

ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DO MECANISMO DE INIBIÇÃO DO  
IMIDAZOL E CINCO DERIVADOS SOBRE A CORROSÃO DO FERRO EM MEIO  
DE NaCl 3,5%.

Michelle Cardinale Souza Silva Macedo

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

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Oswaldo Esteves Barcia

Rio de Janeiro  
Outubro de 2010

ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DO MECANISMO DE INIBIÇÃO DO  
IMIDAZOL E CINCO DERIVADOS SOBRE A CORROSÃO DO FERRO EM MEIO  
DE NaCl 3,5%.

Michelle Cardinale Souza Silva Macedo

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

Examinada por:

---

Prof. Oscar Rosa Mattos, D.Sc.

---

Prof. Oswaldo Esteves Barcia, D.Sc.

---

Prof. Edílson Clemente da Silva, D.Sc.

---

Prof. Walney Silva Araujo, D.Sc.

---

Prof<sup>a</sup>. Marysilvia Ferreira da Costa, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

OUTUBRO DE 2010

Macedo, Michelle Cardinale Souza Silva

Estudo experimental e teórico do mecanismo de inibição do imidazol e cinco derivados sobre a corrosão do ferro em meio de NaCl 3,5% / Michelle Cardinale Souza Silva Macedo. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XXIV, 114 p.: il; 29,7 cm.

Orientadores: Oscar Rosa Mattos

Oswaldo Esteves Barcia

Tese (Doutorado) – COPPE/UFRJ, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 102-114.

1. Inibidor de corrosão. 2. Imidazol. 3. Cálculos químicos quânticos. I. Mattos, Oscar Rosa et al. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

## **TEMPO PARA TUDO**

*Tudo neste mundo tem o seu tempo; cada coisa tem a sua ocasião.*

*Há tempo de nascer e tempo de morrer; tempo de plantar e tempo de arrancar;*

*Tempo de matar e tempo de curar; tempo de derrubar e tempo de construir.*

*Há tempo de ficar triste e tempo de se alegrar; tempo de chorar e tempo de dançar;*

*Tempo de espalhar pedras e tempo de ajuntá-las; tempo de abraçar e tempo de afastar.*

*Há tempo de procurar e tempo de perder; tempo de economizar e tempo de desperdiçar;*

*Tempo de rasgar e tempo de remendar; tempo de ficar calado e tempo de falar.*

*Há tempo de amar e tempo de odiar; tempo de guerra e tempo de paz.*

*O que é que a pessoa ganha com todo o seu trabalho? Eu tenho visto todo o trabalho que Deus dá às pessoas para que fiquem ocupadas.*

*Deus marcou o tempo certo para cada coisa. Ele nos deu o desejo de entender as coisas que já aconteceram e as que ainda vão acontecer, porém não nos deixa compreender completamente o que ele faz. Então entendi que nesta vida tudo o que a pessoa pode fazer é procurar ser feliz e viver o melhor que puder.*

*Eclesiastes 3:1-13.*

*Aos meus pais, irmãos e esposo.*

## *AGRADECIMENTOS*

A Deus, por ter me sustentado até aqui e por ter sido meu refúgio nos momentos de angústia. Obrigada Senhor.

Ao meu esposo Jeremias, pelo amor, dedicação e principalmente paciência durante essa jornada.

Aos meus pais, Williams e Jucileide e aos meus irmãos Williene, Shyrlen e Williams pelo constante apoio, incentivo e amor. Obrigada por serem os primeiros a acreditar em mim.

A minha sobrinha Clarinha que com a sua inocência e alegria encheu meus dias de esperança e tornou a distância de casa menor.

Aos professores Oswaldo e Oscar, pela oportunidade, dedicação, competência, paciência e constante orientação durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao professor Edílson, pela imprescindível colaboração na parte teórica, pela paciência e pelas valiosas discussões.

A toda a minha família pela torcida.

Aos meus cunhados Márcio e Pedro pelas palavras de incentivo.

As amigas, Ana Isabel, Didi, Susana Diaz, Susaninha pela constante ajuda na área profissional, mas principalmente pelo consolo e pelas palavras amigas nos momentos difíceis. Muito obrigada.

Aos amigos da 5ª IPI, principalmente ao Pastor Jorge, Giane, Dona Queila, Seu Ataídes e Dona Aluídes. Obrigada pelas orações e por terem sido minha família aqui.

Aos amigos do LNDC, principalmente Flávio, Kioshy, Ana Paula, Adriana, Grifo, André, Walter, Toseli, Cosmelina e Merlin pelo excelente ambiente de trabalhos e pelos inúmeros favores prestados.

Ao professor Luís Eduardo pelas as medidas pKa via titulação espectrofotométrica e pelas preciosas sugestões.

Aos amigos sergipanos Marília, Marcelo, Shirleny, Iranildes, Nilson, Cristiane e Rogério pela a amizade e solidariedade.

A Juliana Mendes pela ajuda inicial na parte teórica do trabalho.

A Cássia Monteiro, secretária do PRH-35, pela amizade e pela prontidão em ajudar.

Aos secretários de pós- graduação, Francisco, Cinthia e Célia e aos funcionários Elias e Bruno pela presteza e gentileza.

Ao CNPQ e ANP pelo apoio financeiro e pelas oportunidades oferecidas que contribui para minha formação.

Aos demais amigos do PEMM e a todos que direta ou indiretamente me ajudaram a chegar até aqui.

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

ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO DO MECANISMO DE INIBIÇÃO DO  
IMIDAZOL E CINCO DERIVADOS SOBRE A CORROSÃO DO FERRO EM MEIO  
DE NaCl 3,5%.

Michelle Cardinale Souza Silva Macedo  
Outubro/2010

Orientadores: Oscar Rosa Mattos  
Oswaldo Esteves Barcia.

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Neste trabalho, investigou-se o mecanismo de inibição do imidazol e alguns dos seus derivados, sobre a corrosão do ferro em meio de NaCl 3,5%. Para isso, um estudo teórico e experimental foi desenvolvido. Neste sentido, procurou-se correlacionar a eficiência dos inibidores, obtidas experimentalmente através de ensaios de perda de massa, com suas estruturas e propriedades moleculares, obtidas através de cálculos *ab initio*. Os resultados mostraram que essa correlação só é possível para os compostos que apresentam o mesmo grupo funcional. Com o intuito de entender as interações locais entre o metal e os inibidores, cálculos foram realizados para os complexos formados entre estes e o Fe, Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>. O Imid<sub>4</sub> apresentou melhor desempenho porque sua estrutura molecular permite a melhor deslocalização de elétrons, facilitando a adsorção deste sobre a superfície do metal. No campo experimental, investigou-se também o comportamento dos inibidores através de curvas de polarização, MEV e isotermas de adsorção. Esses resultados revelaram que as moléculas estudadas se comportam como inibidores anódicos e se adsorvem sobre a superfície do ferro via quimissorção.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDY OF THE MECHANISM OF  
INHIBITION OF THE IMIDAZOLE AND FIVE DERIVATIVES ON THE  
CORROSION OF IRON IN NaCl 3.5% MEDIUM.

Michelle Cardinale Souza Silva Macedo

October/2010

Advisors: Oscar Rosa Mattos

Oswaldo Esteves Barcia.

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This study investigated the corrosion inhibition mechanism of imidazole and some of its derivatives on iron in a 3.5% NaCl medium, using a theoretical and an experimental approach. The efficiency of the inhibitors (obtained experimentally by weight loss measurements) has been correlated with their structures and molecular properties (obtained through the ab initio calculations). The results showed that this correlation is possible only for compounds that have the same functional group. Aiming to understand the local interactions between the metal and the inhibitor, calculations were performed for the complexes formed between the imidazoles and Fe, Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup>. The Imid<sub>4</sub> presented better performance because its molecular structure allows a better localization of electrons, facilitating the adsorption on the surface of the metal. The behavior of inhibitors has also been investigated by polarization curves, SEM observation and adsorption isotherms curves. These results revealed that these molecules behave as anodic inhibitors and adsorb on the iron surface via chemisorption.

## ÍNDICE GERAL

LISTA DE FIGURAS.....	xiii
LISTA DE TABELAS.....	xviii
LISTA DE ABREVIACOES, NOMENCLATURAS E SÍMBOLOS.....	xix
<b>Capítulo 1</b> .....	1
INTRODUÇÃO.....	1
<b>Capítulo 2</b> .....	4
REVISÃO DE LITERATURA.....	4
2.1. Inibidores de corrosão - um breve histórico.....	4
2.2. Classificação dos inibidores de corrosão.....	5
2.3. O imidazol e seus derivados como inibidores de adsorção.....	11
2.4. Fatores que influenciam as propriedades inibidoras das moléculas.....	14
2.4.1. Influência do eletrólito e do metal.....	15
2.4.2. Influência da temperatura.....	19
2.4.3. Influência da estrutura molecular.....	20
2.5. Abordagem teórica no estudo dos inibidores de corrosão.....	25
2.6. Teoria.....	32
2.6.1. Métodos <i>ab initio</i> e semi-empíricos.....	32
2.6.2. Aproximação Born-Oppenheimer.....	33
2.6.3. O Método Hartree-Fock.....	34
2.6.4. Funções de base.....	37
<b>Capítulo 3</b> .....	38
OBJETIVOS.....	38
3.1. Objetivo. Geral.....	38

3.2.Objetivos Específicos.....	38
<b>Capítulo 4</b> .....	39
<b>METODOLOGIA</b> .....	39
4.1.Parte Experimental.....	39
4.1.1.Materiais.....	39
4.1.2.Tratamento das amostras.....	39
4.1.3.Preparo das soluções.....	39
4.1.4.Ensaio de perda de massa.....	41
4.1.5.Curvas de polarização.....	42
4.1.6.Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	43
4.1.7.Determinação dos valores de pKa.....	44
4.2.Parte teórica.....	46
4.2.1.Otimização da Geometria.....	46
<b>Capítulo 5</b> .....	48
<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	48
5.1. Resultados Experimentais.....	48
5.1.1.Ensaio de Perda de Massa.....	48
5.1.2.Microscopia Eletronica de Varredura (MEV).....	49
5.1.3.Isotermas de Adsorção.....	53
5.1.4. Determinação dos pKa dos inibidores.....	58
5.1.5.Curvas de Polarização.....	60
5.1.5.1.Efeito do trnasporte de massa.....	62
5.1.5.2.Efeito da concentração.....	65
5.2. Resultados Teórica.....	69
5.2.1 Moléculas neutras.....	69

5.2.1.1. Otimização da geometria.....	69
5.2.1.2. Correlação entre os parâmetros quanto-mecânicos e as eficiências dos inibidores.....	71
5.3. Complexos com Fe, Fe <sup>2+</sup> e Fe <sup>3+</sup> .....	78
5.4. Análise das cargas de Mulliken.....	84
<b>Capítulo 6</b> .....	99
<b>CONCLUSÕES</b> .....	99
<b>Capítulo 7</b> .....	102
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	102

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagrama de polarização: ação de inibidor anódico [30].....	7
Figura 2.2: Diagrama de polarização: ação de inibidor catódico [30].....	7
Figura 2.3: Comportamento dos átomos de nitrogênio na molécula do imidazol como pirrol e piridina.....	12
Figura 2.4: Estrutura molecular do BTA, MBO e MBI [14].....	16
Figura 2.5: Tautômeros do 2 mercapto-1-metil imidazol [24].....	16
Figura 2.6: Curvas de polarização, anódica e catódica para o cobre na presença e ausência do 2- mercapto-1- metil imidazol em neutro [12].....	18
Figura 2.7: Curvas de polarização, anódica e catódica para o cobre na presença e ausência do 2- mercapto-1- metil imidazol em meio ácido [4].....	18
Figura 2.8: Fórmulas estruturais dos azoles estudados por [62].....	19
Figura 2.9: Estrutura molecular do imidazol e derivados, usados com inibidores da corrosão do cobre em meio de NaCl 3%. [20].....	21
Figura 2.10: Curvas de Tafel anódica e catódica para o cobre em NaCl 3% a 35° C: (1) branco; (2) Inib 1; (3) Inib 3; (4) Inib 5; (5) Inib 7 [20].....	22
Figura 2.11: Estruturas moleculares dos compostos estudados por [26].....	23
Figura 2.12: Estruturas moleculares do imidazol e derivados estudados por [27].....	24
Figura 2.13: Tautômeros das moléculas estudadas por [11].....	27
Figura 2.14: Compostos imidazólicos estudados por [22].....	27
Figura 2.15: Correlação entre carga total (Z) e eficiência (P) [22].....	28
Figura 2.16: Correlação entre $E_{LUMO}$ e eficiência (P) [22].....	28
Figura 2.17: Correlação entre $E_{HUMO}$ e eficiência (P) [22].....	28

Figura 2.18: Correlação entre lacuna $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ e eficiência (P) [22].....	29
Figura 2.19: Compostos derivados do imidazol estudados por [48].....	29
Figura 2.20: Correlação entre eficiências e as cargas eletrônicas no N3 (Zn) [48].....	30
Figura 4.1: Etapas do processo de limpeza dos corpos de prova após o período de imersão.....	41
Figura 4.2: Célula clássica de três eletrodos.....	43
Figura 4.3: Esquema para determinação de pH via titulação clássica.....	44
Figura 5.1: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do Ferro em meio de NaCl 3,5% após 30 min de imersão.....	50
Figura 5.2: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do Ferro em meio de NaCl 3,5% e Imid <sub>1</sub> $1 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> , após 30 min de imersão.....	50
Figura 5.3: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do Ferro em meio de NaCl 3,5% e Imid <sub>2</sub> $1 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> , após 30 min de imersão.....	51
Figura 5.4: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do Ferro em meio de NaCl 3,5% e Imid <sub>3</sub> $1 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> , após 30 min de imersão.....	51
Figura 5.5: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do Ferro em meio de NaCl 3,5% e Imid <sub>4</sub> $1 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> , após 30 min de imersão.....	52
Figura 5.6: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do Ferro em meio de NaCl 3,5% e Imid <sub>5</sub> $1 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> , após 30 min de imersão.....	52
Figura 5.7: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do Ferro em meio de NaCl 3,5% e Imid <sub>6</sub> $1 \times 10^{-3}$ mol L <sup>-1</sup> , após 30 min de imersão.....	53
Figura 5.8: Isoterma de adsorção de Langmuir para Imid <sub>1</sub> em NaCl 3,5 % a 25 <sup>0</sup> C.....	54
Figura 5.9: Isoterma de adsorção de Langmuir para Imid <sub>2</sub> em NaCl 3,5 % a 25 <sup>0</sup> C.....	55
Figura 5.10: Isoterma de adsorção de Langmuir para Imid <sub>3</sub> em NaCl 3,5 % a 25 <sup>0</sup> C.....	55
Figura 5.11: Isoterma de adsorção de Langmuir para Imid <sub>4</sub> em NaCl 3,5 % a 25 <sup>0</sup> C.....	56

Figura 5.12: Isoterma de adsorção de Langmuir para Imid <sub>5</sub> em NaCl 3,5 % a 25 <sup>0</sup> C.....	56
Figura 5.13: Isoterma de adsorção de Langmuir para Imid <sub>6</sub> em NaCl 3,5 % a 25 <sup>0</sup> C.....	57
Figura 5.14: Curvas de polarização anódicas do ferro na ausência do inibidor e na presença do Imid <sub>1</sub> , Imid <sub>3</sub> e Imid <sub>6</sub> na concentração de 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> .....	61
Figura 5.15: Curvas de polarização anódicas do ferro na ausência do inibidor e na presença do Imid <sub>2</sub> , Imid <sub>4</sub> e Imid <sub>5</sub> na concentração de 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> .....	61
Figura 5.16: Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl 3,5% e na presença do Imid <sub>1</sub> , na concentração de 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> variando as velocidades de rotação do eletrodo de disco rotatório.....	63
Figura 5.17: Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl 3,5 % e na presença do Imid <sub>3</sub> , na concentração de 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> variando as velocidades de rotação do eletrodo de disco rotatório.....	63
Figura 5.18: Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl 3,5% e na presença do Imid <sub>6</sub> , na concentração de 10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> variando as velocidades de rotação do eletrodo de disco rotatório.....	64
Figura 19: Presença de pites sobre a superfície do ferro após a polarização.....	64
Figura 5.20: Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl 3,5% e na presença do Imid <sub>1</sub> variando as concentrações.....	65
Figura 5.21: Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl 3,5% e na presença do Imid <sub>2</sub> variando as concentrações.....	66
Figura 5.22: Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl 3,5% e na presença do Imid <sub>3</sub> variando as concentrações.....	66
Figura 5.23: Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl 3,5% e na presença do Imid <sub>4</sub> variando as concentrações.....	67

Figura 5.24: Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl 3,5% e na presença do Imid <sub>5</sub> variando as concentrações.....	67
Figura 5.25: Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl 3,5% e na presença do Imid <sub>6</sub> variando as concentrações.....	68
Figura 5.26: Estruturas otimizadas e forma dos orbitais HOMO e LUMO do Imidazol e seus derivados.....	70
Figura 5.27: Correlação entre as energias do HOMO e as eficiências dos inibidores, obtidas experimentalmente na concentração de $7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .....	72
Figura 5.28: Correlação entre as energias do LUMO e as eficiências dos inibidores, obtidas experimentalmente na concentração de $7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .....	73
Figura 5.29: Correlação entre a lacuna LUMO-HOMO e as eficiências dos inibidores, obtidas experimentalmente na concentração de $7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .....	73
Figura 5.30: Correlação entre as eficiências dos inibidores na concentração de $7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e a energia do HOMO, para as moléculas Imid <sub>2</sub> , Imid <sub>4</sub> e Imid <sub>5</sub> .....	74
Figura 5.31: Correlação entre as eficiências dos inibidores na concentração de $7 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ e a energia do LUMO, para as moléculas Imid <sub>2</sub> , Imid <sub>4</sub> e Imid <sub>5</sub> .....	74
Figura 5.32: Correlação entre as eficiências dos inibidores na concentração de $7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e a lacuna $E_{\text{LUMO}}-E_{\text{HOMO}}$ , para as moléculas Imid <sub>2</sub> , Imid <sub>4</sub> e Imid <sub>5</sub> .....	75
Figura 5.33: Forma dos orbitais HOMO e LUMO para os complexos formados entre o Fe e os inibidores carbonilados.....	79
Figura 5.34: Forma dos orbitais HOMO e LUMO para os complexos formados entre o $\text{Fe}^{2+}$ e os inibidores carbonilados.....	80
Figura 5.35: Forma dos orbitais HOMO e LUMO para os complexos formados entre o $\text{Fe}^{3+}$ e os inibidores carbonilados.....	81

Figura 5.36: Cargas de Mulliken sobre os átomos 7N, 1C e 3C no Imid <sub>1</sub> e seus complexos.....	85
Figura 5.37: Cargas de Mulliken sobre os átomos 7N, 1C e 3C no Imid <sub>2</sub> e seus complexos.....	86
Figura 5.38: Cargas de Mulliken sobre os átomos 7N, 1C e 3C no Imid <sub>2</sub> e seus complexos.....	86
Figura 5.39: Cargas de Mulliken sobre os átomos 7N, 1C e 3C no Imid <sub>2</sub> e seus complexos.....	87
Figura 5.40: Cargas de Mulliken sobre o átomo 8N no Imid <sub>1</sub> e seus complexos.....	88
Figura 5.41: Cargas de Mulliken sobre os átomos 8N, 9C e 10C no Imid <sub>2</sub> e seus complexos.....	88
Figura 5.42: Cargas de Mulliken sobre os átomos 8N, 9C e 10C no Imid <sub>4</sub> e seus complexos.....	89
Figura 5.43: Cargas de Mulliken sobre os átomos 8N, 9C e 10C no Imid <sub>5</sub> e seus complexos.....	89
Figura 5.44: Carga de Mulliken sobre o átomo 20O nos compostos Imid <sub>2</sub> , Imid <sub>4</sub> e Imid <sub>5</sub> e seus derivados.....	90
Figura 5.45: Carga de Mulliken sobre o átomo de Fe nos compostos Imid <sub>1</sub> , Imid <sub>2</sub> , Imid <sub>4</sub> e Imid <sub>5</sub> e seus derivados.....	91
Figura 5.46: Adsorção lateral do Imid <sub>2</sub> sobre a superfície do eletrodo de ferro.....	93
Figura 5.47: Adsorção lateral do Imid <sub>4</sub> sobre a superfície do eletrodo de ferro.....	94
Figura 5.48: Adsorção lateral do Imid <sub>5</sub> sobre a superfície do eletrodo de ferro.....	94

## *LISTA DE TABELAS*

Tabela 2.1: Eficiências do 2 mercapto 1- metil imidazol sobre a corrosão do aço carbono em meio de HClO <sub>4</sub> e H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [24,56].....	17
Tabela 2.2: Influência da temperatura na eficiência dos inibidores sobre a corrosão do cobre em meio de HCl 1 mol L <sup>-1</sup> [62].....	20
Tabela 4.1: Estrutura molecular do imidazol e seus derivados.....	40
Tabela 5.1: Eficiências dos inibidores na corrosão do ferro em meio de NaCl 3,5%.....	49
Tabela 5.2: Parâmetros de equilíbrio de adsorção do imidazol e seus derivados sobre a superfície do ferro.....	57
Tabela 5.3: Valores de pH de pka dos inibidores, obtidos por titulação clássica e espectrofotométrica.....	59
Tabela 5.4: Parâmetros químicos – quânticos para os derivados carbonilados do imidazol.....	77
Tabela 5.5: Energia de interação e distância de ligação entre o Fe–N7.....	83
Tabela 5.6: Cargas de Mulliken sobre a molécula do Imid <sub>1</sub> e seus complexos.....	95
Tabela 5.7: Cargas de Mulliken sobre a molécula do Imid <sub>2</sub> e seus complexos.....	96
Tabela 5.8: Cargas de Mulliken sobre a molécula do Imid <sub>4</sub> e seus complexos.....	97
Tabela 5.9: Cargas de Mulliken sobre a molécula do Imid <sub>5</sub> e seus complexos.....	98

## ***LISTA DE ABREVIACÕES, NOMENCLATURAS E SÍMBOLOS***

A - Absorbância

A-Amper

*ab initio*- Desde o princípio

Al- Alumínio

AE-Afinidade eletrônica

Å- Angstrom

BET- Brunauer, Emmett e Teller

BI- Benzilimidazol

BNS- 1,3- Benzotiazol

BTA- Benzotriazol

BTAH<sup>+</sup>- Benzotriazol protonado

BTIM- 1-Butil-1H- Imidazol

BZIM- 1-Benzil-1H- imidazol

C- Carbono

C- Concentração

CaO- Óxido de cálcio

CaSO<sub>4</sub>- Sulfato de cálcio

CEP- Core effective potential

CH<sub>3</sub>- Metil

CO- Carbonila

DFT- Funcional da densidade

E- Potencial

E- Eficiência

$E_{\text{corr}}$ - Potencial de corrosão

$E_{\text{complexo}}$ - Energia total do complexo

EDR- Eletrodo de disco rotatório

$E_{\text{Fe}}$ - Energia total do ferro

$E_{\text{HOMO}}$ - Energia do orbital HOMO

EI- Eficiência do inibidor

$E_{\text{inib}}$ - Energia total do inibidor

$E_{\text{int}}$ - Energia de interação

$E_{\text{LUMO}}$ - Energia do orbital LUMO

$E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}}$ - Diferença de energia entre os orbital LUMO e HOMO

eV- eletrovolts

Fe- ferro

G – Gaussiana

g- grama

H- Hidrogênio

HCl- Ácido clorídrico

HClO<sub>4</sub>- Ácido perclórico

HF- Método hartree – fock

HOMO- Orbital molecular ocupado de maior energia

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- ácido sulfúrico

I-Corrente de corrosão

I-Indol

Imid<sub>1</sub>- Imidazol

Imid<sub>2</sub>-1-4 Acetofenil- Imidazol

Imid<sub>3</sub>-1-4 Aminofenil- Imidazol

Imid<sub>4</sub>-1-4- Benzoaldeído- imidazol  
Imid<sub>5</sub>-1-4 Ácido benzóico- imidazol  
Imid<sub>6</sub>-1-4- Hidroxifenil- imidazol  
Inh<sub>1</sub>- Imidazol  
Inh<sub>2</sub>- 4-Metil- imidazol  
Inh<sub>3</sub>- 4-Metil-5-metil imidazol  
Inh<sub>4</sub>- Etil-4-metil-5 – imidazol  
Inh<sub>5</sub>- 1-Fenil-4-metil imidazol  
Inh<sub>6</sub>- 4-Metil-1 (4 metoxifenil) imidazol  
IMMP- (E)- 3-(4-((1H- imidazol-1 il) metil fenil) ácido acrílico  
IMZ- Imidazol  
Inib- Inibidor  
IVC- Inibidor volátil de corrosão  
Kg- Quilo  
ka- Constante de dissociação ácida  
k<sub>ads</sub>- Constante de equilíbrio de adsorção  
kJ- Quilojoule  
kcol- Quilocaloria  
L- Litro  
LUMO- Orbital molecular desocupado de menor energia  
MBI- 2- Mercapto- benzilimidazol  
MBO- 2- Mercapto- benziloxazol  
MEV- Microscopia eletrônica de varredura  
MIMMP- (E)-Metil 3-(4-((1H- imidazol-1-il) metil) fenil) acrilato  
MMI- 2 Mercapto-1-metil imidazol

Mn- Manganês  
mV- Milivolts  
mmol- Milimol  
N- Nitrogênio  
NaCl- Cloreto de sódio  
Ne- Neônio  
NaOH- Hidróxido de sódio  
NH<sub>3</sub>HSO<sub>4</sub>- Bissulfito de amônia  
NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>- Sulfato ácido de amônio  
N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>- Hidrazina  
Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>- Sulfato de sódio  
O- Oxigênio  
OH- Hidroxila  
P- Eficiência  
PA- Pureza analítica  
pH- Potencial hidrogeniônico  
PI- Potencial de ionização  
pKa- Menos logaritmo da constante de dissociação  
R- Constante dos gases  
R<sup>2</sup>- Coeficiente de correlação  
RPM- Rotação por minutos  
RHF- Método hartree – fock restrito  
S- Enxofre  
s- Segundos  
Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- Trióxido de antimônio

Si- Silício

SnCl<sub>2</sub>- Cloreto de estanho

SO<sub>3</sub>-Trióxido de enxofre

T- Temperatura

Tit- Titulação

TSIM- 1- Tosil- 1H- imidazol

UHF- Método hartree- fock não- restrito

Z- Cargo total da molécula

$\Delta G_{ads}$ - Energia livre de adsorção

$\Delta H_f$ - Entalpia de formação

$\Delta N$ - Fração de elétrons transferidos

$\hat{H}$  - Operador hamiltoniano

$\eta$ -Eficiência

$\eta_{Fe}$ - Dureza absoluta do ferro

$\eta_{Inib}$ - Dureza absoluta do inibidor

$\eta_{met}$ - Dureza absoluta do metal

$\theta$ - Fração de recobrimento

$\mu$ - Momento dipolo

$\mu L$ - Microlitro

$\pi$ - Elétrons pi

$\rho$ - Densidade

$\sigma$ - Maciez absoluta

v- Taxa de corrosão

v<sub>0</sub>- Taxa de corrosão sem inibidor

$\chi$ - Eletronegatividade

$\chi_{\text{inib}}$ - Eletronegatividade do inibidor

$\chi_{\text{Fe}}$ - Eletronegatividade do ferro

$\chi_{\text{met}}$ - Eletronegatividade do metal

$\psi$ - Função de onda

## **INTRODUÇÃO**

O desgaste dos materiais metálicos pelos processos corrosivos pode provocar perdas, tanto do ponto de vista econômico quanto ambiental. Vários tipos de indústrias, em especial as indústrias petrolíferas, gastam anualmente milhões de dólares devido a problemas relacionados com a corrosão.

A busca de meios que possam solucionar, ou pelo menos minorar, esses problemas torna-se cada vez mais importante. Dentre as alternativas encontradas os inibidores de corrosão se destacam por serem economicamente viáveis, além de apresentarem resultados satisfatórios.

No caso das indústrias petrolíferas, o ataque de superfícies metálicas em tanques, tubulações, linhas de dutos e outros equipamentos ocorre devido à agressividade dos líquidos que por eles passam. Como exemplo: petróleo, água de formação com alta salinidade e água do mar. Assim sendo, o meio aquoso que passa nestas linhas de dutos contém alta concentração de cloreto e uma quantidade considerável de ânions sulfatados. Para inibir a reação dos processos corrosivos, a injeção de inibidores através de diferentes locais do duto tem sido muito usada [1-2].

Sabe-se que moléculas orgânicas que apresentam em sua estrutura heteroátomos doadores de elétrons, tais como o N, O e S, normalmente possuem boas propriedades como inibidores de corrosão [3-6].

Os aldeídos, aminas, compostos heterocíclicos nitrogenados, uréia e tiuréias substituídas são alguns exemplos de compostos que apresentam características de inibidores.

Embora ainda não se tenha um consenso sobre os detalhes dos mecanismos de inibição dessas moléculas orgânicas, acredita-se que a proteção anticorrosiva seja principalmente devido à adsorção, pois o N, O e S conferem uma capacidade de

adsorção importante para as moléculas sobre a superfície do metal [3-7]. Desta maneira o metal atua como um eletrófilo enquanto que os centros nucleófilos serão os heteroátomos com os pares de elétrons isolados.

Os elétrons isolados podem ser compartilhados com os orbitais d vazios do metal e formar uma ligação covalente coordenada, ou seja, ambos os elétrons do par compartilhado são provenientes de apenas um dos dois átomos envolvidos na ligação, neste caso, dos heteroátomos [8].

Verificamos, portanto, que o mecanismo de atuação das moléculas orgânicas, contendo N, O e S, como inibidores está intimamente relacionado com a estrutura molecular. Desta forma, para uma melhor compreensão do mecanismo de proteção oferecido por esses compostos é necessário um estudo que utilize conjuntamente técnicas eletroquímicas, técnicas de investigação de superfície e abordagens teóricas utilizando cálculos da química quântica. Esses cálculos vêm sendo utilizados para ajudar no esclarecimento da forma de atuação de moléculas orgânicas como inibidores de corrosão, nos mais diferentes meios [9].

É importante ressaltar que na literatura existem diversos trabalhos mostrando o imidazol e seus derivados como inibidores de corrosão para diversos metais e ligas, especialmente, para o cobre em meio ácido [5-6,10-16]. Neste sentido, observam-se trabalhos onde o efeito da inibição é investigado somente experimentalmente [12-13,16-21], trabalhos puramente teóricos [22-23] e trabalhos que correlacionam os resultados teóricos com os resultados experimentais [11,24].

No caso do ferro e suas ligas, as pesquisas, experimentais e teóricas mostrando o imidazol e seus derivados como inibidores são menos numerosas e, além disso, a maioria se limita em estudar a corrosão em meio ácido [25-28]. Estudos sobre os imidazóis em meio de NaCl são mais restritos [18,29], sobretudo aqueles que

correlacionam resultados teóricos com experimentais. No entanto, vale ressaltar a importância de conhecer o comportamento destas moléculas em um meio salino, uma vez que ambientes como estes são facilmente encontrados, especialmente na indústria de petróleo e gás.

O objetivo desta tese é estudar tanto teoricamente como experimentalmente o mecanismo de inibição do imidazol e os derivados (1-4 Acetofenil – Imidazol, 1-4 Aminofenil – Imidazol, 1-4- Benzoaldeído- Imidazol, 1-4- Ácido benzóico – Imidazol e 1-4- Hidróxifenil-Imidazol), sobre a corrosão do ferro em meio de NaCl 3,5%. Neste sentido, procuramos correlacionar a eficiência dos inibidores, obtidas experimentalmente, com as suas estruturas e propriedades moleculares.

Nos estudos teóricos realizamos cálculos *ab initio* para as moléculas orgânicas e os complexos formados entre elas e um átomo de Fe, um íon  $Fe^{2+}$  e um íon  $Fe^{3+}$ . Essa metodologia permitiu descrever as interações locais entre o metal e o inibidor, que acreditamos ser responsáveis por grande parte dos efeitos observados na inibição.

Os parâmetros obtidos dos cálculos, utilizando a abordagem da química quântica, foram correlacionados com a eficiência dos inibidores investigadas experimentalmente usando ensaios de perda de massa. Experimentalmente, também investigamos o comportamento dos inibidores através de: curvas de polarização, microscopia eletrônica de varredura (MEV), isothermas de adsorção e determinação dos valores do pKa das moléculas.

## **REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1. Inibidores de corrosão - um breve histórico**

Inibidores de corrosão são substâncias, inorgânicas ou orgânicas, que quando adicionadas em pequenas quantidades provocam uma acentuada diminuição ou até impedimento dos processos de corrosão, seja nas fases gasosas, aquosas ou oleosas [30-32].

A prática de adicionar substâncias químicas em ambientes corrosivos com o objetivo de proteger o material metálico contra o desgaste é bastante antiga e se estende até os dias de hoje.

A busca constante por um inibidor mais eficaz, fez com que ao longo dos anos, várias substâncias tenham sido testadas nos mais diferentes meios e para os mais diversificados materiais.

Segundo MAINIER e DA SILVA [32] a tecnologia dos inibidores de corrosão teve a seguinte trajetória. Inicialmente misturas de melaços, amidos e óleos vegetais eram usados na década de 1920. Um pouco mais tarde (1930) essas misturas foram gradativamente substituídas pela adição de substâncias orgânicas altamente tóxicas. Como exemplos dessas substâncias podem ser citadas, as toluidinas, fenil-hidrazinas, piridinas, dimetilamina, entre outras.

Aproximadamente dez anos depois, o cromato de sódio chama atenção pela excelente proteção oferecida aos sistemas de água de refrigeração, sobretudo nas águas com elevado teor salino. Ainda nesse período, também merece destaque os sais e óxidos de arsênio usados em processos de decapagem de aços- carbono [33-34].

O grande avanço na formulação de inibidores de corrosão ocorreu a partir de 1950, com o desenvolvimento das sínteses orgânicas. Produtos cada vez mais eficientes,

com grande capacidade de adsorção e formação de filmes aderentes na superfície metálica eram fabricados.

Vale destacar que nesta época a preocupação com a saúde humana e o meio ambiente ainda era praticamente inexistente e com isso a maioria dos compostos produzidos continuavam com teores tóxicos elevados. Mais tarde, por volta dos anos 70, tem início o processo de proibição de fórmulas contendo cromato e arsênio, substâncias consideradas extremamente perigosas à saúde humana. [35].

Somente nos anos 90 inicia-se de maneira mais efetiva o questionamento quanto ao uso de substâncias tóxicas como inibidores de corrosão e os impactos causados por estas ao meio ambiente. Desde então, devido à crescente preocupação ecológica e com o surgimento de leis ambientais mais rígidas, o desenvolvimento de compostos menos tóxicos para serem usados como inibidores de corrosão, vêm sendo cada vez mais exigido. Neste sentido, pesquisas em todo mundo vêm sendo realizadas no intuito de encontrar produtos que associem, ao mesmo tempo, bom desempenho na proteção da corrosão dos metais e ligas e que atendam as restrições ambientais.

Esse novo grupo de compostos orgânicos, chamados de inibidores ambientalmente amigáveis (*environmentally friendly inhibitors*), vem sendo testado e os resultados encontrados têm sido aceitáveis. Dentre esses inibidores, os imidazóis e imidazolinás são amplamente empregados e merecem destaque [13,18, 36-38].

## **2.2. Classificação dos inibidores de corrosão**

De um modo geral, os inibidores de corrosão se classificam quanto à sua composição em: orgânicos ou inorgânicos e quanto ao mecanismo de proteção como: anódicos, catódicos, de adsorção, neutralizante, inibidores voláteis de corrosão (IVC) ou inibidores fase vapor e desaeradores.

É importante ressaltar que mais de uma classificação é possível para melhor caracterizar uma determinada molécula como inibidor de corrosão. Por exemplo, um determinado inibidor pode ser um composto orgânico que atua formando um filme protetor sobre a superfície do metal através de um processo de adsorção e esse filme formado impede as reações anódicas. Assim sendo, esse composto seria um inibidor orgânico de adsorção e anódico.

A seguir, cada tipo de classificação será apresentado sucintamente.

*a) Inibidores anódicos*

Os inibidores anódicos, como o próprio nome já diz, atuam reprimindo reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação no anodo, deslocando a curva de polarização para potenciais mais anódicos (mais positivos), Figura 2.1. Sais de cromato e molibdato, silicatos, tungstatos e alguns compostos orgânicos são alguns exemplos de inibidores anódicos [35,39].

*b) Inibidores catódicos*

Os inibidores catódicos atuam reprimindo as reações catódicas. Estes inibidores retardam a reação de evolução do hidrogênio sobre os sítios catódicos na superfície do metal, deslocando a curva de polarização para regiões mais catódicas (valores mais negativos de potencial), tendo como resposta menores valores de correntes [5], Figura 2.2. Sais de zinco, polifosfatos, sulfatos de magnésio e níquel, alguns compostos orgânicos entre outros são exemplos de inibidores catódicos [35,39]

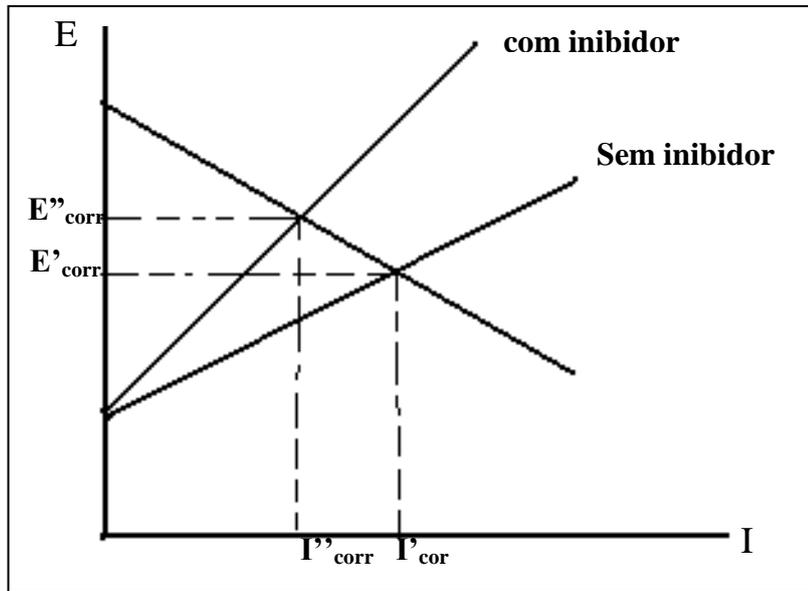


Figura 2.1: Diagrama de polarização: ação de inibidor anódico [30].

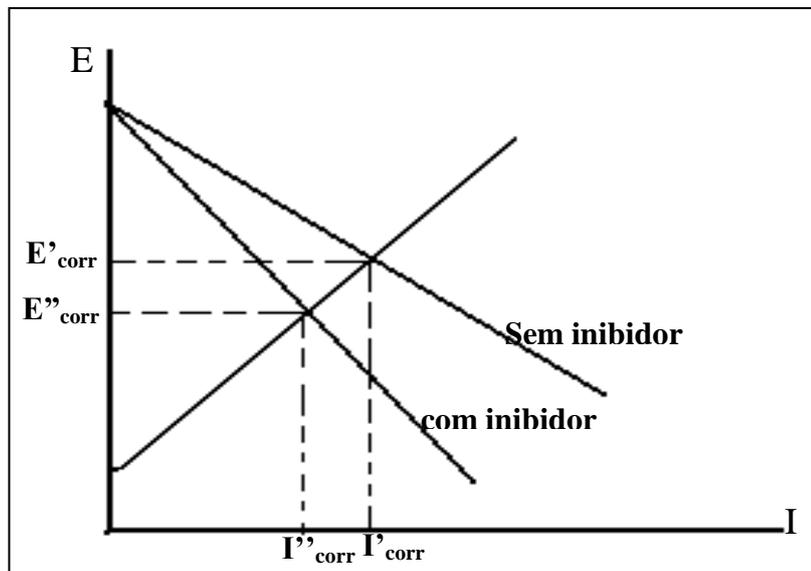


Figura 2.2: Diagrama de polarização: ação de inibidor catódico [30].

*c) Inibidores de adsorção*

Geralmente os inibidores orgânicos atuam através da formação de um filme protetor. Uma das possibilidades de formação deste filme é a adsorção dessas moléculas sobre a superfície do metal bloqueando os sítios anódicos e catódicos (inibição mista), impedindo assim, a corrosão eletroquímica. Esse tipo de inibidor é conhecido como inibidor de adsorção. Dentre estes, estão os compostos heterocíclicos contendo átomos doadores de elétrons (N, O e S) e moléculas que possuem elétrons  $\pi$  nas suas estruturas.

A eficiência de um composto orgânico como inibidor desse tipo está fortemente ligado ao seu poder de adsorção sobre a superfície metálica [40]. Essa adsorção pode ser de caráter físico ou químico.

Na adsorção química ou quimissorção, as moléculas adsorvidas do inibidor se ligam quimicamente através de uma ligação covalente coordenada entre os elétrons isolados do heteroátomo e os orbitais d vazios do metal. Durante o processo, ligações são rompidas e formadas, gerando um calor de adsorção da mesma magnitude dos calores de uma reação química. Por essa razão, o complexo formado entre o inibidor e o metal apresentará estabilidade em temperaturas mais elevadas [26].

Por outro lado, quando o inibidor se adsorver na superfície do metal via uma adsorção física ou fisissorção, ocorre uma atração eletrostática entre os grupos hidrofílicos carregados na molécula orgânica e os centros carregados na superfície do metal.

Na adsorção física, as forças envolvidas são intermoleculares, ou seja, apenas as forças de Van der Waals e interações eletrostáticas agem na interface metal/inibidor, nenhuma nova ligação é formada. Sendo assim, as moléculas se encontram fracamente ligadas e por esse motivo os calores de adsorção gerados são baixos. O aumento da

temperatura produz uma diminuição notável na quantidade adsorvida e o complexo formado terá baixa estabilidade [26,41-42].

*d) Inibidores voláteis de corrosão (IVC) ou fase - vapor*

Os inibidores voláteis ou inibidores fase – vapor são compostos derivados de sais orgânicos ou inorgânicos que devem apresentar uma característica fundamental: baixa pressão de vapor.

Esses compostos têm a capacidade de vaporizar e se condensar gradativamente sobre a superfície metálica formando uma película protetora que reduz a ação agressiva de íons, umidade e do oxigênio do ar [30,43-44].

O uso dessa classe de inibidores se dá principalmente quando é necessária a proteção contra corrosão de materiais metálicos em embalagens fechadas nos processos de armazenamento e transporte, sem o uso de óleos protetores ou graxas.

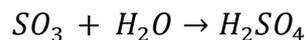
Um exemplo deste grupo de inibidores são os nitritos e sais de amina. Esse tipo de inibidores possui a vantagem de não haver a necessidade de aplicá-los diretamente à superfície, bastando apenas colocá-los em um ambiente fechado, gerando assim uma atmosfera rica em moléculas do inibidor [44].

Outra vantagem do IVC é que o metal a ser protegido pode apresentar qualquer geometria (superfícies lisas, ranhuras ou orifícios, etc.), pois como se trata de uma fase vapor, a condensação se dá em qualquer localização da superfície metálica [43].

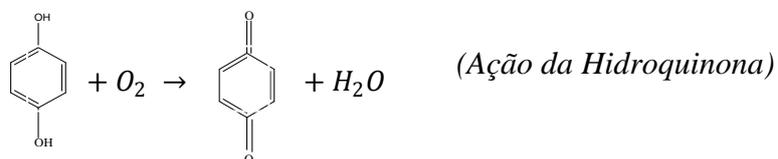
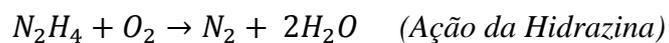
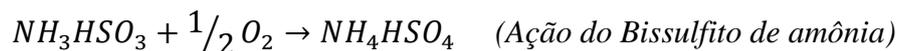
Embora o uso desses inibidores tenha crescido bastante nos últimos cinco anos, o mecanismo de atuação dessas moléculas ainda necessita ser sistematicamente estudado [45-46].

e) *Inibidores neutralizantes*

Os inibidores neutralizantes são grupos de substâncias que têm a função de neutralizar a ação de compostos agressivos. Como exemplo, pode ser citado a adição de óxido de magnésio ou óxido de cálcio, que atuam neutralizando a formação de ácido sulfúrico, segundo as reações abaixo [35].

f) *Inibidores desaeradores*

Por fim, temos os inibidores desaeradores, que são substâncias capazes de eliminar o oxigênio do meio. Exemplos de substâncias capazes de reagir com o oxigênio: sulfito de sódio, hidrazina, bissulfito de amônia e hidroquinona. Abaixo as reações são mostradas [35].



### 2.3. O Imidazol e seus derivados como inibidores de adsorção

Os imidazóis são compostos orgânicos planos, heterocíclicos, aromáticos de 5 membros, com 2 nitrogênios em sua estrutura. Conforme ilustrado na Figura 2.3, um dos nitrogênios é do tipo pirrol e o outro do tipo piridina [5, 22,47].

O imidazol apresenta comportamento anfótero: apresenta acidez na ligação N-H como o pirrol e uma basicidade próxima da piridina. Ambas as moléculas (imidazol e piridina) possuem um nitrogênio com par de elétrons livre. Como não é necessário a utilização desses elétrons para completar o sistema  $\pi$ , eles podem receber um próton formando assim um cátion aromático em um meio ácido. [48].

Como já mencionado, os imidazóis são bem conhecidos na literatura como inibidores de corrosão. Essas moléculas possuem essa propriedade em decorrência do par de elétrons livres no átomo de nitrogênio. Como consequência, esses compostos podem se adsorver sobre uma superfície metálica através de uma ligação covalente coordenada que ocorre entre os elétrons livres do nitrogênio e os orbitais d vazios do metal. Desta forma, o metal atua como um eletrófilo, recebendo um par de elétrons e funciona como um ácido de Lewis enquanto que a molécula se comporta como um nucleófilo, fornecendo um par de elétrons e consequentemente atuando como uma base de Lewis. [3, 19, 22,49].

Uma vez a molécula adsorvida sobre a superfície metálica, ocorre a formação de um filme que atua como uma barreira contra agentes corrosivos. Esta barreira como já vimos no tópico 2.2, pode ser resultado de uma adsorção física ou química.

O caráter da adsorção é influenciado pela estrutura química do inibidor, o tipo de eletrólito, da natureza e carga do metal [50]. A força da ligação covalente depende da densidade eletrônica e polarizabilidade do átomo doador do grupo funcional [51-52].

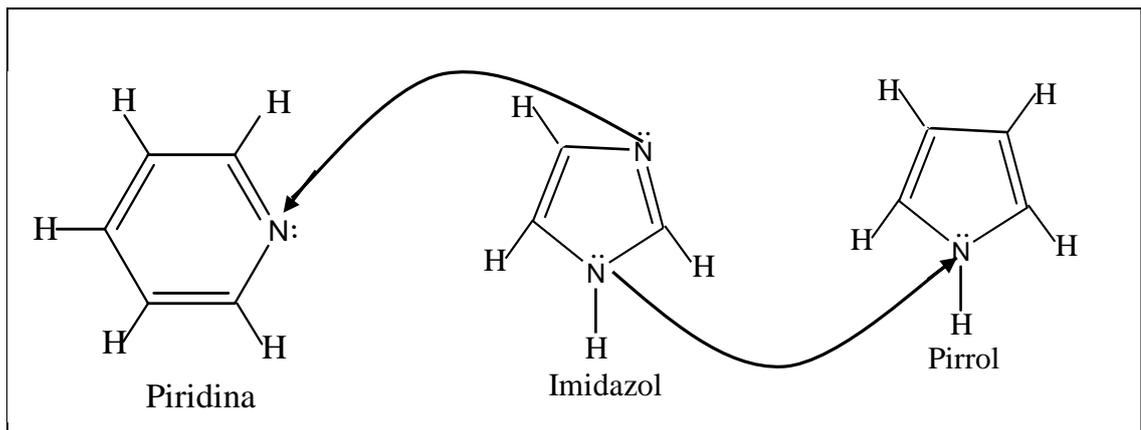


Figura 2.3: Comportamento dos átomos de nitrogênio na molécula do imidazol como pirrol e piridina.

Para classificar qual tipo de adsorção ocorre entre as moléculas do inibidor e a superfície do metal é necessário um estudo com base nas isotermas de adsorção.

Através das isotermas as energias de adsorção podem ser calculadas e segundo a magnitude dessas grandezas é possível caracterizar a adsorção como química ou física.

As isotermas são curvas obtidas a partir da quantidade de soluto adsorvido em função da concentração desse soluto na solução em equilíbrio [53]. São representadas por equações relativamente simples, que correlacionam diretamente o volume adsorvido em função da concentração ou da pressão do adsorbato.

As isotermas mais utilizadas são as seguintes: Langmuir, Freundlich, Frumkin, Temkin, e Brunauer, Emmett, Teller (BET).

O modelo mais simples das isotermas de adsorção é o de Langmuir. Apesar das limitações desse modelo, a equação de Langmuir se ajusta, razoavelmente bem, aos dados experimentais de muitos sistemas [54].

A seguir são apresentados trabalhos mostrando valores de energias de adsorção para derivados do imidazol usados como inibidores de corrosão. Através desses

trabalhos é possível observar os valores de energias característicos de cada tipo de adsorção.

STUPNIEŠEK-LISAC e GAZIVODA [13] encontraram valores de energia livre de adsorção ( $\Delta G_{\text{ads}}$ ) para alguns derivados do imidazol sobre a corrosão do cobre em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , através da isoterma de adsorção de Freundlich. Os valores calculados estão na faixa de  $-20,97$  a  $-22,16 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Os autores atribuíram esses valores a uma adsorção física. As moléculas estudadas neste trabalho foram: 4-metil-5-hidroximetil imidazol, 1-fenil-4 metil imidazol e 1-(p-tolueno)-4-metil imidazol.

Por outro lado a molécula 1-metil-2 mercapto imidazol foi estudada como inibidor de corrosão do aço carbono nos meios de  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  e  $\text{HClO}_4$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  e também para a corrosão do cobre em meio de  $\text{HCl}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Os autores encontraram valores de  $\Delta G_{\text{ads}}$  de  $-39,92 \text{ kJ mol}^{-1}$  e  $-36 \text{ kJ mol}^{-1}$  para os meios ácido sulfúrico e ácido perclórico, respectivamente e  $-30,2 \text{ kJ mol}^{-1}$  para o meio de ácido clorídrico. Todos os valores foram calculados a partir de isoterma de adsorção de Langmuir e os mesmos são característicos de adsorção química [4, 5, 24].

Embora a utilização das isotermas de adsorção seja um procedimento comum utilizado na investigação do mecanismo de inibição de superfícies metálicas em meio líquido, a obtenção das mesmas, seja através de medidas gravimétricas, seja através de medidas eletroquímicas, deve ser cuidadosamente avaliada. Nas medidas gravimétricas, por exemplo, antes de inferir que a diminuição da velocidade de corrosão é devida somente a uma adsorção do inibidor, é necessário validar estatisticamente os dados experimentais.

#### 2.4. Fatores que influenciam as propriedades inibidoras das moléculas

A estrutura da molécula, natureza da superfície metálica, eletrólito e temperatura são parâmetros importantes que devem ser levados em consideração na escolha de um inibidor.

Outro parâmetro de grande importância a ser avaliado é o efeito do transporte de massa. É importante saber se a adsorção da molécula sobre a superfície do metal é favorecida ou não pela convecção. No entanto, trabalhos neste sentido não são abordados na literatura.

Para que uma determinada molécula possa proteger um metal contra a corrosão é importante conhecer muito bem o meio onde a mesma vai atuar, pois pequenas variações em parâmetros pré-estabelecidos podem mudar completamente o mecanismo de inibição fazendo com que uma molécula deixe de apresentar excelente desempenho em uma condição distinta, diminuir ou até mesmo, não apresentar inibição alguma se esta condição for modificada.

Este tipo de comportamento foi observado recentemente por CURKOVIC, STUPNISEK-LISAC *et al* [55] quando estudaram o influência do pH na eficiência de inibição de dois compostos, derivados do imidazol, na corrosão do cobre.

Os autores notaram que ambos os compostos aumentavam sua eficiência com o aumento do pH da solução. Esse aumento passa de cerca de 20 % na solução de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> para 92% em NaCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

O aumento de eficiência foi atribuído à forte adsorção que ocorre entre as moléculas neutras, encontradas nas soluções de pH mais elevados e a superfície do cobre. Em compensação, em soluções ácidas as moléculas protonadas não se adsorvem tão fortemente e, conseqüentemente, a sua eficiência é menor.

Em seguida, são apresentados trabalhos que mostram como cada parâmetro mencionado acima influencia no processo de inibição dos compostos orgânicos.

#### 2.4.1. Influência do eletrólito e do metal

Sabe-se que o benzotriazol (BTA) é o mais conhecido inibidor de corrosão para o cobre e suas ligas [56-60]. Porém foi verificado que em meio ácido a molécula do benzotriazol existe predominantemente na sua forma protonada  $\text{BTAH}^+$ .

Quando nesta forma, o composto diminui significativamente suas propriedades inibidoras, pois se adsorve muito fracamente sobre a superfície do metal, o qual por sua vez tem sua superfície positivamente carregada em virtude do meio [61].

DA-QUAN ZHANG, LI-XIN GAO *et al* [14] testaram dois novos derivados do benzotriazol com o objetivo de verificar se esses compostos sintetizados agiriam como melhores inibidores na corrosão do cobre em meio ácido.

As estruturas moleculares dos novos compostos testados estão ilustradas na Figura 2.4.

Os resultados revelam que apenas o 2- mercapto- benzilimidazol (MBI) mostrou-se um bom inibidor para o corrosão do cobre neste meio. Os valores de eficiência encontrados para estas moléculas foram 91,6% para o MBI, 35 % para o MBO e 26,2% BTA.

Além da influência do eletrólito, neste trabalho também é possível observar a influência da estrutura molecular. Note que o MBO e MBI são diferentes apenas pela presença do átomo de oxigênio no lugar do nitrogênio. No entanto esse único átomo alterou completamente a reatividade química da molécula, tornando-a inadequada para ser empregada como inibidor do cobre em meio ácido.

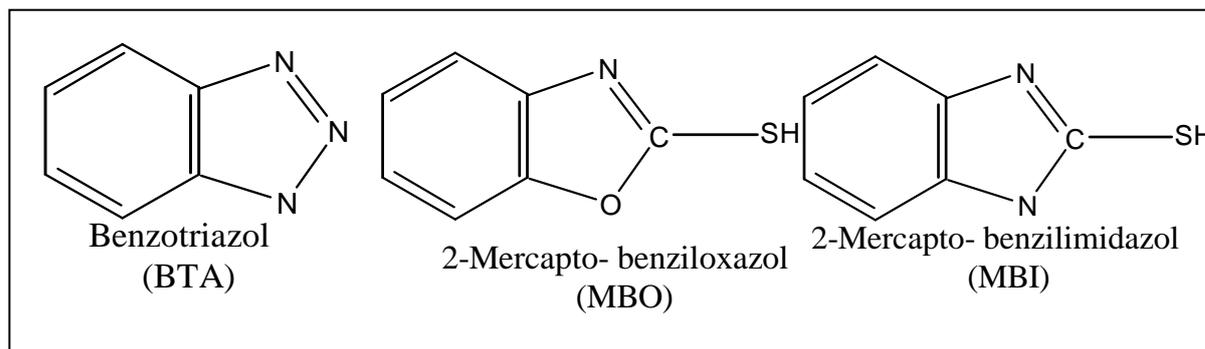


Figura 2.4: Estrutura molecular do BTA, MBO e MBI [14]

O 2- mercapto-1 metil imidazol foi testado com inibidor de corrosão para o aço carbono nos meio de  $\text{HClO}_4$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$  [24,50]. A Figura 2.5 mostra os dois tautômeros desta molécula, sendo a estrutura MMI(2) a mais estável.

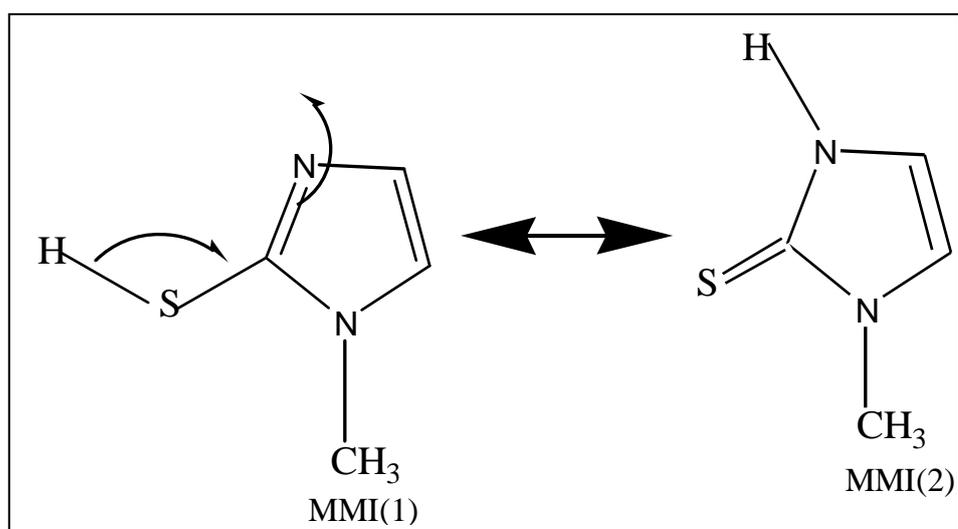


Figura 2.5: Tautômeros do 2 mercapto-1-metil imidazol [24].

A Tabela 2.1 mostra os resultados de eficiências do 2 mercapto 1- metil imidazol sobre o aço carbono nos dois meios ácidos estudados.

É possível observar que em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  as eficiências encontradas são maiores que 93 %, enquanto que, as eficiências obtidas em meio de  $\text{HClO}_4$  não ultrapassam o valor de 86%. Esses resultados mostram que no sistema aço carbono/ $\text{H}_2\text{SO}_4$  o inibidor estudado apresenta um melhor desempenho.

Tabela 2.1: Eficiências do 2 mercapto 1- metil imidazol sobre a corrosão do aço carbono em meio de HClO<sub>4</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [24,56].

Concentração do inibidor (mol L <sup>-1</sup> )	Eficiências % HClO <sub>4</sub> / H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
0	—
10 <sup>-4</sup>	73,73 / 93,48
5x10 <sup>-4</sup>	79,34 / 96,72
10 <sup>-3</sup>	85,10 / 97,71

Mais uma vez, o 2 mercapto 1- metil imidazol foi testado como inibidor de corrosão. Agora os autores estudaram sua eficiência sobre a corrosão do cobre em meio ácido e neutro [4, 12].

Embora ambos os trabalhos classifiquem esse composto como inibidor misto, é possível notar através das curvas de polarização que para o sistema cobre/Inibidor/NaCl a curva catódica é muito mais afetada que para o sistema cobre/Inibidor/HCl, Figuras 2.6 e 2.7, respectivamente. Neste último, a contribuição na região catódica é muito pequena. Os dois trabalhos calcularam a eficiência do inibidor através das curvas de polarização conforme equação escrita abaixo:

$$E = \frac{I_{corr} - I_{corr'}}{I_{corr}} \times 100 \quad (2.1)$$

onde,  $I_{corr}$  é a corrente de corrosão sem inibidor e  $I_{corr'}$  é a corrente de corrosão com inibidor.

Para uma concentração de 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> do 2 mercapto-1-metil imidazol foi encontrado um eficiência de 99,3% em meio neutro, contra 70,5 % em meio ácido.

Desta forma observa-se que em meio ácido a proteção oferecida pelo 2 mercapto

– 1- metil imidazol ao cobre é menos eficaz.

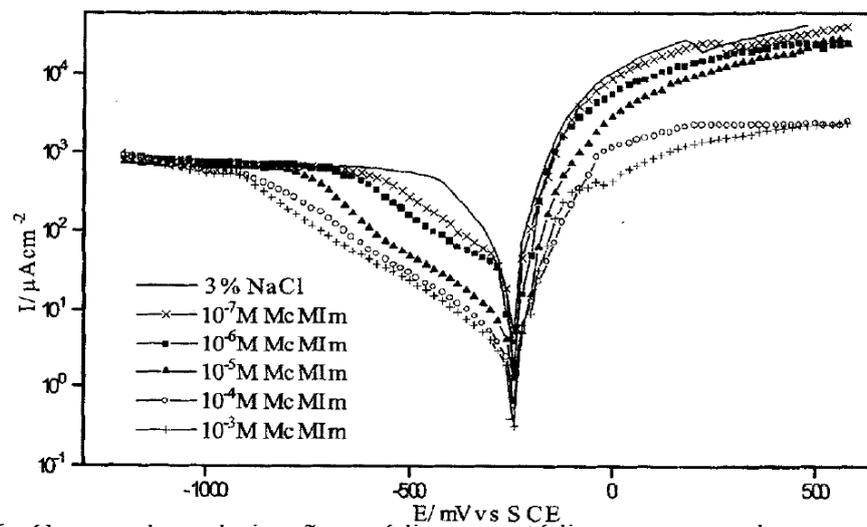


Figura 2.6: Curvas de polarização anódica e catódica para o cobre na presença e ausência do 2- mercapto-1- metil imidazol em meio neutro [12].

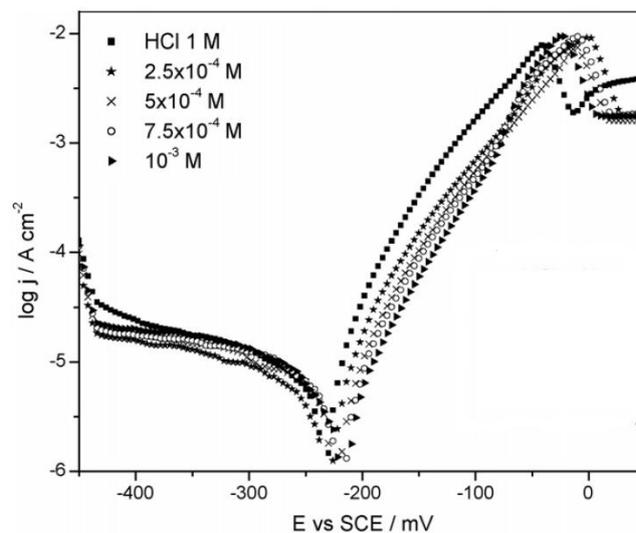


Figura 2.7: Curvas de polarização anódica e catódica para o cobre na presença e ausência do 2- mercapto-1- metil imidazol em meio ácido [4].

### 2.4.2. Influência da temperatura

A variação da temperatura pode provocar alterações significativas na eficiência de um determinado inibidor conforme observado na referência [62], onde foi estudado o efeito da mesma sobre a corrosão do aço em meio ácido. Os compostos orgânicos, conhecidos com azoles, usados nesse estudo são apresentados na Figura 2.8.

De acordo com a Tabela 2.2, a 20°C, a molécula (I) apresenta maior eficiência que a molécula (BNS). Nesta temperatura as eficiências dos inibidores crescem na seguinte ordem I>BNS>BTA>BI. No entanto, com o aumento da temperatura o composto I diminuiu expressivamente sua eficiência, embora tenha sido mantida sua propriedade protetora. BTA e BNS mostram um aumento e BI reduz significativamente seu desempenho. A 60° C uma nova ordem de desempenho é estabelecida: BNS>BTA>I>BI.

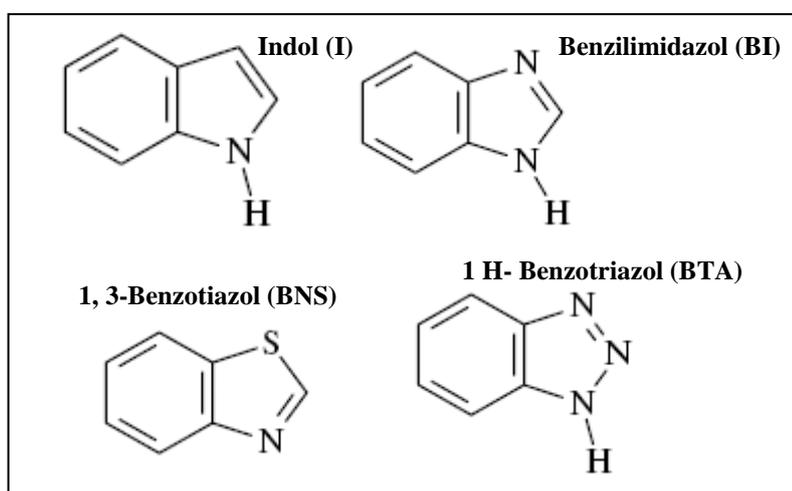


Figura 2.8: Fórmulas estruturais dos azoles estudados por [62].

De modo geral, com o aumento da temperatura, as eficiências dos inibidores tendem a diminuir conforme observado nas referências [13,20], isso porque com o aumento da mesma, o complexo formado entre o metal e o inibidor tende a diminuir sua estabilidade. Entretanto, há casos onde a variação da eficiência praticamente não ocorre [50].

Tabela 2.2: Influência da temperatura nas eficiências dos inibidores sobre a corrosão do cobre em meio de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> [62].

Temperatura (° C)	E % (I) (2x10 <sup>-3</sup> mol L <sup>-1</sup> )	E % (BI) (2x10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> )	E % (BTA) (2x10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> )	E % (BNS) (2x10 <sup>-2</sup> mol L <sup>-1</sup> )
20	90,7	60,0	88,6	87,3
30	90,7	53,3	90,7	88,6
40	89,5	45,9	90,6	88,6
50	57,4	38,0	91,1	90,1
60	87,5	29,5	93,7	92,5

### 2.4.3. Influência da estrutura molecular

A estrutura molecular é um fator decisivo no desempenho do inibidor. Trabalhos mostram como a presença de um único átomo ou de um grupo funcional altera completamente o mecanismo de inibição de uma molécula. Essa alteração pode ser algo positivo, como também pode ser algo desastroso.

Abaixo são apresentados alguns trabalhos mostrando a influência que a estrutura molecular exerce sobre o mecanismo de proteção de um composto orgânico.

OTMACIC e LISAC [20] estudaram a inibição da dissolução do cobre em meio de NaCl 3% para os derivados do imidazol mostrados na Figura 2.9.

Os autores observaram que em comparação ao meio ácido, os derivados do imidazol, em especial aqueles que apresentam o anel fenílico, diminuem suas solubilidades quando em meio neutro, mostrando assim uma redução na eficiência dessas moléculas como inibidores.

Os autores observaram ainda, que compostos com elevados pesos moleculares apresentam melhores desempenhos. Isto foi atribuído aos maiores valores de energia de adsorção encontrados para esses compostos. Todos os compostos estudados se adsorvem na superfície do metal através do mecanismo de adsorção física.

Diferenças de comportamentos também foram observadas entre os inibidores com e sem anel fenílico. As moléculas sem o anel benzílico apresentaram inibição mista, com uma influência maior sobre a reação catódica, enquanto que, aquelas com o radical benzílico se comportaram como inibidores anódicos, Figura 2.10.

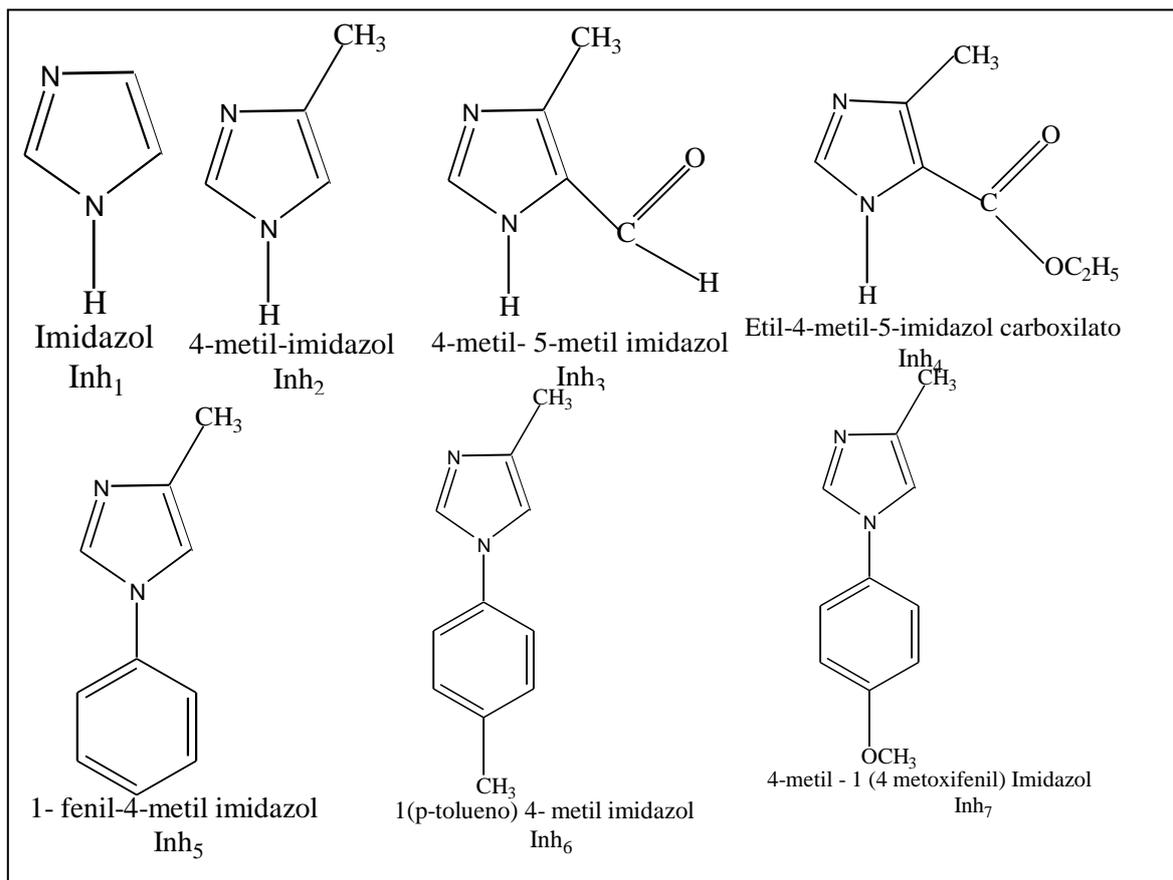


Figura 2.9: Estrutura molecular do imidazol e derivados, usados com inibidores da corrosão do cobre em meio de NaCl 3%. [20].

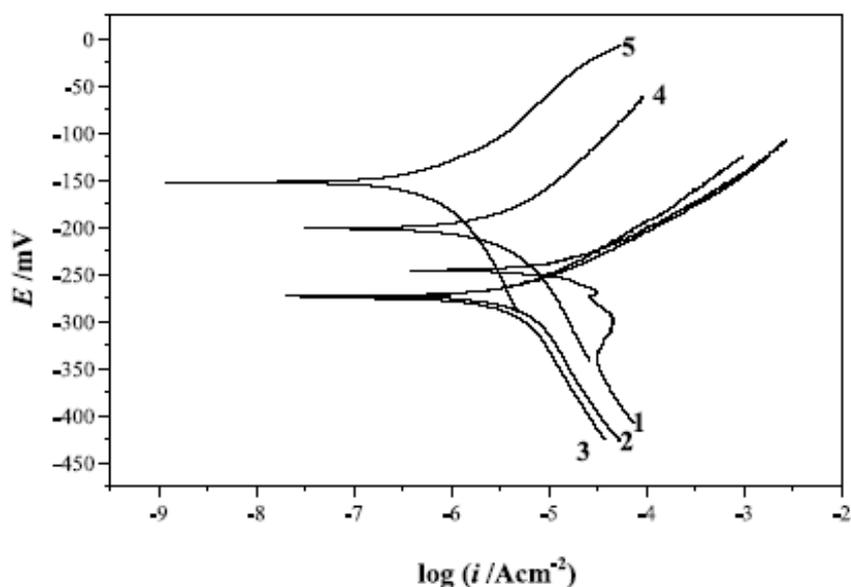


Figura 2.10: Curvas de Tafel anódicas e catódicas para o cobre em NaCl 3% a 35° C: (1) branco; (2) Inib 1; (3) Inib 3; (4) Inib 5; (5) Inib 7 [20].

ALJOURANI, RAEISSI *et al* [26] verificaram as eficiências das moléculas benzilimidazol, 2-metil-benzilimidazol e 2-mercapto- benzilimidazol com inibidores de corrosão para um aço (C-0,072%; Al-0,53%; Mn-0,554%; Si-0,666% e Fe- 98,18%) em meio de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> em diferentes temperaturas.

A Figura 2.11 mostra as estruturas moleculares dos inibidores estudados por [26]. A diferença entre o benzilimidazol e seus derivados é a presença do radical metil e do grupo mercapto. Os resultados encontrados pelos autores mostram que a presença do metil não provoca mudanças expressivas no desempenho do benzilimidazol. Por outro lado, a adição do grupo mercapto na molécula altera consideravelmente o mecanismo de proteção, provocando um aumento na eficiência de inibição. Segundo os autores a presença do S e N ao mesmo tempo na molécula, pode ter conferido a ela um melhor desempenho como inibidor de corrosão que as demais moléculas testadas.

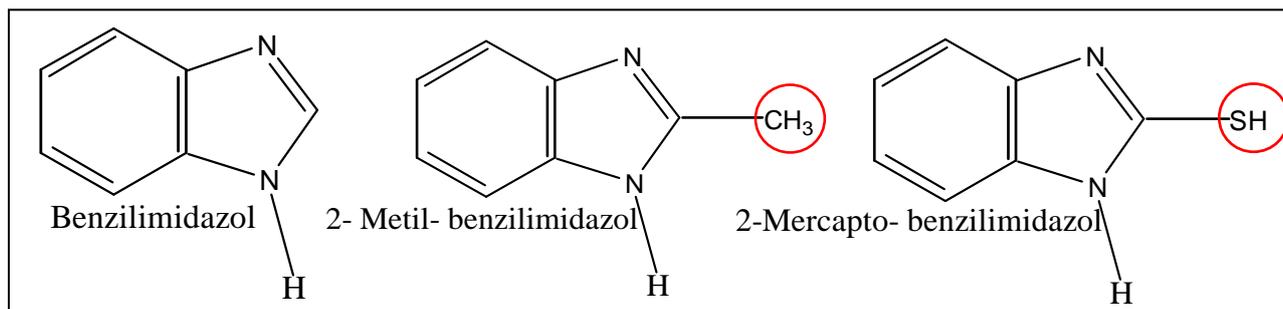


Figura 2.11: Estruturas moleculares dos compostos estudados por [26].

Por fim, ZHANG, CHEN *et al* [27] estudaram o imidazol e alguns derivados como inibidores de corrosão para o ferro em meio de ácido sulfúrico. Essas moléculas são capazes de formar filmes auto-montáveis, ou seja, os filmes crescem segundo uma organização de camada sobre camada. As moléculas adsorvidas se rearranjam para formar filmes mais densos e ordenados gradualmente.

Os autores notaram que com o tempo prolongado de imersão mais moléculas se adsorvem na superfície do metal e desta maneira a habilidade protetora do filme torna-se cada vez maior. Em um dado momento a saturação é atingida e assim a eficiência da inibição fica praticamente constante.

Os compostos testados foram sintetizados e estão ilustrados na Figura 2.12. Os resultados mostraram que a eficiência de inibição cresce na seguinte ordem: IMZ < BTIM < BZIM < TSIM < IMMP < MIMMP.

Segundo os autores o aumento da cadeia alquil na molécula do imidazol diminui a solubilidade do composto em água e conseqüentemente os filmes formados são mais estáveis e densos. Além disso, a espessura do filme pode ser aumentada melhorando a habilidade protetora deste composto.

Foi observado ainda que para os inibidores que contém o anel benzil, os filmes auto-montáveis são ainda mais estáveis, pois os elétrons  $\pi$  do anel podem atuar como sítios extras de adsorção. Por fim, o IMMP e o MIMMP são os melhores inibidores

porque além de possuírem as maiores cadeias, apresentam átomos de oxigênio que servem como mais dois sítios de adsorção.

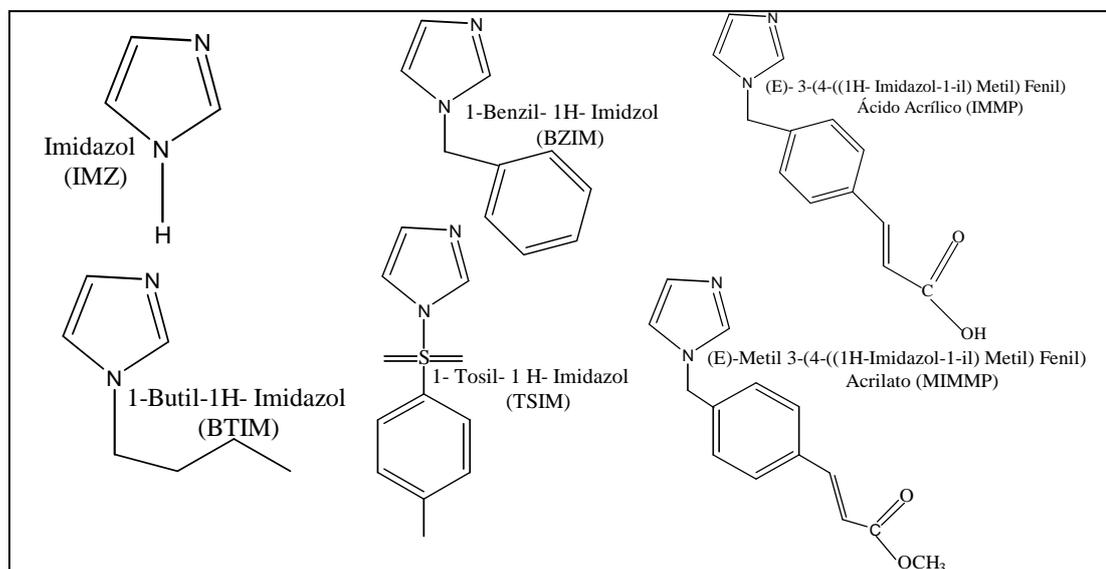


Figura 2.12: Estruturas moleculares do imidazol e derivados estudados por [27].

Como pode ser verificada nestes trabalhos, a estrutura molecular exerce uma forte influência sobre a reatividade química dos inibidores.

Por esse motivo para compreender bem o mecanismo de inibição desses compostos é de grande importância compreender suas estruturas moleculares. Neste sentido, os cálculos teóricos têm contribuído significativamente na compreensão da forma de atuação destas moléculas como inibidores de corrosão [22, 47, 63-64].

A junção dos cálculos químicos com as técnicas eletroquímicas e as técnicas de caracterização de superfícies é essencial na elucidação das várias questões ainda em aberto na área de inibidores de corrosão.

## 2.5. Abordagem teórica no estudo dos inibidores de corrosão

A química teórica tem sido utilizada intensamente no auxílio da interpretação dos resultados experimentais, na avaliação da viabilidade de determinadas rotas sintéticas e na compreensão de fenômenos nos quais as técnicas experimentais não são ainda diretamente utilizadas [65].

O efeito da estrutura molecular sobre a reatividade química tem se tornado objeto de grande interesse no estudo de inibidores, porque a partir dessas informações, correlações entre a eficiência do inibidor, obtida experimentalmente, e a estrutura molecular do mesmo pode ser estabelecida [66]. Dessa forma, essa poderosa ferramenta tem contribuído de maneira efetiva na elucidação do mecanismo de proteção desses compostos orgânicos, que atuam como inibidores dos processos corrosivos.

Através do uso de cálculos quânticos é possível obter um grande número de descritores mecânicos-quânticos que podem, em princípio, expressar muitas propriedades geométricas e eletrônicas das moléculas e suas interações. [67].

Dentre esses descritores podemos citar a energia do HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia), a energia do LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia), lacuna LUMO- HOMO, momento dipolo ( $\mu$ ), a carga total da molécula ( $Z$ ), dureza absoluta ( $\eta$ ), eletronegatividade ( $\chi$ ), potencial de ionização (PI), afinidade eletrônica (AE), entre outros.

Conhecer a forma estrutural mais estável de uma molécula é extremamente importante por causa da relação estrutura-reatividade, além de ajudar a entender várias propriedades físicas e químicas da mesma. Por esse motivo, a estrutura molecular deve ser uma das primeiras coisas a ser investigada [68].

Os tautômeros para as moléculas 4-(1-fenil imidazol) acetofenona, 4-(1-fenil imidazol) fenol e imidazolina -2-cetona foram calculados na referência [11]. Através

dos cálculos de entalpia de formação  $\Delta H_f$ , os autores concluíram que as formas 1a, 2a e 3a, vistas na Figura 2.13, são as mais estáveis. Observaram ainda, que o efeito de inibição nos derivados do imidazol, ocorre através da adsorção dos elétrons livres do átomo de nitrogênio piridínico com os orbitais d vazios do metal.

Isto explica a ausência da propriedade inibidora da molécula 3 da Figura 2.13, uma vez que os cálculos mostraram que a sua forma mais estável é a estrutura 3a, ou seja, não há nitrogênio com o comportamento semelhante à piridina. Por fim, os autores concluíram que o mecanismo de proteção se dá primeiramente através de uma adsorção física onde ocorre uma atração eletrostática entre a molécula e a superfície do cobre e somente depois a adsorção química torna-se dominante.

Em relação às energias dos orbitais de fronteira, estudos revelam que quanto maior a  $E_{HOMO}$  da molécula orgânica, mais facilmente ela cederá elétrons para os orbitais d desocupados do metal e maior será a eficiência deste inibidor. Por outro lado, quanto menor a  $E_{LUMO}$  da molécula mais facilmente é a aceitação dos elétrons nos orbitais do metal, implicando em uma maior eficiência do inibidor. Em outras palavras, a eficiência do inibidor aumenta à medida que a lacuna  $E_{LUMO} - E_{HOMO}$  diminui. Isto é um indicativo da estabilidade do complexo formado entre o metal e a molécula do composto orgânico [22-47].

Embora esta abordagem seja muito utilizada na literatura, ela deve ser vista com muito cuidado, pois não é claro o significado físico do HOMO e LUMO para sistemas de camada aberta. A presença de elétrons desemparelhados na camada de valência provoca problemas de convergência SCF (Self-Consistent-Field) e de geometria atribuídos as diferentes multiplicidades de spin. Esse problema é muito comum em sistemas com metais de transição, normalmente esses metais apresentam vários estados eletrônicos próximos dificultando a convergência dos cálculos SCF.

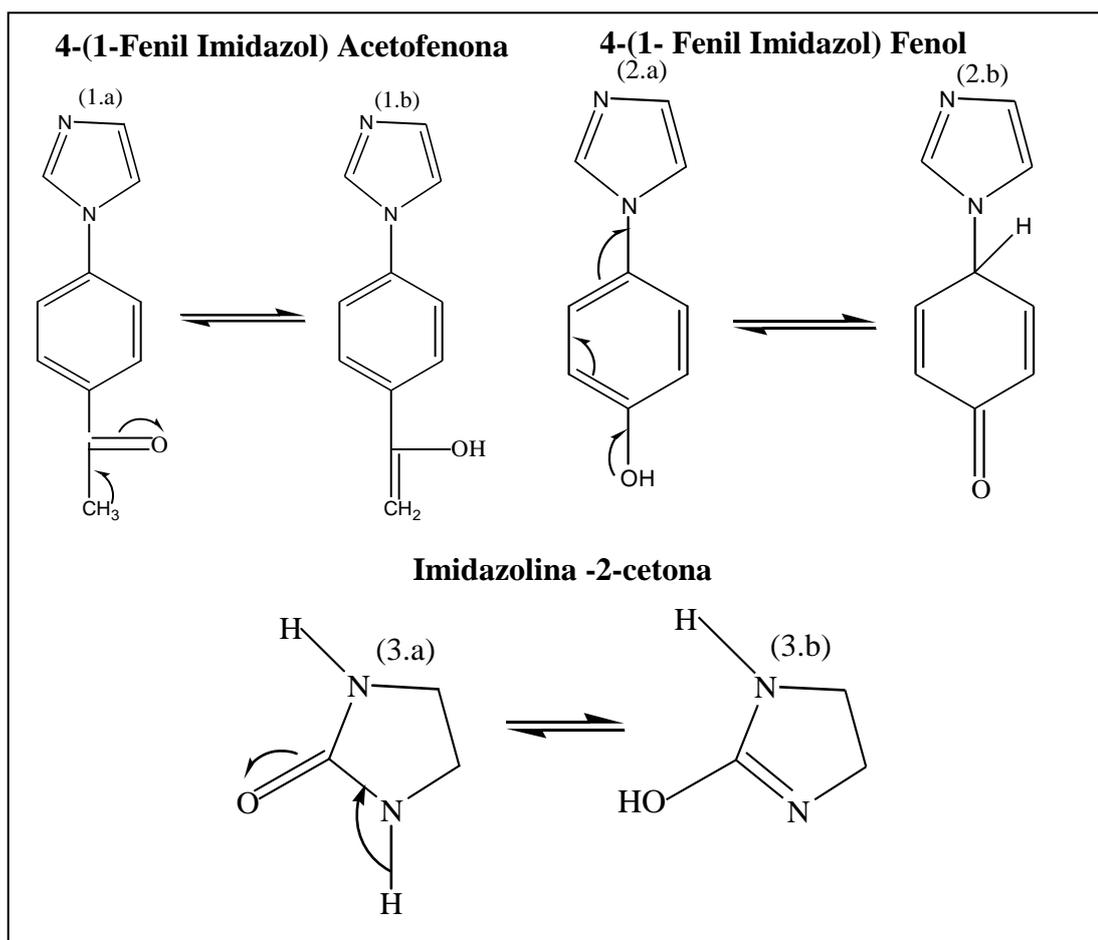


Figura 2.13: Tautômeros das moléculas estudadas por [11].

Os autores na referência [22] estudaram os compostos mostrados na Figura 2.14. Uma boa correlação entre as cargas totais das moléculas e suas eficiências foi encontrada, Figura 2.15.

As correlações entre as eficiências, obtida experimentalmente, e  $E_{LUMO}$ ,  $E_{HOMO}$  e lacuna  $E_{LUMO}-E_{HOMO}$  são mostradas nas Figuras 2.16–2.18, respectivamente.

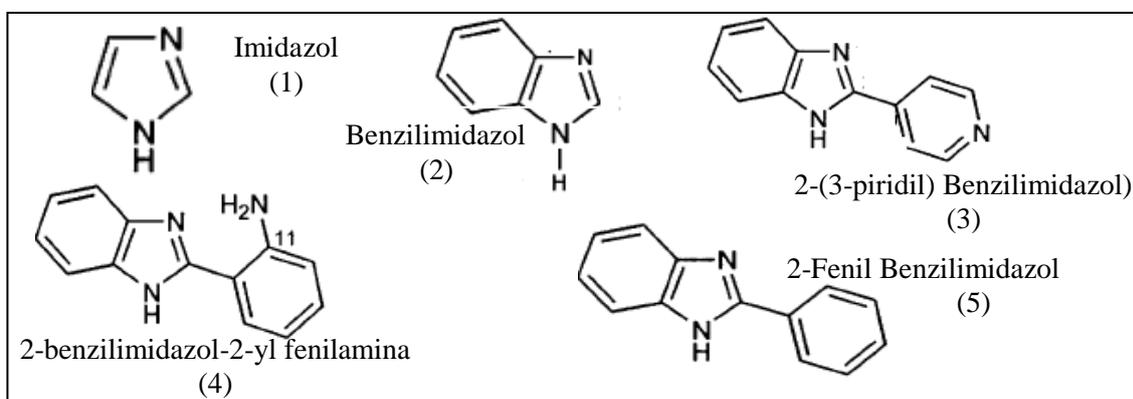


Figura 2.14: Compostos imidazólicos estudados por [22].

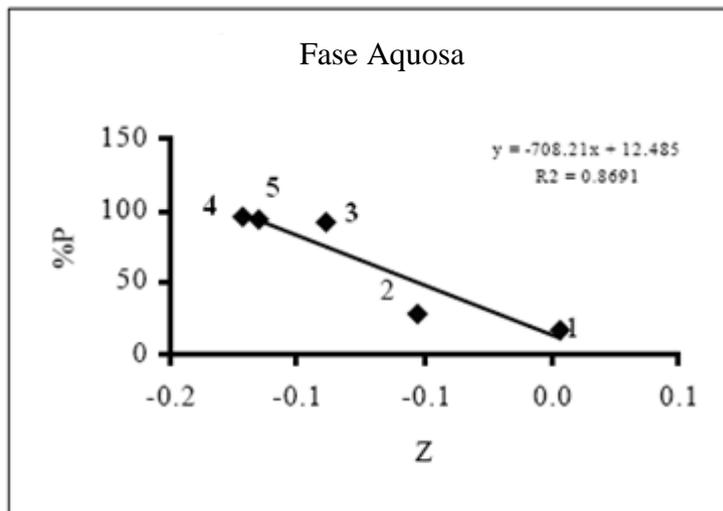


Figura 2.15: Correlação entre carga total (Z) e eficiência (P) [22]

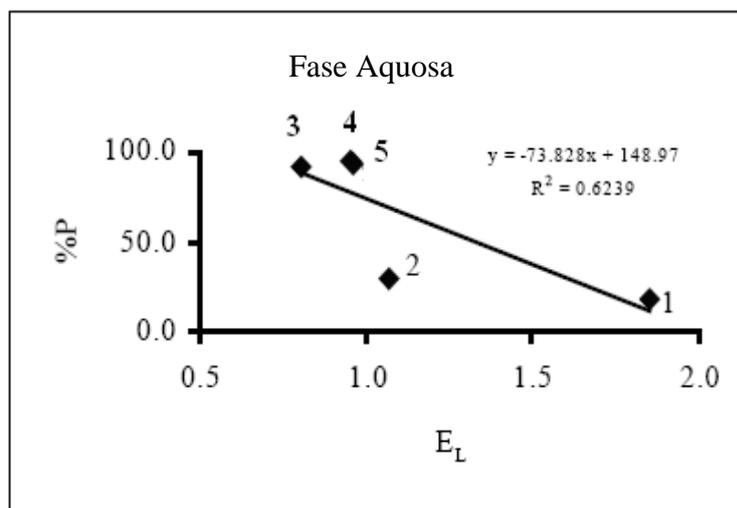


Figura 2.16: Correlação entre  $E_{LUMO}$  e eficiência (P) [22].

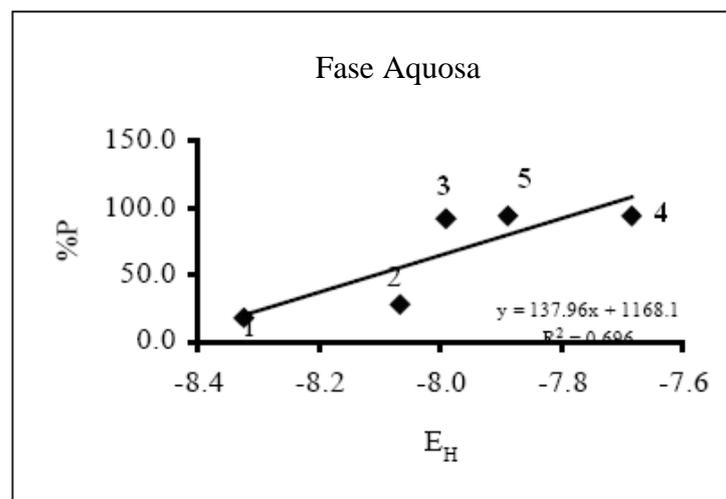


Figura 2.17: Correlação entre  $E_{HOMO}$  e eficiência (P) [22].

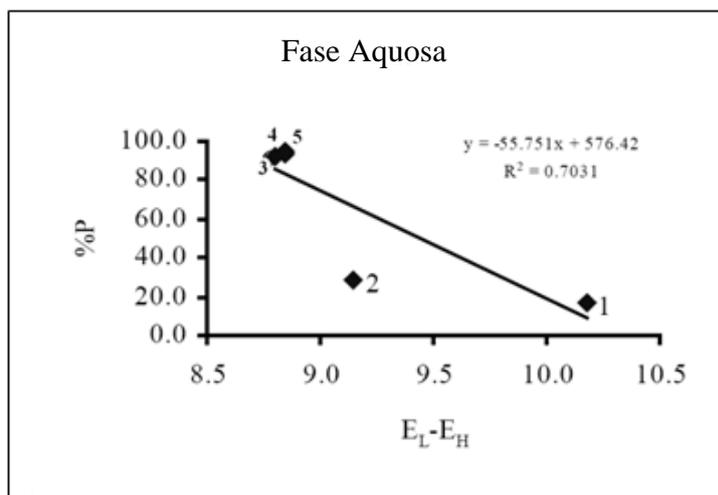


Figura 2.18: Correlação entre lacuna  $E_{LUMO} - E_{HOMO}$  e eficiência (P) [22]

Os autores na referência [48] estudaram o efeito inibidor dos compostos apresentados na Figura 2.19 sobre a corrosão do zinco.

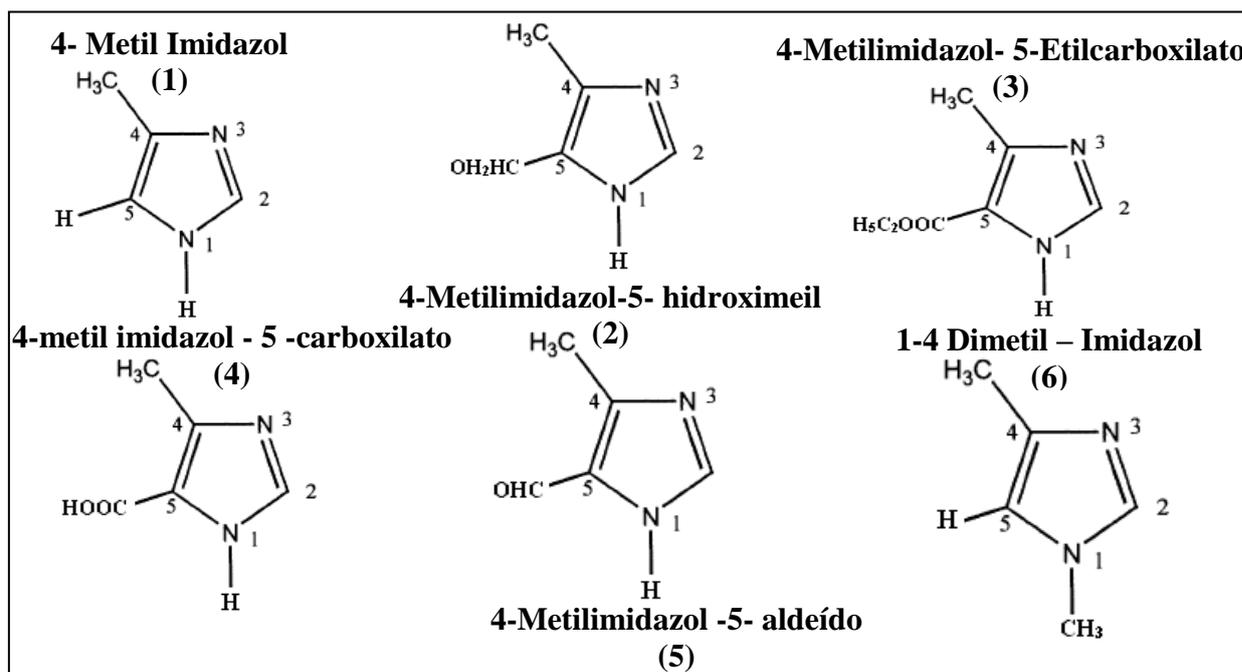


Figura 2.19: Compostos derivados do imidazol estudados por [48].

A Figura 2.20, mostra que existe uma correlação linear entre o aumento do efeito inibidor e a densidade de carga no átomo de nitrogênio localizado na posição 3. No entanto, esta correlação não foi observada para o nitrogênio localizado na posição 1.

Com isso foi concluído que o átomo de nitrogênio piridínico (N3) é um centro mais provável de adsorção, o que significa que a ação inibidora dos derivados do imidazol ocorre através do par de elétrons isolados desse átomo.

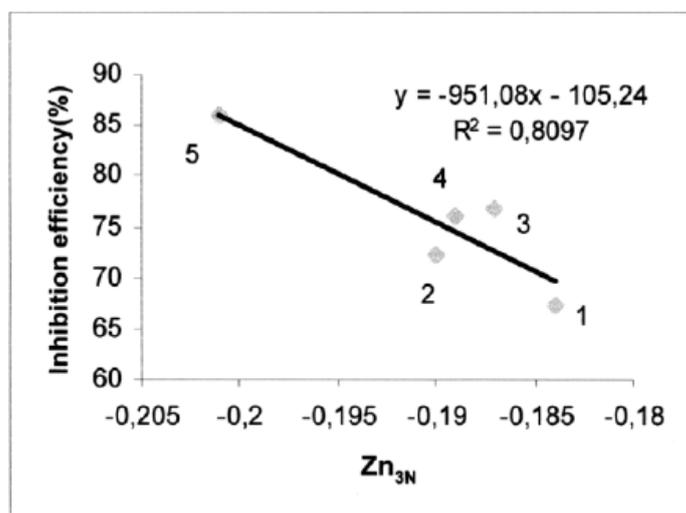


Figura 20: Correlação entre eficiência e as cargas eletrônicas no N3 (Zn) [48].

Outros parâmetros que apresentam interessantes correlações entre a estrutura da molécula do inibidor e sua eficiência, são a eletronegatividade ( $\chi$ ), a dureza absoluta ( $\eta$ ), e a moleza absoluta ( $\sigma$ ). Essas propriedades são importantes medidas da estabilidade e da reatividade molecular [69].

A eletronegatividade é a habilidade de um átomo em atrair elétrons para si em certa molécula; a dureza representa a resistência de uma molécula à deformação e a moleza é exatamente o inverso da dureza [67,70].

Quanto menor a dureza, menor é a quantidade de energia necessária para a transição de um elétron do HOMO para o LUMO e conseqüentemente maior será a eficiência do inibidor [67]. Em outras palavras, moléculas moles são mais reativas que as moléculas duras porque elas podem facilmente oferecer elétrons para um aceptor [69].

O potencial de ionização (PI) é a energia requerida para retirar um elétron do átomo expressa em volts e afinidade eletrônica (AE) é a energia liberada quando um átomo recebe um elétron.

Segundo o teorema de Koopmans, as energias dos orbitais de fronteira obtidos em nível Hartree- Fock para uma espécie neutra em seu estado fundamental têm uma interpretação física clara: a energia do HOMO é uma medida do potencial de ionização e a energia do LUMO uma medida da afinidade eletrônica da molécula [9,63, 67].

Desta maneira, a afinidade eletrônica e o potencial de ionização são expressos como:

$$PI = -E_{HOMO} \quad (2.2)$$

$$AE = -E_{LUMO} \quad (2.3)$$

Com esses valores é possível calcular a eletronegatividade ( $\chi$ ) e a dureza absoluta ( $\eta$ ) da molécula, através das equações 2.4 e 2.5 [71-72]:

$$\chi = \frac{PI + AE}{2} \quad (2.4)$$

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (2.5)$$

A moleza absoluta é o inverso da dureza absoluta;

$$\sigma = \frac{1}{\eta} \quad (2.6)$$

Uma vez que ocorra uma ligação entre o metal e a molécula do inibidor, o fluxo de elétrons ocorrerá do inibidor, que possui uma menor eletronegatividade, para o metal com maior eletronegatividade. A fração de elétrons transferidos da molécula para o metal é dada segundo a equação 2.7 [71-72].

$$\Delta N = \frac{\chi_{met} - \chi_{inib}}{2(\eta_{met} - \eta_{inib})} \quad (2.7)$$

onde  $\chi_{met}$  e  $\eta_{met}$  são a eletronegatividade e a dureza absoluta do metal respectivamente, e  $\chi_{inib}$  e  $\eta_{inib}$  a eletronegatividade e a dureza absoluta do inibidor, respectivamente. Quanto maior for a fração de elétrons transferidos mais eficiente será o inibidor.

Esses parâmetros têm sido utilizados por muitos autores [28, 69,72-73]. As correlações feitas entre eles e as eficiências dos inibidores permite explicar porque uma molécula apresenta melhor propriedade inibidora do que outra.

## 2.6. Teoria

### 2. 6.1. Método *ab initio* e semi-empírico

Os métodos *ab initio* são cálculos mecânicos-quânticos que usam equações exatas, envolvendo a população eletrônica total da molécula. Esses métodos são baseados no uso da equação de Schrödinger completa para tratar todos os elétrons de um sistema químico e independem de qualquer experimento que não seja a determinação das constantes fundamentais [74].

Mesmo com o grande avanço na área computacional, problemas que envolvam grandes sistemas implicam em um “esforço” computacional muito elevado para a realização desses cálculos. Em virtude disto, os métodos semi-empíricos foram desenvolvidos e embora apresentem menor confiabilidade, se usados criteriosamente podem ser verdadeiramente valiosos, sobretudo para os sistemas com grande número de átomos [75].

Os métodos semi-empíricos são cálculos quânticos que usam vários graus de aproximações e que apenas os elétrons de valência (elétrons da camada externa dos átomos) são considerados. Esses métodos usam parâmetros derivados de dados experimentais para a simplificação dos cálculos [74].

### 2.6.2. Aproximação Born- Oppenheimer

Para um sistema de M núcleos e N elétrons, a equação de Schrödinger independente do tempo é escrita da seguinte forma:

$$\hat{H}\psi(q_i, q_\alpha) = E\psi(q_i, q_\alpha) \quad (2.8)$$

onde  $\hat{H}$  é o operador hamiltoniano de muitos corpos e  $\psi(q_i, q_\alpha)$  é a função de onda, sendo que  $q_i$  representa as coordenadas eletrônicas e  $q_\alpha$  as coordenadas nucleares. O hamiltoniano para um átomo com N elétrons é dado por:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_\alpha \frac{1}{m_\alpha} \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_\alpha \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e'^2}{r_{\alpha\beta}} - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_i \sum_{i > j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (2.9)$$

onde  $\alpha$  e  $\beta$  são os núcleos e  $i$  e  $j$  os elétrons. O primeiro termo da equação é o operador da energia cinética dos núcleos; o segundo termo é o operador da energia cinética dos elétrons; o terceiro termo refere-se ao operador da energia potencial da repulsão entre os núcleos, sendo  $r_{\alpha\beta}$  a distância entre os núcleos  $\alpha$  e  $\beta$ , cujos números atômicos são  $Z_\alpha$  e  $Z_\beta$ ; o quarto termo é a energia potencial da atração entre os elétrons e os núcleos, sendo  $r_{i\alpha}$  a distância entre o elétron  $i$  e o núcleo  $\alpha$ . Finalmente o último termo equivale à energia potencial das repulsões entre os elétrons, sendo  $r_{ij}$  a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ . [76].

A resolução da equação de Schrödinger é bastante complicada e uma série de aproximações são necessárias para que ela possa ser aplicada a sistemas de interesse prático.

A aproximação de Born–Oppenheimer separa o movimento eletrônico do movimento nuclear. Esta aproximação fundamenta-se no fato de que as massas dos núcleos são muito maiores do que as massas dos elétrons. Dessa forma, os núcleos devem movimentar-se muito mais lentamente do que os elétrons. Assim, os núcleos são considerados fixos e podemos omitir o termo da energia cinética nuclear da equação. Assim sendo, a equação de Schrödinger é resolvida apenas para o movimento dos

elétrons, descritos por uma função de onda puramente eletrônica, na presença do potencial produzido pelos núcleos “congelados” [76-78]. O hamiltoniano puramente eletrônico é escrito na seguinte forma:

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha e'^2}{r_{i\alpha}} + \sum_j \sum_{i>j} \frac{e'^2}{r_{ij}} \quad (2.10)$$

Embora a aproximação de Born-Oppenheimer seja bastante útil, o problema eletrônico ainda não apresenta solução analítica, pois trata-se de um sistema de N elétrons. Vale lembrar que somente no caso do hidrogênio a função de onda exata é conhecida [79].

Para átomos de maior número atômico, o melhor procedimento para se obter uma boa função de onda é determinar em primeiro lugar uma função de onda aproximada usando o método Hartree- Fock.

### 2.6.3. O Método Hartree - Fock

O método Hartree Fock é o ponto de partida para a utilização dos orbitais atômicos e moleculares em sistemas polieletrônicos [76].

A equação de Schrödinger para o átomo não é separável devido aos termos de repulsão interatômica. A energia potencial dos elétrons é dada pela equação 2.11:

$$V = -\sum_i \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} + \frac{1}{2} \sum'_{ij} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.11)$$

onde a linha (') indica que  $i \neq j$ , e o fator  $1/2$  impede a contagem dupla das repulsões entre pares de elétrons ( $e_1$  e  $e_2$  e entre  $e_2$  e  $e_1$ ).

O primeiro somatório corresponde às interações atrativas dos elétrons pelo núcleo e o segundo, as interações repulsivas dos elétrons, onde  $r_{ij}$  é a distância entre os elétrons  $i$  e  $j$ .

Como vimos, não é possível encontrar soluções analíticas para a equação de Schrödinger com este termo de energia potencial tão complexo, no entanto se desprezarmos o termo referente à repulsão entre os elétrons, uma função de onda de ordem zero é obtida e desta forma a equação de Schrödinger se separa em  $N$  equações hidrogenóides monoelétrônicas. Uma função de onda de ordem zero é o produto de  $N$  orbitais hidrogenóides monoelétrônicos [76].

$$\Psi^{(0)} = f_1(r_1, \theta_1, \phi_1) f_2(r_2, \theta_2, \phi_2) \dots f_n(r_n, \theta_n, \phi_n) \quad (2.12)$$

Para o estado fundamental de um átomo, os orbitais mais baixos são preenchidos com dois elétrons de spins opostos, obedecendo ao princípio de exclusão de Pauli que diz: “*Um certo orbital não pode ser ocupado por mais do que dois elétrons, e no caso de estar ocupado por dois elétrons, os spins destes devem ficar emparelhados*” [80].

O procedimento do método Hartree- Fock do campo autoconsistente ocorre da seguinte maneira: partimos inicialmente da estrutura do átomo, como por exemplo, o átomos de Ne, cujo número atômico é 10 e dessa maneira apresenta a configuração eletrônica  $1s^2 2s^2 2p^6$ . Consideremos agora um dos elétrons  $2p$ . A equação de Schrödinger para este elétron, atribuindo uma energia potencial devida à atração do núcleo e uma repulsão provocada pelos outros elétrons tem a seguinte forma:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_1^2 \psi_{2p}(r_1) - \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} \psi_{2p}(r_1) + 2 \sum_i \left\{ \int \frac{\psi_i^*(r_2) \psi_i(r_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau_2 \right\} \psi_{2p}(r_1) - \sum_i \left\{ \int \frac{\psi_i^*(r_2) \psi_{2p}(r_2) e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}} d\tau_2 \right\} \psi_i(r_1) = E_{2p} \psi_{2p}(r_1) \quad (2.13)$$

onde  $i$  representa os orbitais. As somas à esquerda se estendem sobre todos os orbitais ocupados. A primeira parcela da equação é a contribuição da energia cinética; a segunda é a energia potencial entre o elétron e o núcleo; a terceira é a energia potencial do elétron provocada pela densidade de carga dos demais elétrons nos outros orbitais ocupados e finalmente a quarta parcela leva em conta os efeitos de correlação do spin. Novamente, uma equação deste tipo não pode ser resolvida analiticamente.

Embora a equação se refira somente ao orbital 2p do neônio ela depende das funções de onda de todos os outros orbitais ocupados no átomo. Podemos resolver numericamente essa equação se adotarmos formas aproximadas para as funções de onda de todos os outros orbitais, exceto o orbital em questão, neste caso o 2p. Esse procedimento deve ser repetido para os orbitais 1s e 2s. Esses orbitais mais aproximados podem ser usados em uma segunda etapa do cálculo, chegando assim a um conjunto de segunda aproximação. O procedimento é repetido até que os orbitais e as energias calculadas num ciclo sejam idênticas às obtidas no ciclo anterior, assim as soluções são, então, autoconsistentes e aceitas como solução do problema [80].

O procedimento Hartree- Fock do campo autoconsistente assume que cada elétron se move no campo médio produzido pelos demais elétrons e pelos núcleos [77]. A melhor função de onda é obtida de tal forma que a energia seja um mínimo. A energia obtida é a energia eletrônica do sistema, calculada através de uma série de equações, chamadas equações de Hartree- Fock. A energia eletrônica somada à energia de repulsão internuclear, produz a energia total do sistema em questão. O mesmo formalismo se aplica a molécula.

#### 2.6.4. Funções de base

Um cálculo *ab initio* se caracteriza pelo método e pela base usada. Por exemplo, a notação HF/6-31G, significa um cálculo *ab initio* pelo método Hartree- Fock, usando uma contração de seis Gaussianas representando o “caroço” e mais duas contrações, sendo uma com três e outra com uma Gaussianas isolada, representando a camada de valência de cada átomo.

A base é uma função matemática dos orbitais em um sistema, utilizada para realizar o cálculo teórico. Para se construir orbitais moleculares, pelo menos um conjunto de base mínima é necessário [74, 81].

Essa base mínima deve levar em consideração todos os elétrons presentes nos diferentes átomos de maneira a fornecer uma representação confiável deste sistema [82].

As bases podem ser compostas por funções do tipo Slater (STOs ou STFs) ou funções do tipo Gaussianas (GTOs ou GTFs).

As funções Gaussianas apesar de serem computacionalmente mais viáveis e mais eficientes nos cálculos das integrais, não reproduzem tão fielmente o comportamento dos orbitais atômicos, ou seja, fornecem uma descrição incorreta da densidade eletrônica próxima ao núcleo. Sendo assim, é necessário um número maior de gaussianas para reproduzir um cálculo com a mesma qualidade que um realizado pela função do tipo Slater. Estas funções embora reproduzam corretamente o comportamento qualitativo dos orbitais atômicos, as integrais são de difícil resolução e para cálculos moleculares a aplicação destas torna-se inviável do ponto de vista computacional [81-82].

O uso de uma base adequada é um requisito essencial para o êxito de um cálculo teórico.

## **OBJETIVO**

### **3.1. Objetivo Geral**

Investigar tanto experimentalmente como teoricamente o mecanismo de inibição do imidazol e cinco derivados sobre a superfície do ferro em meio de NaCl 3,5%.

### **3.2. Objetivos específicos**

- a) Caracterizar qual o tipo de inibição oferecida pelos compostos estudados: anódica, catódica ou mista;
- b) Identificar qual tipo de adsorção ocorre entre os inibidores e a superfície do ferro: química ou física;
- c) Verificar a existência ou não do transporte de massa;
- d) Investigar o efeito da estrutura molecular sobre o processo de inibição dos compostos estudados.

## **METODOLOGIA**

### **4.1. Parte Experimental**

#### **4.1.1. Materiais**

Uma barra de ferro 99,95 % fornecida pela Goodfellows foi utilizada nessa pesquisa. Um pedaço de aproximadamente 4 cm dessa barra foi embutido no teflon. A área exposta do eletrodo de trabalho foi de  $0,36 \text{ cm}^2$ . Corpos de prova cilíndricos foram confeccionados para os ensaios de perda de massa. Os compostos testados como inibidores foram fornecidos pela Sigma-Aldrich e todos eles apresentam grau de pureza superior a 96%. As estruturas moleculares dos inibidores são mostradas na Tabela 4.1. O cloreto de sódio (grau PA) usado como eletrólito foi da marca Vetec.

#### **4.1.2. Tratamento das amostras**

Antes dos ensaios as amostras foram polidas até lixa 1500, desengorduradas com etanol, lavadas com água destilada e secas com ar frio. As amostras foram cuidadosamente examinadas para a certificação da ausência de riscos e falhas na superfície das mesmas.

#### **4.1.3. Preparo das soluções**

Inicialmente foi preparada uma solução de cloreto de sódio 3,5%. Para esta solução foi usada água bidestilada. As massas de inibidores referentes às concentrações:  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ , foram adicionadas a solução de NaCl.

Uma solução de Clark foi preparada para limpeza dos corpos de prova após os ensaios de perda de massa. Para esta solução foi usado: 20 g de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , 50g de  $\text{SnCl}_2$  em 1 L de HCl concentrado.

Tabela 4.1: Estrutura molecular do imidazol e seus derivados.

Inibidores	Estrutura Molecular	Abreviação	Massa Molar (g/mol)
Imidazol		Imid <sub>1</sub>	68
1-4 Acetofenil- Imidazol		Imid <sub>2</sub>	186
1-4 Aminofenil- Imidazol		Imid <sub>3</sub>	159
1-4- Benzoaldeído- Imidazol		Imid <sub>4</sub>	172
1-4 Ácido benzóico- Imidazol		Imid <sub>5</sub>	188
1-4- Fenil- Imidazol		Imid <sub>6</sub>	160

#### 4.1.4. Ensaio de perda de massa

Depois das amostras devidamente polidas, desengorduradas e secas, as mesmas foram pesadas em balança analítica de quatro dígitos. As amostras foram imersas nas soluções teste previamente desaeradas com gás nitrogênio. O ensaio teve duração de 7 dias e nesse período a desaeração foi mantida. Uma velocidade de rotação de 600 rpm foi aplicada durante todo o ensaio. Depois de retiradas, as amostras foram limpas nas seguintes etapas:

- 1) Limpar o corpo de prova com escova e água;
- 2) Mergulhar durante 5 segundos na solução de Clark;
- 3) Lavar com água destilada para retirar a solução de Clark;
- 4) Limpar com álcool etílico;
- 5) Lavar novamente com água;
- 6) Secar com ar frio no secador;
- 7) Pesar e anotar o peso;
- 8) Repetir as etapas 2-7 até o peso não mais variar.

Os ensaios de perda de massa foram realizados em triplicata. A Figura 21 mostra as etapas da limpeza dos corpos de prova.

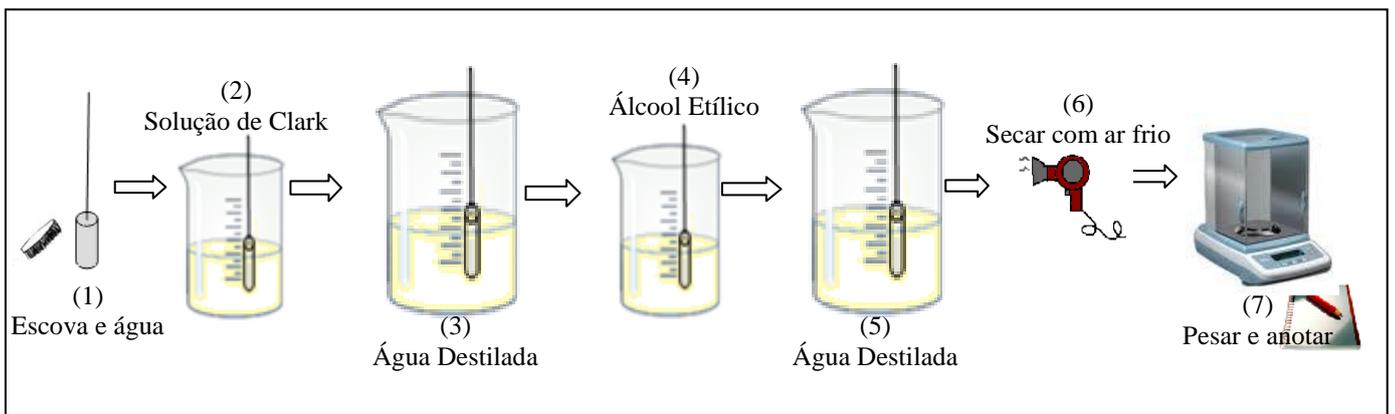


Figura 4.1: Etapas do processo de limpeza dos corpos de prova após o período de imersão.

Com base nos dados obtidos a partir dos ensaios de perda de massa foi possível calcular as taxas de corrosão e as eficiências dos inibidores de acordo com as equações 4.1 e 4.2, respectivamente [29,83].

$$v = \frac{kW}{At\rho} \quad (4.1)$$

$$\eta = \frac{(v_0 - v)}{v_0} \times 100 \quad (4.2)$$

onde, para a primeira equação,

$v$ : Taxa de corrosão

$k$ : Uma constante (87600 mm/ano);

$W$ : Perda de massa em g;

$A$ : Área exposta em  $\text{cm}^2$ ,

$T$ : Tempo de exposição em horas

$\rho$ : Massa específica do material em  $\text{g/cm}^3$ .

Para a segunda equação:

$\eta$ : Eficiência

$v_0$ : Taxa de corrosão sem inibidor

$v$ : Taxa de corrosão com inibidor.

#### 4.1.5. Curva de polarização

As curvas de polarização foram realizadas em uma célula convencional de três eletrodos. Um eletrodo de disco rotatório de ferro (EDR) com uma área de  $0,36 \text{ cm}^2$  foi usado como eletrodo de trabalho. O contra eletrodo foi uma rede circular de platina e como eletrodo de referência foi usado um eletrodo de calomelano. As curvas foram obtidas a uma velocidade de varredura de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . O equipamento utilizado para estas medidas foi o AUTOLAB (modelo PGSTAT30) e um eletrodo rotatório da

Asservissement Electronique. Os ensaios também foram realizados em meio desaerado com gás nitrogênio (99,999 % pureza- White Martins) . Um esquema da célula é mostrado na Figura 4.2.

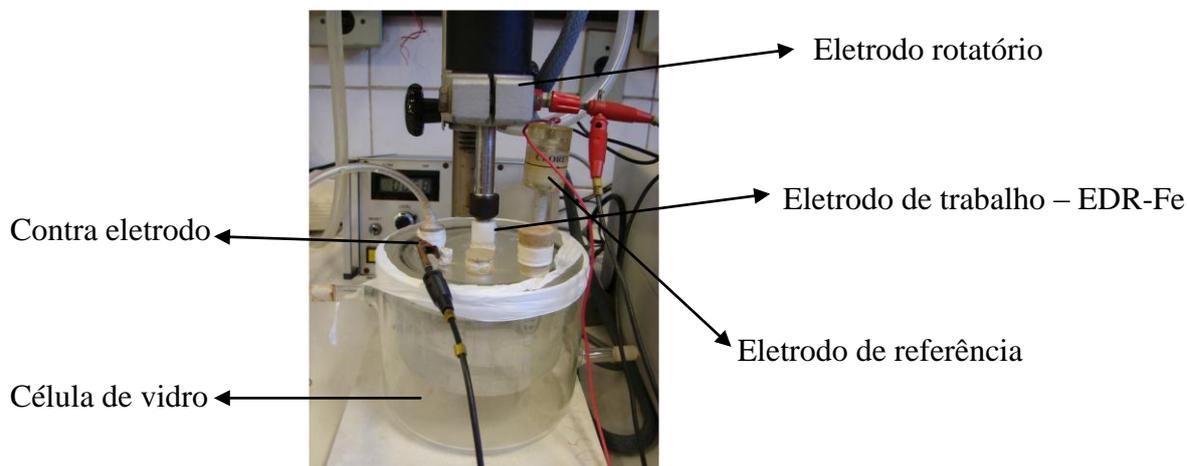


Figura 4.2: Célula clássica de três eletrodos.

#### 4.1.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Após o preparo das superfícies, as amostras foram imersas nas soluções de NaCl com os inibidores na concentração de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ . As amostras ficaram em imersão durante 30 min nas soluções previamente desaeradas. O eletrodo foi mantido a uma velocidade de rotação de 600 rpm. Depois de retiradas as amostras foram secas em ar frio, guardadas em dessecador e levadas imediatamente para o MEV.

Uma amostra imersa somente em NaCl também foi preparada para servir de comparação com as demais. As micrografias foram obtidas em alto vácuo com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura Zeiss EVO MA 25.

#### 4.1.7. Determinação dos valores de pKa

Os valores de pKa dos inibidores foram determinados via método clássico (titulação) e através da medida de absorbância (método óptico). Os procedimentos adotados encontram-se descritos abaixo.

##### a) Titulação Clássica

Inicialmente foram preparadas soluções de NaOH e HCl ambas a uma concentração de  $40 \text{ mmol L}^{-1}$ . As soluções foram devidamente padronizadas: para o hidróxido de sódio foi usado biftalato de potássio como padrão primário e fenolftaleína como indicador. Para o ácido clorídrico usou-se carbonato de sódio como padrão primário e vermelho de metila como indicador.

O medidor de pH foi calibrado na faixa ácida com os padrões de pH 4 e 7 e na faixa básica com os padrões 7 e 10. Em seguida foram preparadas soluções dos inibidores na concentração de  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ .

Com o auxílio de uma micro pipeta (10-100 $\mu\text{L}$ ), uma placa de agitação, um pHmetro e um eletrodo de pH de fundo chato, as titulações foram realizadas em triplicata e um gráfico pH vs concentração foi traçado. No ponto de equivalência encontra-se o valor do pKa. Abaixo é ilustrado um esquema da titulação, Figura 4.3.

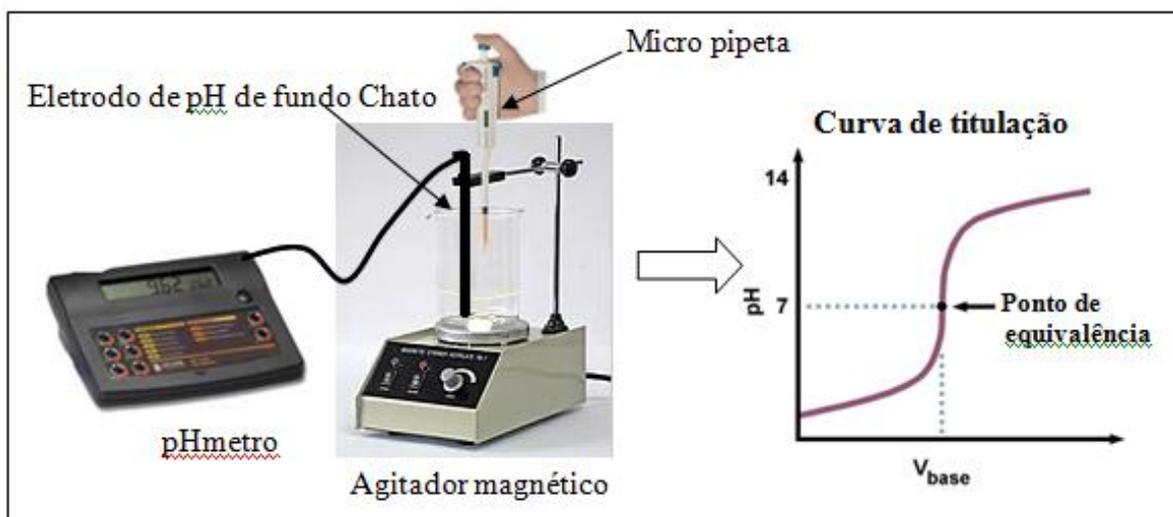


Figura 4.3: Esquema para determinação de pH via titulação clássica.

*b) Método óptico*

Os inibidores foram preparados em tampão triplo: fosfato, borato e acetato (concentração total dos sais 30 mmol L<sup>-1</sup>) na concentração de 1x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. Em seguida, titulações espectrofotométricas foram realizadas nestas soluções, variando o pH na faixa de 2 a 12. As soluções titulantes (HCl e NaOH) foram as mesmas usadas na titulação clássica.

Os valores de pKa dos inibidores foram determinados através do ajuste, no programa Origin, da curva experimental obtida através da medida de absorvância em diferentes valores de pH, utilizando a equação abaixo:

$$A = \frac{A^+ 10^{pKa} + A^0 10^{pH}}{10^{pKa} + 10^{pH}} \quad (4.3)$$

onde:

*A*: Leitura de absorvância;

*A*<sup>0</sup>: Absorvância do inibidor desprotonado;

*A*<sup>+</sup>: Absorvância do inibidor protonado;

*pKa*: -logKa

*pH*: Potencial hidrogeniônico.

## 4.2. Parte Teórica

### 4.2.1. Otimização da Geometria

#### *a) Moléculas neutras*

Inicialmente as moléculas neutras foram construídas utilizando o programa de visualização gráfica Gauss View 3.0, que é um utilitário do pacote computacional Gaussian03. A partir da construção das moléculas foram obtidas então, as coordenadas internas de cada uma delas, ou seja, as distâncias de ligação, ângulos de ligação, etc. Essas coordenadas foram usadas como entrada do programa para o cálculo da otimização de geometria.

As estruturas construídas no Gauss View foram então otimizadas sem restrição utilizando o método Hartree- Fock restrito (RHF). Investigações prévias realizadas com o imidazol mostraram que boa parte das informações obtidas com este método é, qualitativamente, semelhante às obtidas utilizando-se os métodos baseados no funcional da densidade (DFT) [81].

Um cálculo subsequente de frequências vibracionais harmônicas foi realizado para confirmar se todas as estruturas otimizadas são pontos de mínimo na superfície de energia potencial, ou seja, se todas as frequências obtidas são reais e positivas.

#### *b) Complexos*

Com o objetivo de investigar as interações dos inibidores com a superfície, uma aproximação foi feita adicionando um átomo de Fe (com multiplicidade quinteto) e as espécies  $\text{Fe}^{2+}$  (com multiplicidade quinteto) e  $\text{Fe}^{3+}$  (com multiplicidade quarteto) às moléculas, formando assim complexos entre o metal ou seus íons e os inibidores.

Esta adição foi feita partindo-se da estrutura otimizada de cada molécula neutra e aproximando um átomo ou íon de ferro ao nitrogênio piridínico do anel imidazólico, conforme descrito na literatura [11, 23,47].

Não foi estabelecida que orientação o ferro assumiria, se frontal ou lateral à molécula. Esta foi definida pelo próprio processo de otimização, agora realizado em nível UHF (método Hartree – Fock não – restrito), pois os complexos formados com o ferro são, todos, sistemas de camada aberta.

Em todos os cálculos a base utilizada, CEP- 31G é flexível o suficiente para descrever os parâmetros estruturais, com a vantagem de fornecer cálculos mais rápidos, uma vez que usa um potencial efetivo para as camadas internas dos átomos envolvidos. Todos os cálculos foram realizados com o pacote Gaussian03 [84].

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

### **5.1. Resultados Experimentais**

#### **5.1.1 Ensaios de Perda de Massa**

As taxas de corrosão e as eficiências dos inibidores foram calculadas através das equações 4.1 e 4.2, respectivamente, encontradas no capítulo 4.

A Tabela 5.1 mostra as eficiências dos inibidores para a corrosão do ferro em meio de NaCl 3,5%, durante 7 dias de imersão em solução desaerada e com os corpos de prova a uma velocidade de rotação de 600 rpm.

É possível observar que todas as moléculas estudadas atuam como inibidores, pois a presença delas no meio diminuiu significativamente a corrosão do ferro. Este fato também pode ser observado através de uma inspeção visual dos corpos de prova no final do ensaio. As superfícies das amostras imersas nas soluções contendo inibidores eram muito menos desgastadas do que as amostras imersa somente em NaCl. Em alguns casos o brilho nas superfícies dos corpos de prova ainda era notado. No entanto, não foi observado uma relação direta entre o aumento da eficiência com o aumento da concentração dos inibidores em solução.

O Imid<sub>1</sub> e o Imid<sub>2</sub> apresentam os maiores valores de eficiência na concentração de  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. O Imid<sub>3</sub> e o Imid<sub>5</sub> obtiveram melhores desempenhos na concentração de  $7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, e finalmente para o Imid<sub>4</sub> e Imid<sub>6</sub> as melhores eficiências foram encontradas para a concentração de  $5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.

Vale ressaltar que o Imid<sub>3</sub> e o Imid<sub>4</sub> mantiveram um comportamento praticamente constante em todas as concentrações testadas. Esses inibidores apresentaram os maiores valores de eficiências, seguidos pelo Imid<sub>1</sub>.

Tabela 5.1: Eficiências dos inibidores na corrosão do ferro em meio de NaCl 3,5%.

Moléculas	$2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$
Imid <sub>1</sub>	92,63%	81,57%	70,00%	93,08%
Imid <sub>2</sub>	64,75%	74,70%	78,45%	89,23%
Imid <sub>3</sub>	86,17%	97,70%	97,83%	95,70%
Imid <sub>4</sub>	95,10%	98,63%	94,75%	91,93%
Imid <sub>5</sub>	73,27%	80,00%	86,00%	83,00%
Imid <sub>6</sub>	69,00%	87,56%	81,57%	84,56%

### 5.1.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias das superfícies do ferro na ausência e presença dos inibidores foram investigadas através de MEV.

As Figuras 5.1 – 5.7 correspondem ao branco e aos inibidores Imid<sub>1</sub>-Imid<sub>6</sub>, respectivamente.

Não é possível notar grandes mudanças nas morfologias das amostras. Entretanto, observa-se na Figura 5.1 (Fe/NaCl), uma superfície bastante lisa. As linhas observadas nesta imagem são provenientes do tratamento superficial aplicado ao eletrodo. Por outro lado, superfícies mais rugosas são verificadas nas Figuras 5.2-5.7.

Esta mudança sugere a existência de um filme de inibidor sobre a superfície do metal formado no potencial de circuito aberto.

As morfologias referentes aos inibidores Imid<sub>1</sub> e Imid<sub>3</sub> e Imid<sub>4</sub>, Figuras 5.2, 5.4 e 5.5, respectivamente, parecem ser mais homogêneas que as demais, isso significa, que esses inibidores formam filmes mais compactos sobre a superfície do metal. Estes resultados corroboram os ensaios de perda de massa, onde o Imid<sub>1</sub>, Imid<sub>3</sub> e Imid<sub>4</sub> apresentam os maiores valores de eficiências. Esse fato nos levar a concluir que quanto

mais homogêneo o filme formado mais eficiente será a barreira entre a interface metal/eletrólito, melhorando assim a proteção contra a corrosão.

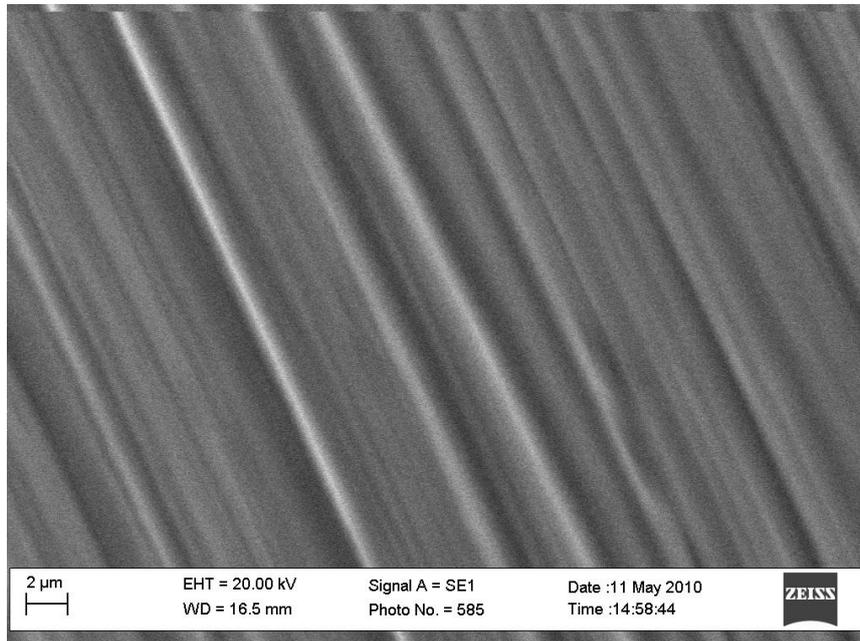


Figura 5.1: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do ferro em meio de NaCl 3,5% após 30 min de imersão.

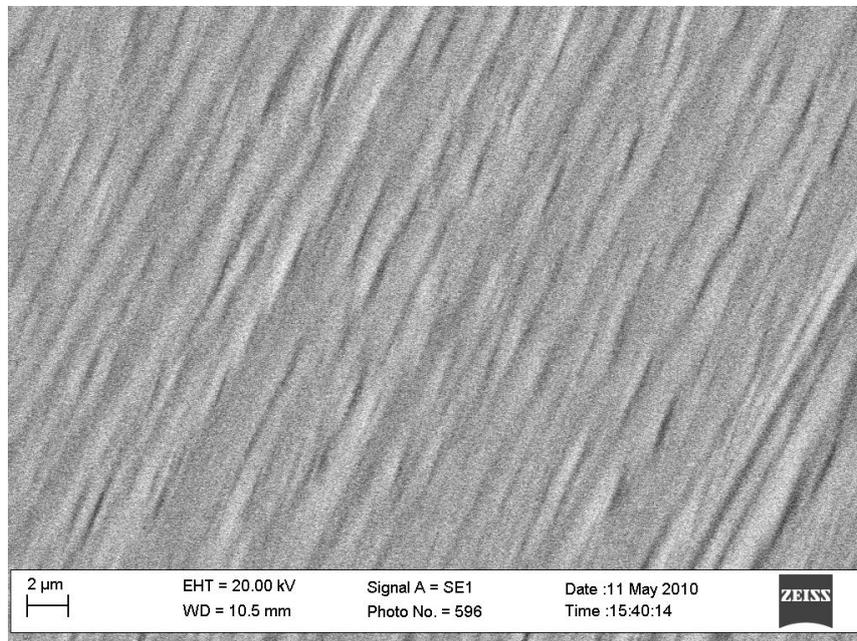


Figura 5.2: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do ferro em meio de NaCl 3,5% e Imid<sub>1</sub> 1x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, após 30 min de imersão.

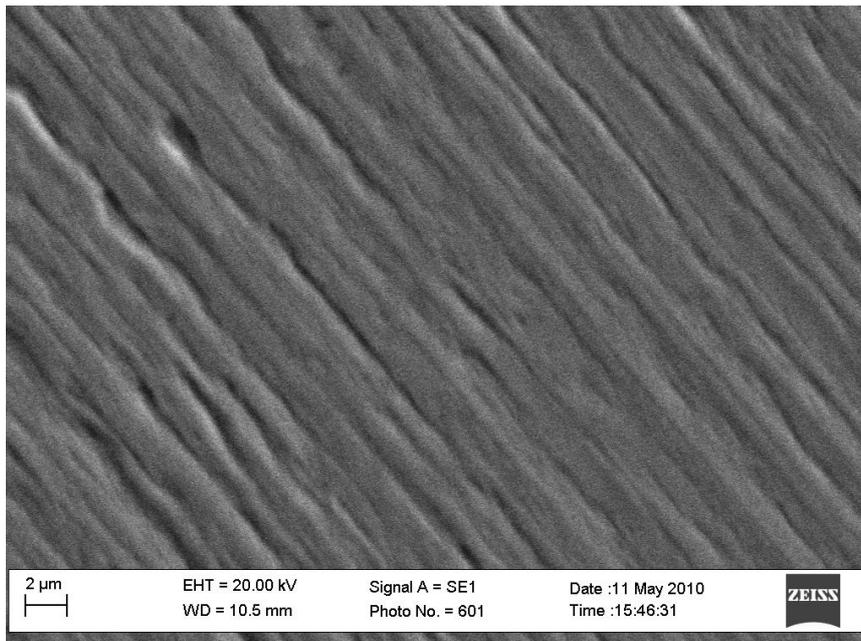


Figura 5.3: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do ferro em meio de NaCl 3,5% e Imid<sub>2</sub>  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , após 30 min de imersão.

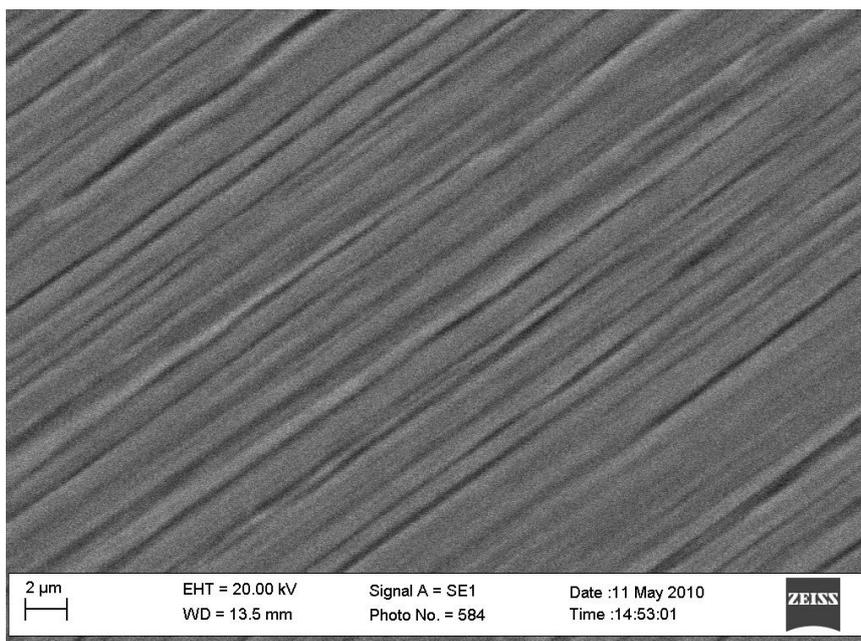


Figura 5.4: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do ferro em meio de NaCl 3,5% e Imid<sub>3</sub>  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , após 30 min de imersão.

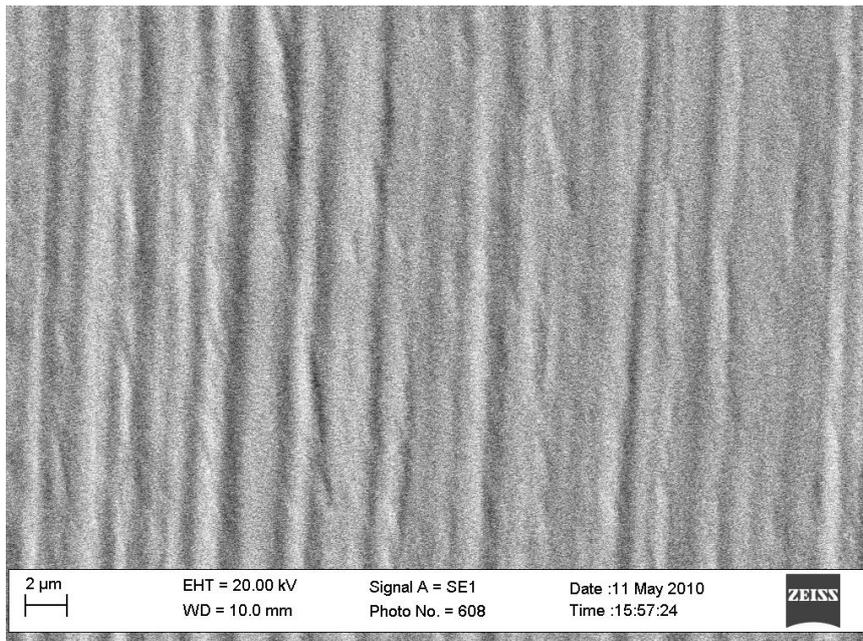


Figura 5.5: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do ferro em meio de NaCl 3,5% e Imid<sub>4</sub>  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , após 30 min de imersão.

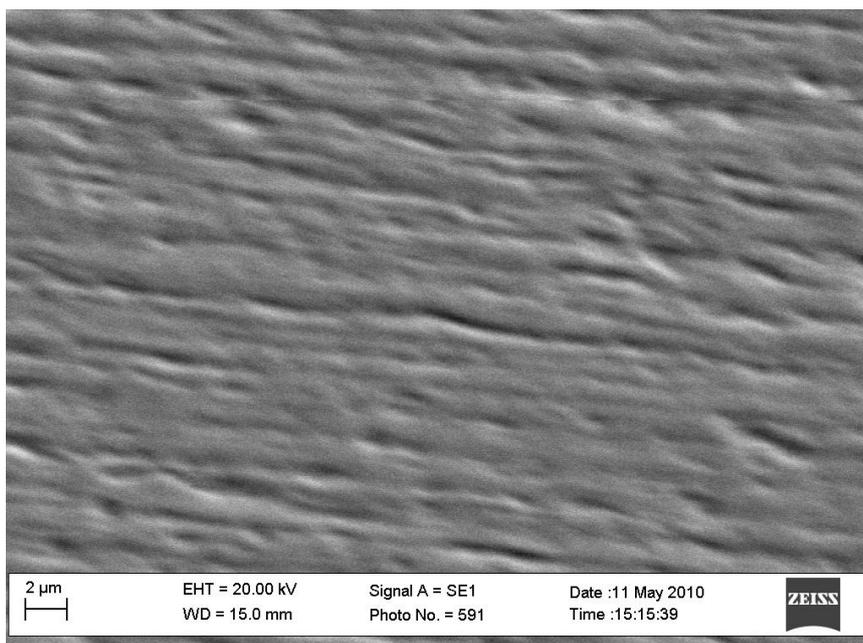


Figura 5.6: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do ferro em meio de NaCl 3,5% e Imid<sub>5</sub>  $1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , após 30 min de imersão.

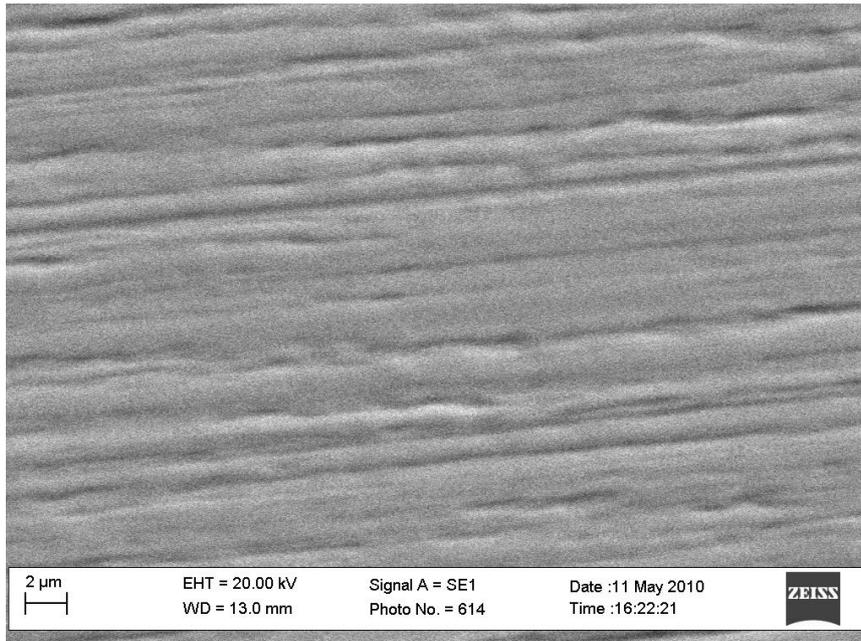


Figura 5.7: Micrografia eletrônica de varredura da superfície do ferro em meio de NaCl 3,5% e Imid<sub>6</sub> 1x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>, após 30 min de imersão.

### 5.1.3. Isotermas de Adsorção

O processo de adsorção dos compostos sobre a superfície do ferro foi avaliado através de isotermas de adsorção. A fração de recobrimento ( $\theta$ ) foi calculada através da equação 5.1.

$$\theta = \frac{(v_0 - v)}{v_0} \quad (5.1)$$

onde:

$v_0$ - taxa de corrosão sem inibidor

$v$ - taxa de corrosão com inibidor

As isotermas de adsorção de Temkin, Frumkin e Langmuir foram testadas, entretanto os melhores ajustes foram encontrados para esta última e por este motivo somente essa isoterma será mostrada nas Figuras 5.8-5.13.

De acordo com a isoterma de Langmuir, a cobertura de superfície ( $\theta$ ) está relacionada com a concentração do inibidor ( $C$ ) através da equação 5.2 [29]:

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + c \quad (5.2)$$

A energia de adsorção do processo,  $\Delta G_{ads}$ , foi calculada através da equação abaixo [29].

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55,5 K_{ads}) \quad (5.3)$$

Onde  $k_{ads}$ , dada pela equação 5.2, representa a constante de equilíbrio de adsorção, obtida a partir das isotermas de Langmuir. O valor de 55,5 indica a concentração da água em mol L<sup>-1</sup>, R é a constante dos gases e T a temperatura absoluta.

Os valores de  $k_{ads}$  e  $\Delta G_{ads}$  são listados na Tabela 5.2. O sinal negativo de  $\Delta G_{ads}$  indica que os inibidores se adsorvem na superfície do ferro espontaneamente [5, 7,50,73].

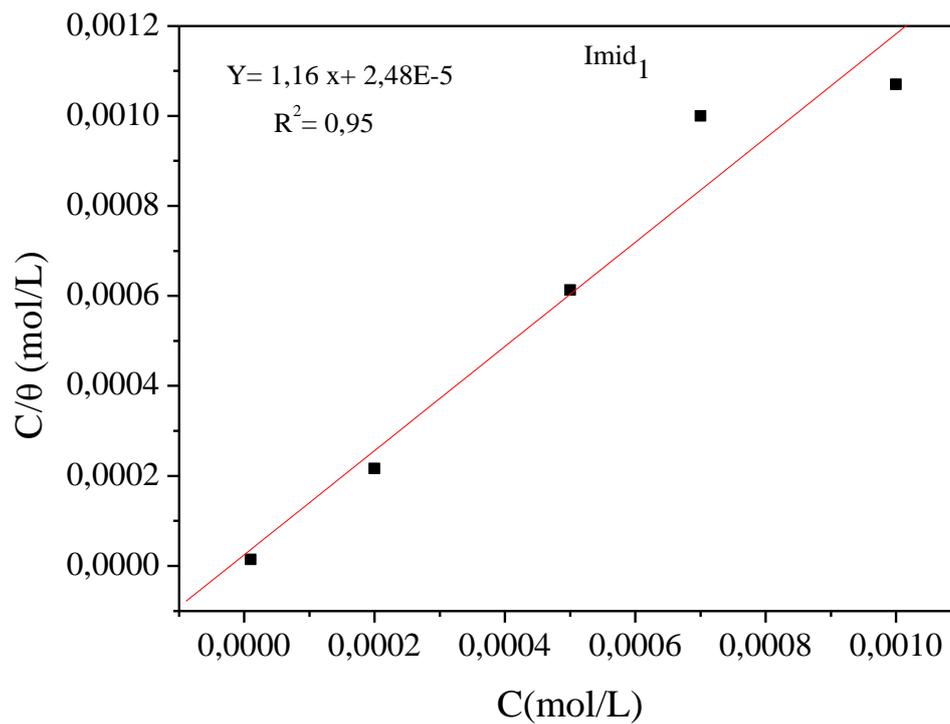


Figura 5.8: Isoterma de adsorção de Langmuir para Imid<sub>1</sub> em NaCl 3,5 % a 25<sup>o</sup> C.

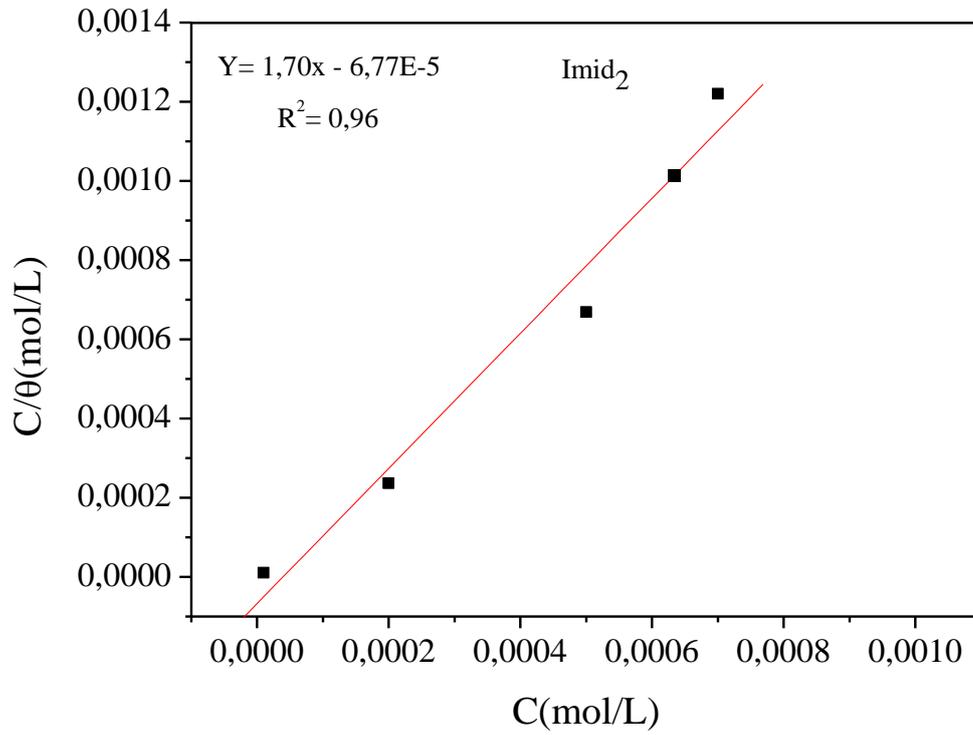


Figura 5.9: Isotherma de adsorção de Langmuir para Imid<sub>2</sub> em NaCl 3,5 % a 25<sup>0</sup> C.

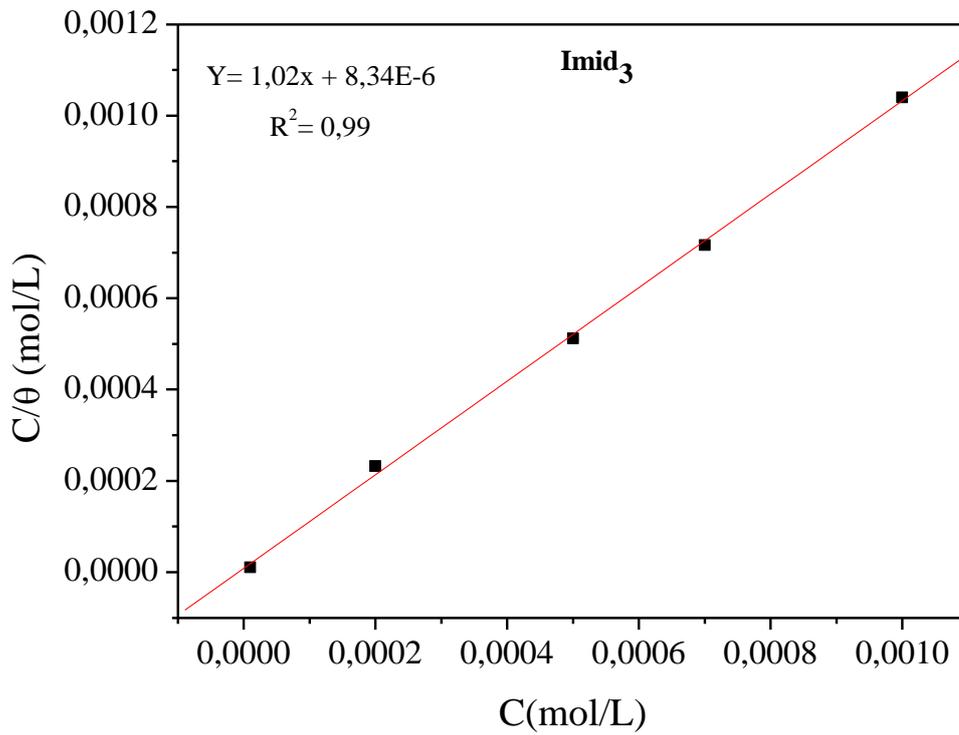


Figura 5.10: Isotherma de adsorção de Langmuir para Imid<sub>3</sub> em NaCl 3,5 % a 25<sup>0</sup> C.

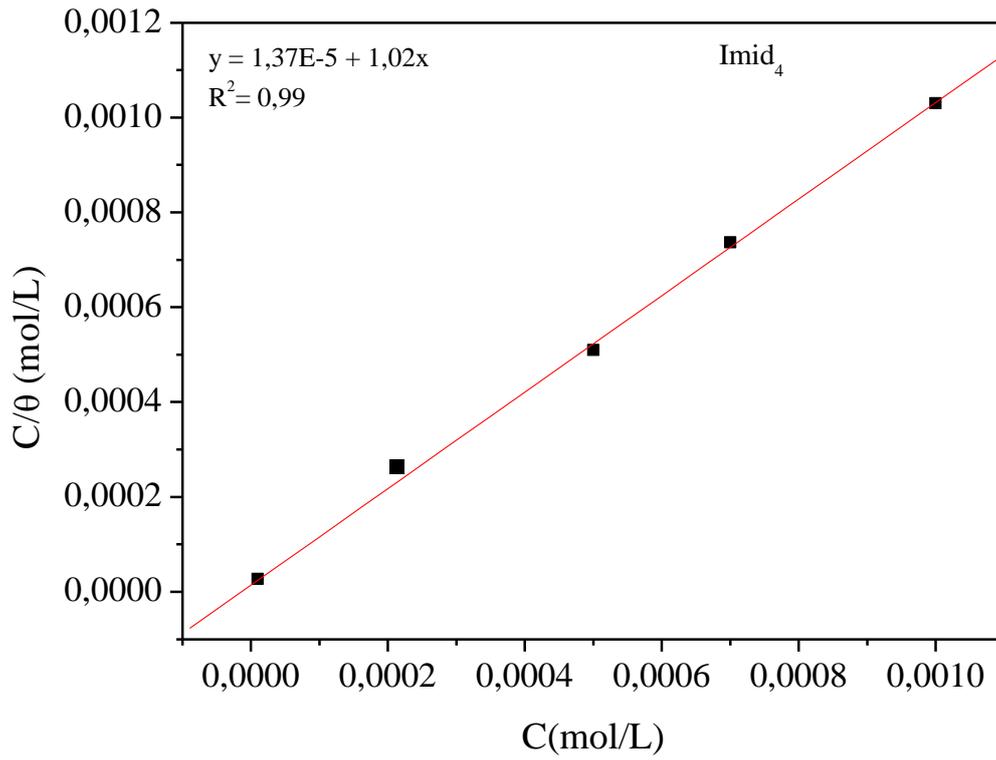


Figura 5.11: Isotherma de adsorção de Langmuir para Imid<sub>4</sub> em NaCl 3,5 % a 25<sup>0</sup> C.

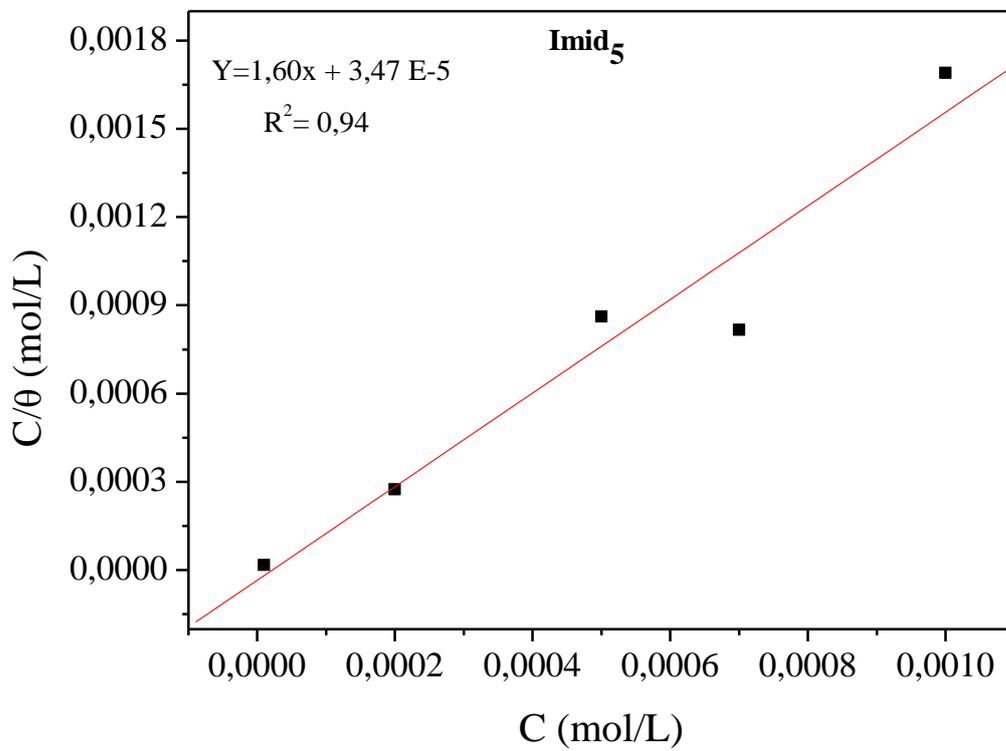


Figura 5.12: Isotherma de adsorção de Langmuir para Imid<sub>5</sub> em NaCl 3,5 % a 25<sup>0</sup> C.

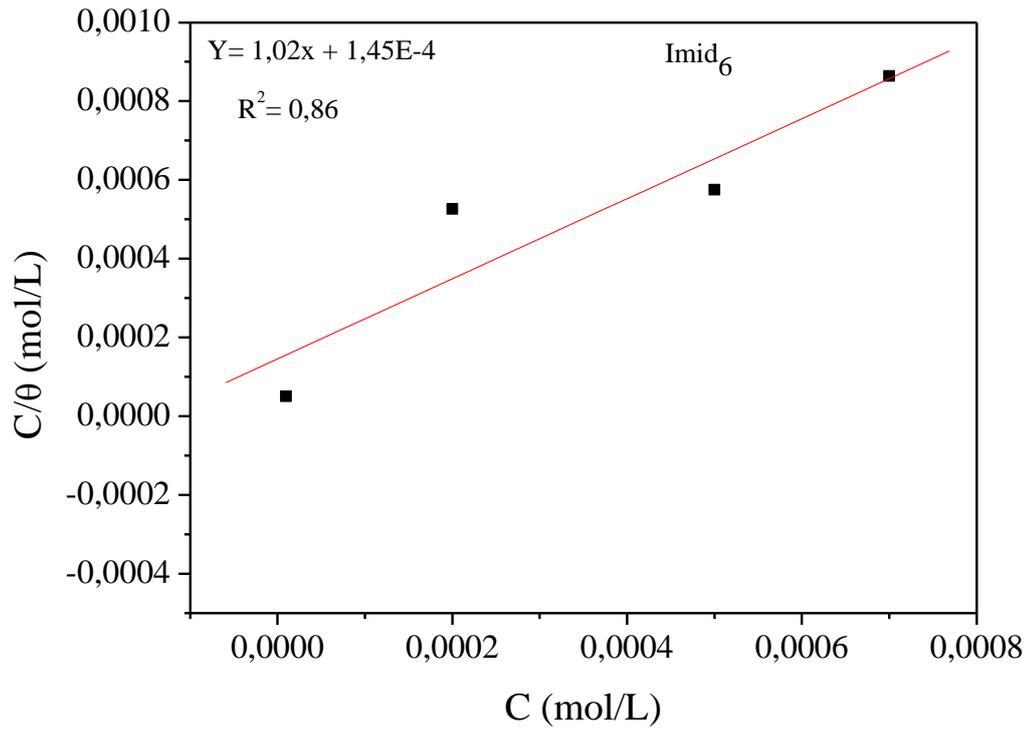


Figura 5.13: Isoterma de adsorção de Langmuir para Imid<sub>6</sub> em NaCl 3,5 % a 25<sup>o</sup> C.

Tabela 5.2: Parâmetros de equilíbrio de adsorção do Imidazol e seus derivados sobre a superfície do ferro.

Inibidores	$k_{ads}$ (L mol <sup>-1</sup> )	$\Delta G_{ads}$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
Imid <sub>1</sub>	4,03x10 <sup>4</sup>	-36,24
Imid <sub>2</sub>	1,71x10 <sup>4</sup>	-34,12
Imid <sub>3</sub>	1,20x10 <sup>5</sup>	-38,95
Imid <sub>4</sub>	7,30x10 <sup>4</sup>	-37,70
Imid <sub>5</sub>	2,88x10 <sup>4</sup>	-35,41
Imid <sub>6</sub>	6,87x10 <sup>3</sup>	-31,86

Valores de  $\Delta G_{\text{ads}}$  em torno de -20 kJ/mol ou menos negativos sugerem 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  $\Delta G_{\text{ads}}$  em torno de -40 kJ/mol ou mais negativos indicam a existência de uma ligação covalente coordenada entre as moléculas orgânicas e a superfície do metal, caracterizando assim uma adsorção de caráter químico [27,85-87].

As energias de adsorção encontradas neste trabalho são em torno de -32 kJ/mol, indicando que os filmes de inibidores vistos por MEV se adsorvem via adsorção química.

Os valores das energias de adsorção apóiam os resultados das eficiências encontrados, ou seja, o Imid<sub>3</sub>, Imid<sub>4</sub> e o Imid<sub>1</sub> apresentam as maiores energias de adsorção, -38,95 kJ/mol, -37,7 kJ/mol e -36,24 kJ/mol, respectivamente. Estes valores indicam que as interações entre essas moléculas e as superfícies do ferro são mais forte que nos demais inibidores, justificando o melhor desempenho das mesmas como inibidores de corrosão.

#### **5.1.4. Determinação dos pKa dos inibidores**

A Tabela 5.3 mostra os valores dos pKa dos inibidores obtidos pelo método de titulação clássica e titulação espectrofotométrica, bem como os valores de pH das soluções dos inibidores em NaCl 3,5%.

Inicialmente é observado nesta tabela que com exceção do Imid<sub>6</sub>, os valores de pKa obtidos pelos dois métodos são praticamente iguais, mas no caso do Imid<sub>6</sub> a diferença entre os dois métodos é de um fator de 0,87.

Os valores encontrados mostram que as moléculas dos inibidores se adsorvem sobre a superfície do ferro nas formas desprotonadas, pois as protonações das mesmas

somente ocorrerão em regiões de pH mais baixos que os valores de pH das soluções de trabalho. Mesmo no caso do Imid<sub>6</sub> essa observação pode ser mantida. Note que o pH desse inibidor em solução é 7,26 e o seu pKa é observado em regiões próximas a 4. Assim os filmes observados por MEV são, provavelmente, complexos formados entre as moléculas neutras dos imidazóis e o ferro.

Através dos dados na Tabela 5.3, também podemos observar que em meio ácido as moléculas dos inibidores certamente estarão protonadas e muito provavelmente o mecanismo de inibição será outro. Contudo isso não é o foco do nosso trabalho e por esse motivo o meio ácido não será mais abordado.

Tabela 5.3: Valores de pH e pKa dos inibidores, obtidos por titulação clássica e espectrofotométrica.

Inibidores	pH	pKa (Tit. Espectrofotométrica)	pKa (Tit. Clássica)
Imid <sub>1</sub>	8,34 ± 0,07	7,10 ± 0,10	6,91 ± 0,13
Imid <sub>2</sub>	6,66 ± 0,22	5,25 ± 0,04	5,05 ± 0,04
Imid <sub>3</sub>	7,27 ± 0,11	6,24 ± 0,10	6,08 ± 0,04
Imid <sub>4</sub>	6,77 ± 0,09	5,39 ± 0,03	5,28 ± 0,04
Imid <sub>5</sub>	4,74 ± 0,06	3,90 ± 0,04	3,90 ± 0,12
Imid <sub>6</sub>	7,26 ± 0,09	3,60 ± 0,10	4,47 ± 0,10

### 5.1.5 Curvas de Polarização

Curvas de polarização anódicas e catódicas foram realizadas para todas as moléculas estudadas. Os resultados mostram que os compostos atuam como inibidores anódicos, pois somente as curvas de polarização anódicas apresentaram algum tipo de alteração, enquanto que nas curvas catódicas nada foi observado. Por este motivo somente as curvas anódicas serão aqui apresentadas.

O primeiro fato a ser observado nas curvas de polarização é a possível existência de dois comportamentos distintos na forma de atuação dos inibidores. Enquanto as moléculas Imid<sub>1</sub>, Imid<sub>3</sub> e Imid<sub>6</sub> apresentam um patamar ou um máximo de corrente em torno de -550 mV, visualizado na Figura 5.14, para as moléculas Imid<sub>2</sub>, Imid<sub>4</sub> e Imid<sub>5</sub> esse comportamento não é notado, Figura 5.15. À medida que a polarização aumenta as correntes voltam a subir e esse comportamento é observado para todos os inibidores.

Como visto através dos MEVs, a formação dos filmes dos inibidores já ocorre no potencial de circuito aberto. Desta forma, a presença do patamar de corrente nas curvas de polarização é devido a uma precipitação ou uma adsorção física de mais moléculas dos inibidores sobre a superfície do eletrodo polarizado, formando um novo filme.

As curvas mostram ainda que quando existe um patamar os melhores inibidores são o Imid<sub>1</sub> e o Imid<sub>3</sub>. Com efeito, a corrente é praticamente negligenciada em toda faixa de polarização investigada no caso do Imid<sub>1</sub> e alcança valores muito baixos no caso do Imid<sub>3</sub>. Entretanto, quando o patamar não se faz presente o Imid<sub>4</sub> apresenta o melhor desempenho. Mais uma vez esses resultados são coerentes com os valores de eficiências mostrados na Tabela 5.1, onde os melhores inibidores foram o Imid<sub>1</sub>, Imid<sub>3</sub> e Imid<sub>4</sub>.

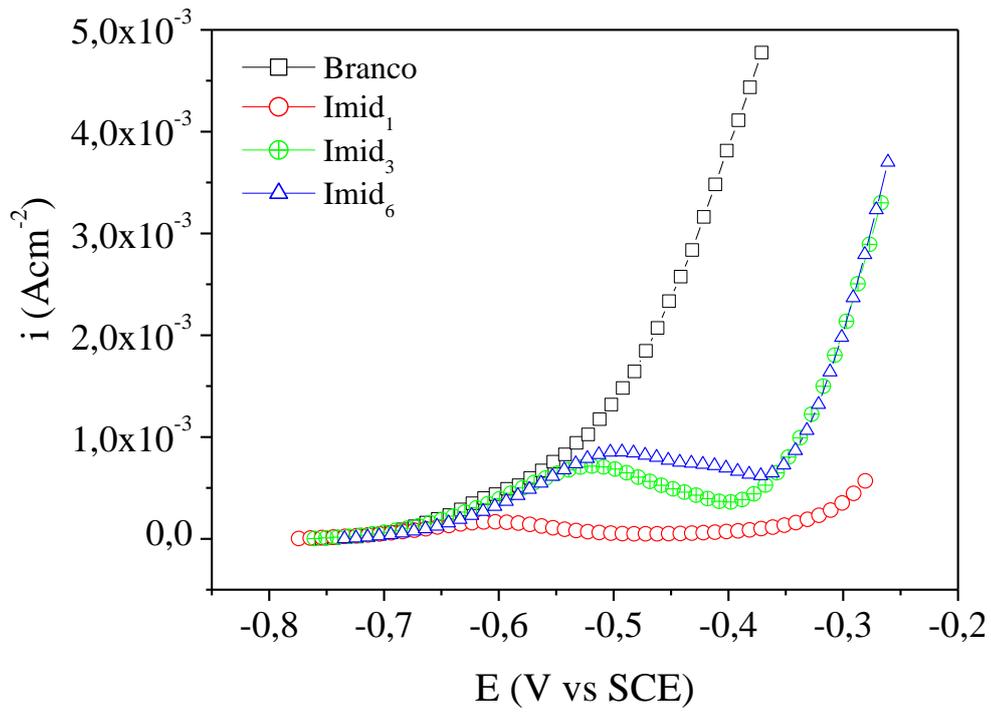


Figura 5.14: Curvas de polarização anódicas do ferro, na ausência do inibidor e na presença do Imid<sub>1</sub>, Imid<sub>3</sub> e Imid<sub>6</sub> na concentração de 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>.

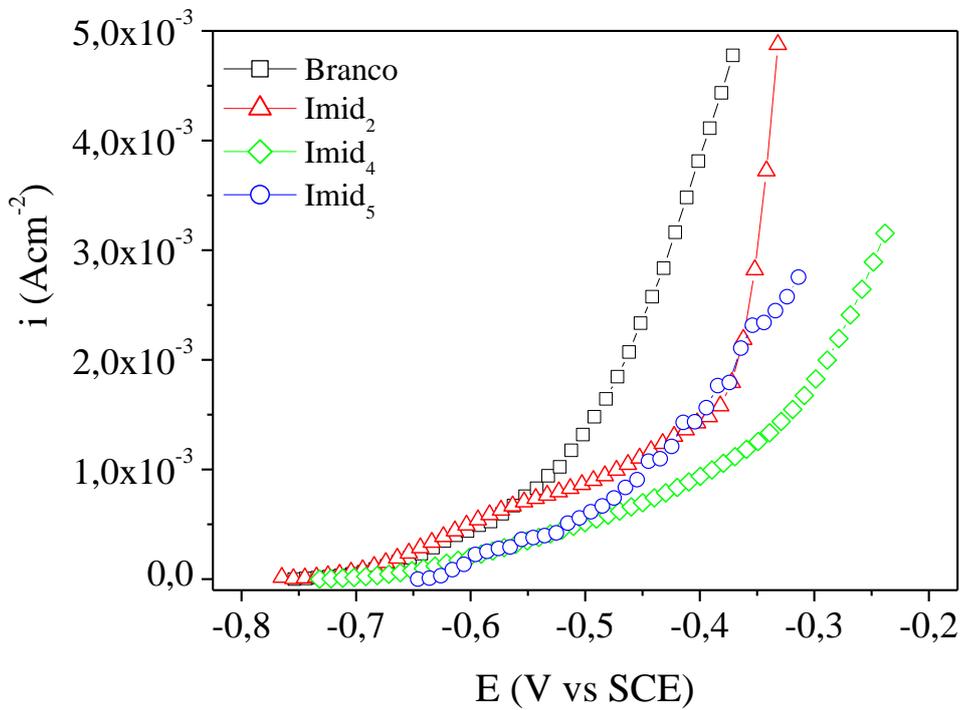


Figura 5.15: Curvas de polarização anódicas do ferro, na ausência do inibidor e na presença do Imid<sub>2</sub>, Imid<sub>4</sub> e Imid<sub>5</sub> na concentração de 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>.

### 5.1.5.1. Efeito do transporte de massa

Para aquelas moléculas que apresentaram um patamar de corrente, foram realizadas curvas de polarização variando a velocidade de rotação do eletrodo de disco rotatório, com o objetivo de verificar a influência ou não do transporte de massa. Estas curvas são mostradas nas Figuras 5.16-5.18 para os compostos Imid<sub>1</sub>, Imid<sub>3</sub> e Imid<sub>6</sub>, respectivamente.

As figuras mostram que o transporte de massa não influencia no comportamento desses inibidores em toda a faixa de potencial estudada.

O patamar de corrente é controlado por um processo de difusão molecular, indicando que a espessura do filme não varia com a velocidade de rotação. A corrente volta a subir com o aumento da polarização devido ao surgimento de pites na superfície do eletrodo polarizado conforme visto na Figura 5.19. Somente nessa região alguma influência da rotação pode ser observada.

Observamos também que embora o comportamento dos três inibidores seja análogo, para o Imid<sub>6</sub> a presença de pites na superfície do eletrodo ocorre mais rapidamente que o Imid<sub>3</sub>, que por sua vez ocorre mais rapidamente que o Imid<sub>1</sub>.

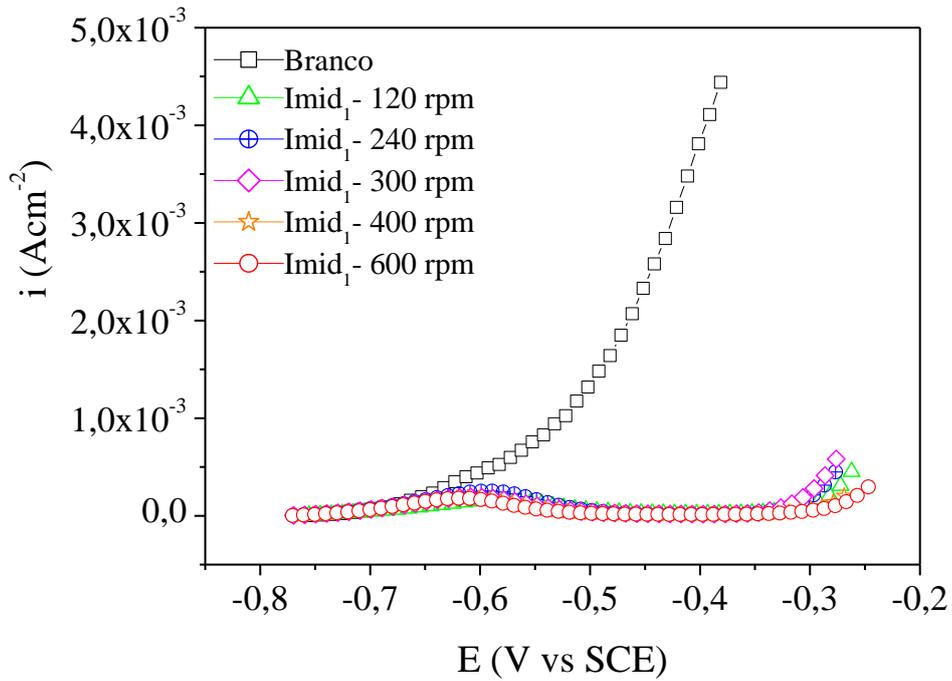


Figura 5.16: Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl 3,5% e na presença do Imid<sub>1</sub>, na concentração de 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> variando as velocidades de rotação do eletrodo de disco rotatório.

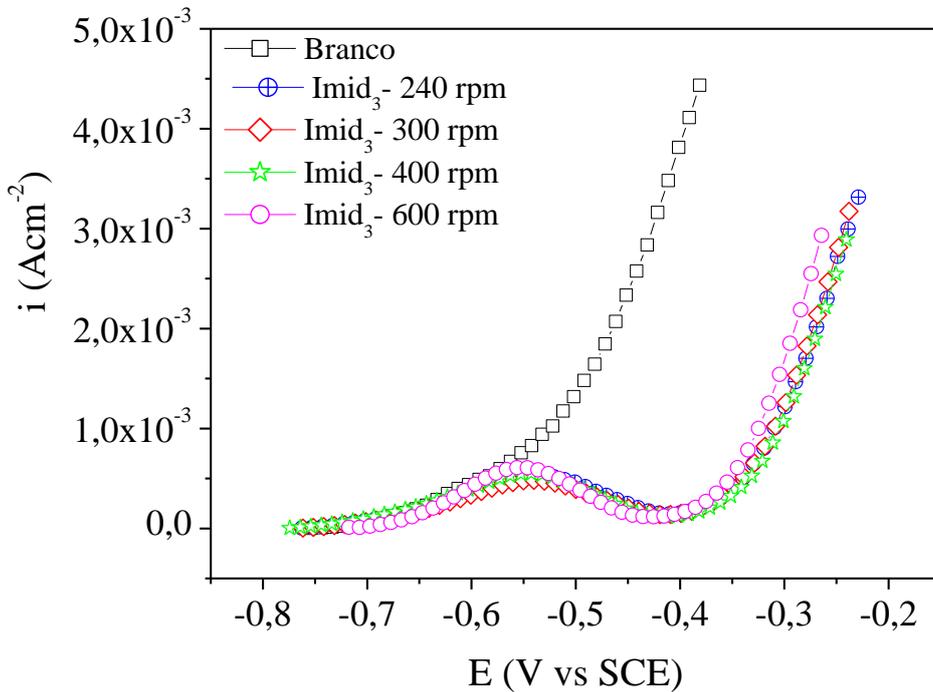


Figura 5.17: Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl 3,5 % e na presença do Imid<sub>3</sub>, na concentração de 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> variando as velocidades de rotação do eletrodo de disco rotatório.

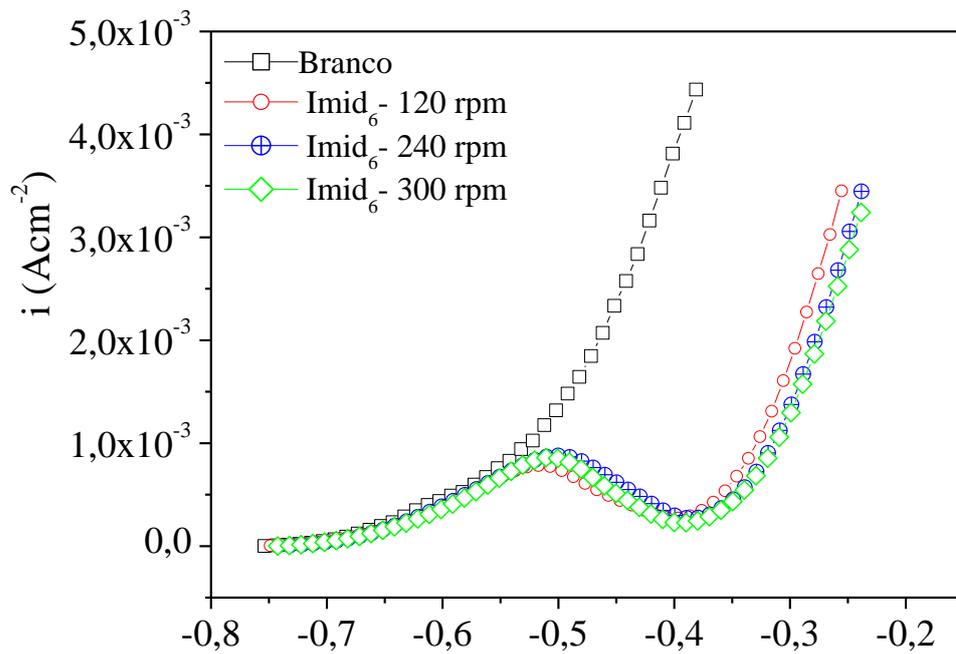


Figura 5.18: Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl 3,5% e na presença do Imid<sub>6</sub>, na concentração de  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> variando as velocidades de rotação do eletrodo de disco rotatório.



Figura 19: Presença de pites sobre a superfície do ferro após a polarização.

### 5.1.5.2. Efeito da concentração

O efeito da concentração também foi estudado através das curvas de polarização para todos os inibidores e são mostrados nas Figuras 5.20-5.25 para os Imid<sub>1</sub>-Imid<sub>6</sub>, respectivamente.

Os resultados mostram que em altas polarizações à medida que se aumenta as concentrações dos inibidores, as curvas alcançam valores de correntes cada vez menores, exceção apenas para o Imid<sub>5</sub>, Figura 5.24, que não mostra qualquer mudança significativa nas curvas das três concentrações estudadas. No entanto em polarizações mais baixas esse comportamento não é sempre notado. Provavelmente o filme formado muda com o potencial, porém nenhuma investigação nesse sentido foi realizada neste trabalho.

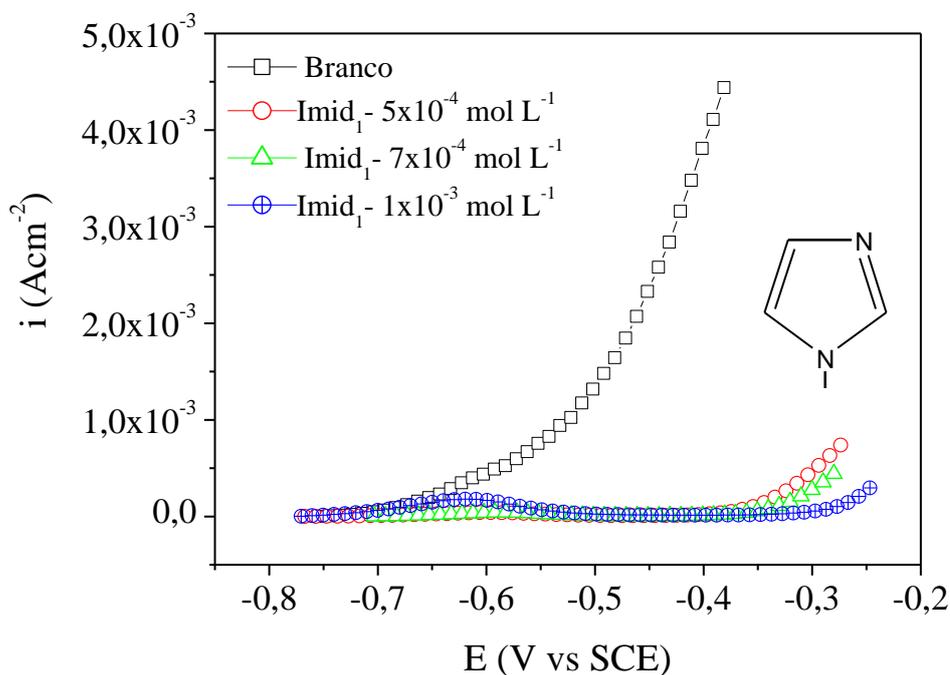


Figura 5.20: Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl 3,5% e na presença do Imid<sub>1</sub> variando as concentrações.

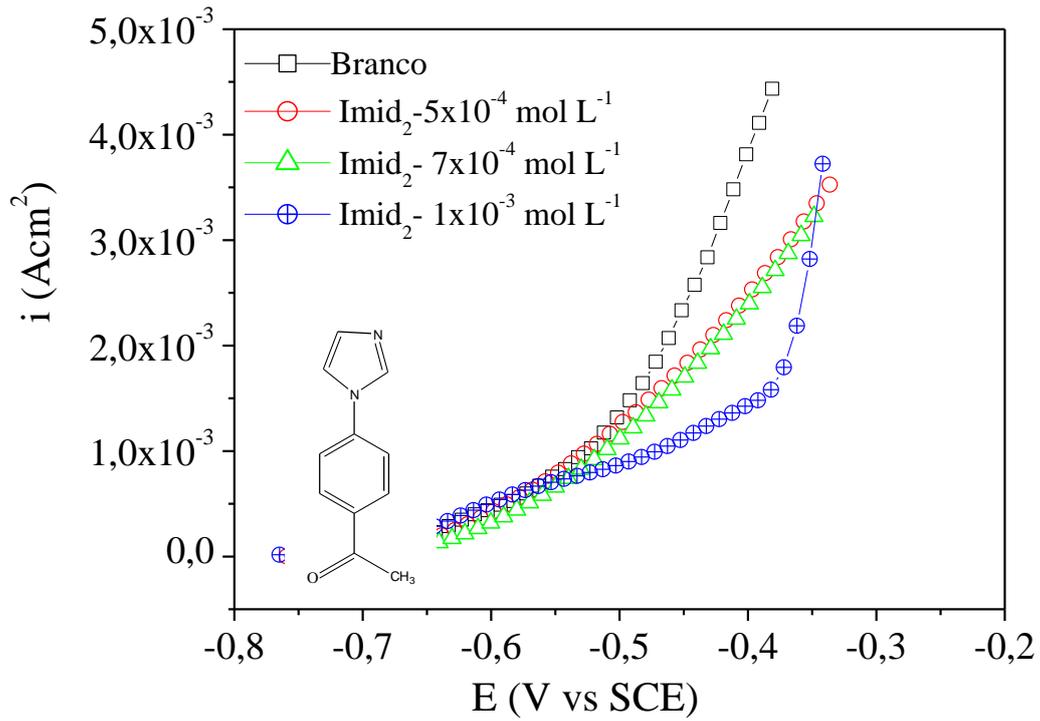


Figura 5.21: Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl 3,5% e na presença do Imid<sub>2</sub> variando as concentrações.

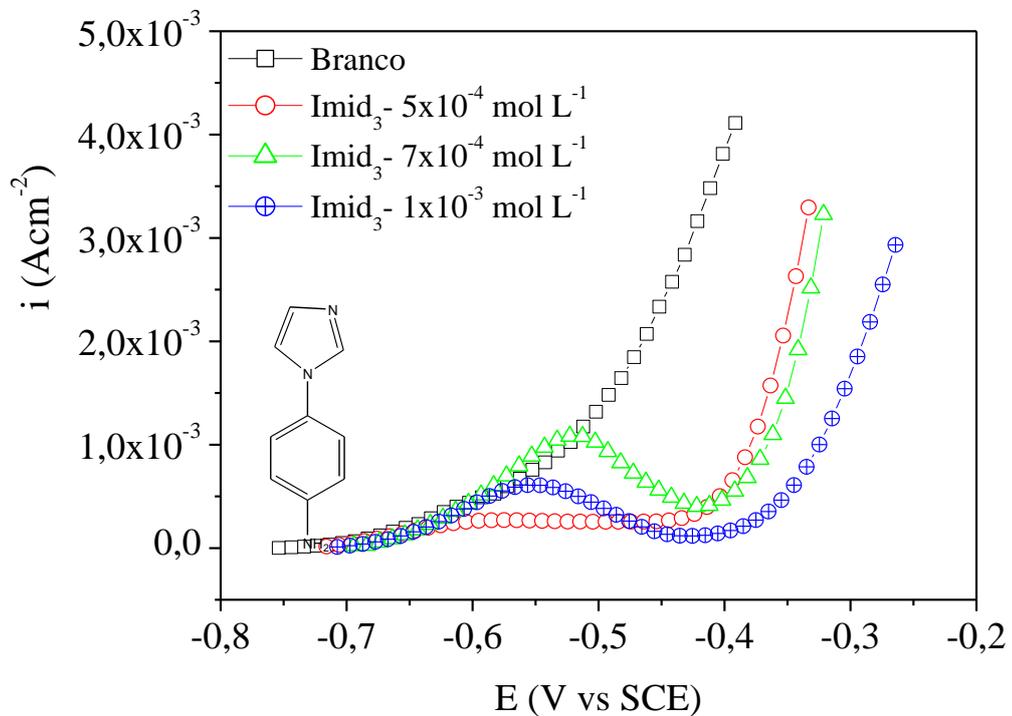


Figura 5.22: Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl 3,5% e na presença do Imid<sub>3</sub> variando as concentrações.

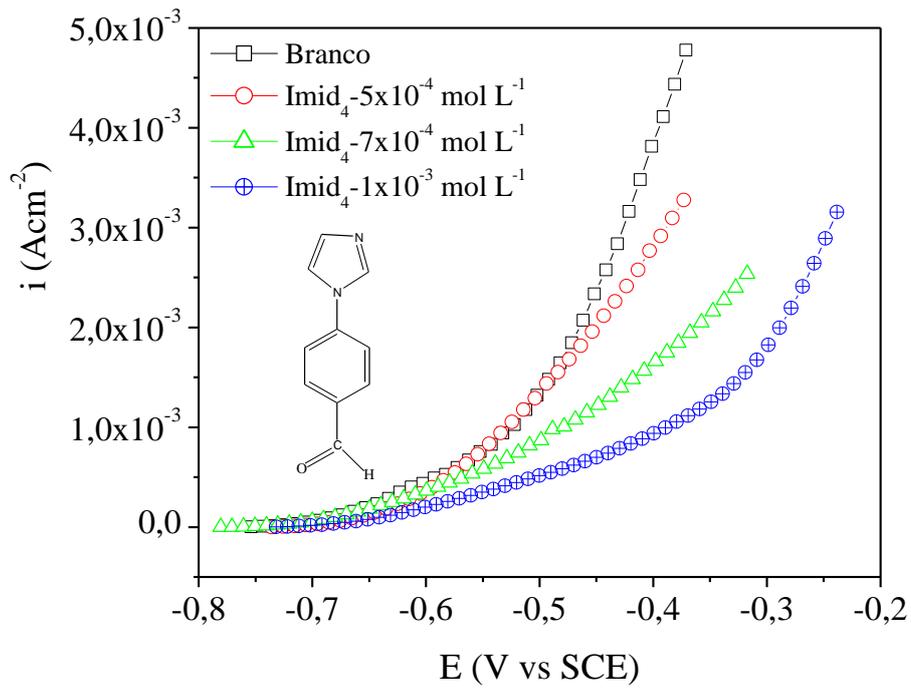


Figura 5.23: Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl 3,5% e na presença do Imid<sub>4</sub> variando as concentrações.

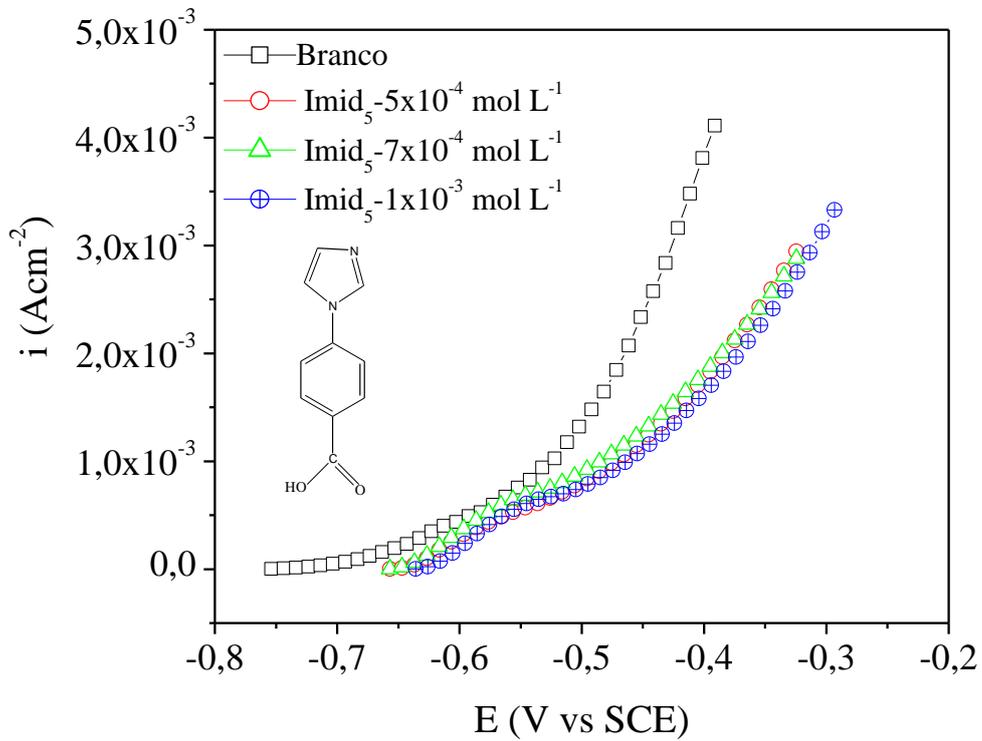


Figura 5.24: Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl 3,5% e na presença do Imid<sub>5</sub> variando as concentrações.

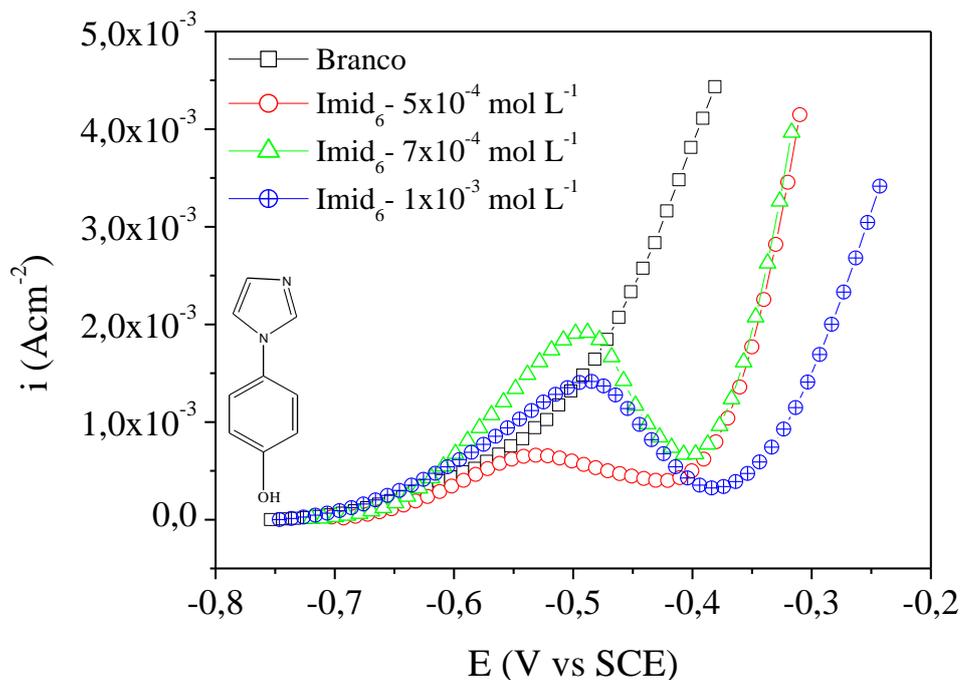


Figura 5.25: Curvas de polarização anódicas para o ferro, em solução de NaCl 3,5% e na presença do Imid<sub>6</sub> variando as concentrações.

Analisando as estruturas moleculares desses inibidores, encontradas na Tabela 4.1 do capítulo 4, observamos que as moléculas que apresentam patamar de corrente, Imid<sub>1</sub>, Imid<sub>3</sub> e Imid<sub>6</sub> não possuem nas suas estruturas o grupo carbonila. Por outro lado, este grupo se faz presente nos compostos onde o patamar não foi notado, Imid<sub>2</sub>, Imid<sub>4</sub> e Imid<sub>5</sub>.

Para melhor compreender as possíveis relações existentes entre as semelhanças químicas dessas moléculas e os desempenhos das mesmas como inibidores de corrosão é necessário um estudo mais aprofundado, onde o uso de cálculos quânticos é de fundamental importância.

Este estudo foi realizado e os resultados são apresentados e discutidos no próximo tópico.

## 5.2. Resultados Teóricos

### 5.2.1 Moléculas Neutras

#### 5.2.1.1. Otimização da Geometria

A Figura 5.26 mostra as estruturas otimizadas e as formas dos orbitais HOMO e LUMO do imidazol e seus derivados.

Alguns aspectos devem ser comentados, inicialmente, observa-se que para os derivados oxigenados, o HOMO tem maior densidade de carga no anel do imidazol, enquanto que o LUMO a tem no anel benzílico. Ainda assim, nota-se uma diferença entre os derivados que contém a carbonila (Imid<sub>2</sub>, Imid<sub>4</sub> e Imid<sub>5</sub>) e aquele em que ela está ausente (Imid<sub>6</sub>). Neste último o LUMO se mantém totalmente concentrado no anel do imidazol, enquanto que nos derivados carbonilados, a densidade de carga do LUMO está predominantemente sobre o anel benzílico.

Em relação ao Imid<sub>4</sub>, a densidade de carga está mais concentrada sobre o anel benzílico, tanto no HOMO quanto no LUMO.

Essas diferenças na distribuição eletrônica dos orbitais de fronteira podem indicar que, provavelmente, os inibidores devem se comportar de maneira diferente e permite adiantar que haverá maior correlação entre as propriedades estruturais dos derivados carbonilados comparado com os outros dois derivados.

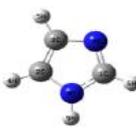
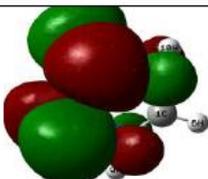
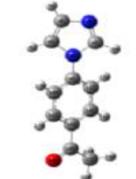
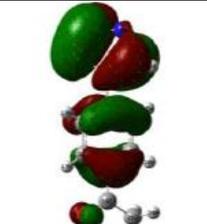
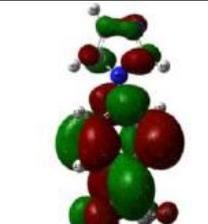
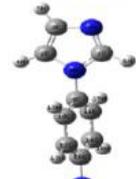
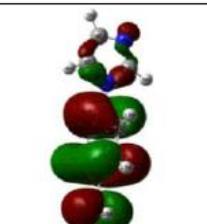
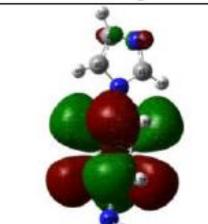
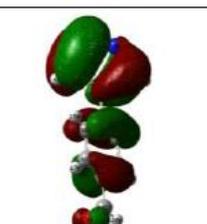
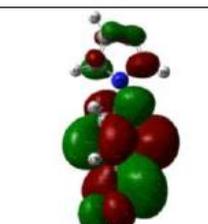
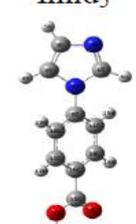
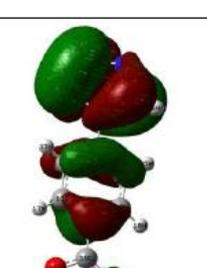
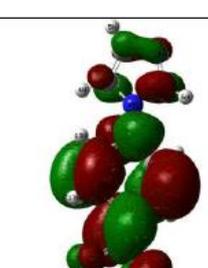
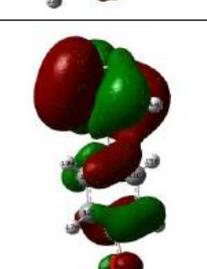
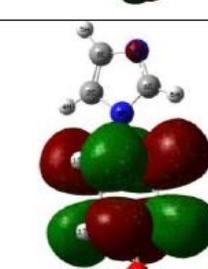
Molecule	HOMO	LUMO
Imid <sub>1</sub> 		
Imid <sub>2</sub> 		
Imid <sub>3</sub> 		
Imid <sub>4</sub> 		
Imid <sub>5</sub> 		
Imid <sub>6</sub> 		

Figura 5.26: Estruturas otimizadas e forma dos orbitais HOMO e LUMO do Imidazol e seus derivados.

### 5.2.1.2 Correlação entre os parâmetros mecânico – quânticos e as eficiências dos inibidores.

Muitos autores [11, 22, 23, 47, 63, 64, 88,89] têm correlacionado as energias dos orbitais de fronteira, HOMO e LUMO com as eficiências dos inibidores de corrosão.

Esta correlação diz que quanto maior a energia do HOMO, maior é a capacidade da molécula em doar elétrons para os orbitais d desocupados do metal e maior será sua eficiência. Por outro lado, quanto menor a energia do LUMO mais fácil é a aceitação dos elétrons isolados da molécula nos orbitais d vazios do metal e conseqüentemente maior a eficiência. Por fim, quanto menor a lacuna LUMO - HOMO, maior será a eficiência do inibidor, porque a energia para remover um elétron do último orbital ocupado será baixa.

É importante ressaltar que correlacionar parâmetros obtidos através dos cálculos quânticos com as eficiências dos inibidores obtidas experimentalmente não é algo fácil, pois não há uma relação simples ou nenhuma tendência direta pode ser obtida com o desempenho de inibição destes inibidores usando apenas um parâmetro.

A dificuldade em obter este tipo de correlação está vinculada à natureza complexa das interações que estão envolvidas no processo de inibição da corrosão. Dessa maneira, mais de um fator pode afetar a eficiência de inibição de uma molécula e sendo assim, um conjunto de parâmetros mecânicos-quânticos é necessário e deve ser cuidadosamente analisado para que uma boa correlação seja estabelecida [64,88].

As Figuras 5.27-5.29 mostram as energias de HOMO, LUMO e a lacuna LUMO-HOMO plotadas em relação às eficiências obtidas experimentalmente. Todos os inibidores estão na concentração de  $7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

As figuras mostram que não é possível uma correlação com todos os inibidores. Este fato já havia sido notado na análise da forma dos orbitais mostrados na Figura 5.26.

É importante comentar neste ponto que embora a forma dos orbitais não se modifique substancialmente com a base utilizada (desde que ela seja flexível o suficiente para descrever a distribuição da densidade eletrônica), o valor das energias dos orbitais é mais sensível à base. Isso quer dizer que em algumas correlações, o ordenamento dos compostos pode mudar.

Um ponto importante a ser destacado nas Figuras 5.26-5.29 é que as correlações somente foram obtidas entre aqueles compostos que possuem um mesmo grupo químico, caracterizando assim suas propriedades estruturais. Isso foi observado para os inibidores Imid<sub>2</sub>, Imid<sub>4</sub> e Imid<sub>5</sub> e por esse motivo, a partir daqui, somente os resultados obtidos para este grupo serão discutidos.

As correlações feitas entre os parâmetros de energia do HOMO e LUMO, lacuna LUMO- HOMO e as eficiências dos inibidores carbonilados, obtidas experimentalmente são mostradas na Figuras 5.30-5.32, respectivamente.

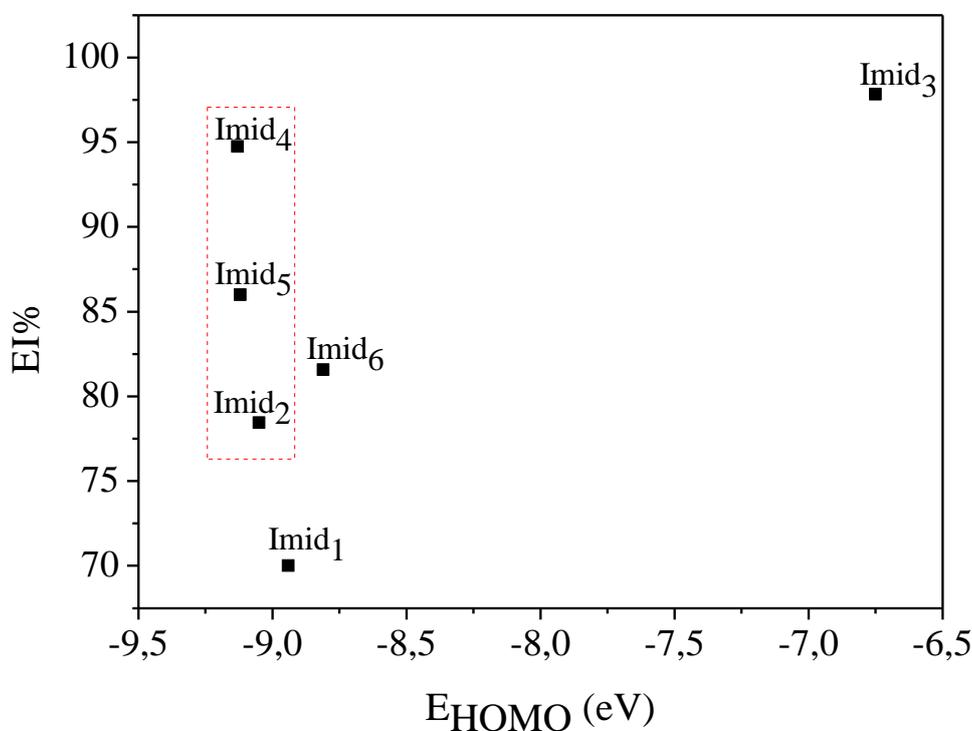


Figura 5.27: Correlação entre as energias do HOMO e as eficiências dos inibidores, obtidas experimentalmente na concentração de  $7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.

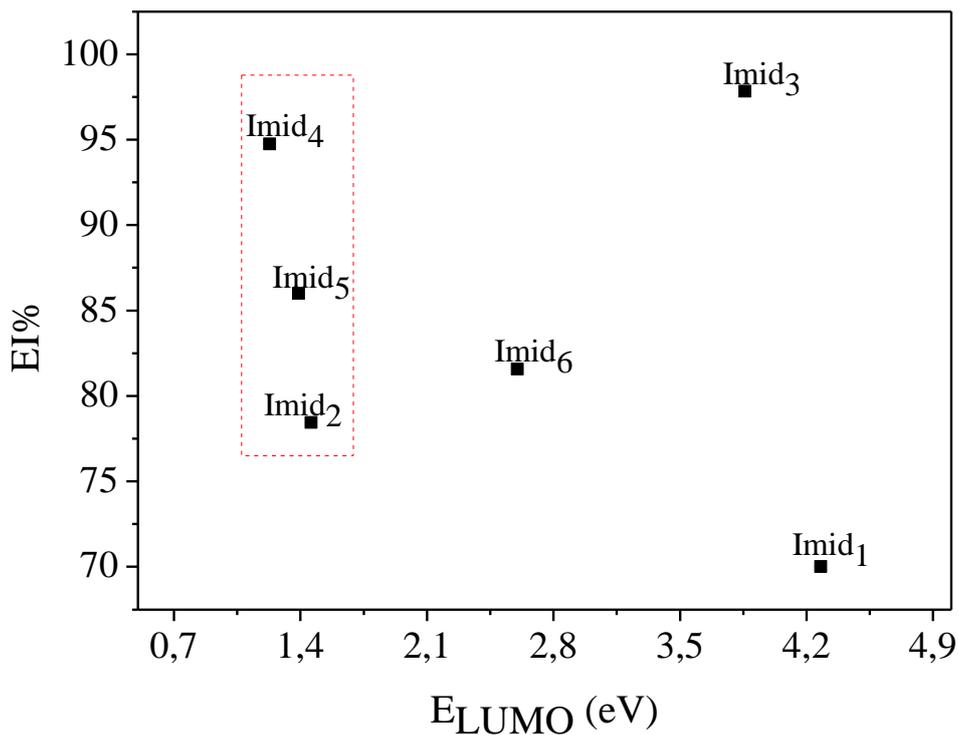


Figura 5.28: Correlação entre as energias do LUMO e as eficiências dos inibidores, obtidas experimentalmente na concentração de  $7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.

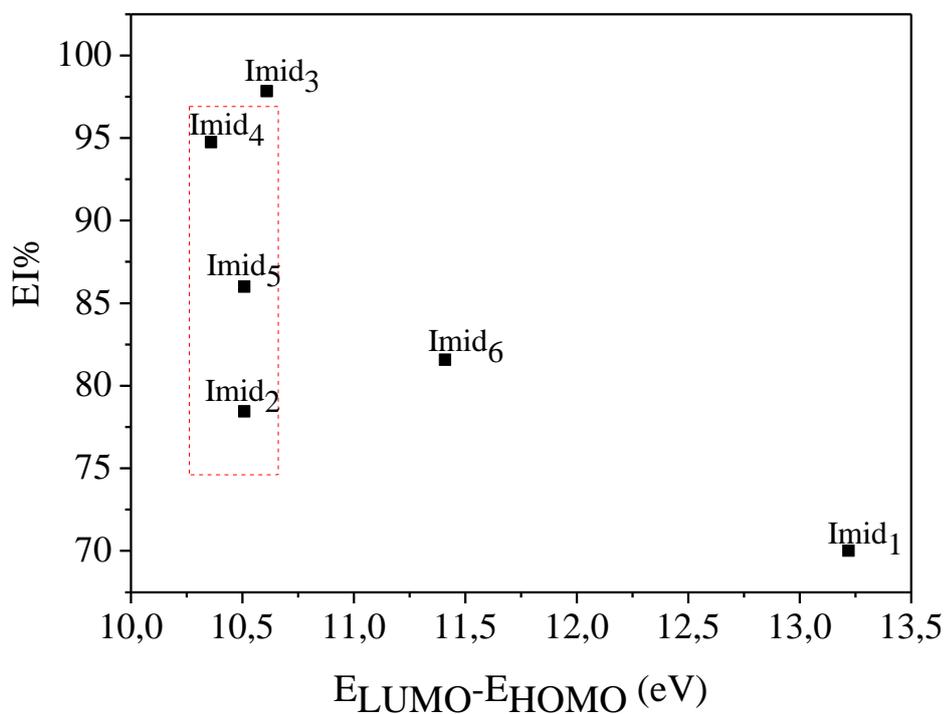


Figura 5.29: Correlação entre a lacuna LUMO-HOMO e as eficiências dos inibidores, obtidas experimentalmente na concentração de  $7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.

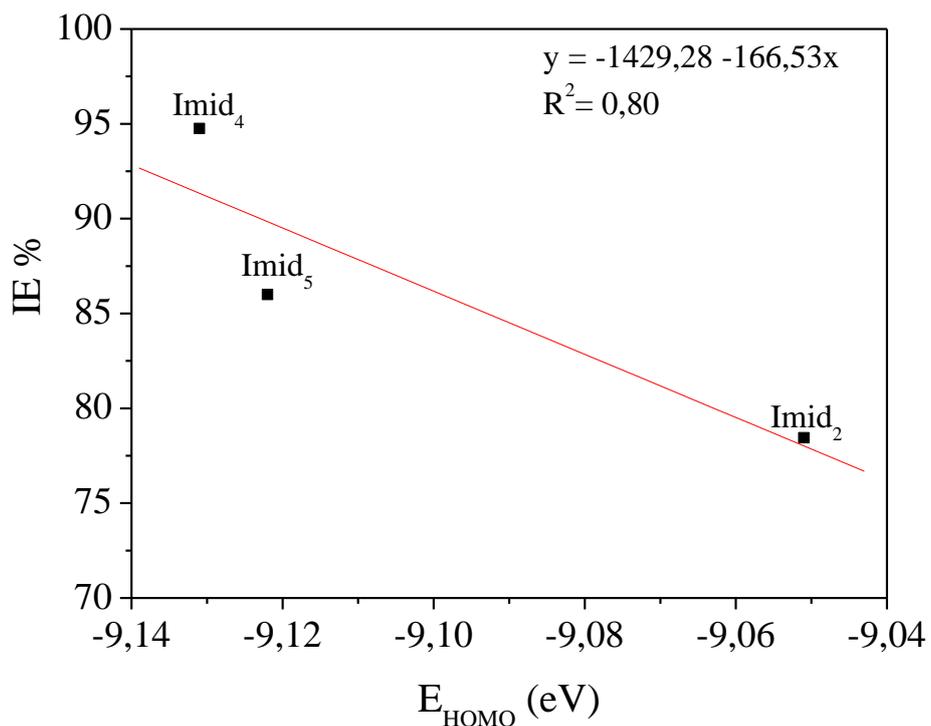


Figura 5.30: Correlação entre as eficiências dos inibidores na concentração de  $7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e a energia do HOMO, para as moléculas Imid<sub>2</sub>, Imid<sub>4</sub> e Imid<sub>5</sub>.

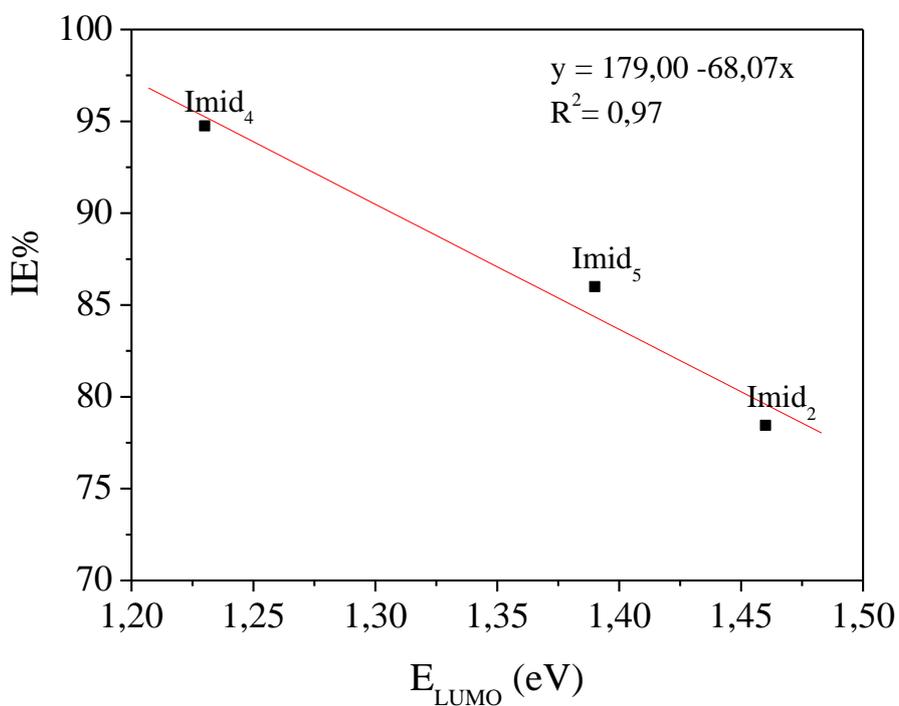


Figura 5.31: Correlação entre as eficiências dos inibidores na concentração de  $7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e a energia do LUMO, para as moléculas Imid<sub>2</sub>, Imid<sub>4</sub> e Imid<sub>5</sub>.

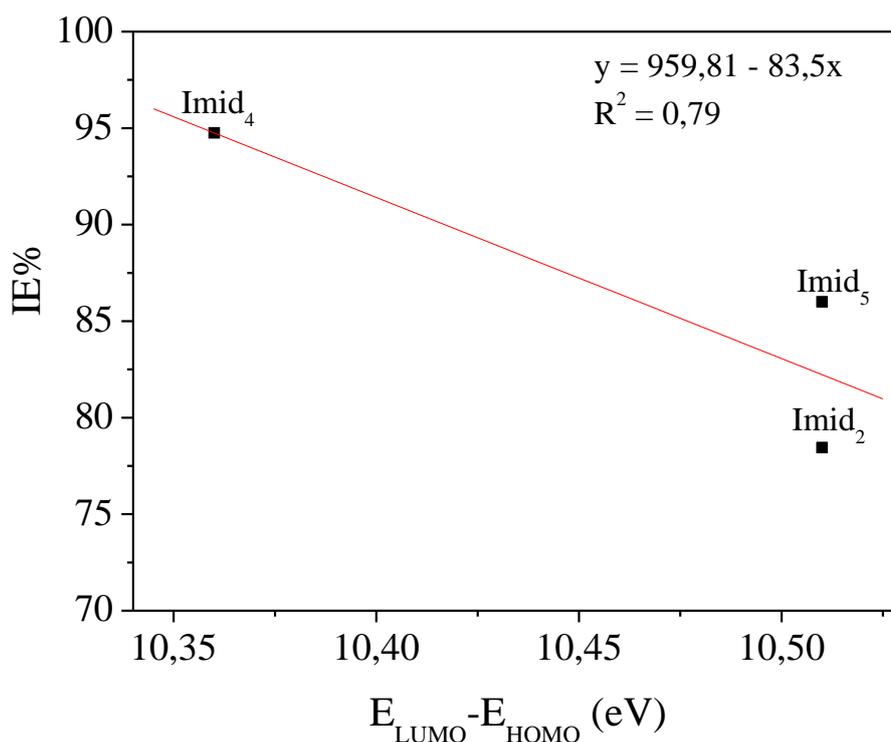


Figura 5.32: Correlação entre as eficiências dos inibidores na concentração de  $7 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> e a lacuna  $E_{LUMO} - E_{HOMO}$ , para as moléculas Imid<sub>2</sub>, Imid<sub>4</sub> e Imid<sub>5</sub>.

É possível notar que todos os parâmetros são semelhantes para todas as moléculas com carbonila, mas pequenas diferenças entre eles implicam em mudanças significativas nos desempenhos das mesmas.

O Imid<sub>4</sub>, Figura 5.30, apresenta a menor energia do LUMO e menor lacuna LUMO-HOMO que o Imid<sub>2</sub> e o Imid<sub>5</sub>, Figura 5.31 e 5.32, respectivamente. A eficiência de inibição cresce na seguinte ordem: Imid<sub>4</sub> > Imid<sub>5</sub> > Imid<sub>2</sub>.

Observa-se que tanto os valores da energia do LUMO com a lacuna HOMO-LUMO são muito próximas para os inibidores Imid<sub>2</sub> e Imid<sub>5</sub>. Essa semelhança também é notada experimentalmente nas suas eficiências e nos valores das energias de adsorção, Tabelas 5.1 e 5.2, respectivamente.

Outros parâmetros analisados foram o potencial de ionização (PI), afinidade eletrônica (AE), eletronegatividade ( $\chi$ ), dureza global ( $\eta$ ), maciez global ( $\sigma$ ) e a fração de elétrons transferidos ( $\Delta N$ ). Esses parâmetros estão resumidos na Tabela 5.4.

Para calcular esses parâmetros foram utilizadas as equações 2-7, encontradas no capítulo 2. No caso do cálculo da fração de elétrons transferidos, equação 7, foi usado para a eletronegatividade do ferro ( $\chi_{\text{Fe}}$ ) o valor teórico de  $7 \text{ eV mol}^{-1}$  e para a dureza absoluta ( $\eta_{\text{Fe}}$ )  $0 \text{ eV mol}^{-1}$ , conforme citados na literatura [71-72, 90].

Inicialmente observa na Tabela 5.4 que praticamente não existem diferenças significativas entre os parâmetros analisados para os três inibidores. Outro fato que chama a atenção são os valores de  $\Delta N$ .

Na literatura trabalhos mostram que a eficiência de inibição aumenta com o aumento do valor de  $\Delta N$  [63, 90]. No entanto, nossos resultados mostram uma péssima correlação entre as eficiências de inibição e este parâmetro ( $R^2 = 0,20$ ). Contudo é importante destacar que as demais correlações, em especial a eletronegatividade ( $\chi$ ) e a afinidade eletrônica (AE), apresentaram excelentes coeficientes de correlação, 0,99 e 0,96, respectivamente.

Foi observado que eficiência de inibição cresce com o aumento da eletronegatividade e com a diminuição da afinidade eletrônica.

AHAMAD, PRASAD *et al* [72], também não encontraram uma tendência regular na eficiência de inibição com o aumento dos valores de  $\Delta N$ , porém observaram que as eficiências de inibição dos compostos por eles estudados cresciam com a diminuição da afinidade eletrônica.

Ainda foi possível observar na Tabela 5.4 que o Imid<sub>4</sub> apresenta o maior valor de maciez global e conseqüentemente a menor dureza global. Isto significa que a energia necessária para a transição de um elétron do HOMO para o LUMO é menor neste composto do que nos demais. Em outras palavras, o Imid<sub>4</sub> por apresentar uma maior maciez que o Imid<sub>2</sub> e Imid<sub>5</sub> é mais reativo e sendo assim pode oferecer os elétrons

isolados no N piridínico mais facilmente para os orbitais d vazios do ferro, o que reflete mais uma vez na maior eficiência desse inibidor.

Tabela 5.4: Parâmetros químicos – quânticos para os derivados carbonilados do Imidazol.

<b>Inibidores</b>	<b><math>\chi</math> (eV)</b>	<b><math>\sigma</math> (eV<sup>-1</sup>)</b>	<b><math>\Delta N</math></b>	<b><math>\eta</math> (eV)</b>	<b>PI (eV)</b>	<b>AE (eV)</b>	<b>EI %</b>
Imid <sub>2</sub>	3,79	0,190	0,61	5,25	9,05	1,46	78,84
Imid <sub>4</sub>	3,95	0,193	0,59	5,18	9,13	1,23	94,75
Imid <sub>5</sub>	3,86	0,190	0,60	5,26	9,12	1,40	86,00
<b>*R<sup>2</sup></b>	<b>0,99</b>	<b>0,80</b>	<b>0,20</b>	<b>0,69</b>	<b>0,80</b>	<b>0,96</b>	

\*coeficiente de correlação entre os parâmetros e as eficiências dos inibidores

### 5.3. Complexos com Fe, Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>

Com o objetivo de compreender melhor o mecanismo de inibição do ferro pelos inibidores estudados, um átomo de Fe e as espécies Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup> foram adicionadas às moléculas.

As distribuições das densidades eletrônicas dos orbitais HOMO e LUMO para os complexos formados entre os inibidores e as espécies metálicas podem ser visualizada nas Figuras 5.33-5.35.

Observa-se que para os complexos neutros, Figura 5.33, o HOMO do Imid<sub>2</sub>-Fe e Imid<sub>5</sub>-Fe localizam-se sobre a ligação Fe-N7, podendo ser qualitativamente descritos como um orbital atômico do Fe. Este orbital é levemente distorcido pela aproximação de cada uma das moléculas. Por outro lado, os LUMOs desses complexos são semelhantes aos LUMOs das moléculas neutras correspondentes.

Para o Imid<sub>4</sub>, entretanto, há uma inversão entre as formas do HOMO e do LUMO, que ocorreu provavelmente por efeito da base utilizada, pois as energias dos orbitais são relativamente sensíveis à base. Além disso, a densidade do HOMO do complexo assemelha-se à do HOMO da molécula neutra.

Nos complexos formados com as espécies carregadas Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, Figuras 5.34 e 5.35, respectivamente as densidades de cargas dos HOMOs deslocam-se para os anéis, estando predominantemente no anel benzílico. No caso do Imid<sub>2</sub>, a densidade se espalha um pouco pelo anel imidazólico.

Os comportamentos dos LUMOs são semelhantes para todos os complexos-Fe<sup>2+</sup>: a nuvem eletrônica se encontra sobre a ligação N7-Fe<sup>2+</sup>, principalmente concentrada no íon, indicando ser um orbital de caráter predominantemente atômico.

Comportamento semelhante ocorre com os HOMOs e LUMOs dos complexos com o Fe<sup>3+</sup>, Figura 5.35. Apenas o complexo formado com o Imid<sub>5</sub> apresenta a densidade

eletrônica mais deslocalizada. Os comportamentos dos LUMOs são exatamente iguais aos dos complexos formados com o  $\text{Fe}^{2+}$

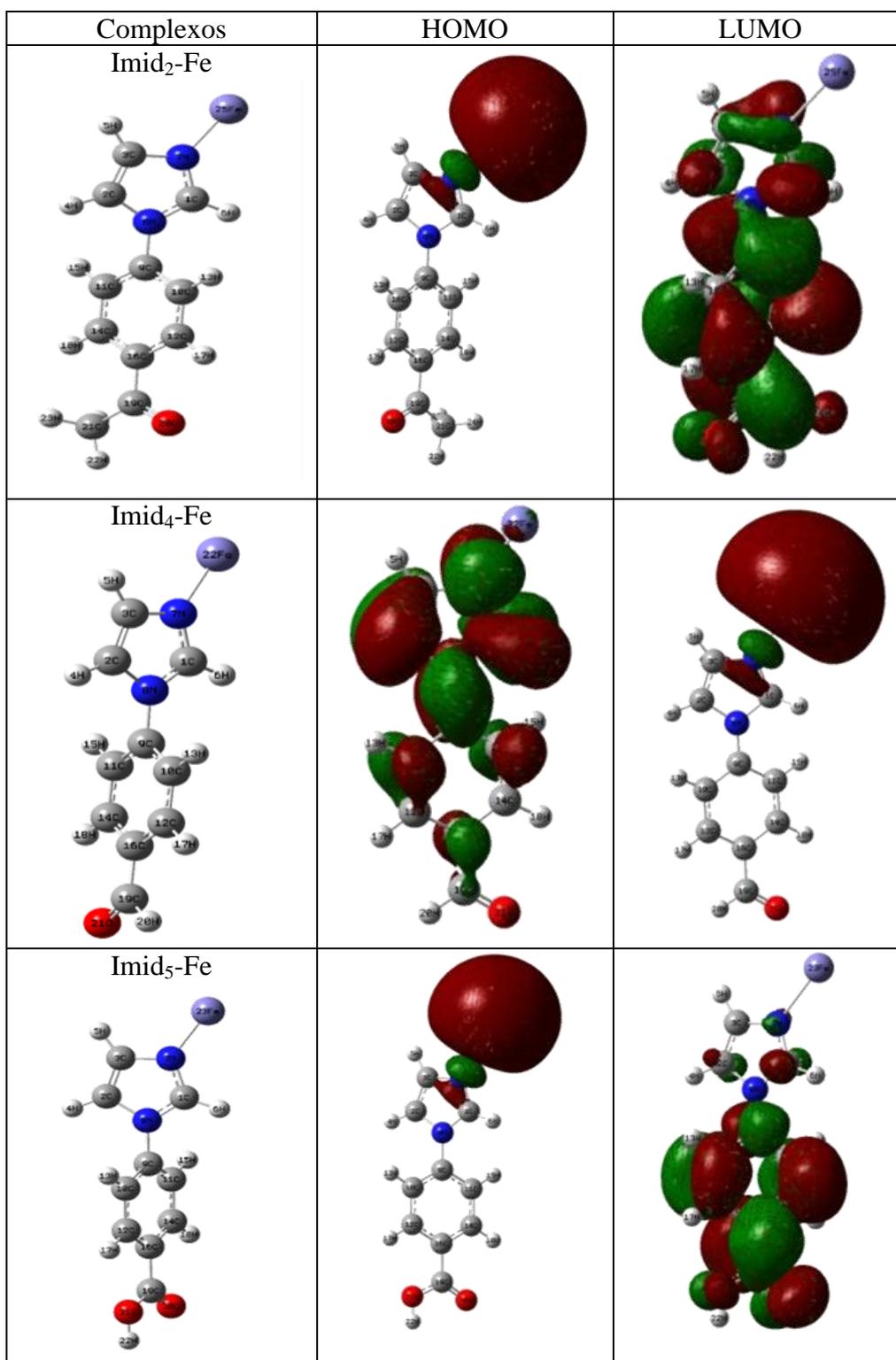


Figura 5.33: Forma dos orbitais HOMO e LUMO para os complexos formados entre o Fe e os inibidores carbonilados.

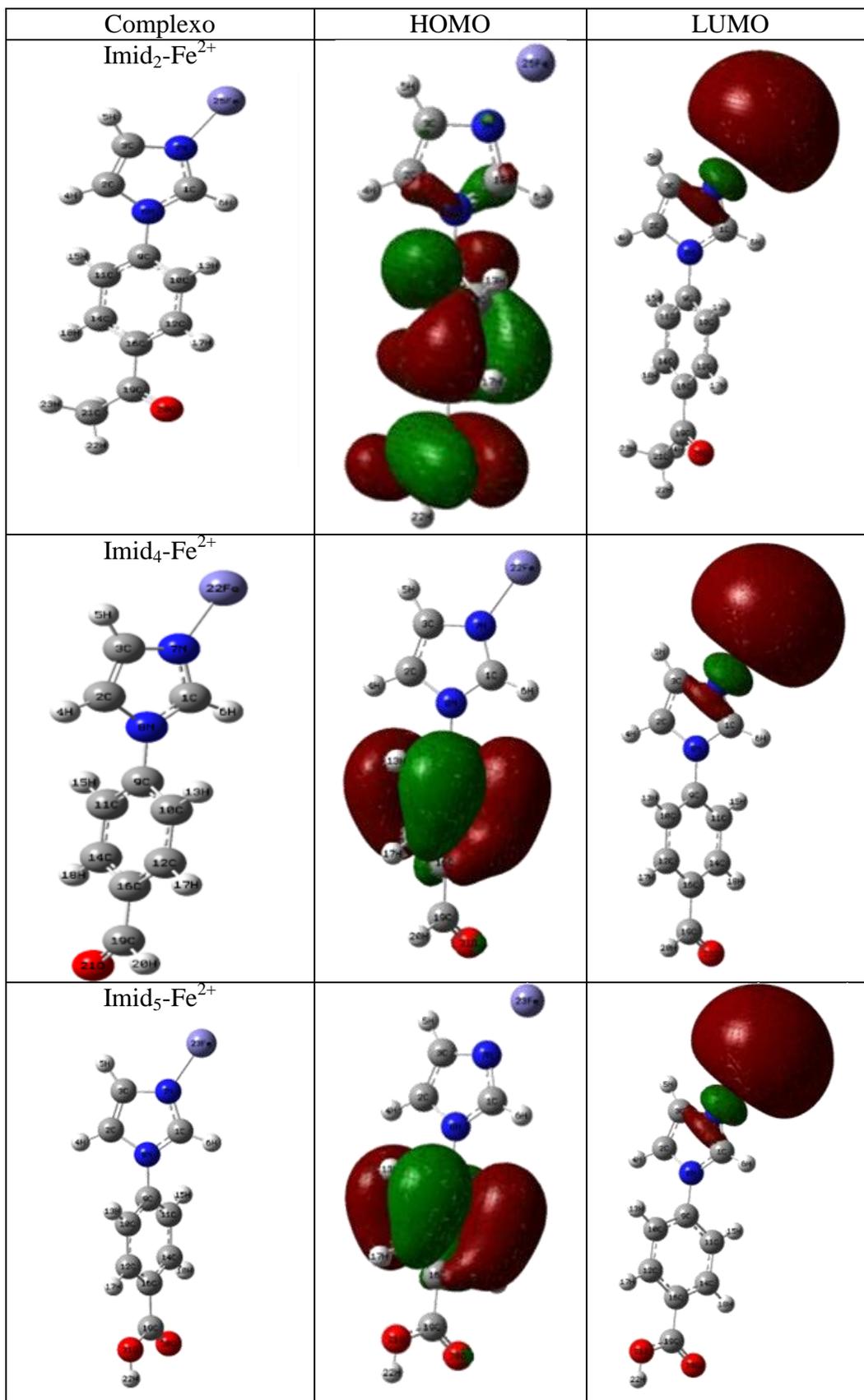


Figura 5.34: Forma dos orbitais HOMO e LUMO para os complexos formados entre o Fe<sup>2+</sup> e os inibidores carbonilados.

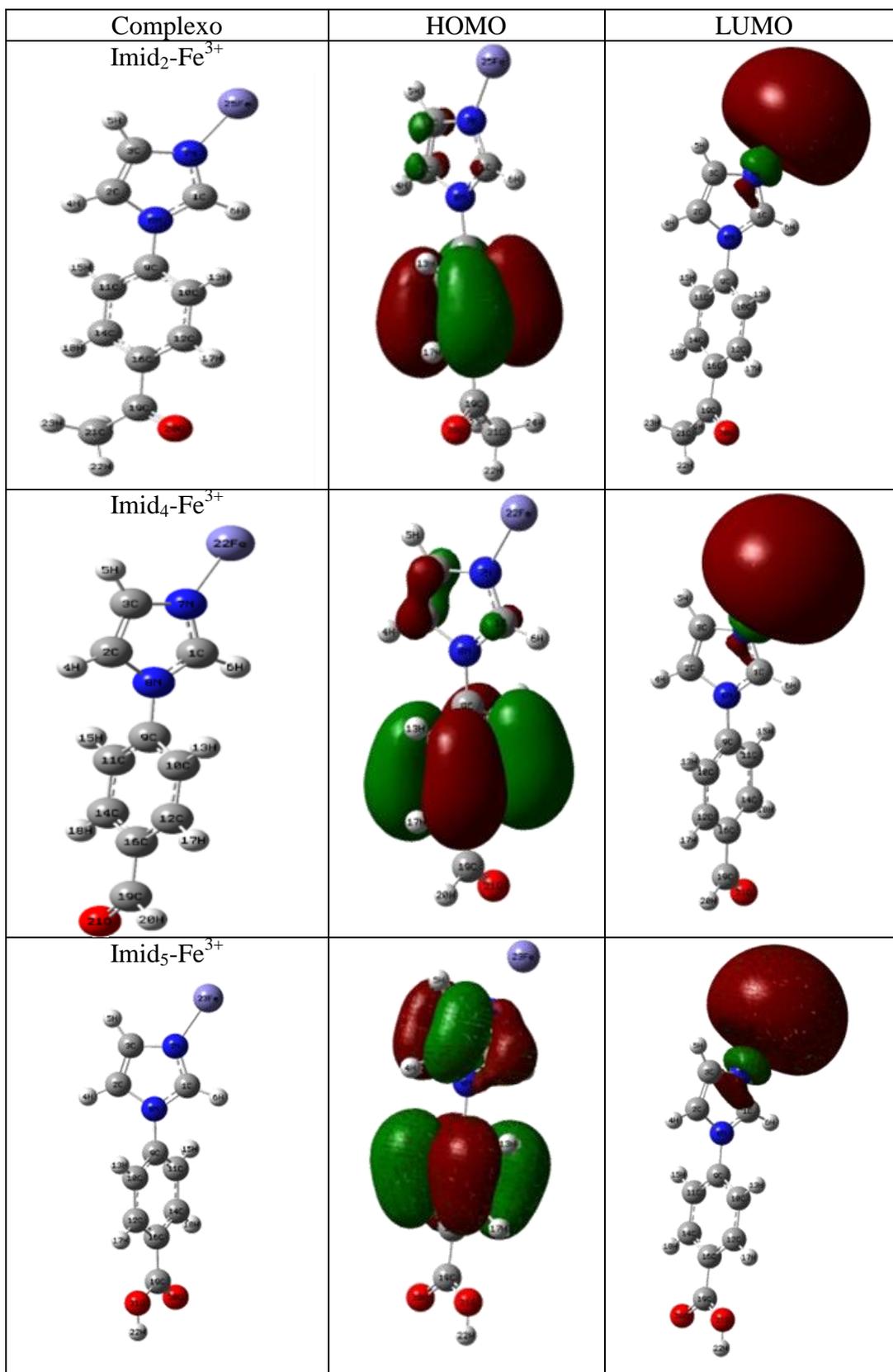
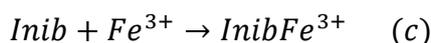
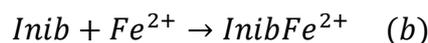


Figura 5.35: Forma dos orbitais HOMO e LUMO para os complexos formados entre o Fe<sup>3+</sup> e os inibidores carbonilados

Outro parâmetro importante que foi calculado para verificar a estabilidade dos complexos é a Energia de interação ( $E_{int}$ ).

Admitindo que a interação entre o ferro e os inibidores possa ser representada pelas expressões a seguir:



a  $E_{int}$  é definida por:

$$E_{int} = E_{complexo} - (E_{Fe} + E_{inib}) \quad (5.5)$$

onde,  $E_{complexo}$  é a energia total do complexo,  $E_{Fe}$  a energia total do ferro e  $E_{inib}$  a energia total da molécula do inibidor.

As energias de cada espécie foram obtidas acrescentando-se à energia eletrônica obtida do cálculo *ab initio*, o valor da energia do ponto zero. Os valores de  $E_{int}$  são dados na Tabela 5.5, assim como as distâncias de ligação M-N (M = Fe, Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>) dos respectivos complexos.

De acordo com os valores encontrados, a formação dos complexos é favorecida na seguinte ordem: Imid-Fe<sup>3+</sup> > Imid-Fe<sup>2+</sup> > Imid-Fe.

Para o Imid<sub>2</sub> o complexo Imid<sub>2</sub>-Fe<sup>3+</sup> é cerca de 8,5 vezes mais favorável de ocorrer que o Imid<sub>2</sub>-Fe e 3,7 vezes mais favorável que o complexo Imid<sub>2</sub>-Fe<sup>2+</sup>.

O Imid<sub>4</sub>-Fe<sup>3+</sup> tem sua formação favorecida 16 vezes a mais que o Imid<sub>4</sub>-Fe e cerca de 3,5 vezes a mais que o Imid<sub>4</sub>-Fe<sup>2+</sup>.

Por fim, a formação do Imid<sub>5</sub>-Fe<sup>3+</sup> é cerca de 10 vezes mais favorável que a formação do Imid<sub>5</sub>-Fe, e em torno de 4 vezes mais favorável que o complexo Imid<sub>5</sub>-Fe<sup>2+</sup>.

Os valores de energia de interação entre os inibidores e o íon  $\text{Fe}^{3+}$  são da ordem de ligações químicas fortes e de natureza predominantemente eletrostática.

A força dessa interação diminui à medida que a espécie metálica tem sua carga reduzida, tornando-se relativamente fraca nos complexos Fe - inibidor.

Outros fatos observados são às distâncias de ligação entre o nitrogênio e a espécie metálica. Uma sensível diminuição é, em geral, observada entre os complexos formados com o  $\text{Fe}^{2+}$  e o  $\text{Fe}^{3+}$  comparados com os formados com o Fe. Entre os complexos carregados, as distâncias praticamente não variam. Desta maneira, a expressão C, parece ser o mais provável de ocorrer durante o processo de inibição.

Tabela 5.5: Energia de interação e distância de ligação entre o Fe–N7.

<b>Complexo</b>	<b><math>E_{\text{int}}</math> (kcal mol<sup>-1</sup>)</b>	<b>Fe–N (Å)</b>
Imid <sub>1</sub> -Fe	-63,570	2,284
Imid <sub>1</sub> -Fe <sup>2+</sup>	-147,220	1,955
Imid <sub>1</sub> -Fe <sup>3+</sup>	-487,492	2,072
Imid <sub>2</sub> -Fe	-69,150	2,282
Imid <sub>2</sub> -Fe <sup>2+</sup>	-159,630	1,943
Imid <sub>2</sub> -Fe <sup>3+</sup>	-591,860	1,939
Imid <sub>4</sub> -Fe	-68,050	2,279
Imid <sub>4</sub> -Fe <sup>2+</sup>	-159,310	1,943
Imid <sub>4</sub> -Fe <sup>3+</sup>	-578,180	1,942
Imid <sub>5</sub> -Fe	-66,960	2,275
Imid <sub>5</sub> -Fe <sup>2+</sup>	-156,260	1,943
Imid <sub>5</sub> -Fe <sup>3+</sup>	-629,460	1,974

#### 5.4. Análise das cargas de Mulliken

Para compreendermos melhor as interações ocorridas entre os compostos estudados e a superfície do ferro e seus íons, as cargas de Mulliken foram analisadas.

Podemos considerar esses compostos como derivados do imidazol (Imid<sub>1</sub>), nos quais o H9 ácido foi substituído por um anel benzílico contendo um grupo oxigenado, Tabela 4.1. Todos eles possuem uma carbonila.

No Imid<sub>4</sub> temos o grupo CO ligado a um H. No Imid<sub>2</sub>, o H ligado à carbonila é substituído por um grupo CH<sub>3</sub> e no Imid<sub>5</sub>, por um grupo OH. Ambos os substituintes são mais retiradores de elétrons que o H, ou seja, atraem carga eletrônica para o grupo. Esta carga fica concentrada no átomo de C do grupo CH<sub>3</sub> e no átomo de O no grupo OH. As Tabelas 5.6-5.9 mostram as cargas de Mulliken sobre todos os átomos dos compostos Imid<sub>1</sub>, Imid<sub>2</sub>, Imid<sub>4</sub>, Imid<sub>5</sub> e seus complexos, respectivamente

Embora as cargas sejam apresentadas nas Tabelas 5.6-5.9 conforme citadas acima, uma melhor visualização é obtida através das Figuras 5.36-5.39, que correspondem às moléculas do Imid<sub>1</sub>, Imid<sub>2</sub>, Imid<sub>4</sub> e Imid<sub>5</sub>, respectivamente. Iniciaremos a análise das cargas pelo N7, o nitrogênio que se liga ao átomo de Fe.

Foi observado que, em todas as espécies neutras isoladas, a carga é muito similar e próxima de zero, inclusive no Imid<sub>1</sub>. A formação do complexo neutro provoca uma diminuição substancial da carga sobre este átomo. Para os derivados ela fica em torno de -0,180 (Figuras 5.37-5.39) e para o imidazol, -0,201 (Figura 5.36).

A carga sobre o N7 torna-se bem mais negativa na formação dos complexos carregados: nos complexos com Fe<sup>2+</sup>, o valor da carga é em torno de -0,520 para os Imids e -0,540 para o imidazol.

Nos complexos com  $\text{Fe}^{3+}$ , a carga fica em torno de -0,460 a -0,490. Vemos então que a aproximação do átomo de Fe ou de seus íons tende a deslocar a carga eletrônica para este átomo.

Como o ataque do Fe e dos seus íons às várias espécies moleculares é sempre lateral (no par de elétrons do N7), podemos concluir que esta carga eletrônica adicional provém da circulação de elétrons da nuvem  $\pi$  do anel do imidazol.

A presença do anel benzílico deve facilitar a circulação desta carga, e isso é o que se pode depreender para a análise das cargas sobre os demais átomos mostradas nas Tabelas 5.6-5.9.

É interessante observar que os átomos adjacentes ao N7, C1 e C3 no anel do imidazol, têm as cargas crescentemente aumentadas à medida que o átomo de N7 tem sua carga diminuída, mostrando mais uma vez a circulação de carga sobre a nuvem  $\pi$  no anel, Figuras 5.36-5.39.

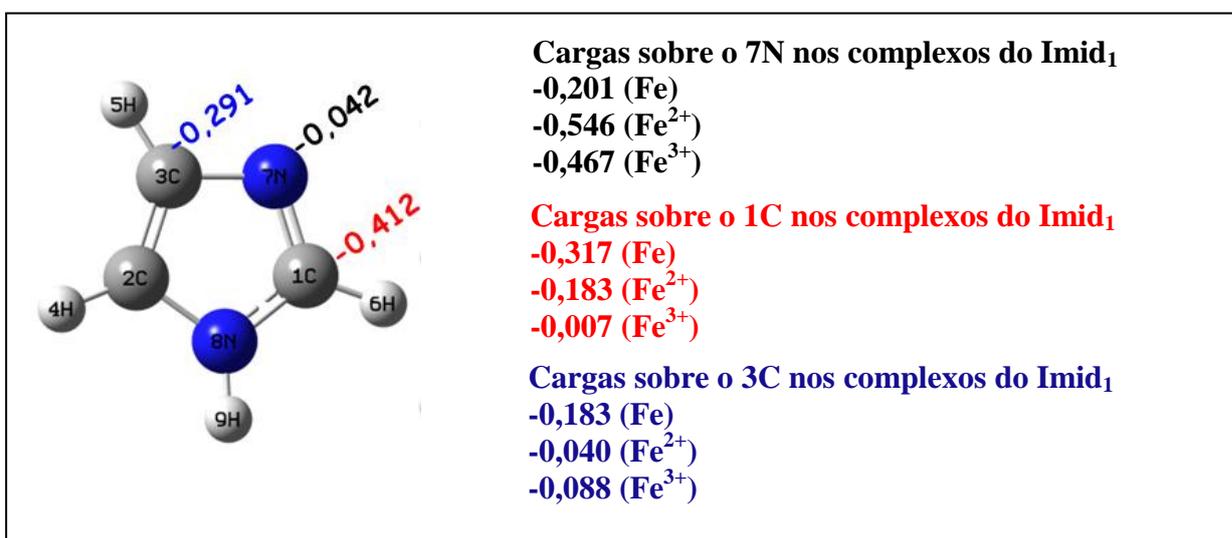


Figura 5.36: Cargas de Mulliken sobre os átomos 7N, 1C e 3C no Imid<sub>1</sub> e seus complexos.

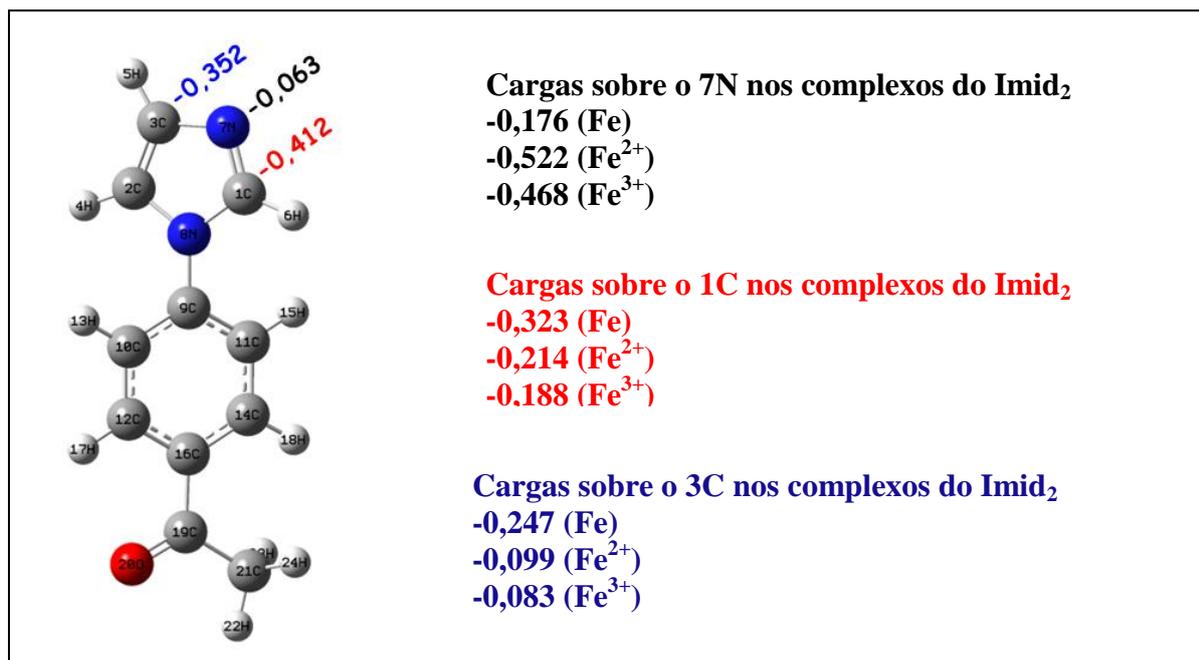


Figura 5.37: Cargas de Mulliken sobre os átomos 7N, 1C e 3C no Imid<sub>2</sub> e seus complexos.

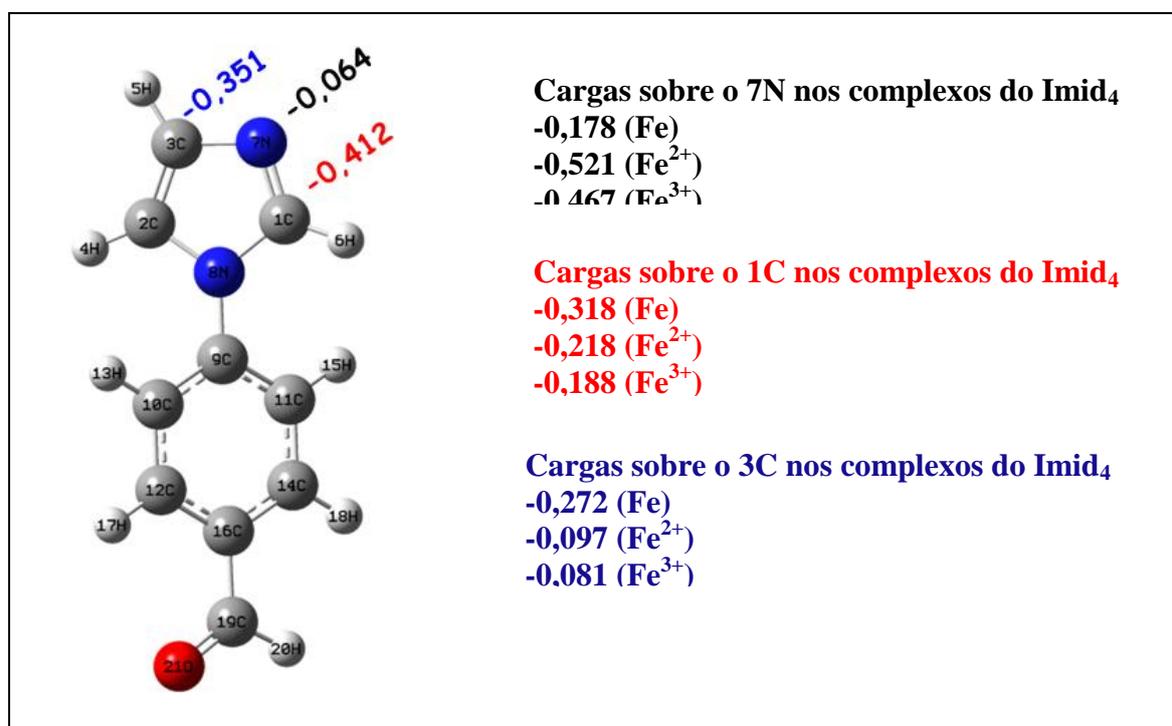


Figura 5.38: Cargas de Mulliken sobre os átomos 7N, 1C e 3C no Imid<sub>2</sub> e seus complexos.

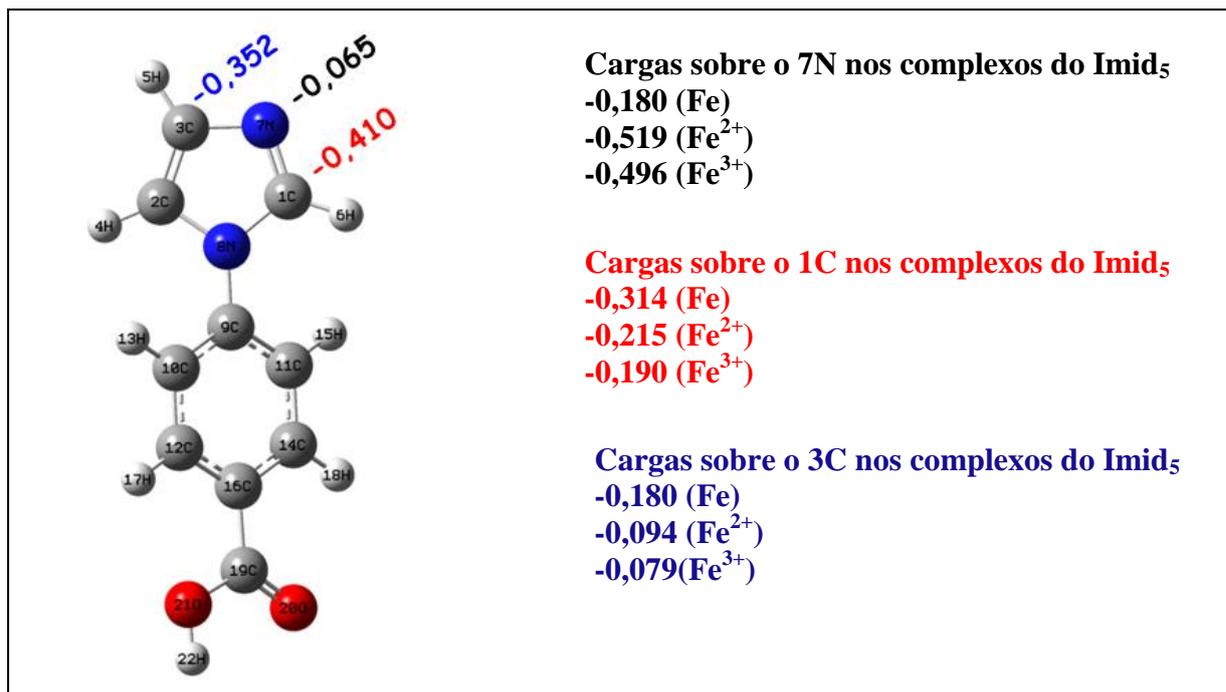


Figura 5.39: Cargas de Mulliken sobre os átomos 7N, 1C e 3C no Imid<sub>2</sub> e seus complexos.

O efeito da circulação de carga também pode ser notado nos carbonos do anel benzílico, Tabelas 5.7-5.9. No entanto neste caso, ocorre, por vezes aumento e por vezes diminuição da carga, em alguns casos por um fator de 2 ou maior.

Os Hs ligados aos carbonos são pouco sensíveis à circulação de carga, tanto no anel do imidazol quanto no anel benzílico. Exceções são o H9 do Imid<sub>1</sub> (Tabela 5.6), que se torna crescentemente mais ácido à medida que a carga do íon que forma o complexo aumenta e o H ácido da carboxila, que acompanha este mesmo padrão (Tabela 5.9).

O N8 e o O da carbonila são talvez os átomos que mais indiquem a deslocalização  $\pi$  devido à aproximação do par isolado do N7 ao átomo de Fe. Observe que, no Imid<sub>1</sub>, o N8 tem carga negativa de -0,248, que sofre um pequeno aumento com a presença do metal ou de seus íons, Figura 5.40. No entanto, nos derivados do imidazol (Imid<sub>1</sub>), a substituição de H9 ácido pelo C9 torna o N8 quase neutro. A carga se desloca para a

ligação C9-C10, que circula e passa para o anel do imidazol através do N8, Figuras 5.41-5.43.

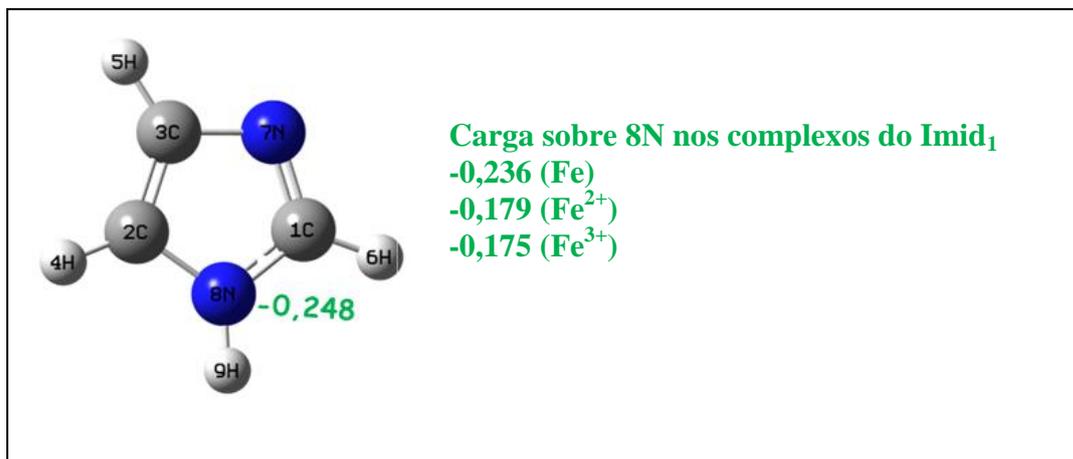


Figura 5.40: Cargas de Mulliken sobre o átomo 8N no Imid<sub>1</sub> e seus complexos.

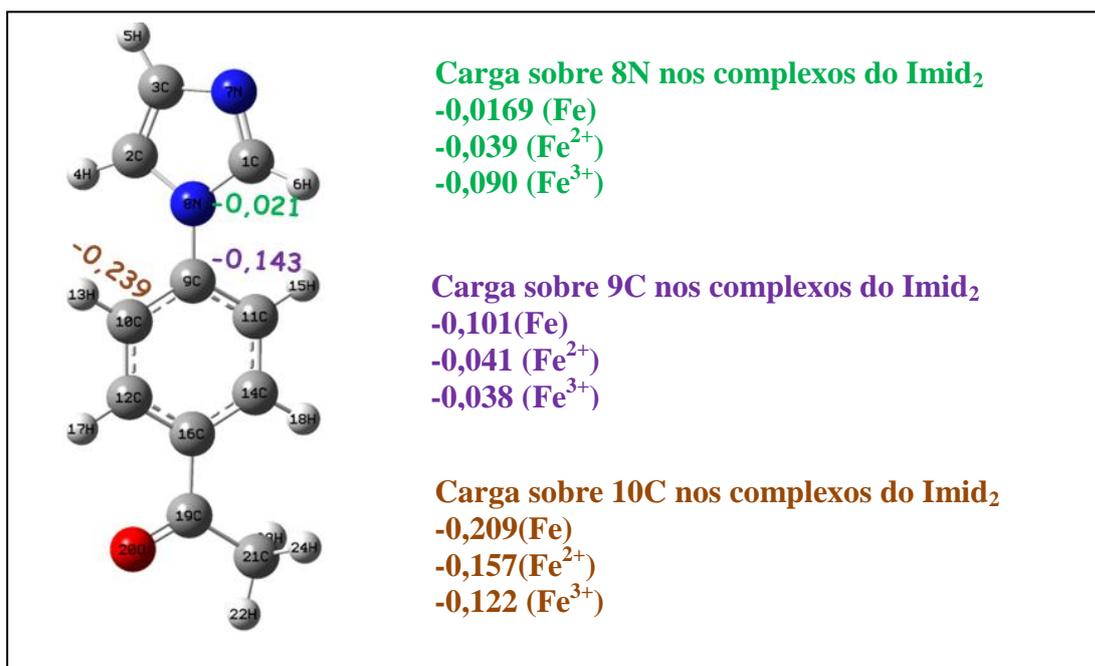


Figura 5.41: Cargas de Mulliken sobre os átomos 8N, 9C e 10C no Imid<sub>2</sub> e seus complexos.

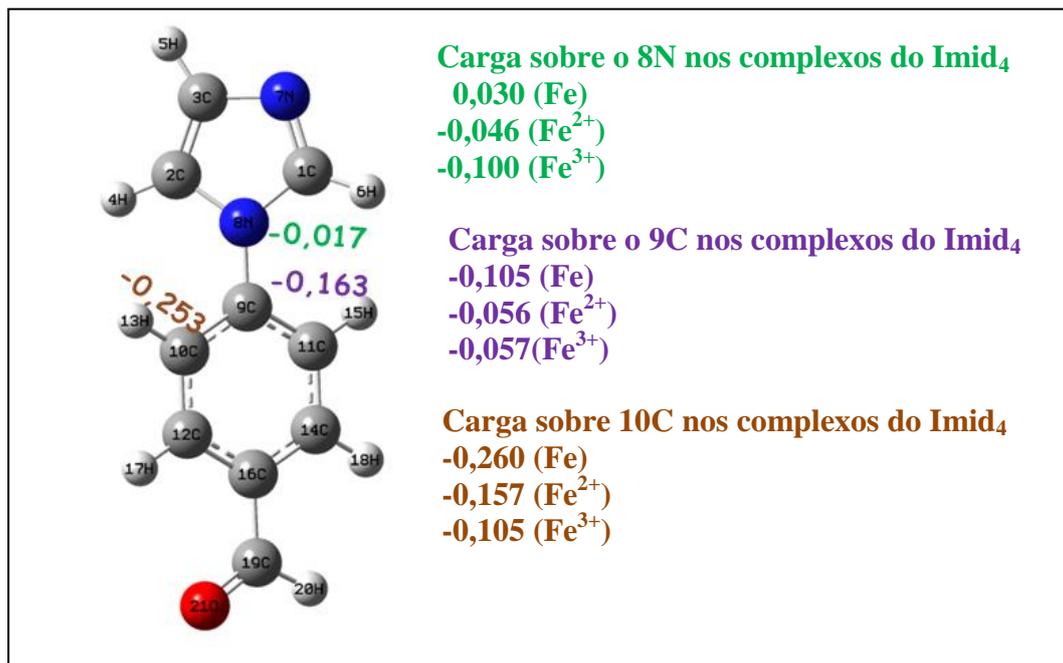


Figura 5.42: Cargas de Mulliken sobre os átomos 8N, 9C e 10C no Imid<sub>4</sub> e seus complexos.

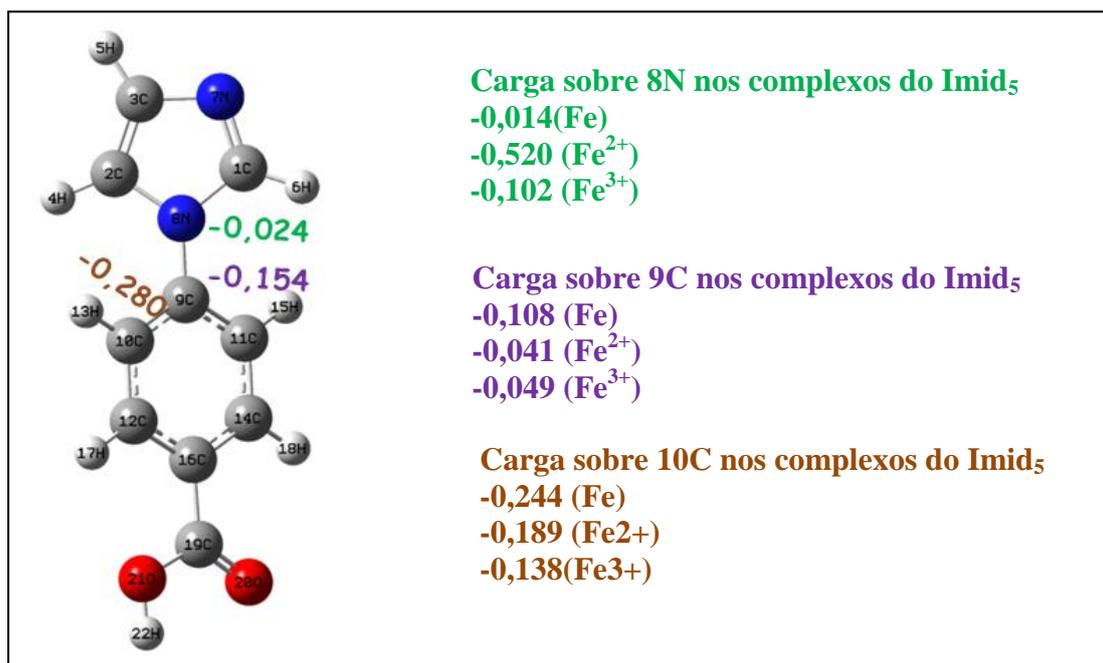


Figura 5.43: Cargas de Mulliken sobre os átomos 8N, 9C e 10C no Imid<sub>5</sub> e seus complexos.

Mais interessante ainda é o efeito estabilizador do O da carbonila sobre a nuvem eletrônica  $\pi$  circulante: nas moléculas isoladas ele é negativo, com carga em torno de -0,225 a -0,188 porém fica crescentemente positivo à medida que a carga do metal aumenta. Nos complexos com  $\text{Fe}^{3+}$ , sua carga passa a ser +0,105 a +0,156, Figura 5.44.

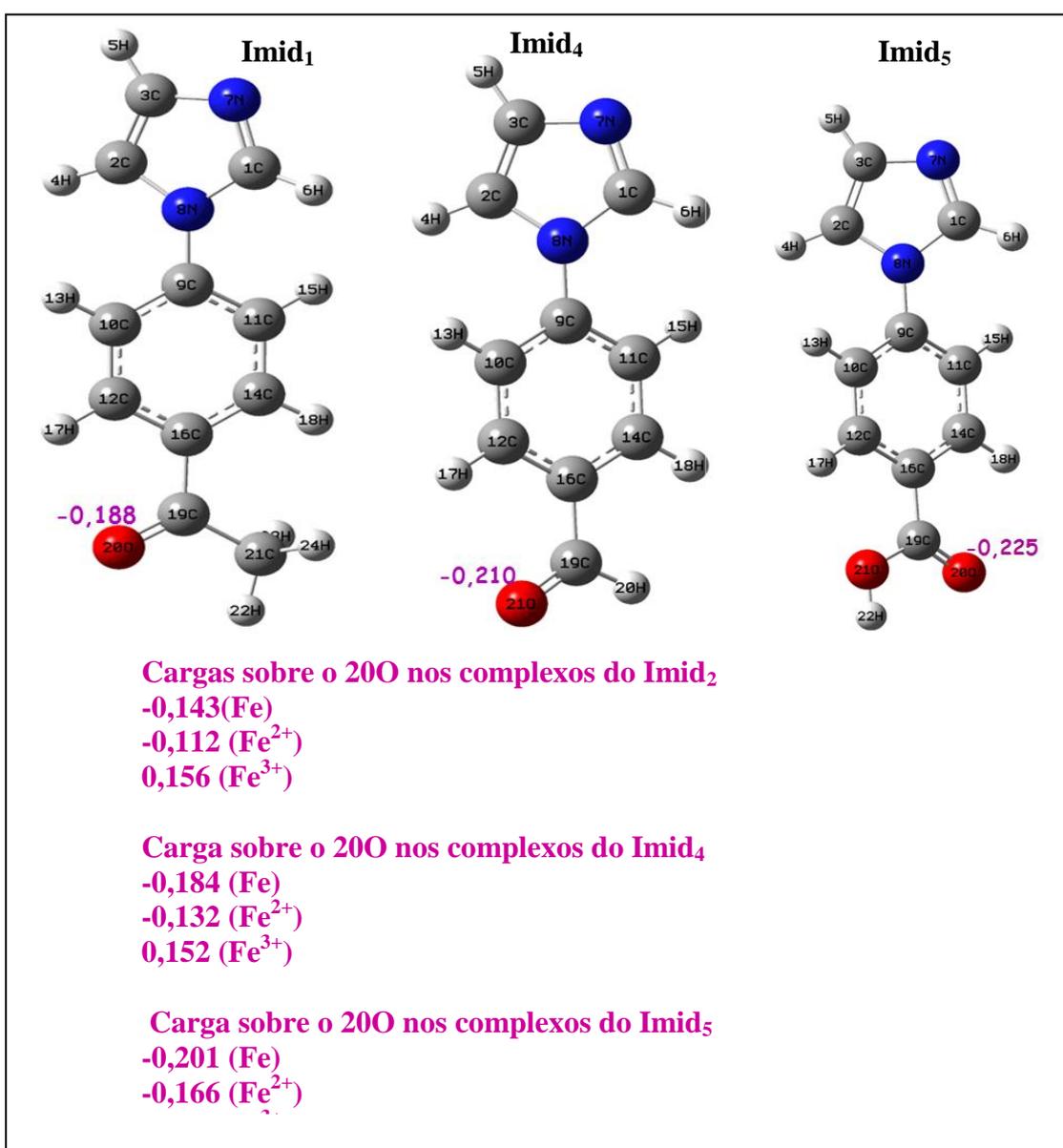


Figura 5.44: Carga de Mulliken sobre o átomo 20O nos compostos Imid<sub>2</sub>, Imid<sub>4</sub> e Imid<sub>5</sub> e seus derivados.

O átomo de Fe, por sua vez, tem sua carga apenas levemente diminuída na formação dos complexos neutros com as várias espécies moleculares, Figuras 5.45. Isto indica uma interação fraca, que se reflete nos valores relativamente pequenos (em módulo) de energia de interação e nas distâncias relativamente grandes de ligação N7-Fe, Tabela 5.5.

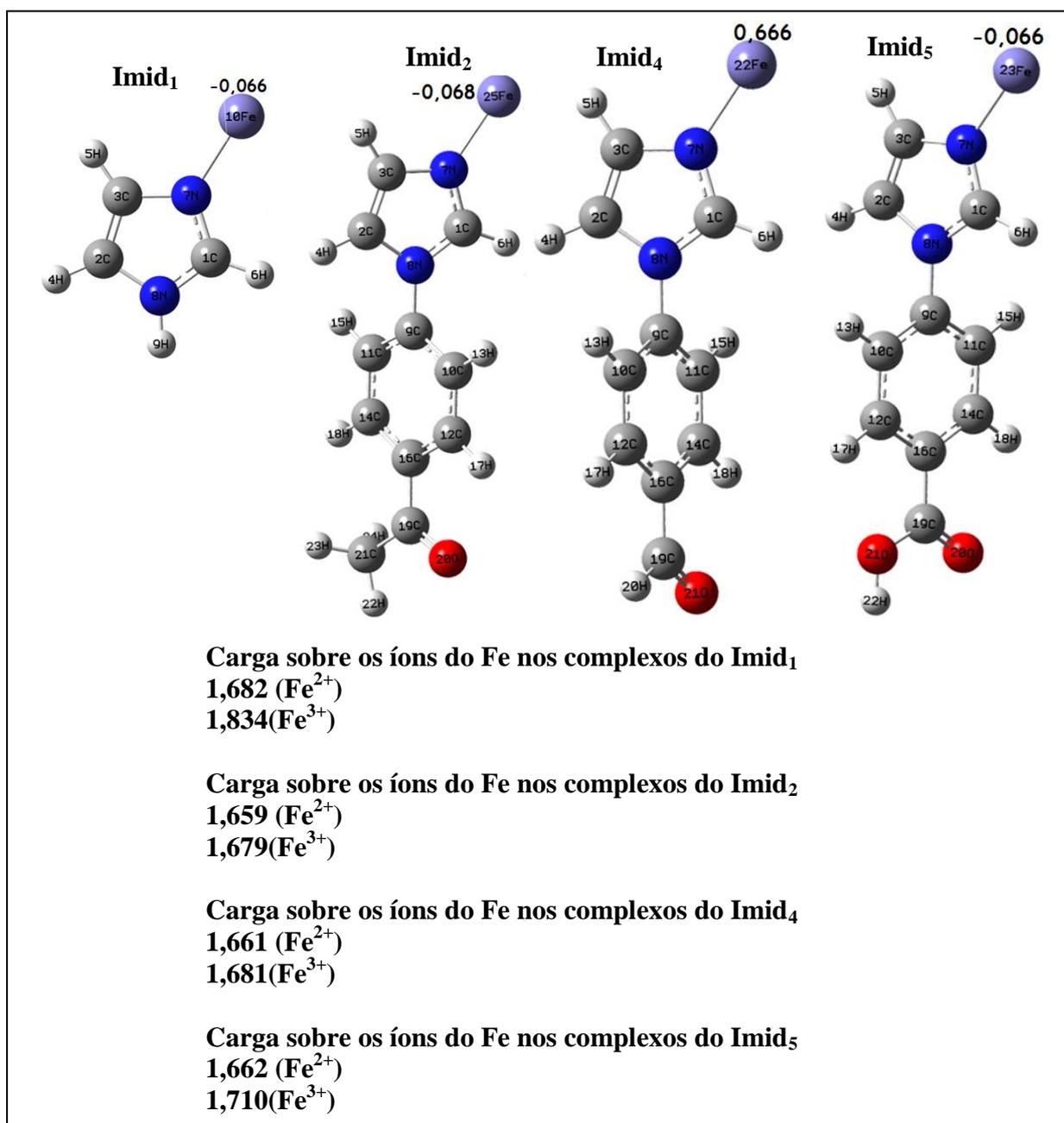


Figura 5.45: Carga de Mulliken sobre o átomo de Fe nos compostos Imid<sub>1</sub>, Imid<sub>2</sub>, Imid<sub>4</sub> e Imid<sub>5</sub> e seus derivados.

É interessante notar que a ordem de grandeza das energias de interação com o Fe é a mesma para o imidazol e seus derivados; a deslocalização  $\pi$  da nuvem eletrônica torna os derivados mais estáveis que o imidazol. Este padrão se repete para os complexos carregados, com valores de energia de interação muito maiores (em módulo) e distâncias de ligação menores.

Vale à pena notar que a carga sobre o íon  $\text{Fe}^{2+}$  nos complexos varia entre +1,659 a +1,682. Esses valores não se modificam apreciavelmente nos íons  $\text{Fe}^{3+}$ , Figura 5.45. Entretanto, o íon  $\text{Fe}^{3+}$  é certamente menor que o íon  $\text{Fe}^{2+}$ , e a densidade de carga deve ser, correspondentemente maior. Isso provoca uma interação atrativa muito maior, que se reflete nos valores muito elevados (em módulo) das energias de interação, Tabela 5.5.

Desta forma podemos chegar à conclusão que o processo de adsorção é facilitado pela deslocalização dos elétrons  $\pi$  da nuvem eletrônica dos complexos formados.

De acordo com as eficiências obtidas experimentalmente, o Imid<sub>4</sub> é considerado o melhor inibidor. Este fato é corroborado através dos valores da energia do LUMO, da lacuna HOMO-LUMO e da dureza que para essa molécula, foram menores que as demais. Além disso, conforme já mencionado, no Imid<sub>4</sub> o grupo CO está ligado a um H, enquanto que no Imid<sub>2</sub>, o H é substituído pelo grupo CH<sub>3</sub> e no Imid<sub>5</sub> pelo grupo OH.

Tanto o grupo metil quanto a hidroxila são retiradores de elétrons mais eficientes que o H. Por este motivo, a circulação de carga na molécula do Imid<sub>4</sub> é mais efetiva permitindo que este composto se adsorva mais facilmente sobre a superfície do ferro e conseqüentemente a inibição da corrosão será favorecida.

Por outro lado, tanto no Imid<sub>2</sub> como no Imid<sub>5</sub>, os grupos retiradores de elétrons puxam a carga para si, tornando a circulação da mesma mais difícil e por sua vez prejudicando a adsorção desses compostos na superfície do metal.

Outro fato importante a ser levantado é o efeito estérico. No Imid<sub>2</sub>, a possibilidade de rotação do grupo CH<sub>3</sub> em torno da ligação C-C provoca um impedimento estérico que não ocorre no Imid<sub>5</sub>.

Este efeito entrópico irá competir com o efeito de deslocalização da carga e o balanço entre os dois efeitos só pode ser calculado mediante a variação da função de Gibbs do processo. Os dados experimentais indicam ser o Imid<sub>5</sub> mais eficiente como inibidor do que o Imid<sub>2</sub>. Isso indica que o impedimento estérico devido à presença do grupo volumoso CH<sub>3</sub> não favorece a inibição.

Uma ilustração dos inibidores, Imid<sub>2</sub>, Imid<sub>4</sub> e Imid<sub>5</sub> adsorvidos sobre a superfície do eletrodo de ferro é mostrada nas Figuras 5.46 -5.48, respectivamente.

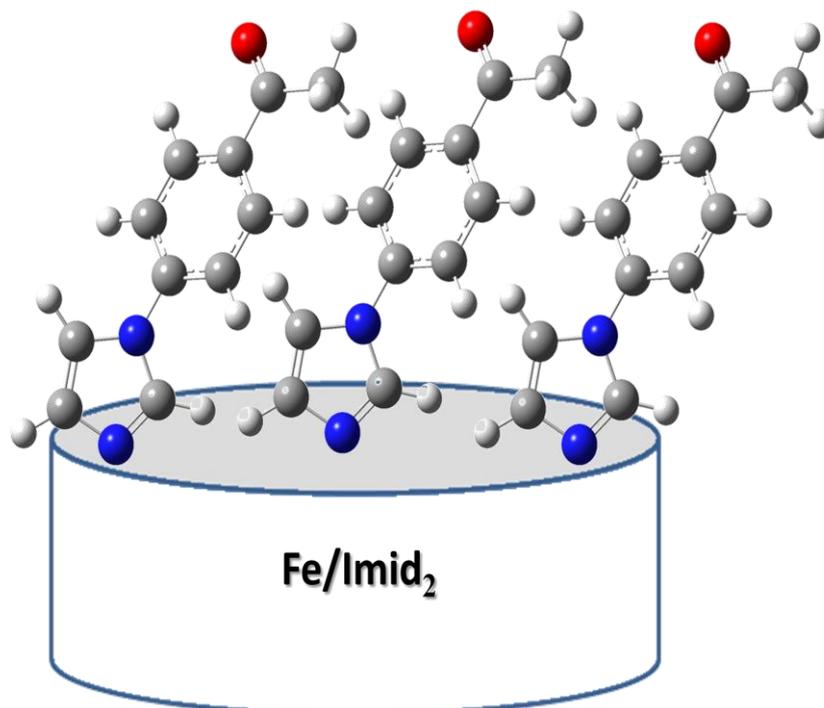


Figura 5.46: Adsorção lateral do Imid<sub>2</sub> sobre a superfície do eletrodo de ferro.

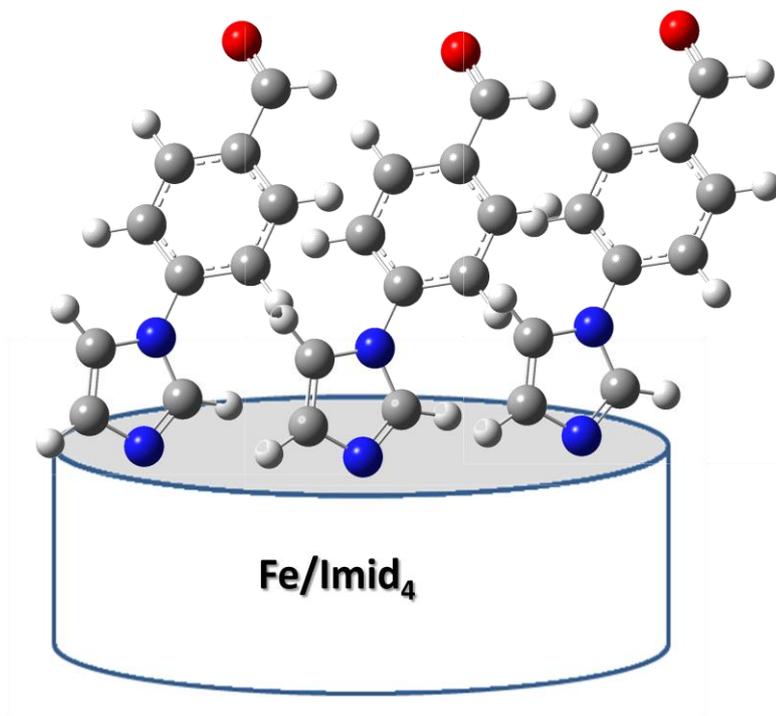


Figura 5.47: Adsorção lateral do Imid<sub>4</sub> sobre a superfície do eletrodo de ferro

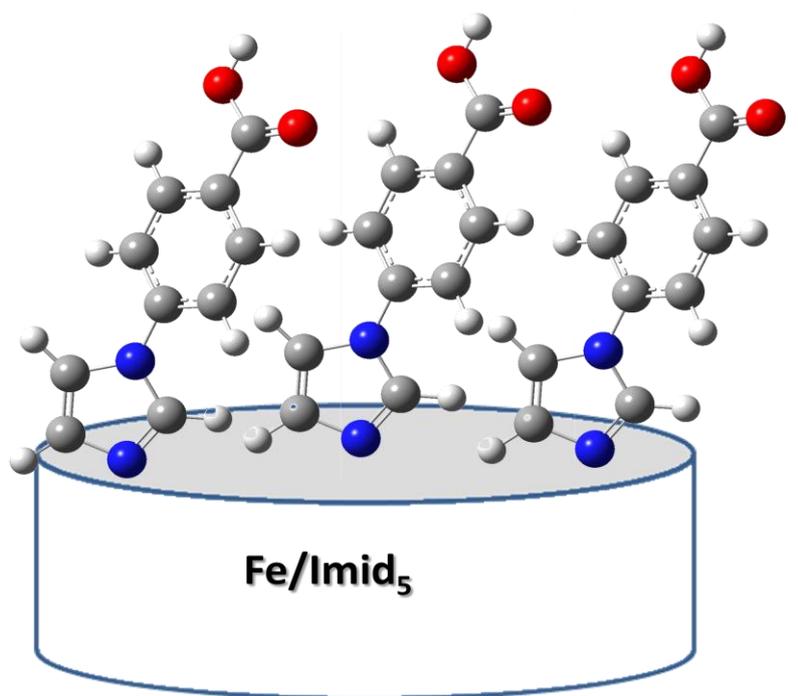


Figura 5.48: Adsorção lateral do Imid<sub>5</sub> sobre a superfície do eletrodo de ferro.

Tabela 5.6: Cargas de Mulliken sobre a molécula do Imid<sub>1</sub> e seus complexos

Átomos	Imid <sub>1</sub>	Imid <sub>1</sub> -Fe	Imid <sub>1</sub> -Fe <sup>2+</sup>	Imid <sub>1</sub> -Fe <sup>3+</sup>
1 C	-0,412	-0,317	-0,183	0,007
2 C	-0,237	-0,208	-0,141	0,065
3 C	-0,291	-0,183	-0,040	0,088
4 H	0,262	0,271	0,321	0,378
5 H	0,256	0,276	0,300	0,352
6 H	0,242	0,253	0,292	0,352
7 N	0,042	-0,201	-0,546	-0,467
8 N	-0,248	-0,236	-0,179	-0,175
9 H	0,386	0,411	0,494	0,565
10 Fe		-0,066	1,682	1,834

Tabela 5.7: Cargas de Mulliken sobre a molécula do Imid<sub>2</sub> e seus complexos

Átomos	Imid <sub>2</sub>	Imid <sub>2</sub> -Fe	Imid <sub>2</sub> -Fe <sup>2+</sup>	Imid <sub>2</sub> -Fe <sup>3+</sup>
1 C	-0,412	-0,323	-0,214	-0,188
2 C	-0,103	-0,101	-0,066	-0,054
3 C	-0,352	-0,247	-0,099	-0,083
4 H	0,279	0,288	0,330	0,332
5 H	0,262	0,278	0,295	0,306
6 H	0,240	0,255	0,287	0,289
7 N	0,063	-0,176	-0,522	-0,468
8 N	0,021	-0,0169	-0,039	-0,090
9 C	-0,143	-0,101	-0,041	-0,038
10 C	-0,239	-0,209	-0,157	-0,122
11 C	-0,315	-0,273	-0,238	-0,199
12 C	-0,140	-0,160	-0,177	-0,050
13 H	0,288	0,285	0,283	0,306
14 C	-0,0231	-0,056	-0,056	-0,016
15 H	0,285	0,282	0,286	0,306
16 C	0,019	0,072	0,053	0,130
17 H	0,318	0,314	0,329	0,307
18 H	0,290	0,290	0,307	0,316
19 C	-0,320	-0,365	-0,322	-0,332
20 O	-0,188	-0,143	-0,112	0,156
21 C	-0,236	-0,230	-0,222	-0,137
22 H	0,192	0,187	0,208	0,244
23 H	0,108	0,108	0,115	0,206
24 H	0,108	0,109	0,112	0,203
25 Fe		-0,068	1,659	1,676

Tabela 5.8: Cargas de Mulliken sobre a molécula do Imid<sub>4</sub> e seus complexos.

Átomos	Imid <sub>4</sub>	Imid <sub>4</sub> -Fe	Imid <sub>4</sub> -Fe <sup>2+</sup>	Imid <sub>4</sub> -Fe <sup>3+</sup>
1 C	-0,412	-0,318	-0,218	-0,188
2 C	-0,104	-0,072	-0,068	-0,055
3 C	-0,351	-0,272	-0,097	-0,081
4 H	0,279	0,258	0,330	0,332
5 H	0,263	0,232	0,296	0,307
6 H	0,240	0,258	0,287	0,290
7 N	0,064	-0,178	-0,521	-0,467
8 N	0,017	0,030	-0,046	-0,100
9 C	-0,163	-0,105	-0,056	-0,057
10 C	-0,253	-0,260	-0,157	-0,105
11 C	-0,216	-0,235	-0,166	-0,123
12 C	-0,051	-0,194	-0,212	-0,129
13 H	0,287	0,251	0,288	0,311
14 C	-0,221	-0,034	-0,110	0,020
15 H	0,288	0,269	0,283	0,308
16 C	0,090	0,137	0,124	0,074
17 H	0,315	0,272	0,299	0,310
18 H	0,283	0,301	0,328	0,312
19 C	-0,311	-0,392	-0,321	-0,107
20 H	0,167	0,172	0,208	0,313
21 O	-0,210	-0,184	-0,132	0,152
22 Fe		0,666	1,661	1,681

Tabela 5.9: Cargas de Mulliken sobre a molécula do Imid<sub>5</sub> e seus complexos.

Átomos	Imid <sub>5</sub>	Imid <sub>5</sub> -Fe	Imid <sub>5</sub> -Fe <sup>2+</sup>	Imid <sub>5</sub> -Fe <sup>3+</sup>
1 C	-0,410	-0,314	-0,215	-0,190
2 C	-0,099	-0,099	-0,067	-0,057
3 C	-0,352	-0,250	-0,094	-0,079
4 H	0,279	0,287	0,330	0,331
5 H	0,263	0,274	0,296	0,306
6 H	0,241	0,261	0,287	0,290
7 N	0,065	-0,180	-0,519	-0,496
8 N	0,024	-0,014	-0,052	-0,102
9 C	-0,154	-0,108	-0,041	-0,049
10 C	-0,280	-0,244	-0,189	-0,138
11 C	-0,244	-0,212	-0,172	-0,144
12 C	0,001	-0,033	-0,049	-0,018
13 H	0,287	0,285	0,290	0,308
14 C	-0,075	-0,093	-0,106	0,014
15 H	0,289	0,287	0,286	0,307
16 C	-0,029	-0,006	-0,022	0,017
17 H	0,319	0,320	0,337	0,333
18 H	0,315	0,316	0,331	0,309
19 C	-0,190	-0,187	-0,127	0,016
20 O	-0,225	-0,201	-0,166	0,105
21 O	-0,469	-0,469	-0,469	-0,327
22 H	0,445	0,447	0,471	0,555
23 Fe		-0,066	1,662	1,710

## CONCLUSÕES

- ✓ O imidazol e seus derivados atuam como inibidores anódicos da corrosão do ferro em meio de NaCl 3,5%,
- ✓ Os inibidores Imid<sub>1</sub>, Imid<sub>3</sub> e Imid<sub>6</sub> apresentam um patamar de corrente controlado pela difusão molecular. A espessura do filme formado não varia com a velocidade de rotação;
- ✓ As moléculas se adsorvem na superfície do ferro via adsorção química e essa adsorção obedece à isoterma de adsorção de Langmuir;
- ✓ Os inibidores se adsorvem sobre o metal na sua forma desprotonada;
- ✓ As curvas de polarização sugerem a presença de dois possíveis mecanismos de atuação entre os inibidores estudados: um quando existe um patamar de corrente e outro quando este patamar não é observado,
- ✓ Os Imid<sub>1</sub>, Imid<sub>3</sub> e Imid<sub>4</sub> foram os melhores inibidores dentre as diferentes moléculas estudadas,
- ✓ As correlações entre as propriedades estruturais dos compostos e as eficiências dos mesmos foram apenas obtidas para aqueles compostos que possuem um mesmo grupo químico que os caracterizam (a carbonila),
- ✓ Mais de um parâmetro químico-quântico é necessário para caracterizar a atividade inibidora de uma molécula,
- ✓ Os valores das energias de interação sugerem que a formação de complexos entre os compostos e o Fe<sup>3+</sup> é mais favorável que com o Fe<sup>2+</sup>,
- ✓ O Imid<sub>4</sub> é melhor inibidor que o Imid<sub>2</sub> e o Imid<sub>5</sub> porque a sua estrutura molecular permite uma maior deslocalização dos elétrons o que facilita a adsorção do mesmo sobre a superfície do metal,

- ✓ O impedimento estérico causado pela livre rotação do grupo  $\text{CH}_3$  no  $\text{Imid}_2$  não favorece a inibição, tornando-o menos eficiente que o  $\text{Imid}_5$ ,

### **SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

- Verificar se os derivados do imidazol estudados neste trabalho atuam com inibidores de corrosão em um meio ácido e em caso positivo comparar o mecanismo de atuação dos inibidores neste meio com o meio neutro já testado.
- Investigar a influência da temperatura.
- Testar mais derivados do imidazol com semelhanças químicas com o Imid<sub>3</sub> e Imid<sub>6</sub> para entendermos o mecanismo de inibição desses compostos.
- Adicionar mais átomos de ferro nas moléculas, inclusive nos grupos funcionais das mesmas, para investigarmos de maneira mais efetiva as interações ocorridas entre os inibidores e a superfície do metal.
- Adicionar mais grupos químicos nas moléculas, para verificar teoricamente se a presença desses melhora o desempenho dos compostos com inibidores de corrosão e assim propor futuramente a síntese desses compostos a serem testados experimentalmente.

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] GARSANY, Y., PLETCHER, D. and HEDGES. B. “Speciation and electrochemistry of brines containing acetate ion and carbon dioxide”. *Journal of electroanalytical chemistry*, v 538-539, pp 285-297. 2002.
- [2] EL- NAGGAR, M. M. “Corrosion inhibition of mild steel in acidic medium by some sulfa drugs compounds.” *Corrosion Science*, v 49, pp 2226-2236. 2007.
- [3] CRUZ, J., MARTÍNEZ, R., GENESCA, J., *et al.* “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,mes. 2004.
- [4] LARABI, L., BENALI, O., MEKELLECHE, S. M., *et al.* “2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid” *Applied Surface Science*, v 253, pp 1371-1378. 2006.
- [5] 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.
- [6] WAHDAN. M. H and GAMMA. G. K. “Effect of copper cation on electrochemical behaviour of steel in presence of imidazole in acid medium” *Materials Chemistry and Physics*, v 47, pp 176-183. 1997.
- [7] BENTISS, F., LAGRENEE, M., TRAISNEL, M., *et al.*,”The corrosion inhibition of mild steel in acidic media by a new triazole derivative” *Corrosion science*, v 41, pp 789-803. 1999.

- [8] BRADY, J. E. e SENESE, F. *Química: A matéria e suas transformações v 1*. 5.ed, Nova York, editora LTC, 2009.
- [9] GECE. G. “The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies.” *Corrosion Science*, v 50, pp 2981-2992. 2008.
- [10] WANG, HUI-LONG., FAN, HONG-BO e ZHENG, JIA-SHEN. “Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid solution by a mercapto-triazole compound” *Materials chemistry and physics*, v 77, pp 655- 661. 2002.
- [11] BEREKET.G, PAKDIL, S. and OGRETIR, C., “Determination of inhibition effects of various imidazole derivatives on copper corrosion in 0.1 M HCl media” *Corrosion Engineering Science and Technology*, v 42, pp 253-259.
- [12] DAFALI, A., HAMMOUTI, B., AOUNITI, A., *et al.* “2- Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor of copper in aerated 3% NaCl solution” *Annales Chimie des Science Matériaux*, v 25, pp 437-446. 2000.
- [13] STUPNIEŠEK-LISAC, E., GAZIVODA, A. and MADŽARAC, M., “Evaluation of non- toxic corrosion inhibitors for copper in sulphuric acid”. *Electrochimica Acta*, v 47, pp 4189-4194.2002.
- [14] DA-QUAN ZHANG, LI-XIN GAO and GUO-DING ZHOU., “ Inhibition of copper corrosion in hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mecapto grup”. *Corrosion science*, v 46, pp 3031-3040. 2004.
- [15] GASPARAC, R., MARTIN, C. R., STUPNIEŠEK-LISAC, E *et al* “In situ and Ex situ Studies of Imidazole and its derivatives as copper corrosion

- inhibitors. II. AC impedance, XPS, and SIMS Studies” *Journal of the Electrochemical Society*” v 147, pp 991-998.2000.
- [16] GASPARAC, R., MARTIN, C .R., and STUPNIEŠEK-LISAC, E., “In Situ studies of Imidazole and its derivatives as copper corrosion inhibitors. I. Activation Energies and Thermodynamics of Adsorption” *Journal of the Electrochemical Society*, v 147, pp 548-551. 2000.
- [17] HOFMANN, K. *Imidazole and its derivatives*, Interscience Publishers, Inc, New york, 1953 *apud in* 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.
- [18] SRHIRI, A., ETMAN, M. and DEBOSI, F., “Electro and physicochemical study of corrosion inhibition of carbon steel in 3% NaCl by alkyimidazoles” *Electrochimica Acta*, v 41, pp 429-437. 1996.
- [19] 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.
- [20] OTMACIC, H. and STUPNIEŠEK-LISAC, E. “Copper corrosion inhibitors in near neutral media” *Electrochimica Acta*, v 48, pp 985-991. 2003.
- [21] CURKOVIC, H. O., STUPNIEŠEK-LISAC, E and TAKENOUTI, H. “Electrochemical quartz crystal microbalance and electrochemical impedance spectroscopy study of copper corrosion inhibition by imidazole.” *Corrosion Science*, v 51, pp 2342-2348. 2009.
- [22] BERKET, G., HUR, E. and OGRETIR, C. “Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron acidic

- medium” *Journal of molecular structure (Theochem)*, v 578, pp 79-88. 2002.
- [23] OGRETIR, C., ÇALIS, S., and BEREKET, G., “A theoretical approach to search inhibition mechanism of corrosion via metal-ligand interaction for some imidazole derivatives” *Journal of molecular structure (Theochem)*, v 635, pp 229-237. 2003.
- [24] BENALI, O., LARABI, L., TRAISNEL, M. *et al* “Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsorption on carbon steel in 1 M HClO<sub>4</sub>”. *Applied Surface Science*, v. 253, pp 6130- 6139. 2007.
- [25] ÁLVAREZ-BUSTAMANTE, R., NEGRÓN-SILVA,G., ABREU-QUIJANO,M., *et al* “ Electrochemical study of 2-mercaptoimidazole as a novel corrosion inhibitor for steels,” *Electrochimica Acta*, v 54, pp 5393-5399. 2009.
- [26] ALJOURANI, J., RAEISSI, K. and GOLOZAR, M.A., “ Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution,” *Corrosion science*, v 51, pp 1836-1843. 2009.
- [27] ZHANG, Z., CHEN, S., LI, Y *et al* “A study of the inhibition of iron corrosion by imidazole and its derivatives self-assembled films,” *Corrosion Science*, v 51, pp 291-300. 2009.
- [28] KHALED, K. F. “Studies of iron corrosion inhibition using chemical, electrochemical and computer simulation techniques,” *Electrochimica Acta*, v 55, pp 6523-6532. 2010.

- [29] AMAR, H., TOUNSI, A., and 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.
- [30] GENTIL, V. “Corrosão”, 4.ed; Cap 19, Rio de Janeiro-Brasil, LTC Editora,2003.
- [31] TICIANELLI, E. A e GONZALEZ, E. R. *Eletroquímica: princípios e aplicações*, 2.ed; Cap 3.3, são Paulo- Brasil, Editora da Universidade de são Paulo, 2005.
- [32] MAINIER, F. B. and DA SILVA, R. C. M. “As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente.” *ENGEVISTA*, v 6, pp 106-112. 2004.
- [33] DARRIN, M.,“Corrosion inhibition with chromate - Gas processing plants and refineries”. *Oil & Gas J* ,p p.156-161. 1949 *apud in* MAINIER, F. B. e DA SILVA, R. C. M. “As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente.” *ENGEVISTA*, v 6, pp 106-112. 2004.
- [34] EVANS, U.R. *Journal Chemical Society and Chemical Industrial*, v 46, pp 357. 1927 *apud in* MAINIER, F. B. e DA SILVA, R. C. M. “As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente.” *ENGEVISTA*, v 6, pp 106-112. 2004.
- [35] MAINIER, F. B. *Inibidor de corrosão*. Disponível em: <http://www.ebah.com.br/inibidores-de-corrosao-mainier-pdf-a9217.html>, acesso em: 17 de maio. 2010, 10:20.
- [36] LIU, X., CHEN, S., MA. H., *et al.* “Protection of iron corrosion by stearic acid and stearic imidazoline self-assembled monolayers”*Applied Surface Science*, v 253, pp 814-820. 2006.

- [37] AI, J. Z., GUO, X. P., QU, J. E., et al “Adsorption behavior and synergistic mechanism of a cationic inhibitor and KI on the galvanic electrode”. *Colloids and surfaces*, v 281, pp 147- 159. 2006.
- [38] OLIVARES-XOMELT, O., LIKHANOVA, N. V., DOMÍNGUEZ-AGUILAR, M. A.,*et al.* “ Surface analysis of inhibitor films formed by imidazolines and amides on mild steel in an acidic environment”. *Applied surface science*, v 252, pp 2139-2152. 2006.
- [39] <http://www.mundodoquimico.hpg.ig.com.br/inibidores.htm>, acesso em: 17 de maio. 2010, 11:00.
- [40] OBOT, I. B., OBI-EGBEDI, N. O. and UMOREN, S. A. “The synergistic inhibitive effect and some quantum parameters of 2,3-diaminonaphtalene and iodide ions on the hydrochloric acid corrosion of aluminium”. *Corrosion science*, v 51, pp 276-282. 2009.
- [41] ALI, S. A., EL-SHAREEF. A. M., AL-GHAMDI, R. F., *et al.* “The Isoxazolinines: the effects of steric factor and hydrophobic chain length on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium” *Corrosion Science*, v 47, pp. 2659-2678. 2005.
- [42] RUTHVEN, D. M., “Principles of Adsorption and Adsorption Process”, Ed. John Wiley&Sons, New York, 1984.
- [43] GENOVEZ, M. C., PINTO, E. M. and ÂNGELO, A. C. D. *Estudo da influência do grupo amino com inibidor de corrosão para o aço VC1020.* Disponível em: <http://www.aaende.org.ar/sitio/biblioteca/material/PDF/COTE248.PDF>, acesso em 17 de maio. 2010, 12:45.

- [44] FUGIVARA, C. S., BENEDETTI, A. V., GARCIA, R., *et al.* *Ação de inibidores voláteis de corrosão (IVC) na proteção de chapas de aço com revestimentos de zinco.* Disponível em: <http://www.aaende.org.ar/sitio/biblioteca/material/PDF/COTE248.PDF>, acesso em 17 de maio. 2010, 12:53.
- [45] ZHANG, DA-QUAN., AN, ZHONG-XUN., PAN, QING-YI., *et al.* “Comparatives study of bis-piperidiniummethyl- urea and mono-piperidiniummethyl-ureas volatile corrosion inhibitor for mild steel”. *Corrosion Science*, v 48, pp 1437-1448. 2006.
- [46] ZHANG, DA-QUAN., GOA, LI-XIN e ZHOU, GUO-DING.,” Self-assembled urea-amine compound as vapor phase corrosion inhibitor for mild steel”. *Surface & coatings technology*, v 204, pp 1646-1650. 2010.
- [47] BEREKET, G., OGRETIR, C., and YURT, A. “Quantum mechanical calculations on some 4-methyl-5-substituted imidazole derivatives as acidic corrosion inhibitor for zinc” *Journal of molecular structure (Theochem)*, v 571, pp 139-145. 2001.
- [48] SAUTO, C. R. O e DUARTE, H. C. *Aminas.* Disponível em: <http://www.agracadaquimica.com.br/quimica/arealegal/outros/181.pdf>, acesso em 23 de junho. 2010, 14:18.
- [49] SOLOMONS, T. W. G and FRYHLE. C.B. “Química orgânica vol 1”, 8. Ed; Cap 8, USA, editora LTD, 2004.
- [50] BENALI, O., LARABI, L., TABTI, B., *et al* “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.

- [51] MURALIDHARAN, S., PHANI, K. L. N., PITCHUMANI, S., *et al* “Polyamino-benzoquinone polymers: A new class of corrosion inhibitors for mild steel” *J. of the electrochemical society*, v 142, pp 1478- 1483. 1995.
- [52] HACKERMAN. N, HURD. R. M, In: proc. Int. congress of metallic corrosion, Butterworths, London, pp 166. 1962 *apud in* ALI, S. A, EL-SHAREEF. A. M, AL-GHAMDI. R. F and SAEED. M. T. “The Isoxazolinines: the effects of steric factor and hydrophobic chain length on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium” *Corrosion Science*, v 47, pp. 2659-2678. 2005.
- [53] ZAGO, S.F e VIEIRA, E. M. “Adsorção/Dessorção do explosivo tetril em turfa em argissolo vermelho amarelo”. *Química Nova*, v 27, pp 849-854. 2004.
- [54] Disponível em <http://www.icp.csic.es/cyted/Monografias>, acesso em 07 de setembro. 2010, 12:01.
- [56] CURKOVIC, H. O., STUPNISEK-LISAC, E. and TAKENOUTI, H. “The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper”. *Corrosion Science*, v 52, pp 398-405. 2010.
- [56] MATOS, J.B., D’ELIA, E., BARCIA, O. E., *et al* “Rotating disc and hemispherical electrodes for copper dissolution study in hydrochloric solution in the presence of benzotriazole” *Electrochimica Acta*, v 46, pp 1377-1383. 2001.
- [57] YOUNDA, R., NISHIHARA, H., and ARAMAKI, K. “A SERS study on inhibition mechanisms of benzotriazole and its derivatives for copper

- corrosion in sulphate solutions” *Corrosion Science*, v 28, pp 87-96. 1988.
- [58] FINŠGAR, M. and MILOŠEV, I. “Inhibition of copper by 1,2,3-benzotriazole: A review”. *Corrosion science*, v 52, pp 2737-2749. 2010.
- [59] AL KHARAFI, F. M., ABDULLAH, A. M., GHAYAD, I. M., *et al.* “Effect of sulfide pollution on the stability of the protective film of benzotriazole on copper” *Applied surface science*, v 253, pp 8986-8991. 2007.
- [60] KOSE, T., MILOSEV, I., and PIHLAR, B., “Benzotriazole as an inhibitor of brass corrosion in chloride solution” *Applied surface science*, v 253, pp 8863-8873. 2007.
- [61] WU, Y. C., ZHANG, P., PICKERING, H. W., *et al.* *J. of the electrochemical society*, V 140, pp 2791. 1993 *apud in* DA-QUAN ZHANG, LI-XIN GAO and GUO-DING ZHOU., “ Inhibition of copper corrosion in hydrochloric acid solution by heterocyclic compounds containing a mecapto grup”. *Corrosion science*, v 46, pp 3031-3040. 2004.
- [62] POPOVA, A., “Temperature effect on mild steel corrosion in acid media in presence of azole” *corrosion science*, v 49, pp 2144-2158. 2007.
- [63] OBOT, I. B., and OBI-EGBEDI, N. O., “Theoretical study of benzimidazole and its derivatives and their potential activity,” *Corrosion Science*,v 52, pp 657-660. 2010.
- [64] ARSLAN, T., KANDERMIRLI, F., EBENSO, E.E., *et al* “Quantum chemical studies on the corrosion inhibition of some sulphonamides on mild steel in acidic medium.” *Corrosion science*, v 51, pp 35-47. 2009.

- [65] DUARTE, H. A. “Índices de reatividade química a partir da teoria do funcional de densidade: formalismo e perspectiva”. *Química Nova*, v 24, pp 501-508. 2001.
- [66] EL ASHRY, EL SAYED H., EL NEMR, A., *et al.* “Corrosion inhibitors part V: QSAR of benzimidazole and 2-substituted derivatives as corrosion inhibitors by using the quantum chemical parameters.” *Progress in organic coatings*, v 61, pp 11-20. 2008.
- [67] ARROIO, A. e HONÓRIO, K. M. “Propriedades químico-quânticas empregadas em estudos das relações estrutura-atividade”. *Química Nova*, v 33, pp 694-699. 2010.
- [68] OGRETIR, C. and YARLIGAN, S. “AM1, PM3 and MNDO study of the tautomerism of 2-, 4- or 5- imidazolones and their thio- and azo-analogs” *Journal of molecular structure (Theochem)*, v 366, pp 227-231. 1996.
- [69] MASOUD, M. S., AWAD, M. K., SHAKER, M. A., *et al* “The role of structure chemistry in the inhibitive performance of some aminopyrimidines on the corrosion of steel”. *Corrosion science*, v 52, pp 2387-2396. 2010.
- [70] DUARTE, H. A. *Ligações química: ligações iônica, covalente e metálicas. cadernos temáticos de química nova na escola*. Disponível em: <http://qnesc.sbq.org.br/online/cadernos/04/ligações.pdf>, acesso em 26 de fev. 2010, 12:10.
- [71] MARTINEZ, S. and ŠTAGLJAR, I. “Correlation between the molecular structure and the corrosion inhibition efficiency of chestnut tannin in

- acidic solutions”. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, v 640, pp 167-174. 2003.
- [72] AHAMAD, I., PRASAD, R., QUARAISHI, M.A., “Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions”. *Corrosion science*, v 52, pp 933-942. 2010.
- [73] OBOT, I. B. and OBI-EGBEDI, N.O., “Adsorption properties and inhibition of steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazoles: Experimental and theoretical investigation”, *Corrosion science*, v 52, pp 198-204. 2010.
- [74] SANT’ANNA, C. M.R, “Glossário de termos usados no planejamento de fármacos (Recomendação da IUPAC para 1997)” *Química Nova*, v 25, pp 505-512. 2002.
- [75] CAMPOS, R. B. *Cálculos mecânicos-quanticos de espectros vibracionais de compostos intercalados em caulinitas*. Dissertação de M.Sc, UFPR, Curitiba, PR, Brasil. 2007. Disponível em: [http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/1884/18765/1/Dissertacao\\_Renan\\_B\\_Campos.pdf](http://dspace.c3sl.ufpr.br/dspace/bitstream/1884/18765/1/Dissertacao_Renan_B_Campos.pdf), acesso em 01 de julho. 2010, 12: 02.
- [76] LEVINE, I. N. *Quantum chemistry*. 2d, New York, Pearson education S.A, 2001.
- [77] SANT’ANNA, C. M. R. *Métodos de modelagem molecular para estudo e planejamento de compostos biativos: Uma introdução*. Revista virtual de química, v 1, pp 49-57. 2009. Disponível em <http://www.uff.br/RVQ/index.php/rvq/article/viewArticle/13/33>, acesso em 01 de julho. 2010, 10:22.

- [78] BAIERLE, R. J e ROSSO, E. F. *Métodos de cálculos de estrutura eletrônica de materiais nanoestruturados*,. Disponível em: <http://www.ufsm.br/pgfisica/mc1.pdf>, acesso em 01 de julho. 2010, 11:20.
- [79] Disponível em [www.chemkeyes.com](http://www.chemkeyes.com) acessado em 25 de Janeiro de 2008.
- [80] ATKINS, P e PAULA, J *Estrutura Atômica e Espectros Atômicos Físico-Química* vol 2. 7ª ed, cap 13, USA, editora LTC.2002.
- [81] MENDES, J. O. *Estudo teórico da estrutura e reatividade do imidazol e da imidazolina*. Dissertação de M.Sc., IQ/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2008.
- [82] FILHO, E. B. A. *Estudo conformacional de adutos de baylishillman com atividades biofarmacológicas*. Dissertação de M. Sc., DQI/ UFPB, João Pessoa, PB, Brasil. 2008. Disponível em: [http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select\\_action=&co\\_obra=109719](http://www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/DetalheObraForm.do?select_action=&co_obra=109719) , acesso em 16de julho. 2010, 19:04.
- [83] ASTM G1- 03 Standard Practices for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens.
- [84] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, V.G. Zakrzewski, J.A. Montgomery Jr., R.E. Stratmann, J.C. Burant, S. Dapprich, J.M. Millam, A.D. Daniels, K.N. Kudin, M.C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G.A. Petersson, P.Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. Cioslowski, J.V. Ortiz, A.G. Baboul, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.

- Gomperts, R.L.Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M.Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres,C.Gonzalez, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, J.A. Pople, Gaussian 98, Revision A.7,Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998.
- [85] BAHRAMI, M. J., HOSSEINI, S. M. A and PILVAR, P. “Experimental and theoretical investigation of organic compounds as inhibitors for mild steel corrosion in sulfuric acid medium”. *Corrosion science*, v 52, pp 2793-2803. 2010.
- [86] OBOT, I. B and OBI-EGBEDI, N. O., “Fluconazole as an inhibitor for aluminium corrosion in 0.1 M HCl”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, v 330,pp 207-212. 2008.
- [87] OBOT, I. B and OBI-EGBEDI, N. O. “ Indeno-1-one [2,3-b] quinoxaline as an effective inhibitor for the corrosion of mild steel in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution”. *Materials Chemistry and Physics*, v 122, pp 325-328. 2010.
- [88] KHALED, K. F., BABIĆ-SAMARDŽIJA, K. and HACKERMAN, N. “Theoretical study of the structural effects of polymethylene amines on corrosion inhibition of iron in acid solution”. *Electrochimica Acta*, v 50, pp 2515-2520. 2005.
- [89] WANG, D., LI, S. YING, Y., *et al* “Theoretical and experimental studies of structures and inhibition efficiency of imidazoline derivatives”. *Corrosion science*, v 41, pp 1911-1919. 1999.
- [90] LUKOVITS, I, KÁLMÁN, E and ZUCCHI, F., “Corrosion inhibitors- correlation between electronic structure and efficiency”. *Corrosion*, v 57, pp 3-8. 2001