dos diferentes inibidores estudados.

Tabela IV.2: Valores de potencial de corrosão obtidos para o aço carbono na ausência e presença de Salen, Salen reduzido, salicilaldeído e etilenodiamina.

Solução	E_{corr} (mV _{ECS})
1 mol L^{-1} HCl (branco)	-497
$5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ etilenodiamina	-503
$10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ salicilaldeído	-511
$5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ etilenodiamina + $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ salicilaldeído	-512
$5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Salen	-511
$5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Salen reduzido	-499

Observa-se nesta tabela que não houve variação significativa nos valores do potencial quando na presença dos inibidores em comparação ao branco. Em todas as soluções empregadas o potencial de corrosão permaneceu nos limites de -497 e -512 mV.

Os ensaios de impedância eletroquímica realizados no potencial de corrosão para estas mesmas soluções são mostrados na Figuras IV.1A e IV.1B. Os diagramas de Nyquist obtidos após 1 hora de imersão apresentaram comportamento semelhante em todas as soluções empregadas, observa-se apenas um arco capacitivo em toda a faixa de frequência estudada.

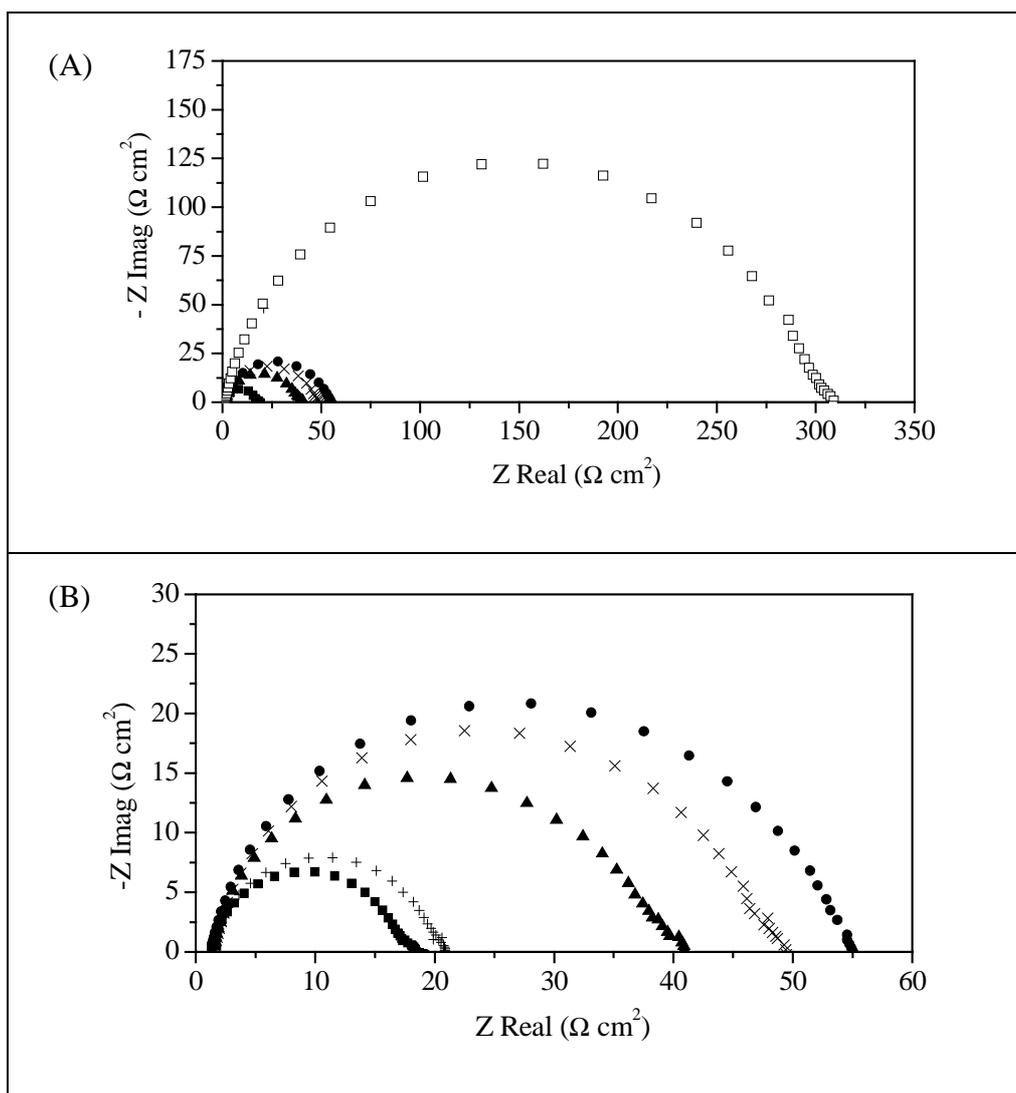


Figura IV.1: Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl após 1 h de imersão: (A) na ausência de inibidor (■) e presença de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etilenodiamina (+), $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de salicilaldeído (▲), mistura $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etilenodiamina e $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ salicilaldeído (×) e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Salen (●) e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Salen reduzido (□) e (B) Zoom.

Como pode ser visto na Figura IV.1A a resistência de polarização obtida na presença de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Salen reduzido apresentou um valor bem superior aos obtidos na presença de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Salen e dos demais inibidores, aproximadamente $308 \Omega \text{ cm}^2$.

A Figura IV.1B permite uma melhor visualização dos digramas com valores de R_p inferiores a $60 \Omega \text{ cm}^2$. Nota-se que exceto para a solução contendo a forma reduzida do Salen as resistências de polarização obtidas foram inferiores a este valor. Além disso, verifica-se que o valor de R_p obtido na presença de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Salen ($55 \Omega \text{ cm}^2$) encontra-se muito próximo ao valor obtido na presença da mistura de salicilaldeído e etilenodiamina ($48 \Omega \text{ cm}^2$). Para as demais soluções contendo ou etilenodiamina ou salicilaldeído apenas observou-se um efeito muito pequeno no aumento da R_p , sendo que a solução contendo apenas etilenodiamina apresentou o menor valor.

Através dos valores de resistência de polarização obtidos nos diagramas de Nyquist apresentados na Figuras IV.1A e B foi possível calcular a eficiência de inibição (EI) dos compostos estudados.

A Tabela IV.3 mostra os valores de R_p para as diferentes soluções de inibidores e suas respectivas eficiências de inibição. Observa-se nesta tabela a que a eficiência de inibição obtida na presença de Salen numa concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ foi de 69 % valor este muito próximo ao obtido para o sistema contendo a mistura de salicilaldeído e etilenodiamina nas mesmas proporções estequiométricas utilizadas na síntese e que podem ser regeneradas no caso de hidrólise total 65 %.

Tabela IV.3: Eficiências de inibição (%) calculadas a partir dos valores de Rp dos Diagramas de Nyquist apresentados na Figuras IV.1.

Solução	Rp ($\Omega \text{ cm}^2$)	EI (%)
1 mol L ⁻¹ HCl (branco)	17	-
5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ etilenodiamina	19	11
10 ⁻² mol L ⁻¹ salicilaldeído	40	58
5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ etilenodiamina + 10 ⁻² mol L ⁻¹ salicilaldeído	48	65
5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ Salen	55	69
5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ Salen reduzido	308	94

Estes resultados indicam a possível reação de hidrólise do Salen e, portanto, sugerem que o efeito inibidor encontrado para o Salen pode ser devido à ação conjunta do salicilaldeído e etilenodiamina regenerados neste processo, e não ao grupo imina presente na molécula de Salen.

Já a presença de Salen reduzido na concentração de 5 x 10⁻³ mol L⁻¹ apresentou uma elevada EI de 94 %, bem acima das eficiências obtidas com as moléculas anteriores. Além disso, verifica-se que a eficiência obtida na presença da etilenodiamina foi bem pequena, embora esta possua características de excelente inibidor pela presença de duas unidades de grupo amino [49]. Nota-se que o tamanho da molécula e peso molecular da amina interferem no seu desempenho como inibidor, conforme pode ser constatado pelo valor da EI obtida pelo Salen reduzido, que é uma

amina secundária, e é bem maior. Certamente compostos maiores podem recobrir uma maior área da superfície, o que está de acordo com os estudos de LI *et al.* [49] que demonstraram que uma amina tende a ser inibidora se contiver um grande número de átomos de nitrogênio e ligações NH além de alto peso molecular mantendo, contudo a solubilidade no meio.

As curvas de polarização anódica e catódica obtidas na ausência e presença do Salen, seu derivado reduzido e seus reagentes precursores, salicilaldeído e etilenodiamina são apresentadas na Figura IV.2.

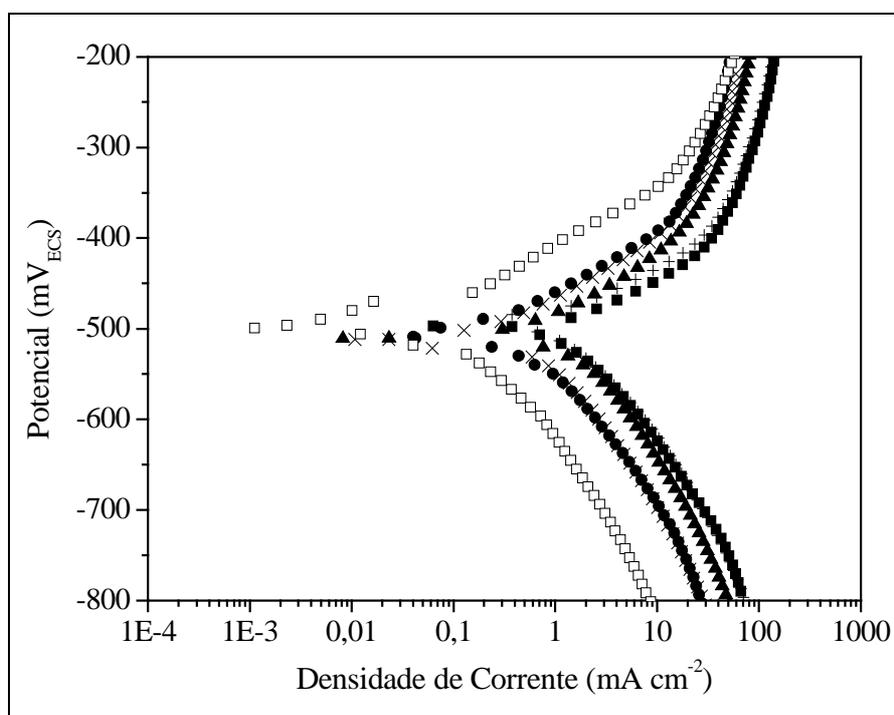


Figura IV.2: Curvas de Polarização anódica e catódica para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl : (A) na ausência de inibidor (■) e presença de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etilenodiamina (+), $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de salicilaldeído (▲), mistura $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de etilenodiamina e $1 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ salicilaldeído (×) e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Salen (●) e $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Salen reduzido (□).

Observa-se nesta figura uma diminuição das densidades de correntes anódica e catódica na presença de todos os compostos, o que indica que a presença dos inibidores bloqueia ambos os processos, sendo o efeito mais pronunciado obtido na presença de Salen reduzido. Na presença da solução contendo apenas etilenodiamina ou salicilaldeído, a diminuição das densidades de corrente é bem menor. Além disso, verifica-se que tanto a curva anódica quanto a catódica obtidas para o Salen está praticamente sobreposta às curvas obtidas para a mistura de salicilaldeído e etilenodiamina. Mais uma vez este resultado mostrou que o comportamento apresentado pelo Salen é similar aos resultados da mistura de salicilaldeído e etilenodiamina, o que sugere que a molécula do Salen possa ser hidrolisada a seu aldeído e amina correspondentes.

A presença do Salen reduzido numa mesma concentração quando comparado ao Salen ($5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) diminui com maior intensidade as densidades de corrente anódica e catódica. Estes resultados indicam uma maior inibição da corrosão do aço, além de evidenciar uma maior estabilidade do Salen reduzido no meio ácido em estudo. Estes resultados estão de acordo com os obtidos nos diagramas de impedância eletroquímica que mostraram uma maior EI na presença deste inibidor.

De modo a confirmar a hidrólise do Salen no meio ácido foram realizadas análises de espectroscopia UV/Vis deste composto em solução etanólica e em solução etanólica acidificada.

IV.2.1.2 - Espectroscopia UV/Vis

Os resultados obtidos com esta técnica foram importantes para a clara interpretação da reação de hidrólise da base de Schiff em questão, principalmente na região de absorção do visível uma vez que a molécula de Salen absorve nesta região ao contrário dos seus produtos de hidrólise.

O espectro de absorção obtido na região de 380 a 500 nm está representado na Figura IV.3. O espectro obtido em solução de etanol apresenta uma forte absorção em torno de 405 nm associada ao grupamento imina da molécula [44]. O espectro obtido da solução etanólica acidificada, avaliado após 10 minutos da adição do ácido mostrou o desaparecimento desta banda, o que confirma a quebra da ligação do grupo imina como consequência da hidrólise e a consequente regeneração das moléculas de salicialdeído e etilenodiamina.

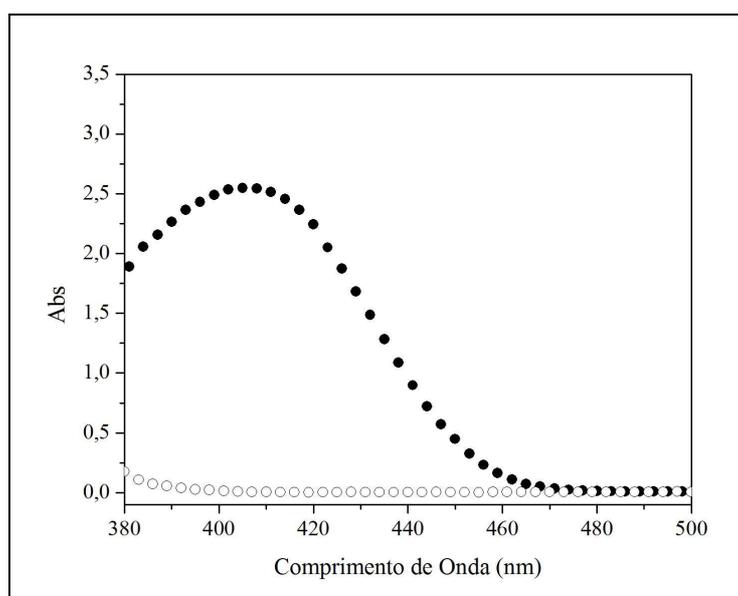


Figura IV.3: Espectro de absorção UV/Vis do Salen: em etanol (●) e em etanol acidificado pela adição de HCl (○).

Assim ambos os resultados eletroquímicos e de absorção UV/Vis confirmam a hidrólise do Salen em meio ácido e que a EI encontrada para este composto está relacionada ao efeito inibidor apresentado por suas moléculas precursoras, a etilenodiamina e o salicilaldeído, regeneradas no processo de hidrólise.

Embora a molécula do Salen absorva tanto na região do visível quanto ultravioleta, apenas a região do visível foi escolhida para análise por esta região apresentar uma modificação relevante e significativa entre as duas situações: Salen em etanol e Salen em etanol acidificado. Além disso, devido à elevada absorção do Salen e do salicilaldeído na região do ultravioleta a qualidade e resolução ficam comprometidas já que nesta região ocorre uma sobreposição de bandas e, portanto a comparação entre os espectros tornou-se mais difícil.

Como o efeito obtido para o Salen foi o mesmo da mistura de salicilaldeído e etilenodiamina, foram realizados também ensaios gravimétricos para este sistema de inibidores. Não foram realizados ensaios na presença apenas de salicilaldeído e etilenodiamina e os ensaios realizados na presença de Salen reduzido serão apresentados na próxima seção.

IV.2.1.3 - Ensaios de Perda de Massa

Os resultados obtidos para os ensaios de perda de massa do aço carbono em HCl 1 mol L^{-1} na presença de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Salen e da mistura de salicilaldeído etilenodiamina na razão estequiométrica de 2:1 em diferentes tempos de imersão (2 e 24 h) são apresentados na Tabela IV.4. A concentração dos inibidores foi a mesma

utilizada nos ensaios eletroquímicos. O objetivo deste ensaio foi corroborar os ensaios eletroquímicos e de espectroscopia UV/Vis.

Tabela IV.4: Taxa de corrosão (mpy e mm/ano) e eficiência de inibição (%) obtidos para o aço carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹ contendo Salen e a mistura aldeído e amina.

Solução	Tempo de imersão (h)	Taxa de corrosão		EI (%)
		(mpy)	(mm/ano)	
Branco	2	1493	38	-
5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ Salen		477	12	68
5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ etilenodiamina + 10 ⁻² mol L ⁻¹ salicilaldeído		498	13	67
Branco	24	1331	34	-
5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ Salen		286	7	79
5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ etilenodiamina + 10 ⁻² mol L ⁻¹ salicilaldeído		243	6	82

Foi possível constatar a partir dos valores obtidos para as taxas de corrosão e eficiências de inibição que o comportamento apresentado pelo Salen é praticamente idêntico ao da mistura de aldeído e amina na razão 2:1 nos diferentes tempos de imersão estudados. A diferença obtida entre os valores de EI foi inferior a 5% em todos os tempos de imersão aplicados.

A análise de apenas dois tempos de imersão (2 e 24 horas) foi realizada devido a baixa eficiência de inibição da corrosão do aço promovida por estes compostos e, portanto, o tempo intermediário de 6 h como citado na seção III.4.4, não foi considerado relevante para o sistema em estudo.

Este resultado associado aos resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos e de espectroscopia de absorção UV/Vis confirma a instabilidade do Salen em meio ácido, onde este sofre um processo de hidrólise, o que também foi constatado por CORREIA *et al.* [36] que demonstraram que as bases de Schiff são mais susceptíveis a hidrólise do que seus correspondentes reduzidos.

Assim, é possível que a eficiência de inibição exibida pelo Salen na corrosão do aço carbono se deva à ação conjunta do aldeído e amina reformados neste processo.

Valores maiores de eficiência são obtidos apenas para o tempo de imersão mais longo (24h). Ainda assim, esses valores não são suficientemente adequados para operações de acidificação ou decapagem, que são processos conduzidos por períodos curtos, poucas horas no máximo, o que exige resultados de EI elevados em tempos de imersão mais baixos.

Importante mencionar neste ponto que mesmo embora as soluções de 5×10^{-3} mol L⁻¹ de etilenodiamina, 1×10^{-2} mol L⁻¹ de salicilaldeído, mistura de 5×10^{-3} mol L⁻¹ de etilenodiamina e 1×10^{-2} mol L⁻¹ salicilaldeído, e 5×10^{-3} mol L⁻¹ de Salen contivessem 1% em etanol na sua composição, para contornar o problema de solubilidade do aldeído no meio, não foram encontradas diferenças na propriedades

corrosivas do meio ácido em virtude da presença deste aditivo. Os ensaios eletroquímicos do branco realizados na presença e ausência de 1% de etanol não demonstraram mudanças relevantes e por isso não foram aqui mostrados. A adição de etanol não se tornou necessária nas soluções de Salen reduzido, pois não há problema de solubilidade deste composto em meio ácido.

IV.2.2 – Salen Reduzido em diferentes concentrações

Como o Salen reduzido apresentou maior estabilidade em meio ácido e também a melhor eficiência de inibição, o estudo do seu efeito protetor sobre o aço carbono foi realizado também em outras concentrações na tentativa de elucidar seu mecanismo de atuação e isoterms.

IV.2.2.1 – Ensaios Eletroquímicos

A influência da adição de várias concentrações de Salen reduzido nos valores do potencial de corrosão do aço carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹ é apresentada na Tabela IV.5. Os resultados obtidos na ausência e presença do inibidor na faixa de concentração de 5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ a 10⁻² mol L⁻¹ mostraram que o potencial de corrosão não varia com o aumento da concentração, situando-se na faixa de -495 a 499 mV.

Tabela IV.5: Valores de potencial de corrosão obtidos para o aço carbono na ausência e presença de diferentes concentrações de Salen reduzido.

[Salen Reduzido]	E (mV _{ECS})
Branco	-497
5×10^{-5}	-495
5×10^{-4}	-497
10^{-3}	-498
$2,5 \times 10^{-3}$	-496
5×10^{-3}	-499
10^{-2}	-497

Os diagramas de impedância eletroquímica obtidos após 1 h de imersão do corpo de prova para diferentes concentrações do inibidor são mostrados na Figura IV.4. Como pode ser visto nesta figura, os diagramas tanto na ausência quanto na presença das diferentes concentrações de Salen reduzido apresentam apenas um arco capacitivo em toda a faixa de frequência estudada. Além disso, verificou-se também um aumento da resistência de polarização com o aumento da concentração com um valor máximo de $321 \Omega \text{ cm}^2$ na presença de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ do inibidor.

Pode ser observado também que não há diferença significativa entre os valores da resistência de polarização nas concentrações de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, sugerindo ser a concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ a concentração limite e mais adequada para a obtenção de uma EI máxima.

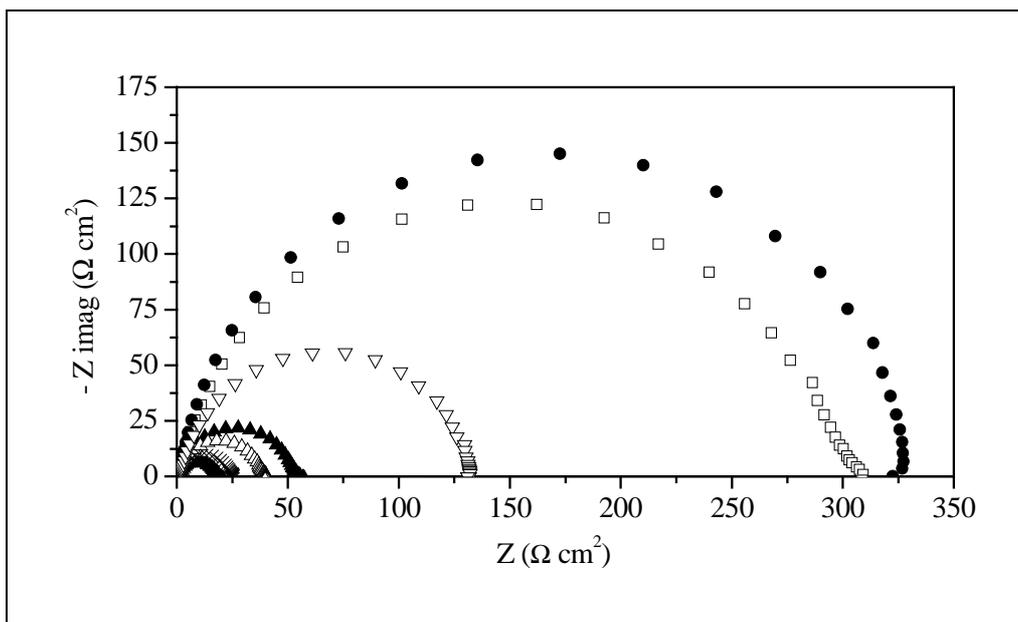


Figura IV.4: Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl na ausência (■) e presença de Salen reduzido nas concentrações de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (\times), $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (Δ), $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (\blacktriangle), $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (∇), $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (\square), $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (\bullet).

A partir dos valores da resistência de polarização foi possível calcular a eficiência de inibição para as diversas concentrações estudadas. Na Tabela IV.6 são apresentados então os valores de R_p bem como as respectivas eficiências de inibição. Nesta tabela, verifica-se que o valor máximo de eficiência de 95% foi obtido para a concentração de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Além disso, observa-se também que este valor é bem próximo ao obtido para a concentração imediatamente inferior estudada de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ cuja EI foi de 94%. Neste caso, é possível concluir que uma concentração limite de saturação foi atingida.

Tabela IV.6: Eficiências de inibição para diferentes concentrações de Salen reduzido, calculadas a partir dos valores de R_p dos Diagramas de Nyquist apresentados na Figura

IV.4.

[Salen Reduzido]	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	EI (%)
0	17	-
5×10^{-5}	20	15
5×10^{-4}	39	56
10^{-3}	54	69
$2,5 \times 10^{-3}$	130	87
5×10^{-3}	308	94
10^{-2}	321	95

As curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} HCl na ausência e presença de diferentes concentrações do Salen reduzido são mostradas na Figura IV.5. Nota-se que a presença deste composto provoca uma diminuição das densidades de corrente tanto anódica quanto catódica e que quanto maior a concentração do composto menores são estes valores. Esse fato sugere a adsorção do inibidor na superfície do metal bloqueando os sítios ativos e inibindo assim a corrosão. A diminuição máxima foi obtida para as concentrações de 5×10^{-3} e $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, onde é possível observar uma certa similaridade na curvas principalmente no ramo anódico. Este resultado está de acordo com aqueles obtidos nos diagramas de impedância eletroquímica e indica a obtenção de uma concentração de saturação do inibidor.

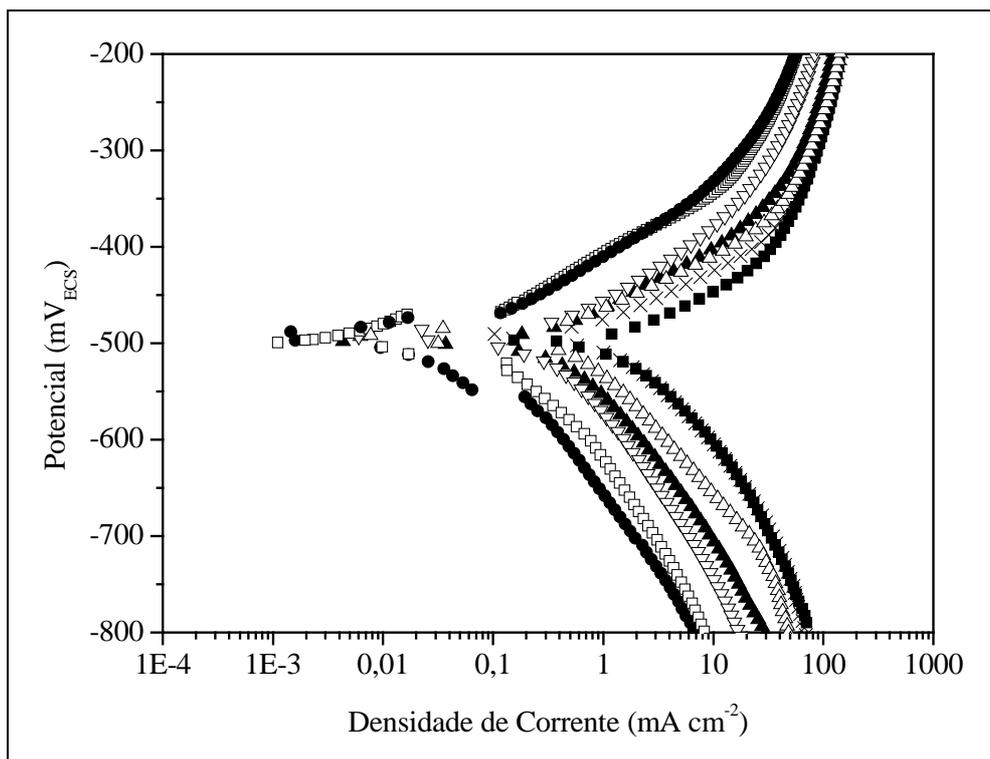


Figura IV.5: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl na ausência (■) e presença de Salen reduzido nas concentrações de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (×), $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (Δ), $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (▲), $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (∇), $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (□), $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (●).

Além disso, é possível visualizar também que estas curvas, em geral, tanto nos ramos anódico e catódico a partir de sobrepotenciais aproximadamente de 50 mV, para cada concentração do inibidor apresentam uma mesma derivada em toda a sua extensão. Assim, foi realizada uma avaliação do comportamento das correntes em função da concentração tendo como referência as densidades de corrente anódica e catódica a uma sobretensão de 100 mV.

Na Tabela IV.7 são apresentados os valores das densidades de corrente anódica (I_{anod}) e catódica (I_{cat}) a uma sobretensão de 100 mV em função da concentração bem como as respectivas EI calculadas a partir da relação:

$$EI (\%) = \frac{I^0 - I}{I^0} \times 100, \quad \text{onde } I^0 \text{ e } I \text{ são as densidades de corrente do aço carbono na e}$$

ausência e presença do Salen reduzido, respectivamente.

Tabela IV.7: Densidades de corrente anódica e catódica obtidas a uma sobretensão de 100 mV e suas respectivas EI obtidas na ausência e presença de diferentes concentrações de Salen reduzido.

[Salen reduzido]	$I_{anod}^{(E_{corr}+100mV)}$ (mA cm ⁻²)	EI _{Ianod} (%)	$I_{cat}^{(E_{corr}-100mV)}$ (mA cm ⁻²)	EI _{Icat} (%)
Branco	35	-	9,1	-
5×10^{-5}	27	23	8,5	7
5×10^{-4}	16	54	3,6	60
10^{-3}	11	69	2,2	76
$2,5 \times 10^{-3}$	6,7	81	1,5	84
5×10^{-3}	1,3	96	0,75	92
10^{-2}	1,5	96	0,42	95

Observa-se nesta tabela que há uma diminuição significativa nas densidades de corrente anódica e catódica com o aumento da concentração do inibidor e, por conseguinte um aumento na eficiência de inibição. Este comportamento mostra-se compatível com os resultados obtidos através dos diagramas de impedância eletroquímica. Nota-se que os valores de EI calculados através da densidade de corrente anódica e catódica para uma mesma concentração apresentam uma correlação entre si.

A diferença entre elas em geral não é superior a 10%, exceto na presença da menor concentração do inibidor ($5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) onde os valores de 23 e 7% variam em torno de 30%. De qualquer modo, a tendência apresentada é a mesma em ambos os casos, aumento da EI com o aumento da concentração. Além disso, verifica-se mais uma vez que o efeito inibidor obtido para uma concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ é similar ao obtido na presença de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ de Salen reduzido, EI_{anod} igual a 96% para ambas as concentrações e EI_{cat} igual a 92 e 95 %, respectivamente.

IV.2.2.2 - Ensaios de Perda de Massa

Como o melhor efeito inibidor do Salen reduzido nos ensaios eletroquímicos foi obtido para as concentrações de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, os ensaios de perda de massa foram realizados apenas para a menor destas concentrações.

As taxas de corrosão obtidas para o aço carbono na ausência e presença de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Salen reduzido em diferentes tempos de imersão são apresentadas na Tabela IV.8.

Tabela IV.8: Taxa de corrosão e eficiência de inibição obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl na ausência e presença de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de Salen reduzido.

Solução	Tempo de imersão (h)	Taxa de corrosão		EI (%)
		mpy	mm/ano	
Branco	2	1521	39	-
Salen Reduzido		316	8	79
Branco	6	1595	40	-
Salen Reduzido		262	7	84
Branco	24	1136	29	-
Salen Reduzido		62	2	95

Pode ser observado nesta tabela que a adição deste composto reduz a taxa de corrosão do aço carbono em todos os tempos de imersão estudados, indicando as propriedades inibidoras desta molécula. Observa-se uma pequena variação nos valores de EI com o tempo sendo a maior eficiência de 95% obtida para o tempo de imersão de 24 h.

No entanto, apesar dos altos valores de eficiência de inibição nota-se que as taxas de corrosão mesmo na presença do inibidor apresentam valores ainda elevados. Estas taxas de corrosão são consideradas, por exemplo, nos tempos de imersão de 2 e 6 horas ainda insuficientes para a aplicação destes inibidores em operações de acidificação em poços de petróleo onde é sugerido um valor limite de 200 mpy ou 5 mm/ano [50].

IV.2.2.3 – Mecanismo de Adsorção

Todos os resultados sugerem um mecanismo de adsorção da molécula na superfície do metal, diminuindo assim os processos catódico e anódico e conseqüentemente, o processo corrosivo do aço carbono. A determinação de isotermas que descrevam a interação do inibidor com o metal pode fornecer importantes parâmetros da natureza de interação.

A fim de se obter a isoterma do processo de adsorção, foram calculados o grau de recobrimento (θ), em diversas concentrações de Salen reduzido a partir dos valores da resistência de polarização obtidos através da impedância eletroquímica. No presente trabalho foram testadas as isotermas de Langmuir, Frumkin e Temkin.

Das isotermas testadas, a isoterma de Langmuir apresentou a melhor resposta com uma excelente linearidade comprovada pelo coeficiente de correlação igual a 0,9998, conforme mostrado na Figura IV.6. Além disso, obteve-se um coeficiente angular muito próximo a unidade (1,01), o que confirma a ação inibidora do Salen Reduzido devido à sua adsorção na superfície do aço carbono, segundo esta isoterma.

Embora a isoterma de Langmuir tenha apresentado a melhor linearidade, o ajuste da isoterma de Temkin também apresentou razoável coeficiente de correlação de 0,9733. Ao contrário, a pior correlação foi obtida para a isoterma de Frumkin sendo este valor de 0,3109.

Portanto, devido ao seu melhor ajuste a isoterma de Langmuir foi adotada para a descrição dos resultados aqui apresentados. Esta isoterma baseia-se no fato da adsorção

ocorrer em sítios uniformes com recobrimento em monocamada além de desconsiderar a interação ente as moléculas adsorvidas.

A partir dos dados obtidos pelo método da regressão linear foi possível determinar sua constante de adsorção e, conseqüentemente, a energia livre padrão da reação de adsorção.

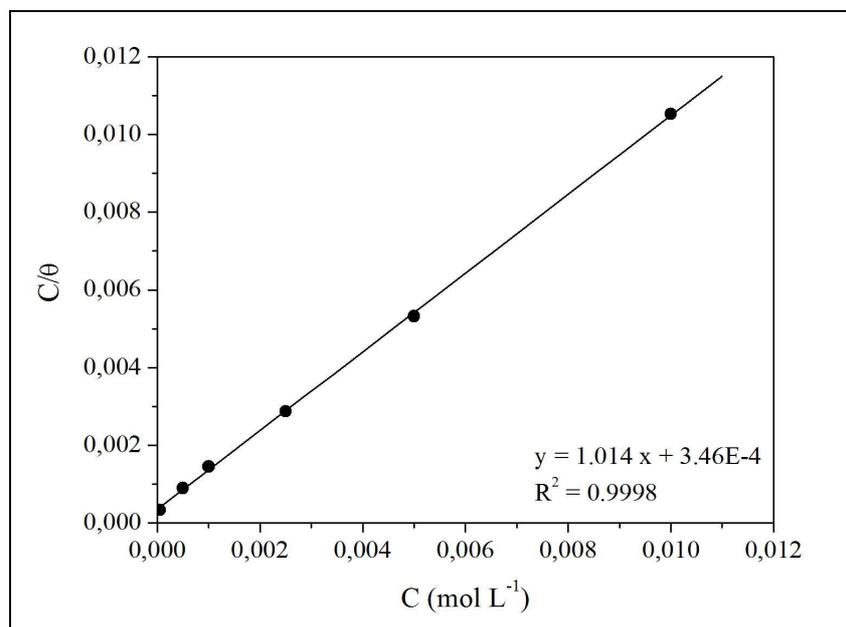


Figura IV.6: Isoterma de Langmuir para o aço carbono construída a partir dos valores de R_p obtidos nos diagramas de Zac.

Os valores obtidos para o k_{ads} e ΔG_{ads} foram iguais a $2,9 \times 10^3$ e -30 kJ mol^{-1} , respectivamente. O valor negativo do ΔG_{ads} indica que a adsorção da molécula de Salen reduzido na superfície do metal é um processo espontâneo. Segundo alguns autores [4], este valor está situado no limiar ente os processos de fisissorção e quimissorção.

Como os valores das EI calculados a partir das densidades de corrente anódica e catódica, a uma sobretensão de 100 mV, e apresentados na tabela IV.7 demonstraram a mesma tendência das EI calculadas a partir dos diagramas de impedância eletroquímica, foram testadas também isotermas com os valores de θ calculados a partir destes valores. Nestes casos, foram testadas as mesmas isotermas, e o melhor resultado foi obtido para a isoterma de Langmuir conforme mostrado nas Figuras IV.7A e B.

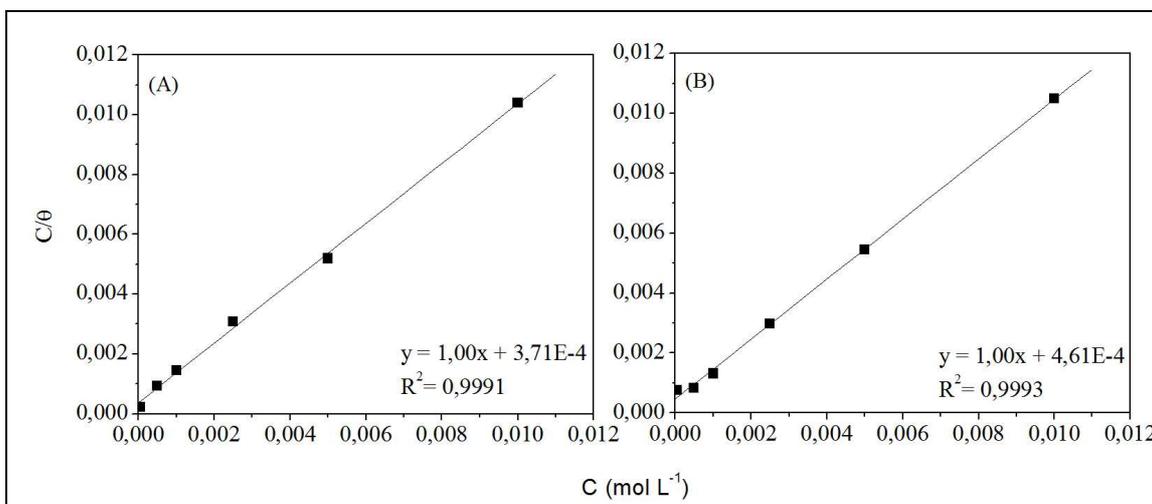


Figura IV.7: Isotermas de Langmuir calculadas a partir das densidades de corrente anódica (A) e catódica (B) a uma sobretensão de 100 mV.

Observa-se em ambos os casos uma excelente linearidade com uma correlação na ordem de 0,999 e um coeficiente angular igual a um, o que confirma a adsorção das moléculas de Salen reduzido segundo a isoterma de Langmuir. Os valores obtidos para o k_{ads} e ΔG_{ads} foram de $2,7 \times 10^3$ e -29 kJ mol^{-1} para a isoterma representada na Figura IV.7A, e de $2,2 \times 10^3$ e de -29 kJ mol^{-1} para a isoterma representada na Figura IV.7B. Estes valores não diferem entre si e indicam que a adsorção pode ser avaliada tanto pela densidade de corrente anódica quanto catódica. Além disso, verifica-se que estes dados são compatíveis com os valores obtidos através dos valores de R_p determinados nos

diagramas de impedância eletroquímica e com a respectiva isoterma apresentada na Figura IV.6.

Da mesma forma que a isoterma calculada a partir dos dados de impedância o ajuste das isotermas de Temkin utilizando o parâmetro das densidades de corrente anódica e catódica apresentaram boa linearidade, 0,9837 e 0,9429 como coeficientes de correlação. A isoterma de Frumkin apresentou o pior ajuste em ambos os casos ($R^2 = 0,1644$ e $0,1836$).

IV.2.3 – MeSalen Reduzido em diferentes concentrações

IV.2.3.1 – Ensaios Eletroquímicos

O efeito do composto MeSalen reduzido em diferentes concentrações sobre a corrosão do aço carbono em meio de HCl 1 mol L^{-1} também foi estudado neste trabalho de modo a avaliar o processo de adsorção deste composto através do ajuste de isotermas. Apenas o derivado reduzido do MeSalen foi aplicado em virtude das comprovações feitas anteriormente sobre a instabilidade das bases de Schiff derivadas da etilenodiamina em meio ácido.

Assim, todas as análises eletroquímicas foram realizadas na ausência e presença deste composto na faixa de concentração de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ a $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. A utilização de concentrações superiores não foi possível devido ao limite de solubilidade apresentado pelo inibidor.

As medidas de potencial de corrosão apresentadas na Tabela IV.9 mostraram que não há alteração significativa desses valores mesmo com o aumento da concentração de inibidor. Em toda a faixa de concentração estudada, o potencial de corrosão esteve situado na faixa entre -492 e 501 mV_{ECS}.

Tabela IV.9: Valores de potencial de corrosão obtidos para o aço carbono na ausência e presença de diferentes concentrações de MeSalen reduzido.

[MeSalen Reduzido]	E (mV _{ECS})
Branco	-497
5×10^{-5}	-492
5×10^{-4}	-501
10^{-3}	-497
$2,5 \times 10^{-3}$	-496
5×10^{-3}	-496

Os diagramas de impedância eletroquímica obtidos no potencial de corrosão e, apresentados nas figuras IV.8 A e B, apresentam comportamento semelhante tanto na ausência quanto na presença de diferentes concentrações do inibidor MeSalen reduzido, onde apenas um arco capacitivo é observado, cuja extrapolação na faixa de mais baixas frequências permite a obtenção da resistência de polarização.

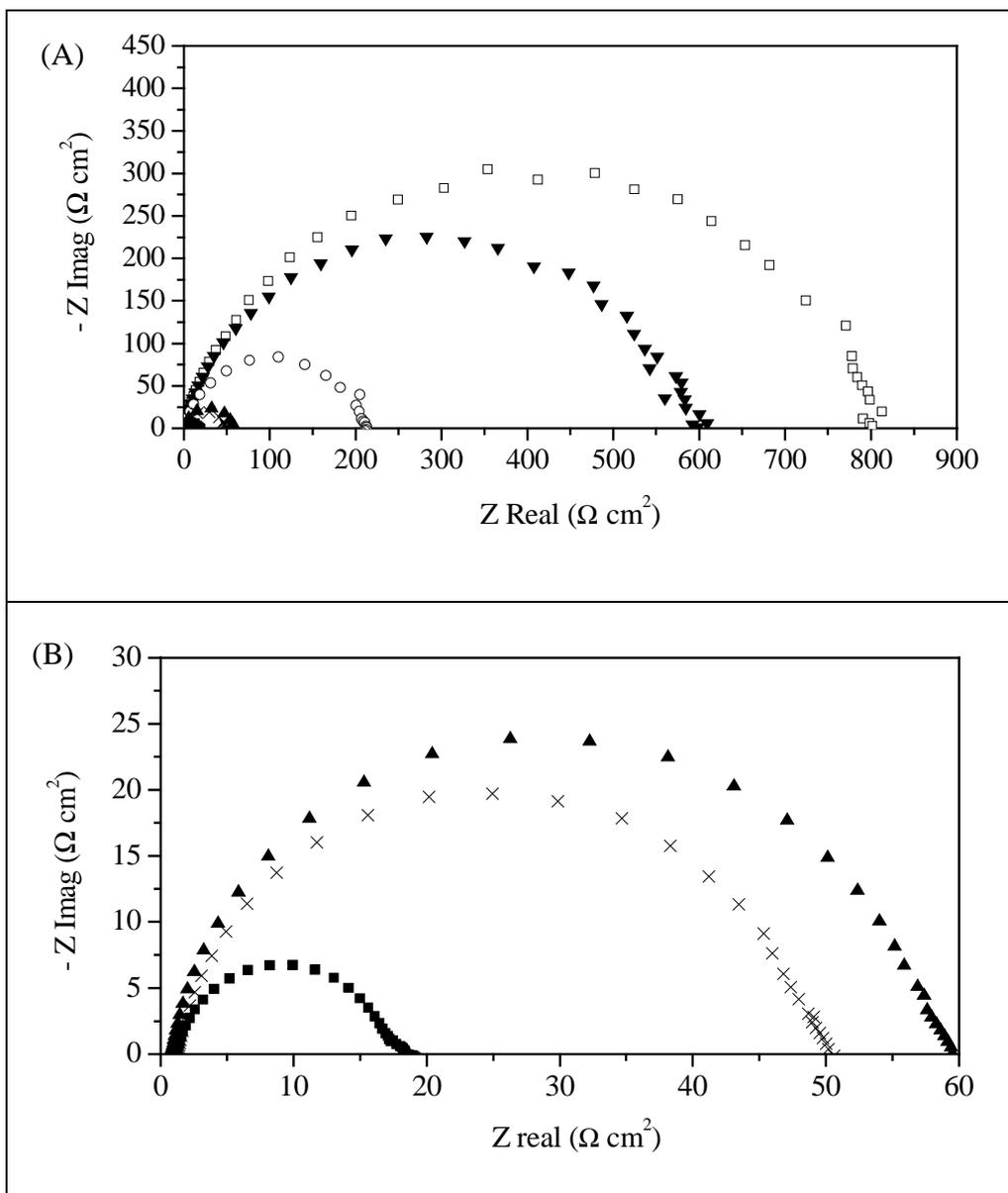


Figura IV.8: Diagramas de Nyquist obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl: (A) na ausência (■) e presença de MeSalen reduzido nas concentrações de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (×), $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (▲), $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (○), $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (▼), $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (□) e (B) zoom.

Nota-se que há um aumento da resistência de polarização com o aumento da concentração do inibidor. Este comportamento é geralmente associado nos casos de inibidores orgânicos à adsorção das moléculas sobre a superfície.

A partir dos valores de R_p foi possível calcular a eficiência de inibição da corrosão do aço carbono para as diferentes concentrações de MeSalen estudadas. Como mostrado na tabela IV.10, há um aumento da eficiência com o aumento da concentração com valor máximo de 98% para um concentração de inibidor de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela IV.10: Eficiências de inibição para diferentes concentrações de MeSalen reduzido calculadas a partir dos valores de R_p dos Diagramas de Nyquist apresentados nas Figuras IV.8 A e B.

[MeSalen]	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	EI (%)
0	17	-
5×10^{-5}	49	65
5×10^{-4}	59	71
10^{-3}	206	92
$2,5 \times 10^{-3}$	449	96
5×10^{-3}	801	98

As curvas de polarização apresentadas na Figura IV.9 mostram que a adição do inibidor provoca uma diminuição das densidades de corrente tanto anódica quanto catódica, sendo este efeito favorecido pelo aumento da concentração. Da mesma forma que o inibidor Salen reduzido, apresentado na seção anterior, verifica-se que estas curvas apresentam, tanto no ramo anódico quanto catódico, inclinações muito semelhantes em toda a sua extensão, principalmente em regiões de sobretensão de 50 mV.

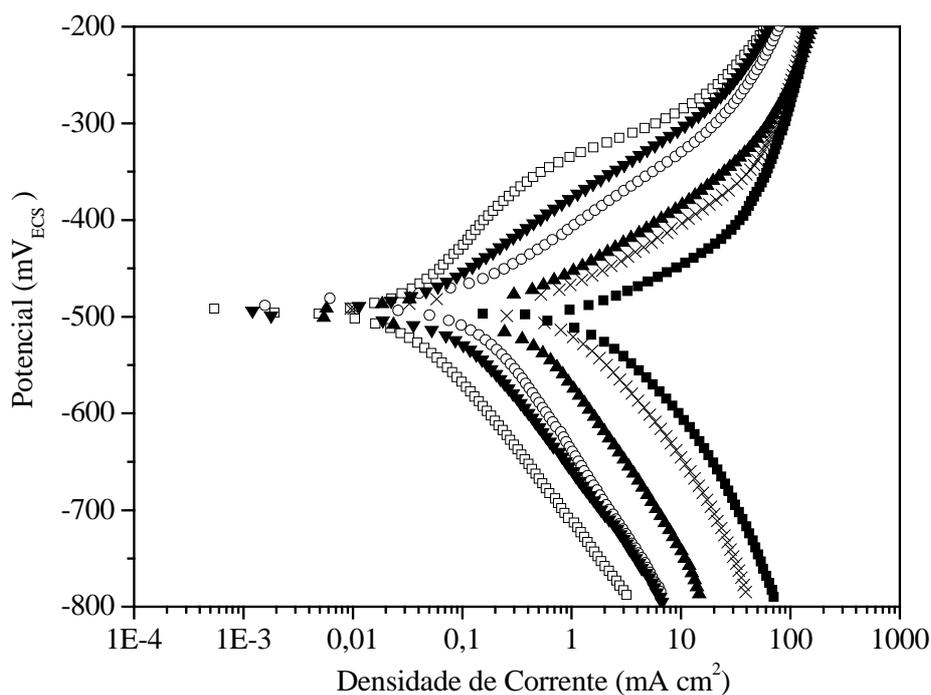


Figura IV.9: Curvas de polarização anódica e catódica obtidas para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl na ausência (■) e presença de MeSalen reduzido nas concentrações de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ (×), $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (▲), $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (o), $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (▼), $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (□).

Realizou-se também uma avaliação do comportamento das correntes em função da concentração tendo como referência as correntes anódicas e catódicas apresentadas em sobrepotenciais de 100mV. Na Tabela IV.11 são apresentados os valores das densidades de corrente anódica e catódica para cada concentração bem como as respectivas EI calculadas a partir da relação de corrente, já apresentada na seção anterior.

Tabela IV.11: EI calculada a partir das correntes anódica e catódica a uma sobretensão de 100 mV.

[MeSalen reduzido]	$I_{anod}^{(E_{corr}+100mV)}$ (mA cm ⁻²)	EI _{Ianod} (%)	$I_{cat}^{(E_{corr}-100mV)}$ (mA cm ⁻²)	EI _{Icat} (%)
Branco	35	-	9,1	-
5×10^{-5}	15	57	4,8	47
5×10^{-4}	6,1	82	1,6	82
10^{-3}	1,34	96	0,56	94
$2,5 \times 10^{-3}$	0,55	98	0,38	96
5×10^{-3}	0,17	99	0,16	98

Nesta tabela nota-se que há uma diminuição significativa nas densidades de corrente anódica e catódica com o aumento da concentração do inibidor e conseqüentemente um aumento na eficiência de inibição. Este comportamento mostra-se compatível com os resultados obtidos através dos diagramas de impedância eletroquímica. Nota-se que os valores de EI calculados através da densidade de corrente anódica e catódica para uma mesma concentração apresentam uma correlação entre si, exceto na presença da menor concentração do inibidor (5×10^{-5} mol L⁻¹) onde os valores de 57 e 47% variam em torno de 20%. De qualquer modo, as eficiências apresentam um mesmo padrão, aumento da EI com o aumento da concentração.

IV.2.3.2 - Ensaios de Perda de Massa

As eficiências de inibição do MeSalen reduzido assim como as taxas de corrosão obtidas para o aço carbono na ausência e presença de 5×10^{-3} mol L⁻¹ deste composto

em diferentes tempos de imersão são apresentadas na Tabela IV.12. Observa-se que a diferença encontrada entre os diferentes tempos de imersão estudados não foi superior a 5%.

Tabela IV.12: Taxa de corrosão e eficiência de inibição obtidos para o aço carbono em solução de 1 mol L^{-1} de HCl na ausência e presença de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de MeSalen reduzido.

Solução	Tempo de imersão (h)	Taxa de corrosão		EI (%)
		mpy	mm/ano	
Branco	2	1604	41	-
MeSalen Reduzido		103	3	94
Branco	6	1477	37	-
MeSalen Reduzido		97	2	93
Branco	24	1097	28	-
MeSalen Reduzido		29	1	97

Nota-se a partir das taxas de corrosão obtidas que a adição do MeSalen reduzido reduz significativamente a corrosão do aço carbono em meio de ácido clorídrico. Altos valores para a EI foram obtidos em todos tempos de imersão estudados. Neste caso, até em curto intervalo de tempo de 2 h foi observada uma diminuição acentuada da corrosão. Além disso, pode-se destacar que os pequenos valores das taxas de corrosão para todos os tempos de imersão estudados estão adequados, por exemplo, para a

recomendação limite de 200 mpy aplicada na proteção contra a corrosão em processos de acidificação da matriz de petróleo.

IV.2.3.3 – Mecanismo de Adsorção

Pela mesma razão citada na seção anterior para o inibidor Salen Reduzido, foram testadas diferentes isotermas de adsorção na tentativa de descrever o processo de adsorção do MeSalen utilizando como parâmetro o grau de recobrimento (θ), calculado a partir dos valores de R_p obtidos nos diagramas de impedância eletroquímica e também, através das densidades de corrente anódica e catódica para uma sobretensão de 100 mV, já que este parâmetro demonstrou relevância como apresentado nas seções anteriores.

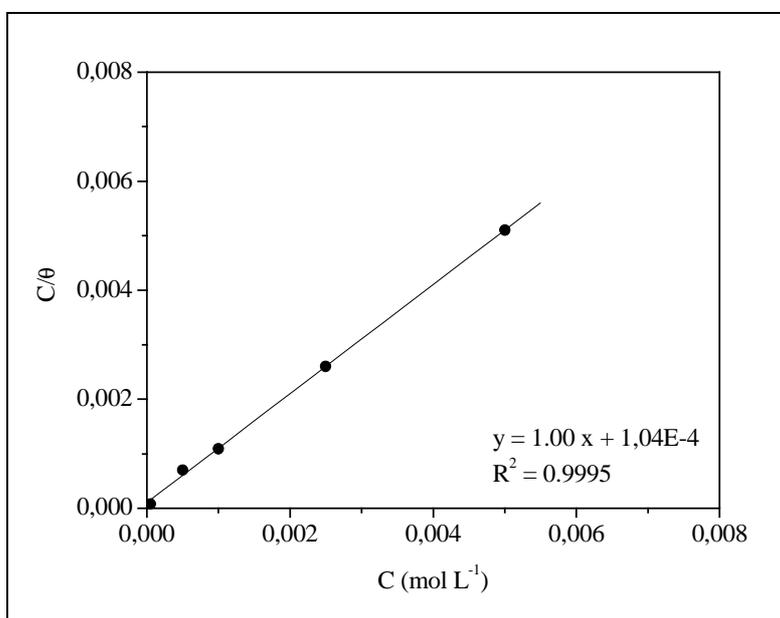
Em todos os casos, dentre todas as isotermas testadas a melhor resposta foi obtida através da isoterma de Langmuir, o que pode ser comprovado pelas excelentes linearidades demonstradas pelos coeficientes de correlação muito próximos da unidade e, além disso, os valores dos coeficientes angulares iguais a 1, conforme ilustrado nas Figuras IV.10, IV.11A e IV.11B.

Da mesma forma como apresentado para o inibidor Salen reduzido, o ajuste das isotermas de Temkin para o inibidor MeSalen redeuzido também apresentou boa linearidade. Os valores de correlação encontrados foram de 0,8482 para a isoterma calculada a partir dos valores de R_p e de 0,9383 e 0,9210 para as isotermas calculadas a partir das densidades de corrente anódica e catódica, respectivamente. O ajuste para a isoterma de Frumkin não apresentou relevância com valores de correlação muito baixos.

Portanto, devido ao melhor ajuste da isoterma de Langmuir esta foi considerada como determinante na descrição do processo de adsorção do inibidor MeSalen reduzido na superfície do aço carbono.

A partir dos dados obtidos pelo método de regressão linear foi possível determinar a constante de adsorção para inibidor e, conseqüentemente, a energia livre padrão da reação de adsorção.

Os valores obtidos para o k_{ads} e ΔG_{ads} para a isoterma de Langmuir calculada através dos dados de R_p e mostrada na Figura 4.10 foram $9,6 \times 10^3$ e $-32,7 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente. O valor negativo do ΔG_{ads} indica que a adsorção da molécula do inibidor na superfície metálica é um processo espontâneo.



Isoterma IV.10: Isoterma de Langmuir obtida a partir dos valores de R_p determinados nos diagramas de Zac.

Já estes valores calculados para as isotermas obtidas utilizando como parâmetros as densidades de corrente anódica e catódica foram de 15×10^3 e $-33,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a isoterma representada na Figura IV.11A e de 16×10^3 e $-33,3 \text{ kJ mol}^{-1}$ para a isoterma da Figura IV.11B.

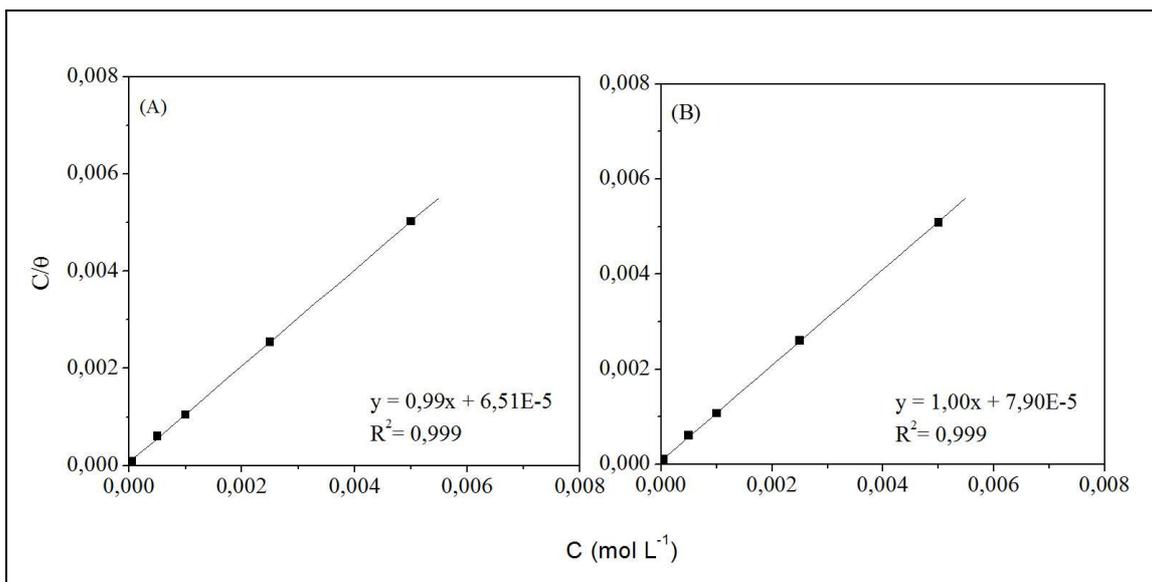


Figura IV.11: Isotermas de Langmuir calculadas a partir das densidades de corrente anódica (A) e catódica (B) a uma sobretensão de 100 mV.

Nota-se que o valor da constante de adsorção calculado pelos dados da isoterma apresentada na figura IV.10 ($9,6 \times 10^3$) é menor que os calculados pelas isotermas apresentadas nas figuras IV.11A e B (15×10^3 e 13×10^3). Apesar desta diferença, os elevados valores apresentados indicam a forte adsorção e, além disso, os valores calculados para energia livre padrão da reação de adsorção em todas as isotermas possuem a mesma ordem de grandeza. Seus elevados valores negativos indicam a adsorção do MeSalen reduzido na superfície do aço carbono é um processo espontâneo.

IV.3 - Comparação entre os inibidores

É possível notar mediante os resultados obtidos nos ensaios eletroquímicos e gravimétricos que os compostos Salen reduzido e MeSalen reduzido apresentaram os melhores desempenhos como inibidores de corrosão para o aço carbono no meio ácido. Não obstante o MeSalen reduzido apresentou a melhor eficiência proporcionando, por exemplo, taxas de corrosão com valores pequenos situados abaixo de 200 mpy, parâmetro este adotado como limite aceito em operações de acidificação [50].

A diferença entre as eficiências de inibição destes dois compostos pode ser associada à diferença nas suas estruturas moleculares. O grupamento metoxi na molécula do MeSalen Reduzido, devido à sua maior basicidade, tende a aumentar por efeito indutivo a densidade eletrônica no anel aromático, permitindo maior interação da molécula com a superfície metálica e, portanto uma adsorção mais efetiva como proposto por diversos autores [37-39].

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Com base nos resultados obtidos é possível descrever as seguintes conclusões:

Os resultados dos ensaios eletroquímicos e gravimétricos obtidos na presença de Salen são similares aos obtidos na presença da mistura de salicilaldeído e etilenodiamina na razão estequiométrica 2:1, o que indica que este composto sofre hidrólise em meio ácido regenerando suas moléculas precursoras.

A hidrólise do Salen foi confirmada pela avaliação do seu espectro de absorção UV-Vis em solução etanólica neutra e acidificada, onde ficou evidente a quebra da ligação imina e, conseqüente descoloração da solução.

A forma reduzida desta base de Schiff apresentou eficiência de inibição superior quando comparado com o Salen e a mistura de suas moléculas precursoras em todos os ensaios realizados, comprovando sua maior estabilidade.

Assim, as conclusões obtidas por alguns autores atribuindo a grande eficiência da classe de ligantes Bases de Schiff devem ser revistas, uma vez que ficou evidente mediante os resultados aqui apresentados sua instabilidade em meios extremamente ácidos.

Os ensaios realizados com as formas reduzidas das bases de Schiff Salen e seu derivado MeSalen mostraram que ambos os compostos atuam como inibidores da corrosão do aço carbono em meio de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹.

O composto MeSalen reduzido apresentou um efeito inibidor maior que os demais inibidores estudados demonstrado pela grande redução nos valores das correntes anódica e catódica, pelo grande aumento da Resistência de polarização e pela diminuição significativa das taxas de corrosão frente ao branco.

A inibição por adsorção das moléculas orgânicas sobre a superfície do aço carbono pode explicar o mecanismo de inibição dos compostos estudados. Os resultados experimentais apresentados: praticamente nenhuma alteração do potencial de corrosão, e forte inibição das correntes anódica e catódica com o aumento da concentração dos compostos confirmam essa hipótese. O fenômeno de adsorção destes no meio avaliado conduziria a uma inibição tanto da dissolução metálica quanto da reação catódica responsável pela corrosão neste meio, a redução de H⁺ (aq) a H₂ (g).

As análises das isotermas segundo os ensaios eletroquímicos confirmam que a eficiência dos compostos testados se deve à formação de um filme de adsorção sobre superfície metálica.

O processo de adsorção dos inibidores sobre a superfície metálica é espontâneo e regido pela isoterma de Langmuir, apresentando valores de ΔG_{ads} negativos, situados no limiar entre os processos ditos de adsorção química ou física.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] PENHA JUNIOR, F. *Siderurgia Brasil* v. 35, pp. 64-67, 2007.
- [2] GENTIL, V., *Corrosão*, 3 ed. Rio de Janeiro, LTC - Livros Técnicos e Científicos S.A., 1996.
- [3] MAINIER F. B., DA SILVA, R. R. C. M. “As formulações inibidoras de corrosão” *Engevista* v. 6, pp. 106-112, 2004. Disponível em <<http://www.uff.br/engevista>> Acesso em 21 jan. 2009.
- [4] BAYOL, E., GÜRTEEN, T., ALY GÜRTEEN, A. *et al.* “Interactions of some Schiff base compounds with mild steel surface in hydrochloric acid solution”, *Materials Chemistry and Physics* v. 112, pp. 624-630, 2008.
- [5] EMREGÜL, K. C., HAYVALI, M. “Studies on the effect of a newly synthesized Schiff base compound from phenazone and vanillin on the corrosion of steel in 2 M HCL”, *Corrosion Science* v. 48, pp. 797-812, 2006.
- [6] MARCH, J. *Advanced organic chemistry reactions Mechanisms and structure*, 4 ed. New York, J. Wiley, 1992.
- [7] EL-TAHER, M. A., EL-HATY, M. T., HUSSEIN, T. M. “Effect os partially aqueous solutions of different pH’s on the hydrolysis rate of some Schiff bases”, *Polish Journal of Chemistry* v. 75, pp. 79-91, 2001.

- [8] BELAID, S., DJEBBAR, S., BENALI-BAITICH, O. *et al.* “Complex formation between manganese(II), cobalt(II),nickel(II), copper(II) and a series of new ligands derived from N,N'-o-phenylenebis(salicylideneimine)”, *C.R. Chimie* v.10, pp. 568-572, 2007.
- [9] EMREGÜL, K. C., ATAKOL, O. “Corrosion inhibition of iron in 1M HCl solution with Schiff base compounds and derivatives”, *Materials Chemistry and Physics* v.83, pp. 373-379, 2004.
- [10] KUZNETSOV, Y. I. “Current state of the theory of metal corrosion inhibition”, *Protection of Metals* v. 38, n. 2, pp. 103-111, 2002.
- [11] AGRAWAL, Y.K., TALATI, J.D., SHAH, M.D. *et al.* “Schiff bases of ethylenediamine as corrosion inhibitors of zinc in sulphuric acid”, *Corrosion Science* v.46, pp. 633-651, 2004.
- [12] ASHASSI-SORKHABI, H., SHABANI, B., ALIGHOLIPOUR, B. “The effect of some Schiff bases on the corrosion of aluminum in hydrochloric acid solution”, *Applied Surface Science*, v. 252, pp. 4039-4047, 2006.
- [13] YURT, A., ULUTAS, S, DAL, H. “Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases”, *Applied Surface Science* v. 253, pp. 919-925, 2006.

- [14] EMREGÜL, K. C., KURTARAN, R., ATAKOL, O. “An investigation of chloride-substituted Schiff bases as corrosion inhibitors for steel”, *Corrosion Science* v.45, pp. 2803-2817, 2003.
- [15] YURT, A., BALABAN, A., KANDEMİR, S. U. *et al.* “Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel”, *Materials Chemistry and Physics* v. 85, pp. 420-426, 2004.
- [16] BEHPOUR, M., GHOREISHI, S. M., SALAVATI-NIASARI, M. *et al.* “Evaluating two new synthesized S-N Schiff bases on the corrosion of copper in 15% hydrochloric acid”, *Materials Chemistry and Physics* v.107, pp. 153-157, 2008.
- [17] ASHASSI-SORKHABI, H., SHAABANI, B., SEIFZADESH, D. “Corrosion inhibition of mild steel by some schiff base compounds in hydrochloric acid”, *Applied Surface Science* v. 239, pp.154-164, 2005.
- [18] KÜSTÜ, C., EMREGÜL, K. C., ATAKOL, O. “Schiff bases of increasing complexity as mild steel corrosion inhibitors in 2M HCl”, *Corrosion Science* v. 49, pp 2800-2814, 2007.
- [19] LI, S., CHEN, S., LEI, S. *et al.* “Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for copper”, *Corrosion Science* v.41 pp. 1273-1287, 1999.

- [20] ASHASSI-SORKHABI, H., SHAABANI, B., SEIFZADESH, D. "Effect of some pyrimidic Schiff bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution", *Electrochimica Acta* v. 50, pp. 3446-3452, 2005.
- [21] EMREGÜL, K. C., ATAKOL, O. "Corrosion inhibition of mild steel with Schiff base compounds in 1 M HCl", *Materials Chemistry and Physics* v.82, pp. 188-193, 2003.
- [22] HOSSEINI, M.G., EHTESHAMZADECH, M., SHAHRABI, T. "Protection of mild steel corrosion with Schiff bases in 0.5M H₂SO₄ solution", *Electrochimica Acta* v. 52, pp. 3680-3685, 2007.
- [23] ASAN, A., KABASAKALOGLU, M., ISIKLAN, M. *et al.* "Corrosion inhibition of brass in presence of terdentate ligands in chloride solution", *Corrosion Science* v. 47, pp. 1534-1544, 2005.
- [24] SHOKRY, H., YUASA, M., SEKINE, I. *et al.* "Corrosion inhibition of mild steel by Schiff base compounds in various aqueous solutions: Part 1", *Corrosion Science* v. 40, pp. 2173-2186, 1998.
- [25] EMREGÜL, K. C., AKAY, A. A., ATAKOL, O. "The corrosion inhibition of steel with Schiff base compounds in 2M HCl", *Materials Chemistry and Physics* v.93, pp. 325-329, 2005.

- [26] GOMMA, G. K., WAHADAN, M. H. “Schiff bases as corrosion inhibitors for acid solution aluminium in hydrochloric”, *Materials Chemistry and Physics* v. 39, pp. 209-213, 1995.
- [27] HOSSEINI, M., MERTENS, S. F.L., GHORBANI, M. *et al.* “Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media”, *Materials Chemistry and Physics* v. 78, pp. 800-808, 2003.
- [28] EMREGÜL, K. C., DÜZGÜN, E., ATAKOL “The application of some polydentate Schiffbase compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media”, *Corrosion Science* v.48, pp. 3243-3260, 2006.
- [29] BEHPOUR, M.,GHOREISHI, S.M., SOLTANI, N. *et al.* “Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion inhibitionof mild steel by thiosalicylaldehyde derivatives in hydrochloric acid solution”, *Corrosion Science* v. 50, pp. 2172-2181, 2008.
- [30] YURT, A., BEREKET, G., KIVRAK, A. *et al.* “Effect of Schiff bases containing pyridyl group as corrosion inhibitors for low carbon steel in 0.1 M HCl”, *Journal of Applied Electrochemistry* v. 35, pp. 1025-1032, 2005.
- [31] AYTAÇ, A., ÖZMEN, Ü, KABASAKALOĞLU, M. “Investigation of some Schiff bases as acidic corrosion of alloy AA3102”, *Materials Chemistry and Physics* v. 89, pp. 176–181, 2005.

[32] PRABHU, R. A., VENKATESHA, T. V., SHANBHAG, A.V. *et al.* “Inhibition effects of some Schiff’ s bases on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution”, *Corrosion Science* (2008) in press.

[33] SANTOS, J. E., *Preparação, Caracterização e Estudos Termoanalíticos de Bases de Schiff Biopoliméricas e seus Complexos de Cobre*. Tese de D.Sc., UFSCar, São Carlos, SP, Brasil, 2004.

[34] KHANDAR, A. A., SHAABANI, B., BELAJ, F. *et al.* “Synthesis, characterization and spectroscopic and electrochemical studies of new axially coordinated cobalt(III) salen (salen = N,N'-bis(salicylidene)-1,2-ethylenediamine) complexes. The crystal structure of [CoIII(salen)(aniline)₂]ClO₄”, *Polyhedron* v. 25, pp. 1893–1900, 2006.

[35] KELES, H., KELES, M., DEHRI, I., *et al.* “The inhibitive effect of 6-amino-*m*-cresol and its Schiff base on the corrosion of mild steel in 0.5M HCl medium”, *Materials Chemistry and Physics* v. 112, pp. 173-179, 2008.

[36] CORREIA, I., PESSOA, J. C., DUARTE, M. T. *et al.* “Vanadium (IV and V) Complexes of Schiff Bases and Reduced Schiff Bases derived from the reaction of aromatic o-hydroxyaldehydes and diamines: Synthesis, Characterisation and Solution Studies”, *European Journal of Inorganic Chemistry* v. 2005, pp. 732-744, 2005.

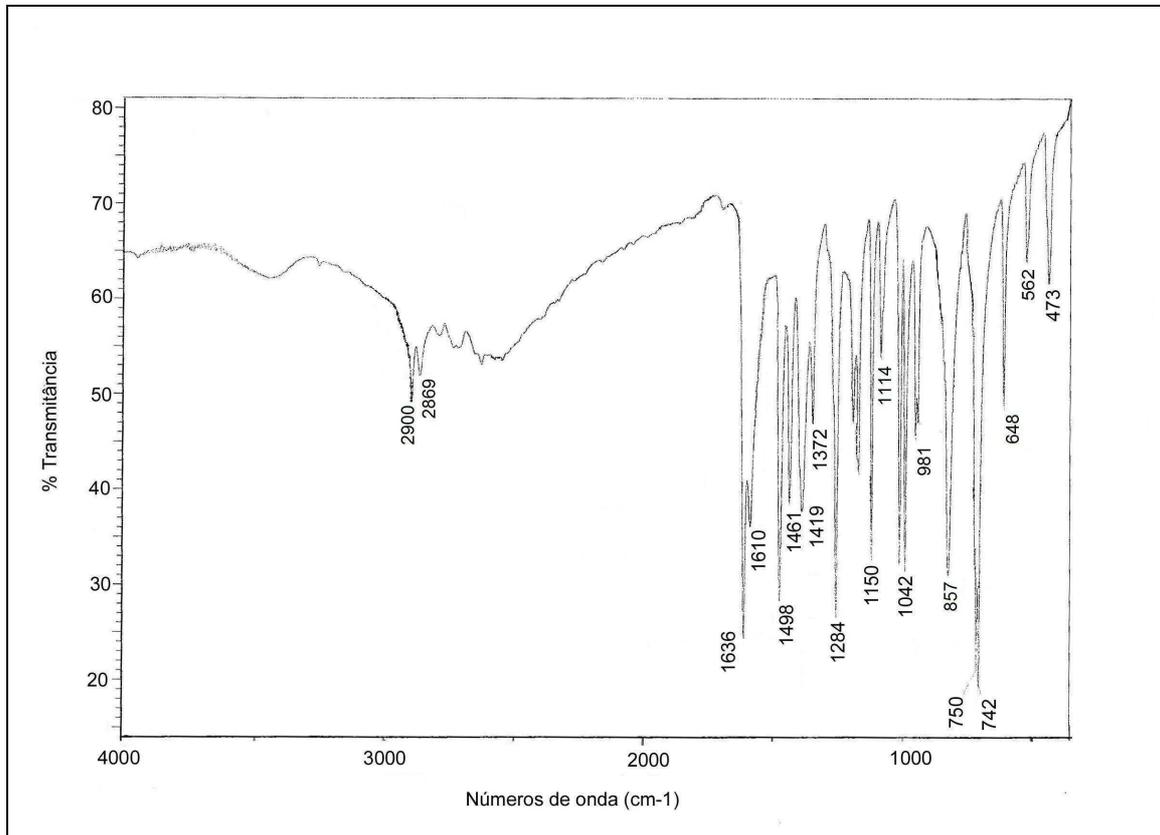
[37] DAMBORENEA, D., BASTIDAS, J. M., VÁZQUEZ, A. J. “Adsorption and inhibitive properties of four primary aliphatic amines on mild steel in 2M hydrochloric acid”, *Electrochimica Acta* v.42, pp 455-459, 1997.

- [38] EMREGÜL, K. C., HAYVALI, M. “Studies on the effect of vanillin and protocatechualdehyde on the corrosion of steel in hydrochloric acid”, *Materials Chemistry and Physics* v. 83, pp. 209-216, 2004.
- [39] AYERS, R. C., HACKERMAN N. ANNAND, R.R., HURD, R.M. “Corrosion Inhibition in HCl using Methyl Pyridines”, *Journal of Electrochemical Society* v. 110, pp. 507-513, 1963.
- [40] WOLYNEC, S., *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*. 1ª ed., São Paulo, Edusp, 2003.
- [41] SILVA, A. G. S. G., *Estudo eletroquímico do nióbio sob carregamento e descarregamento de hidrogênio*. Dissertação de M.Sc., UFPR, Curitiba, PR, Brasil, 2007.
- [42] ROCHA, R. C. F., GONZALEZ, E. R., AVACA, L. A. “Isotermas de adsorção: Aplicação à interfaces eletrodo-solução”, *Química Nova* v. 3, pp. 29-34, 1980.
- [43] MASEL, R.I. *Principles of adsorption and reaction on solid surfaces*. 1ª ed., New York, Ed. John Wiley & Sons Inc., 1996.
- [44] ARANHA, P. E., DOS SANTOS, M., ROMERA, S. *et al.* “Synthesis, characterization, and spectroscopic studies of tetradentate Schiff base chromium(III) complexes”, *Polyhedron* v. 26, pp. 1373–1382, 2007.

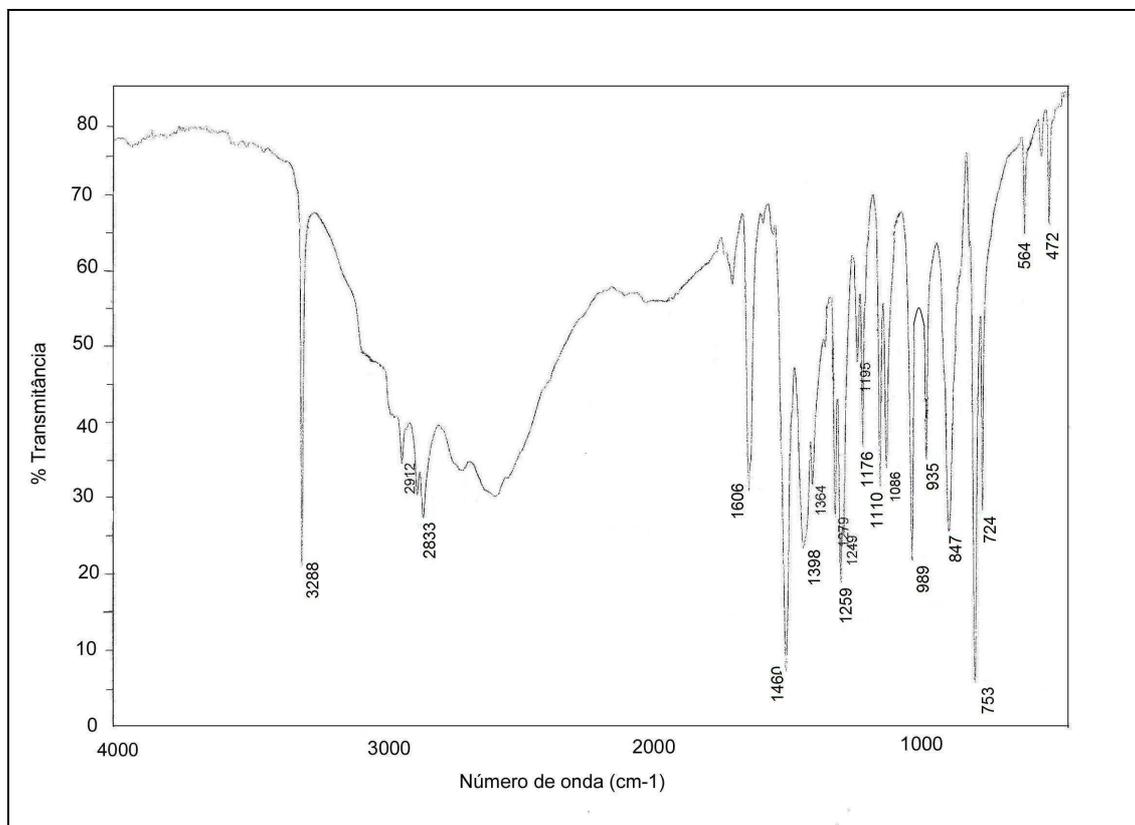
- [45] NEVES, A., ERTHAL, S. M. D., VENCATO, I., *et al.* “ Synthesis, Crystal Structure and Electrochemical and Spectrochemical properties of the New Manganese(III) Complex $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{BBPEN})]\text{PF}_6$ ”, *Inorganic Chemistry* v. 31, pp. 4749-4755, 1992.
- [46] BILLMAN, J. H., CORMAN, L. C. “Imidazolines – 2-Substituted 1,3-Bis-(o-hydroxybenzyl)-imidazolines”, *Journal of Medicinal Chemistry* v. 6, pp. 701-705, 1963.
- [47] NORMA ASTM G 31-72: “*Laboratory immersion Corrosion Testing of Metals*”.
- [48] AVCI, G. “Inhibitor effect of N,N'-methylenediacrylamide on corrosion behavior of mild steel in 0.5M HCl”, *Materials Chemistry and Physics* v. 112, pp. 234-238, 2008.
- [49] LI, P., TAN, T. C., LEE, J. Y. “Grey Relational Analysis of Amine Inhibition of Mild Steel Corrosion in Acids”, *Corrosion* v. 53, pp.186-194, 1997.
- [50] CARDOSO, S. P., GOMES, J. A. C. P., HOLLAUER, E. *et al.*, “Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão”, *Química Nova* v. 28, pp. 756-760, 2005.

APÊNDICE A

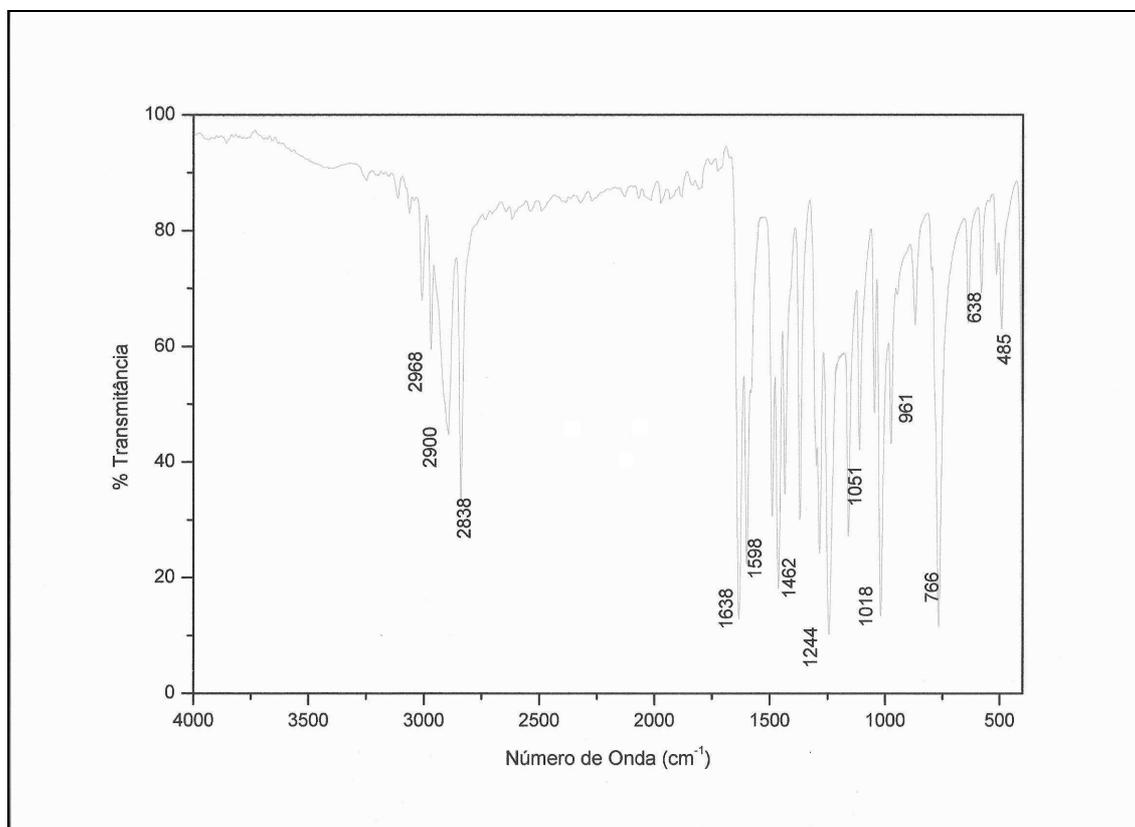
A1 - Espectro de Infravermelho do composto Salen



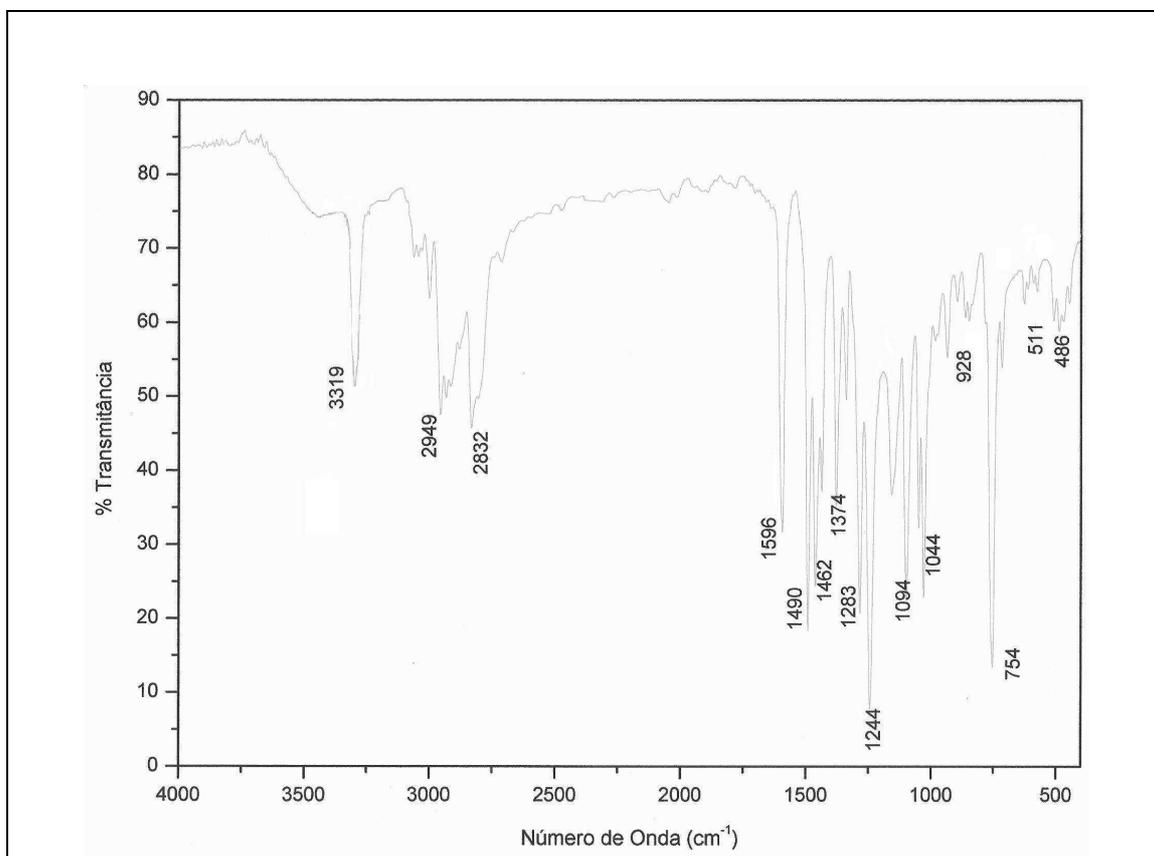
A2 - Espectro de Infravermelho do composto Salen Reduzido



A3 - Espectro de Infravermelho do composto MeSalen



A4 - Espectro de Infravermelho do composto MeSalen Reduzido



APÊNDICE B

Valores do Potencial de corrosão e Resistência de polarização das medidas realizadas em triplicata para o sistema aço carbono/HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença dos diferentes inibidores avaliados.

1 - Potencial de Corrosão:

Valores do Potencial de corrosão (mV) obtidos para a solução de HCl 1 mol L⁻¹
(Branco)

Solução	E1	E2	E3
HCl 1 mol L ⁻¹	-497	-493	-497

Valores do Potencial de corrosão (mV) obtidos na presença dos inibidores Salen, salicilaldeído, etilenodiamina e mistura de salicilaldeído e etilenodiamina

Solução	E1	E2	E3
Etilenodiamina 5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	-503	-500	-499
Salicilaldeído 10 ⁻² mol L ⁻¹	-511	-502	-502
Mistura de Salicilaldeído 10 ⁻² mol L ⁻¹ + Etilenodiamina 5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	-512	-508	-505
Salen 5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹	-510	-511	-508

Valores do Potencial de corrosão (mV) obtidos na presença de diferentes concentrações do inibidor Salen reduzido

[Salen Reduzido]	E1	E2	E3
5 x 10 ⁻⁵	-495	-492	-485
5 x 10 ⁻⁴	-497	-493	-495
10 ⁻³	-498	-497	-498
2,5 x 10 ⁻³	-496	-486	-492
5 x 10 ⁻³	-499	-496	-497
10 ⁻²	-497	-496	-496

Valores do Potencial de corrosão (mV) obtidos na presença de diferentes concentrações do inibidor MeSalen reduzido

[MeSalen Reduzido]	E1	E2	E3
5×10^{-5}	-492	-489	-490
5×10^{-4}	-501	-499	-500
10^{-3}	-497	-494	-488
$2,5 \times 10^{-3}$	-496	-488	-494
5×10^{-3}	-496	-482	-491

2- Valores de Rp obtidos nos diagramas de impedância eletroquímica:

Valores de Rp ($\Omega \text{ cm}^2$) obtidos para a solução de HCl 1 mol L^{-1} (Branco)

Solução	Rp 1	Rp 2	Rp 3
HCl 1 mol L^{-1}	17	16	14

Valores de Rp ($\Omega \text{ cm}^2$) obtidos na presença dos inibidores Salen, salicilaldeído, etilenodiamina e mistura de salicilaldeído e etilenodiamina

Solução	Rp 1	Rp 2	Rp 3
Etilenodiamina $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	19	19	16
Salicilaldeído $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	40	35	37
Mistura de Etilenodiamina $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ e Salicilaldeído $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$	48	39	43
Salen $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	54	55	48

Valores de Rp ($\Omega \text{ cm}^2$) obtidos na presença do inibidor Salen reduzido em diferentes concentrações

[Salen Reduzido]	Rp 1	Rp 2	Rp 3
5×10^{-5}	20	18	20
5×10^{-4}	39	37	32
10^{-3}	54	47	49
$2,5 \times 10^{-3}$	130	109	122
5×10^{-3}	308	296	280
10^{-2}	321	296	319

Valores de Rp ($\Omega \text{ cm}^2$) obtidos na presença do inibidor MeSalen reduzido em diferentes concentrações

[MeSalen Reduzido]	Rp 1	Rp 2	Rp 3
5×10^{-5}	49	47	45
5×10^{-4}	59	40	55
10^{-3}	206	175	182
$2,5 \times 10^{-3}$	449	539 (*)	-
5×10^{-3}	801	856 (*)	-

(*) Em virtude da grande dispersão dos dados na região de baixa frequência foram utilizadas apenas duas medidas e para fins de cálculo foram utilizados os valores de Rp1.

3 – Ensaio de Perda de Massa

Valores da taxa de corrosão (mpy) obtidos na ausência e presença dos inibidores Salen e Mistura de salicilaldeído e etilenodiamina.

Solução	Tempo de imersão (h)	TC 1	TC 2	TC média
Branco	2	1502	1484	1493
$5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Salen		460	494	477
$5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ etilenodiamina + $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ salicilaldeído		505	490	498
Branco	24	1312	1350	1331
$5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ Salen		267	304	286
$5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ etilenodiamina + $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ salicilaldeído		245	241	243

* Onde TC (Taxa de Corrosão).

Valores da taxa de corrosão (mpy) obtidos na ausência e presença do inibidor Salen reduzido na concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Solução	Tempo de imersão (h)	TC 1	TC 2	TC média
Branco	2	1458	1583	1521
Salen Reduzido		307	324	316
Branco	6	1577	1612	1595
Salen Reduzido		263	261	262
Branco	24	1161	1112	1136
Salen Reduzido		55	68	62

Valores da taxa de corrosão (mpy) obtidos na ausência e presença do inibidor MeSalen reduzido na concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$

Solução	Tempo de imersão (h)	TC 1	TC 2	TC média
Branco	2	1610	1597	1604
MeSalen Reduzido		113	92	103
Branco	6	1471	1483	1477
MeSalen Reduzido		102	92	97
Branco	24	1039	1155	1097
MeSalen Reduzido		29	28	29