



# INIBIÇÃO DA CORROSÃO DO FERRO EM MEIO DE NaCl 3,5% POR ALGUNS DERIVADOS DO IMIDAZOL<sup>1</sup>

Michelle Cardinale Souza Silva Macedo<sup>2</sup>  
Oswaldo Esteves Barcia<sup>3</sup>  
Oscar Rosa Mattos<sup>4</sup>

## Resumo

Sabe-se que moléculas orgânicas que apresentam em sua estrutura heteroátomos doadores de elétrons, tais como N, O e S, normalmente possuem boas propriedades como inibidores de corrosão, uma vez que esses elementos podem se adsorver sobre a superfície do metal e atuar como uma barreira protetora contra íons agressivos. Essa adsorção pode ser de dois tipos: Química quando ocorre formação de uma ligação covalente coordenada ou uma adsorção física que ocorre através de atração eletrostática. Neste trabalho estudamos o imidazol e alguns derivados como inibidores de corrosão para o ferro em meio de NaCl. Conhecer o comportamento destas moléculas em um meio salino é de grande importância uma vez que, ambientes com este são facilmente encontrados, sobretudo na indústria do petróleo. Desta maneira, o objetivo deste trabalho é estudar o mecanismo de inibição do imidazol e alguns dos seus derivados, sobre a superfície do ferro em meio de NaCl 3,5%. Para tal, técnicas eletroquímicas e ensaios de perda de massa foram realizados. Os resultados mostram que os compostos estudados atuam com inibidores de corrosão anódicos para o ferro em meio salino.

**Palavras-chave:** Imidazol; Inibidor de corrosão; Ferro.

## CORROSION INHIBITION OF IRON IN NaCl 3.5% BY SOME DERIVATIVES IMIDAZOLE

### Abstract

It is known that organic molecules containing heteroatoms electrons donor in their structures such as oxygen, nitrogen and sulfur normally present good properties as corrosion inhibitors since these elements can be adsorbed onto the metal surface and act as a protective barrier against the aggressive ions. This adsorption can be two types: Chemical with the formation of a coordinate covalent bond or physical adsorption occurs between electrostatic attraction. In this work, we have been studying the imidazole compounds and their derivatives as an inhibitor of corrosion iron in NaCl medium. Knowing the behavior of these molecules in the saline medium is of great importance since such environments are easily found especially in the oil industry. Thus, of the aim this work is to study the inhibition mechanism imidazole and some of their derivatives onto iron surface in NaCl 3,5% medium. For such, electrochemical techniques and weight loss measurements were used. The results showed that the compounds studied acting with anodic corrosion inhibitors for iron in saline medium.

**Key words:** Imidazole; Inhibitor of corrosion; Iron.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 65º Congresso Anual da ABM, 26 a 30 de julho de 2010, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

<sup>2</sup> Msc. Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e soldagem (LNDC/COPPE/UFRJ)

<sup>3</sup> Dsc. Depto. de Físico-Química (IQ/UFRJ)

<sup>4</sup> Dsc. Laboratório de Ensaios Não-Destrutivos, Corrosão e soldagem (LNDC/COPPE/UFRJ)



## 1 INTRODUÇÃO

Indústrias em todo mundo são afetadas fortemente por perdas econômicas devido a sérios problemas causados pelo desgaste de materiais metálicos. A corrosão é um processo espontâneo e por esse motivo é necessário encontrar meios que possam de uma forma efetiva proteger os materiais contra a mesma. Desta forma, os inibidores de corrosão se constituem em uma alternativa economicamente viável para essa problemática, porque eles podem conferir uma proteção específica ao material garantindo assim sua integridade estrutural. Sabe-se que moléculas orgânicas que apresentam em suas estruturas heteroátomos doadores de elétrons, tais como N, O e S, normalmente possuem boas propriedades como inibidores de corrosão, uma vez que esses elementos podem se adsorver sobre a superfície do metal e atuar como uma barreira protetora contra íons agressivos.<sup>(1-4)</sup> Embora ainda não se tenha um consenso sobre o mecanismo de inibição dessas moléculas orgânicas, é conhecido que a adsorção depende de alguns fatores tais como: da natureza da superfície metálica, do tipo do meio corrosivo e da estrutura da molécula.<sup>(5)</sup> No caso em que ocorra formação de um composto ou de um complexo do inibidor com o produto de corrosão, seguido de precipitação sobre a superfície metálica e formação de um filme protetor sobre a mesma, as propriedades de inibição também dependem da natureza do produto de corrosão, do produto de solubilidade (e, portanto, da temperatura) e das condições de convecção na superfície metálica. A adsorção pode ser descrita por dois tipos de interações: Química, quando ocorre formação de uma ligação covalente coordenada através do compartilhamento ou transferência de carga do par de elétrons dos heteroátomos presente na molécula ou os elétrons  $\pi$  da mesma para os orbitais  $d$  vazios do metal. A adsorção física ocorre através da atração eletrostática entre os grupos hidrofílicos carregados da molécula e os centros carregados na superfície do metal.<sup>(6)</sup> Se a adsorção for de caráter físico, a energia de adsorção apresentará valores baixos e por esse motivo a estabilidade do complexo formado será somente em temperatura baixas. Entretanto, quando a adsorção é de caráter químico a energia de adsorção será maior e conseqüentemente o complexo formado apresentará estabilidade em temperaturas mais elevadas. Neste trabalho estudamos o imidazol e alguns derivados como inibidores para a corrosão do ferro em meio de NaCl. É importante ressaltar que na literatura há diversos trabalhos mostrando o imidazol e seus derivados como inibidores de corrosão para metais e ligas, especialmente para o cobre em meio ácido. Entretanto conhecer o comportamento destas moléculas em um meio de alta salinidade é de grande importância uma vez que ambientes com este são facilmente encontrados, sobretudo na indústria de petróleo e gás. Desta maneira o objetivo deste trabalho é estudar o mecanismo de inibição do imidazol e alguns dos seus derivados, sobre a superfície do ferro em meio de NaCl 3,5%.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

As medidas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos. Um cilindro de ferro 99.95% (Goodfellows) embutido em teflon foi usado como eletrodo de trabalho, uma rede de platina como contra eletrodo e  $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-_{\text{sat}}$  como eletrodo de referência. A superfície do ferro foi polida até a lixa # 1500, desengordurada com álcool etílico e lavada com água destilada. Os compostos estudados foram adicionados a solução de NaCl 3,5% nas concentrações de  $2 \times 10^{-4}\text{M}$ ,  $5 \times 10^{-4}\text{M}$ ,  $7 \times 10^{-4}\text{M}$  e  $1 \times 10^{-3}\text{M}$ . Inicialmente, foram feitas

curvas de polarização para verificar se o efeito da inibição se dá catodicamente ou anodicamente. Além disso, através das curvas de polarização e utilizando eletrodo de disco rotatório em diferentes velocidades de rotação, investigamos a presença ou não de efeito de transporte de massa. O equipamento utilizado para estas medidas foi o AUTOLAB (modelo PGSTAT30) e um eletrodo rotatório da Asservissement Electronique. Os ensaios foram realizados em meio desaerado com gás nitrogênio. A superfície do ferro foi caracterizada usando microscopia eletrônica de varredura, MEV. As amostras foram revestidas com ouro e a medida foi realizada em alto vácuo. Os ensaios de perda de massa foram realizados a uma velocidade de rotação de 600 rpm em diferentes tempos e nas concentrações citadas acima. As moléculas estudadas neste trabalho são mostradas na Figura 1.

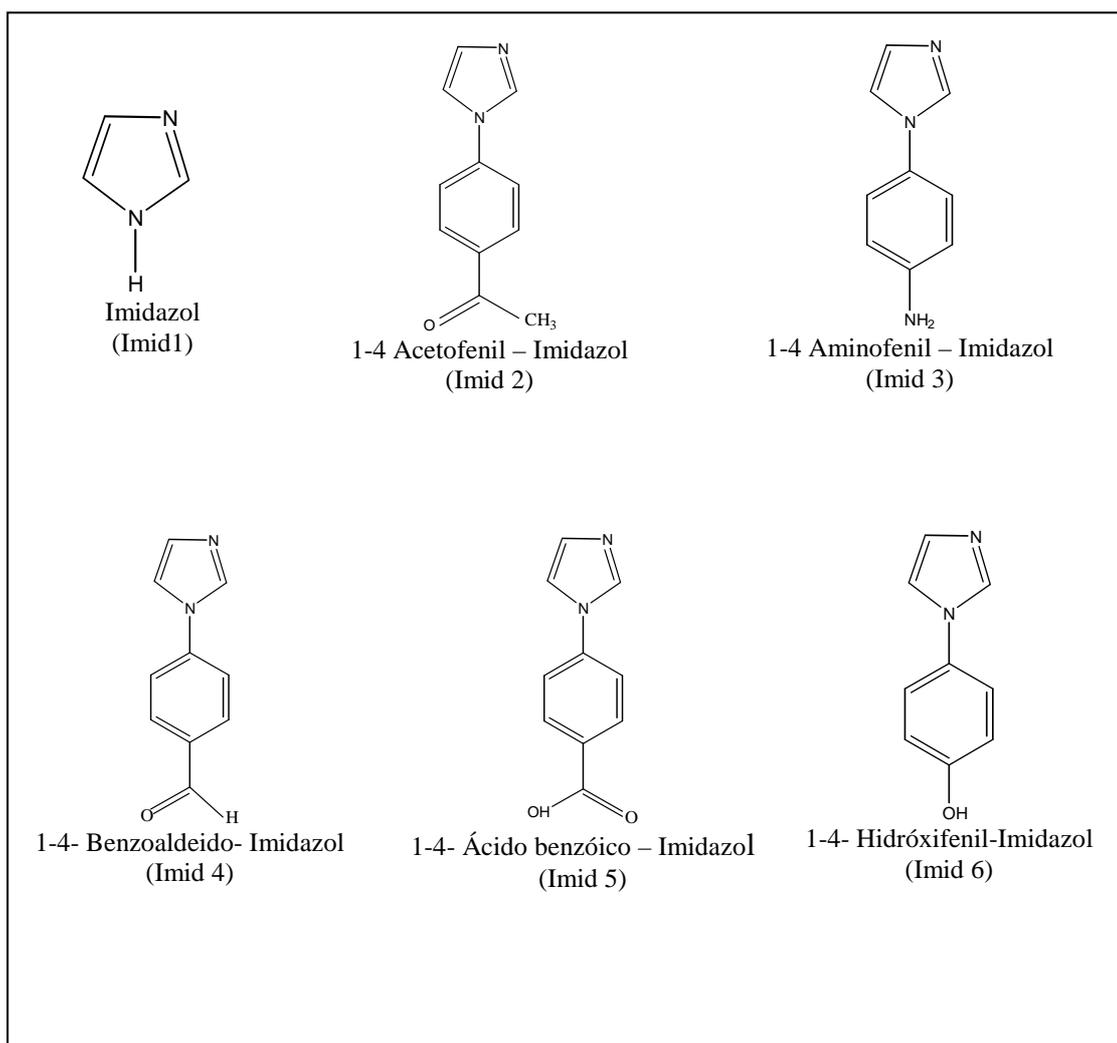


Figura 1. Fórmula estrutural da molécula do imidazol e seus derivados.

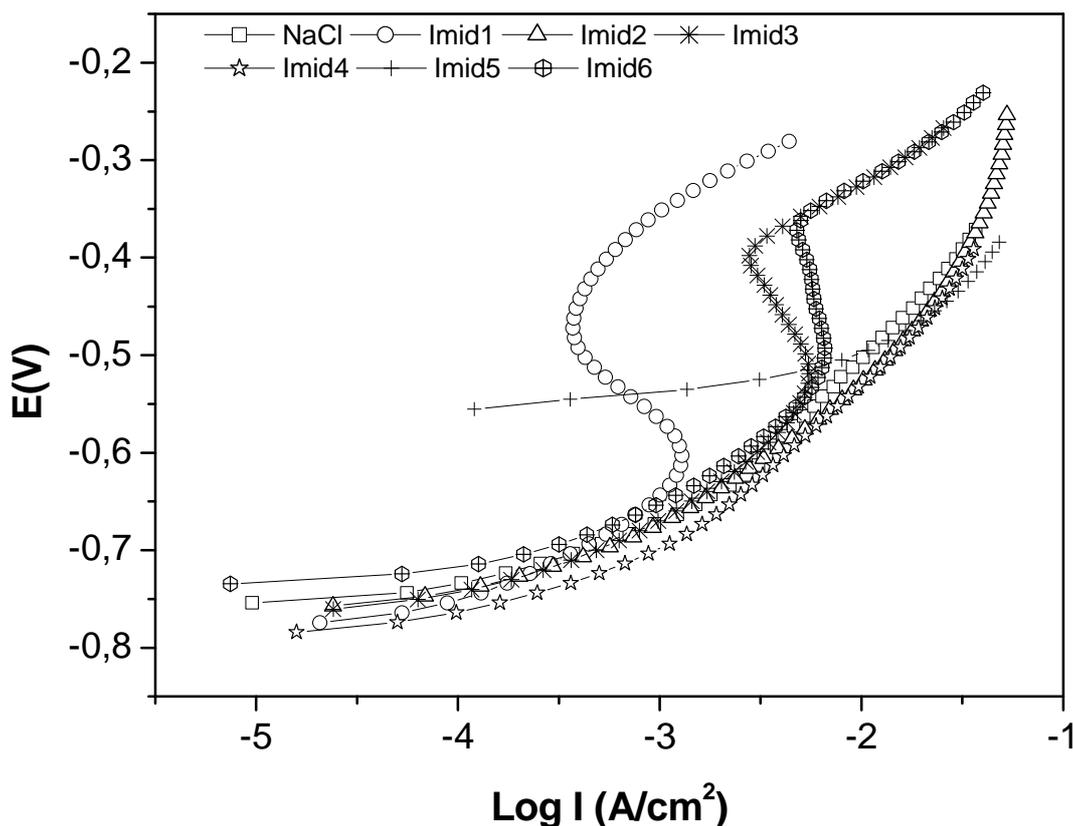
### 3 RESULTADOS

#### 3.1 Curvas de Polarização

Inicialmente curvas de polarização foram realizadas para verificar quais das moléculas apresentam propriedades inibidoras e se a inibição ocorre de forma catódica ou anódica sobre as superfícies do ferro em meio de NaCl 3,5%.

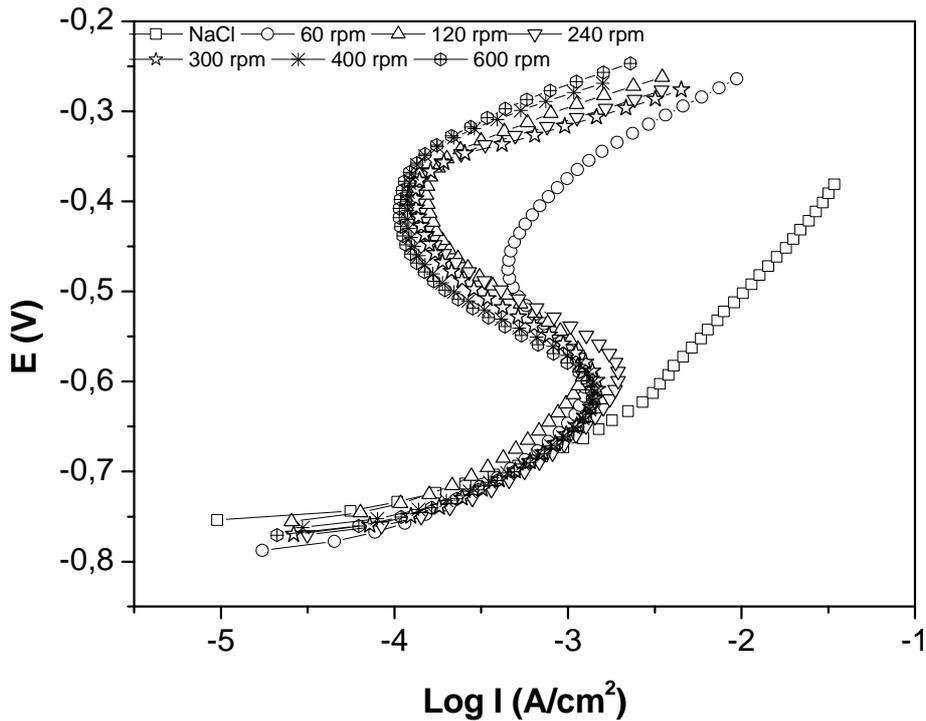


desaerado. De acordo com os resultados das curvas de polarização mostradas na Figura 2, essas moléculas atuam como inibidores anódicos, pois somente as curvas de polarização anódicas apresentaram algum tipo de alteração. Por este motivo somente estas serão apresentadas neste trabalho. As moléculas Imid<sub>1</sub>, Imid<sub>3</sub> e Imid<sub>6</sub> mostraram uma passivação em torno de -500 mV. As moléculas Imid<sub>2</sub> e Imid<sub>4</sub> não apresentaram qualquer alteração em suas curvas quando comparadas com o branco. Um comportamento diferente é observado para o Imid<sub>5</sub> que mostra um deslocamento do potencial de circuito aberto em torno de -200 mV em direção a regiões mais positiva.

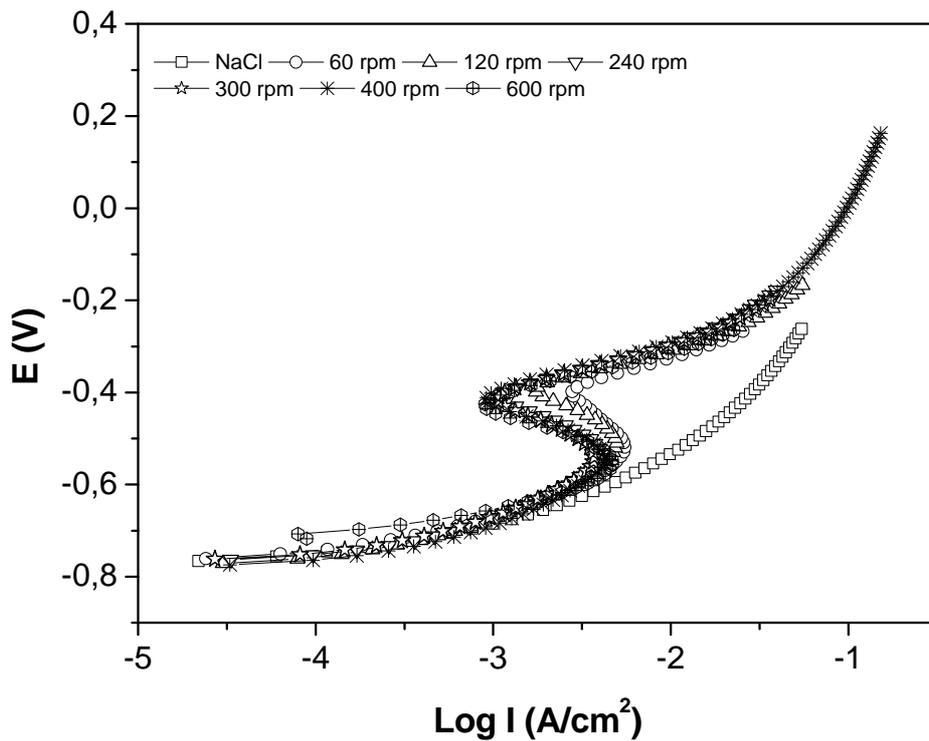


**Figura 2.** Curvas de polarização anódicas do ferro, em solução de NaCl e na presença dos inibidores na concentração de  $10^{-3}$  mol/L.

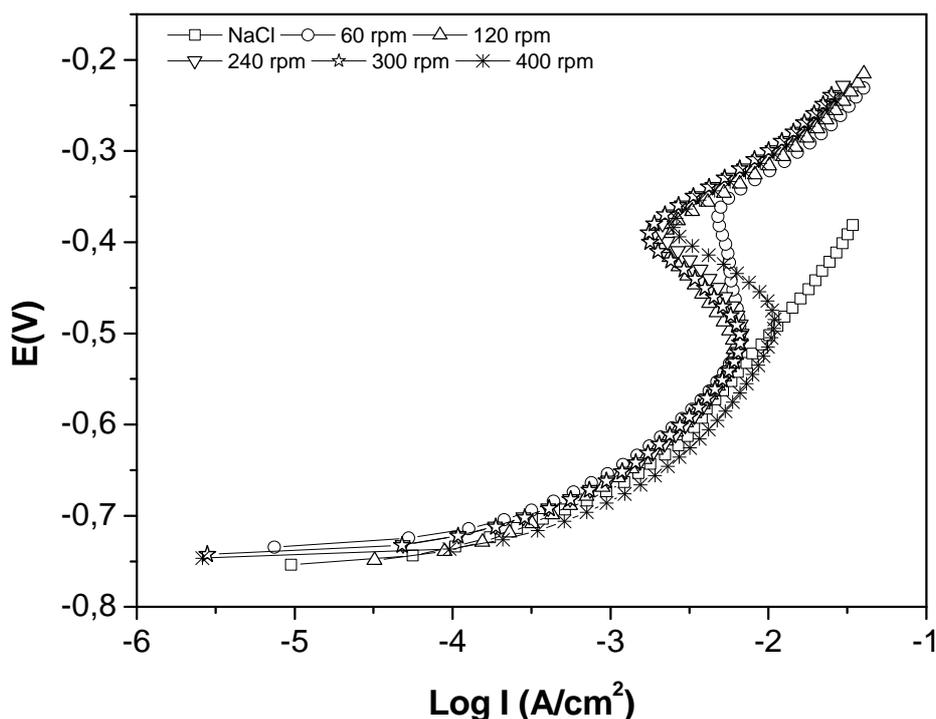
Com o objetivo de verificar a influência ou não do efeito de transporte de massa, foram realizadas curvas de polarização para as moléculas Imid<sub>1</sub>, Imid<sub>3</sub> e Imid<sub>6</sub>, nas seguintes velocidades de rotação: 60 rpm, 120 rpm, 240 rpm, 300 rpm, 400 rpm e 600 rpm. Através das Figuras 3, 4 e 5, foi possível observar que todas as moléculas sofrem a influência do transporte de massa, ou seja, quanto maior a velocidade de rotação no eletrodo de disco rotatório mais moléculas de inibidor chegam à superfície de ferro e a inibição é favorecida. Isto é observado pelo deslocamento das curvas em direção a valores menores de correntes. No entanto, este fenômeno deixa de ser significativo na velocidade de 400 rpm para os inibidores Imid<sub>1</sub> e Imid<sub>3</sub> e 300 rpm para o Imid<sub>6</sub>. Este ensaio nos permitiu escolher a velocidade de 600 rpm para os ensaios de perda de massa.



**Figura 3.** Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl e na presença do Imid1 na concentração de  $10^{-3}$  mol/L. Variando as velocidades de rotação do eletrodo de disco rotatório.



**Figura 4.** Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl e na presença do Imid3 na concentração de  $10^{-3}$  mol/L. Variando as velocidades de rotação do eletrodo de disco rotatório.



**Figura 5.** Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl e na presença do Imid6 na concentração de  $10^{-3}$  mol/L. Variando as velocidades de rotação do eletrodo de disco rotatório.

### 3.2 Perda de Massa

As taxas de corrosão e as eficiências dos inibidores foram calculadas através das equações 1 e 2 respectivamente. Para a primeira equação  $k$  é uma constante (87.600 em mm/ano),  $w$  a perda de massa em g,  $A$  a área exposta em  $\text{cm}^2$ ,  $t$  o tempo de exposição em horas e  $\rho$  a massa específica do material em  $\text{g/cm}^3$ . Para a segunda equação,  $v_0$  refere-se à taxa de corrosão sem inibidor e  $v$  à taxa de corrosão com inibidor.

$$v = (k \cdot w) / A \cdot t \cdot \rho \quad (1)$$

$$\eta = (v_0 - v) / v_0 \times 100 \quad (2)$$

A Tabela 1 mostra as eficiências dos inibidores na corrosão do ferro em meio de NaCl 3,5% durante 7 dias de imersão em solução desaerada, a uma velocidade de rotação de 600 rpm.

O Imid<sub>1</sub> e o Imid<sub>2</sub> apresentam maiores valores de eficiência na concentração de  $10^{-3}$ M. O Imid<sub>3</sub> e o Imid<sub>5</sub> obtiveram melhor desempenho na concentração de  $7 \times 10^{-4}$ M, e finalmente o Imid<sub>4</sub> e Imid<sub>6</sub> a melhor eficiência foi encontrada para a concentração de  $5 \times 10^{-4}$ M.

Como pode ser observado, o Imid<sub>1</sub>, Imid<sub>2</sub> e Imid<sub>3</sub> apresentam elevados valores de eficiência em todas as concentrações estudadas, entretanto esses valores são maiores para o Imid<sub>3</sub>.

**Tabela 1.** Eficiência dos inibidores na corrosão do ferro em meio de NaCl 3,5%.

Moléculas	$2 \times 10^{-4}$ mol/L	$5 \times 10^{-4}$ mol/L	$7 \times 10^{-4}$ mol/L	$10^{-3}$ mol/L
Imid <sub>1</sub>	92,63%	81,57%	70%	93,08%
Imid <sub>2</sub>	84,75%	74,70%	57,14%	97,23%
Imid <sub>3</sub>	86,17%	97,7%	97,83%	95,7%
Imid <sub>4</sub>	49,03%	98,63%	94,75%	91,93%
Imid <sub>5</sub>	73,27%	58,52%	85,71%	44,23%
Imid <sub>6</sub>	38,25%	87,56%	81,57%	15,21%

### 3.3 Isotermas de Adsorção

O processo de adsorção dos compostos sobre a superfície do ferro foi avaliada através de isotermas de adsorção. A fração de recobrimento ( $\theta$ ) foi calculada através da equação 3.

$$\theta = (v_0 - v) / v_0, \quad (3)$$

As isotermas de adsorção de Temkin, Frumkin e Langmuir foram testadas, entretanto os melhores ajustes foram encontrados para esta última por este motivo somente estas serão mostradas nas Figuras 6 a-f.

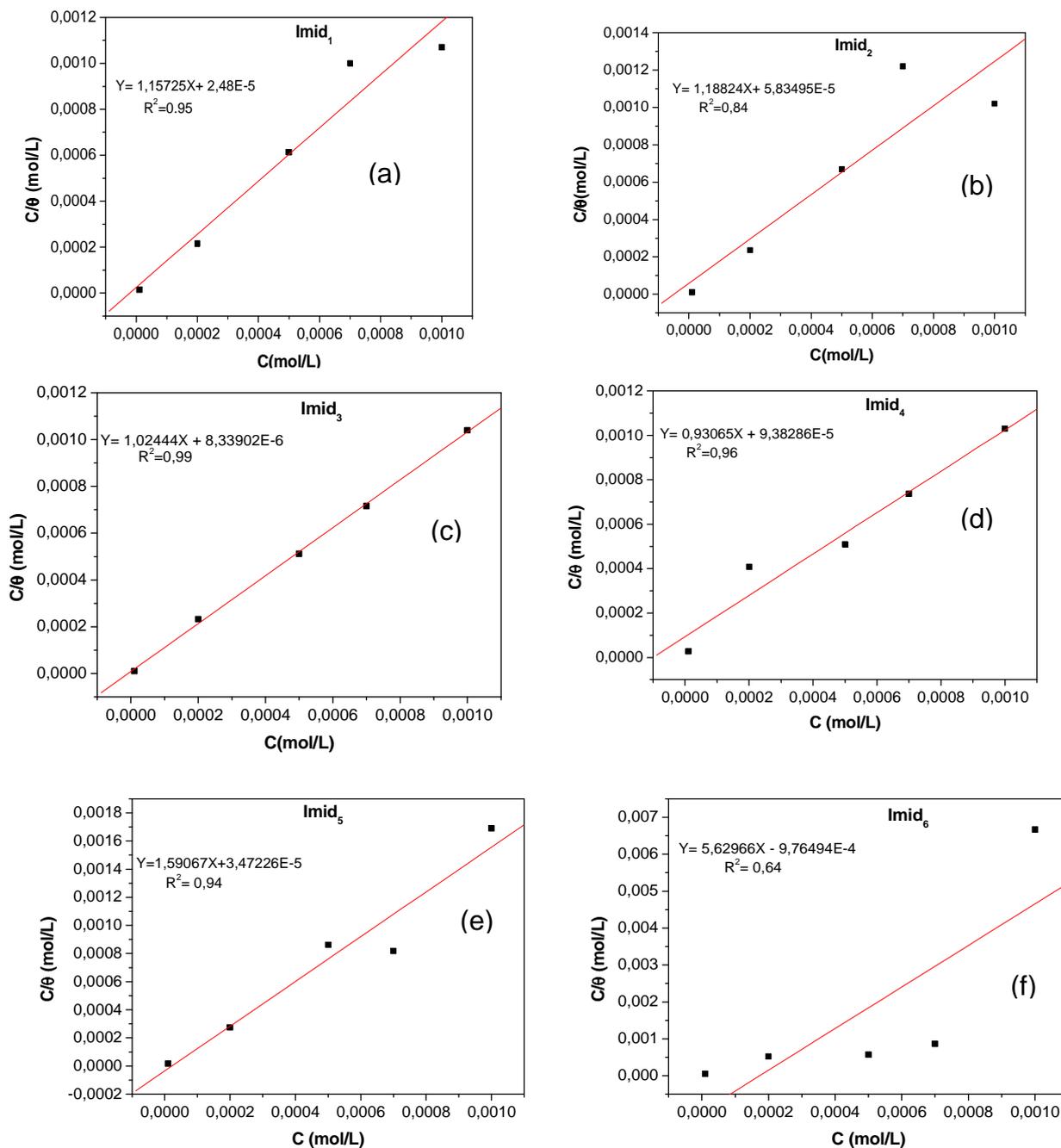
A energia de adsorção do processo,  $\Delta G_{ads}$ , foi calculada através da equação 4, onde  $k_{ads}$  representa a constante de equilíbrio de adsorção, obtida a partir das isotermas de Langmuir, valor 55,5 indica a concentração da água em mol/L, R a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln (55,5 k_{ads}) \quad (4)$$

Os valores de  $k_{ads}$  e  $\Delta G_{ads}$  são listados na Tabela 2. O sinal negativo de  $\Delta G_{ads}$  indica que os inibidores se adsorvem na superfície do ferro espontaneamente.<sup>(7-8)</sup> De um modo geral valores de  $\Delta G_{ads}$  em torno de -20 kJ/mol ou menos negativos sugere a ocorrência de uma atração eletrostática entre o inibidor e a superfície carregada do metal, caracterizando assim uma adsorção física. Por outro lado valores de  $\Delta G_{ads}$  em torno de -40 kJ/mol ou mais negativo indicam a existência de uma ligação covalente coordenada entre as moléculas orgânicas e a superfície do metal o que caracteriza uma adsorção de caráter químico.<sup>(6)</sup> As energias de adsorção encontradas neste trabalho giram em torno de -32 kJ/mol, sugerindo que a interação que ocorre neste processo não é puramente química nem tão pouco puramente física. No entanto é importante ressaltar que os valores encontrados mostram uma tendência mais voltada para a ocorrência de uma quimissorção.

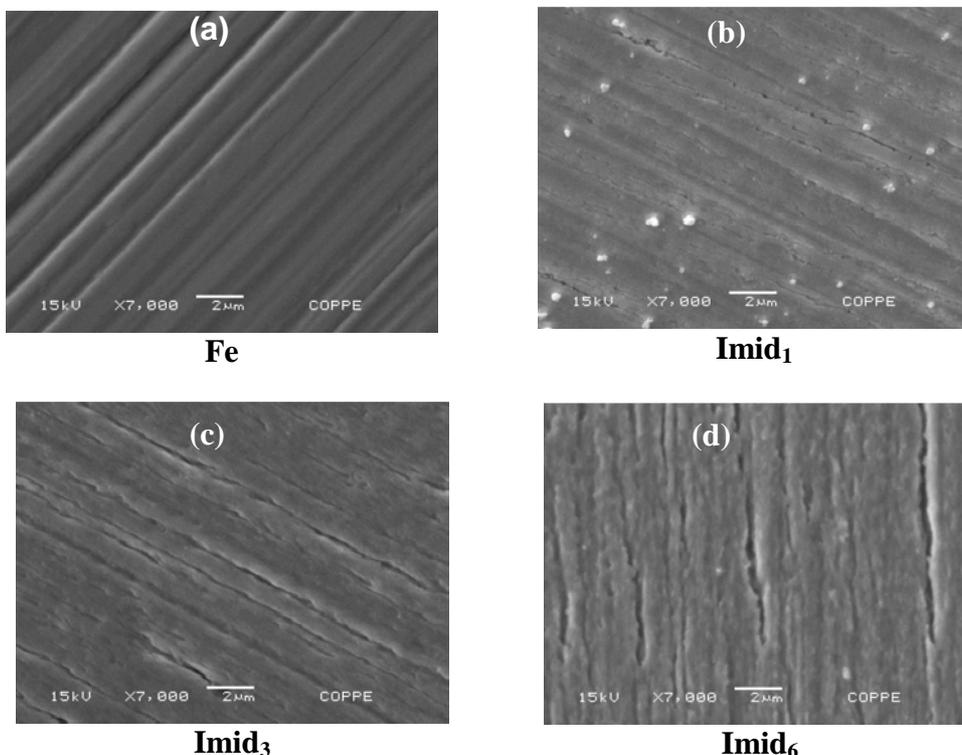
**Tabela 2:** Parâmetros de equilíbrio de adsorção dos inibidores sobre a superfície do ferro em solução de NaCl 3,5%

Inibidores	$k_{ads}$ (L/mol)	$\Delta G_{ads}$ (kJ/mol)
Imid <sub>1</sub>	$4,03 \times 10^4$	-36,24
Imid <sub>2</sub>	$1,71 \times 10^4$	-34,12
Imid <sub>3</sub>	$1,20 \times 10^5$	-38,95
Imid <sub>4</sub>	$1,06 \times 10^4$	-32,93
Imid <sub>5</sub>	$2,88 \times 10^4$	-35,41
Imid <sub>6</sub>	$1,02 \times 10^3$	-27,13



**Figura 6.** Isothermas de adsorção de Langmuir para o ferro na presença de NaCl 3,5% +  $10^{-3}$  mol/L dos inibidores: a) Imid<sub>1</sub>, b) Imid<sub>2</sub>, c) Imid<sub>3</sub>, d) Imid<sub>4</sub>, e) Imid<sub>5</sub> e f) Imid<sub>6</sub>.

As Figuras 7 a-d mostram as microscopias eletrônica de varredura. Somente imagens para as três moléculas que apresentaram passivação nas curvas de polarização, Imid<sub>1</sub>, Imid<sub>2</sub> e Imid<sub>3</sub> são apresentadas. As mudanças na superfície do ferro, Figura 7a, quando comparada com as superfícies mostradas nas Figuras 7b, 7c e 7d, sugerem que os inibidores realmente se adsorvem. O filme formado é muito fino e apresenta uma coloração esbranquiçada. A morfologia é muito semelhante para os três inibidores.



**Figura 7:** Microscopia eletrônica de varredura nas superfícies do (a) Fe, (b) Fe/ Imid<sub>1</sub>, (c) Fe/ Imid<sub>3</sub> e (d) Fe/Imid<sub>6</sub>.

#### 4 DISCUSSÃO

As curvas de polarização mostraram que o imid<sub>1</sub>, Imid<sub>3</sub> e Imid<sub>6</sub> atuam como inibidores de corrosão anódicos em meio de NaCl 3,5%. É importante ressaltar que o mecanismo de inibição dessas moléculas muda completamente com a mudança do eletrólito. Trabalhos mostram que o imidazol e seus derivados atuam como inibidores mistos em meio ácido, ou seja, inibindo tanto as reações anódicas como as catódicas.<sup>(9,10)</sup> Também foi observado que em comparação ao meio ácido os derivados do imidazol, em especial aqueles que apresentam o anel fenílico em suas estruturas diminuem sua solubilidade quando em meio neutro, mostrando assim uma redução na eficiência do inibidor.<sup>(11)</sup> De acordo com os ensaios de perda de massa todas as moléculas estudadas são inibidores da corrosão do ferro neste meio. É importante lembrar que as melhores eficiências não foram encontradas necessariamente na maior concentração testada neste trabalho.

A isoterma de adsorção de Langmuir foi a que melhor se ajustou para nossas moléculas. Os valores de energia de adsorção corroboram com os resultados de eficiência encontrados. O Imid<sub>3</sub> e o Imid<sub>1</sub> apresentam as menores energias de adsorção, -38,95 kJ/mol e -36,24 kJ/mol respectivamente. Estes valores sugerem que

a interação entre essas moléculas e a superfície do ferro é mais forte que as demais, o que justifica o melhor desempenho das mesmas como inibidores de corrosão.

## 5 CONCLUSÃO

O imidazol e seus derivados atuam como inibidores da corrosão do ferro em meio de NaCl 3,5% des aerado. Os compostos estudados se caracterizaram com inibidores anódicos.

Os inibidores imid<sub>1</sub>, imid<sub>3</sub> e imid<sub>6</sub> apresentam influência do transporte de massa.

As moléculas se adsorvem na superfície do ferro via adsorção química.

O imid<sub>3</sub> foi considerado o melhor inibidor no meio estudado.

## Agradecimentos

Agência Nacional de Petróleo- ANP, pelo suporte financeiro.

Conselho Nacional de Pesquisa- CNPQ

## REFERÊNCIAS

- 1 CRUZ. J, MARTÍNEZ. R, GENESCA. J and OCHOA. E. G., Experimental and theoretical study of 1-(2- ethylamino)-2-methylimidazoline as an inhibitor of carbon steel corrosion in acid media. Journal of electroanalytical chemistry, v 566, pp 111-121, 2004.
- 2 LARABI. L, BENALI. O, MEKELLECHE. S. M and HAREK. Y. 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid Applied Surface Science, v 253, pp 1371-1378. 2006.
- 3 LEE. J. W. Inhibiting effects of imidazole on copper corrosion in 1 M HNO<sub>3</sub> solution. Materials Science & Engineering A, v 348, pp 217-226. 2003.
- 4 WAHDAN. M. H and GAMMA. G. K. Effect of copper cation on electrochemical behavior of steel in presence of imidazole in acid medium. Materials Chemistry and Physics, v 47, pp 176-183. 1997.
- 5 BENTISS. F, LAGRENEE. M, TRAISNEL. M and HORNEZ. J.C. The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative. Corrosion science, v 41, pp 789-803. 1999.
- 6 ALIJOURANI. J, RAEISSI. K, GOLOZAR. M.A. Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCL solution. Corrosion science, v51, pp1836-1843. 2009.
- 7 AMAR. H, TOUNSI. A, MAKAYSSI. A, et al. Corrosion inhibition of Armco iron by 2-mercaptobenzimidazole in sodium chloride 3% media. Corrosion science, v 49, PP 2936-2945.2007.
- 8 AVCI. G. Corrosion inhibition of indole-3-acetic acid on mild steel in 0.5 M HCL. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v 317,pp 730-736. 2008.
- 9 SAMARDZIJA. K.B, LUPU. C and HACKERMAN. N. Inhibitive properties and surface morphology of a group of heterocyclic diazoles as inhibitors for acidic iron corrosion. Langmuir, v 21, pp 12187-12196. 2005.
- 10 BENALI. O, LARABI. L, TABTI. B and HAREK.Y. Influence of 1- methyl 2- mercapto imidazole on corrosion inhibition of carbon steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Anti-corrosion methods and materials, v 52/5, pp 280-285. 2005.
- 11 OTMACIC. H and LISAC. E. S. Copper corrosion inhibitors in near neutral media. Electrochimica Acta, v 48, pp 985-991. 2003.