



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA

PROJETO FINAL DE CURSO

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE DERIVADOS DE TIOUREIA E UREIA COMO
INIBIDORES DE CORROSÃO PARA O AÇO CARBONO 1020 EM MEIO ÁCIDO**

Por: Vanessa Rayol de Araujo

Orientadora: Eliane D'Elia, D.Sc.

Rio de Janeiro
Dezembro de 2013

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE DERIVADOS DE TIOUREIA E UREIA COMO
INIBIDORES DE CORROSÃO PARA O AÇO CARBONO 1020 EM MEIO ÁCIDO**

VANESSA RAYOL DE ARAUJO

Projeto final de curso submetido ao corpo docente do Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro (IQ/UFRJ) como parte integrante dos requisitos necessários a obtenção do diploma de graduação em química com atribuições tecnológicas.

APROVADA POR:

Orientadora Prof^a. D.Sc. Eliane D'Elia – IQ/UFRJ

Prof. D.Sc. Emerson Schwingel Ribeiro – IQ/UFRJ

M.Sc. Mariana Magalhães Marques – IQ/UFRJ

Rio de Janeiro
Dezembro de 2013

“A verdadeira viagem de descobrimento
não consiste em procurar novas paisagens,
mas sim, em ter novos olhos.”

Marcel Proust

Agradecimentos

A Deus, por estar sempre comigo;

A minha amada avó Ignez, por toda dedicação, amor e cuidado. E pelos incansáveis ensinamentos, os quais carregarei comigo por toda vida;

A minha mãe Hilda e minha irmã Viviane, por todo amor, suporte e paciência durante essa longa jornada;

A toda minha família, pelo intenso apoio;

Às amigas Elizabeth Teixeira, Juliana Castro e Tatiana Lopez, por toda amizade e momentos compartilhados;

A todos do Laboratório de Eletroquímica e Eletroanálise, pela ajuda;

Aos demais amigos, por todo companheirismo, amizade e incentivo;

À professora Eliane D'Elia, por toda orientação;

À banca examinadora, pelas contribuições a esse trabalho;

A todos que de alguma forma contribuíram para minha formação acadêmica e individual.

RESUMO

ARAÚJO, Vanessa Rayol. **ESTUDO COMPARATIVO ENTRE DERIVADOS DE TIOUREIA E UREIA COMO INIBIDORES DE CORROSÃO PARA O AÇO CARBONO 1020 EM MEIO ÁCIDO**. Orientadora: Eliane D'Elia, D.Sc., Instituto de Química, UFRJ, Rio de Janeiro, 2013. Projeto Final de Curso.

Vários inibidores de corrosão vêm sendo estudados para conter o problema de oxidação em ligas metálicas. Atualmente tem-se buscado compostos ambientalmente adequados capazes de reduzir ou eliminar o uso de solventes tóxicos ou a geração de produtos e subprodutos nocivos ao ambiente. Muitas das substâncias utilizadas hoje como inibidores possuem átomos de nitrogênio, oxigênio e/ou enxofre em sua composição, pois sabe-se que a presença de grupamentos polares favorece a proteção da superfície metálica contra a corrosão.

O presente trabalho visou estudar e comparar o efeito inibidor das moléculas de N,N'-dibenziltioureia (DBTU) e N,N'-dibenzilureia (DBU) no processo de corrosão do aço carbono 1020 em meio de ácido clorídrico 1 mol L⁻¹. Os estudos comparativos foram feitos através de ensaios gravimétricos, medidas de impedância eletroquímica, curvas de polarização catódica e anódica, análise de superfície por microscopia eletrônica e cálculos teóricos baseados na teoria do funcional da densidade (DFT) utilizando o funcional B3LYP e o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr para melhor entendimento da interação química metal/inibidor.

Através deste estudo observou-se que o inibidor N,N'-dibenziltioureia (DBTU) age formando um filme sobre a superfície metálica conforme o modelo de isoterma de adsorção de Langmuir. Com base nesse resultado foi possível calcular parâmetros termodinâmicos como a constante de adsorção (K_{ads}) e a energia livre padrão de adsorção (ΔG°_{ads}) da molécula sobre a superfície do metal.

Resultados de perda de massa, curvas de polarização e diagramas de impedância eletroquímica indicaram que o composto N,N'-dibenziltioureia apresenta uma eficiência de inibição à corrosão metálica consideravelmente maior se comparado à molécula de N,N'-dibenzilureia. Ainda, através das taxas de corrosão de cada substância em diferentes temperaturas, foi possível calcular e comparar as energias de ativação do processo de corrosão do aço carbono 1020 na presença e ausência de ambos os inibidores.

A maior capacidade da tioureia em reduzir a taxa de corrosão do aço pode estar associada à presença do átomo de enxofre em sua estrutura, fato corroborado pelos cálculos teóricos.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 Corrosão.....	14
2.1.1 Corrosão Eletroquímica	14
2.1.2 Corrosão Química	15
2.1.3 Corrosão Eletrolítica	15
2.2 Meios Corrosivos	15
2.3 Inibidores de Corrosão	16
2.3.2 Inibidores Catódicos	17
2.3.3 Inibidores de Adsorção	17
2.4 Mecanismo de ação dos inibidores.....	18
2.4.1 Adsorção Física.....	18
2.4.2 Adsorção Química.....	18
2.5 Tioureas e Ureias Como Inibidores de Corrosão	19
2.6 Revisão Sobre Métodos Experimentais	20
2.6.1 Curvas de Polarização	20
2.6.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	21
2.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	22
2.6.4 Cálculos Teóricos	23
3. OBJETIVO.....	24
4. MATERIAIS E MÉTODOS	24
4.1 Materiais	24
4.2 Métodos	25
4.2.1 Ensaios Gravimétricos Com Variação do Tempo de Imersão	25
4.2.2 Ensaios Gravimétrico Com Variação da Temperatura.....	26
4.2.3 Determinação do Potencial de Circuito Aberto	27
4.2.4 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	27
4.2.5 Ensaio de Polarização Eletroquímica.....	30

4.2.6	Análise de Superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura	31
4.2.7	Cálculos Teóricos	31
5.	RESULTADOS	32
5.1	Resultados de Perda de Massa e Eficiência de Inibição Com Variação do Tempo de Imersão.....	32
5.2	Resultados de Perda de Massa e Eficiência de Inibição Com Variação da Temperatura.	33
5.3	Espectros de Impedância Eletroquímica.....	36
5.4	Curvas de Polarização Anódica e Catódica	40
5.5	Análise de Superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura	42
5.6	Cálculos Teóricos.....	42
6.	CONCLUSÕES	45
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	46
8.	ANEXOS	50
8.1	Síntese da N,N'-dibenziltiourea e da N,N'-dibenzilureia.....	50
8.2	Caracterização das moléculas de N,N'-dibenziltiourea e N,N'-dibenzilureia	52
8.2.1	Espectros de RMN ¹ H e Infravermelho para a N,N'-dibenziltiourea	52
8.2.2	Espectros de RMN ¹ H, RMN ¹³ C e Infravermelho para a N,N'-dibenzilureia	53

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Curva de polarização esquemática representando o potencial de corrosão do eletrodo contra o logaritmo da densidade de corrente..... 21
- Figura 2:** Diagramas representativos de Nyquist (A) e Bode (B) para um sistema eletroquímico..... 22
- Figura 3:** Arranjo experimental para as medidas de impedância eletroquímica..... 28
- Figura 4:** Circuito elétrico equivalente à interface metal-eletrólito..... 28
- Figura 5:** Gráfico de Arrhenius, $\log W_{\text{corr}} \times 1/T$, na ausência (branco) e presença do inibidor DBTU a $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 35
- Figura 6:** Gráfico de Arrhenius, $\log W_{\text{corr}} \times 1/T$, na ausência (branco) e presença do inibidor DBU a $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 35
- Figura 7:** Diagrama de Nyquist para o aço carbono em meio corrosivo de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} contendo 3 % (v/v) de etanol na ausência (branco) e presença do inibidor N,N'-dibenziltiourea nas concentrações de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 37
- Figura 8:** Diagrama de Nyquist para o aço carbono em meio corrosivo de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} contendo 3 % (v/v) de etanol na ausência (branco) e presença do inibidor N,N'-dibenzilureia nas concentrações de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 37
- Figura 9:** Isoterma de Langmuir para a interação entre a DBTU e a superfície do aço carbono 1020..... 39
- Figura 10:** Curva de polarização para o aço carbono em meio corrosivo de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} contendo 3 % (v/v) de etanol na ausência (branco) e presença do inibidor N,N'-

dibenziltiourea nas concentrações de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 40

Figura 11: Curva de polarização para o aço carbono em meio corrosivo de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} contendo 3 % (v/v) de etanol na ausência (branco) e presença do inibidor N,N'-dibenzilureia nas concentrações de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ 40

Figura 12: Resultados de microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço carbono 1020 para os ensaios na ausência (Figura 12.A) e presença dos inibidores N,N'-dibenziltiourea a $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 12.B) e N,N'-dibenzilureia a $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (Figura 12.C)..... 42

Figura 13: Orbitais HOMO e LUMO para a DBTU ((A) e (B)) e DBU ((C) e (D)), respectivamente..... 44

Figura 14: Esquema reacional para a síntese de N,N'-dibenziltiourea a partir de BITC e 1-fenilmetilamina..... 50

Figura 15: Esquema reacional para a síntese de N,N'-dibenzilureia a partir da N,N'-dibenziltiourea..... 51

Figura 16: Espectro de RMN ^1H para o inibidor N,N'-dibenziltiourea..... 52

Figura 17: Espectro de infravermelho para o inibidor N,N'-dibenziltiourea..... 53

Figura 18: Espectro de RMN ^1H para o inibidor N,N'-dibenzilureia..... 53

Figura 19: Espectro de RMN ^{13}C para o inibidor N,N'-dibenzilureia..... 54

Figura 20: Espectro de infravermelho para o inibidor N,N'-dibenzilureia..... 54

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Principais diferenças entre a adsorção física e a quimissorção	19
Tabela 2: Resultados de perda de massa e eficiência de inibição para a N,N'-dibenziltiourea nas concentrações de 1×10^{-5} mol L ⁻¹ , 5×10^{-5} mol L ⁻¹ , 1×10^{-4} mol L ⁻¹ e 2×10^{-4} mol L ⁻¹ para os tempos de imersão de 6, 24 e 48 horas	32
Tabela 3: Resultados de perda de massa e eficiência de inibição para a N,N'-dibenzilureia nas concentrações de 1×10^{-5} mol L ⁻¹ , 5×10^{-5} mol L ⁻¹ , 1×10^{-4} mol L ⁻¹ e 2×10^{-4} mol L ⁻¹ para os tempos de imersão de 6, 24 e 48 horas	32
Tabela 4: Resultados de perda de massa e eficiência de inibição para a N,N'-dibenziltiourea nas concentrações de 1×10^{-4} mol L ⁻¹ e 2×10^{-4} mol L ⁻¹ a 35 °C, 45 °C, 55 °C e 65 °C	33
Tabela 5: Resultados de perda de massa e eficiência de inibição para a N,N'-dibenzilureia nas concentrações de 1×10^{-4} mol L ⁻¹ e 2×10^{-4} mol L ⁻¹ para as temperaturas de 35 °C, 45 °C, 55 °C e 65 °C	33
Tabela 6: Valores de energia de ativação (Ea) e de coeficiente de correlação obtidos a partir de regressão linear da curva log Wcorr x 1/T para os inibidores N,N'-dibenziltiourea e N,N'-dibenzilureia a 2×10^{-4} mol L ⁻¹	36
Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica em meio corrosivo de ácido clorídrico 1 mol L ⁻¹ contendo 3 % (v/v) de etanol na ausência (branco) e presença dos inibidores N,N'-dibenziltiourea (DBTU) e N,N'-dibenzilureia (DBU) nas concentrações de 1×10^{-5} mol L ⁻¹ , 5×10^{-5} mol L ⁻¹ , 1×10^{-4} mol L ⁻¹ e 2×10^{-4} mol L ⁻¹	37
Tabela 8: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização na ausência (branco) e presença dos inibidores N,N'-dibenziltiourea e N,N'-dibenzilureia nas concentrações de 1×10^{-5} mol L ⁻¹ , 5×10^{-5} mol L ⁻¹ , 1×10^{-4} mol L ⁻¹ e 2×10^{-4} mol L ⁻¹	40
Tabela 9: Parâmetros quânticos para DBTU e DBU por DFT/6-11G(d,p).....	42

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

DBTU	N,N'-dibenziltioureia
DBU	N,N'-dibenzilureia
BITC	Isotiocianato de benzila
ASTM	American Society for Testing and Materials
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
C_{dl}	Capacitância da dupla camada elétrica
E_{corr}	Potencial de corrosão
W_{corr}	Taxa de corrosão
A	Constante pré-exponencial
R	Constante universal dos gases, $8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
T	Temperatura, K
ECS	Eletrodo de calomelano saturado
β_a	Constante de Tafel anódica
β_c	Constante de Tafel catódica
EI	Eficiência de inibição
j_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
R_{ct}	Resistência de polarização
R_s	Resistência elétrica da solução eletrolítica
<i>FRA</i>	Frequence Response Analysis
$f_{m\acute{a}x}$	Frequência máxima para o arco capacitivo
<i>GPES</i>	General Purpose Electrochemical System
θ	Grau de recobrimento
K_{ads}	Constante de equilíbrio para a reação de adsorção
ΔG°_{ads}	Energia livre padrão de adsorção

$\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$	Entalpia de adsorção
E_a	Energia de ativação
E_{HOMO}	Energia do orbital molecular mais alto ocupado
E_{LUMO}	Energia do orbital molecular mais baixo desocupado
ΔE	Diferença de energia $E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}}$ (gap de energia)
μ	Momento de dipolo
η	Dureza global
ΔN	Fração de elétrons transferidos

1. INTRODUÇÃO

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transporte, nos meios de comunicação, na odontologia, na medicina e em obras de arte como monumentos e esculturas¹. Na maioria dos casos torna-se impossível sua remoção, sendo, portanto, a prevenção e o controle as melhores formas de evitar os danos causados pelos processos corrosivos.

Estima-se que no Brasil os gastos com produtos e tratamentos de combate à corrosão cheguem a US\$ 10 bilhões anuais, sendo que boa parte deles aplica-se à indústria petrolífera². Atualmente, a busca por novas soluções visa aliar a proteção anticorrosiva à preservação ambiental.

O fenômeno da corrosão pode ser definido como a deterioração espontânea de um material por ação do meio ambiente, aliada, ou não, a esforços mecânicos^{1,3}. No caso de um metal, quando isto ocorre, o material perde suas características essenciais, tais como resistência mecânica, elasticidade e ductilidade, e o produto formado é extremamente pobre em termos dessas propriedades⁴.

Dentre os métodos mais utilizados na tentativa de minimizar o processo corrosivo tem-se o aumento da resistência dos materiais por implantação de sistemas de proteção catódica e anódica e o uso de revestimentos e de substâncias inibidoras. O uso de inibidores de corrosão caracteriza-se como um método de grande interesse, pois tais substâncias são capazes de atuar promovendo a formação de um filme protetor na interface entre o metal e o meio corrosivo que impede ou minimiza a ação eletroquímica.

A maioria dos inibidores de corrosão atua através de um processo de adsorção sobre a superfície metálica, formando uma verdadeira barreira física que contribui para a inibição das reações catódicas e/ou anódicas. A eficiência destes compostos é afetada por fatores como tamanho da molécula, concentração do inibidor, temperatura do sistema, tempo de contato entre o inibidor e a superfície metálica e a composição do meio.

Este trabalho, portanto, teve como objetivo estudar o efeito inibidor dos compostos N,N'-dibenziltiourea (DBTU) e N,N'-dibenzilureia (DBU) no processo de corrosão do aço carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L⁻¹.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Corrosão

Pode-se definir corrosão como a deterioração de um material metálico ou não metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, associada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o meio operacional representa alterações prejudiciais, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para uso.

O processo de corrosão é resultado de reações geralmente espontâneas que ocorrem na superfície de separação entre o metal e o meio em que ele se encontra, podendo acontecer de diferentes maneiras, considerando a aparência ou a forma de ataque e as diversas causas. De acordo com essas propriedades, o processo corrosivo pode ser classificado segundo sua morfologia, suas causas, os fatores mecânicos que o geram e a localização do ataque. Além disso, a corrosão também pode ser classificada de acordo com o meio corrosivo e o material em que ocorre, sendo, neste caso, considerado um processo químico, eletroquímico ou eletrolítico.

2.1.1 Corrosão Eletroquímica

A corrosão eletroquímica é um processo espontâneo, passível de ocorrer quando o material está em contato com um condutor iônico (eletrólito), onde acontecem, simultaneamente, reações anódicas e catódicas. É o processo corrosivo mais frequente na natureza e se caracteriza por ocorrer necessariamente em meio aquoso, na maioria das vezes à temperatura ambiente e com a formação de uma pilha de corrosão.

Generalizando para um metal M qualquer, as possíveis reações anódica e catódica que ocorrem no meio corrosivo são, respectivamente, a oxidação do metal e a redução do íon H^+ (quando em meio ácido) e/ou do oxigênio.

- Reação anódica – oxidação do metal: $M \rightarrow M^{n+} + n e^-$
- Reações catódicas:
 - Redução do íon H^+ : $n H^+ + n e^- \rightarrow n/2 H_2$
 - Redução do oxigênio (em meio ácido): $n/4 O_2 + n H^+ + n e^- \rightarrow n/2 H_2O$
 - Redução do oxigênio (meio neutro ou alcalino): $n/4 O_2 + n/2 H_2O + n e^- \rightarrow n OH^-$

Assim, a corrosão eletroquímica será tanto mais intensa quanto maior for a acidez do sistema e, dependendo do material metálico, quanto maior for a concentração de oxigênio no meio corrosivo¹.

2.1.2 Corrosão Química

A corrosão química, ou corrosão seca, corresponde ao ataque de um agente químico diretamente sobre o material, sem transferência de elétrons de uma área para outra. No caso de um metal, o processo consiste em uma reação química entre o meio corrosivo e o material, sem a geração de corrente elétrica, resultando na formação de um produto de corrosão sobre a sua superfície do metal.

Esse tipo de processo corrosivo é favorecido por ambientes com elevadas temperaturas.

2.1.3 Corrosão Eletrolítica

Este tipo de corrosão se caracteriza por ser um processo eletroquímico que se dá com a aplicação de corrente elétrica externa, ou seja, trata-se de uma corrosão não espontânea. Tal fenômeno é provocado por correntes de fuga e ocorre frequentemente em poços de petróleo.

2.2 Meios Corrosivos

Os meios corrosivos mais comumente encontrados são a atmosfera, águas naturais, solo e produtos químicos, e, em menor escala, alimentos, substâncias fundidas, solventes orgânicos, madeira e plásticos¹.

A corrosão em meios aquosos é a mais comum e isto é esperado uma vez que a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, no qual a água é o principal solvente. A própria corrosão atmosférica, que é uma das mais incidentes, ocorre pela condensação da umidade na superfície do metal⁵.

Nos materiais metálicos em contato com a água, o processo de corrosão é dependente das várias substâncias que podem estar presentes, tais como gases e/ou sais dissolvidos, matéria orgânica, microorganismos e sólidos suspensos. A adição de produtos químicos pode

aumentar ou diminuir sua ação corrosiva. Íons cloreto, por exemplo, quando dissolvidos em água aumentam consideravelmente seu poder de corrosão⁶. Na apreciação do caráter corrosivo da água deve-se considerar também o pH, a temperatura e a ação mecânica¹.

Para o aço carbono, a corrosão se dá principalmente por meio de reações com o ferro, componente de maior percentual nesta liga. Atualmente, os efeitos da proteção do aço por diferentes tipos de inibidores de corrosão orgânicos têm sido extensivamente estudados.

2.3 Inibidores de Corrosão

Um inibidor de corrosão é, por definição, uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão¹. O uso de inibidores é um dos métodos mais utilizados na proteção contra a corrosão metálica, especialmente em meio ácido⁷.

A maioria dos inibidores utilizados na indústria são compostos orgânicos contendo grupamentos fortemente polares, átomos de oxigênio, nitrogênio e/ou enxofre, por meio dos quais eles adsorvem sobre a superfície do metal. Dentre estas substâncias pode-se citar os aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, ureia e tioureia substituídas¹.

Existem diferentes classificações para os inibidores, entre as quais aquelas baseadas na composição e no comportamento. Segundo a composição, os inibidores podem ser classificados em orgânicos e inorgânicos e, quanto ao comportamento, podem ser divididos em anódicos, catódicos, mistos e de adsorção.

2.3.1 Inibidores Anódicos

Os inibidores anódicos atuam reprimindo reações de oxidação, ou seja, retardam ou impedem a reação do anodo. Funcionam formando um filme aderente, extremamente insolúvel e de alta resistividade elétrica na superfície do metal, que favorece a polarização anódica^{1,8}.

Quando se empregam inibidores anódicos deve-se ter o cuidado de usar a quantidade adequada para a proteção, pois para cada inibidor há uma concentração crítica acima da qual não há inibição. Em contrapartida, se a quantidade do inibidor for abaixo dessa concentração,

o produto insolúvel e protetor não se forma em toda a extensão do substrato metálico, podendo ocorrer corrosão localizada nas áreas não protegidas.

Inibidores anódicos, por modificarem o potencial do sistema para um valor mais positivo, são também denominados passivadores.

2.3.2 Inibidores Catódicos

De maneira geral, os inibidores catódicos atuam através da formação de um produto pouco solúvel sobre os sítios catódicos, produzindo um filme sobre a superfície metálica que limita a capacidade de difusão do hidrogênio e/ou oxigênio e a condução de elétrons.

A principal diferença entre inibidores catódicos e anódicos reside na influência que cada um exerce sobre o potencial de corrosão do metal. Inibidores catódicos deslocam o potencial do sistema para valores mais negativos.

2.3.3 Inibidores de Adsorção

Inibidores de adsorção têm a capacidade de formar películas protetoras sobre as áreas anódicas e catódicas do metal, interferindo tanto nas reações de oxidação quanto nas reações de redução. A eficiência destes inibidores em meio ácido está diretamente relacionada com a sua capacidade de formar e manter o filme sobre a superfície metálica, sendo determinada por fatores como a concentração do inibidor, temperatura, velocidade e composição do fluido do sistema, natureza da superfície metálica e tempo de contato entre o inibidor e o metal, os quais podem afetar o número de moléculas adsorvidas na superfície^{9,10}.

Para inibidores formadores de precipitados, o aumento da temperatura diminui a tendência de adsorção, pois aumenta a solubilidade dos sólidos formados. Em meios ácidos, a temperatura é um fator crucial e sempre irá aumentar a cinética do processo corrosivo⁸. O processo de adsorção também dependerá do equilíbrio entre as moléculas adsorvidas e em solução. Isto indica que um aumento da concentração das moléculas de inibidor em solução acarreta em um aumento na densidade de moléculas adsorvidas na superfície do metal. Assim, quanto mais forte for a interação entre o inibidor o metal, menor será a concentração requerida para a cobertura de toda a superfície a ser protegida.

2.4 Mecanismo de ação dos inibidores

A maioria dos inibidores de corrosão possui, no mínimo, um heteroátomo de nitrogênio, enxofre, oxigênio ou fósforo, que é considerado o centro reacional para o processo de quimissorção. Além da polaridade, a orientação, a forma e a carga elétrica na molécula também determinam o grau de adsorção e, portanto, a eficiência do inibidor.

O ferro, maior componente das ligas de aço carbono, também apresenta uma grande afinidade de coordenação à heteroátomos através de interações com grupos fenólicos e grupos C=N. O mecanismo de adsorção pode tanto envolver os átomos eletronegativos de N, O, S como os elétrons π das ligações conjugadas¹¹.

Segundo GUEDES, as interações entre o adsorvato e o adsorvente podem ser a fisissorção e a quimissorção¹².

2.4.1 Adsorção Física

Neste tipo de adsorção a interação entre as moléculas do inibidor e da superfície metálica é fraca, com ligações do tipo intermoleculares, baseadas em interações eletrostáticas, como as de dipolo. Normalmente, a fisissorção ocorre a baixas temperaturas, rapidamente e é reversível¹³. Além disso, o processo de adsorção física é invariavelmente exotérmico e a entalpia de adsorção está na faixa observada para as entalpias de condensação ou evaporação dos gases.

As moléculas podem ser adsorvidas sobre moléculas já retidas sobre o metal, formando multicamadas.

2.4.2 Adsorção Química

A quimissorção ocorre quando há uma interação química entre a molécula do meio e o sólido. Neste caso, as forças de ligação são de natureza covalente ou até iônica e ocorre uma ligação química entre a substância adsorvida e o adsorvente, o que altera a estrutura eletrônica da molécula, tornando-a extremamente reativa¹⁴.

Ao contrário da adsorção física, as temperaturas deste processo são altas e este tipo de adsorção pode ser irreversível. As entalpias são na ordem das de reação e podem ser até

endotérmicas, quando ocorre a dissociação da molécula, causando o aumento do grau de liberdade e valores positivos para entropia e entalpia^{14,15}.

Uma determinada substância pode ser adsorvida fisicamente a baixas temperaturas e quimicamente em temperaturas mais elevadas. Em temperaturas intermediárias, ambos os processos podem ocorrer simultaneamente¹⁶.

A Tabela 1 mostra, resumidamente, as principais diferenças entre a adsorção física e a quimissorção.

Tabela 1: Principais diferenças entre a adsorção física e a quimissorção.

Fisissorção	Quimissorção
Valor de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ até -20 kJ mol^{-1}	Valor de $\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$ igual ou maior que -40 kJ mol^{-1}
Não específica	Altamente específica
Mono ou multicamadas	Formação apenas de monocamadas
Moléculas adsorvidas não sofrem dissociação	Pode ocorrer a dissociação das moléculas
Ocorre em baixas temperaturas	Ocorre em altas temperaturas
Processo rápido e reversível	Pode ser irreversível
Não há a transferência de elétrons, mas pode ocorrer a polarização do adsorvato	Há a transferência de elétrons, levando à formação de ligações químicas

FONTE: RUTHVEN, 1984.

2.5 Tioureias e Ureias Como Inibidores de Corrosão

Tioureias e os seus derivados têm sido estudados como inibidores orgânicos de corrosão por um longo tempo, especialmente para o aço carbono¹⁷.

EBENSO *et al* observaram que compostos que contém o grupo tiocarbonil, como tioureias e seus derivados, apresentam maior eficiência na inibição da corrosão do aço carbono do que sistemas químicos similares que não os contêm, como os derivados de ureia. Segundo eles, esta melhor eficiência está intrinsecamente associada à capacidade de as moléculas de tioureia adsorverem na superfície metálica¹⁸.

Corroborando este fato, FANG e LI observaram uma correlação entre a eficiência de inibição e as energias dos orbitais HOMO e LUMO das moléculas. Segundo os autores, a presença do grupo tiocarbonil favorece a transferência do centro de coordenação do nitrogênio para o enxofre, permitindo uma interação química mais efetiva através de ligação

covalente coordenada com possibilidades de retrodoação entre o átomo de enxofre e os átomos na superfície metálica através de adsorção química¹⁹.

Estudos feitos por ÖZCAN, DEHRI e ERBILOS compararam o comportamento das moléculas de tiourea, metiltiourea e feniltiourea sobre a corrosão do aço carbono em solução 0,1 mol L⁻¹ de H₂SO₄. Resultados mostraram que estes compostos apresentam, em geral, uma boa eficiência de inibição frente ao processo corrosivo e que a substituição de um átomo de hidrogênio do grupo amino da molécula de tiourea por grupos metil e fenil causa um aumento do poder inibidor, sendo, dentre estes, a feniltiourea mais eficiente²⁰.

SHETTY *et al* investigaram o poder de inibição da N-(furfuril)-N'-fenil tiourea sobre a corrosão do aço carbono em solução de HCl 0,01 mol L⁻¹ utilizando a técnica de polarização potenciodinâmica. Resultados mostraram que esta molécula atua como um inibidor anódico eficaz para o aço em meio ácido, apresentando eficiências de inibição superiores a 93 % a 28 °C e 50 °C⁷.

Além destes, estudos realizados por HOSSEINI e AZIMI sobre o efeito da 1-metil-3-piridin-2-il-tiourea na resistência à corrosão do aço carbono em solução 0,5 mol L⁻¹ de H₂SO₄ mostraram que este composto foi capaz de atuar satisfatoriamente como um inibidor de corrosão misto, afetando tanto a reação de dissolução do aço quanto a de despreendimento de hidrogênio no meio ácido. Os valores de eficiência de inibição foram diretamente dependentes da concentração da substância, sendo, para os ensaios de 6 horas de imersão, superiores a 95 %²¹.

2.6 Revisão Sobre Métodos Experimentais

2.6.1 Curvas de Polarização

Os ensaios de polarização permitem avaliar o comportamento que um material assume quando submetido a perturbações de potencial ou densidade de corrente, fornecendo respostas em função do tipo de perturbação empregada⁵.

A técnica de polarização eletroquímica consiste na aplicação de sobretensões em relação ao potencial de corrosão do metal, tanto no sentido anódico quanto no sentido catódico, medindo-se as correntes associadas a esse processo. A polarização do eletrodo é um efeito global de todas as reações que ocorrem simultaneamente sobre ele.

As curvas de polarização obtidas experimentalmente são influenciadas pelas alterações do eletrólito junto à interface metal-solução e pelas alterações que ocorrem na superfície do metal. A representação destes dados em um gráfico de potencial de corrosão contra logaritmo da densidade de corrente fornece a curva de polarização, como mostrado na Figura 1.

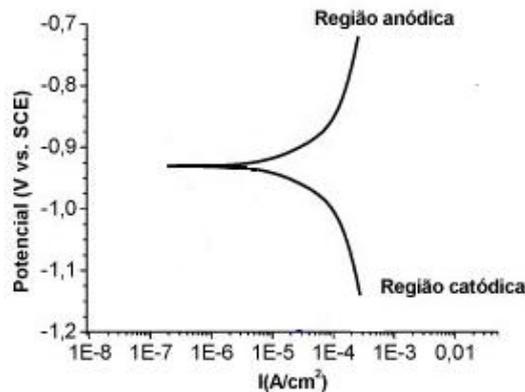


Figura 1: Curva de polarização esquemática representando o potencial de corrosão do eletrodo contra o logaritmo da densidade de corrente.

Estas curvas possuem muitas aplicações no estudo cinético dos comportamentos dos materiais frente à corrosão⁵. Em relação ao desempenho de um inibidor, pode-se verificar se uma substância favorece ou não a inibição do processo corrosivo a partir da observação do potencial de corrosão e da comparação dos valores da densidade de corrente obtidos na polarização com e sem inibidor.

2.6.2 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A espectroscopia de impedância é uma técnica não estacionária que emprega sinais de pequena amplitude para perturbar o potencial ou a corrente aplicada a um sistema eletroquímico. A utilização destes pequenos sinais permite uma análise dos resultados que são fornecidos na forma senoidal, podendo diferir do sinal aplicado em fase e amplitude⁵.

A impedância pode então ser definida como a medida da relação entre uma perturbação do potencial, ΔE , e a resposta do sistema em variação de corrente, ΔI , e, a partir destes dados, o sistema pode ser modelado como um circuito elétrico contendo capacitores, indutores e resistores, que representam cada um dos fenômenos eletroquímicos que ocorrem na célula.

Resultados de impedância podem ser representados por dois tipos de gráficos: o diagrama de Nyquist e o diagrama de Bode, como mostrado na Figura 2, onde R_{Ω} é a resistência elétrica da solução e R_{ct} é a resistência de transferência de carga. O diagrama de Nyquist apresenta o componente imaginário da impedância (Z'') contra o componente real da impedância (Z'), tendo as frequências, ω , como parâmetro. Já o diagrama de Bode apresenta os dados do logaritmo do módulo da impedância versus logaritmo da frequência e valores da diferença de fase (Φ) versus o logaritmo das frequências.

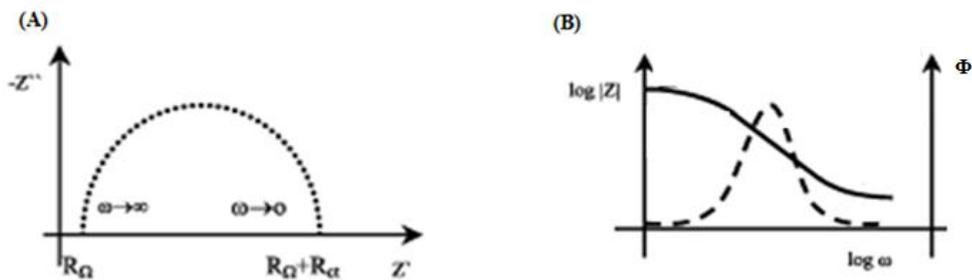


Figura 2: Diagramas representativos de Nyquist (A) e Bode (B) para um sistema eletroquímico.

Assim como a polarização, a impedância eletroquímica também pode ser utilizada no estudo de inibidores de corrosão. O desempenho de uma substância como inibidor em um meio corrosivo pode ser verificado, através dos diagramas de Nyquist, por meio da análise de parâmetros como a resistência de transferência de carga e/ou de polarização.

2.6.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O princípio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície de uma amostra, ponto a ponto, e transmitir o sinal obtido a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente²².

A maioria dos instrumentos utiliza como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo e, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas. Ao interagir com a amostra, o feixe produz elétrons e fótons que são coletados por detectores adequados e convertidos em um sinal de vídeo²².

A versatilidade da microscopia eletrônica de varredura está na possibilidade de se poder captar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra. Estas interações podem revelar informações como composição, topografia e potencial eletrostático da substância.

2.6.4 Cálculos Teóricos

Uma aproximação no cálculo da estrutura eletrônica de moléculas, distinta da usada nos orbitais moleculares, foi desenvolvida através da Teoria do Funcional de Densidade (DFT) com base na análise da densidade eletrônica. As aproximações dos funcionais empregados pelos métodos DFT atuais separam a energia eletrônica em vários termos, como, por exemplo, a energia cinética devido ao movimento dos elétrons, a energia potencial da atração núcleo-elétron e da repulsão entre pares de núcleos ou pares elétron-elétron.

Cálculos teóricos permitem determinar parâmetros como as energias do orbital molecular mais alto ocupado (E_{HOMO}) e do orbital molecular mais baixo desocupado (E_{LUMO}), gap de energia, momento de dipolo, dureza global e fração de elétrons transferidos, os quais possibilitam o estudo das reatividades das substâncias analisadas^{23,24}.

No caso de inibidores de corrosão, o valor E_{HOMO} está associado com a capacidade de uma molécula em doar elétrons para a superfície do metal. Portanto, valores mais elevados de E_{HOMO} indicam a facilidade do inibidor em doar elétrons para os orbitais *d* vazios dos metais. Em contrapartida, baixos valores de E_{LUMO} , parâmetro relacionado com a capacidade da molécula em aceitar elétrons, indicam que o inibidor acomoda carga negativa adicional a partir da superfície de metal com mais facilidade. Assim, a diferença entre E_{HOMO} e E_{LUMO} é um importante índice da estabilidade da molécula e está intrinsecamente relacionada com sua eficiência de inibição. Uma pequena diferença HOMO - LUMO implica em uma alta estabilidade para a molécula do complexo formado entre o inibidor e a superfície do metal, acarretando uma elevada eficiência de inibição à corrosão metálica²⁵.

3. OBJETIVO

Este presente trabalho tem por objetivo o estudo comparativo do efeito inibidor dos compostos N,N'-dibenziltiureia e N,N'-dibenzilureia na corrosão do aço carbono 1020 em meio de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} contendo 3 % (v/v) de etanol.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados em todos os ensaios foram da marca *Vetec*, sendo empregados sem nenhuma purificação ou tratamento prévio.

Para a execução dos ensaios gravimétricos e eletroquímicos foram utilizadas placas de aço carbono 1020, uma liga metálica composta majoritariamente por ferro e, em porcentagem m/m, por cerca de 0,18 % de carbono, 0,30 % de manganês, 0,04 % de fósforo e 0,05 % de enxofre.

Os ensaios de polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica foram realizados em um potenciostato/galvonostato modelo *PGSTAT 128N* da AUTOLAB.

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula convencional constituída por três eletrodos: um eletrodo de trabalho de aço carbono 1020, um eletrodo de referência de calomelano saturado - $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-_{(\text{sat})}$ - e um contraeletrodo de fio de platina de 0,5 mm de espessura.

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura foram realizados utilizando um microscópio de varredura *ZEISS DSM 940* e um sistema automático de análise de imagens *KONTRON*.

Cálculos teóricos utilizando DFT/B3LYP/6-311G(d,p) foram realizados para um melhor entendimento da interação química metal/inibidor.

4.2 Métodos

A metodologia de síntese para as moléculas de N,N'-dibenziltiourea e da N,N'-dibenzilureia desenvolvidos por VIANNA estão descritos no ANEXO A ao final deste trabalho.

4.2.1 Ensaios Gravimétricos Com Variação do Tempo de Imersão

Os ensaios de corrosão foram realizados de acordo com a norma ASTM G31²⁶, com o objetivo de se obter a taxa de perda de massa do aço e, com isso, a eficiência de inibição de cada composto.

Os ensaios foram realizados para ambas as substâncias durante os períodos de imersão de 6, 24 e 48 horas e nas concentrações de 1×10^{-5} mol L⁻¹, 5×10^{-5} mol L⁻¹, 1×10^{-4} mol L⁻¹ e 2×10^{-4} mol L⁻¹, à temperatura ambiente e pressão atmosférica. Para cada tempo de imersão foi realizado também um ensaio em branco, utilizando apenas a solução de HCl 1 mol L⁻¹ contendo 3 % (v/v) de etanol, sem a presença de qualquer inibidor.

Para realização dos ensaios de perda de massa foram utilizados corpos de prova de aço carbono 1020 confeccionados sob a forma paralelepípedos e submetidos a um processo de jateamento abrasivo. Esta técnica utiliza um compressor a ar para propulsionar as microesferas de areia sob alta pressão contra a superfície metálica a fim de remover contaminantes como partículas de poeira ou ferrugem.

Após o processo de jateamento, as áreas dos corpos de prova foram medidas com o auxílio de um paquímetro e todas as placas foram devidamente pesadas ao décimo do miligrama. Em seguida, as placas foram colocadas nas soluções de diferentes concentrações dos inibidores, e, decorrido o tempo de imersão, as placas foram retiradas da solução, lavadas com água destilada, etanol e acetona, secas e novamente pesadas em balança analítica. Cada ensaio, contendo dois corpos de prova cada, foi realizado em duplicata e a perda de massa foi calculada como sendo a média entre todas as determinações.

A perda de massa para cada amostra foi determinada através da diferença entre as massas dos corpos de prova antes e após a imersão na solução ácida do inibidor, em relação à área superficial de cada placa, de acordo com a Equação 1:

$$\text{Perda de massa, } \Delta m, \text{ g cm}^{-2} = \frac{m_i - m_f}{A} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde:

m_i = massa do corpo de prova antes da imersão na solução ácida, g;

m_f = massa do corpo de prova após a imersão na solução ácida, g;

A = área superficial do corpo de prova metálico, cm^2 .

Com base nestes dados, foi possível calcular a eficiência de inibição dos compostos N,N'-dibenziltioureia e N,N'-dibenzilureia, conforme Equação 2:

$$\text{Eficiência de Inibição, EI, \%} = \frac{(\Delta m_0 - \Delta m)}{\Delta m_0} \times 100 \quad (\text{Equação 2})$$

Onde:

Δm_0 = perda de massa do corpo de prova submetido ao ensaio sem inibidor, g/cm^2 ;

Δm = perda de massa do corpo de prova submetido ensaio em presença do inibidor, g/cm^2 .

4.2.2 Ensaios Gravimétrico Com Variação da Temperatura

Os ensaios foram realizados para ambos os compostos durante o período de imersão de 2 horas, nas concentrações de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, às temperaturas de 35 °C, 45 °C, 55 °C e 65 °C. Para cada temperatura foi realizado também um ensaio em branco, utilizando apenas a solução de HCl 1 mol L^{-1} contendo 3 % (v/v) de etanol, sem a presença de qualquer um dos inibidores.

Para realização destes ensaios de perda de massa foram utilizados corpos de prova de aço carbono 1020 confeccionados na forma paralelepípedos metálicos recobertos com uma fina camada areia pelo processo de jateamento abrasivo. Cada corpo de prova teve sua área superficial medida com um paquímetro e sua massa pesada ao décimo do miligrama, antes e após a imersão na solução ácida.

A aparelhagem utilizada neste experimento consistiu de duas cubas de vidro encamisadas por uma jaqueta, através das quais circulava água oriunda de um banho termostaticado. Cada ensaio, contendo dois corpos de prova cada, foi realizado em duplicata e a perda de massa foi calculada como sendo a média das determinações.

Assim como nos ensaios à temperatura ambiente, a perda de massa para cada amostra foi determinada por meio da diferença entre as massas dos corpos de prova antes e após a imersão na solução ácida do inibidor, de acordo com a Equação 1 supracitada. Com base nestes resultados, foi possível calcular a eficiência de inibição dos compostos N,N'-dibenziltioureia e N,N'-dibenzilureia a diferentes temperaturas.

A partir destes resultados, foram determinadas as energias de ativação do processo de dissolução metálica em cada condição estudada, através da equação de Arrhenius (Equação 3).

$$\log W_{\text{corr}} = \frac{-E_a}{2,303 R T} + \log A \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

W_{corr} = taxa de corrosão, $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$;

R = constante universal dos gases, $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$;

T = Temperatura, K;

A = constante pré-exponencial.

4.2.3 Determinação do Potencial de Circuito Aberto

Para todos os sistemas estudados o potencial de circuito aberto foi monitorado registrando-se continuamente o potencial em função do tempo, por 4000 segundos. Admitiu-se potencial constante caso o sistema apresentasse uma variação máxima de 10 mV ao final da leitura.

4.2.4 Ensaio de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

No ensaio de espectroscopia de impedância eletroquímica um potencial alternado foi aplicado ao eletrodo de trabalho através de um potenciostato e obteve-se a resposta sob a forma de corrente.

Todas as medidas de impedância foram realizadas no potencial de circuito aberto de cada sistema, empregando-se uma amplitude de perturbação senoidal de 10 mV num espectro de frequência de 100 kHz a 4 mHz.

Inicialmente, o eletrodo de aço carbono foi polido com lixas de carboeto de silício de diferentes granulometrias (100, 320, 600, 1200, 1500 e 2000 mesh) até que sua superfície estivesse livre de imperfeições. Em seguida, foi feita uma pequena demarcação com esmalte incolor nas bordas do eletrodo a fim de isolá-lo da resina que o contém e, então, sua área superficial foi medida com auxílio de um paquímetro.

Para a montagem do sistema, foram adicionados 100 mL de solução amostra a uma cuba eletrolítica contendo os eletrodos de referência, trabalho e contraeletrodo. O arranjo experimental utilizado para a realização das medidas de impedância eletroquímica está descrito na Figura 3.

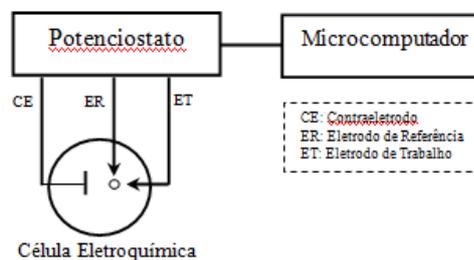


Figura 3: Arranjo experimental para as medidas de impedância eletroquímica.

O circuito elétrico equivalente utilizado para interpretar a interface metal/eletrolito está mostrado na Figura 4, onde R_{ct} é a resistência de transferência de carga, R_e é a resistência elétrica da solução eletrolítica e C_{dl} é a capacitância da dupla camada, associada à interface metal/eletrolito.

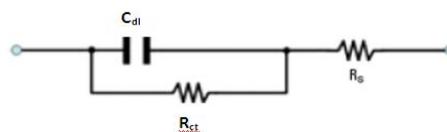


Figura 4: Circuito elétrico equivalente à interface metal-eletrolito.

A análise dos resultados de espectroscopia de impedância eletroquímica foi feita utilizando-se os diagramas de Nyquist obtidos pelo programa computacional *Frequency Response Analysis (FRA)*. Através destes diagramas foi possível determinar os valores de resistência de polarização e, assim, calcular a eficiência de inibição de cada um dos compostos, conforme Equação 4.

$$\text{Eficiência de Inibição, EI, \%} = \frac{(R_{ct} - R_{ct_0})}{R_{ct}} \times 100 \quad (\text{Equação 4})$$

Onde:

R_{ct_0} = resistência de transferência de carga do sistema aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência do inibidor, $\Omega \text{ cm}^{-2}$;

R_{ct} = resistência de transferência de carga do sistema aço carbono 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ em presença do inibidor, $\Omega \text{ cm}^{-2}$.

Além da resistência de polarização, também foi possível obter dos diagramas de Nyquist os valores de frequência máxima ($f_{\text{máx}}$) para o arco capacitivo e, então, calcular a capacitância da dupla camada elétrica (C_{dl}) para o aço carbono. A Equação 5 descreve o cálculo matemático utilizado.

$$\text{Capacitância da dupla camada elétrica, } C_{dl} = \frac{1}{2 \pi f_{\text{máx}} R_{ct}} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

$f_{\text{máx}}$ = frequência máxima para o arco capacitivo;

R_{ct} = resistência de transferência de carga, $\Omega \text{ cm}^{-2}$.

Com base nos resultados de impedância eletroquímica foi possível determinar a constante de equilíbrio de adsorção (K_{ads}) para o mecanismo adsorptivo entre os inibidores e a superfície do aço carbono através da isoterma de adsorção de Langmuir, que correlaciona o grau de recobrimento da superfície metálica (θ) com a concentração do adsorvato (C), conforme as Equações 6 e 7.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{\text{ads}}} + C \quad (\text{Equação 6})$$

$$\theta = \frac{R_{ct} - R_{ct_0}}{R_{ct}} \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

θ = grau de recobrimento;

C = concentração do adsorvato (inibidor), mol L⁻¹;

K_{ads} = constante de equilíbrio de adsorção;

R_{ct} = resistência de transferência de carga do aço carbono obtida no ensaio contendo o inibidor, $\Omega \text{ cm}^{-2}$;

R_{cto} = resistência de transferência de carga do aço carbono obtida no ensaio em ausência do inibidor, $\Omega \text{ cm}^{-2}$.

A partir das equações das isotermas foi possível determinar a energia livre padrão de reação (ΔG°_{ads}) para cada um dos inibidores estudados, a partir da Equação 8.

$$K_{ads} = \frac{1}{55,5} \exp\left(\frac{-\Delta G^{\circ}_{ads}}{RT}\right) \quad (\text{Equação 8})$$

Onde:

55,55 = concentração molar da água na solução, mol L^{-1} ;

K_{ads} = constante de equilíbrio de adsorção, L mol^{-1} ;

ΔG°_{ads} = energia livre padrão de adsorção, kJ mol^{-1} ;

R = constante universal dos gases, $\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$;

T = temperatura, K.

4.2.5 Ensaio de Polarização Eletroquímica

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica foram aplicados potenciais de - 300 mV a + 300 mV em relação ao potencial de circuito aberto, com uma velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} .

Através das curvas de polarização obtidas pelo programa computacional *General Purpose Electrochemical System (GPES)*, foi possível obter informações sobre a cinética do eletrodo, como a taxa de corrosão, e dados eletroquímicos, como a densidade de corrente de troca e o potencial de corrosão, além das constantes de Tafel anódica e catódica (β_a e β_c).

A partir dos valores de densidade de corrosão, j_{corr} , de cada sistema foram calculadas as taxas de eficiência de inibição dos inibidores, segundo a Equação 9.

$$\text{Eficiência de Inibição, EI, \%} = \frac{(j_{corr_0} - j_{corr})}{j_{corr_0}} \times 100 \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:

j_{corr_0} = densidade de corrosão do aço carbono obtida no ensaio sem inibidor, $A\text{ cm}^{-2}$;

j_{corr} = densidade de corrosão do aço carbono obtida no ensaio contendo o inibidor, $A\text{ cm}^{-2}$.

4.2.6 Análise de Superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura

Para este ensaio foram utilizadas placas de aço carbono 1020 novas, lavadas com água destilada, etanol e acetona e secas em corrente de ar quente.

Os corpos de prova foram imersos por duas horas nas soluções de cada um dos inibidores e, decorrido este tempo, as placas foram retiradas da solução, secas e analisadas por microscopia eletrônica de varredura em aumento de 2000 vezes.

4.2.7 Cálculos Teóricos

Todos os cálculos teóricos foram realizados com base na teoria do funcional da densidade (DFT) utilizando o funcional B3LYP (funcional de troca híbrido de 3 parâmetros de Becke (B3))²⁷ com o funcional de correlação de Lee-Yang-Parr (LYP)²⁸. Os cálculos foram realizados com o software Gaussian 09W²⁹.

Para todos os cálculos foi utilizada a função de Pople 6-311G(d,p) com adição de funções de polarização. As vibrações harmônicas foram também calculadas no nível B3LYP/6-311G(d,p), a fim de caracterizar o ponto estacionário da tiourea e ureia estudados

5. RESULTADOS

Os resultados para a caracterização da N,N'-dibenziltioureia e da N,N'-dibenzilureia, ambas realizados por VIANNA, estão descritos no ANEXO A deste trabalho.

5.1 Resultados de Perda de Massa e Eficiência de Inibição Com Variação do Tempo de Imersão

Os resultados de perda de massa e eficiência de inibição para cada um dos compostos N,N'-dibenziltioureia e N,N'-dibenzilureia nos tempos de imersão de 6, 24 e 48 horas estão descritos nas Tabelas 2 e 3, respectivamente. Os resultados foram calculados segundo as Equações 1 e 2.

Tabela 2: Resultados de perda de massa e eficiência de inibição para a N,N'-dibenziltioureia nas concentrações de 1×10^{-5} mol L⁻¹, 5×10^{-5} mol L⁻¹, 1×10^{-4} mol L⁻¹ e 2×10^{-4} mol L⁻¹ para os tempos de imersão de 6, 24 e 48 horas.

Concentração, mol L ⁻¹	6 horas de Imersão		24 horas de Imersão		48 horas de Imersão	
	Perda Massa, g cm ⁻²	Eficiência de Inibição, %	Perda Massa, g cm ⁻²	Eficiência de Inibição, %	Perda Massa, g cm ⁻²	Eficiência de Inibição, %
Branco	0,0128	--	0,0539	--	0,0755	--
1x10⁻⁵	$7,409 \times 10^{-3}$	42,1	$1,927 \times 10^{-2}$	64,2	$3,349 \times 10^{-2}$	55,6
5x10⁻⁵	$4,234 \times 10^{-3}$	66,9	$8,194 \times 10^{-3}$	84,8	$1,758 \times 10^{-2}$	76,7
1x10⁻⁴	$2,972 \times 10^{-3}$	76,8	$1,324 \times 10^{-3}$	97,5	$1,525 \times 10^{-2}$	79,8
2x10⁻⁴	$5,704 \times 10^{-4}$	95,5	$3,744 \times 10^{-3}$	93,1	$1,024 \times 10^{-2}$	86,4

Tabela 3: Resultados de perda de massa e eficiência de inibição para a N,N'-dibenzilureia nas concentrações de 1×10^{-5} mol L⁻¹, 5×10^{-5} mol L⁻¹, 1×10^{-4} mol L⁻¹ e 2×10^{-4} mol L⁻¹ para os tempos de imersão de 6, 24 e 48 horas.

Concentração, mol L ⁻¹	6 horas de Imersão		24 horas de Imersão		48 horas de Imersão	
	Perda Massa, g cm ⁻²	Eficiência de Inibição, %	Perda Massa, g cm ⁻²	Eficiência de Inibição, %	Perda Massa, g cm ⁻²	Eficiência de Inibição, %
Branco	0,0128	--	0,0539	--	0,0755	--
1x10⁻⁵	$1,125 \times 10^{-2}$	12,1	$3,982 \times 10^{-2}$	26,1	$7,466 \times 10^{-2}$	1,11
5x10⁻⁵	$1,110 \times 10^{-2}$	13,3	$3,605 \times 10^{-2}$	33,1	$7,388 \times 10^{-2}$	2,15
1x10⁻⁴	$1,059 \times 10^{-2}$	17,3	$3,377 \times 10^{-2}$	37,3	$7,004 \times 10^{-2}$	7,23
2x10⁻⁴	$1,053 \times 10^{-2}$	17,7	$3,292 \times 10^{-2}$	38,9	$6,308 \times 10^{-2}$	16,5

Os ensaios de perda de massa mostraram que o composto N,N'-dibenziltiourea apresenta uma atividade de inibição consideravelmente maior do que a respectiva molécula de ureia, sendo, inclusive, superior a 97 % quando na concentração de 1×10^{-4} M. Para ambas as substâncias, os melhores resultados de eficiência de inibição foram obtidos para o tempo de imersão de 24 horas.

De maneira geral, o composto N,N'-dibenzilureia não apresentou valores de eficiência de inibição significativos nas concentrações e intervalos de tempo estudados, pois em nenhuma das condições estabelecidas a atividade inibitória foi superior a 40 %.

5.2 Resultados de Perda de Massa e Eficiência de Inibição Com Variação da Temperatura

Os resultados de perda de massa e eficiência de inibição para os ensaios de imersão de duas horas nas temperaturas de 35 °C, 45 °C, 55 °C e 65 °C para os compostos N,N'-dibenziltiourea e N,N'-dibenzilureia estão descritos nas Tabelas 4 e 5, respectivamente. Igualmente, os resultados foram calculados segundo as Equações 1 e 2.

Tabela 4: Resultados de perda de massa e eficiência de inibição para a N,N'-dibenziltiourea nas concentrações de 1×10^{-4} mol L⁻¹ e $2,10^{-4}$ mol L⁻¹ para as temperaturas de 35 °C, 45 °C, 55 °C e 65 °C.

	Temperatura, °C	Perda Massa, g cm ⁻²	Eficiência de Inibição, %
Branco	35	$1,050 \times 10^{-2}$	--
	45	$1,760 \times 10^{-2}$	--
	55	$2,730 \times 10^{-2}$	--
	65	$4,040 \times 10^{-2}$	--
1×10^{-4} mol L⁻¹	35	$3,828 \times 10^{-3}$	63,5
	45	$6,322 \times 10^{-3}$	64,1
	55	$1,063 \times 10^{-2}$	61,1
	65	$1,717 \times 10^{-2}$	57,5
2×10^{-4} mol L⁻¹	35	$2,680 \times 10^{-3}$	74,5
	45	$5,181 \times 10^{-3}$	70,6
	55	$8,242 \times 10^{-3}$	69,8
	65	$1,125 \times 10^{-2}$	72,1

Tabela 5: Resultados de perda de massa e eficiência de inibição para a N,N'-dibenzilureia nas concentrações de 1×10^{-4} mol L⁻¹ e 2×10^{-4} mol L⁻¹ para as temperaturas de 35 °C, 45 °C, 55 °C e 65 °C.

	Temperatura, °C	Perda Massa, g cm ⁻²	Eficiência de Inibição, %
Branco	35	$1,050 \times 10^{-2}$	--
	45	$1,760 \times 10^{-2}$	--
	55	$2,730 \times 10^{-2}$	--
	65	$4,040 \times 10^{-2}$	--
1×10^{-4} mol L⁻¹	35	$8,093 \times 10^{-3}$	22,9
	45	$1,290 \times 10^{-2}$	26,7
	55	$2,069 \times 10^{-2}$	24,2
	65	$3,147 \times 10^{-2}$	22,1
2×10^{-4} mol L⁻¹	35	$8,421 \times 10^{-3}$	19,8
	45	$1,289 \times 10^{-2}$	26,8
	55	$2,102 \times 10^{-2}$	23,0
	65	$3,462 \times 10^{-2}$	14,3

Corroborando os resultados anteriormente obtidos, foi possível perceber que o composto N,N'-dibenzilureia apresenta uma eficiência de inibição muito menor do que a respectiva molécula de tioureia, não sendo superior a 30 % em nenhuma das temperaturas estudadas. Pôde ser verificado também que, para ambos os casos, o aumento da temperatura promoveu o aumento das taxas de corrosão.

A partir dos resultados obtidos nos ensaios gravimétricos dos compostos DBTU e DBU nas temperaturas de 35 °C a 65 °C foi possível definir a energia de ativação (E_a) do processo de corrosão, com base na equação de Arrhenius (Equação 3).

Os gráficos de Arrhenius, que correlacionam o logaritmo da taxa de corrosão ($\log W_{\text{corr}}$) com o inverso da temperatura ($1/T$), na ausência e presença dos inibidores são mostrados nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

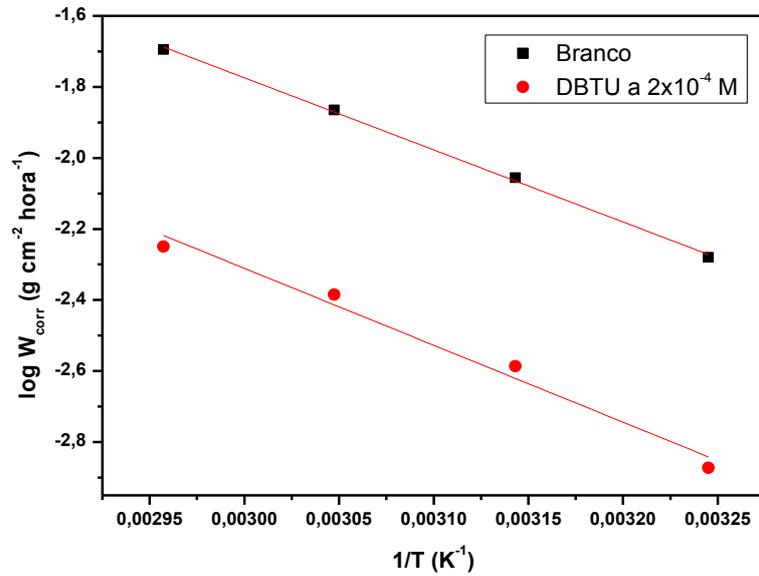


Figura 5: Gráfico de Arrhenius, $\log W_{\text{corr}} \times 1/T$, na ausência (branco) e presença do inibidor DBTU a $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

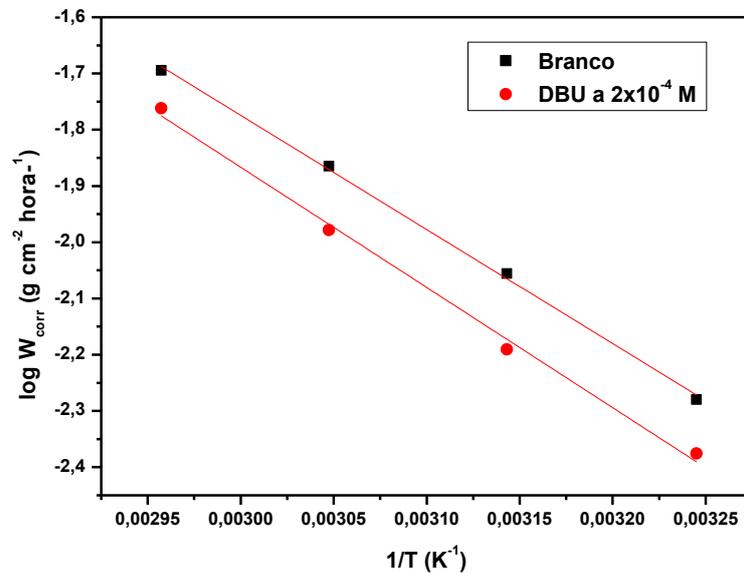


Figura 6: Gráfico de Arrhenius, $\log W_{\text{corr}} \times 1/T$, na ausência (branco) e presença do inibidor DBU a $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

A Tabela 6 descreve os valores de energia de ativação (E_a) e do coeficiente de correlação obtidos a partir de regressão linear da curva de Arrhenius para o ensaio em branco e para os ensaios contendo os inibidores N,N'-dibenziltioureia e N,N'-dibenzilureia, ambos a $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

Tabela 6: Valores de energia de ativação (E_a) e de coeficiente de correlação obtidos a partir de regressão linear da curva $\log W_{\text{corr}} \times 1/T$ para os inibidores N,N'-dibenziltiourea e N,N'-dibenzilureia a $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

	[Inibidor] (mol L^{-1})	E_a (kJ mol^{-1})	Coeficiente de Correlação (r)
Branco	--	39	0,9990
DBTU	2×10^{-4}	44	0,9965
DBU	2×10^{-4}	41	0,9970

Foi possível observar que a barreira de energia para a reação de corrosão metálica do aço carbono 1020, dada pelo valor da energia de ativação, aumentou na presença de ambos os inibidores, apesar de a eficiência de inibição ter se mantido praticamente constante em tais condições.

Em relação aos resultados da DBU, pôde-se observar a baixa eficácia deste derivado de ureia como inibidor de corrosão em diferentes temperaturas e tempos de imersão (Tabelas 2 e 4). Isto pode indicar o importante papel do átomo de enxofre no processo de inibição.

5.3 Espectros de Impedância Eletroquímica

Os diagramas de Nyquist obtidos pelo programa computacional *Frequency Response Analysis (FRA)* para os compostos N,N'-dibenziltiourea e N,N'-dibenzilureia estão apresentados nas Figuras 7 e 8, respectivamente. Ambos os estudos foram feitos para as concentrações de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em meio corrosivo de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} contendo 3 % (v/v) de etanol.

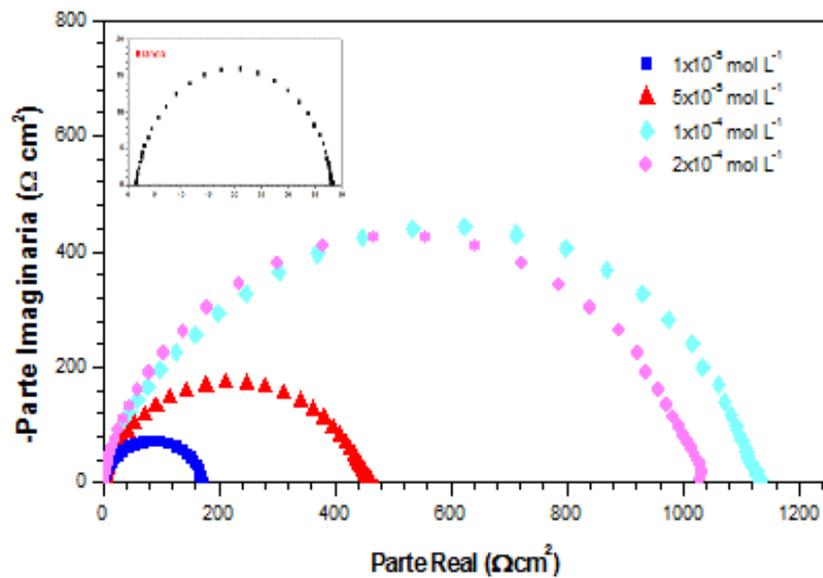


Figura 7: Diagrama de Nyquist para o aço carbono em meio corrosivo de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} contendo 3 % (v/v) de etanol na ausência (branco) e presença do inibidor N,N'-dibenziltioureia nas concentrações de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

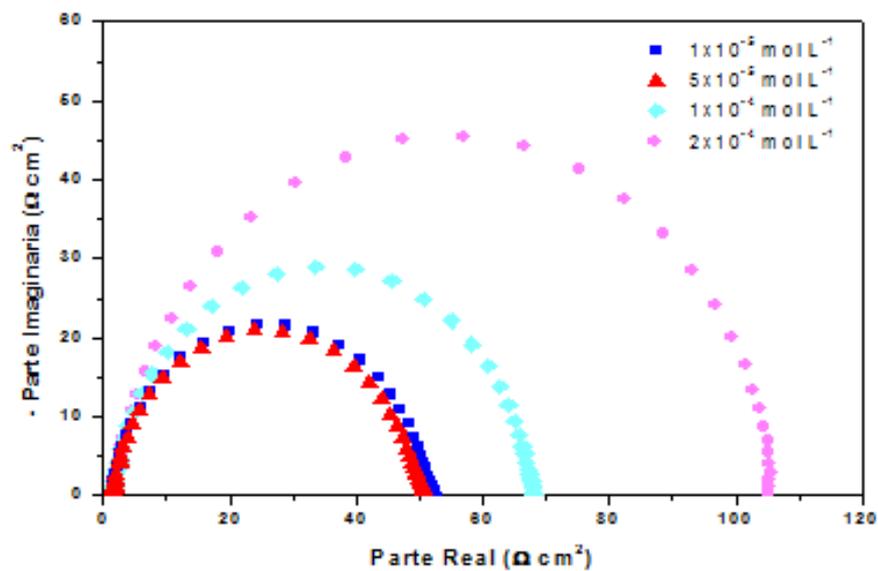


Figura 8: Diagrama de Nyquist para o aço carbono em meio corrosivo de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} contendo 3 % (v/v) de etanol na ausência (branco) e presença do inibidor N,N'-dibenzilureia nas concentrações de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

A Tabela 7 resume os dados obtidos experimentalmente para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica na ausência e presença dos inibidores N,N'-dibenziltioureia (DBTU) e N,N'-dibenzilureia (DBU). Os valores de eficiência de inibição e

de capacitância de dupla camada elétrica foram calculados segundo as Equações 4 e 5, respectivamente.

Tabela 7: Parâmetros eletroquímicos para os ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica em meio corrosivo de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} contendo 3 % (v/v) de etanol na ausência (branco) e presença dos inibidores N,N'-dibenziltioureia (DBTU) e N,N'-dibenzilureia (DBU) nas concentrações de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

	[Inibidor] (mol L^{-1})	Rct ($\Omega \text{ cm}^{-2}$)	f_{max} (Hz)	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	η (%)
	Branco	36,6	28,1	155	---
DBTU	1×10^{-5}	170	14,2	65,9	78,5
	5×10^{-5}	448	17,6	20,2	91,8
	1×10^{-4}	1183	7,05	22,2	96,9
	2×10^{-4}	1030	5,58	28,0	96,4
DBU	1×10^{-5}	48,9	28,6	114	25,2
	5×10^{-5}	50,8	36,1	86,8	28,0
	1×10^{-4}	66,4	22,6	106	44,9
	2×10^{-4}	104	17,9	85,5	64,8

Através destes dados foi possível perceber que para ambos os compostos houve o aumento do valor de resistência de polarização e a consequente diminuição da capacitância da dupla camada elétrica em toda a faixa de concentração estudada, sendo esta variação mais evidente em presença da N,N'-dibenziltioureia. Estes resultados podem ser atribuídos à adsorção deste inibidor na interface metal/solução.

A partir dos dados obtidos nos ensaios de impedância eletroquímica pôde-se determinar o grau de recobrimento da superfície metálica em relação a concentração do adsorvato e, com isso, propor a isoterma de Langmuir como possível mecanismo de adsorção. Ainda, pelo método de regressão linear desta isoterma, pôde-se determinar a constante de adsorção (K_{ads}) e a energia livre padrão de adsorção ($\Delta G^{\circ}_{\text{ads}}$) para a tioureia estudada, conforme Equação 8.

O mecanismo de adsorção para a N,N'-dibenzilureia não seguiu o modelo proposto pela isoterma de Langmuir e, como este composto não apresentou resultados satisfatórios de eficiência de inibição, não foi dado prosseguimento a seu estudo de adsorção.

A isoterma de Langmuir para a N,N'-dibenziltioureia está apresentada na Figura 9.

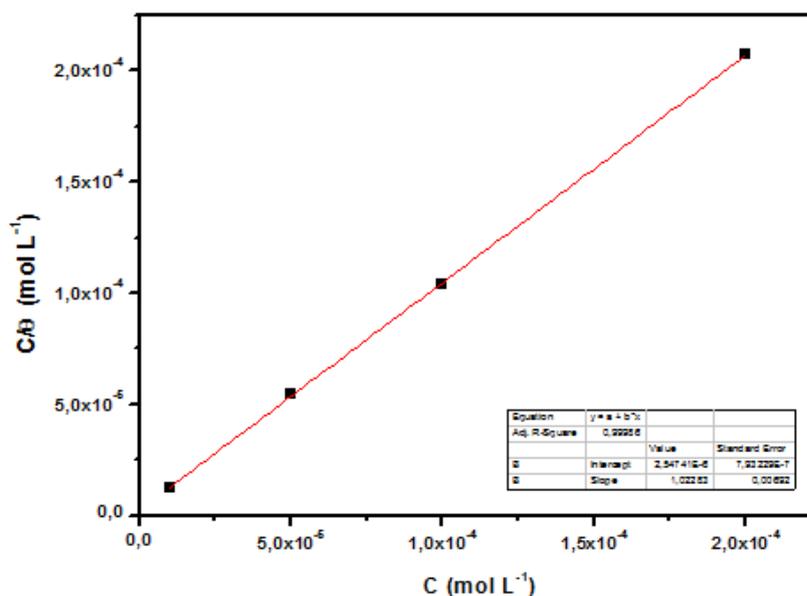


Figura 9: Isoterma de Langmuir para a interação entre a DBTU e a superfície do aço carbono 1020.

A isoterma para a DBTU apresentou boa linearidade, com um coeficiente de correlação igual a 0,999 e uma inclinação de aproximadamente 1,02. Este comportamento corrobora a teoria de que a dibenziltioureia adsorve sobre a superfície do aço carbono de acordo com a isoterma de Langmuir, indicando a ausência de forças de interação entre as moléculas adsorvidas.

A constante de equilíbrio de adsorção (K_{ads}) e a energia livre padrão de adsorção (ΔG°_{ads}) para a esta molécula, à temperatura ambiente, foram iguais a $3,92 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1}$ e $-41,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente.

A distinção entre fissiosorção e quimissorção é geralmente atribuída ao valor numérico da energia livre padrão de adsorção. Se ΔG°_{ads} é da ordem de -20 kJ mol^{-1} ou inferior, tem-se a predominância da interação eletrostática entre as moléculas do inibidor e do metal, caracterizando o processo de adsorção física. Entretanto, valores de ΔG°_{ads} da ordem de -40 kJ mol^{-1} ou superior, são indicativos da ocorrência de um processo de quimissorção, resultado do compartilhamento ou transferência de elétrons das moléculas de inibidor para a superfície do metal³⁰. Portanto, como o valor calculado para ΔG°_{ads} é da ordem de -42 kJ mol^{-1} , isto indica que o mecanismo de adsorção da N,N'-dibenziltioureia na superfície metálica é majoritariamente químico. Possivelmente, os pares de elétrons não compartilhados do enxofre e do nitrogênio formaram uma interação com os orbitais *d* do aço criando uma película protetora sobre o aço.

5.4 Curvas de Polarização Anódica e Catódica

As curvas de polarização anódica e catódica obtidas para os compostos N,N'-dibenziltioureia e N,N'-dibenzilureia estão apresentados nas Figuras 10 e 11, respectivamente. Ambos os estudos foram realizados nas concentrações de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em meio corrosivo de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} contendo 3 % em volume de etanol.

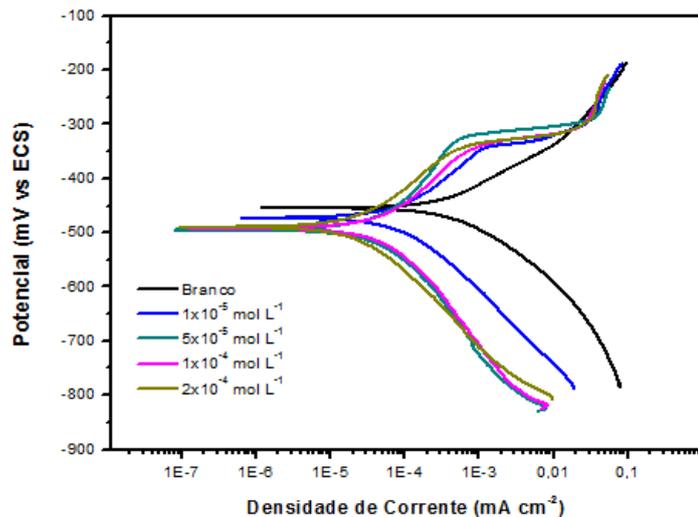


Figura 10: Curva de polarização para o aço carbono em meio corrosivo de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} contendo 3 % (v/v) de etanol na ausência (branco) e presença do inibidor N,N'-dibenziltioureia nas concentrações de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

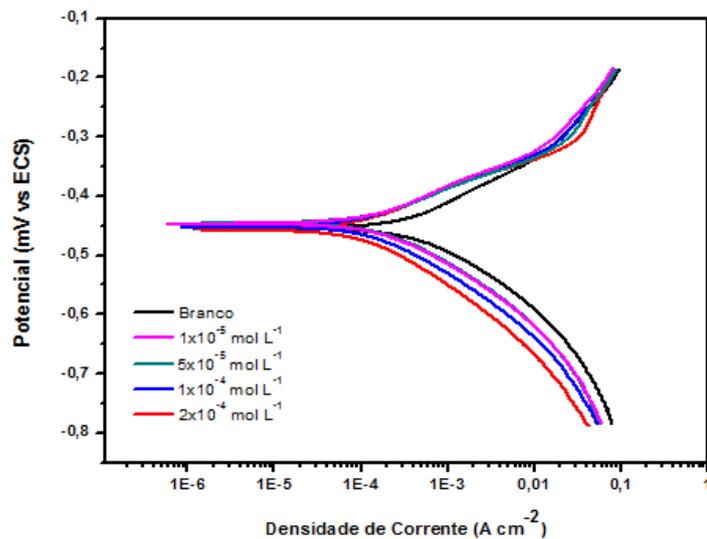


Figura 11: Curva de polarização para o aço carbono em meio corrosivo de ácido clorídrico 1 mol L^{-1} contendo 3 % (v/v) de etanol na ausência (branco) e presença do inibidor N,N'-dibenzilureia nas concentrações de $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

A Tabela 8 mostra os parâmetros eletroquímicos de potencial de circuito aberto (OCP), potencial de corrosão (E_{corr}), e densidade de corrente de corrosão (j_{corr}) e as constantes de Tafel anódica e catódica (β_a e β_c) obtidos a partir das curvas de polarização, além das eficiências de inibição, calculadas segundo a Equação 6.

Tabela 8: Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir das curvas de polarização na ausência (branco) e presença da N,N'-dibenziltioureia e N,N'-dibenzilureia nas concentrações de 1×10^{-5} mol L⁻¹, 5×10^{-5} mol L⁻¹, 1×10^{-4} mol L⁻¹ e 2×10^{-4} mol L⁻¹.

	[Inibidor] (mol L ⁻¹)	OCP (mV vs ECS)	E_{corr} (mV vs ECS)	j_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a (mV/dec)	-β_c (mV/dec)	n (%)
	Branco	-483	-455	0,1800	65	102	--
DBTU	1×10^{-5}	-491	-473	0,0484	101	118	73,1
	5×10^{-5}	-513	-496	0,0348	127	122	80,7
	1×10^{-4}	-500	-492	0,0385	127	108	78,6
	2×10^{-4}	-517	-490	0,0175	81	121	90,3
DBU	1×10^{-5}	-487	-460	0,1241	53	75	31,1
	5×10^{-5}	-486	-450	0,1208	71	87	32,9
	1×10^{-4}	-488	-470	0,1178	111	92	34,6
	2×10^{-4}	-485	-452	0,0827	60	89	54,1

As curvas obtidas para ambas as substâncias indicam que para todas as concentrações estudadas houve uma diminuição das densidades de corrente de corrosão do sistema em relação à solução sem os inibidores (branco), sendo esta variação consideravelmente pequena na presença da ureia.

Os resultados mostraram também que o composto N,N'-dibenziltioureia (DBTU) atuou como um inibidor catódico mais eficaz, pois foi capaz de promover de maneira mais acentuada o deslocamento do potencial de corrosão para valores mais negativos.

A adição de DBTU ao meio promoveu o aumento da constante de Tafel anódica (β_a) do sistema, o que mostra que este composto pode alterar o processo de dissolução do metal. Em relação à inclinação catódica de Tafel (β_c), pôde-se observar uma variação pouco significativa desta constante em presença da mesma substância, indicando que o composto não afeta a cinética da produção hidrogênio pelo processo corrosivo.

5.5 Análise de Superfície por Microscopia Eletrônica de Varredura

Os ensaios de microscopia eletrônica de varredura permitiram a análise visual das superfícies metálicas na ausência (Figura 12.A) e presença dos inibidores N,N'-dibenziltioureia (Figura 12.B) e N,N'-dibenzilureia (Figura 12.C).

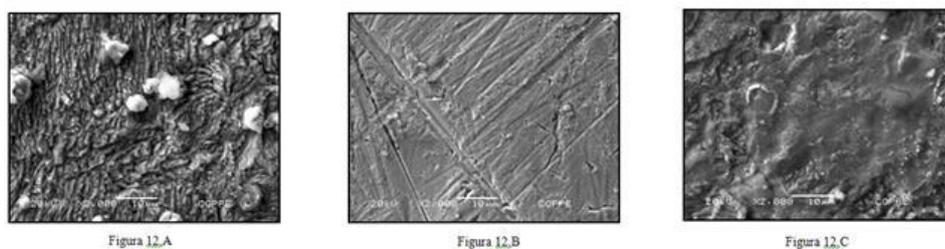


Figura 12: Resultados de microscopia eletrônica de varredura da superfície do aço carbono 1020 para os ensaios na ausência (Figura 12.A) e presença dos inibidores N,N'-dibenziltioureia a 2×10^{-4} mol L⁻¹ (Figura 12.B) e N,N'-dibenzilureia a 2×10^{-4} mol L⁻¹ (Figura 12.C).

Foi possível verificar uma menor dissolução do aço carbono quando na presença do composto N,N'-dibenziltioureia devido, provavelmente, à formação de uma película protetora na superfície metálica. A Figura 12.C mostra uma superfície mais deteriorada, em consequência da menor capacidade de inibição do processo corrosivo pelo composto N,N'-dibenzilureia. Estes resultados estão de acordo com os experimentos de perda de massa, curvas de polarização e de impedância eletroquímica.

5.6 Cálculos Teóricos

A fim de enriquecer a discussão sobre a interação eletrônica entre as moléculas N,N'-dibenziltioureia e N,N'-dibenzilureia e a superfície do metal foram calculados parâmetros quânticos como as energias do orbital molecular mais alto ocupado (E_{HOMO}), do orbital molecular mais baixo desocupado (E_{LUMO}), gap de energia (ΔE), momento de dipolo (μ), dureza global (η) e fração de elétrons transferidos (ΔN). Tais parâmetros teóricos estão apresentados na Tabela 9.

Tabela 9: Parâmetros quânticos para DBTU e DBU por DFT/6-311G (d, p).

Inibidor	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	ΔE (eV)	μ (Debye)	η (eV)	ΔN
DBTU	-5,606	-0,680	4,926	5,242	2,463	0,783
DBU	-6,624	-0,447	6,177	3,464	3,088	0,561

A Tabela 9 mostra que a E_{HOMO} da DBTU (-5,606 eV) apresentou um valor mais elevado quando comparado com a E_{HOMO} da DBU (-6,624 eV), indicando que a estrutura da DBTU pode ser considerada uma melhor espécie doadora de elétrons do que a respectiva molécula de ureia. Além disso, a DBTU apresentou valor de ΔE consideravelmente menor do que a DBU, indicando sua menor reatividade. Estes resultados corroboram os dados obtidos experimentalmente para as eficiências de inibição de ambos os compostos.

A Figura 13 mostra as distribuições dos orbitais HOMO e LUMO calculadas a nível B3LYP/6-311G(d,p) para as duas moléculas. Para a N,N'-dibenziltiourea os orbitais HOMO estão localizados principalmente sobre o átomo de enxofre e, em menor parte, sobre os átomos de nitrogênio, e os orbitais LUMO estão distribuídos sobre os anéis aromáticos. É possível observar, entretanto, que para a N,N'-dibenzilureia houve uma maior distribuição dos orbitais HOMO sobre toda a extensão da molécula, com pequena participação do átomo de oxigênio.

As interações entre o derivado de tiourea e a ureia e a interface aço/solução pode ser descrita como sendo de três tipos: (i) interações de transferência de carga entre elétrons π vagos ou pares de elétrons não compartilhados (presentes em oxigênio, enxofre e nitrogênio) e os orbitais d de baixa energia de átomos de ferro (quimissorção em locais anódicos), (ii) interações eletrostáticas entre os anéis aromáticos e a interface superfície do aço/solução, ou entre espécies inibidoras protonados e íons Cl^- adsorvidos (fisissorção em locais catódicos) e (iii) uma combinação de ambos os processos.

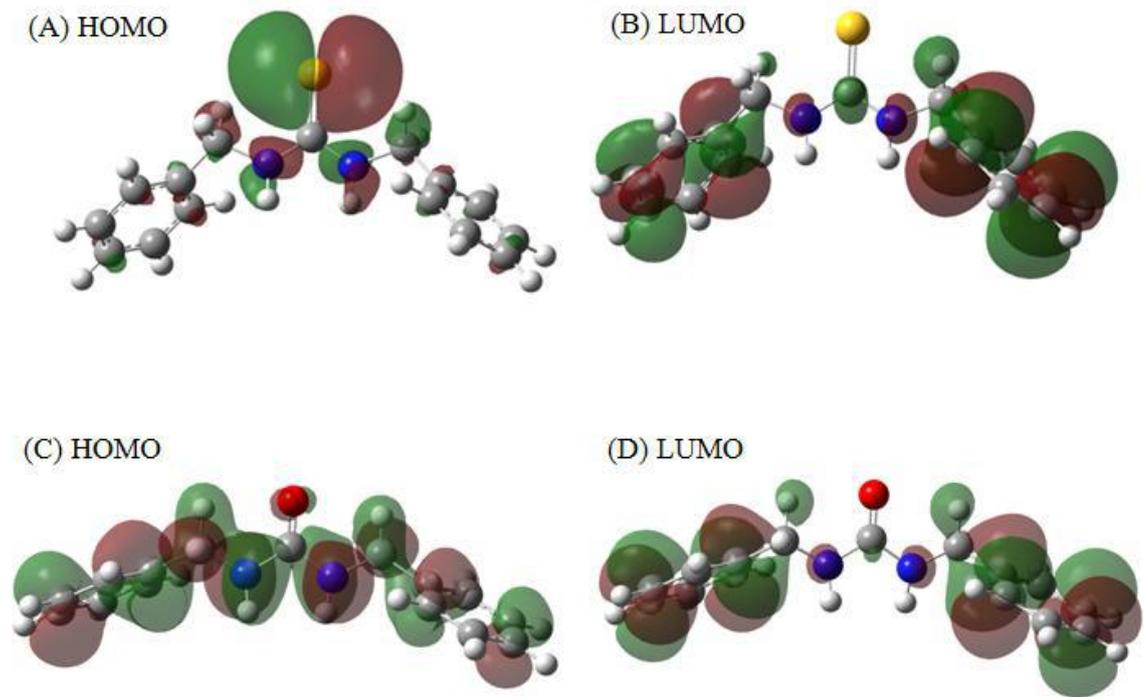


Figura 13: Orbitais HOMO e LUMO para a DBTU ((A) e (B)) e DBU ((C) e (D)), respectivamente.

6. CONCLUSÕES

Dentre os compostos estudados, apenas a N,N'-dibenziltioureia apresentou-se como um bom inibidor de corrosão para o aço carbono em meio de ácido clorídrico. Para algumas das condições estudadas, sua eficiência de inibição à temperatura ambiente foi superior a 95 %. Para a respectiva molécula de ureia, a eficiência não ultrapassou 40 %. Em ambos os casos, o aumento da concentração de inibidor proporcionou a diminuição das taxas de corrosão.

Para ambos os compostos houve o aumento do valor de resistência de transferência de carga e a conseqüente diminuição da capacitância da dupla camada elétrica em quase toda a faixa de concentração estudada. Isto pode ser devido à diminuição da constante dielétrica do meio e/ou ao aumento da espessura da camada elétrica, que podem ser atribuídos à adsorção dos inibidores na interface metal/solução.

Ainda, obteve-se tanto para a DBTU como para a DBU, um aumento das taxas de corrosão com o aumento da temperatura e um ligeiro aumento das energias de ativação em relação ao ensaio obtido na ausência dos inibidores.

Os resultados obtidos a partir das curvas de polarização demonstraram que apenas o composto N,N'-dibenziltioureia (DBTU) foi capaz de reduzir de maneira significativa as densidades de corrente anódica e catódica do sistema, atuando, entretanto, como um inibidor catódico mais eficiente. A DBU praticamente não agiu como inibidor das reações de dissolução metálica e de redução do hidrogênio.

Para a N,N'-dibenziltioureia, o mecanismo de adsorção pôde ser satisfatoriamente descrito pela isoterma de Langmuir. O parâmetro termodinâmico ΔG°_{ads} calculado para este inibidor foi igual a $-41,9 \text{ kJ mol}^{-1}$, indicando um processo espontâneo de quimissorção.

Corroborando os resultados eletroquímicos e gravimétricos, a análise de microscopia eletrônica de varredura mostrou que na presença da tioureia o ataque corrosivo foi menos intenso, devido, provavelmente, à formação de uma película protetora sobre a superfície metálica. Na presença da N,N'-dibenzilureia, o processo de corrosão sobre o metal foi mais efetivo do que para a tioureia e sua superfície apresentou visível grau de deterioração.

Cálculos teóricos mostraram a relevância do átomo de enxofre frente ao átomos de oxigênio e nitrogênio no processo de adsorção na superfície metálica e, conseqüentemente, na inibição da corrosão.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 GENTIL, V., “**Corrosão**”. 6ª edição, Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- 2 Macaé Offshore Editora. Disponível em: <http://www.macaeeoffshore.com.br/revista/internas.asp?acao=noticia3&edicao=18> Último Acesso em 01.07.2013.
- 3 SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A.; BURSTEIN, G. T., “**Corrosion: Metal/Environment Reactions**”. London: Butterworth-Heinemann, 2000.
- 4 RAMANATHAN, L. V., “**Corrosão e Seu Controle**”. São Paulo: Editora Hemus, 1999.
- 5 WOLYNEC, S., “**Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**”. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2003.
- 6 GOMES, A. W. M., “**Inibidores Naturais de Corrosão Extraídos em Vegetais Tropicais**”. Tese de Doutorado, Unicamp, São Paulo, 1999.
- 7 SHETTY, S. D., SHETTY, P., NAYAK, H. V. S., “**The Inhibition Action of N-(furfuryl)-N'-phenyl Thiourea on the Corrosion of Mild Steel in Hydrochloric Acid Medium**”. Materials Letters, Volume 61, Capítulos 11–12, 2007, p. 2347-2349.
- 8 JAMBO, H. C. M., FÓFANO, S., “**Corrosão – Fundamentos, Monitoração e Controle**”. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna Ltda., 2008.
- 9 CARDOSO, S.P., “**Avaliação Experimental e Teórica de Potenciais Inibidores de Corrosão para Aços em Ácido Clorídrico**”. Exame de Qualificação, Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2003.
- 10 OLIVEIRA, G.S., “**Avaliação de Potenciais Inibidores de Corrosão de Aços para Operações de Acidificação em Poços de Petróleo**”. Tese de Mestrado, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, 2002.
- 11 BEHPOUR, M., et al, “**Electrochemical and Theoretical Investigation on the Corrosion Inhibition of Mild Steel by Thisalicylaldehyde Derivates in Hydrochloric Acid**”. Corrosion Science, 2008, 2172-2181.

- 12 GUEDES, I. C., **“Eficiência dos Inibidores de Corrosão Benzotriazol, N-feniltiourea e Cloreto de Hexadeciltrimetil Amônio Quaternário para Ferro Puro, Aço Carbono e Aço ARBL em Meio de Ácido Sulfúrico”**. Tese de Doutorado, Escola Politécnica. Universidade de São Paulo, 1996.
- 13 RUTHVEN, D. M., **“Principles of Adsorption and Adsorption Process”**. Estados Unidos: Wiley – Interscience: Publication, 1984.
- 14 FOGLER, H. S., **“Elementos de Engenharia das Reações Químicas”**. 3ª edição, Rio de Janeiro: LTC, 2002.
- 15 SCHEER, A. P., **“Desenvolvimento de um Sistema para Simulação e Otimização do Processo de Adsorção para Avaliação da Separação de Misturas Líquidas”**. Tese de doutorado. Faculdade de Engenharia Química, UNICAMP, Campinas 2002.
- 16 TRABNELLI, G., **“Fundamental and General Aspects of Inhibition Science”**. Houston, 1993, p.122, 125, 128 e 129.
- 17 AWAD, M. K., **“Semiempirical Investigation of the Inhibition Efficiency of Thiourea Derivatives as Corrosion Inhibitors”**. Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 567, 2004, p. 219–225.
- 18 EBENSO, E.E.; EKPE U.J.; ITA B.I.; OFFIONG O.E.; IBOK U.J., **“Effect of Molecular Structure on the Efficiency of Amides and Thiosemicarbazones Used for Corrosion Inhibition of Mild Steel in Hydrochloric Acid”**. Materials Chemistry and Physics, Volume 60, 1999, p. 79-90.
- 19 FANG, J.; Li, J., **“Quantum Chemistry Study on the Relationship Between Molecular Structure and Corrosion Inhibition Efficiency of Amides”**. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, Volume 593, 2002, p. 179–185.
- 20 ÖZCAN, M.; DEHRI, I.; ERBIL, M.; **“Organic Sulphur-containing Compounds as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in Acid Media: Correlation between Inhibition Efficiency and Chemical Structure”**. Applied Surface Science, Volume 236, 2004, p. 155-164.

- 21 HOSSEINI, S.M.A.; AZIMI, A. **“The Inhibition of Mild Steel Corrosion by 1-methyl-3-pyridin-2-yl-thiourea”**. Corrosion Science, Volume 51, 2009, p. 728-732.
- 22 DEDAVID, B. A., GOMES, C. I., MACHADO, G., **“Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e Preparação de Amostras: Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores”**, Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.
- 23 GECE, G., **“The Use of Quantum Chemical Methods in Corrosion Inhibitor Studies”**. Corrosion Science, 50, 2008, p. 2981-2992.
- 24 GECE, G.; BILGIÇ, S., **“A Theoretical Study of Some Hydroxamic Acids as Corrosion Inhibitors for Carbon Steel”**, Corrosion Science, 52, 2010, p. 3304-3308.
- 25 KHALEDA, K.F. **“Experimental, Density Function Theory Calculations and Molecular Dynamics Simulations to Investigate the Adsorption of Some Thiourea Derivatives on Iron Surface in Nitric Acid Solutions”**. Applied Surface Science, 256, 2010, p. 6753–6763.
- 26 ASTM, Standard Practice For Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals, G31-72, ASTM, Philadelphia, 1990, p. 401.
- 27 BECKE, A.D., **“Density-Functional Thermochemistry III. The Role of Exact Exchange”**, The Journal of Chemical Physics, 1993, p. 5648-5652.
- 28 LEE, C., YANG, W., PARR, R.G., **“Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density”**, Physical Review B, 1988, p. 785-789.
- 29 Gaussian 09, Revision A.1, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N.

Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.

30 BRANSOI, V.; BAIBARAC, M.; BRANSOI, F., In: international Congress of Chemistry and Chemical Engineering, Romania, 2001.

31 TORRES, V. V. et al, **“Study of Thioureas Derivates Synthesized from a Green Route as Corrosion Inhibitors for Mild Steel in HCl Solution”**. Corrosion Science, 2013.

32 VIANNA, G. M., et al, **“Avaliação do Isotiocianato de Benzila Natural como inseticida e Precursor Sintético de Tioureias e Derivados”**. Tese de Mestrado. NPPN/UFRJ, Rio de Janeiro, 2009.

8. ANEXOS

8.1 Síntese da N,N'-dibenziltioureia e da N,N'-dibenzilureia

Os inibidores estudados neste trabalho foram cedidos pelo grupo de pesquisa da professora Lúcia Siqueira do departamento de Química Orgânica (IQ/UFRJ).

VIANA desenvolveu uma metodologia sintética eficiente para o preparo de tioureias e derivados a partir do composto isotiocianato de benzila (BITC) obtido por destilação a vapor de sementes trituradas de mamão papaia (*Carica papaya*)³².

As sementes de mamão papaia (obtidos em mercados do Rio de Janeiro) foram armazenadas à baixa temperatura (-18 °C) e, no momento de sua utilização, foram descongeladas, tratadas e pesadas em porções de 250 g (peso úmido). As sementes de cada uma dessas porções foram trituradas em gral e adicionadas a um balão de fundo redondo de 2 litros. Em seguida, foram adicionados 800 mL de água destilada e deu-se início ao processo extrativo. A destilação foi mantida por 2 horas e 20 minutos. A emulsão foi recolhida em balão de fundo redondo de 500 mL contendo 80 mL de hexano, para que fosse possível extrair o óleo contendo BITC. Ao final do processo, esta primeira fase hexânica foi separada, acrescentou-se mais 20 mL de hexano à fase aquosa para uma última extração e, em seguida, as duas fases hexânicas foram reunidas, obtendo-se cerca de 100 mL de solução contendo o óleo extraído (cerca de 250 mg de BITC após evaporação)³².

A N,N'-dibenziltioureia foi sintetizada por VIANA através de reação do composto BITC com benzilamina, em diclorometano, à temperatura ambiente, por duas horas. O esquema reacional é mostrado na Figura 14.

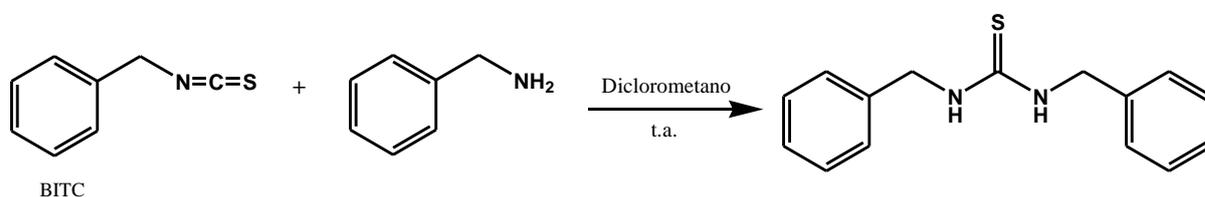


Figura 14: Esquema reacional para a síntese de N,N'-dibenziltioureia a partir de BITC e 1-fenilmetilamina.

A N,N' -dibenzilureia (DBU) foi obtida através da oxidação da N,N' -dibenziltioureia utilizando-se uma solução aquosa de $KICl_2$ em acetonitrila, à temperatura ambiente, por 30 minutos, conforme descrito por VIANA³².

O esquema reacional é mostrado na Figura 15.

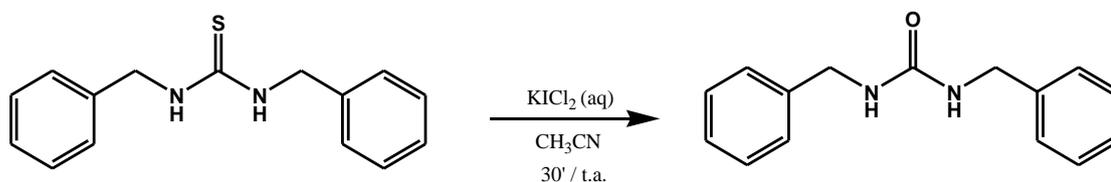


Figura 15: Esquema reacional para a síntese de N,N' -dibenzilureia a partir da N,N' -dibenziltioureia.

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN 1H) foram obtidos em aparelho BRUKER 400, a 400 MHz para a N,N' -dibenziltioureia, e a 200 MHz para a N,N' -dibenzilureia. Ambas as caracterizações foram feitas à temperatura ambiente e utilizado tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

O espectro de ressonância magnética nuclear de carbono (RMN ^{13}C) da molécula de N,N' -dibenzilureia foi obtido à temperatura ambiente, a 50 MHz em aparelho BRUKER 400, utilizando-se tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

Os valores de deslocamento químico (δ) foram referidos em parte por milhão em relação ao TMS e as constantes de acoplamento (J) foram referidas em Hertz (Hz). As multiplicidades dos sinais estão descritas como s para singlete, d para duplete, t para tripleto, q para quarteto, m para multiplete e sl para sinal largo.

Os espectros de infravermelho foram realizados em um espectrofotômetro NICOLET MGNA FTIR-760, na região de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras foram analisadas em pastilha de KBr.

8.2 Caracterização das moléculas de N,N'-dibenziltioureia e N,N'-dibenziltioureia

8.2.1 Espectros de RMN ^1H e Infravermelho para a N,N'-dibenziltioureia

A Figura 16 apresenta o espectro de RMN ^1H para o inibidor N,N'-dibenziltioureia obtido por VIANA³². Tem-se para este espectro $\delta = 7.34\text{-}7.22$ (m, 10H, Ar-H), 6.13 (br s, 2H, NH), 4.61 (s, 4H, CH₂).

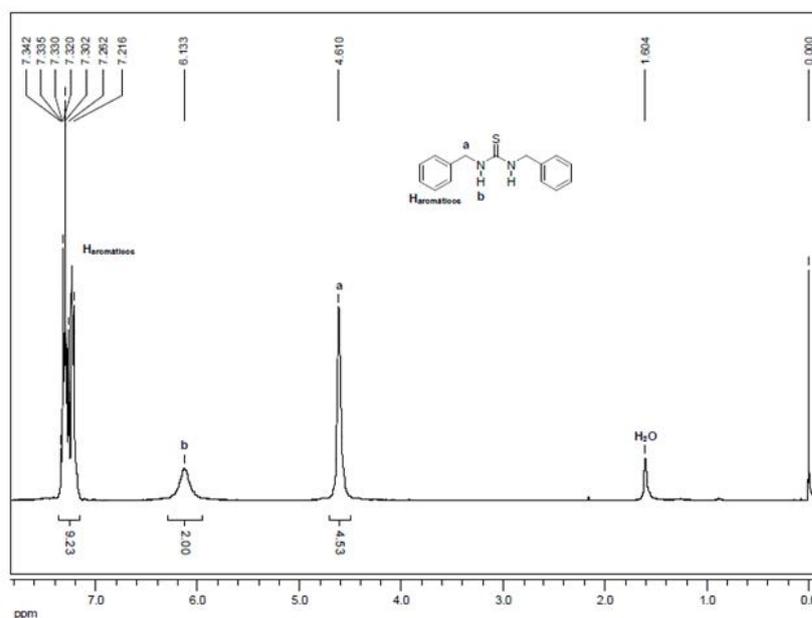


Figura 16: Espectro de RMN ^1H para o inibidor N,N'-dibenziltioureia.

A Figura 17 apresenta o espectro de infravermelho deste composto.

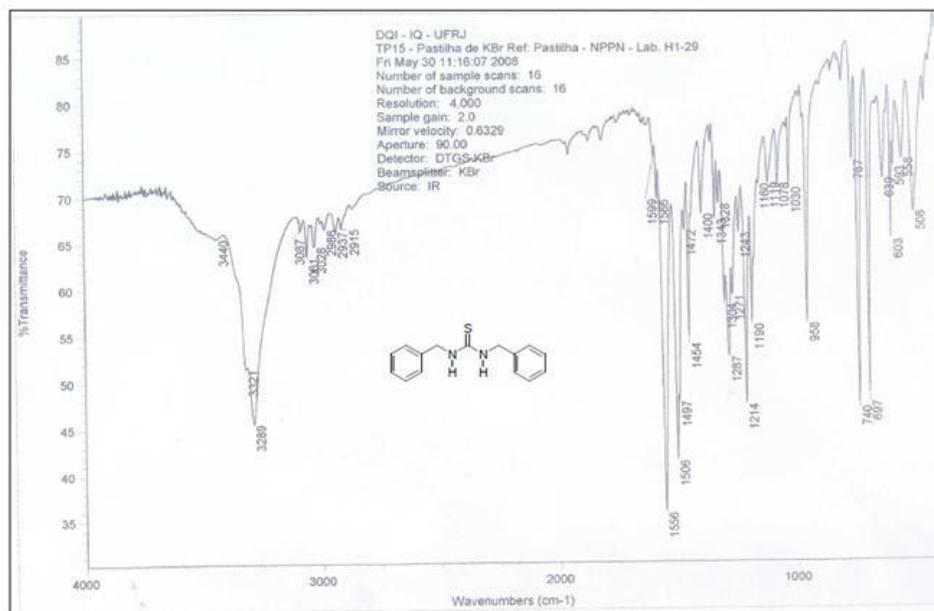


Figura 17: Espectro de infravermelho para o inibidor N,N'-dibenzilureia.

8.2.2 Espectros de RMN ^1H , RMN ^{13}C e Infravermelho para a N,N'-dibenzilureia

A Figura 18 apresenta o espectro de RMN ^1H para o inibidor N,N'-dibenzilureia obtido por VIANA³². Para este espectro, $\delta = 7.37\text{-}7.17$ (m, 10H, Ar-H), 6.48 (br t, 2H, NH), 4.25 (d, J 6.0 Hz, 4H, CH_2).

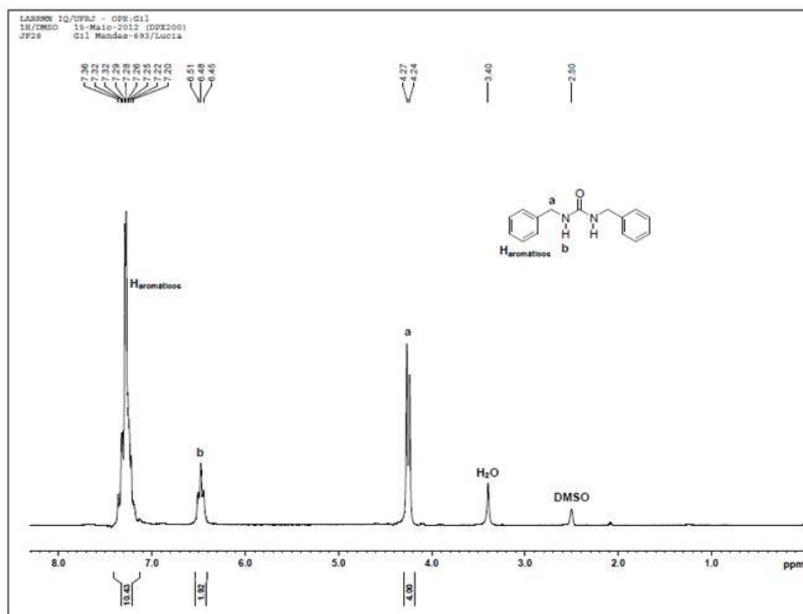


Figura 18: Espectro de RMN ^1H para o inibidor N,N'-dibenzilureia.

A Figura 19 apresenta o espectro de RMN ^{13}C para o inibidor N,N'-dibenzilureia obtido por VIANA³². Para este espectro, $\delta = 158,1$ (C=O); 140,9 (C_{aromático}); 128,2 (CH_{meta}); 126,9 (CH_{orto}); 126,5 (CH_{para}) e 43,0 (CH₂).

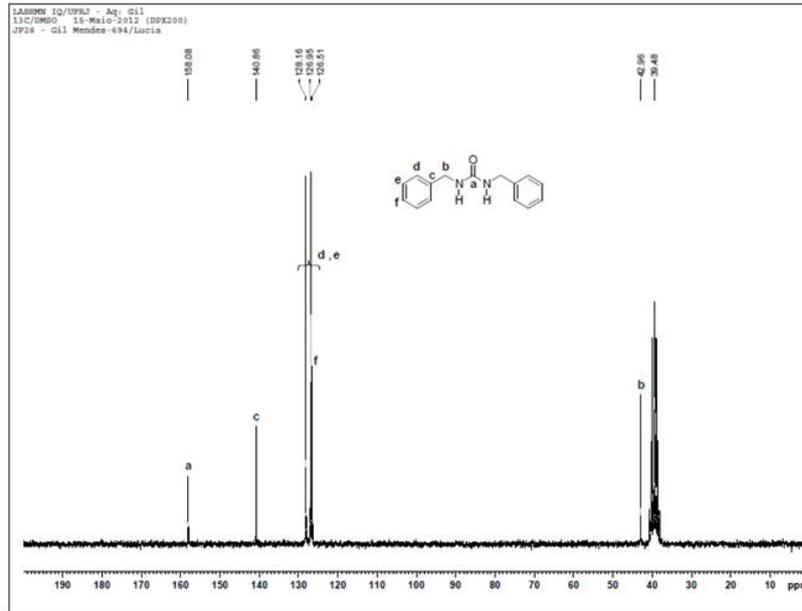


Figura 19: Espectro de RMN ^{13}C para o inibidor N,N'-dibenzilureia.

A Figura 20 apresenta o espectro de infravermelho deste composto.

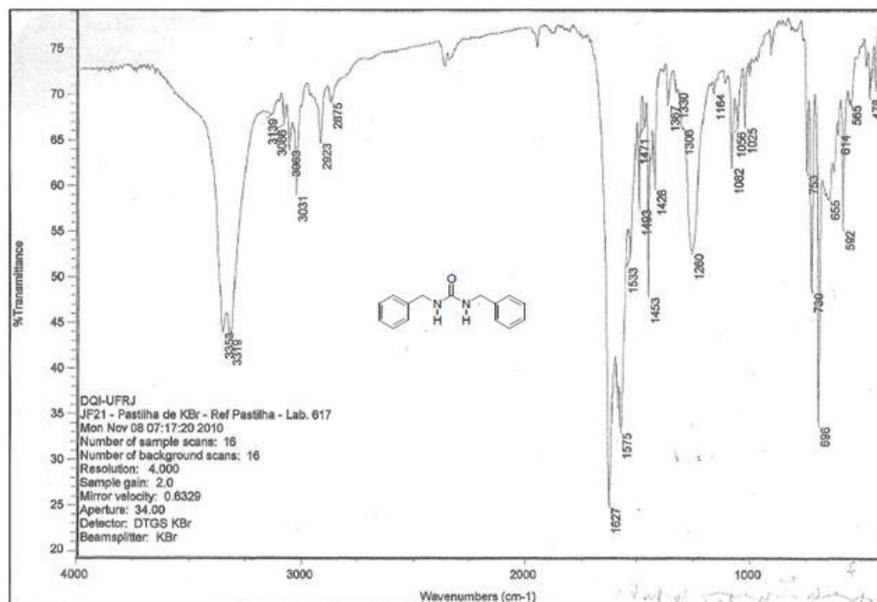


Figura 20: Espectro de infravermelho para o inibidor N,N'-dibenzilureia.