



INIBIÇÃO DA CORROSÃO DO AÇO 1070 EM ÁGUA DO MAR ARTIFICIAL SATURADA COM CO₂ NA PRESENÇA DE UMA BASE DE SCHIFF

Juan D. Z. Marulanda¹, Aloir A. Merlo^{1,2}, Silvia M. M. Tamborim^{1,2}

¹-Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas Metalúrgica e Materiais (PPGE3M), Av. Bento Gonçalves, 9500

²-Programa de Pós-Graduação em Química (PPGQ), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Av. Bento Gonçalves, nº 9500
juan.zapata@ufrgs.br

Palavras-Chave: barreira interfacial, adsorção, testes eletroquímicos.

Introdução

As ligas de aço-carbono são comumente utilizadas na indústria de petróleo e gás por serem um material econômico para emprego em estruturas de alta conformação, tais como tubulações, navios e plataformas. Entre tanto, esse tipo de liga é extremamente suscetível à fratura por corrosão, o que resulta em altos custos de manutenção e acidentes. Ademais, o método utilizado para a extração de petróleo emprega dióxido de carbono e água do mar, gerando um ambiente altamente corrosivo. Os inibidores de corrosão representam uma alternativa prática e economicamente viável para mitigar a degradação induzida pelo CO₂. A função primária de um inibidor consiste em estabelecer uma barreira interfacial por meio da adsorção de uma camada molecular protetora na superfície metálica. Compostos orgânicos, tais como derivados de imidazolininas (Liu et al., 2016), benzamidas ou compostos com enxofre, são amplamente empregados para essa finalidade. A eficácia inibitória dessas moléculas é atribuída à presença de heteroátomos de nitrogênio (N), enxofre (S) e oxigênio (O), cujos pares de elétrons livres atuam como sítios ativos de coordenação com o substrato metálico (Desai et al., 2023). As bases de Schiff configuram-se como inibidores potenciais por possuírem uma ligação C=N e elétrons π capazes de se coordenar com a superfície do substrato (Yurt et al., 2004). Derivados das bases de Schiff já demonstram ser inibidores potenciais para ligas de cobre (Li et al., 1999) e alumínio (Bonetti et al., 2019) em ambientes ácidos. No presente trabalho, sintetizou-se uma base de Schiff (sal dissódico N,N'-bis(2-hidróxibenzil)etilenodiamina) para aplicação como inibidor de corrosão em superfícies de aço-carbono. Essa nova molécula contém dois átomos de nitrogênio e dois anéis benzênicos ligados a átomos de oxigênio. A eficiência desse novo inibidor e a sua capacidade de adsorção na superfície do substrato foram comprovadas por meio de testes eletroquímicos em um ambiente controlado com água do mar artificial e sob um fluxo contínuo de dióxido de carbono CO₂.



Material e Métodos

A síntese do inibidor foi realizada de acordo com Bonetti et al. (2019), utilizando como precursores a hexametilenodiamina e o 2-hidroxibenzaldeído (proporção estequiométrica 1:2) diluídos em etanol e mantidos sob refluxo por 2 h a 70 °C. O produto desta etapa, a N, N'-bis(2-hidroxibenzilideno) hexametilenodiamina, atuou como precursor para a obtenção do sal sódico. Esse intermediário foi desprotonado utilizando-se NaOH e submetido a novo refluxo em etanol por 2 h a 70 °C. O produto final, sal dissódico N,N'-bis(2hidróxibenzil)etilenodiamina, após lavagem rápida com etanol glacial, foi caracterizado por microscopia óptica utilizando um microscópio Olympus BX41 acoplado a um medidor de ponto de fusão. A estrutura do produto foi elucidada por análises de RMN de ^1H e ^{13}C , utilizando um espectrômetro Bruker Fourier operando em campo magnético de 7,05 T.

As análises de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) foram realizadas em água do mar artificial, de acordo com a norma ASTM D1141, na ausência e na presença de 1000 ppm da base de Schiff sintetizada. Para simular rigidamente as condições do problema abordado, a solução foi saturada com fluxo contínuo de CO_2 por 30 min até o sistema atingir um $\text{pH} \approx 4,99$. Nesse sistema, imergiu-se a amostra metálica previamente polida por abrasão mecânica. A célula eletroquímica foi configurada utilizando-se um eletrodo de referência de Ag/AgCl, uma placa de platina como contra-elétrodo e a amostra como eletrodo de trabalho. Os testes de impedância foram realizados na faixa de frequência de 10^{-3} a 10^5 Hz utilizando um potenciostato Metrohm/Autolab. Os resultados dos testes foram utilizados para determinar o circuito elétrico equivalente e propor um mecanismo para a ação inibidora do sal sódico.

Resultados e Discussão

As reações são apresentadas na Figura 1 e 2, na qual se podem observar as estruturas químicas dos produtos sintéticos das duas etapas de reação para a síntese do sal dissódico N, N'-bis(2hidróxibenzil)etilenodiamina. O rendimento reacional da primeira etapa foi de 95,45%, enquanto o da segunda etapa foi de 88,06%. Portanto, a metodologia adaptada do artigo de Bonetti et al., 2019 mostrou-se adequada para a obtenção do inibidor.

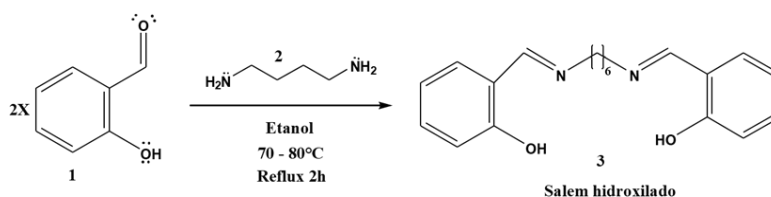


Figura 1. Reação da síntese do Salem hidroxilado a partir da reação entre o N, N'-bis(2-hidroxibenzilideno) com hexametilenodiamina.

Posteriormente, na etapa 2 da síntese (ilustrada na Figura 2), pode-se observar a estrutura química do Salem sódico. A desprotonação dos grupos hidroxila (fenólicos) na estrutura do Salem precursor promove uma melhora na eficiência de inibição da molécula. Os

pares de elétrons isolados dos dois átomos de oxigênio atuam como sítios ativos de coordenação com os átomos de ferro do substrato metálico. Dessa forma, a adsorção do inibidor na superfície metálica é favorecida.

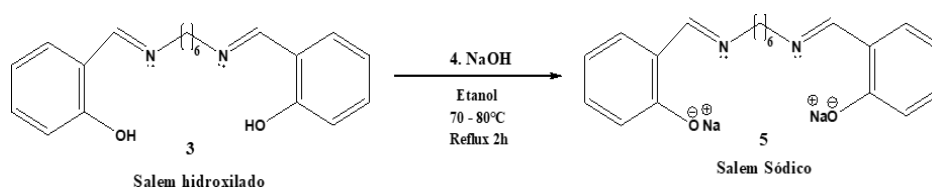
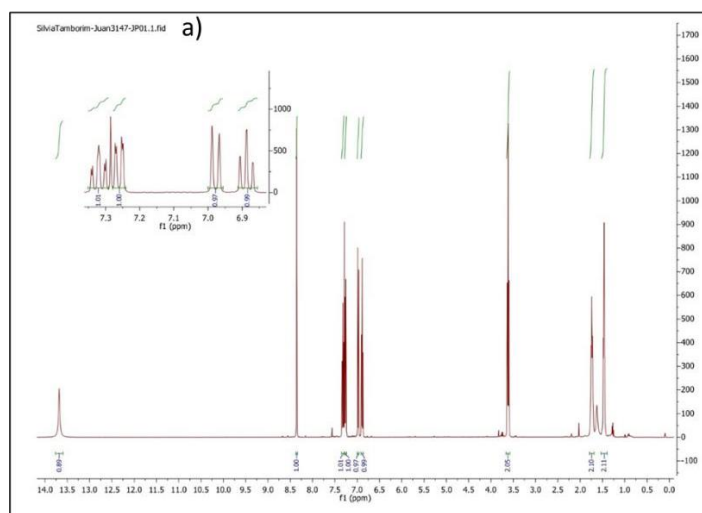


Figura 2. Reação da síntese do Salem Sódico (N,N'-bis(2-hidróxibenzil)etilenodiamina)

A estrutura química do Salem sódico foi elucidada por meio de análises de RMN de ^1H (Figura 3) e comparada com o espectro de RMN de ^1H do Salem precursor (hidroxilado). Em ambos os espectros, observam-se os tripletos correspondentes ao acoplamento dos hidrogênios do grupo fenila e os dubletos relativos aos hidrogênios da cadeia alifática situada entre os dois átomos de nitrogênio. Além disso, nota-se um sinal em 8,3 ppm correspondente ao hidrogênio da imina ($-\text{CH}=\text{N}-$) e um sinal em 14 ppm atribuído à hidroxila fenólica. Ambos os espectros apresentam esse último sinal, o que indica que o produto final consiste em uma mistura dos compostos Salem hidroxilado e sódico. Por fim, cabe destacar que os sinais em 7,26 ppm e 1,56 ppm correspondem, respectivamente, ao sinal residual do solvente (CHCl_3) e à água residual presentes no clorofórmio deuterado (CDCl_3) utilizado.



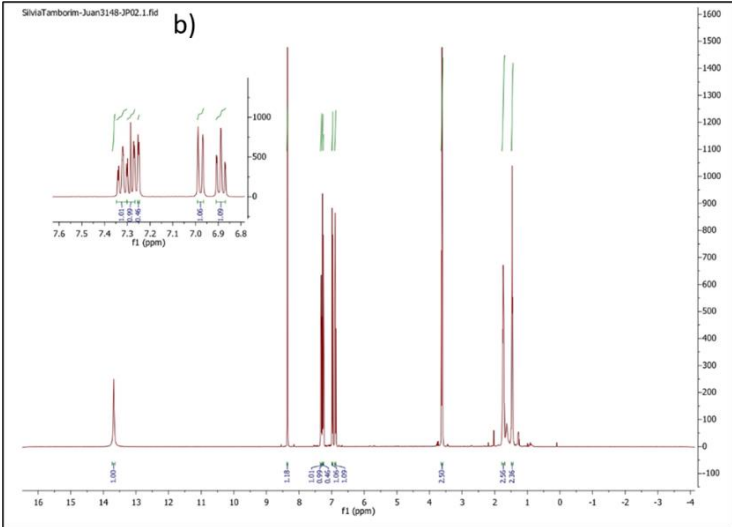


Figura 3. Espectrometria ^1H RMN para o a) Salem Hidroxilado e b) Salem Sódico.

Os microgramas obtidos para o Salem sódico (figura 4) condizem no que se refere à aparência característica das bases de Schiff, reportadas como sólidos amarelos ou laranja-claro (ChemicalBook, 2023a). O ponto de fusão da base de Schiff sintetizada ficou entre 74,2-80,7 °C. O ponto de fusão do sal dissódico N, N'-bis(2-hidróxibenzil) etilenodiamina não se encontra reportado na literatura, porém, é possível fazer uma comparação com os pontos de fusão de outras bases de Schiff semelhantes, como: a salicilidenoanilina (49-53°C) (ChemicalBook, 2023b) e o N, N'-bis(salicilideno) etilenodiamina (127-128 °C) (ChemicalBook, 2023a). Esses compostos têm uma estrutura molecular similar à do Salem Sódico sintetizado. Além disso, existem duas dificuldades em caracterizar sais sódicos: 1) elevado ponto de fusão e 2) contaminação atmosférica ou adsorção de umidade (Anwar et al., 2003). Determinou-se, portanto, que o dado reportado aqui é de caráter comparativo.

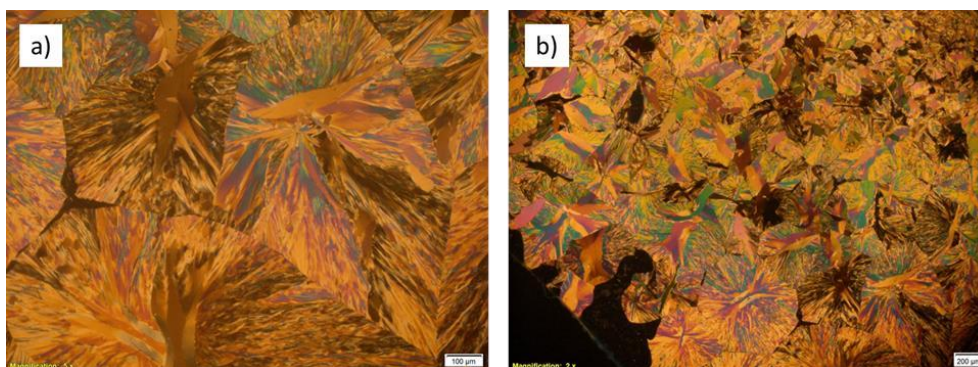


Figura 4. Microscopia óptica da base de Schiff sódica a) 100 μm e b) 200 μm de ampliação.

Analizou-se a ação do ambiente corrosivo sobre o aço empregado através de medidas de EIS para uma amostra metálica exposta por até 72 h nesse meio (Fig. 5-A). Os resultados da

simulação de circuito equivalente (Tabela 1) indicam perda das propriedades protetoras pela formação de pites (Santos et al., 2016), ou seja, a amostra perdeu a camada original e iniciou-se um processo de dissolução do ferro na solução, a qual pode ser visualizada pelo arco indutivo na região das mais baixas frequências ($f \approx 0.3$ Hz) (Bonetti et al., 2019). Em consequência, as reações anódicas envolvidas na dissolução do metal e catódicas, produto da corrosão do aço, provocando a diminuição da resistência à transferência de carga. Um padrão no processo de corrosão de ligas de aço por CO_2 é a formação de um arco indutivo nas baixas frequências (Abubakar et al., 2023); esse comportamento pode ser atribuído à relaxação de adsorção de intermediários reativos ou a mudanças na microestrutura da superfície do aço com a formação de pites. Como os valores das frequências associadas ao início do fenômeno indutivo permanece praticamente inalterado, observamos também uma pequena variação nos valores de indutância $4 \text{ H} \geq L \leq 6.6 \text{ H}$ (Tabela 1.). Na presença do inibidor observamos que o arco indutivo na região das mais baixas frequências é suprimido, indicando um comportamento protetor. A inclinação dos pontos na região das baixas frequências aproximadamente de 45° na região das baixas frequências (Fig. 5-b) indica um comportamento difusional. Os valores de frequências associados a 72 h de imersão ($f_{\text{difusional}} = 0.05 \text{ Hz}$) e 24 h de imersão ($f_{\text{difusional}} = 0.06 \text{ Hz}$) indicam um comportamento difusional estável.

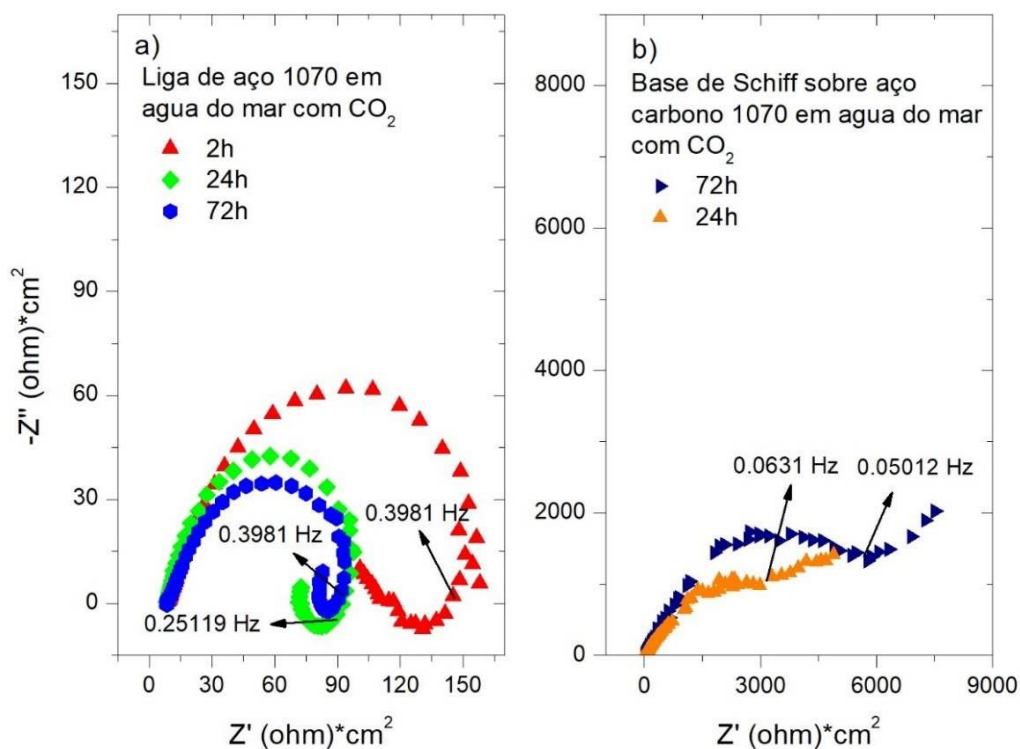


Figura 5. Diagramas de Nyquist da liga de aço 1070 a) em água do mar saturada com CO_2 , e



b) em água do mar saturada com CO_2 contendo 100 ppm da base de Schiff em diferentes tempos de imersão.

O valor da resistência da solução R_s não apresentou variação notável no sistema sem o inibidor, mas variou após a adição da base de Schiff (Tabela 1). Entretanto, o aumento de R_s após 24 h de imersão indica a redução de íons livres na solução, seja por precipitação de sais ou pelo consumo de espécies carregadas em reações catódicas sem reposição imediata; ou seja, o inibidor começou a se depositar na superfície (Bonetti et al., 2019). Além disso, analisando o circuito de Randles para o cenário com o inibidor, a impedância de Warburg descreve a difusão através dessa camada porosa ou heterogênea formada na superfície do metal (Raczuk et al., 2022). Assim, o inibidor atuou sobre o comportamento indutivo do aço, evitando a formação de pites ou reduzindo o desgaste. A amostra, após 48 h de imersão no meio, apresenta a formação de um segundo arco capacitivo, associado à formação da camada constituída pelo inibidor e os produtos de corrosão. Essa superfície exibiu uma resistência R_2 maior quando comparada à das amostras sem o uso do inibidor. Isto demonstra que a resistência à transferência de carga da dupla camada elétrica mudou devido à substituição das espécies iônicas por moléculas do inibidor, o que resultou no aumento da resistência e na diminuição da capacitância da dupla camada pela formação da camada protetora.

Tabela 1. Simulação de circuito equivalente do aço carbono 1070 imerso em água do mar saturada com CO_2 na presença ou ausência de 1000 ppm base de Schiff.

Aço carbono 1070							
$R_s(\Omega)$	$\text{CPE}(\mu\text{Mho}\cdot\text{s}^N)$	$R_2(\Omega)$	$Z_w(\text{mMho}\cdot\text{s}^{1/2})$	R_3	$\text{CPE}_2(\mu\text{Mho}\cdot\text{s}^N)$	$L(\text{H})$	Tempo de imersão
8.32	875 $n = 0.602$	120	-	-	-	6.12	2h
8.35	1480 $n = 0.707$	75.2	-	-	-	4.66	24h
8.27	2300 $n = 0.577$	84.8	-	-	-	6.65	48h
Aço carbono 1070 com a base Schiff							
12.4	86.6 $n = 0.577$	6980	3.16	-	-	-	24h
7.81	158 $n = 0.518$	4080	-	2300	1640	-	48h

Os valores de n para o elemento de fase constante (tabela 1) se encontram em valores menores a 0.9 e maiores que 0.5, ou seja, se está descrevendo uma superfície provavelmente irregular. Portanto, o inibidor pode interagir com a superfície para formar uma camada protetora de topografia variável.

A saturação da água do mar com CO_2 em altas pressões e temperaturas elevadas provoca a formação de uma camada de FeCO_3 (figura 6.) na superfície do metal (Ikeda et al., 1983). Essa camada protetora sobre a superfície do aço, conhecida como siderita, forma-se sob condições específicas de temperatura, pressão e pH (Abubakar et al., 2023). O presente trabalho busca reproduzir condições que simulam os ambientes em navios ou plataformas mais próximas as condições-padrões de pressão e temperatura (1 atm e 25°C) indicando a formação de uma camada heterogênea.

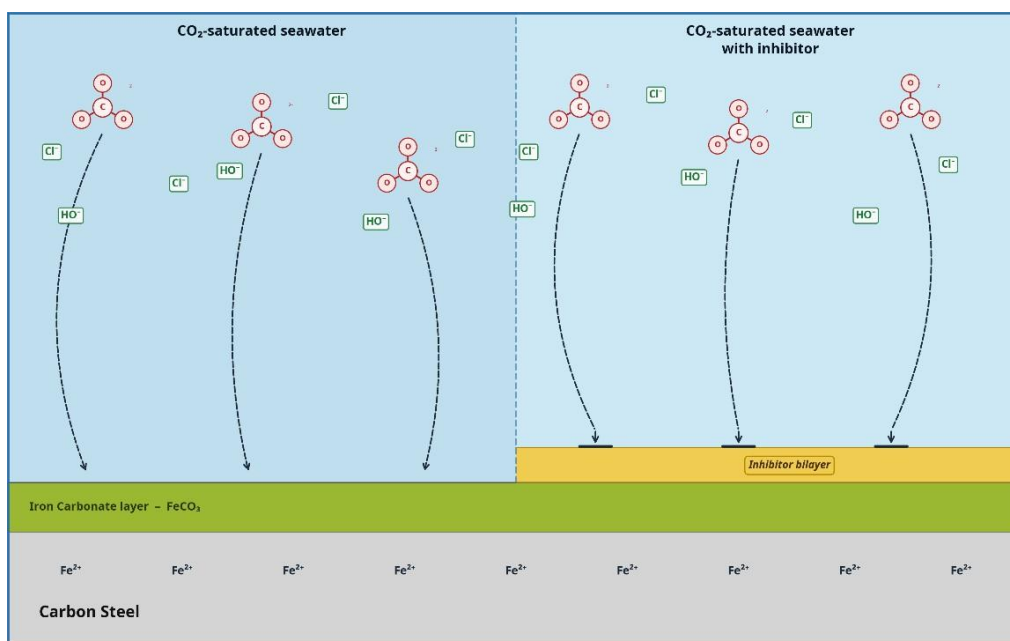


Figura 6. Mecanismo proposto do efeito inibidor do Salem Sódico sobre a superfície do aço 1070 em água do mar saturada com CO_2 .

O comportamento do inibidor refere-se geralmente às interseções ou ligações π coordenadas com os íons de Fe^{2+} na superfície do ferro. Essas interações permitem a formação de uma camada protetora na superfície do metal. Antes de compreender o mecanismo de formação da camada protetora

Conclusões

O presente trabalho avaliou a eficiência de uma base de Schiff como inibidor de corrosão para o aço em ambientes de corrosão por CO_2 mediante técnicas eletroquímicas. Os resultados da impedância eletroquímica mostraram que a adição da base de Schiff no meio alterou o mecanismo de corrosão do material. A ação da camada protetora produziu um aumento da resistência de transferência de carga e simultaneamente a diminuição da capacitância da dupla camada elétrica. Ademais, a supressão do arco indutivo e a formação de uma segunda constante de tempo indicam essa hipótese. A base de Schiff sintetizada tem potencial como inibidor de



corrosão do aço em meios altamente corrosivos, podendo ser utilizada em plataformas marinhas ou navios na indústria petrolífera. Esse trabalho segue em andamento visando inserir a base de Schiff num filme polimérico para ser aplicado no aço 1070.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES). Agradecemos ao grupo LASOMI pelo acesso aos equipamentos de microscopia óptica e pelo auxílio na síntese do inibidor, e ao LABCORR pelo acesso aos potenciostatos empregados nos testes eletroquímicos. Agradecemos também à Dra. Silvia Tamborim pelas contribuições na análise dos circuitos equivalentes e ao Dr. Aloir Merlo pelas contribuições nas análises de RMN e no processo de síntese do inibidor.

Referências

- Abubakar, S. A., Mori, S., & Sumner, J. (2023). Effect of Dissolved CO₂ on the Interaction of Stress and Corrosion for Pipeline Carbon Steels in Simulated Marine Environments. *Metals*, 13(7), 1165. <https://doi.org/10.3390/met13071165>
- Anwar, J., Frenkel, D., & Noro, M. G. (2003). Calculation of the melting point of NaCl by molecular simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 118(2), 728–735. <https://doi.org/10.1063/1.1522375>
- Bonetti, S., Spengler, R., Petersen, A., Aleixo, L. S., Merlo, A. A., & Tamborim, S. M. (2019). Surface-decorated silica with Schiff base as an anticorrosive coating for aluminium alloy 2024-T3. *Applied Surface Science*, 475, 684–694. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.298>
- ChemicalBook. (2023a, July 19). *N,N'-BIS(SALICYLIDENE)ETHYLENEDIAMINE*. India. https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB6210740.htm
- ChemicalBook. (2023b, July 19). *SALICYLIDENEANILINE*. India. https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB9188224.htm
- Desai, P. D., Pawar, C. B., Avhad, M. S., & More, A. P. (2023). Corrosion inhibitors for carbon steel: A review. *Vietnam Journal of Chemistry*, 61(1), 15–42. <https://doi.org/10.1002/vjch.202200111>
- Ikeda, A., Ueda, M., & Mukai, S. (1983). CO₂ Corrosion Behavior and Mechanism of Carbon Steel and Alloy Steel. *CORROSION* 1983, 1–19. <https://doi.org/10.5006/C1983-83045>
- Li, S., Chen, S., Lei, S., Ma, H., Yu, R., & Liu, D. (1999). Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for copper. *Corrosion Science*, 41(7), 1273–1287. [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00183-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00183-8)
- Liu, H., Gu, T., Zhang, G., Wang, W., Dong, S., Cheng, Y., & Liu, H. (2016). Corrosion inhibition of carbon steel in CO₂-containing oilfield produced water in the presence of iron-oxidizing bacteria and inhibitors. *Corrosion Science*, 105, 149–160. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.01.012>
- Raczuk, E., Dmochowska, B., Samaszko-Fiertek, J., & Madaj, J. (2022). Different Schiff Bases—Structure, Importance and Classification. *Molecules*, 27(3), 787. <https://doi.org/10.3390/molecules27030787>



- Santos, J. E. P. dos, Barroso, A. P. R. do N., Parente, M. M. V., & Sampaio, C. de G. (2016). Estudo da Inibição de Corrosão do aço carbono em ácido clorídrico na presença de mangiferina. *Matéria (Rio de Janeiro)*, 21(4), 1045–1053. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620160004.0096>
- Yurt, A., Balaban, A., Kandemir, S. U., Bereket, G., & Erk, B. (2004). Investigation on some Schiff bases as HCl corrosion inhibitors for carbon steel. *Materials Chemistry and Physics*, 85(2–3), 420–426. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2004.01.033>