

Artigo

Avaliação da Atividade Anticorrosiva de Formulações com Extrato Vegetal por Técnicas Eletroquímicas e Gravimétrica

Albuquerque, M. A.; Oliveira, M. C. C.; Echevarria, A.*

Rev. Virtual Quim., 2015, 7 (5), 1841-1853. Data de publicação na Web: 24 de julho de 2015

<http://www.uff.br/rvq>

Evaluation of the Anti-corrosion Activity of Formulations with Crude Extract through Gravimetric and Electrochemical Techniques

Abstract: Corrosion is the spontaneous process of metal degradation; therefore, there is a great necessity to search for new agents or formulations that diminish this effect. This study aimed to evaluate the efficiency as corrosion inhibitors of formulations, combined or not, containing 4-hydroxybenzaldehyde thiosemicarbazone (**TIO-1**) and another containing the crude vegetal extract, in ethyl acetate, of the species *Talinum triangulare* (Portulacaceae) (**TA**). Mass loss analysis was used to evaluate the anti-corrosion activity as well as potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy. Results showed that the formulations were more efficient when compared to **TIO-1** and to the crude extract alone. The determination of the double layer capacitance (C_{dl}) enabled the confirmation of increase of charge transfer resistance, possibly due to the formation of a more protective film than in the case of isolated **TIO-1** and **TA** films.

Keywords: Organic corrosion inhibitors; thiosemicarbazone; *Talinum triangulare*; anti-corrosion activity.

Resumo

A corrosão é um processo que degrada os metais espontaneamente, portanto, a busca por novos agentes ou formulações que possibilitem a diminuição desse efeito impõe-se como necessidade. Este trabalho objetivou a avaliação da eficiência como inibidores de corrosão de formulações, combinadas ou não, contendo o 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**) e outra contendo o extrato vegetal, em acetato de etila, da espécie *Talinum triangulare* (Portulacaceae) (**TA**). A metodologia utilizada para a avaliação da atividade anticorrosiva foi o ensaio gravimétrico de perda de massa e os eletroquímicos de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados mostraram que as formulações foram mais eficientes quando comparadas com a **TIO-1** e o extrato vegetal isoladamente. O cálculo da capacitância de dupla camada (C_{dl}) para as formulações possibilitou avaliar que houve um aumento na resistência à transferência de carga e, possivelmente devido à formação de um filme protetor melhor que a **TIO-1** e o **TA** isoladamente.

Palavras-chave: Inibidores orgânicos de corrosão; tiossemicarbazona; *Talinum triangulare*; atividade anticorrosiva.

* Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Química, ICE, CEP 23890-000, Seropédica-RJ, Brasil.

✉ echevarr@ufrj.br

DOI: [10.5935/1984-6835.20150106](https://doi.org/10.5935/1984-6835.20150106)

Avaliação da Atividade Anticorrosiva de Formulações com Extrato Vegetal por Técnicas Eletroquímicas e Gravimétrica

Mariana A. de Albuquerque, Márcia Cristina C. de Oliveira, Aurea Echevarria*

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Departamento de Química, ICE, CEP 23890-000, Seropédica-RJ, Brasil.

*echevarria@ufrj.br

Recebido em 8 de junho de 2015. Aceito para publicação em 14 de julho de 2015

1. Introdução

- 1.1. A corrosão
- 1.2. Os agentes inibidores orgânicos de corrosão
- 1.3. Os extratos vegetais como agentes anticorrosivos
- 1.4. A espécie vegetal *Talinum triangulare* e as tiossemicarbazonas

2. Parte Experimental

- 2.1. Síntese
- 2.2. Material vegetal
- 2.3. Ensaio gravimétrico – perda de massa
- 2.4. Ensaio eletroquímico

3. Resultados e Discussão

- 3.1. Ensaio gravimétrico
- 3.2. Ensaio eletroquímico

4. Conclusões

1. Introdução

1.1. A corrosão

A corrosão é um processo espontâneo e provoca constantemente a transformação dos materiais metálicos afetando sua durabilidade e desempenho. Este processo pode ser definido como a deterioração de um

material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional apresenta alterações prejudiciais indesejáveis, tais como desgaste, variações químicas ou modificações estruturais, tornando-o inadequado para o uso. Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a

durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer os fins a que se destinam.¹ Este processo de destruição de um material ocorre devido a uma reação com o seu ambiente, geralmente, na presença de oxigênio e umidade, envolvendo duas reações eletroquímicas, oxidação e redução, onde a oxidação ocorre na região anódica e redução ocorre na região catódica.²

Frequentemente, a corrosão causa diferentes problemas nas mais variadas atividades, como por exemplo, na indústria química, petrolífera, petroquímica, naval, de construção civil, automobilística, nos meios de transporte aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na odontologia (restaurações metálicas, aparelhos de próteses), na medicina (ortopedia) e em obras de arte como monumentos e esculturas.¹

Os fenômenos de corrosão de metais envolvem uma grande variedade de mecanismos, porém a que ocorre em meio aquoso, é a mais comum, a qual é conhecida como corrosão eletroquímica.³ Como a corrosão causa diversos problemas tanto no âmbito econômico quanto no âmbito ambiental, diversas substâncias, que tenham a capacidade de reduzir ou eliminar a corrosão vêm sendo pesquisadas. Tais substâncias, são chamadas de inibidores de corrosão e, são consideradas uma importante forma de proteção. Assim, a busca por novos compostos ou formulações com esse objetivo, tem sido bastante estimulada pela indústria e nas pesquisas acadêmicas.

Um dos principais métodos adotados pela indústria para prevenir ou minimizar a corrosão é o uso de inibidores de corrosão específicos. Tais inibidores são substâncias orgânicas ou inorgânicas, que quando adicionadas ao meio corrosivo, evitam ou diminuem o desenvolvimento das reações de corrosão. Esses inibidores normalmente são adsorvidos, fazendo um filme muito fino e persistente, o qual leva a uma diminuição na taxa de corrosão, devido ao abrandamento das reações anódicas, catódicas ou ambas.⁴

1.2. Os agentes inibidores orgânicos de corrosão

A maioria dos inibidores utilizados na indústria são compostos orgânicos, principalmente compostos contendo átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre. Os inibidores contendo ligações múltiplas desempenham, também, um papel importante na facilitação da adsorção destes compostos em superfícies metálicas. Uma ligação pode ser formada entre o par de elétrons livres e/ou a nuvem eletrônica dos elétrons π dos átomos doadores e a superfície de metal, reduzindo assim o ataque corrosivo.⁵

A eficácia dos inibidores orgânicos depende de suas taxas de adsorção e capacidade de cobertura sobre as superfícies metálicas, onde a adsorção está relacionada à estrutura molecular, carga de superfície do metal e do tipo de eletrólito. Os inibidores devem ser solúveis ou dispersáveis para prevenir a corrosão na presença de água. Caso contrário, eles não têm a capacidade de inibir a corrosão, mesmo se eles possuírem os heteroátomos mencionados acima, podendo até acelerar o processo.⁶

A previsão do mecanismo de inibição é muito importante para o conhecimento da eficácia do inibidor, assim, o tipo de interação entre o composto inibidor e a superfície do metal deve ser conhecida. Muitos inibidores orgânicos de corrosão têm pelo menos uma unidade polar com um heteroátomo, onde esta unidade polar é considerada como o centro de reação durante o processo de adsorção. Além disso, conhecer a carga, o tamanho, a orientação, e propriedades eletrônicas da molécula é necessário para determinar o grau de adsorção e, conseqüentemente, a eficácia do inibidor. Por exemplo, substâncias que contêm enxofre favorecem a quimissorção sobre a superfície de ferro em meio ácido, ao passo que substâncias que contêm nitrogênio favorecem a fisissorção. É relatado que substâncias que contêm enxofre apresentam melhor efeito protetor comparadas com

aquelas que contêm nitrogênio, uma vez que o enxofre apresenta maior polarizabilidade e a presença de dois pares de elétrons livres para coordenação com o metal.⁷

Apesar de muitos dos agentes anticorrosivos usados atualmente possuírem alta eficiência de inibição, a maioria apresenta efeitos colaterais indesejáveis, mesmo em pequenas concentrações, devido à sua toxicidade, agressão ao meio ambiente e alto custo.⁸ Visando minimizar ou até mesmo sanar os efeitos colaterais causados pelos inibidores de corrosão, a pesquisa por novos agentes vem aumentando exponencialmente, principalmente, na área de produtos naturais. Portanto, atualmente, diversos extratos vegetais vêm sendo pesquisados e testados, pois, geralmente apresentam baixa toxicidade e não tem alto custo.

1.3. Os extratos vegetais como agentes anticorrosivos

Diversas espécies vegetais têm sido estudadas para uso como agentes inibidores de corrosão. A literatura relata, por exemplo, o estudo do efeito dos extratos aquosos de cascas de laranja, manga, maracujá e caju como inibidores de corrosão de aço-carbono em solução ácida. Tais espécies, com destacada ação antioxidante, são ricas em compostos fenólicos que adsorvem na superfície metálica inibindo os processos corrosivos.⁹

O desempenho da inibição dos extratos vegetais é, normalmente, atribuído à sua complexa composição, pois os vegetais contêm diversos compostos que apresentam características estruturais para atuarem como inibidores de corrosão, tais como taninos, flavonoides, ácidos fenólicos, alcaloides, hidratos de carbono, aminoácidos e proteínas, bem como seus produtos de hidrólise. Esses compostos orgânicos polares

apresentam funções as quais contêm átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio, bem como ligações duplas conjugadas ou anéis aromáticos nas suas estruturas moleculares, que são os principais centros de adsorção. No entanto, ao confrontar a vasta variedade de espécies vegetais com os dados relativos ao uso industrial de extratos vegetais como inibidores de corrosão observa-se que ainda é limitado.¹⁰

O uso de formulações contendo extratos vegetais e compostos orgânicos sintéticos apresenta-se como uma possibilidade interessante para utilização como agentes anticorrosivos.

1.4. A espécie vegetal *Talinum triangulare* e as tiossemicarbazonas

A *Talinum triangulare* é uma espécie vegetal manejável que pertence à família Portulacaceae. No Brasil é um vegetal bastante apreciado na culinária dos estados do Amazonas e Pará. Os estudos fitoquímicos com essa espécie mostraram a presença de fiofitinas e compostos fenólicos que possuem propriedades que favorecem a interação com metais. Trabalhos anteriores realizados por nosso grupo de pesquisa mostraram que o extrato hidrometanólico do caule de *T. triangulare* possui efeito quelante frente aos íons de Fe^{+2} e ação antioxidante utilizando o método do DPPH (abreviatura proveniente do nome em inglês 2,2-diphenyl-1-picrylhydrazyl).¹¹⁻¹³

A *T. triangulare* é uma planta perene normalmente encontrada em ambientes tropicais, adapta-se bem ao tempo quente e úmido local, bem como à baixa fertilidade do solo (Figura 1). Devido ao fato desse vegetal ser manejável e, não necessitar de alto custo para sua produção, ele torna-se bastante atraente, no âmbito econômico, para os pequenos produtores.¹¹



Figura 1. A espécie vegetal *Talinum triangulare*. Foto obtida por A. Echevarria

As tiossemicarbazonas têm sido extensamente investigadas devido a suas diversificadas atividades biológicas e, também, como agentes inibidores de corrosão. As tiossemicarbazonas pertencem a uma classe especial de compostos contendo átomos de nitrogênio e enxofre, ricos em elétrons não ligantes e, por isso são possíveis inibidores de corrosão.¹⁴ Estes compostos são geralmente obtidos pela reação de condensação quimiosseletiva de tiossemicarbazidas com aldeídos e/ou cetonas e recebem a denominação da classe tiossemicarbazona após o nome do respectivo aldeído ou cetona condensado.

São conhecidos, também, pelas suas excelentes propriedades para formarem complexos organometálicos, comportando-se como agentes quelantes.¹⁵

Do ponto de vista sintético, apresentam como característica principal sua versatilidade e facilidade de obtenção, assim como sua vasta aplicação. Em geral, essas moléculas apresentam baixo custo de síntese, além de grande economia de átomos, uma vez que, com exceção da água que é liberada em sua síntese, todos os outros átomos que estão presente nos reagentes também estão presentes na molécula final.¹⁵

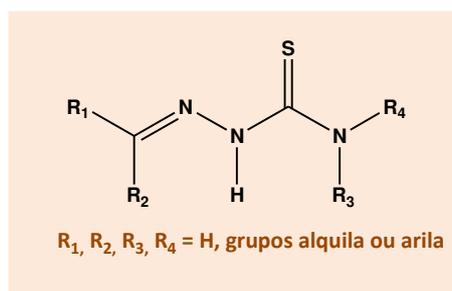


Figura 2. Estrutura geral das tiossemicarbazonas

Assim, este trabalho teve como objetivo avaliar formulações contendo misturas de 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**) com o extrato em acetato de etila de *T. triangulare* (**TA**) como inibidores de corrosão utilizando as técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica (PP) e

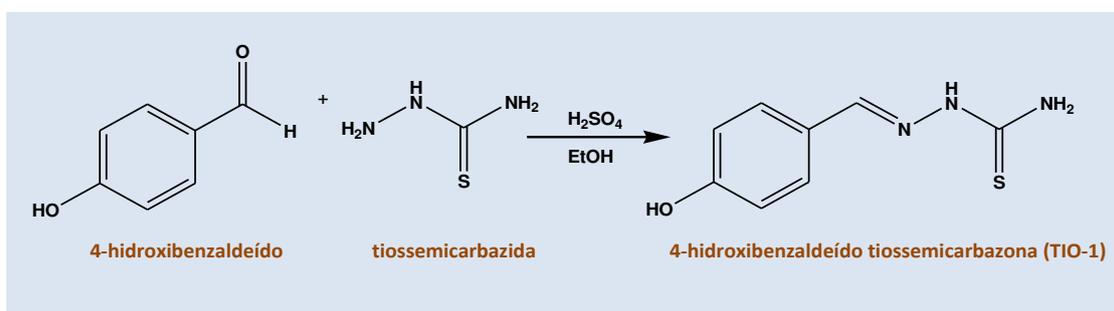
Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e gravimétrica (perda de massa) frente ao aço carbono AISI 1020.

2. Parte Experimental

2.1. Síntese

A 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**) foi preparada e caracterizada, de acordo com relato na literatura (Esquema 1).¹⁴ Em um balão de fundo redondo (50 mL) foram adicionados o 4-hidroxibenzaldeído (4

mmol), tiossemicarbazida (4 mmol), etanol (20 mL) e três gotas de ácido sulfúrico concentrado. A mistura reacional foi agitada a temperatura ambiente por aproximadamente seis horas. O andamento da reação foi acompanhado por cromatografia em camada fina, com os solventes de eluição acetato de etila/hexano na proporção 7:3, respectivamente. O produto foi obtido em 45 % de rendimento.



Esquema 1. Reação para a obtenção da 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**)

Caracterização:

Sólido branco, ponto de fusão: 225-227 °C; RMN ¹H (DMSO-d₆, δ): 11,26 (NH), 9,88 (OH), 7,97 (CH=N), 6,79 (H-3 e H-5), 7,62 (H-2 e H-6); RMN ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆, δ): 177,9 (C=S), 159,7 (C-4), 143,2 (C=N), 129,5 (C-2 e C-6), 125,6 (C-1), 116,0 (C-3 e C-5).

2.2. Material vegetal

O material vegetal foi coletado no município de Seropédica-RJ, e identificado pelo Prof. Pedro Germano Filho (Departamento de Botânica, Instituto de Biologia da UFRRJ). Uma exsicata dessa espécie (SBR 26906) está depositada no Herbário RBR, IB-UFRRJ. Foram separadas as folhas (1,5 kg), secas, trituradas em liquidificador caseiro e submetidas a maceração com acetato de etila. A solução extrativa foi concentrada em rotaevaporador.

2.3. Ensaio gravimétrico - Perda de Massa

O ensaio de perda de massa foi realizado utilizando-se *coupons* de prova de aço-carbono AISI 1020. As dimensões dos *coupons* utilizados foram de 2,4 cm x 2,4 cm x 0,01 cm com área de 0,576 cm². Inicialmente, os *coupons* foram polidos com lixa fina para metal, desengordurados com acetona e secos ao ar. Após o tratamento dos *coupons*, eles foram pesados e imersos em uma solução de 1 mol.L⁻¹ HCl (branco) e, em seguida, foram testadas as demais soluções contendo a 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**), extrato vegetal (**TA**) e as duas formulações (**TIO-1 + TA**) por quatro horas em temperatura ambiente. Após as quatro horas, os *coupons* foram pesados novamente para obter-se a taxa de corrosão e calcular a eficiência de inibição. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

2.4. Ensaio eletroquímicos

Os ensaios eletroquímicos foram realizados em célula eletroquímica contendo três eletrodos, sendo o eletrodo de referência de Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial de $0,64 \text{ cm}^2$, massa específica $7,86 \text{ g cm}^{-3}$ e massa equivalente igual a $0,5 \text{ g}$. Inicialmente, foi testada a solução 1 mol L^{-1} HCl (branco) e, em seguida, foram testadas as demais soluções da 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**) na concentração de $30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, extrato vegetal (**TA**) $0,1$ e $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$ e, as duas formulações, sendo **TIO-1** ($30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) + **TA** ($0,1 \text{ mg mL}^{-1}$) e **TIO-1** ($30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$) + **TA** ($0,2 \text{ mg mL}^{-1}$) para as duas técnicas utilizadas.

2.4.1. Ensaio da polarização potenciodinâmica

No ensaio de Polarização Potenciodinâmica foram realizadas varreduras de potencial entre $\pm 200 \text{ mV}$, na velocidade de 1 mV s^{-1} . As curvas de polarização foram obtidas através do uso do potenciostato acoplado a um microcomputador. O controle do ensaio e a coleta dos dados foram realizados através do Software NOVA 1.8, contido no pacote de programas da Autolab.

2.4.2. Ensaio da espectroscopia de impedância eletroquímica

No ensaio de espectroscopia de

impedância eletroquímica, as medições foram realizadas em potencial de circuito aberto (E_{ocp}) ao longo de uma gama de frequências de 10 kHz a 10 mHz com uma amplitude de 10 mV pico-a-pico usando o sinal de CA. As curvas de impedância eletroquímica foram obtidas através do uso do potenciostato acoplado a um microcomputador. Nestes ensaios, da mesma forma, o controle e a coleta dos dados foram realizados através do Software NOVA 1.8, contido no pacote de programas da Autolab.

3. Resultados e Discussão

A preparação das formulações para avaliação da atividade anticorrosiva frente ao aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol L^{-1} de HCl foi realizada a partir da 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona e o extrato vegetal das folhas em acetato de etila de *T. triangulare* nas seguintes concentrações: **TIO-1** em concentração de $30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol como solvente e, $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ do extrato (**TA**) dissolvido em DMSO:etanol (0,01:1) (formulação 1) e $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$ (**TA**) do extrato (formulação 2).

3.1. Ensaio gravimétrico

A atividade anticorrosiva das amostras avaliadas pela técnica de perda de massa, foi realizada utilizando-se as equações 1, 2 e 3.¹⁷ A Tabela 1 mostra os resultados obtidos para a eficiência de corrosão em termos percentuais (η), a velocidade de corrosão e os valores de θ para a **TIO-1**, **TA** e formulações 1 e 2.

$$V_{\text{corr}} = (\text{massa}_{\text{inicial}} - \text{massa}_{\text{final}}) / \text{área} \times \text{tempo} \quad \text{Equação 1}$$

$$\theta = (V_{\text{corr sem inibidor}} - V_{\text{corr com inibidor}}) / V_{\text{corr sem inibidor}} \quad \text{Equação 2}$$

$$\eta = \theta \times 100 \quad \text{Equação 3}$$

Onde V_{corr} : velocidade de corrosão; m_{inicial} : massa do *coupon* antes da imersão no meio corrosivo; m_{final} : massa do *coupon* após o tratamento com os inibidores; área: área do *coupon*; tempo: tempo de exposição do *coupon* ao

tratamento com os inibidores; θ : grau de cobertura; $V_{\text{corr sem inibidor}}$: velocidade de corrosão sem o inibidor; $V_{\text{corr com inibidor}}$: velocidade de corrosão com o inibidor; η : percentual de eficiência.

Tabela 1. Parâmetros obtidos por perda de massa para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol L⁻¹ de HCl para a 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**, 30 x 10⁻⁶ mol.L⁻¹), o extrato vegetal de *T. triangulare* (**TA**) e as suas formulações 1 e 2 (**TIO-1 + TA**)

Amostra	V_{corr} (g.cm ⁻² h ⁻¹)	θ	η (%)
Branco	5,747 x 10 ⁻⁴	-	-
TIO-1 ^a	2,615 x 10 ⁻⁴	0,544	54
TA ^b	2,051 x 10 ⁻⁴	0,643	64
Formulação 1 ^c	2,2 x 10 ⁻⁴	0,617	62
TA ^d	1,803 x 10 ⁻⁴	0,686	69
Formulação 2 ^e	0,426 x 10 ⁻⁴	0,925	93

^aConcentração da **TIO-1** C = 30 x 10⁻⁶ mol L⁻¹; ^bconcentração do extrato vegetal **TA** C = 0,1 mg mL⁻¹; ^cformulação 1: **TIO-1 + TA** (0,1 mg mL⁻¹); ^dconcentração do extrato vegetal **TA** C = 0,2 mg mL⁻¹; ^eformulação 2: **TIO-1 + TA** (0,2 mg mL⁻¹); área do corpo de prova 8,14 cm³ e tempo de imersão 4 h.

Os resultados obtidos no ensaio de perda de massa permitiram observar que as formulações 1 e 2 apresentaram maior eficiência na inibição da corrosão quando comparadas a **TIO-1** e ao extrato **TA** isoladamente, sendo que o maior efeito foi para a formulação 2, ou seja, com a concentração de **TA** de 0,2 mg mL⁻¹ com 93 % de inibição da corrosão em comparação ao controle.

3.2. Ensaios eletroquímicos

3.2.1. Polarização Potenciodinâmica

A técnica eletroquímica de polarização potenciodinâmica possibilitou a avaliação da atividade anticorrosiva através dos gráficos de log i_{corr} x potencial e, o cálculo da

eficiência foi realizado utilizando-se a equação 4.¹⁸ As curvas obtidas foram sobrepostas com o intuito de comparar os efeitos produzidos pela 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona, o extrato vegetal e suas formulações. As Figuras 3 e 4 apresentam as curvas de polarização da **TIO-1**, do extrato vegetal **TA** e das suas formulações 1 e 2 (**TIO + TA**). O perfil das curvas obtidas indicou que as formulações foram mais eficientes e atuaram como agentes inibidores mistos, ou seja, anódicos e catódicos. A Tabela 2 mostra os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos no ensaio de polarização potenciodinâmica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol L⁻¹ de HCl para os ensaios realizados.

$$\eta_p(\%) = \frac{i_0 - i_1}{i_0} \times 100 \quad \text{Equação 4}$$

Onde: i_0 e i_1 são as densidades de corrente de corrosão na ausência e na presença do inibidor, respectivamente.

Avaliando-se os gráficos da Figura 3 A e B, assim como os dados obtidos nestes ensaios (Tabela 2), foi possível observar que, em todos os casos, ocorreu a potencialização da atividade anticorrosiva quando a 4-

hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona foi utilizada em formulações com o extrato vegetal sendo a eficiência de 62 % e 73 % para as formulações 1 e 2, respectivamente, quando comparada com a eficiência da **TIO-1** sozinha (19 %) e com os extratos vegetais nas concentrações de $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ e $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$ (12 % e 26 %, respectivamente).

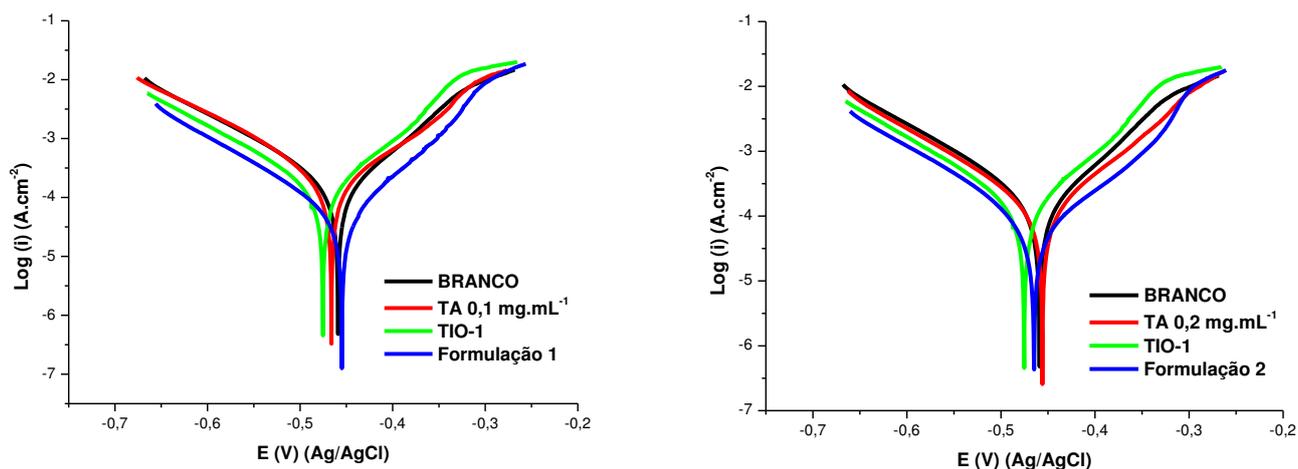


Figura 3. Sobreposição das curvas de Polarização Potenciodinâmica: A) **TIO-1** $30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$, de **TA** $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ e da formulação 1 (**TIO-1** $30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ + **TA** $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$); B) **TIO-1** $30 \times 10^{-6} \text{ M}$, de **TA** $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$ e da formulação 2 (**TIO-1** $30 \times 10^{-6} \text{ M}$ + **TA** $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$)

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos para o aço-carbono AISI 1020 em solução 1 mol L^{-1} de HCl frente a 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**, $C = 30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), o extrato vegetal (**TA**) e as suas formulações 1 e 2 (**TIO-1** + **TA**)

Amostra	i_{corr} $10^{-4} \text{ (A cm}^{-2}\text{)}$	Eficiência de Inibição (%)
Branco	1,77	0
TIO-1 ^a	1,44	19
TA ^b	1,55	12
Formulação 1 ^c	0,67	62
TA ^d	1,31	26
Formulação 2 ^e	0,48	73

^aConcentração da **TIO-1** $C = 30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$; ^bconcentração do extrato vegetal **TA** $C = 0,1 \text{ mg mL}^{-1}$; ^cformulação 1: **TIO-1** + **TA** ($0,1 \text{ mg mL}^{-1}$); ^dconcentração do extrato vegetal **TA** $C = 0,2 \text{ mg mL}^{-1}$; ^eformulação 2: **TIO-1** + **TA** ($0,2 \text{ mg mL}^{-1}$).

3.2.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

A utilização da Espectroscopia de Impedância Eletroquímica confirmou os resultados obtidos pela técnica de polarização potenciodinâmica e perda de massa.

O gráfico de Nyquist é uma alternativa para representar a resposta em frequência característica usando a própria função de transferência, variando a frequência de zero

ao infinito.¹⁷ Assim, foram obtidos os gráficos de Nyquist e sobrepostos com o objetivo de comparar a 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona, o extrato vegetal e suas formulações. A Figura 4 apresenta o gráfico de Nyquist da **TIO-1**, do extrato vegetal (**TA**) e das suas formulações 1 e 2 (**TIO-1 + TA**).

A partir da sobreposição dos gráficos de Nyquist, foi possível afirmar que a formulação contendo o extrato **TA** na concentração de $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$ apresentou o maior efeito anticorrosivo, pois foi observado um aumento do arco capacitivo (Figura 4).

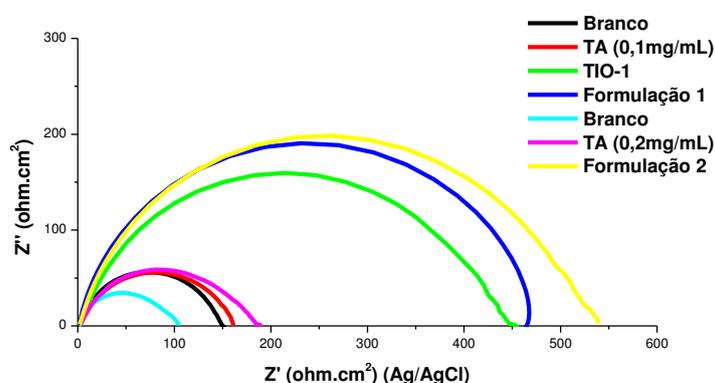


Figura 4. Sobreposição dos gráficos de Nyquist da **TIO-1** ($30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$), **TA** ($0,1 \text{ mg mL}^{-1}$), formulação 1 (**TIO-1** $30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ + **TA** $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$), **TA** ($0,2 \text{ mg mL}^{-1}$) e da formulação 2 (**TIO-1** $30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ + **TA** $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$)

As eficiências de inibição da corrosão foram calculadas utilizando a equação 5. A Tabela 3 mostra os valores dos parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol L^{-1} de HCl na presença da **TIO-1**, **TA** e das formulações 1 e 2. Os resultados da eficiência de inibição em porcentagem indicaram que a formulação contendo o extrato **TA** na concentração de $0,2 \text{ mg mL}^{-1}$ foi mais eficiente (80 %) que apenas a **TIO-1** e sua formulação contendo $0,1 \text{ mg mL}^{-1}$ (67 %).

$$\eta_{\text{EE}} (\%) = \frac{R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}}^0}{R_{\text{ct}}} \times 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde: R_{ct} e R_{ct}^0 são as resistências de transferência de carga na presença e na ausência do inibidor, respectivamente.

Os efeitos observados mostraram que ocorreu uma diminuição na transferência de carga e, conseqüentemente, um aumento na resistência a polarização (R_{ct}). A frequência diminuiu devido a menor quantidade de carga, ou seja, a transferência de carga, também diminuiu, pois, os inibidores formaram uma película protetora na interface metal-solução.

Tabela 3. Parâmetros eletroquímicos obtidos por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica para o aço carbono AISI 1020 em solução 1 mol L⁻¹ de HCl para a 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona (**TIO-1**), o extrato vegetal (**TA**) e as suas formulações 1 e 2 (**TIO-1 + TA**)

Amostra	R _{ct} (Ω.cm ²)	Eficiência de Inibição (%)
Branco	155,99	0
TIO-1^a	438,08	64
Branco	151,11	0
TA^b	157,00	4
Formulação 1^c	456,72	67
Branco	109,79	0
TA^d	160,94	32
Formulação 2^e	549,13	80

^aConcentração da **TIO-1** C = 30 x 10⁻⁶ mol L⁻¹; ^bconcentração do extrato vegetal **TA** C = 0,1 mg mL⁻¹; ^cformulação 1: **TIO-1 + TA** (0,1 mg mL⁻¹); ^dconcentração do extrato vegetal **TA** C = 0,2 mg mL⁻¹; ^eformulação 2: **TIO-1 + TA** (0,2 mg mL⁻¹).

A capacitância de dupla camada (C_{dl}) fornece informações sobre o filme de proteção que está sendo formado sobre a superfície do metal, portanto, a fim de calcular esse parâmetro utilizou-se a equação 6.¹⁸ A Tabela 4 mostra os valores utilizados para o cálculo da capacitância da dupla camada.

$$C_{dl} = \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot f_{m\acute{a}x} \cdot R_{ct} \quad \text{Equação 6}$$

Onde: $f_{m\acute{a}x}$ e R_{ct} são a frequência no componente imaginário onde a impedância é máxima e resistência de transferência de carga, respectivamente.

Tabela 4. Valores utilizados para calcular a capacitância da dupla camada (C_{dl}) para o aço-carbono AISI 1020 em solução 1 mol L⁻¹ de HCl na presença da **TIO-1**, o extrato vegetal (**TA**) e as suas formulações 1 e 2 (**TIO 1 + TA**)

Amostra	R _{ct} (Ω cm ²)	f _{máx} (Hz)	C _{dl} (μF.cm ⁻²)
TIO-1^a	438,076	15,849	22,9
TA^b	156,998	6,309	160,7
Formulação 1^c	456,724	15,849	21,9
TA^d	160,936	11	89,9
Formulação 2^e	549,134	10	28,9

^aConcentração da **TIO-1** C = 30 x 10⁻⁶ mol L⁻¹; ^bconcentração do extrato vegetal **TA** C = 0,1 mg mL⁻¹; ^cformulação 1: **TIO-1 + TA** (0,1 mg mL⁻¹); ^dconcentração do extrato vegetal **TA** C = 0,2 mg mL⁻¹; ^eformulação 2: **TIO-1 + TA** (0,2 mg mL⁻¹).

Com base nos dados apresentados na Tabela 4, foi possível observar que ocorreu uma diminuição na capacitância de dupla camada (C_{dl}) para as formulações e, com isso um aumento na resistência à transferência de carga. Esse efeito pode ser explicado porque as formulações formaram um filme protetor melhor que a 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona e o extrato vegetal isoladamente.

4. Conclusões

A avaliação da atividade anticorrosiva, realizada pelas técnicas de Perda de Massa, Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, permitiu de forma eficaz, verificar que as formulações contendo a 4-hidroxibenzaldeído tiossemicarbazona e o extrato em acetato de etila das folhas da espécie *T. triangulare* são inibidores mais potentes que a tiossemicarbazona e o extrato vegetal isoladamente. Sendo assim, avaliações aplicadas a área de metalurgia serão de grande interesse, usando a formulação TIO-1 ($30 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$):TA ($0,2 \text{ mg mL}^{-1}$). Esses resultados possibilitarão agregação de valor comercial tanto ao produto sintético, quanto a espécie vegetal a qual não exige trato diário e terreno adubado, sendo, assim, o custo de produção baixo.

Referências Bibliográficas

- ¹ Gentil, V.; *Corrosão*, 6a. Ed., LTC: Rio de Janeiro, 2011.
- ² Noor, E. A. The impact of some factors on the inhibitory action of Radish seeds aqueous extract for mild steel corrosion in 1M H_2SO_4 solution. *Materials Chemistry and Physics* **2011**, *131*, 160. [CrossRef]
- ³ Wolynec, S.; *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, Edusp: São Paulo, 2003.
- ⁴ Safak, S.; Duran, B.; Yurt. A. Türkoglu, G. Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution. *Corrosion Science* **2012**, *54*, 251. [CrossRef]
- ⁵ Torres, V. V.; Amado, R. S.; Sá, C. F.; Fernandez, T. L.; Riehl, C. A. S.; Torres, A. G.; D'Elia, E. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corrosion Science* **2011**, *53*, 2385. [CrossRef]
- ⁶ Yildirim, A.; Çetin, M. Synthesis and evaluation of new long alkyl side chain acetamide, isoxazolidine and isoxazoline derivatives as corrosion inhibitors. *Corrosion Science* **2008**, *50*, 155. [CrossRef]
- ⁷ Poornima, T.; Nayak, J.; Shetty, A. N. Effect of 4-(*N,N*-diethylamino) benzaldehyde thiossemicarbazone on the corrosion of aged 18 Ni 250 grade maraging steel in phosphoric acid solution. *Corrosion Science* **2011**, *53*, 3688. [CrossRef]
- ⁸ Pereira, S. S. A. A.; Pêgas, M. M.; Fernández, T.L.; Magalhães, M.; Schontag, T. G.; Lago, D. C.; Senna, L. F.; D'elia, E. Inhibitory action of aqueous garlic peel extract on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corrosion Science* **2012**, *65*, 360. [CrossRef]
- ⁹ Rocha, J. C.; Gomes, J. A. C. P.; D'Elia, E. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts. *Corrosion Science* **2010**, *52*, 2341. [CrossRef]
- ¹⁰ Li, X.; Deng, S.; Fu, H. Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H_2SO_4 solutions by bamboo leaf extract. *Corrosion Science* **2012**, *62*, 163. [CrossRef]
- ¹¹ Amorim, A. P.; Oliveira, M. C. C.; Amorim, T. A.; Echevarria, A. Antioxidant, Iron chelating and tyrosinase inhibitory activities of extracts from *Talinum triangulare* Leach stem. *Antioxidants* **2013**, *2*, 90. [CrossRef]
- ¹² Albuquerque, M. A. de; Goulart, C. M.; Amorim, A. P.; Oliveira, M. C. C.; Echevarria, A. Novas formulações de tiossemicarbazonas e extrato vegetal de *Talinum triangulare* com potencial atividade anticorrosão. *Revista Virtual de Química* **2013**, *5*, 734. [CrossRef]
- ¹³ Amorim, A. P.; Oliveira, M. C. C.; Carvalho, M. G. Chemical compounds isolated from *Talinum triangulare* (Portulacaceae). *Food*

Chemistry **2014**, *160*, 204. [[CrossRef](#)]
[[PubMed](#)]

¹⁴ Goulart, C. M.; Esteves-Souza, A.; Martinez-Huitle, C. A.; Rodrigues, C. J. F.; Maciel, M. A. M.; Echevarria, A. Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. *Corrosion Science* **2013**, *67*, 281. [[CrossRef](#)]

¹⁵ Tenório, R. P.; Góes, A. J. S.; Lima, J. G.; Faria, A. R.; Alves, A. J.; Aquino, T. M. Tiosemicarbazonas: métodos de obtenção, aplicações sintéticas e importância biológica. *Química Nova* **2005**, *28*, 1030. [[CrossRef](#)]

¹⁶ Oliveira, R. B.; Souza-Fagundes, E. M.; Soares, R. P. P.; Andrade, A. A.; Krettli, A. U.; Zani, C. L. Synthesis and antimalarial activity

of semicarbazone and thiosemicarbazone derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry* **2008**, *43*, 1983. [[CrossRef](#)]
[[PubMed](#)]

¹⁷ Emregül, K. C.; Duzgun, E.; Atakol, O. The application of some polydentate Schiff base compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media. *Corrosion. Science* **2006**, *48*, 3243. [[CrossRef](#)]

¹⁸ Torres, V. V.; Amado, R. S.; Sa, C. F.; Fernandez, T. L.; Riehl, C. A. S.; Torres, A. G.; D'Elia, E. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. *Corrosion Science* **2011**, *53*, 2385. [[CrossRef](#)]