

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO

SÍNTESE, AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E TEÓRICA DA ATIVIDADE
ANTICORROSIVA DE CLORIDRATOS DE 4-FENIL-5-(X-FENIL)-1,3,4-
TIADIAZÓLIO-2-FENILAMINAS

CRISTIANE FRAUCHES DOS SANTOS

2013



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

SÍNTESE, AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL E TEÓRICA DA ATIVIDADE
ANTICORROSIVA DE CLORIDRATOS DE 4-FENIL-5-(X-FENIL)-1,3,4-
TIADIAZÓLIO-2-FENILAMINAS

CRISTIANE FRAUCHES DOS SANTOS

Sob orientação da Professora
Dra. Aurea Echevarria Aznar Neves Lima

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração Síntese Orgânica.

Seropédica, RJ
Abril de 2013

547

S237s

T

Santos, Cristiane Frauches dos, 1984-

Síntese e avaliação experimental e teórica da atividade anticorrosiva de cloridratos de 4-fenil-5-(X-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas / Cristiane Frauches dos Santos. - 2013.

168 f.: il.

Orientador: Aurea Echevarria Aznar Neves Lima.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Curso de Pós-Graduação em Química.

Bibliografia: f. 112-119.

1. Química orgânica - Teses. 2. Síntese orgânica - Teses. 3. Inibidores químicos - Teses. 4. Corrosão e anticorrosivos - Teses. I. Lima, Aurea Echevarria Aznar Neves, 1950- II. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro. Curso de Pós-Graduação em Química. III. Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

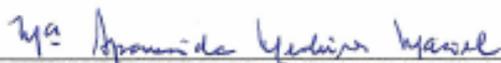
CRISTIANE FRAUCHES DOS SANTOS

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Ciências,
no curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração Síntese Orgânica.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 08/04/2013



Dr^a Aurea Echevarria Aznar Neves Lima (Departamento de Química – UFRRJ) – Orientadora



Dr^a Maria Aparecida Medeiros Maciel (Departamento de Química – UFRN)



Dr^a Marcia Cristina Campos de Oliveira (Departamento de Química – UFRRJ)

*Dedico este trabalho ao meu Deus todo
poderoso por ser tão bom e por todas graças
que um dia pedi ou pensei e alcancei.
Dedico também aos meus pais Antônio Carlos
e Eva Maria (Fátima) e ao meu irmão Thiago,
agradeço também pela oportunidade, incentivo
e apoio.*

AGRADECIMENTOS

À Deus, Senhor e Salvador para a vida eterna...muito obrigada Senhor, por Tua misericórdia infinita e sua proteção. Sua presença é fundamental em minha vida.

À minha família, que sempre esteve ao meu lado, me dando atenção e incentivo.

À Professora Aurea Echevarria, pela orientação, paciência, amizade e confiança dedicadas.

Aos meus amigos da UFRRJ, Carol, Marcela, Mariana, Danilo, Sabrina, Wagner e Renata, pela amizade, carinho, paciência e pelas aventuras depois da aula.

À todos os colegas do Laboratório 29, pelo auxílio e pela paciência.

À Carla, Camilla e ao André, pelo auxílio, paciência, conselhos e pela amizade.

À coordenação do curso de Pós-Graduação e a todos os funcionários pelas inúmeras colaborações.

À UFRRJ, pela oportunidade e qualidade de ensino.

À CAPES, pela bolsa recebida e auxílio no desenvolvimento desta Dissertação.

À banca examinadora, por aceitar o convite.

À todos aqueles que contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Principais absorções na região do IV para a 1,4-difeniltiossemicabazida.	74
Tabela 2: Deslocamentos químicos de RMN de ^1H em DMSO- d_6 como solvente, para os hidrogênios H-N da 1,4-difeniltiossemicarbazida.	75
Tabela 3: Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C em DMSO- d_6 , para a 1,4-defeniltiossemicarbazida.	76
Tabela 4: Rendimentos e tempo de reação para a obtenção dos cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-felinamina.	78
Tabela 5: Deslocamentos químicos de N-H nos espectros de RMN de ^1H obtidos em DMSO- d_6 dos cloridratos mesoiônicos sintetizados.	80
Tabela 6: Principais deslocamentos químicos dos carbonos nos espectros de RMN de ^{13}C obtidos em DMSO- d_6 para os cloridratos mesoiônicos sintetizados.	81
Tabela 7: Rendimentos obtidos para os mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminada.	83
Tabela 8: Principais deslocamentos químicos (δ) dos carbonos nos espectros de RMN de ^{13}C obtidos em DMSO- d_6 dos mesoiônicos sintetizados.	84
Tabela 9: Energias dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e do LUMO calculadas para os cloridratos mesoiônicos sintetizados.	85
Tabela 10: Energia dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e do LUMO para os mesoiônicos 22, 23, 24, 25 e 26.	86
Tabela 11: Coeficientes dos orbitais atômicos do HOMO para os cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina.	87
Tabela 12: Coeficientes dos orbitais atômicos do HOMO para os mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminada (22-26).	90
Tabela 13: Momentos de dipolo (μ) calculados para os cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (11-21) e mesoiônicos (22-26).	93
Tabela 14: Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios frente ao aço carbono AISI 1020 em solução de HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e na presença dos cloridratos mesoiônicos dissolvidos em metanol:água (7:3).	98
Tabela 15: Parâmetros eletroquímicos para aço carbono AISI 1020 em solução de HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e na presença dos cloridratos mesoiônicos dissolvidos em DMSO:água (7:3).	102

Tabela 16: Dados de impedância eletroquímica para aço carbono em 1,0 mol.L ⁻¹ HCl com os cloridratos mesoiônicos em diferentes concentrações dissolvidos em DMSO:água (7:3).	104
Tabela 17: Parâmetros de impedância eletroquímica para aço carbono em 1,0 mol.L ⁻¹ HCl com 12-15 em diferentes concentrações dissolvidos em metanol:água (7:3)......	107
Tabela 18: Eficiência dos cloridratos mesoiônicos como inibidores de corrosão nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância.	110

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: A corrosão envolve a diminuição da energia livre (PANNONI, et al, 2007). ...	22
Figura 2: Exemplo de um processo de corrosão química (MOURA, 2009).	24
Figura 3: Mecanismo eletroquímico da corrosão em diferentes meios (MAINIER, 2006).	25
Figura 4: Processo de proteção na superfície anódica (Lima, 2000).	31
Figura 5: Processo de proteção na superfície catódica (Lima, 2000).	32
Figura 6: Estrutura química da 2-tio-hidantoína.	36
Figura 7: Estrutura da desidrotizona.	37
Figura 8: Reação de ciclodesidratação de <i>N</i> -nitroso- <i>N</i> -fenilglicina com anidrido acético.	37
Figura 9: Formas canônicas da <i>N</i> -fenilsidnona (5a– 5d).	38
Figura 10: Sobreposição dos orbitais <i>p</i> do anel das sidnonas.	39
Figura 11: Estruturas químicas dos derivados macrocíclicos investigadas (n-MCTH)	40
Figura 12: Estrutura química e do peso molecular dos derivados de tiadiazole investigados.	41
Figura 13: Fórmula estrutural e processo redox do 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol.	41
Figura 14: Estruturas do 2-amino-5- <i>n</i> -pentil-1,3,4-tiadiazol (1), do 2-amino-5-undecil- 1,3,4-tiadiazol (2) e do 2-amino-5-tridecol-1,3,4-tiadiazol (3).	42
Figura 15: Síntese de mesoiônicos utilizando <i>N</i> -tioacilidrazinas e dicloretos de isocianetos de arila (OLLIS; RAMSDEN, 1971).	43
Figura 16: Síntese de mesoiônicos utilizando <i>N</i> -alquil- <i>N</i> -tioacetilidrazinas com isotiocianatos substituídos com grupos alquila ou benzila (NEWTON et al, 1982).	43
Figura 17: Síntese de mesoiônicos utilizando dibromodiazobutadienos substituídos e <i>N</i> - tiobenzoilidrazinas, também substituídas (NEWTON et al, 1982).	44
Figura 18: Síntese de mesoiônicos utilizando cloretos de ácido e tiossemicarbazidas substituídas (MACIEL et al, 1998).	44
Figura 19: Síntese de mesoiônicos utilizando aldeídos aromáticos e 1,4- difeniltiossemicarbazida (FERREIRA et al, 2008).	45
Figura 20: Síntese de derivados da classe 1,3,4-tiadiazolio-2-fenilaminas. Reagentes e Condições: 1,4-dioxano, ácido de Lewis (SOCl ₂ ou TMS-Cl), MW, durante 5 min (a) ou)) durante 10 min (b) (REIS et al., 2012).	45

Figura 21: Esquema experimental para determinação do potencial de corrosão. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência (WOLYNEC, 2003).	47
Figura 22: Arranjo esquemático para obtenção das curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência e CE = contra eletrodo (WOLYNEC, 2003).	48
Figura 23: Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão (MENNUCCI, 2006)..	49
Figura 24: Sistema típico para medidas de impedância em sistemas eletroquímicos (WOLYNEC, 2003).....	50
Figura 25: Diagrama de Nyquist (I) e Diagrama de Bode (II) para sistema eletroquímico simples.	52
Figura 26: Fotos dos eletrodos utilizados para as técnicas eletroquímicas, eletrodos de referência (I), eletrodo auxiliar (II) e eletrodo de trabalho (III) (UFRRJ-PPGQ).	69
Figura 27: Foto do aparelho AUTOLAB utilizado para as técnicas eletroquímicas (UFRRJ-PPGQ).	69
Figura 28: Rota retrossintética para a obtenção dos cloridratos mesoiônicos.....	71
Figura 29: Reação para a obtenção da 1,4-difeniltiossemicarbazidas.	72
Figura 30: Mecanismo proposto para a obtenção das tiossemicarbazidas (MACIEL et al., 1998).	73
Figura 31: Reação utilizada para a síntese dos cloridratos mesoiônicos.....	77
Figura 32: Estruturas químicas dos cloridratos mesoiônicos sintetizados neste trabalho. .	77
Figura 33: Mecanismo de reação sugerido para a obtenção dos sais mesoiônicos 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminidas utilizando SOCl_2 como ácido de Lewis.	79
Figura 34: Reação para obtenção dos compostos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida.	82
Figura 35a: Distribuição da densidade de carga nos orbitais moleculares de fronteira HOMO e cargas de Mulliken dos cloridratos mesoionicos (11-13) obtidos a partir do método semi-empírico AM1.	88
Figura 35b: Distribuição da densidade de carga nos orbitais moleculares de fronteira HOMO e cargas de Mulliken dos cloridratos mesoionicos (14-15) obtidos a partir do método semi-empírico AM1.	89
Figura 36a: Distribuição da densidade de orbitais moleculares de fronteira HOMO e cargas de Mulliken, obtidas a partir do método semi-empírico AM1, para os mesoionicos 22-23.....	91

Figura 36b: Distribuição da densidade de orbitais moleculares de fronteira HOMO e cargas de Mulliken, obtidas a partir do método semi-empírico AM1, para os mesoiônicos 24-26.....	92
Figura 37: As curvas de polarização do aço carbono em HCl 1,0 mol.L ⁻¹ , na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos 12-15 dissolvidos em metanol:água.....	96
Figura 38: Sobreposição das curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para todas as amostras (12-15) dissolvidas em metanol:água (7:3), frente ao aço carbono AISI 1020. ...	97
Figura 39a: As curvas de polarização do aço carbono em HCl 1,0 mol.L ⁻¹ , na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos 11, 12, 13, 14 e 15 dissolvidos em DMSO:água (7:3) frente ao aço carbono AISI 1020.	99
Figura 40: Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para todas as amostras (11-15) dissolvidos em DMSO:água (7:3).	101
Figura 41: Diagramas de Nyquist em solução de HCl 1,0 mol.L ⁻¹ do aço carbono AISI 1020, na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos 11-15 dissolvidos em DMSO:água (7:3).	105
Figura 42: Sobreposição das curvas do diagrama de Nyquist em solução de HCl 1,0 mol.L ⁻¹ do aço carbono de todos os cloridratos mesoiônicos (11-15) dissolvidos em DMSO:água (7:3).	106
Figura 43: Diagrama de Nyquist em solução de HCl 1,0 mol.L ⁻¹ do aço carbono, na ausência e presença de 12-15 dissolvidos em metanol:água (7:3).	108
Figura 44: Sobreposição das curvas do diagrama de Nyquist em solução de HCl 1,0 mol.L ⁻¹ do aço carbono de todos os cloridratos mesoiônicos (12-15) dissolvidos em metanol:água (7:3).	109

ÍNDICE DE ANEXOS

8.1. Espectro de IV da 1,4-difeniltiossemicarbazida (10)	123
8.2. Espectro de RMN de ^{13}C da 1,4-difeniltiossemicarbazida (10)	124
8.3. Espectro de RMN de ^1H da 1,4-difeniltiossemicarbazida (10).....	125
8.4. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(4'cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (11).....	126
8.5. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(4'cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (11).....	127
8.6. Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(4'cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (11).....	128
8.7. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(4'flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (12).....	129
8.9. Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(4'flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (12).....	131
8.10. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(4'-triflúormetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (13).....	132
8.11. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(4'triflúormetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (13)	133
8.12. Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(4'-triflúormetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (13)	134
8.13. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (14).....	135
8.14. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (14)	136
8.15. Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (14)	137
8.16. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (15).....	138
8.17. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (15)	139

8.18.	Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (15)	140
8.19.	Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (16).....	141
8.20.	Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (16)	142
8.21.	Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (16)	143
8.22.	Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (17).....	144
8.23.	Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(2'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (17)	145
8.24.	Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(2'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (17)	146
8.25.	Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2',4'-diflúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (18).....	147
8.26.	Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(2',4'-diflúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (18)	148
8.27.	Espectro De RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(2',4'-diflúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (18)	149
8.28.	Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2',4'-dicloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (19).....	150
8.29.	Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(2',4'-dicloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (19)	151
8.30.	Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(2',4'-dicloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (19)	152
8.31.	Espectro de IV do Cloreto de 4-fenil-5-(3',4'-diflúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (20).....	153
8.32.	Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(3',4'-diflúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (20)	154
8.33.	Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(3',4'-diflúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (20)	155

8.34. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(3',4'-dicloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (21).....	156
8.35. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(3',4'-dicloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (21)	157
8.36. Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(3',4'-dicloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (21)	158
8.37. Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(4'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (22)	159
8.38. Espectro de RMN de ^{13}C do 4-fenil-5-(4'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (22)	160
8.39. Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(4'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (23)	161
8.40. Espectro de RMN de ^{13}C do 4-fenil-5-(4'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (23)	162
8.41. Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (24)	163
8.42. Espectro de RMN de ^{13}C do 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (24)	164
8.43. Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (25)	165
8.44. Espectro de RMN de ^{13}C do 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (25)	166
8.45. Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (26)	167
8.46. Espectro de RMN de ^{13}C do 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (26)	168

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

RMN de ¹H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN de ¹³C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
IV	Infravermelho
M	Molar (mol.L ⁻¹)
DMSO	Dimetilsulfóxido
AIE	Agência Internacional de Energia
pH	potencial hidrogeniônico
HSC	Corrosão de sulfeto de hidrogênio
BMIC	1-butil-3-metimidazólio
BMIM	1-butil-3-metimidazólio hidrogenossulfato
DMTD	2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol
I	Indol
BI	Benzimidazol
BTA	Benzotriazol
BNS	Benzotiazol
BTD	Benzotiadiazol
MDTT	5-mercaptop-3-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-tiona de potássio
TMS	Tetrametilsilano
DMF	Dimetilformamida
MEV	Microscopia de Varredura
MM	Mecânica Molecular
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Overlap
AM1	Austin Model 1
PM3	Parametric Method 3
NDDO	Neglect of Diatomic Differential Overlap
MINDO/3	Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia (<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>)
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia (<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>)
ΔE	Varição da Energia do Orbital Molecular
b_a	Coefficiente anódico de Tafel
b_c	Coefficiente catódico de Tafel

CE	Contra-eletrodo
<i>d</i>	Dupleto
<i>E</i>	Potencial de eletrodo
<i>EI</i>	Eficiência de inibição
<i>E_{corr}</i>	Potencial de corrosão
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
<i>I</i>	Corrente
<i>i</i>	Densidade de corrente
<i>i_a</i>	Densidade de corrente anódica
<i>i_c</i>	Densidade de corrente catódica
<i>i_{corr}</i>	Densidade de corrente de corrosão
<i>m</i>	Multiplete
<i>s</i>	Simpleto
<i>t</i>	Triplete
μ	Momento de dipolo
δ	Deslocamento químico
<i>v</i>	Estiramento

SUMÁRIO

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiii
ABSTRACT	xix
1. INTRODUÇÃO	20
2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA	22
2.1. A Corrosão no Mundo Moderno	22
2.2. A Corrosão na Indústria do Petróleo	25
2.3. Os agentes anticorrosivos	28
2.3.1. Revestimentos	28
2.3.2. Proteção Catódica e Anódica	30
2.3.3. Técnicas de Modificação do Meio Corrosivo	32
2.3.4. Inibidores de Corrosão	33
2.3.4.1. Compostos Orgânicos Anticorrosivos	34
2.3.4.2. Os Compostos Mesoioônicos	37
2.4. Síntese de compostos mesoioônicos	42
2.5. Principais Métodos para Avaliação da Ação Anticorrosiva	46
2.5.1. Perda de Massa	46
2.5.2. Técnicas eletroquímicas	47
2.5.2.1. Determinação do potencial de corrosão	47
2.5.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmica	48
2.5.2.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica	50
2.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	52
2.5.4. Modelagem Molecular	53
3. OBJETIVOS	57
4. MATERIAIS E MÉTODOS	59
4.1. Materiais	59
4.1.1. Equipamentos	59
4.1.2. Reagentes e Solventes	60
4.2. Metodologias Sintéticas	60
4.2.1. Procedimento de Preparação da 1,4-difeniltiossemicarbazida	60
4.2.2. Procedimento para preparação dos cloridratos mesoioônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina	61

4.2.3.	Procedimento de preparação dos compostos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida	62
4.3.	Caracterização espectroscópica dos compostos sintetizados	62
4.3.1.	1,4-difeniltiossemicarbazida (10)	62
4.3.2.	Cloreto de 4-fenil-5-(4'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (11)	63
4.3.3.	Cloreto de 4-fenil-5-(4'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (12)	63
4.3.4.	Cloreto de 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (13)	63
4.3.5.	Cloreto de 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (14)	64
4.3.6.	Cloreto de 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (15)	64
4.3.7.	Cloreto de 4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (16)	64
4.3.8.	Cloreto de 4-fenil-5-(2'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (17)	65
4.3.9.	Cloreto de 4-fenil-5-(2',4'-difluór-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (18)	65
4.3.10.	Cloreto de 4-fenil-5-(2',4'-dicloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (19)	66
4.3.11.	Cloreto de 4-fenil-5-(3',4'-difluór-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (20)	66
4.3.12.	Cloreto de 4-fenil-5-(3',4'-dicloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (21)	66
4.3.13.	Mesoiônico 4-fenil-5-(4'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (22)	67
4.3.14.	Mesoiônico 4-fenil-5-(4'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (23)	67
4.3.15.	Mesoiônico 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida(24)	67
4.3.16.	Mesoiônico 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (25)	67
4.3.17.	Mesoiônico 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (26)	67
4.4.	Modelagem Molecular	68
4.5.	Determinações eletroquímicas	68
4.5.1.	Preparo das soluções	68
4.5.2.	Ensaio de polarização e impedância	68
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	71
5.1.	Preparação da 1,4- difeniltiossemicarbazida	72
5.1.1.	Proposta do mecanismo de reação para a obtenção da tiossemicarbazida	72
5.1.2.	Caracterização espectroscópica da tiossemicarbazida	73
5.2.	Preparação dos cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina por irradiação de micro-ondas	76
5.2.1.	Proposta do mecanismo para a etapa de heterociclicização (REIS, 2008)	78

5.2.2.	Caracterização espectroscópica dos cloridratos mesoiônicos.....	79
5.2.2.1.	Infravermelho	79
5.2.2.2.	Ressonância magnética nuclear de ^1H	80
5.2.2.3.	Ressonância magnética nuclear de ^{13}C	81
5.3.	Preparação dos compostos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida	82
5.3.1.	Caracterização espectroscópica dos cloridratos mesoiônicos.....	83
5.3.1.1.	Ressonância magnética nuclear de ^1H	83
5.3.1.2.	Ressonância magnética nuclear de ^{13}C	83
5.4.	Modelagem molecular.....	84
5.5.	Avaliação do efeito anticorrosivo utilizando técnicas eletroquímicas.....	94
5.5.1.	Polarização Potenciodinâmica	95
5.5.2.	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica	103
6.	CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS.....	111
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112
8.	ANEXOS.....	122

RESUMO

Nesta Dissertação foram sintetizados 16 compostos do tipo mesoiônico, sendo 11 cloridratos dos mesoiônicos 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas e os outros 5 compostos dos mesoiônicos pertencentes à classe dos mesoiônicos 1,3,4-tiadiazolio-2-fenilaminidas (bases livres), sendo 15 inéditos, com o objetivo de avaliar a eficiência dos mesmos como inibidores de corrosão.

Todos os compostos foram obtidos com grau de pureza satisfatório e com bons rendimentos, variando entre 51 e 98% (cloridratos mesoiônicos) e 71 e 96% (bases livres). Todos os compostos foram caracterizados por infravermelho e, a maioria foi caracterizada, também, por RMN de ^1H e/ou ^{13}C .

Os compostos foram investigados por métodos da Química Teórica, utilizando o programa SPARTAN-PRO no método semi-empírico com o hamiltoniano AM1, para determinação de suas propriedades estruturais e eletrônicas que pudessem contribuir para a eficiência de inibição da corrosão.

Cinco cloridratos mesoiônicos foram testados frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol. L⁻¹, dissolvidos em diferentes solventes, DMSO:água e metanol:água. Para tal avaliação foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados mostraram percentuais significativos de inibição da corrosão, alcançando o índice de 88 % de eficiência na maior concentração, obtida para o composto 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina quando dissolvido em DMSO:água (7:3), e 86% de eficiência na maior concentração, obtida para o composto 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina dissolvido em metanol:água (7:3).

As metodologias utilizadas para avaliação da atividade anticorrosiva (polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância), incluindo a avaliação teórica por modelagem molecular, indicaram os cloridratos mesoiônicos como inibidores de corrosão. Os resultados experimentais, em todos os casos, confirmaram os resultados teóricos previamente obtidos.

Palavras-chave: inibidores orgânicos de corrosão, cloridratos mesoiônicos, atividade anticorrosiva, Modelagem Molecular, Polarização Potenciodinâmica, Espectroscopia de Impedância.

ABSTRACT

In this work, 16 compounds were synthesized aiming their applications as corrosion inhibitors, in which eleven corresponds to 1,3,4-thiadiazole-2-phenylamine hydrochlorides and the other five compounds were from the 1,3,4-thiadiazolium-2-phenylamine mesoionic class (free base), where 15 are new compounds.

All the compounds were obtained with satisfactory purity and in good yields, varying from 51 to 98% (mesoionic hydrochlorides), and 71 to 96% (free bases). They were also characterized by infrared, and most of them by ^1H and/or ^{13}C NMR.

The compounds were investigated by methods of Theoretical Chemistry using the program SPARTAN-PRO in the semi-empirical method with Hamiltonian AM1 to calculate their structural and electronic properties with contribution to the efficiency of inhibition corrosion.

Five of the mesoionic hydrochloride were tested against AISI 1020 carbon steel corrosion in $\text{HCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ solution, dissolved in different solvents, DMSO:water and methanol:water. Potentiodynamic polarization electrochemical techniques and electrochemical impedance spectroscopy were used to evaluate them. Results showed significant percentage of corrosion inhibition, reaching the 88% efficiency index, at the highest concentration for 4-phenyl-5-(3'-chlorophenyl)-1,3,4-thiadiazolium-2-phenylamine when dissolved in DMSO:water (7:3), and 86% for 4-phenyl-5-(3'-fluoro-phenyl)-1,3,4-thiadiazolium-2-phenylamine dissolved in methanol:water (7:3).

Methodologies used for evaluating the anticorrosive activity (potentiodynamic polarization and impedance spectroscopy), including the theoretical molecular modeling evaluation, indicated that mesoionic hydrochlorides are corrosion inhibitors. After all, the experimental results confirmed the theoretical ones.

Key words: Organic corrosion inhibitors, mesoionic /hydrochloride, anticorrosive activity, molecular modeling, Potentiodynamic polarization, impedance spectroscopy.

1. INTRODUÇÃO

A corrosão representa um sério problema que acompanha o homem desde a pré-história, quando se adquiriu a habilidade do trabalho com os metais.

Ainda hoje a corrosão causa grandes problemas nas mais variadas atividades e provocam grandes prejuízos materiais a segurança um outro aspecto considerado. Devido a corrosão, fraturas repentinas de partes críticas de equipamentos podem ocorrer, causando acidentes que dependendo do grau, podem resultar em perda de vidas. Mesmo em casa pode-se perceber o processo corrosivo em geladeiras, fogões, automóvel, entre outros.

Cerca de 20% do aço produzido destina-se a reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações corroídas. O material mais usado em equipamentos industriais é o aço carbono. As indústrias de refinarias de petróleo e petroquímicas são as que mais sofrem ataque de agentes corrosivos que causam prejuízos em toda a cadeia produtiva, desde a extração do petróleo até o refino. O fluido produzido nos poços constitui-se de uma mistura de compostos de petróleo, água salgada, gás natural, gases como o H_2S e o CO_2 , e sólidos em suspensão, como areia (SANTOS, 2008).

O estudo dos processos de corrosão tem crescido bastante, pois cerca de metade das falhas de materiais estão relacionadas à corrosão. O processo de conhecimento tanto dos princípios à corrosão e da proteção anticorrosiva, bem como das regras de adequação prática tem sido um desafio no campo da engenharia de equipamentos (PANNONI *et al*, 2007). O fenômeno à corrosão é encarado como a destruição dos materiais metálicos e não metálicos em contato com o meio ou ambiente, devido a interações químicas e/ou mecânicas. Os custos diretos e principalmente, os indiretos atingem somas astronômicas (MARTINS, 2012).

Através do conhecimento dos meios agressivos e suas características responsáveis pela deterioração dos materiais, métodos eficazes para combater a corrosão podem ser desenvolvidos. O método a ser escolhido depende da natureza do material a ser protegido e do eletrólito (meio corrosivo). O custo e o tempo necessários para o emprego do método devem ser considerados. Atualmente, diversas técnicas anticorrosivas têm sido utilizadas, como os revestimentos, a proteção catódica e anódica e o uso de inibidores de corrosão. A maioria das técnicas promove o isolamento do metal de agentes corrosivos, diminuindo, assim, a possibilidade de haver corrosão.

Uma alternativa que tem sido empregada para prevenir a corrosão é o uso de inibidores orgânicos. A maior parte dos inibidores orgânicos são os compostos que contêm

átomos de nitrogênio, enxofre e/ou oxigênio. Tem sido relatado que compostos heterocíclicos contendo heteroátomos tais como N, O, S, foram investigados e mostraram ser inibidores eficazes para corrosão de aço carbono em meio ácido (ABDUL NABI; HUSSAIN, 2012).

A síntese de compostos orgânicos tem sido modernamente proposta com a utilização de metodologias no âmbito da Química Verde que apresenta alternativas para a economia de energia, tempo, a ausência de resíduos tóxicos, ausência do uso de solventes orgânicos entre outras (LENARDÃO et al., 2003)

A literatura relata, com sucesso, o uso do forno de micro-ondas, como uma das metodologias dentro dos conceitos da Química Verde, para a preparação de compostos heteropolares como as tiossemicarbazidas e tiossemicarbazonas (KANG et al., 2011), assim como uma variedade de compostos heterocíclicos (RODRIGUES-SANTOS; ECHEVARRIA, 2011; KUMAR et al., 2011). Dentre os compostos heterociclos relatados na literatura, podemos citar os mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminidas. Essa classe de compostos apresenta variadas aplicações tanto biológicas como na área dos novos materiais (MOURA, 1996).

Neste trabalho apresenta-se, a síntese de cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas, via irradiação de micro-ondas, a síntese de compostos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminidas e a investigação do comportamento anticorrosivo dos cloridratos mesoiônicos utilizando a técnica teórica de modelagem molecular (programa SPARTAN-PRO no método semi-empírico AM1) e técnicas experimentais eletroquímicas (polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica) em soluções ácidas com aço carbono AISI 1020.

2. REVISÃO BIBLIOGRAFICA

2.1.A Corrosão no Mundo Moderno

Uma definição, amplamente aceita, é a que afirma que corrosão é a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica que ocorre quando um material reage com o ambiente aliado ou não a processos mecânicos (GENTIL, 2007). A corrosão nada mais é que a capacidade do metal produzido reverter ao seu estado original, de mais baixa energia livre como mostra de forma esquemática na Figura 1 (PANNONI et al., 2007).

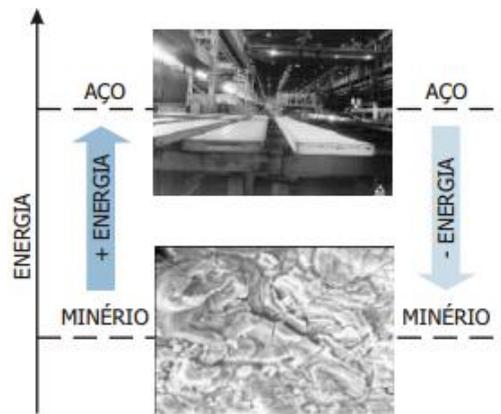


Figura 1: A corrosão envolve a diminuição da energia livre (PANNONI, et al., 2007).

A corrosão pode afetar a população de várias maneiras, fazendo com que seja necessária a utilização de manutenção preventiva e corretiva, a utilização de materiais mais “nobres” e caros, parada temporária de equipamento ou da estrutura, além da contaminação de produto, perda de eficiência, perda de credibilidade, etc (PANNONI et al., 2007).

A corrosão causa grandes problemas nas mais variadas atividades, como por exemplo nas indústrias química e petrolífera, nos meios de transportes aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na odontologia (restaurações metálicas, aparelhos de prótese), na medicina (ortopedia) e em obras de arte como monumentos e esculturas (GENTIL, 2007). Mas também tem seu lado positivo, pode-se citar como processos corrosivos benéficos e de grande importância industrial:

- Oxidação de aço inoxidável, com formação da película protetora de óxido de cromo, Cr_2O_3 ;
- Anodização do alumínio, ou suas ligas, que consiste na oxidação de peças de alumínio, colocadas no anodo de cuba eletrolítica: ocorre a formação de óxido de alumínio, Al_2O_3 , protetor, e confere bom aspecto decorativo à peça;
- Fosfatização de superfícies metálicas para permitir melhor aderência de tintas. É a etapa fundamental no processo de pintura nas indústrias automobilísticas e de eletrodomésticos;
- Proteção catódica com anodos de sacrifício ou galvânicos para proteção de aço carbono usada em instalações submersas ou enterradas: formação de pilha galvânica na qual o catodo é o material a ser protegido, no caso o aço carbono, e o anodo, material a ser corroído, pode ser zinco, alumínio ou magnésio. Observa-se que em troca da corrosão desses metais, tem-se a proteção, por exemplo, de tubulações, tanques de armazenamento e trocadores de calor;
- Aspecto decorativo de monumentos e esculturas de bronze: corrosão superficial com formação de pátinas constituídas, geralmente, de óxidos, sulfetos e sais básicos como carbonato, cloreto e sulfato básico de cobre que são insolúveis. Esses compostos conferem aos monumentos e/ou esculturas colorações características: escurecimento (óxidos, sulfetos), esverdeado (sais básicos).

As formas que podem levar a corrosão em aço carbono podem ser: uniforme, galvânica, por frestas e por pite, menos comum, mas não menos importante, estas formas variam com a aparência da corrosão no metal (PANNONI *et al*, 2007).

Os materiais estão expostos a meios corrosivos: a atmosfera, a água, o solo e os produtos químicos, ocorrendo diferentes mecanismos para esses processos. O conhecimento dos mecanismos ajuda no controle das reações envolvidas no processo de corrosão. Os principais mecanismos são o químico e o eletroquímico.

A corrosão química acontece quando há ataque de um agente químico diretamente sobre o material. No caso de um metal ou liga, o processo consiste em uma reação química entre o metal e o meio corrosivo, resultando na formação de um produto de corrosão sobre a superfície metálica. A Figura 2 mostra o exemplo de uma placa de ferro reagindo com o sulfeto de hidrogênio (H_2S), na ausência de umidade. Na etapa inicial ocorre a adsorção do

gás H₂S na superfície do ferro e, em seguida, o ataque, formando uma película de sulfeto ferroso (FeS) (MOURA, 2009).

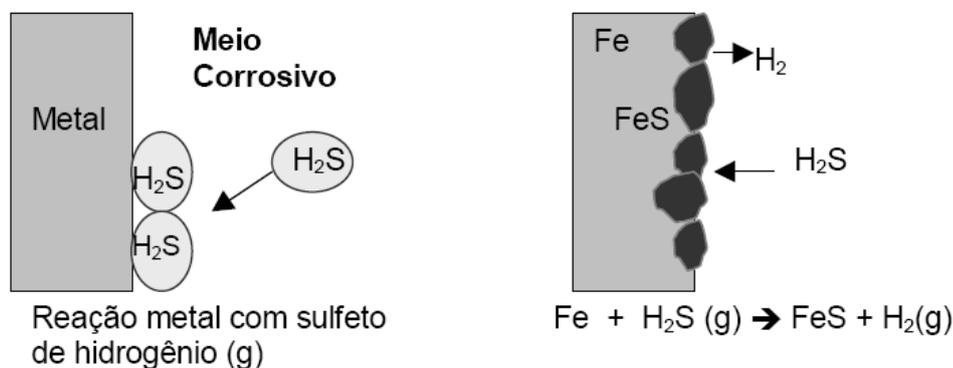
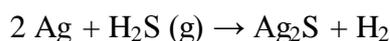
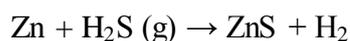
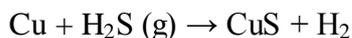
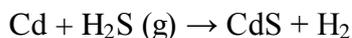


Figura 2: Exemplo de um processo de corrosão química (MOURA, 2009).

A formação de uma película sobre a superfície metálica pode inibir ou impedir o processo corrosivo, a qual é denominada de passivação (MAINIER, 2006). Outros metais como cádmio, cobre, prata e zinco também estão sujeitos aos mesmos mecanismos sendo representados pelas reações:



A taxa de corrosão pode ser acelerada com o aumento da temperatura, da pressão e de altas concentrações do meio corrosivo. Alguns aços de baixa liga podem formar uma película protetora, que acaba funcionando como uma "barreira" contra o intemperismo, o que torna este material mais resistente do que outros aços (MAINIER, 2006).

A corrosão eletroquímica trata de um processo espontâneo, passível de ocorrer quando o metal ou liga está em contato com um eletrólito, onde acontecem, simultaneamente, as reações anódicas (oxidação) e catódicas (redução), gerando, como resultado final, a deterioração do metal. Tais eletrólitos podem ser: a água do mar, ar atmosférico com umidade, o solo, dentre outros (MAINIER, 2007).

A transferência dos elétrons da região anódica para a catódica é feita por meio de um condutor metálico, e a difusão de ânions e cátions na solução fechando o circuito elétrico. A

intensidade do processo de corrosão é avaliada pelo número de cargas de íons que se descarregam no catodo ou, então, pelo número de elétrons que migram da região anódica para a catódica, conforme mostram os mecanismos apresentados na Figura 3 (MAINIER, 2001).

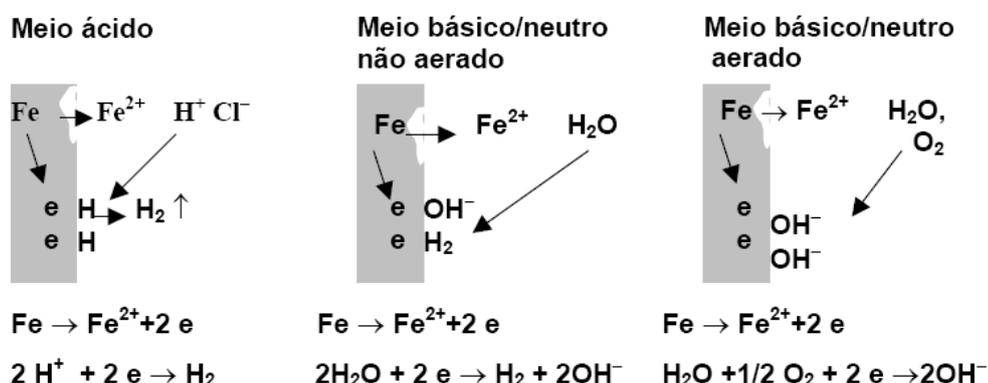


Figura 3: Mecanismo eletroquímico da corrosão em diferentes meios (MAINIER, 2006).

2.2.A Corrosão na Indústria do Petróleo

Os equipamentos em todas as etapas da produção (extração e operações de refino) do óleo e gás na indústria de petróleo e o seu transporte e estocagem, sofrem ataques constantes da corrosão. A indústria de petróleo contém uma grande variedade de ambientes corrosivos. Alguns destes são exclusivos para essa indústria.

A necessidade contínua de exploração e produção de petróleo e gás é implacável, apesar da disponibilidade de fontes renováveis de energia. A produção de óleo e gás envolve sistemas que tem de ser concebidos para minimizar a corrosão e seus consequentes custos (LASEBIKAN et al., 2011).

A corrosão que mais prejudica o setor industrial, principalmente na indústria petrolífera, é a eletroquímica, devido à influência dos constituintes desse fluido. Para Souza Filho (2002) estes componentes são os sais, os gases dissolvidos e micro-organismos, aliados a temperatura e pressão.

A corrosão provocada pelo processamento do petróleo começou a receber a devida atenção no final dos anos 40 e início dos anos 50, devido à necessidade de refino dos petróleos com teor mais elevado de “componentes ácidos” o que resultou no aumento das perdas por corrosão (CARVALHO, 2004).

Para Lyons et al. (2005), na produção de petróleo a corrosão é associada, normalmente, à acidez, causada pela presença de gases como o H₂S e o CO₂, que ocorrem

naturalmente em sua formação em meio aquoso. À medida que a concentração desses gases aumenta, o pH diminui e a taxa de corrosão aumenta.

Dentre os fatores que afetam a corrosão por gás ácido estão:

- A composição das fases (água, óleo e gás) presente no sistema;
- A composição química da água produzida;
- A temperatura;
- A vazão e
- A composição e condições das hastes.

A preocupação com a corrosão por ácido sulfúrico tem aumentado na indústria de petróleo e gás por causa da recente política sobre a transformação de H_2S e SO_x produzido durante extração de petróleo e de refinação em ácido sulfúrico concentrado. Segundo a Agência Internacional de Energia (AIE), combustíveis fósseis, na forma de gás de petróleo e gás natural, correspondem aos aproximadamente 60% da demanda global de energia. Atualmente, o desafio para todo o petróleo e gás natural é para atender às crescentes necessidades industriais sem alterações indutoras na estabilidade do clima global (PANOSSIAN et al., 2012).

Na etapa de extração, por exemplo, ocorre o processo de acidificação da matriz, para que os minerais presentes na formação rochosa sejam parcialmente dissolvidos, aumentando ou recuperando a permeabilidade da estrutura. As soluções ácidas utilizadas são geralmente de ácido clorídrico/fluorídrico (CARDOSO et al., 2005). Tais soluções promovem o desgaste prematuro do revestimento de produção pelo ataque do ácido (SOUZA et al., 2009).

A perfuração *offshore* apresenta muitos problemas de corrosão. A maior parte dos equipamentos atualmente utilizados na indústria de petróleo e gás *offshore* se aproxima rapidamente ao final de sua vida útil, e a possibilidade de falha do equipamento, sem aviso significativo, é alta. Vazamentos de óleo e falhas de equipamentos recentemente têm demonstrado esse perigo. Vários fatores contribuem para esses incidentes, incluindo erros humanos, falta de conhecimentos avançados e efeitos de corrosão. Geralmente, o envelhecimento é um fator limitante da vida dominante para qualquer estrutura, e a corrosão é uma das características mais graves do envelhecimento. É bem sabido que a corrosão é um processo muito complexo, particularmente em ambientes marinhos, onde ele é significativamente afetado por muitos fatores ambientais e materiais. Podem ocorrer

problemas de corrosão em numerosos subsistemas dentro do mar e um sistema de produção de óleo e gás, incluindo os tubos de óleo (MOHD; PAIK, 2013).

O dióxido de carbono dissolvido na água forma o ácido carbônico (H_2CO_3), reduzindo o pH. Embora não seja tão corrosivo quanto o oxigênio, leva a formação de pites (SOUZA FILHO, 2002). Nos últimos anos, tem sido reconhecido como um dos mais importantes agentes corrosivos, especialmente em operações em que o gás é o material de alimentação, ou de matérias-primas.

A água está presente em óleos brutos, e a remoção completa é difícil onde a água atua como um eletrólito causando a corrosão. Também tende a hidrolisar outros materiais, particularmente cloretos, e forma assim um meio ácido (Corrosion & Petroleum, 2008).

A água salgada é produzida na maioria dos poços de petróleo, e pode entrar em quantidades grandes na refinaria, seja como água emulsificada ou sob a forma cristalina dispersa no petróleo bruto. Os principais sais presentes são cloreto de cálcio, cloreto de magnésio e cloreto de sódio. A dessalinização inclui métodos de lavagem e decantação, a adição de produtos químicos, tais como sulfonatos, centrifugação e filtragem. Sais e água são geralmente removidos o mais rápido possível, mas as operações são frequentemente incompletas, e levam a formação de ácido clorídrico. O cloreto de magnésio é facilmente hidrolisado. Neste caso, o amoníaco pode ser necessário em quantidades equivalentes a três vezes o equivalente estequiométrico de íons sulfeto e cloreto.

Sulfeto de hidrogênio, mercaptanas, e outros compostos contendo enxofre estão presentes em muitos dos produtos brutos e nos gases tratados pelas refinarias. H_2S é especialmente perigoso porque estimula e acelera a corrosão de hidrogenação que leva para a perda das propriedades de plasticidade de aço e rachaduras (LASEBIKAN et al., 2011). O H_2S dissolvido na água, tende a contribuir para a redução de seu pH, tornando-a mais agressiva quanto à corrosão. O sulfeto de ferro resultante do processo corrosivo é um ótimo condutor de elétrons e é catódico em relação ao aço nu, formando com este um par galvânico, o que tende a acelerar a corrosão. A presença simultânea de H_2S e O_2 causa a lenta oxidação do ácido, com formação de água e enxofre elementar, o que tende a aumentar a corrosividade do meio (SOUZA FILHO, 2002). Estes são removidos por reação com hidróxido de sódio, cal, óxido de ferro, ou carbonato de sódio, mas por razões diferentes muitas vezes não são removidos até a operação final.

A questão de proteção contra a corrosão de sulfeto de hidrogênio (HSC) dos equipamentos de aço e condutas tornou-se mais importante devido ao grande

desenvolvimento de gás e de gás condensado em campos com alto teor de H₂S (até 25% vol.) em vários países, tais como a Rússia, Uzbequistão, Canadá, França, China e Emirados Árabes Unidos. A possibilidade da aplicação de inibidores de corrosão voláteis em tais condições tem sido amplamente discutida. Inibidores de corrosão voláteis em comparação com os inibidores de fase líquida têm algumas vantagens: eles entram em zonas remotas (*slots* e lacunas) de equipamentos metálicos e são capazes de eliminar defeitos na película de proteção. No entanto, existem muito poucos trabalhos científicos na literatura moderna sobre a inibição da HSC em gás, apesar do considerável valor prático dos inibidores de corrosão voláteis (LASEBIKAN et al., 2011).

2.3.Os agentes anticorrosivos

As técnicas ou métodos de proteção anticorrosivas usadas em alguns materiais de elevado uso industrial, que promovem a passivação ou a polarização do material, incluem os revestimentos, os inibidores de corrosão, as técnicas de modificação do meio, a proteção catódica e anódica.

2.3.1. Revestimentos

As ações protetoras dos revestimentos anticorrosivos podem ser explicadas devido a formação de películas protetoras de óxidos, hidróxidos e outros compostos pela reação com os oxidantes do meio corrosivo, como é o caso do alumínio, cromo, níquel e zinco. Além disso, os metais utilizados nos revestimentos apresentam valores elevados de sobretensão ou sobrevoltagem, sendo por isso mais resistentes ao ataque dos ácidos em meios não aerados (caso do estanho, chumbo, zinco e cádmio) (GENTIL, 2007).

O revestimento metálico é constituído de partículas de metal líquido aplicado sobre a superfície limpa e rugosa do aço. A partir disso, o metal que está em sua forma líquida é solidificado ao atingir a superfície, formando uma camada levemente porosa de lâminas que se recobrem as quais devem ser impregnadas com um selante, de modo a obter a máxima resistência à corrosão. Não há a formação de intermetálicos e a adesão é obtida pelo ancoramento mecânico junto à superfície. O custo deste tratamento é alto, pois requer exigências especiais no preparo e limpeza da superfície (PANNONI, 2005).

Os revestimentos não metálicos inorgânicos, constituídos de compostos inorgânicos, são depositados diretamente na superfície metálica ou formados sobre essa superfície. Os mais usados na proteção contra corrosão são: esmaltes vitrosos, vidros, porcelanas, cimentos, óxidos, carbetos, nitretos, boretos e siliciletos (GENTIL, 2007).

Os revestimentos compósitos (material cerâmico) mais comuns contêm vidro na forma de fibra ou flocos, *glassflake*. Sua durabilidade é definida pela durabilidade dos componentes: fibra (ou flocos) de vidro, matriz polimérica e interface (KARBHARI, V. M. et al.; 2003). A umidade, por exemplo, pode reduzir a resistência mecânica da fibra de vidro e, na resina, aumentar sua plasticidade, iniciar microfissuras ou causar inchamento (GAUTIER et al., 1999; SCHUTTE, 1994).

As propostas comerciais para revestimentos compósitos garantem maior durabilidade, boa estabilidade dimensional numa alta faixa de temperatura, alta força dielétrica e baixa permeabilidade. Contudo, o desempenho desses revestimentos ainda não está bem caracterizado e nem existem ensaios acelerados consolidados que possam ser utilizados para comparar o comportamento desses compósitos com revestimentos tradicionais. Essas mesmas restrições se aplicam às novas gerações de resinas (OLIVEIRA, 2009).

Os revestimentos não metálicos orgânicos (ou tintas) constituem em um método de controle da corrosão mais utilizado. Aproximadamente 90% de todas as superfícies metálicas são revestidas por tintas, e a multiplicidade dos tipos de pintura, as cores disponíveis, os processos de aplicação e a possibilidade de combinação das tintas com revestimentos metálicos têm, sem dúvida, aumentado a importância deste tipo de proteção anticorrosiva (VÉRGES, 2005).

A tinta é uma composição líquida que depois de aplicada sobre uma superfície, passa por um processo de secagem ou cura e se transforma em um filme sólido, fino, aderente, impermeável e flexível (FERNANDES et al., 2003).

A tinta é uma mistura constituída de um veículo e de pigmentos. O veículo é composto de resina e solvente e de alguns coadjuvantes como plastificantes, secantes e catalisadores. As resinas normalmente usadas são: alquímicas, epoxídicas, fenólicas, poliuretanos e vinílicas. E qualquer sistema de pintura como garantia de sua eficiência requer avaliação do meio corrosivo, do sistema de preparação da superfície, da composição das tintas e do próprio processo de pintura adotado, com observância de etapas, tempo de alternância das aplicações, equipamentos adequados e outros cuidados (MAINIER, 2006).

Dentre suas vantagens pode-se citar a facilidade de aplicação e de manutenção, relação custo benefício atraente e bom aspecto decorativo (GENTIL, 2007).

Os principais requisitos de um revestimento são: baixa permeabilidade, resistência química ao meio agressivo, dilatação térmica compatível com o substrato, propriedades físicas adequadas aos abusos que receberá por abrasão, tráfego, impacto, flexão, etc. Suas características são: monolítico (sem emendas), remota ocorrência de trincas ou fissuras, não permite infiltrações, fácil e rápida aplicação, aceita reparos localizados, equipamentos de suporte simples e excelente custo (BAYER, 2001).

2.3.2. Proteção Catódica e Anódica

Foi sugerida, em 1954, por Edeleanu, a possibilidade do emprego da proteção anódica que, de maneira simples, baseia-se na formação de uma película protetora, nos materiais metálicos, por aplicação de corrente anódica externa. Essa corrente ocasiona polarização anódica, que possibilita a passivação do material metálico (GENTIL, 2007).

Os protetores anódicos são aqueles que atuam nas reações anódicas, ou seja, aqueles que migram para a região anódica, causando passivação em presença de oxigênio dissolvido (MEDEIROS, 2002). Este tipo de protetor reage com o produto de corrosão inicialmente instalado, dando origem a um filme aderente e extremamente insolúvel em sua superfície (aço), resultando a sua proteção.

A proteção anódica é empregada com sucesso somente para os metais e ligas formadores de películas protetoras, especialmente o titânio, o cromo, ligas de ferro-cromo, ligas de ferro-cromo-níquel. O seu emprego encontra maior interesse para eletrólitos de alta agressividade (eletrólitos fortes), como por exemplo, um tanque metálico para armazenamento de ácidos. A proteção anódica não só propicia a formação da película protetora, mas principalmente mantém a estabilidade desta película. O emprego de proteção anódica é ainda muito restrito no Brasil, porém tem grande aplicação em outros países na indústria química e petroquímica (MAINIER, 2006). A Figura 4 ilustra o processo de proteção anódica.

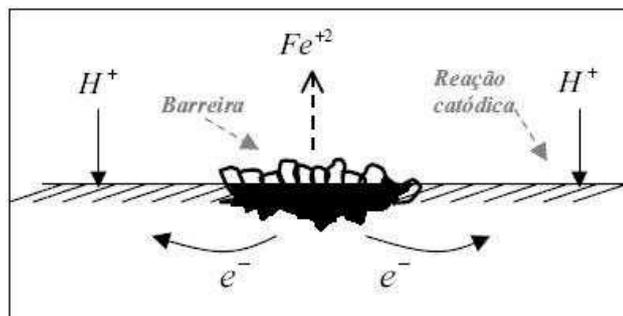


Figura 4: Processo de proteção na superfície anódica (Lima, 2000).

A proteção catódica é uma técnica que está sendo aplicada com sucesso no mundo inteiro, e cada vez mais no Brasil. Embora a proteção catódica possa ser utilizada com eficiência para a proteção de estruturas metálicas completamente nuas, sua aplicação torna-se extremamente econômica e mais simples quando as superfícies a proteger são previamente revestidas. Sua finalidade, nesses casos, consiste em completar a ação protetora dos revestimentos que sempre contêm poros, falhas e se tornam deficientes com o passar do tempo. A proteção catódica e o revestimento são, assim, aliados importantes que, de maneira econômica e segura, garantem ao longo dos anos a integridade das estruturas metálicas ou submersas que representam um patrimônio valioso (GENTIL, 2007).

Os protetores catódicos são substâncias que possuem íons metálicos capazes de reagir com a alcalinidade catódica, produzindo assim compostos insolúveis. Esses compostos envolvem toda a área catódica, impedindo a difusão do oxigênio e os elétrons, inibindo o processo catódico (RATTMANN, 2005).

Os protetores catódicos neutralizam a corrosão através do deslocamento do potencial de corrosão para valores negativos, aumentando o pH do meio e diminuindo a solubilidade do íon ferroso. A proteção catódica é empregada para estruturas enterradas ou submersas. Não pode ser usado em estruturas aéreas em face da necessidade de um eletrólito contínuo, o que não se consegue na atmosfera (MAINIER, 2006).

A eficiência dos protetores catódicos no concreto comparando-os com os anódicos é razoavelmente baixa, devido os inibidores catódicos não aderirem à superfície do metal como os anódicos, tornando-os menos efetivos. A Figura 5 ilustra o processo de inibição catódica.

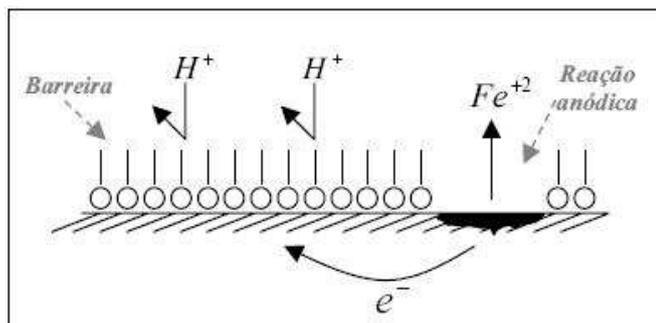


Figura 5: Processo de proteção na superfície catódica (Lima, 2000).

Comparando-se as proteções anódicas e catódica, pode-se observar que a proteção anódica só pode ser aplicada para metais ou ligas que se passivam, como o ferro, níquel, cromo, titânio e respectivas ligas, não sendo aplicável para zinco, magnésio, cádmio, prata, cobre ou ligas de cobre, ao passo que a proteção catódica é aplicável a todos os materiais metálicos, mas não é aplicado a estruturas expostas ao meio externo. (GENTIL, 2007).

2.3.3. Técnicas de Modificação do Meio Corrosivo

Outra técnica utilizada para controlar a corrosão é a alteração do meio corrosivo através do controle do pH e a desaeração.

O controle de pH visa favorecer a passivação dos metais, que se tornam passivos com o pH ligeiramente básico. Cuidados especiais deve-se ter com os metais anfóteros que perdem a resistência à corrosão em meios muito básicos e com a precipitação de compostos de cálcio e magnésio que se tornam insolúveis em pH elevado, podendo trazer problemas de incrustação (MAINIER, 2006).

A desaeração consiste na retirada de oxigênio do meio, sendo este um agente despolarizante, com a sua retirada favorece-se a polarização catódica com a consequente diminuição da intensidade do processo corrosivo. Os processos de retirada de oxigênio podem ser químicos ou mecânicos. O processo químico é realizado pelos sequestradores de oxigênio, enquanto que a retirada do processo mecânico é feita em desaeração por arraste do oxigênio por outro gás, comumente vapor, ou em câmara de vácuo onde a descompressão propicia a saída de gases (MAINIER, 2006).

2.3.4. Inibidores de Corrosão

Os inibidores de corrosão são substâncias ou mistura de substâncias que, quando presentes em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduzem ou eliminam a corrosão. Para sua utilização eficiente, o inibidor deve ser compatível com o meio de aplicação, ser economicamente viável e contribuir positivamente com os resultados esperados (KINA; GOMES, 2011)

Os inibidores de corrosão podem atuar tanto no período inicial do tratamento ou no período de propagação, reduzindo a taxa de corrosão (ORMELLESE et al., 2009).

Os inibidores podem ser classificados em inorgânicos e orgânicos, segundo sua composição, cujos mecanismos de atuação são bem distintos. Entretanto a classificação mais usual encontrada na literatura e descrita por Gentil (2007) é a separação em inibidores catódicos, anódicos e de adsorção, de acordo com seu comportamento (KINA; GOMES, 2011).

Hoje em dia, existe certo número de aditivos disponível no mercado: os compostos inorgânicos baseados em nitritos (especialmente utilizados como aditivos) e mono-fluorofosfato de sódio (utilizado como líquido aplicado sobre a superfície do concreto endurecido), ou compostos orgânicos à base de misturas de alcanolaminas e aminas, e emulsão composta por éster de ácido graxo insaturado de um ácido carboxílico alifático e um ácido graxo saturado (como aditivo). A aplicação antecipada de nitritos para estruturas de concreto, que são os inibidores mais estudados, remonta ao final dos anos 50, enquanto as investigações sistemáticas de inibidores, como aditivos para concreto iniciou mais tarde na década de 70 (ORMELLESE et al., 2009).

Dentre os vários inibidores de corrosão, têm se destacado o uso dos inibidores orgânicos. Estes atuam formando um filme protetor na interface metal-meio corrosivo, cuja eficiência depende da qualidade do filme formado, o que torna de fundamental importância o conhecimento de propriedades físicas e químicas, como também, o mecanismo de ação dos inibidores e a natureza do meio e do metal a ser protegido (KINA; GOMES, 2011).

A propriedade de inibição destes compostos é atribuída à sua estrutura molecular. A eficiência dos inibidores de corrosão é relacionada à presença de funções polares, com átomos de enxofre, oxigênio ou nitrogênio na molécula, compostos heterocíclicos e elétrons π . A função polar é normalmente considerada o centro de quelação no processo de adsorção química (SOUZA; SPINELLI, 2009).

2.3.4.1. Compostos Orgânicos Anticorrosivos

Investigações sobre a influência de compostos orgânicos na corrosão de metal têm sido extensivamente estudadas em solventes orgânicos. Os dados que demonstram que a maior parte dos efeitos de inibição por compostos orgânicos é devido à adsorção na superfície do metal (VRACAR; DRAZIC, 2002).

A influência da estrutura de compostos orgânicos em solução aquosa na sua adsorção não foi estudada de forma sistemática e os resultados são por vezes contraditórios. Os compostos orgânicos que contêm átomos doadores de elétrons, como o oxigênio, nitrogênio e enxofre tem apresentado comportamento eficaz para a inibição à corrosão do aço. Estes inibidores normalmente promovem a formação de um quelato na superfície do metal, ocorrendo a transferência de elétrons do composto orgânico para a superfície metálica, formando uma ligação covalente coordenada durante o processo de adsorção química. Deste modo, o metal atua como um eletrófilo, enquanto os centros nucleófilos da molécula inibidora são normalmente heteroátomos com pares de elétrons disponíveis para serem compartilhados (FANG; LI, 2002).

A planaridade e os pares isolados de elétrons nos heteroátomos são características importantes que determinam a adsorção destas moléculas sobre a superfície metálica. Eles podem adsorver sobre a superfície do metal, bloquear os sítios ativos sobre a superfície e, assim, reduzir a taxa de corrosão (ABDUL NABI; HUSSAIN, 2012).

Pesquisadores descobriram que a massa molecular baixa das aminas e alta solubilidade em água dão origem a adsorção e propriedades de corrosão. A adsorção de aminas e ácidos graxos em eletrodos de ferro seguem as equações Temkin e Frumkin (BRAUN; LOPEZ, 1993; REICHEVA et al., 1993).

Shylesha et al. (2011) relataram que a anilina tem efeito inibidor eficaz para o aço mole em ambos ácidos, HCl e H₂SO₄, mas ligeiramente melhor em HCl, que está relacionado com a adsorção sinérgica de moléculas do inibidor através do ânion cloreto na superfície metálica. A eficiência de inibição aumentou com a concentração do inibidor acima de 0,2 mol.L⁻¹.

Damborenea et al. (1997) sugeriram que a adsorção dos compostos orgânicos na superfície ativa aumenta com a sua massa molecular e momento dipolar. A interpretação consiste em que as moléculas orgânicas adsorvem quimicamente sobre a superfície do metal

devido às ligações insaturadas e heteroátomos favorecendo a ligação eletrônica com o orbital *d* do metal (VRACAR; DRAZIC, 2002).

Na adsorção e/ou processos de inibição de corrosão, a orientação das moléculas orgânicas adsorvidas nas superfícies de metal apresentam interesse especial. Foi relatado que a adsorção dos compostos heterocíclicos ocorre através dos anéis aromáticos, por vezes, em paralelo, mas principalmente em relação à superfície de metal (GRANESE et al., 1992; PLIETH, 1992).

Algumas investigações da inibição de corrosão do ferro correlacionam a interação do orbital molecular com as propriedades de inibição de inibidores orgânicos como o tiofenol, fenol e anilina. Foi verificada que a melhor eficiência para tiofenol está relacionada a interação entre os pares eletrônicos isolados do enxofre e orbitais vazios do metal (VRACAR; DRAZIC, 2002).

Popova et al. (2006) investigaram a inibição promovida por cinco compostos heterocíclicos: indol (I), benzimidazol (BI), benzotriazol (BTA), benzotiazol (BNS) e benzotiadiazol (BTD) sobre a corrosão do aço carbono em HCl 1 mol.L⁻¹. A ordem de inibição desses compostos apresentou em ordem crescente: I > BTA ~ BNS > BI, sendo que o BTD estimulava o processo de corrosão.

Zhang e Hua (2009) pesquisaram os líquidos iônicos de imidazólio, ou seja, cloretos de 1-butil-3-metilimidazólio (BMIC) e 1-butil-3-metilimidazólio hidrogenossulfato ([BMIM] HSO₄) utilizando-os como inibidores de corrosão em meio ácido. Foi observada boa inibição para a corrosão do aço carbono em solução HCl (1 mol.L⁻¹) e a eficiência de inibição dependente da concentração do inibidor.

Yuce et al. (2012) investigaram a eficácia de inibição de 2-tiohidantoínas (Figura 6) usando técnicas eletroquímicas e o possível mecanismo de inibição. A escolha deste composto como um inibidor foi baseado em considerações da estrutura molecular. A molécula 2-tiohidantoína tem dois átomos de nitrogênio, um de enxofre e um átomo de oxigênio, que se presume ser um centro ativo de adsorção. Após os testes verificou que a 2-tiohidantoína atua como um bom inibidor de corrosão para o aço mole em HCl 0,1 mol.L⁻¹ e a sua eficácia de inibição depende tanto da concentração e do tempo de imersão.

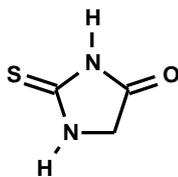


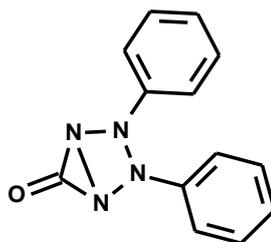
Figura 6: Estrutura química da 2-tio-hidantoína.

Goulart et al. (2013) avaliaram a capacidade de inibição de quatro tiossemicarbazonas (4-etoxibenzaldeído-tiossemicarbazona, 4-hidroxibenzaldeído-tiossemicarbazona, 4-etoxi-3-metoxibenzaldeído-tiossemicarbazona e 2-piridinocarboxialdeído-tiossemicarbazona) e duas semicarbazonas (2-indolcarboxialdeído-semicarbazonas e 2-piridinocarboxialdeído-semicarbazonas) em relação a corrosão do aço carbono em $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl por modelagem molecular, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) em diferentes concentrações de inibidor. As curvas de polarização mostraram que todos os compostos avaliados agiram como inibidores mistos, aumentando a resistência de transferência de carga do processo de corrosão e aumentando a eficiência de inibição. A adsorção dos inibidores avaliados segue uma isoterma de Langmuir. Os resultados teóricos foram corroborados por dados experimentais tanto com os dados teóricos, os dados experimentais mostraram que as tiossemicarbazonas são melhores os inibidores de corrosão do que semicarbazonas.

Moura et al. (2013) avaliaram as tiossemicarbazonas 4-N-cinamoil-tiossemicarbazona (CTSC), 4-N-(2'-metoxicinamoil)-tiossemicarbazona (MCTSC), e 4-N-(4'-hidroxi-3'-metoxibenzoil) - tiossemicarbazona (HMBTSC) que foram solubilizado em um sistema de microemulsão (ME_OCS) de óleo/água (O/W), formando sistemas CTSC_ME_OCS, e MCTSC_ME_OCS, HMBTSC_ME_OCS. A eficácia destes sistemas no processo de inibição à corrosão do aço carbono AISI 1020 foi avaliada em uma solução de soro fisiológico (NaCl 0,5%), utilizando um método galvanostático. As tiossemicarbazonas testadas mostraram efeitos inibitórios mais elevados (85,7% para CTSC_ME_OCS, 84,0% para MCTSC_ME_OCS, e 83,3% para HMBTSC_ME_OCS). O surfactante OCS (dissolvido em H_2O) e o sistema de ME_OCS mostraram eficácias inferiores, com 71,0% para o OCS e 74,0% para o sistema ME_OCS.

2.3.4.2. Os Compostos Meso-iônicos

FISCHER e BESTHORN (1882) sintetizaram os primeiros compostos meso-iônicos, que na época ainda não se conheciam suas estruturas, tendo sido propostas como bicíclicas. A Figura 7 mostra a estrutura bicíclica da desidroditizona, primeiro composto a ser descrito.



(1)

Figura 7: Estrutura da desidroditizona.

Em 1935, a reação da *N*-nitroso-*N*-fenil-glicina (2) em anidrido acético (3) resultou na formação de composto heterocíclico através de uma reação de ciclodesidratação (Figura 8), sendo denominado de sidnona (EARL e MACKNEY, 1935).

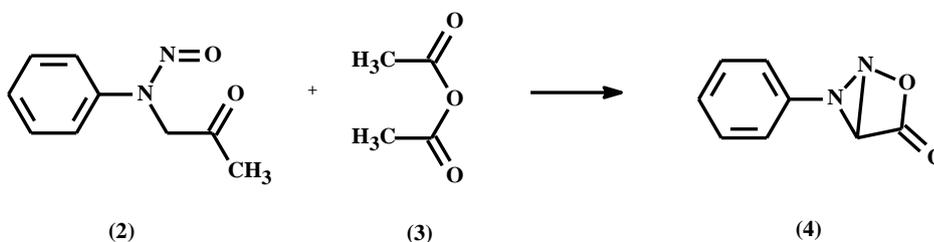


Figura 8: Reação de ciclodesidratação de *N*-nitroso-*N*-fenilglicina com anidrido acético.

No estudo desenvolvido por BAKER et al. (1949) foram propostas estruturas canônicas para a sidnona que não podiam ser representada por apenas uma configuração totalmente covalente e polar, mas sim, por híbridos de ressonância, Figura 9. Outro fato verificado para a não representação da sidnona por apenas uma estrutura totalmente covalente é que não foi detectada a existência de uma forma opticamente ativa, já que a estrutura (4) apresenta três centros estereogênicos e, de acordo com a regra de Hückel, $(4n+2)$ elétrons, apresentou $n = 1$ sugerindo-lhe um caráter aromático.

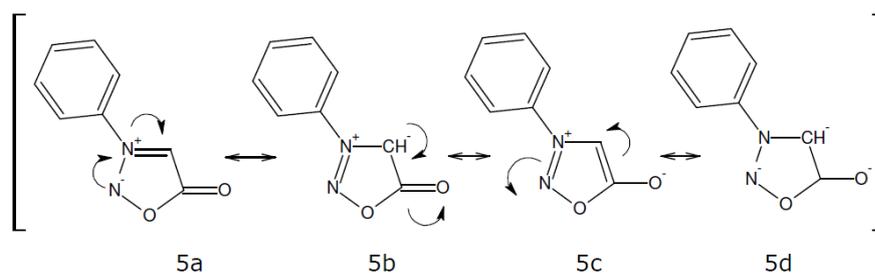


Figura 9: Formas canônicas da N-fenilsidnona (5a– 5d).

Em 1949 estas fascinantes classes de heterocíclicos receberam o nome de compostos mesoiônicos, denominação dada por Baker et al. (1949) por serem substâncias heterocíclicas que possuem características que oscilam entre os compostos mesoméricos e iônicos. E nesse mesmo ano foi proposta a primeira definição para essa classe de compostos:

- Anel aromático com cinco ou seis membros não representados por estruturas puramente covalentes;
- Os átomos do anel possuem elétrons π para formar o sexteto deslocalizados;
- O anel apresenta uma carga parcial positiva estabilizada por uma carga negativa de um grupo exocíclico;
- O anel é praticamente plano e possui considerável energia de ressonância.

Em 1976, OLLIS e RAMSDEN modificam esse conceito e limitaram o uso do termo mesoiônico apenas para compostos heterocíclicos de cinco membros.

Posteriormente POTTS (1978) classificou os compostos mesoiônicos como um sistema heterocíclico de cinco membros que não poderia ser representado por estruturas puramente covalentes ou polares sendo mais bem representada por seus híbridos de ressonância conferindo aos heterocíclicos um caráter aromático do tipo $(4n + 2)$ elétrons π no anel.

Essa definição pode ser estendida a uma grande variedade de sistemas com anéis de 5 membros, sendo que o “conceito de mesoiônico” (mesomérico + iônico) pode ser usado para anéis maiores e também condensados (OLLIS et al., 1985).

Trabalhos fundamentados em estudos de difração de raios-X, cálculos teóricos e de reatividade química, permitiram propor um novo conceito para os mesoiônicos (ECHEVARRIA et al., 1992; KAI-CHUNG et al., 1993). Esse conceito sugeriu que o anel deve constituir um sistema planar ou quase planar, juntamente com o átomo α -exocíclico e

ainda possuir uma substancial separação de carga levando à valores de momento dipolar em torno de 5 D.

Cheung et al. (1992) concluíram que a aromaticidade dos derivados da sidnona poderia ser explicada pela teoria clássica do sexteto de elétrons. Um total de sete elétrons $2pz$ é distribuído pelos cinco átomos do anel sendo um deles localizado no átomo exocíclico. O sexteto de elétrons vai ser obtido quando um dos sete elétrons $2pz$ estiver pareado com o elétron do átomo exocíclico. O círculo, normalmente utilizado na representação destas estruturas, indica a deslocalização dos seis elétrons como mostra a Figura 10. Esta polarização de cargas é evidenciada por grandes momentos dipolares (4-6 Debyes) para os compostos mesoiônicos.

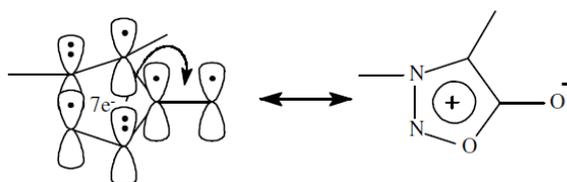


Figura 10: Sobreposição dos orbitais p do anel das sidnonas.

Inúmeras definições foram propostas nos últimos anos e neste trabalho usaremos a definição dada por OLIVEIRA et al (1996), que definem estes compostos como sendo: betaínas planas com cinco membros com pelo menos uma cadeia lateral cujo átomo α também está no plano do anel e com momentos dipolo da ordem de 5D ($1D = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ cm}^{-1}$). Os elétrons estão deslocalizados sobre duas regiões: o anel e a cadeia lateral. Os elétrons estão deslocalizados sobre duas regiões separadas por duas ligações essencialmente simples. Uma região, a qual inclui o átomo π da cadeia lateral, está associada com o HOMO e uma carga π “negativa”, enquanto a outra está associada com o LUMO e uma carga π “positiva”.

Os compostos mesoiônicos podem apresentar atividade anticorrosiva que pode ser atribuída a centros nucleofílicos na estrutura (átomos de enxofre e nitrogênio), que promovem a adsorção da molécula na superfície metálica, inibindo os processos corrosivos.

Os compostos heterocíclicos com grupos funcionais polares, ligações conjugadas, ou com anéis aromáticos que atuam como inibidores de corrosão podem apresentar, eficazmente, a inibição à corrosão de metais, atuando, por exemplo, como resultado de polimerizações formando película sobre a superfície do metal (SHERIF, 2006; ANTONIJEVIC; PETROVIC, 2008).

Bentessis et al. (2009) investigaram os compostos contendo poliéter macrocíclico, um radical 1,3,4-tiadiazole (n -MCTH), (Figura 11) na inibição da corrosão de aço ao carbono

C38, em 0,5 M de H₂SO₄ meio ácido usando espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). Os dados obtidos a partir de EIS mostram uma distribuição de frequência e, portanto, um elemento de modelagem com o comportamento de dispersão de frequência usando uma constante do elemento de fase. Os resultados experimentais obtidos revelaram que estes compostos inibiram a corrosão do aço em solução de ácido e da eficiência de proteção dos inibidores aumentou com o aumento da concentração. As eficiências de inibição aumentam com a concentração de inibidores na ordem de 5-MCTH > 4-MCTH > 3-MCTH > 2-MCTH > 1-MCTH e alcançar o valor máximo de 99,3% a 1x10⁻⁴ M de 5-MCTH. A diferença na sua ação inibidora pode ser explicada com base do número de átomos de oxigênio presente no anel de poliéter, que contribuem para a força da quimissorção através do vínculo entre doador aceitante entre os não pares de elétrons de ligação e o orbital vazio dos metais de superfície. A adsorção de n-MCTH encontrada seguiu a isotérmica de adsorção de Langmuir.

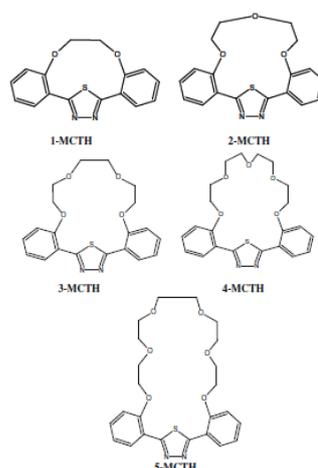


Figura 11: estruturas químicas dos derivados macrocíclicos investigadas (n-MCTH)

EL-TAIB HEAKAL et al. (2001) analisaram três novos derivados de tiadiazol (TDADs), a saber, (i)-N-[4-fenil-5-(p-tolylimino)-4,5-di-hidro-1,3,4-tiadiazole-2-il] benzamida, (II) 2-acetil-4-fenil-5-(p-tolylimino)-4,5-di-hidro-1,3,4-tiadiazole, e (III) Etil-4-fenil-5-(p-tolylimino)-4,5-di-hidro-1,3,4-tiadiazole-2-carboxilato de etilo, (Figura 12) foram sintetizados e utilizados como aditivos para proteger o aço carbono 1018 da corrosão naturalmente arejado solução 0,5 M de NaCl (~ 3% em peso.). As técnicas adotadas incluem o potencial de circuito aberto (OCP), polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) complementado pelo exame de superfície via microscópio eletrônico de varredura (MEV). Verificou-se que o valor da OCP estado quase estacionário desloca-se positivamente com o aumento da concentração TDAD. Mostraram que a técnica de polarização TDADs (I-III) são inibidores do tipo anódico, onde a taxa de corrosão diminui

com o aumento da concentração de inibidor ou a diminuição da temperatura. Em quaisquer condições dadas, mas a eficiência da proteção aumenta na ordem III>II>I tal como foi confirmado por observação MEV. Parâmetros de impedância (R_t e C_{dl}) indicam a formação de películas de proteção através da adsorção de moléculas inibidoras sobre a superfície metálica. Parâmetros termodinâmicos do processo de adsorção corrosão e geralmente indicam que a adsorção destes compostos sobre a superfície de aço de carbono 1018 ocorre espontaneamente através tanto mecanismo eletrostático (iônico) e quimissorção (molecular) na sequência de isotérmica de adsorção de Langmuir.

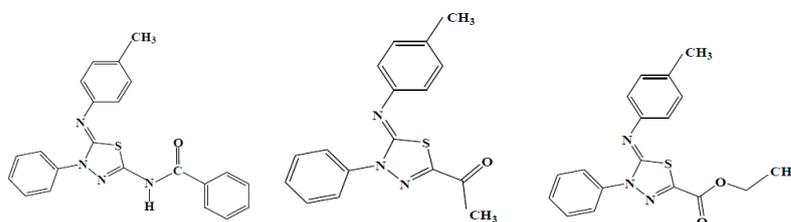


Figura 12: Estrutura química e do peso molecular dos derivados de tiadiazole investigados.

Recentemente foi investigado por Qin et al. (2011) o efeito do composto 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol (DMTD) (Figura 13) sobre a corrosão do cobre em solução ácida. A simulação molecular mostrou que as moléculas foram adsorvidas sobre o cobre formando uma monocamada hidrofílica através dos três átomos de enxofre. Como esperado, as películas formadas por diferentes inibidores poderiam proteger contra corrosão (QIN et al., 2011).

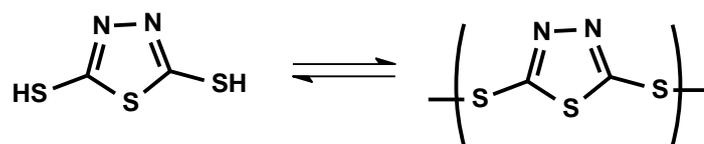


Figura 13: Fórmula estrutural e processo redox do 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol.

Chen et al. (2012) estudaram o efeito anticorrosivo do derivado tiadiazol MPTT (5-mercaptop-3-fenil-1,3,4-tiadiazol-2-tiona de potássio) sobre o cobre uma solução aquosa de NaCl $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$. A influência da concentração do MPTT, o tempo de exposição, e a temperatura também foram investigados usando a técnica de polarização potenciodinâmica e de impedância eletroquímica. O composto MPTT apresentou propriedades de inibição à corrosão do cobre em soluções $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NaCl, e as curvas de polarização demonstraram que a inibição ocorreu via anódica e catódica (CHEN et al., 2012).

Palomar-Pardavé et al. (2012) estudaram a eficiência de três derivados tiadiazólicos como inibidores corrosivos: o 2-amino-5-*n*-pentil-1,3,4-tiadiazol (**6**), o 2-amino-5-undecil-1,3,4-tiadiazol (**7**) e o 2-amino-5-tridecol-1,3,4-tiadiazol (**8**), Figura 14. Os resultados indicaram que o mecanismo de inibição na superfície do aço macio pelos derivados citados mostra que o processo de adsorção é do tipo de Langmuir. Além disso, os resultados mostraram claramente que o comprimento da cadeia do substituinte alquila desempenha um papel importante na eficácia de inibição.

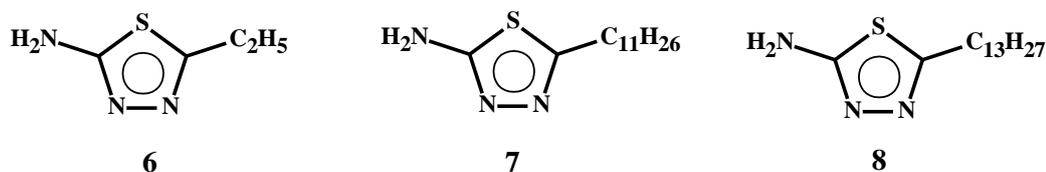


Figura 14: Estruturas do 2-amino-5-*n*-pentil-1,3,4-tiadiazol (**1**), do 2-amino-5-undecil-1,3,4-tiadiazol (**2**) e do 2-amino-5-tridecol-1,3,4-tiadiazol (**3**).

A eficiência dos cloridratos mesoiônicos como inibidores de corrosão foi relatada, previamente, em Congresso Científico (CUNHA et al., 2009). O efeito de inibição à corrosão promovida pelo mesoiônico foi avaliado após solubilização do heterociclo do tipo 1,3,4-triazólio-2-tiolato em sistema microemulsionado contendo tensoativo de óleo de coco saponificado. Várias análises foram realizadas pelo método de curva de polarização linear, em meio salino (NaCl 0,5%), com variadas concentrações do mesoiônico, verificando-se efeito de inibição à corrosão em aço com elevada constante de adsorção. Este valor encontra-se relacionado com a presença de anéis aromáticos, bem como, uma ampla distribuição eletrônica e a presença de heteroátomos (ROSSI et al., 2007).

Observa-se, assim, que compostos mesoiônicos podem atuar como agentes quelantes e, conseqüentemente, inibidores de corrosão, se apresentando como mais uma alternativa para prevenir os processos corrosivos.

2.4. Síntese de compostos mesoiônicos

Na literatura existem diversas metodologias para a síntese de compostos mesoiônicos, específicas para cada classe desses heterociclos. Neste trabalho de dissertação, foram sintetizados compostos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida. Assim, algumas das principais rotas de síntese para compostos dessa classe serão descritas a seguir.

A primeira síntese de derivados da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminidas foi relatada por Ollis e Ramsden, em 1971, que consiste na reação de *N*-tioacilidrazinas com dicloretos de isocianetos de arila produzindo os respectivos cloridratos, que originam as correspondentes bases livres a partir do tratamento das soluções em clorofórmio com amônia gasosa. A Figura 15 mostra as reações envolvidas nesta rota de síntese (OLLIS; RAMSDEN, 1971).

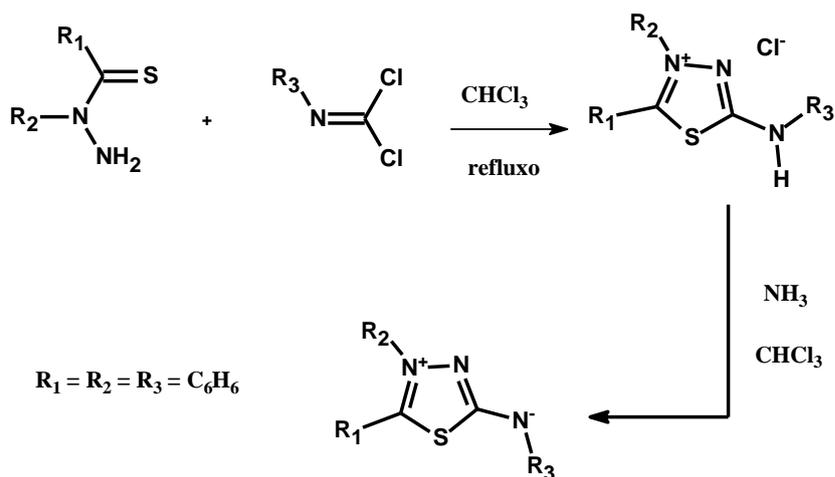


Figura 15: Síntese de mesoiônicos utilizando *N*-tioacilidrazinas e dicloretos de isocianetos de arila (OLLIS; RAMSDEN, 1971).

Newton et al. (1982) relataram metodologia para a síntese de compostos mesoiônicos da classe em questão que envolve a condensação de *N*-alquil-*N*-tioacetilidrazinas com isotiocianatos substituídos com grupos alquila ou benzila (NEWTON et al., 1982). A Figura 16 mostra um exemplo para a rota citada.

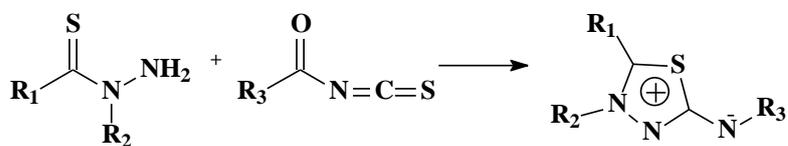


Figura 16: Síntese de mesoiônicos utilizando *N*-alquil-*N*-tioacetilidrazinas com isotiocianatos substituídos com grupos alquila ou benzila (NEWTON et al., 1982).

Posteriormente, foi relatado na literatura a obtenção dos mesoiônicos da classe dos tiadiazólio-fenilaminidas onde os produtos de partida são dibromodiazobutadienos substituídos e *N*-tiobenzoilidrazinas, também substituídas (NEWTON et al., 1982). A Figura 17 mostra as reações envolvidas nesta rota de síntese.

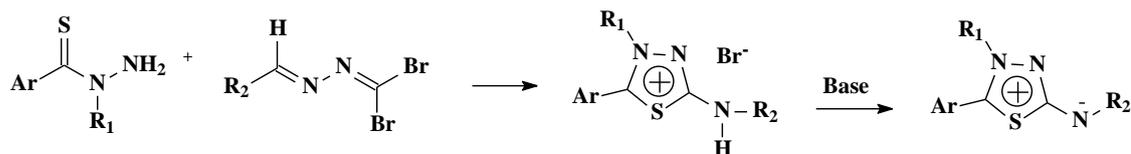


Figura 17: Síntese de mesoiônicos utilizando dibromodiazobutadienos substituídos e N-tiobenzoilidrazinas, também substituídas (NEWTON et al., 1982).

Um outro método utilizado para a obtenção dos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminidas é através da reação de desacilação anidra dos intermediários acil-tiossemicarbazidas, obtidos a partir dos correspondentes cloretos de ácidos e tiossemicarbazidas substituídas (MACIEL et al., 1998). A Figura 18 mostra as reações envolvidas nesta rota de síntese.

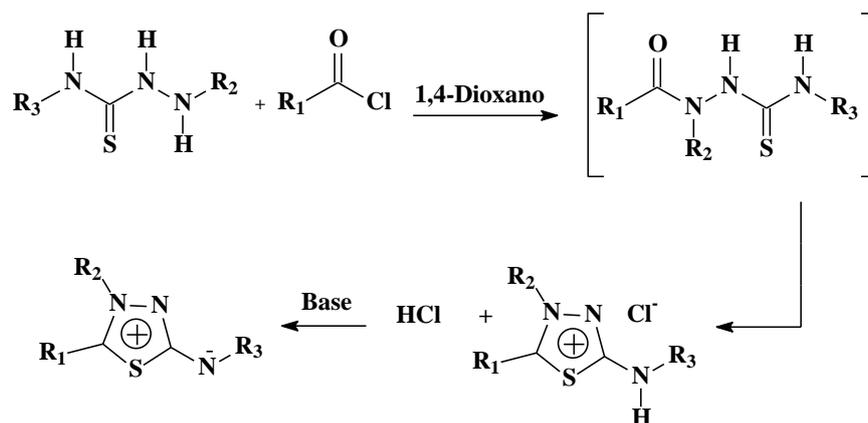
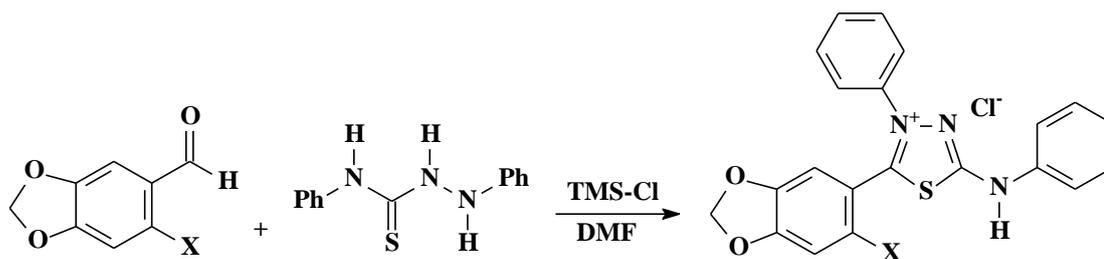


Figura 18: Síntese de mesoiônicos utilizando cloretos de ácido e tiossemicarbazidas substituídas (MACIEL et al., 1998).

Em 2008, Ferreira et al. relataram a síntese de derivados da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminidas utilizando como reagentes a 1,4-difeniltiossemicarbazida, aldeídos aromáticos e cloreto de trimetilsilano como catalisador. A Figura 19 mostra as reações envolvidas nesta rota de síntese (FERREIRA et al., 2008).

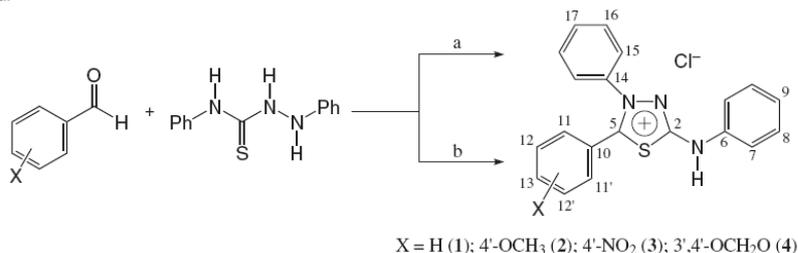


X = H, NO₂

Figura 19: Síntese de mesoiônicos utilizando aldeídos aromáticos e 1,4-difeniltiossemicarbazida (FERREIRA et al., 2008).

Em 2012, Reis et al. realizaram uma nova e eficiente síntese de derivados da classe 1,3,4-tiadiazolio-2-fenilaminas. A preparação desses compostos foi realizada utilizando cloreto de tionila ou cloreto de trimetilsilano como catalisadores sob irradiação de micro-ondas (a) ou ultrassom (b). Os compostos foram obtidos em bons rendimentos e em tempo extraordinariamente curtos, 5 minutos sob irradiação de micro-ondas e 10 minutos sob irradiação de ultrassom, quando comparados com a metodologia tradicional (24 a 48 h em repouso a temperatura ambiente). Os melhores rendimentos foram obtidos usando irradiação de micro-ondas e, de maneira geral, usando o cloreto de tionila ao invés de cloreto de trimetilsilano (REIS et al., 2012). A Figura 20 mostra as reações envolvidas nesta rota de síntese.

Série saturada:



Série insaturada:

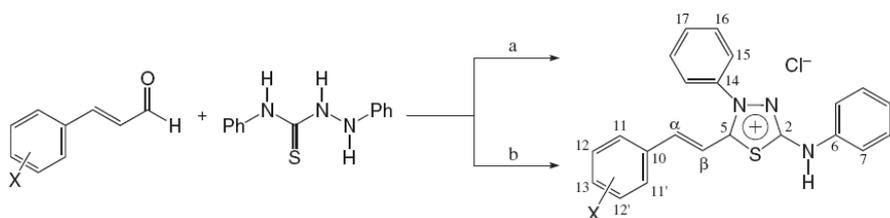


Figura 20: Síntese de derivados da classe 1,3,4-tiadiazolio-2-fenilaminas. Reagentes e Condições: 1,4-dioxano, ácido de Lewis (SOCl₂ ou TMS-Cl), MW, durante 5 min (a) ou ultrassom durante 10 min (b) (REIS et al., 2012).

2.5.Principais Métodos para Avaliação da Ação Anticorrosiva

Atualmente existem várias técnicas para caracterizar um determinado meio corrosivo, estudar o mecanismo do processo corrosivo e a eficiência de medidas de proteção anticorrosiva. Dentre as diversas técnicas destacam-se os ensaios de perda de massa que é uma técnica gravimétrica, as técnicas eletroquímicas, como o ensaio de determinação do potencial de corrosão, a polarização potenciodinâmica e a impedância eletroquímica, a microscopia de varredura (MEV), a determinação do potencial quelante, além dos métodos teóricos, utilizando a modelagem molecular. Neste trabalho foram utilizadas a modelagem molecular, a polarização potenciodinâmica e a impedância eletroquímica. Entretanto, conceitos gerais sobre todas as técnicas citadas serão abordadas a seguir.

2.5.1. Perda de Massa

A determinação da velocidade de corrosão é muito útil para verificar a resistência dos materiais metálicos em determinados ambientes. A escolha do material mais adequado pode ser com o auxílio de Perda de Massa (avaliação gravimétrica) comparando a velocidade de corrosão de vários materiais após imersão em determinado meio corrosivo.

O experimento de Perda de Massa consiste na verificação da quantidade de massa perdida após a imersão do material metálico em um meio corrosivo, por um determinado tempo, no qual é feita uma medida da diferença entre a massa original de um corpo de prova e sua massa após a exposição à corrosão (GENTIL, 2007). Uma unidade comumente usada para expressar a taxa de corrosão relacionada à variação de massa é o *mmpy* (milímetro de penetração por ano), calculado através da Equação 1:

$$mmpy = \frac{\text{perda de peso} \times 13,56}{\text{área} \times \text{tempo} \times \text{densidade do metal}} \quad \text{Equação 1}$$

onde *perda de peso* em miligramas, a *área* em polegadas quadradas da superfície exposta e o *tempo* em horas.

Essa técnica também é útil para determinar a eficiência de inibidores de corrosão. Neste caso, as amostras são imersas em meio corrosivo na presença e na ausência dos compostos inibidores, verificando-se a massa perdida nas duas condições. Para o cálculo da eficiência de inibição é utilizada a Equação 2:

$$EI(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \times 100$$

Equação 2

onde m_1 e m_2 são as massas do corpo de prova na ausência e presença do inibidor, respectivamente (Yan *et al.*, 2008). A desvantagem desta técnica é a perda da amostra durante a análise.

2.5.2. Técnicas eletroquímicas

2.5.2.1. Determinação do potencial de corrosão

Esta técnica surgiu na década de 1950 nos EUA e a partir daí passou a ser muito usada tanto no seu país de origem quanto na Europa (CASCUDO, 1997).

O Potencial de corrosão, E_{corr} , é um dos parâmetros eletroquímicos de mais fácil determinação experimental e corresponde ao potencial de eletrodo desenvolvido naturalmente quando a amostra está imersa na solução eletrolítica. Para fazer a medida deste potencial, com relação a um eletrodo de referência, é necessário utilizar um multímetro de alta impedância acoplado a um registrador e um computador com o software adequado (MENNUCCI, 2006). A Figura 21 mostra o esquema experimental para obtenção do potencial de corrosão.

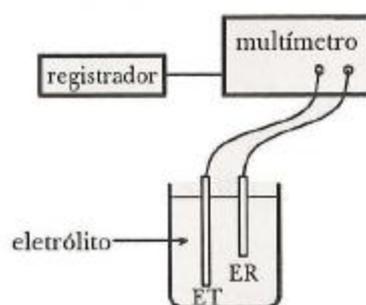


Figura 21: Esquema experimental para determinação do potencial de corrosão. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência (WOLYNEC, 2003).

O eletrodo de trabalho, representado no esquema, é constituído do metal cujo potencial de corrosão será medido. O conhecimento do valor do potencial de corrosão pode fornecer informações tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão, como em

investigações de processos corrosivos (WOLYNEC, 2003). Uma destas informações é a caracterização do tipo de inibidor quanto à reação predominantemente afetada por sua presença, ou seja, se o inibidor atua reprimindo reações anódicas (inibidor anódico), catódicas (inibidor catódico), ou ambas (inibidor misto), uma vez que os inibidores anódicos causam aumento do E_{corr} enquanto os inibidores catódicos promovem uma diminuição do E_{corr} (MENNUCCI, 2006).

2.5.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmica

As curvas de polarização potenciodinâmica são representações gráficas das relações entre corrente e potencial de um sistema de corrosão. Foi um dos primeiros métodos eletroquímicos a ser efetivamente usado no estudo da corrosão de armaduras, em laboratório, utilizando barras de aço imersas em corpo de prova de concreto (CASCUDO, 1997).

Estes ensaios permitem avaliar o comportamento que um material assume quando em uma dada solução, sob uma determinada temperatura, é submetido a perturbações, aumento ou diminuição de potencial ou densidade de corrente, fornecendo respostas em corrente ou em potencial em função do tipo de perturbação empregada (WOLYNEC, 2003).

Através desta técnica é possível estudar o comportamento de materiais metálicos em meios corrosivos (por exemplo, soluções ácidas ou básicas), na presença e na ausência de agentes inibidores de corrosão, verificando o quanto estes agentes interferiram no processo corrosivo.

A técnica de polarização consiste na aplicação de sobretensões em relação ao E_{corr} (potencial de corrosão), através do uso de um potenciostato, exercendo-se assim uma polarização no metal. Na polarização potenciodinâmica varia-se continuamente o potencial de eletrodo E , e registra-se a variação de Δi (i =densidade de corrente). A Figura 22 mostra o arranjo esquemático para obtenção das curvas de polarização (WOLYNEC, 2003).

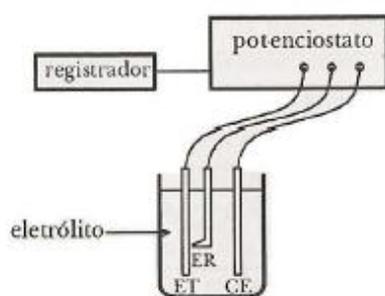


Figura 22: Arranjo esquemático para obtenção das curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência e CE = contra eletrodo (WOLYNEC, 2003).

As curvas de polarização possuem muitas aplicações no estudo dos comportamentos dos materiais frente à corrosão, um exemplo é a utilização das curvas na avaliação do desempenho de inibidores de corrosão (WOLYNEC, 2003), e fornecem informações a respeito do mecanismo de ação eletroquímica sob o eletrodo no eletrólito, tais como os coeficientes anódicos (b_a) e catódicos (b_c) de Tafel e as densidades de corrente de corrosão, i_{corr} , sendo i_a a densidade de corrente anódica e i_c a densidade de corrente catódica. Como a equação de Tafel é de natureza logarítmica, as curvas de polarização devem ser representadas em um gráfico E vs. $\log |\Delta i|$, para facilitar a obtenção do i_{corr} , determinado através da extrapolação da reta de Tafel até o E_{corr} (MENNUCCI, 2006), como mostra a Figura 23.

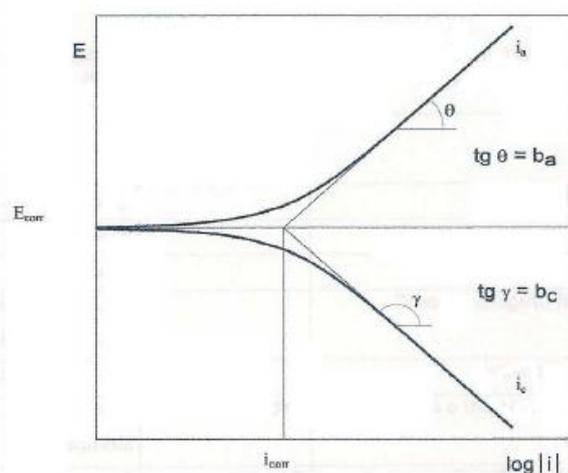


Figura 23: Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão (MENNUCCI, 2006).

Numa curva de polarização é possível observar os comportamentos que um material pode assumir durante polarizações anódicas ou catódicas, realizadas sob diferentes condições e o mecanismo do eletrodo no eletrólito (meio corrosivo), como a densidade de corrente e a resistência a polarização R_p . O valor de R_p é dado pela razão entre a variação de potencial (ΔE) e a variação da corrente (ΔI), conforme a Equação 3:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad \text{Equação 3}$$

O valor da densidade de corrente, i_{corr} , pode ser calculado pela Equação 4:

$$i_{corr} = \frac{b_a b_c}{2,303 R_p} \quad \text{Equação 4}$$

Onde R_p é dado em ohm, i_{corr} é obtido em $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, e b_a e b_c são as constantes de Tafel anódica e catódica, respectivamente, e são dadas em mV/década.

Em relação ao desempenho de um inibidor, pode-se verificar se uma substância favorece ou não a inibição do processo corrosivo a partir da observação do potencial de corrosão e da comparação dos valores da densidade de corrente obtidas nas polarizações com e sem inibidor. Este método permite a obtenção do desempenho de diferentes materiais frente à corrosão (GENTIL, 2007).

2.5.2.3. Espectroscopia de impedância eletroquímica

A impedância eletroquímica utiliza sinais de pequena amplitude para perturbar um determinado potencial ou uma determinada corrente aplicada no sistema eletroquímico. Aplica um potencial em corrente alternada com diferentes valores de frequência. A utilização de sinais de pequena amplitude permite uma análise linear dos resultados que são fornecidos na forma senoidal, podendo diferir do sinal aplicado em fase e amplitude (WOLYNEC, 2003).

Este método apresenta diversas vantagens em relação às técnicas de corrente contínua, sendo entre elas: utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo; possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade; a resistência de polarização e a capacitância da dupla camada elétrica podem ser determinadas numa mesma medida.

As medidas de impedância em sistemas eletroquímicos são feitas de acordo com o sistema mostrado na Figura 24.

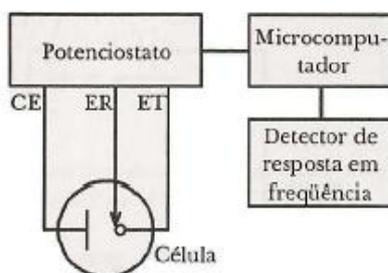


Figura 24: Sistema típico para medidas de impedância em sistemas eletroquímicos (WOLYNEC, 2003).

No sistema de medidas de impedância eletroquímicas, a aplicação da corrente alternada à célula eletroquímica é feita através de um potenciostato. A corrente alternada, com

uma dada frequência, é programada pelo microcomputador e aplicada ao eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência, que encaminha os dados ao microcomputador (WOLYNEC, 2003).

A impedância pode então ser definida, como a medida da diferença de fase e de amplitude decorrente da perturbação, ou em outras palavras, como sendo a relação entre uma perturbação do potencial ΔE e a resposta em variação de corrente ΔI .

Pela Lei de Ohm (Equação 5), aplica-se um potencial (E) a um circuito, resultando numa corrente (I), e determinando uma resistência (R).

$$E = I R \qquad \text{Equação 5}$$

Já para corrente alternada, onde a frequência não é zero, tem-se a Equação 6:

$$E = I Z \qquad \text{Equação 6}$$

Na Equação 5, E e I são definidos como potencial e corrente, respectivamente. Z é definido como impedância, um sistema equivalente à resistência no sistema corrente alternada. A impedância, similar a resistência, também é medida em ohms (W). Além dos resistores, ainda estão presentes capacitores e indutores, os quais também impedem o fluxo de elétrons no circuito.

Em uma célula eletroquímica, cinética do eletrodo, reações químicas e a difusão da solução impedem o fluxo de elétrons, e podem ser considerados análogos aos resistores, capacitores e indutores.

A impedância pode ser representada por dois tipos de gráficos, o diagrama de Nyquist e o diagrama de Bode. O diagrama de Nyquist (Figura 25-I) apresenta o componente imaginário da impedância (Z'') contra o componente real da impedância (Z'), tendo as frequências (ω) como parâmetros. O diagrama de Bode (Figura 25-II) apresenta os dados do módulo da impedância ($|Z|$) o ângulo de fase (ϕ), em função da frequência. Pela curva $\log |Z|$ vs $\log \Omega$ pode-se obter os valores de R_Ω e R_p . Em altas frequências a resistência ôhmica é que domina e o $\log R_\Omega$ pode ser obtido pelo patamar em altas frequências, já para baixas frequências, a resistência de polarização também contribui, assim o $\log (R_\Omega + R_p)$ é obtido no patamar de baixas frequências.

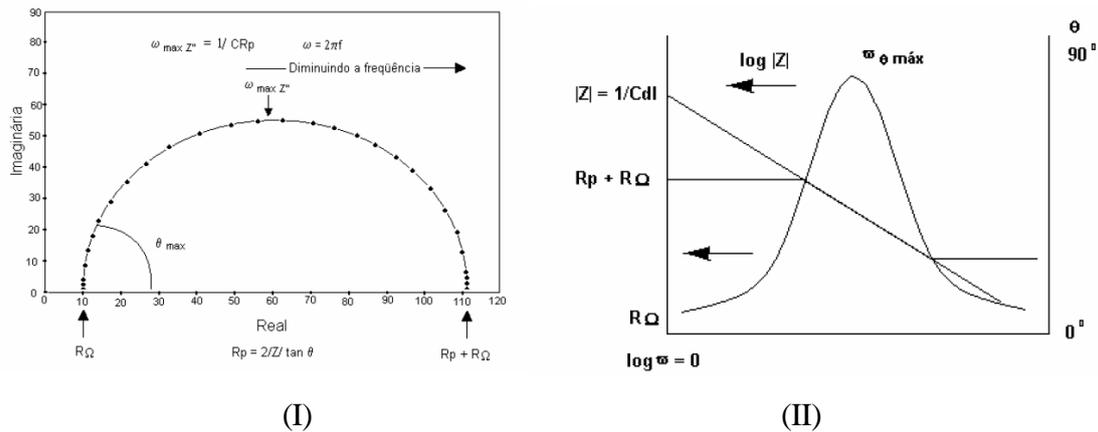


Figura 25: Diagrama de Nyquist (I) e Diagrama de Bode (II) para sistema eletroquímico simples.

Assim como a polarização, a impedância eletroquímica pode ser utilizada no estudo de inibidores de corrosão. Essa técnica tem sido muito utilizada na fabricação de automóveis, tintas, companhias siderúrgicas na avaliação do desempenho de sistemas de pintura sobre o aço. Uma das limitações é que esta técnica determina somente a resistência de polarização, assim, as tangentes de Tafel (b_a e b_c) têm que ser determinadas através de outros métodos (WOLYNEC, 2003).

Com a construção dos diagramas de Nyquist ou de Bode pode ser verificado o desempenho de uma substância como inibidor num determinado meio. Em princípio, assume-se que o mecanismo de corrosão e ou inibição determine o perfil do diagrama de impedância eletroquímica, seja ele, na representação de Nyquist ou de Bode.

2.5.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O equipamento que trouxe uma nova dimensão ao estudo da morfologia da corrosão, que produz imagens de alta resolução e ampliação (até 300.000 vezes) foi microscópio eletrônico de varredura (MEV). Diferentemente das imagens geradas por microscopia óptica, aquelas formadas por MEV são de caráter virtual. As amostras não são vistas diretamente e suas imagens são formadas em um monitor através da codificação dos sinais gerados pela interação elétron-amostra (MANNHEIMER, 2002).

Esta técnica consiste na emissão de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro gerado em filamento de tungstênio, existem outras fontes de emissão de elétrons sendo esta a mais utilizada, por efeito termo-iônico, para explorar a superfície da amostra, ponto a ponto, por

linhas sucessivas, e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica, cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente (DEDAVID *et al.* 2007). Os elétrons gerados sob alto vácuo são acelerados por uma diferença de potencial que varia entre 0,3 keV a 30 keV. Os elétrons têm seu percurso e diâmetro corrigido por um conjunto de lentes eletromagnéticas que agem como condensadoras. Estas lentes alinham os feixes na direção da abertura da objetiva, que ajusta o foco do feixe antes deste atingir a amostra. Logo acima da objetiva, duas bobinas eletromagnéticas são as responsáveis pela varredura das amostras. Da colisão dos elétrons com a amostra, é gerada uma série de sinais diferentes que são captados por detectores específicos e transformados em sinais elétricos. O sinal de imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra (MANNHEIMER, 2002).

Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, um dos efeitos observados é a geração de raios X. Esses raios X são formados quando um elétron de uma camada energética mais interna do átomo é arrancado, gerando uma vacância. Esta vacância passa então a ser ocupada por um elétron de uma camada mais externa, que libera energia sob a forma de raios X. Um detector acoplado ao MEV, o EDS (Espectroscopia de Raios X por dispersão de Energia), mede o valor dessa energia, que é característica para cada elemento. Desta forma, esta técnica permite a identificação dos elementos químicos constituintes da amostra (MANNHEIMER, 2002).

Através da análise por MEV pode-se fazer o estudo do desgaste de uma superfície metálica após imersão em um meio corrosivo na presença e na ausência de um inibidor de corrosão, mostrando visualmente o quanto o inibidor interferiu no processo corrosivo. Quanto menor for o desgaste da superfície metálica, maior é a eficiência do inibidor. Desta forma, pode-se comparar a eficiência de inibidores distintos em um mesmo sistema, mostrando qual será o mais adequado para ser utilizado (GOULART, 2010).

2.5.4. Modelagem Molecular

A modelagem molecular é a investigação das estruturas e das propriedades moleculares usando a química computacional e as técnicas de visualização gráfica visando fornecer uma representação tridimensional, sob um dado conjunto de circunstâncias (SANT'ANNA, 2002). Consiste na geração, manipulação e/ou representação realista de estruturas moleculares e cálculo das propriedades físico-químicas associadas. O instrumento

matemático usado é a química teórica e a computação gráfica é a ferramenta para manusear os modelos (ELIAS, 2010).

É uma ferramenta de predição do comportamento de sistemas moleculares, por investigação de parâmetros geométricos e eletrônicos, e possibilita o cálculo de sistemas mais complexos (LEACH, 2001; RODRIGUES, 2001; SANTOS, 2001; ARROIO et al., 2010).

Os métodos de cálculos usados na modelagem molecular podem ser clássicos, como a mecânica molecular (MM), ou quânticos, como os métodos *ab initio* e semi-empírico (ELIAS, 2010).

Métodos de mecânica molecular (MM), também conhecidos como métodos de campo de forças, que calculam a energia do sistema em função das posições nucleares. Considerando a aproximação de Born-Oppenheimer, em que os movimentos dos núcleos e dos elétrons podem ser tratados separadamente. A MM é caracterizada por considerar os movimentos nucleares e não tratar os movimentos eletrônicos explicitamente (COELHO et al., 1999; LEACH, 2001; RODRIGUES, 2001; CARVALHO et al., 2003).

Os métodos de mecânica quântica descrevem as moléculas em termos de interações entre o núcleo e os elétrons, e para o seu estudo usa a equação de Schrödinger no caso do átomo de Hidrogênio (átomo com um elétron). Em um sistema multieletrônico e multinuclear, o número de termos aumenta e a função de onda fica com mais variáveis, com isso a dificuldade de se resolver a equação cresce exponencialmente.

Algumas das vantagens da mecânica molecular são: a rapidez e a economia de tempo de computação. Quando um tratamento mais refinado é requerido, a geometria otimizada pela MM pode ser usada como ponto de partida para cálculos quanto-mecânicos de orbitais moleculares (ELIAS, 2010).

Algumas desvantagens dos métodos de MM são que algumas classes de moléculas de interesse não estão corretamente parametrizadas e a MM não é apropriada para a determinação de propriedades, onde efeitos eletrônicos (por exemplo, interações de orbitais, quebra de ligações, etc) são predominantes. Como exemplo de métodos empíricos, pode-se citar o MM2, MMX e AMBER (YOUNG, 2001; CLARK, 1985).

Os métodos principais, *ab initio* e semi-empíricos, permitem a definição de um grande número de propriedades atômicas e moleculares, caracterizando propriedades relacionadas à reatividade, forma e modo de ligação de fragmentos e substituintes moleculares (ARROIO et al., 2010).

Os métodos *ab initio* representam um tratamento teórico mais rigoroso e fornecem informações relativamente mais precisas sobre o comportamento eletrônico, porém exigem um custo computacional maior em comparação aos métodos semi-empíricos (ARROIO et al., 2010).

Os métodos semi-empíricos envolvem simplificação dos cálculos, pois utilizam parâmetros obtidos de dados experimentais. Com isso, consegue-se uma redução dos custos de memória e tempo computacional e elevação na velocidade de processamento dos cálculos (MORGON; COUTINHO, 2007).

Devido às dificuldades encontradas na aplicação de métodos *ab initio* para moléculas médias e grandes, vários métodos semi-empíricos foram desenvolvidos. Os métodos semi-empíricos são rápidos e precisos o suficiente para permitir aplicações rotineiras em sistemas moleculares maiores. O objetivo fundamental dos métodos semi-empíricos é o desenvolvimento de um tratamento quantitativo de propriedades moleculares com precisão, confiabilidade e viável custo computacional (YOUNG, 2001). Dentre os métodos semi-empíricos destacamos o MNDO (Modified Neglect of Diatomic Overlap), AM1 (Austin Model 1) e PM3 (Parametric Method 3), que utilizam a aproximação NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap), e o MINDO/3 (Modified Intermediate Neglect of Differential Overlap) com aproximação INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) (MURREL; HARGET, 1972).

A energia dos orbitais de fronteira, que envolvem o orbital molecular ocupado de maior energia (*HOMO*, *Highest Occupied Molecular Orbital*) e o orbital molecular desocupado de menor energia (*LUMO*, *Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) são descritores químico-quânticos bastante utilizados que desempenham um papel importante nas reações químicas e na formação de diversos complexos de transferência de cargas (SANT'ANNA, 2002).

A energia de LUMO mede o caráter elétron-aceptor e está relacionada à afinidade eletrônica de uma molécula e à sua reatividade como eletrófilo. A energia de HOMO mede o caráter elétron-doador e está relacionada ao potencial de ionização de uma molécula e a sua reatividade como nucleófilo (ARROIO et al., 2010).

O momento dipolo fornece a polaridade global da molécula. É uma propriedade que mede a deslocalização de carga quando átomos de eletronegatividade diferentes estão interligados. A direção do momento dipolar de uma molécula é baseada nas eletronegatividades relativas dos átomos desta molécula e o valor é obtido pelo vetor

resultante dos momentos de dipolo de cada ligação presente na molécula (ARROIO et al., 2010).

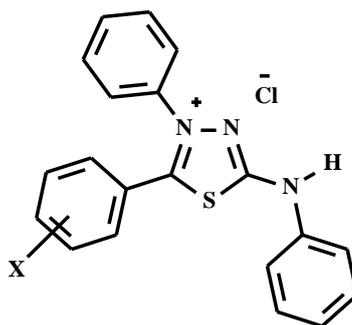
Diversas propriedades moleculares influenciam a eficiência de um composto como inibidor de corrosão. Tais propriedades, como o momento de dipolo, a polarizabilidade e as energias dos orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO) podem ser determinadas com o uso de programas de modelagem molecular. Estes programas permitem uma prévia análise teórica da capacidade anticorrosiva de um composto, facilitando a pré-seleção de moléculas com estruturas mais ativas (GECE, 2008).

Em um importante trabalho, Moura et al. (1996) apresentaram um estudo teórico utilizando o método semi-empírico AM1 para calcular propriedades elétricas de anéis mesoiônicos e os altos valores da primeira hiperpolarizabilidade encontrados para alguns compostos mostraram que estes são também pontes eficientes no processo de transferência de carga e que podem vir a substituir as cadeias poliênicas.

3. OBJETIVOS

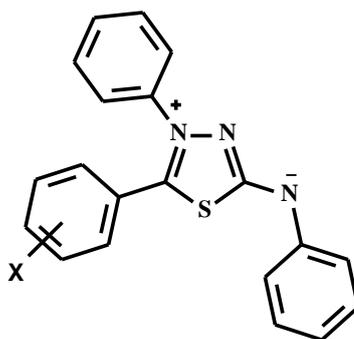
Os principais objetivos desta dissertação de mestrado foram:

- 1) Sintetizar, via irradiação de micro-ondas em meio sólido, uma série de cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina derivados de diferentes aldeídos substituídos com halogênios e 1,4-difeniltiossemicarbazida;



X = *p*-cloro (**11**), *p*-fluor (**12**), *p*-(trifluormetil) (**13**); *m*-fluor (**14**);
m-cloro (**15**); *o*-fluor (**16**); *o*-cloro (**17**); 2',4'-difluor (**18**);
2',4'-dicloro (**19**); 3',4'-difluor (**20**); 3',4'-dicloro (**21**).

- 2) Sintetizar os correspondentes mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminidas por neutralização dos correspondentes cloridratos de 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas;



22-26

X = *p*-Cl (**22**); *p*-F (**23**); *p*-trifluormetil (**24**);
m-Cl (**25**); *m*-F (**26**)

- 3) Caracterizar os compostos sintetizados por técnicas espectroscópicas de rotina, como infravermelho e RMN de ^1H e ^{13}C ;

- 4) Calcular por métodos de modelagem molecular as energias dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO), o momento de dipolo das moléculas para a avaliação teórica do potencial anticorrosivo.
- 5) Avaliar a atividade anticorrosiva das substâncias sintetizadas frente ao aço carbono AISI 1020, em meio ácido, utilizando as técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância.
- 6) Correlacionar os resultados teóricos obtidos com os resultados experimentais.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

4.1.1. Equipamentos

Os equipamentos utilizados para a síntese e caracterização dos compostos mesoiônicos e determinações eletroquímicas foram:

- Placas de aquecimento e agitação da marca Fisatom;
- Balança de precisão com quatro casas decimais de OHAUS, para pesagem do material.
- Espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 1600/1605FTIR (PPGQ-UFRRJ) para obtenção dos espectros na região do infravermelho (IV), sendo calibrados com filme de poliestireno a 1600 cm^{-1} e as amostras analisadas em pastilhas de KBr.
- Espectrofotômetro de marca Bruker, modelo AVANCE-500 MHz (PPGQ-UFRRJ) para obtenção dos espectros de ressonância magnética nuclear (RMN de ^1H e ^{13}C (DEPT-Q)). Foi utilizado como referência interna o tetrametilsilano (TMS) e os solventes: metanol (CD_3OD) e dimetilsulfóxido (DMSO-d_6) deuterados na solubilização das amostras. Os deslocamentos químicos (δ) foram medidos em unidade de parte por milhão (ppm).
- Micro-ondas, um forno doméstico da marca Panasonic, modelo NN-ST357WRPH com potência 800 W e frequência de 800 MHz (PPGQ-UFRRJ).
- Potenciostato Autolab PGSTAT 302N Potentiostat/galvanostat para a realização dos ensaios de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância (PPGQ-UFRRJ).
- *Software* NOVA 1.8 utilizado em microcomputador Dell para analisar os resultados obtidos no potenciostato (PPGQ-UFRRJ).
- Programa SPARTAN-PRO utilizado em microcomputador Dell para analisar os resultados teóricos obtidos (PPGQ-UFRRJ).

4.1.2. Reagentes e Solventes

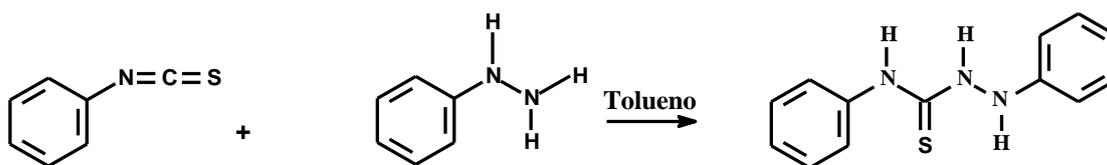
Os solventes utilizados nas sínteses, purificações, cromatografia em camada fina e medidas eletroquímicas foram: água Milli-Q, 1,4-dioxano, éter etílico, metanol e tolueno de grau P. A. da Vetec.

Os reagentes utilizados nas sínteses da tiossemicarbazida e compostos mesoiônicos foram:

- isotiocianato de fenila (Aldrich);
- fenil hidrazina (Aldrich);
- 4-clorobenzaldeído (Aldrich);
- 4-fluorbenzaldeído (Aldrich);
- 4-(trifluorometil)benzaldeído (Aldrich);
- 3- fluorbenzaldeído (Aldrich);
- 3- clorobenzaldeído (Aldrich);
- 2- fluorbenzaldeído (Aldrich);
- 2- clorobenzaldeído (Aldrich);
- 2,4-difluorbenzaldeído (Aldrich);
- 2,4-diclorobenzaldeído (Metheron Coleman e Boll);
- 3,4-difluorbenzaldeído (Aldrich);
- 3,4-diclorobenzaldeído (Aldrich);
- ácido clorídrico PA (Vetec);
- cloreto de tionila (Fluka).

4.2. Metodologias Sintéticas

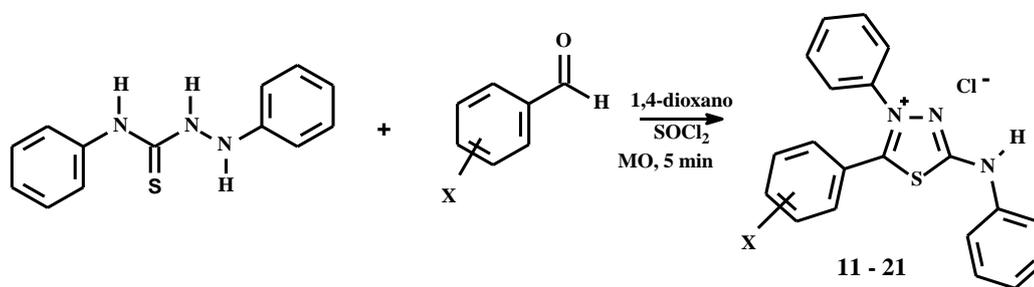
4.2.1. Procedimento de Preparação da 1,4-difeniltiossemicarbazida



10

Em um balão de duas bocas de 100 mL com condensador acoplado, foram adicionados 53 mmol de isotiocianato de fenila e 70 mL de tolueno anidro, após entrar em refluxo, adicionou-se, lentamente, 53 mmol de fenil hidrazina. A reação foi exotérmica e a cristalização do produto de interesse quase que imediata. Posteriormente, o sólido, em forma de flocos de coloração branca, foi filtrado à vácuo, lavado a frio com um o mínimo de tolueno e depois com éter etílico gelado. O ponto de fusão obtido foi de 175 °C (176 °C, SANTOS, 1993), e o rendimento de 75%.

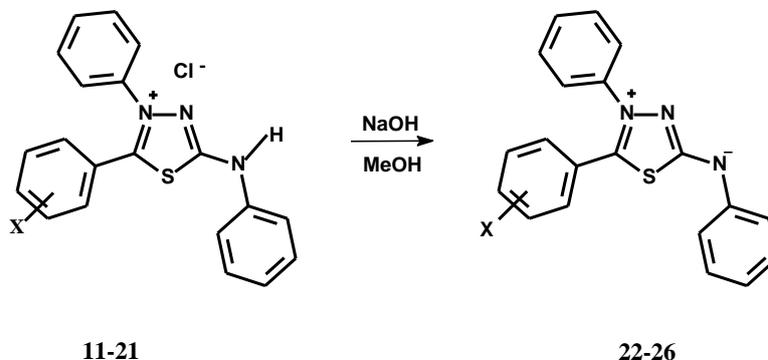
4.2.2. Procedimento para preparação dos cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina



X= *p*-cloro (**11**), *p*-fluor (**12**), *p*-(trifluormetil) (**13**); *m*-fluor (**14**); *m*-cloro (**15**); *o*-fluor (**16**); *o*-cloro (**17**); 2',4'-difluor (**18**); 2',4'-dicloro (**19**); 3',4'-difluor (**20**); 3',4'-dicloro (**21**).

Em um balão de fundo redondo de 50 mL adicionou-se 0,38 mmoles de 1,4-difeniltiossemicarbazida com 0,38 mmol do aldeído substituído e gotas de 1,4-dioxano para homogeneizar a mistura reacional. Em seguida, acrescentou-se 1,14 mmols de cloreto de tionila (3x excesso). Posteriormente, submeteu-se a mistura reacional ao micro-ondas a 800 W de potência. Após a irradiação a mistura reacional ficou em repouso por 24 horas. O sólido obtido foi colocado em 1,4-dioxano, filtrado e lavado sucessivamente com 1,4-dioxano gelado e água destilada gelada (Reis et al., 2004). Os rendimentos estão descritos na Tabela 4 no item de Resultados e Discussão.

4.2.3. Procedimento de preparação dos compostos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida



X = *p*-Cl (22); *p*-F (23); *p*-trifluormetil (24);
m-Cl (25); *m*-F (26)

Adicionou-se 0,6 mmol do respectivo cloreto de 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina em um Erlenmeyer e acrescentou-se metanol suficiente para que todo o sal se dissolvesse, com agitação magnética constante. Fez-se a adição de 0,6 mmol de NaOH através de uma solução de concentração de 0,5 mol/L por intermédio de uma bureta. Após 24 horas em repouso o precipitado obtido foi filtrado e lavado com éter etílico e depois foi seco à temperatura ambiente, obtendo-se um sólido amorfo de coloração alaranjada. A Tabela 7, no item de Resultados e Discussão, indica os rendimentos dos produtos obtidos no tópico Resultados e Discussão.

4.3. Caracterização espectroscópica dos compostos sintetizados

4.3.1. 1,4-difeniltiossemicarbazida (10)

Infravermelho (KBr; ν cm^{-1}): 3282,3; 3212,88; 3170,43 (N-H); 1496,51; 1542,8; 1594,87 (C=C), 1270,88 (C=S).

RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): δ 9,88 (s, 1H, H-2); 9,70 (s, 1H, H-4); 8,06 (s, 1H, H-1); 7,53 (d, 2H, H-6, H-10); 7,28 (t, 2H, H-7, H-9); 7,22 (t, 2H, H-13, H-15); 7,11 (t, 1H, H-8), 6,81 (t, 1H, H-14), 6,75 (d, 2H, H-12, H-16).

RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): δ 181,14 (C-2); 148,03 (C-11); 139,2 (C-5); 128,9 (C-13, C-15); 127,92 (C-7, C-9); 125,15 (C-8); 124,75 (C-6, C-10); 119,85 (C-14); 113,10 (C-12, C-16).

4.3.2. Cloreto de 4-fenil-5-(4'cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (11)

Infravermelho (KBr; ν cm^{-1}): 3429,32 (N-H); 3049,36 (C-H aromático); 2848,77 (C=N⁺H); 1570 (C=N); 1541,07; 1496,71; 1473,57 (C=C aromático); 1321,2 (C-S); 831,29 (C-Cl); 754,14; 690,49 (C-H 5H vizinhos).

RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 12,93 (s, 1H, N-H); 7,94 – 7,43 (m, 14H, H-C aromático); 7,15 (t, 1H, H-C4''').

RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 163,44 (C2); 161,15 (C5); 138,93 (C4'); 138,52 (C1'''); 138,00 (C1''); 122,60 (C1').

4.3.3. Cloreto de 4-fenil-5-(4'flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (12)

Infravermelho (KBr; ν cm^{-1}): 3435,11 (N-H); 3049,36 (C-H); 2773,55 (C=N); 1571,93 (C=N); 1500,57-1485,14-1452,35 (C=C aromático), 1323,12 (C-F); 1137,96 (C-S); 848,65 (C-H, 2H); 758-746,43 (C-H, 5H); 688,56 (C-S).

RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 12,85 (s, 1H, N-H); 7,75 -7,41 (m, 14H, H-C aromático); 7,16 (t, 1H, H-C 4''').

RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 165,57 (C2); 163,55 (C4'); 160,77 (C5); 138,67 (C1'''); 138,76 (C1''); 119,92 (C1').

4.3.4. Cloreto de 4-fenil-5-(3'flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (13)

Infravermelho (KBr; ν cm^{-1}): 3435,11 (N-H); 3053,22 (C-H aromático); 2723,4 (C=N⁺); 1571,93 (C=N); 1504,43-1475,5-1450,42 (C=C aromático); 1230,54 (C-F); 856,37 (C-H, 2H); 788,86 – 756,07 (C-H, 5H); 686,64 (C-S).

RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 12,9 (s, 1H, N-H); 7,69 -7,17 (m, 15H, H-C aromático).

RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 162,35 (C2); 160,98 (C3'); 160,39 (C5); 138,43 (C1'''); 137,49 (C1''); 125,02 (C1').

4.3.5. Cloreto de 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (14)

Infravermelho (KBr; $\nu \text{ cm}^{-1}$): 3431,25 (N-H); 3059 (C-H aromático); 2688,68 (C=N⁺); 1568,08 (C=N); 1506,36-1419,56-1456,21 (C=C aromático); 839,01 (C-H, 2H); 761,86 (C-Cl); 790,79 (C-H, 5H); 688,56 (C-S).

RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 12,72 (s, 1H, N-H); 7,69 -7,43 (m, 14H, H-C aromático); 7,15 (t, 1H, H-C 4''').

RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 162,27 (C2); 160,97 (C5); 138,20 (C3'); 137,24 (C1'''); 133,36 (C1''); 124,88 (C1').

4.3.6. Cloreto de 4-fenil-5-(4'-trifluórometil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (15)

Infravermelho (KBr; $\nu \text{ cm}^{-1}$): 3435,11 (N-H); 3049,36 (C-H); 2833,7 (C=N); 1571,83 (C=N); 1500,57-1485,14-1452,35 (C=C aromático), 1137,12 (C-S); 848,65 (C-H, 2H); 758-746,43 (C-H, 5H); 688,56 (C-S).

RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 162,93 (C2); 161,60 (C5); 138,89 (C1'''); 137,87 (C4'); 132,31 (C1'').

RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 12,91 (s, 1H, N-H); 7,92 -7,43 (m, 14H, H-C aromático); 7,15 (t, 1H, H-C 4''').

4.3.7. Cloreto de 4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (16)

Infravermelho (KBr; $\nu \text{ cm}^{-1}$): 3437,04 (N-H); 3057,07 (C-H aromático); 2663,61 (C=N⁺); 1570 (C=N); 1502,5-1448,49 (C=C aromático), 1323,12 (C-S); 1224,76 (C-F); 835,15 (C-H aromático, 2H); 754,14 (C-H aromático, 5H); 688,56 (C-S).

RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 12,97 (s, 1H, N-H); 7,68 -7,35 (m, 13H, H-C aromático); 7,14 (t, 1H, H-C 4''').

RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 161,88 (C2); 159,46 (C2'); 157,44 (C5); 138,39 (C1'''); 137,86 (C1''); 111,51 (C1').

4.3.8. Cloreto de 4-fenil-5-(2'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (17)

Infravermelho (KBr; ν cm^{-1}): 3431,25 (N-H); 3059 (C-H aromático); 2688,68 (C=N⁺); 1568,08 (C=N); 1506,36-1419,56-1456,21 (C=C aromático); 839,01 (C-H, 2H); 761,86 (C-Cl); 790,79 (C-H, 5H); 688,56 (C-S).

RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 12,92 (s, 1H, N-H); 7,89-7,44 (m, 13H, H-C aromático); 7,16 (t, 1H, C-H).

RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 162,84 (C2); 160,86 (C5); 138,76 (C1'''); 137,80 (C1''); 132,78 (C2');

4.3.9. Cloreto de 4-fenil-5-(2',4'-difluór-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (18)

Infravermelho (KBr; ν cm^{-1}): 3402,32 (N-H); 3064,79 (C-H aromático); 2842,98 (C=N⁺); 1568,08 (C=N); 1492,85-1452,35-1436,92 (C=C aromático); 1323,12 (C-S); 1244,05 - 1153,39 (C-F); 848,65 (C-H, 2H); 756,07 (C-H, 5H); 690,49 (C-S).

RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 12,87 (s, 1H, N-H); 7,68-7,43 (m, 13H, H-C aromático); 7,17 (t, 1H, C-H).

RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 166,90 (C2); 164,87-160,88 (C4'); 162,55-157,62 (C2'); 158,83 (C5); 138,83 (C1'''); 138,19 (C1''); 108,86 (C1').

4.3.10. Cloreto de 4-fenil-5-(2',4'-dicloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (19)

Infravermelho (KBr; ν cm^{-1}): 3431,25 (N-H); 3043,57 (C-H aromático); 2719,54 (C=N⁺); 1566,15 (C=N); 1531,43-1448,49 (C=C aromático); 1321,2 (C-S); 844,79 (C-H, 2H); 798,5 (C-Cl); 752,21 (C-H, 5H); 686,64 (C-S).

RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 11,95 (s, 1H, N-H); 6,82-6,36 (m, 12H, H-C aromático); 6,08 (t, 1H, C-H).

RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 163,11 (C2); 159,95 (C5); 139,11 (C1'''); 138,76 (C4'); 137,75 (C1''); 133,67 (C2'); 122,07 (C1').

4.3.11. Cloreto de 4-fenil-5-(3',4'-difluór-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (20)

Infravermelho (KBr; ν cm^{-1}): 3429,32 (N-H); 3026,21 (C-H aromático); 2675,18 (C=N⁺); 1570 (C=N); 1537,22-1485,14-1446,56 (C=C aromático); 1319,27 (C-S); 1269,12 (C-F); 881,44 (C-H, 2H); 767,94 (C-H, 5H); 692,42 (C-S).

RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 12,81 (s, 1H, N-H); 7,69-7,16 (m, 13H, H-C aromático).

RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 162,25 (C2); 161,56 (C5); 153,47-150,56 (C4'); 151,44-148,59 (C3'); 138,56 (C1'''); 137,80 (C1''); 120,71 (C1').

4.3.12. Cloreto de 4-fenil-5-(3',4'-dicloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (21)

Infravermelho (KBr; ν cm^{-1}): 3433,18 (N-H); 3053,22 (C-H aromático); 2761,97 (C=N⁺); 1570 (C=N); 1506,36-1454,282 (C=C aromático); 1319,27 (C-S); 827,44 (C-H, 2H); 783,07 (C-H, 5H); 752,21 (C-Cl); 688,56 (C-S).

RMN de ¹H (DMSO-d₆, δ): 12,89 (s, 1H, N-H); 7,85-7,14 (m, 13H, H-C aromático).

RMN de ¹³C (DMSO-d₆, δ): 161,95 (C2); 161,69 (C5); 138,85 (C1'''); 137,79 (C3'); 136,41 (C4'); 132,33 (C1''); 124,14 (C1').

4.3.13. Mesoioônico 4-fenil-5-(4'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (22)

RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 7,51-7,42 (m, 14H, H-C aromático).

RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 169,72 (C5); 147,00 (C2); 136,34 (C1'''); 135,60 (C4'); 133,96 (C1''); 121,00 (C1').

4.3.14. Mesoioônico 4-fenil-5-(4'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (23)

RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 7,52-7,18 (m, 14H, H-C aromático).

RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 169,63 (C4'); 164,44 (C4'); 161,95 (C5); 147,19 (C2); 135,67 (C1''); 134,03 (C1'''); 118,60 (C1').

4.3.15. Mesoioônico 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (24)

RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 7,76-7,45 (m, 14H, H-C aromático).

RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 170,14 (C5); 146,8 (C1'''); 135,7 (C2); 131,41 (C4'); 122,02 (C1').

4.3.16. Mesoioônico 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (25)

RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 7,58-7,34 (m, 14H, H-C aromático).

RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 169,77 (C5); 146,47 (C1'''); 135,52 (C2); 133,88 (C3'); 132,73 (C1''); 124,06 (C1').

4.3.17. Mesoioônico 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (26)

RMN de ^1H (DMSO- d_6 , δ): 7,50-7,26 (m, 14H, H-C aromático).

RMN de ^{13}C (DMSO- d_6 , δ): 169,97 (C5); 162,28 (C3'); 159,85 (C1'''); 146,76 (C2); 135,75 – 134,11 (C1''); 124,34 – 124,24 (C1').

4.4. Modelagem Molecular

Os cálculos teóricos foram realizados utilizando-se o programa SPARTAN-PRO através do método semi-empírico com o hamiltoniano AM1. Esta metodologia se baseou na descrição realizada por Moura et al. (1996). Foram calculados as energias do orbital molecular de fronteira ocupado de mais alta energia (HOMO) e do orbital molecular de fronteira desocupado de mais baixa energia (LUMO), a diferença entre orbitais $\Delta E_{(LUMO-HOMO)}$ e o momento de dipolo (μ) para todos os cloridratos dos mesoiônicos sintetizados neste trabalho. A palavra chave utilizada foi DIPOLE para o cálculo de μ .

4.5. Determinações eletroquímicas

4.5.1. Preparo das soluções

Em um balão volumétrico de 10 mL preparou-se uma solução estoque na concentração de $7 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ da substância a ser testada diluída em metanol/água e também em DMSO/água na proporção 7:3. Posteriormente esta solução foi diluída às concentrações $3,5 \times 10^{-9}$, $1,75 \times 10^{-8}$ e $3,5 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$ em solução de HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$. O volume final foi de 40 mL.

Tal procedimento foi realizado para os cloridratos mesoiônicos **11, 12, 13, 14 e 15**.

4.5.2. Ensaios de polarização e impedância

Os ensaios foram realizados em célula de três eletrodos, sendo o eletrodo de referência em Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial de $0,786 \text{ cm}^2$, densidade $7,86 \text{ g/cm}^3$, Figura 26. Os ensaios foram feitos à temperatura ambiente. Inicialmente foi testada a solução de HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ (branco) e, em seguida, foram testadas as demais soluções em diferentes concentrações de cada inibidor dissolvido em DMSO:água ou metanol:água no meio ácido. Foram realizadas varreduras de potencial entre -200 a 200 mV, na velocidade de 1 mV/s, na amplitude de 0,01 A e na faixa de frequência de 0,1 – 100000 Hz.

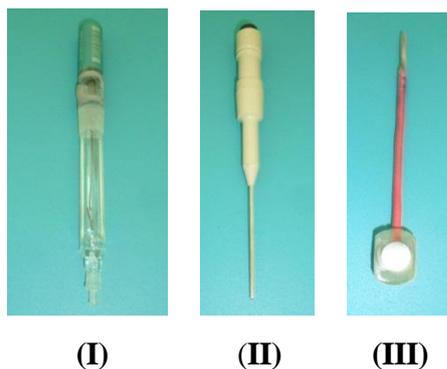


Figura 26: Fotos dos eletrodos utilizados para as técnicas eletroquímicas, eletrodos de referência (I), eletrodo auxiliar (II) e eletrodo de trabalho (III) (UFRRJ-PPGQ).

As curvas de polarização foram obtidas através do uso do potenciostato acoplado a um microcomputador. O controle do ensaio e a coleta dos resultados foram feitos através do *software* NOVA 1.8, contido no pacote de programas *Autolab*, Figura 27.

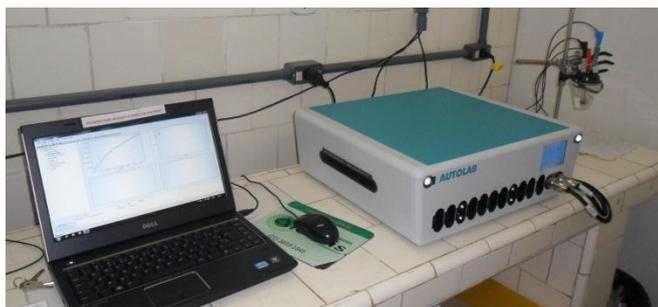


Figura 27: Foto do aparelho AUTOLAB utilizado para as técnicas eletroquímicas (UFRRJ-PPGQ).

Para o cálculo da eficiência de inibição à corrosão (η_p) foram utilizados os resultados da primeira varredura realizada para cada amostra na Equação 7.

$$\eta_p (\%) = \frac{i_0 - i_1}{i_0} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

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

Os diagramas de impedância eletroquímica foram obtidos através do uso do potenciostato acoplado a um microcomputador. O controle do ensaio e a coleta dos resultados foram feitos através do *software* NOVA 1.8, contido no pacote de programas *Autolab*. Para o

cálculo da eficiência de inibição à corrosão (η_{EIS}) foram utilizados os resultados da primeira varredura realizada para cada amostra na Equação 8.

$$\eta_{\text{EIS}} (\%) = \frac{R_{\text{ct}} - R_{\text{ct}}^0}{R_{\text{ct}}} \times 100$$

Equação 8

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

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram sintetizados 17 compostos, sendo 1 composto da classe das tiossemicarbazidas, 11 cloridratos de 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina e 5 compostos da classe dos mesoiônicos 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida. A Figura 28 mostra a rota retrossintética para a obtenção dos compostos sintetizados neste trabalho. Todos os compostos obtidos foram caracterizados através da análise dos espectros na região infravermelha e de RMN de ^1H e ^{13}C . Os compostos mesoiônicos foram previamente estudados através de modelagem molecular, obtendo-se informações teóricas a respeito de propriedades estruturais que influenciam na atividade anticorrosiva. Cinco compostos foram testados frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução ácida. Para tal avaliação foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância. Os resultados obtidos na síntese e nos ensaios serão mostrados a seguir.

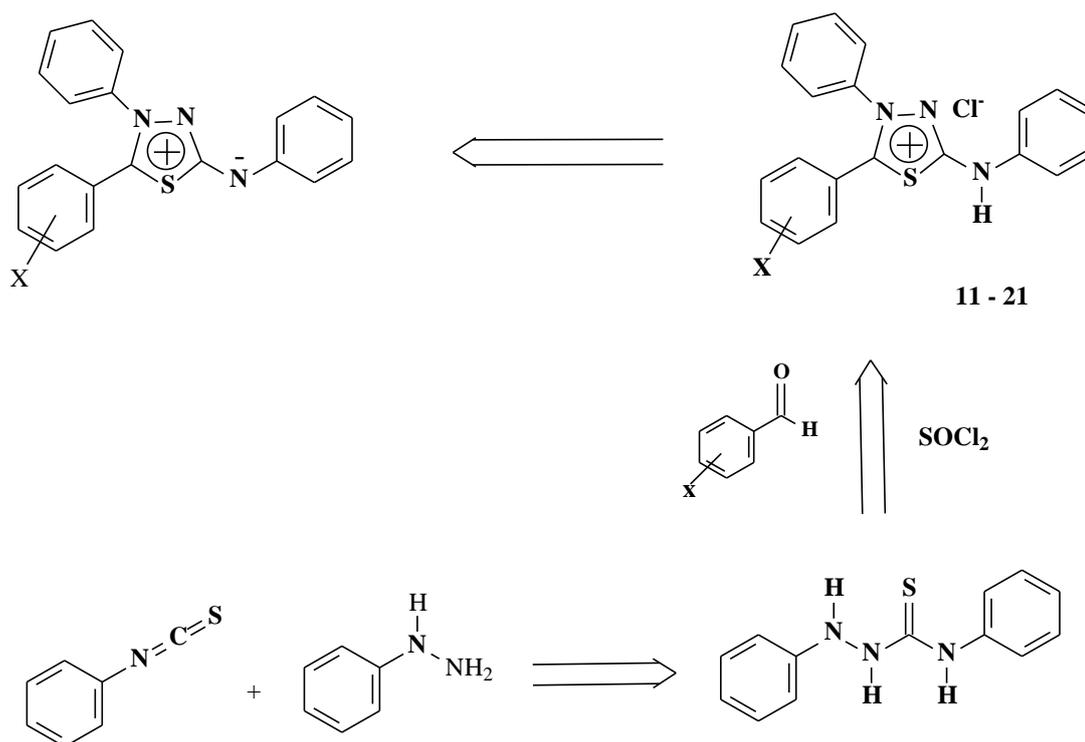


Figura 28: Rota retrossintética para a obtenção dos cloridratos mesoiônicos.

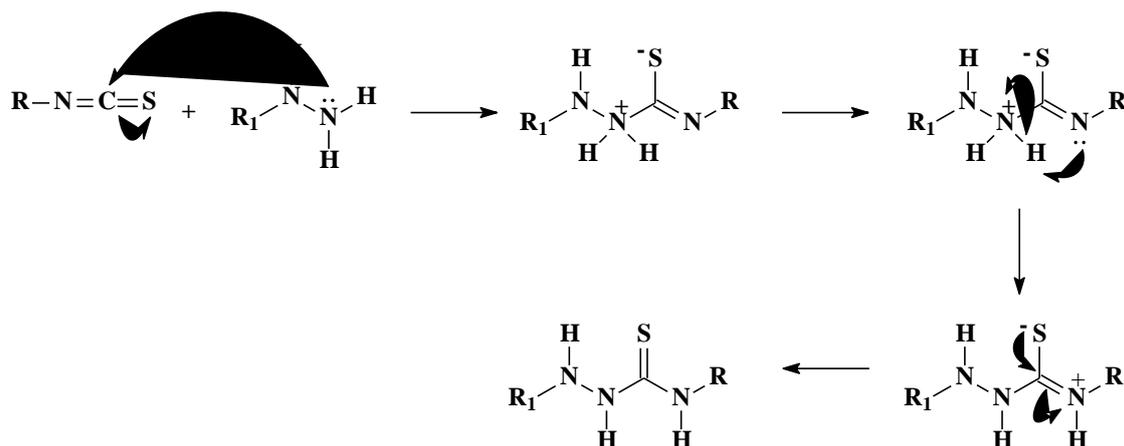


Figura 30: Mecanismo proposto para a obtenção das tiossemicarbazidas (MACIEL et al., 1998).

5.1.2. Caracterização espectroscópica da tiossemicarbazida

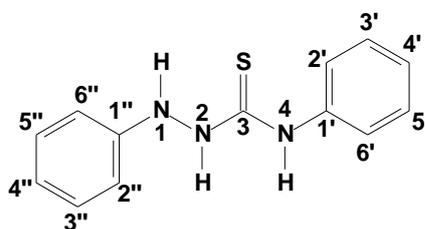
A caracterização dos produtos foi realizada pelas técnicas espectroscópicas de infravermelho (IV) e RMN de ^1H e ^{13}C .

5.1.2.1. Infravermelho

O espectro de IV foi obtido em pastilha de KBr. As principais absorções características observadas foram: estiramento da ligação N-H em 3282,30; 3212,88 e 3170,45 cm^{-1} ; deformação axial de C-H (carbono de aromático) em 3060,53 e 3031,6 cm^{-1} ; deformações axiais das ligações C=C de aromático em 1594,87; 1542,8 e 1496,51 cm^{-1} ; duas bandas C-H em 730,9 e 690,4 cm^{-1} , referentes a cinco hidrogênios vizinhos, e uma banda em 1270,88 e 1207,24 cm^{-1} que indicou a deformação axial C=S.

A ausência da banda da absorção devida ao estiramento assimétrico das ligações $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ entre 2100 e 2050 cm^{-1} e a presença da banda de absorção em torno de 1280 cm^{-1} atribuída ao estiramento $-\text{NC}(=\text{S})\text{N}-$ permitem concluir que a reação entre os isotiocianatos de fenila e a fenil hidrazina, realmente, ocorreu fornecendo a tiossemicarbazida proposta. A seguir, na Tabela 1, estão listadas as principais bandas de absorção, no infravermelho, para as ligações mais características da 1,4-difeniltiossemicarbazida (espectro 8.1, página 123).

Tabela 1: Principais absorções na região do IV para a 1,4-difeniltiossemicarbazida.



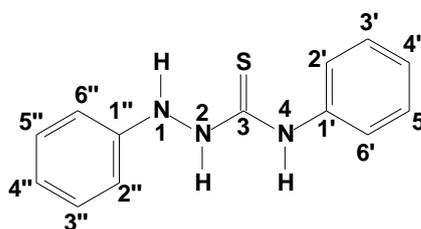
	Frequência de absorção (cm ⁻¹)
$\nu_{\text{N-H}}$	3282, 3212, 3170
$\nu_{\text{C-H}}^*$	3031
$\nu_{\text{C=C}}^{**}$	1594, 1542, 1496
$\delta_{\text{C-H}}$	730, 690
$\nu_{\text{C=S}}$	1207

*Estiramento C-H de aromático **Vibração do esqueleto aromático.

5.1.2.2. Ressonância magnética nuclear de ¹H

O espectro de RMN de ¹H da 1,4-difeniltiossemicarbazida apresentou absorções na forma de singletos referentes aos hidrogênios 1, 2 e 4, que estão ligados aos átomos de nitrogênio com valores de δ 8,06, 9,72 e 9,82, respectivamente. Foram observados, também, sinais em δ 7,55 e 6,75 referentes aos deslocamentos químicos dos hidrogênios aromáticos. A Tabela 2 mostra os deslocamentos químicos de RMN de ¹H para os hidrogênios H-N da 1,4-difeniltiossemicarbazida (espectro 8.2, página 124).

Tabela 2: Deslocamentos químicos de RMN de ^1H em DMSO-d_6 como solvente, para os hidrogênios $\underline{\text{H-N}}$ da 1,4-difeniltiossemicarbazida.

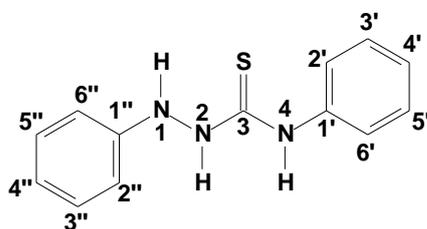


H	δ (ppm)
1	8,06 (s,1H)
2	9,70 (s,1H)
4	9,82 (s,1H)

5.1.2.3. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C

O sinal observado no espectro de RMN de ^{13}C da 1,4-difeniltiossemicarbazida em 181,14 foi atribuído ao carbono ligado ao enxofre ($\text{C}=\text{S}$). Observaram-se, ainda, sinais relativos aos carbonos aromáticos entre δ 113,10 e 148,03. A Tabela 3 mostra os deslocamentos químicos obtidos para a 1,4-difeniltiossemicarbazida.

Tabela 3: Deslocamentos químicos de RMN de ^{13}C em DMSO-d_6 , para a 1,4-difeniltiossemicarbazida.



C	δ (ppm)
3	181,14
1'	139,20
2', 6'	124,75
3', 5'	127,92
4'	125,15
1''	148,03
2'', 6''	113,10
3'', 5''	128,90
4''	119,85

5.2.Preparação dos cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-felinamina por irradiação de micro-ondas

Os mesoiônicos, na forma de sais, foram obtidos utilizando uma metodologia alternativa, visando a diminuição nos tempos de reação e adequando a preparação desses compostos aos princípios da Química Verde. A estratégia de síntese dos cloridratos mesoiônicos, para a metodologia alternativa utilizada neste trabalho, envolveu a reação da 1,4-difeniltiossemicarbazida com aldeídos aromáticos substituídos na presença de cloreto de tionila (SOCl_2) atuando como ácido de Lewis, conforme Figura 31. O uso do aldeído e do ácido de Lewis visou a eliminação de uma etapa de reação em relação à metodologia tradicional (DA SILVA et al., 2002), que utiliza o ácido carboxílico e a posterior preparação do cloreto de ácido, bem como a diminuição do tempo de obtenção dos compostos, que na metodologia tradicional é de 4 horas de agitação a temperatura ambiente e 24 h de repouso na última etapa da síntese (REIS, 2008).

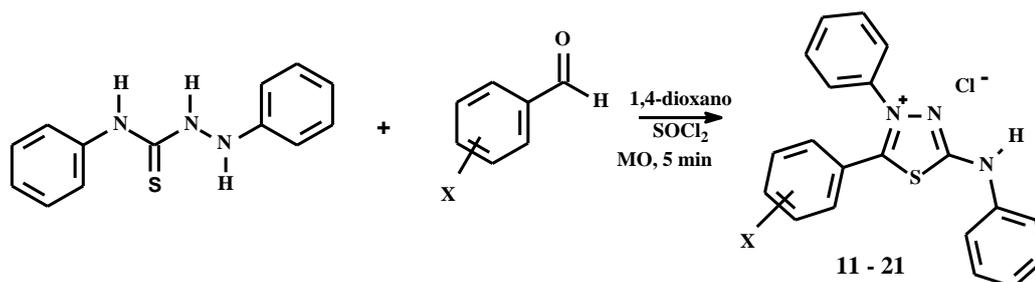


Figura 31: Reação utilizada para a síntese dos cloridratos mesoiônicos

Foram preparados 11 (onze) cloridratos mesoiônicos (**11-21**), sendo 10 inéditos na literatura derivados de benzaldeídos substituídos. Na Figura 32 encontram-se as estruturas dos compostos sintetizados.

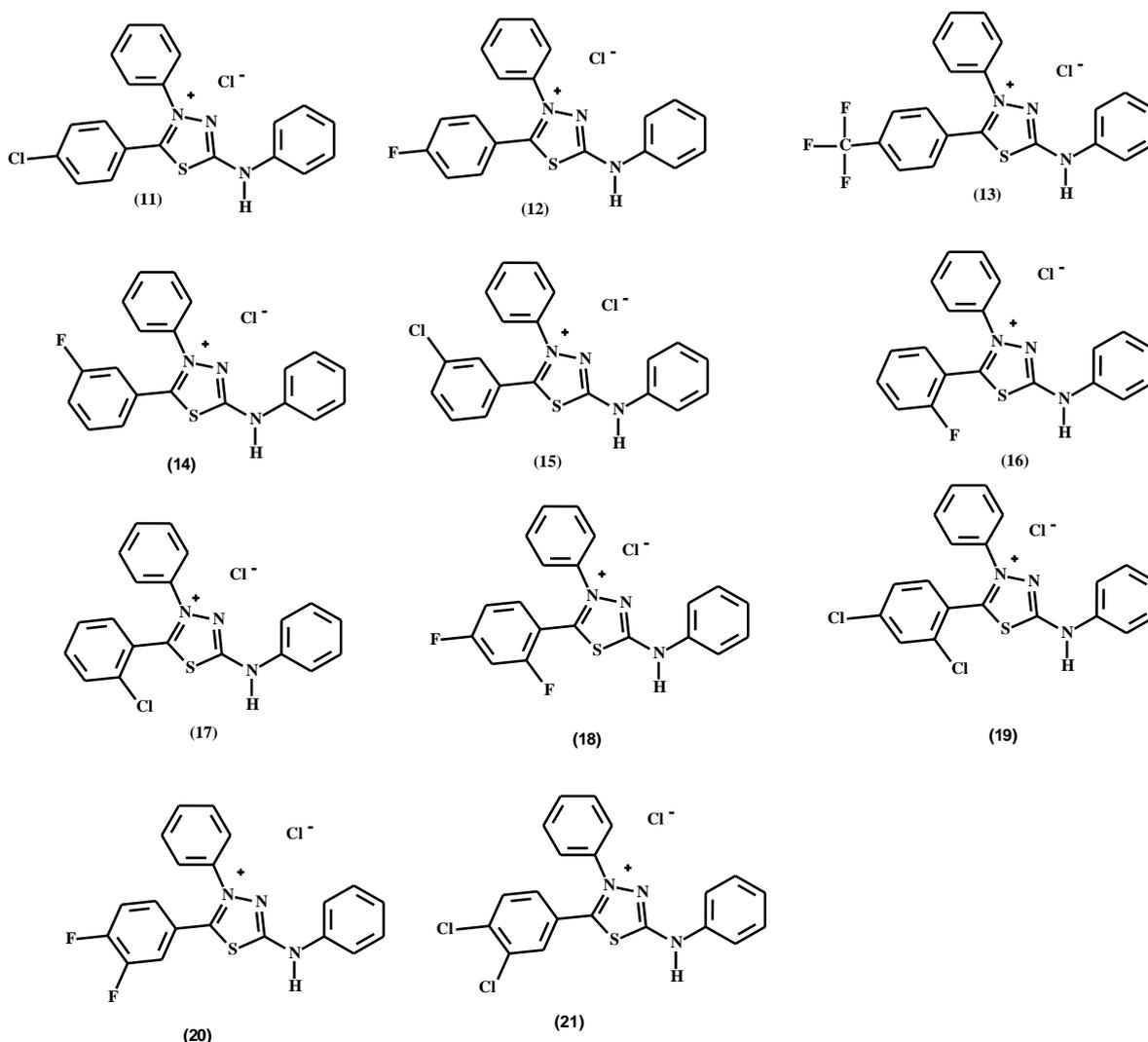


Figura 32: Estruturas químicas dos cloridratos mesoiônicos sintetizados neste trabalho.

As reações para a obtenção dos cloridratos mesoiônicos foram realizadas utilizando quantidades equivalentes do benzaldeído e da 1,4-difeniltiossemicarbazida sob irradiação de micro-ondas, na presença de cloreto de tionila (3x excesso) como ácido de Lewis e 1,4-dioxano em quantidade suficiente apenas para homogeneizar os reagentes. O tempo de exposição (5 a 12 minutos) à irradiação do forno de micro-ondas variou de acordo para cada mesoiônico sintetizado na potência de 100 W. Posteriormente a mistura reacional foi vertida em 1,4-dioxano e deixada em repouso por 24 horas. O precipitado formado foi filtrado e lavado com 1,4-dioxano gelado e água destilada, também gelada, obtendo-se os produtos finais puros em rendimentos satisfatórios. Todos os compostos foram analisados por cromatografia em camada fina para verificar a pureza dos mesmos, e caracterizados através da análise dos espectros de IV, RMN de ^1H e ^{13}C . A Tabela 4 mostra os rendimentos dos sais mesoiônicos obtidos por irradiação de micro-ondas.

Tabela 4: Rendimentos e tempo de reação para a obtenção dos cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-felinamina.

Composto	X	Tempo de Reação (min)	Rendimento (%)
11	4'-Cl	5	58
12	4'-F	6	79
13	4'-CF ₃	7	68
14	3'-F	9	83
15	3'-Cl	9	52
16	2'-F	10	98
17	2'-Cl	9	85
18	2',4'-diF	12	20
19	2',4'-diCl	10	92
20	3',4'-diF	6	51
21	3',4'-diCl	9	77

5.2.1. Proposta do mecanismo para a etapa de heterociclicização (REIS, 2008)

O mecanismo sugerido para a síntese dos sais mesoiônicos utilizando SOCl_2 envolve inicialmente o ataque dos pares de elétrons não-ligantes do oxigênio da carbonila do aldeído ao átomo de enxofre do cloreto de tionila, formando um intermediário com um carbono de

maior caráter eletrofílico. Em seguida, ocorre o ataque nucleofílico da 1,4-difeniltiossemicarbazida a este carbono eletrofílico formando um intermediário *N*-acilado, que posteriormente é atacado pelo átomo de enxofre do grupo tiocarbonila eliminando uma molécula de SO₂ e levando a formação do sistema cíclico. Posteriormente, ocorre a aromatização do heterociclo com a retirada de um hidrogênio pelo íon cloreto formando ácido clorídrico. A Figura 33 mostra o mecanismo de reação sugerido para a obtenção dos sais mesoiônicos, utilizando cloreto de tionila como ácido de Lewis.

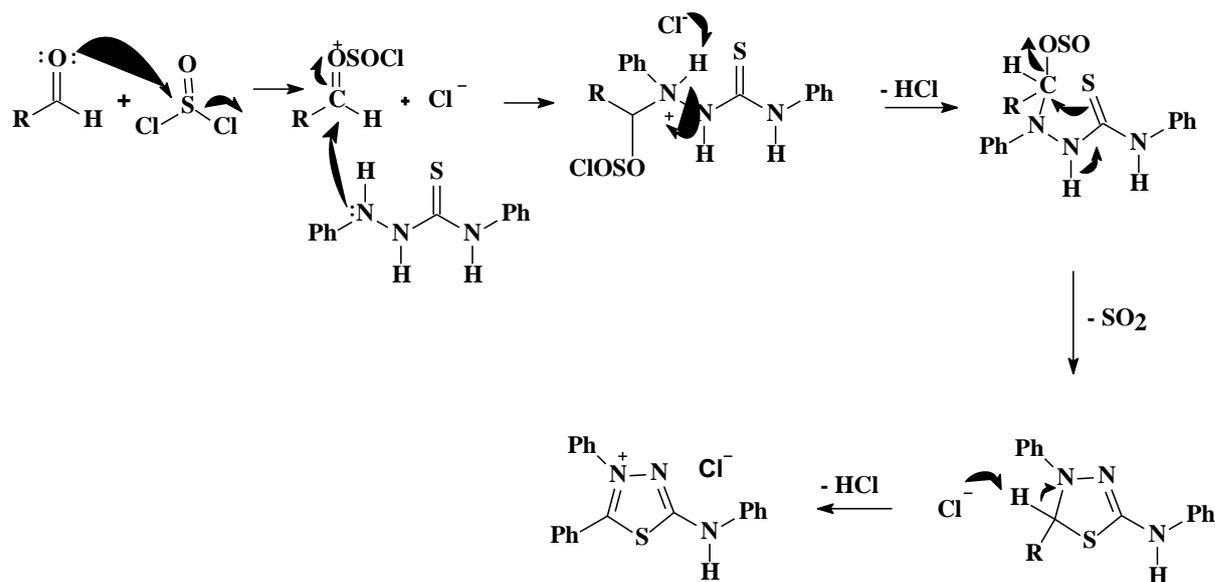


Figura 33: Mecanismo de reação sugerido para a obtenção dos sais mesoiônicos 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminidas utilizando SOCl₂ como ácido de Lewis.

5.2.2. Caracterização espectroscópica dos cloridratos mesoiônicos

A caracterização dos produtos foi realizada pelas técnicas espectroscópicas de infravermelho (IV) e RMN de ¹H e ¹³C.

5.2.2.1. Infravermelho

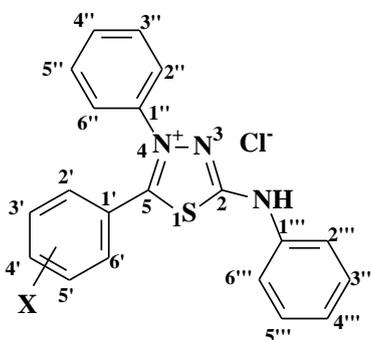
Os espectros de infravermelho dos cloridratos mesoiônicos sintetizados indicaram absorções características nas faixas correspondentes aos grupos N-H em 3400 cm⁻¹, C=NH⁺ em 2600 cm⁻¹, C=N em 1560 cm⁻¹, C-S em 1300 cm⁻¹, além das bandas típicas referentes às ligações C-H e C=C aromáticas indicando o perfil de substituição. Os valores dos principais

sinais dos espectros de infravermelho (em anexo) para todos os cloridratos mesoiônicos estão indicados no item 4.3 de Materiais e Métodos.

5.2.2.2. Ressonância magnética nuclear de ^1H

A análise dos espectros de RMN de ^1H para os cloridratos mesoiônicos indicou deslocamentos químicos referentes aos hidrogênios ligados aos nitrogênios exocíclicos na faixa de δ 11,95 a 12,97, sinais estes característicos desta classe de compostos.

Os valores dos principais deslocamentos químicos dos hidrogênios, assim como suas multiplicidades estão mostrados na Tabela 5 e os espectros se encontram em anexo.



R= 4'-Cl (**11**); 4'-F (**12**); 4'CF₃ (**13**); 3'-F (**14**); 3'-Cl (**15**); 2'-F (**16**); 2'-F (**17**); 2',4'-difluor (**18**); 2',4'-dechloro (**19**); 3',4'-difluor (**20**); 3',4'-dicloro (**21**).

Tabela 5: Deslocamentos químicos de N-H nos espectros de RMN de ^1H obtidos em DMSO- d_6 dos cloridratos mesoiônicos sintetizados.

Composto	δ N-H
11	12,91
12	12,91
13	12,91
14	12,9
15	12,72
16	12,97
17	12,92
18	12,87
19	11,99
20	12,78
21	12,89

5.2.2.3. Ressonância magnética nuclear de ^{13}C

Nos espectros de RMN de ^{13}C dos compostos cloridratos mesoiônicos, foi possível observar os deslocamentos químicos característicos dos carbonos C-2 e C-5 do anel heterocíclico. Para esses compostos, C-2 foi assinalado com os maiores deslocamentos químicos, na faixa de δ 161,88 a 166,9 ppm, o C-5 com os menores deslocamentos químicos na faixa de δ 157,44 a 161,69, em relação aos primeiros, ambos os carbonos quaternários e refletindo a natureza eletrônica dos grupos substituintes no anel aromático ligado ao C-5. Os deslocamentos para os carbonos em posição *ipso* ao grupo substituinte no anel aromático, também foram observados e atribuídos. Os valores dos principais deslocamentos químicos dos carbonos estão mostrados na Tabela 6 e os espectros encontram-se em anexo.

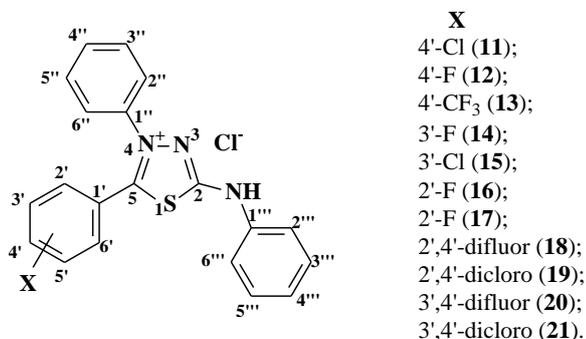


Tabela 6: Principais deslocamentos químicos dos carbonos nos espectros de RMN de ^{13}C obtidos em DMSO- d_6 para os cloridratos mesoiônicos sintetizados.

Composto	δ C-2	δ C-5	δ C- <i>ipso</i>
11	162,81	160,52	138,93 (C4')
12	165,57	160,77	163,55 (C4')
13	162,64	161,31	138,43 (C4')
14	162,35	160,39	160,98 (C3')
15	162,27	160,97	138,20(C3')
16	161,88	157,44	159,46 (C3')
17	162,81	160,86	132,78 (C3')
18	166,27	156,99	161,91-158,2 (C2') 164,24-160,25 (C4')
19	162,60	159,44	133,67 (C2') 138,76 (C4')
20	161,97	161,29	151,16-148,31 (C3') 153,19-150,29 (C4')
21	161,34	161,08	138,24 (C3') 137,18 (C4')

5.3.Preparação dos compostos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida

Os compostos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida ou bases livres foram obtidos à partir dos correspondentes cloridratos 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas através da reação de neutralização com a base hidróxido de sódio. Fato interessante sobre a preparação das bases livres (**22-26**) é que não houve necessidade de purificação, uma vez que os sais precursores (**11-21**) estavam puros devido a neutralização estequiométrica. Além disso, a relação estequiométrica foi importante, pois se o número de moles da base fosse maior poderia haver o rearranjo da base livre para seu correspondente isômero tiolato. Os produtos obtidos nesta etapa foram todos sólidos de coloração alaranjada e os rendimentos variam de bons a excelentes (71 a 91%). A Figura 34 mostra a reação para obtenção dos compostos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida. A Tabela 7 apresenta os rendimentos obtidos para esses produtos.

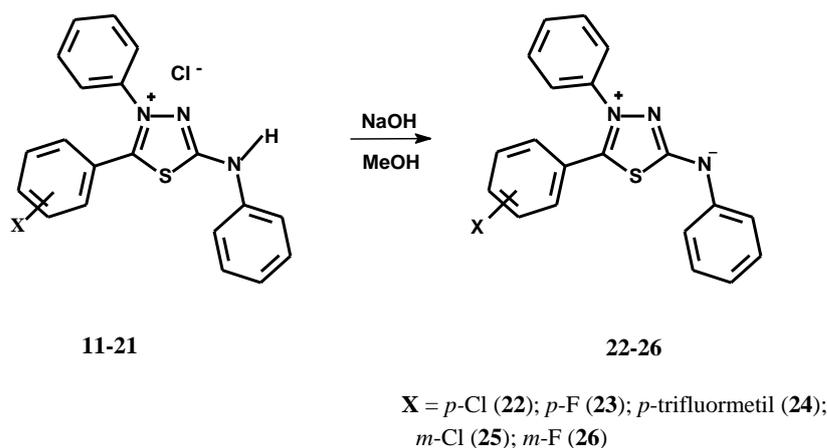


Figura 34: Reação para obtenção dos compostos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida.

Tabela 7: Rendimentos obtidos para os mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida.

Compostos	Tiadiazólio-fenilaminidas (X)	Rendimento (%)
22	4'-Cl	96
23	4'-F	82
24	4'-CF ₃	71
25	3'-Cl	81
26	3'-F	83

5.3.1. Caracterização espectroscópica dos cloridratos mesoiônicos

A caracterização dos produtos foi realizada pelas técnicas espectroscópicas de RMN de ¹H e de ¹³C.

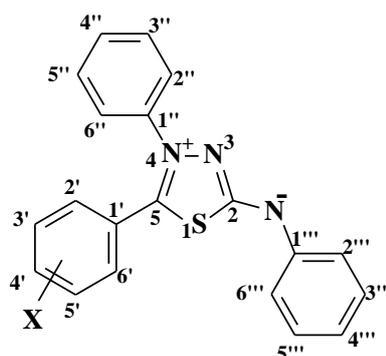
5.3.1.1. Ressonância magnética nuclear de ¹H

Os espectros de RMN de ¹H apresentaram, de maneira geral, pouca informação sobre as estruturas dos mesoiônicos devido à presença de três anéis aromáticos, sendo dois deles com deslocamentos químicos muito próximos, por possuírem ambientes químicos similares. No entanto, é importante destacar que foi observada a ausência dos sinais referentes aos hidrogênios ligados aos átomos de nitrogênio exocíclicos, que apareciam em torno de δ 12, confirmando a obtenção dos respectivos mesoiônicos.

5.3.1.2. Ressonância magnética nuclear de ¹³C

Os espectros de RMN de ¹³C dos compostos mesoiônicos foram muito importantes, pois possibilitaram a caracterização desses compostos. Assim, foi possível observar os deslocamentos químicos característicos dos carbonos C-2 e C-5 do anel heterocíclico. Os deslocamentos químicos observados para C-5 foram entre δ 162,65-170,44 e para C-2 δ 135,7-162,28, valores em campo mais alto quando comparados com os correspondentes

cloridratos, indicando maior proteção ocasionada pelos 2 pares de elétrons livres localizados no átomo de nitrogênio exocíclico ligado ao C-2. Os deslocamentos para os carbonos em posição *ipso* ao grupo substituinte também foram observados de acordo com a natureza do grupo substituinte. Os valores dos principais deslocamentos químicos dos carbonos estão mostrados na Tabela 8 e os espectros estão em anexo.



R= 4'-Cl (22); 4'-F (23); 4'-CF₃ (24); 3'-F (25); 3'-Cl (26).

Tabela 8: Principais deslocamentos químicos (δ) dos carbonos nos espectros de RMN de ¹³C obtidos em DMSO-d₆ dos mesoiônicos sintetizados.

Composto	δ C-2	δ C-5	δ C- <i>ipso</i>
22	147	169,72	135,6
23	147,19	161,95	169,63 164,44
24	135,7	170,14	131,41
25	135,52	169,77	133,88
26	162,28	169,97	162,28

5.4. Modelagem molecular

A modelagem molecular é uma importante ferramenta para a pré-seleção de compostos para um determinado objetivo. Neste trabalho de dissertação, estes cálculos serviram para a pré-seleção de compostos com possível atividade anticorrosiva.

A pré-seleção dos cloridratos mesoiônicos, e o estudo de propriedades estruturais que influenciam na eficiência à corrosão, foram realizados através do programa SPARTAN-PRO onde se utilizou o método semi-empírico com o hamiltoniano AM1. Foram calculadas as energias dos orbitais moleculares de fronteira HOMO (Orbital Molecular Ocupado de Mais Alta Energia) e do LUMO (Orbital Molecular Desocupado de Mais Baixa Energia), a diferença entre esses orbitais $\Delta E_{(LUMO-HOMO)}$, a carga de Mulliken e o momento dipolo (μ) dos cloridratos mesoiônicos sintetizados neste trabalho. Esta metodologia baseou-se na descrição realizada por Moura et al. (1996).

De acordo com a Teoria do Orbital de Fronteira, apenas orbitais moleculares são envolvidos nas interações entre moléculas. Desta forma, o HOMO e o LUMO podem ser considerados para análise de adsorção química dos compostos. A diferença entre os níveis de energias destes orbitais é um fator relevante no potencial de inibição à corrosão. Para os compostos orgânicos serem eficientes inibidores de corrosão, eles não só podem doar elétrons a orbitais *d* desocupados do metal, formando uma ligação covalente coordenada, como também podem receber elétrons livres do mesmo (FANG; LI, 2002). Então, quanto mais alta a energia do HOMO do inibidor, mais facilmente os elétrons podem ser doados aos orbitais *d* desocupados do metal; e quanto mais baixa a energia do LUMO, maior é a facilidade da molécula inibidora receber elétrons do metal. Assim, quanto menor a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, maior será o potencial de inibição do composto analisado.

A Tabela 9 mostra as energias do HOMO, do LUMO, e a diferença entre os níveis de energia destes orbitais para os cloridratos mesoiônicos sintetizados neste trabalho.

Tabela 9: Energias dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e do LUMO calculadas para os cloridratos mesoiônicos sintetizados.

COMPOSTO	E (eV)		$\Delta E_{(LUMO - HOMO)}$ (eV)
	HOMO	LUMO	
11	-11,95717	-5,13904	6,81813
12	-11,98954	-5,13931	6,85023
13	-12,12001	-5,23734	6,88267
14	-12,03418	-5,13355	6,90063
15	-11,99786	-5,11290	6,88496
16	-12,15297	-4,93979	7,21318
17	-12,15234	-4,91390	7,23844
18	-12,20603	-5,03086	7,17517
19	-12,18797	-4,97945	7,20852
20	-12,24011	-5,16389	7,07622
21	-12,18367	-5,09626	7,08741

Yurt et al. (2006), no processo de adsorção química um aumento da E_{HOMO} gera um aumento significativo na eficiência de inibição. Assim, observando a Tabela 9, foi possível perceber que por apresentarem valores elevados do E_{HOMO} , foram indicados como possíveis inibidores de corrosão os compostos **11**, **12**, **13**, **14** e **15**, e, além disso, esses compostos também apresentaram a menor diferença de energia entre HOMO e LUMO que correlaciona com os menores valores de E_{HOMO} .

Posteriormente, os mesoiônicos correspondentes aos cloridratos **11**, **12**, **13**, **14** e **15**, ou seja, **22**, **23**, **24**, **25** e **26**, foram submetidos aos cálculos teóricos sendo observados valores de $\Delta E_{(LUMO - HOMO)}$ menores quando comparados aos respectivos cloridratos indicando uma possível ação anticorrosiva mais eficiente. A Tabela 10 mostra os valores das energias do HOMO, do LUMO e a diferença entre os níveis de energia destes orbitais para os mesoiônicos **22**, **23**, **24**, **25** e **26**.

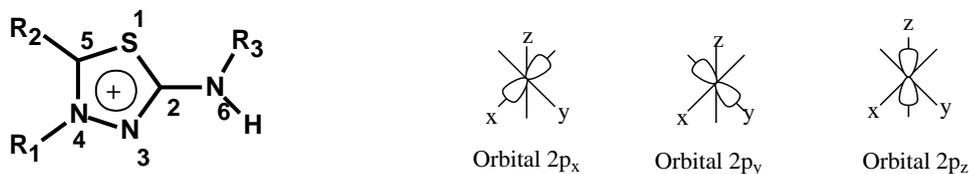
Tabela 10: Energia dos orbitais moleculares de fronteira HOMO e do LUMO para os mesoiônicos **22**, **23**, **24**, **25** e **26**.

COMPOSTO	E (eV)		$\Delta E_{(LUMO - HOMO)}$ (eV)
	HOMO	LUMO	
22	-7,67246	-1,15577	6,51669
23	-7,68086	-1,15439	6,52647
24	-7,79713	-1,32864	6,46849
25	-7,68283	-1,17047	6,51236
26	-7,67088	-1,12880	6,54208

Segundo a literatura de Yurt et al. (2006), descreveram que no processo de adsorção química um aumento da E_{HOMO} gera um aumento significativo na eficiência de inibição. Assim, observando a Tabela 10, foi possível perceber que por apresentarem valores elevados do E_{HOMO} , **24**, **25**, **23**, **22** e **26** são indicados como possíveis inibidores de corrosão

A distribuição espacial da densidade eletrônica permite o estudo do provável centro de quelação da molécula, segundo a Teoria do Orbital de Fronteira, as regiões de maior densidade serão os centros nucleofílicos de ataque ao metal (FANG; LI, 2002). A Tabela 11 mostra os valores dos coeficientes dos orbitais atômicos do HOMO obtidos nos cálculos realizados para os cloridratos mesoiônicos **11**, **12**, **13**, **14** e **15**.

Tabela 11: Coeficientes dos orbitais atômicos do HOMO para os cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina.



N°	OA	11	12	13	14	15
		Coeficiente				
S1	2s	0,01087	0,00120	0,00076	0,00009	0,00002
	2p _x	0,02289	0,01894	-0,02814	-0,02485	-0,02573
	2p _y	0,09642	0,10515	-0,04735	-0,04465	-0,05271
	2p _z	0,06955	0,11203	-0,16479	-0,16308	-0,16025
N3	2s	-0,00633	-0,00705	0,00465	0,00533	0,00551
	2p _x	0,15046	0,06153	-0,06866	-0,06572	-0,06667
	2p _y	0,23115	0,17109	-0,07681	-0,07239	-0,08169
	2p _z	0,02991	0,17803	-0,22171	-0,22631	-0,22548
N4	2s	-0,01480	-0,00304	0,00042	0,00054	0,00112
	2p _x	-0,01615	-0,01377	0,01745	0,01616	0,01576
	2p _y	-0,08409	-0,08100	0,02967	0,02803	0,03304
	2p _z	-0,13823	-0,10540	0,11160	0,11817	0,11857
N6	2s	0,06675	-0,06286	0,05900	0,06089	0,06007
	2p _x	-0,05556	-0,05776	0,06447	0,06030	0,05537
	2p _y	-0,25919	-0,18148	0,04116	0,03267	0,04897
	2p _z	-0,26461	-0,31623	0,35647	0,36116	0,36297

De acordo com a Tabela 11 todos os compostos apresentaram maior coeficiente do HOMO no orbital 2p_z dos átomos de nitrogênio (N6), em módulo. A existência de coeficientes mais altos no nitrogênio indica que ele formará mais facilmente o quelato com a superfície metálica. Assim nos cloridratos mesoiônicos, o átomo de nitrogênio 6, provavelmente, será o centro de quelação com o metal.

A distribuição das cargas de Mulliken e as populações do orbital HOMO têm sido amplamente utilizadas para prever os possíveis centros de adsorção dos inibidores. Geralmente, quanto mais carregado negativamente o heteroátomo, maior é a sua capacidade de doar elétrons (GAO et al., 2007). As regiões mais carregadas negativamente com grande distribuição do HOMO são os centros mais prováveis de adsorção. As cargas de Mulliken

para todos os compostos estudados e a distribuição da densidade de orbitais moleculares de fronteira HOMO (Figura 35a e 35b).

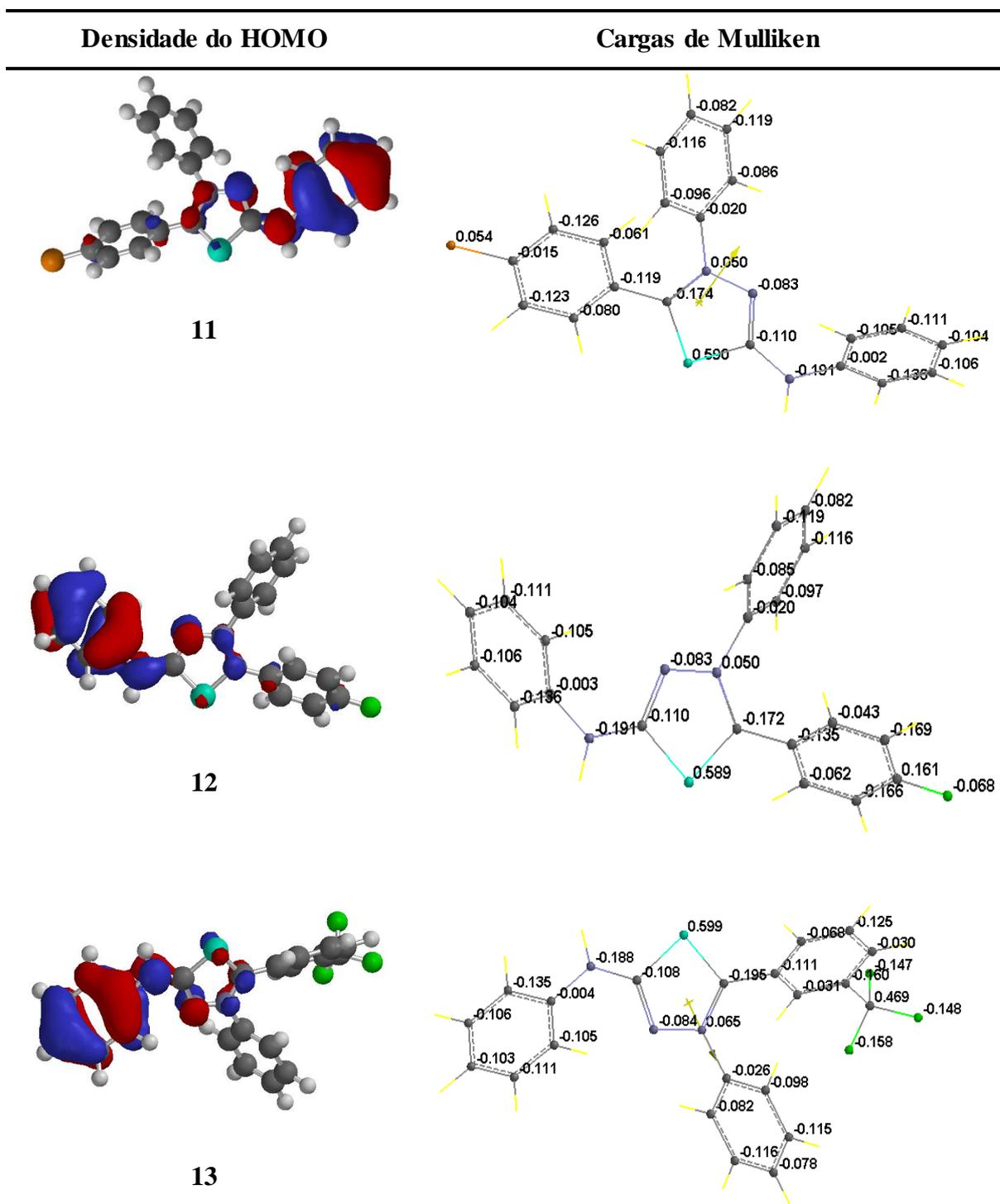
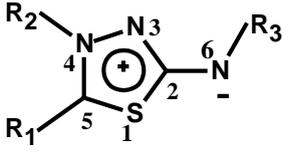
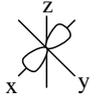
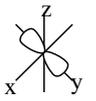
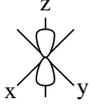


Figura 35a: Distribuição da densidade de carga nos orbitais moleculares de fronteira HOMO e cargas de Mulliken dos cloridratos mesoionicos (11-13) obtidos a partir do método semi-empírico AM1.

A Tabela 12 mostra os coeficientes dos orbitais atômicos HOMO para os mesoiônicos (22-26) correspondentes aos cloridratos que apresentaram melhores resultados teóricos prevendo-se melhor atuação como inibidores de corrosão.

Tabela 12: Coeficientes dos orbitais atômicos do HOMO para os mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (22-26).



		22	23	24	25	26
Nº	OA	Coeficiente				
S1	2s	-0,00152	-0,00182	-0,00130	0,00153	0,00311
	2p _x	0,01625	0,00318	0,11335	-0,00316	-0,04478
	2p _y	0,19342	-0,17693	0,22333	0,17761	-0,18117
	2p _z	<u>0,35139</u>	<u>0,35852</u>	<u>0,32116</u>	<u>-0,36153</u>	<u>-0,36091</u>
N3	2s	0,00183	0,00188	0,00166	-0,00171	-0,00136
	2p _x	0,00595	0,01445	0,10599	-0,01471	-0,03037
	2p _y	0,21341	-0,19684	0,23958	0,19593	-0,20201
	2p _z	<u>0,37403</u>	<u>0,38379</u>	<u>0,33446</u>	<u>-0,38212</u>	<u>-0,37756</u>
N4	2s	0,03406	0,03408	0,03474	-0,03437	-0,03479
	2p _x	-0,0351	0,01087	-0,15912	-0,01041	0,06649
	2p _y	-0,13888	0,11887	-0,17245	-0,11803	0,12299
	2p _z	<u>-0,43708</u>	<u>-0,44453</u>	<u>-0,38950</u>	<u>0,44389</u>	<u>0,44169</u>
N6	2s	0,00143	0,00193	0,00048	-0,00110	-0,00263
	2p _x	0,00154	-0,00869	-0,03209	0,00833	0,00564
	2p _y	-0,06043	0,05463	-0,06799	-0,05475	0,05737
	2p _z	-0,12434	-0,1271	-0,11036	0,12580	0,12634

Na Tabela 12 verificou-se que os maiores coeficientes do HOMO estão nos orbitais 2p_z dos átomos de nitrogênio (N3 e N4), em módulo. A existência de coeficientes com valores mais altos nos átomos de nitrogênio indica que estes formarão, mais facilmente o quelato com a superfície metálica. Sendo que, seguidos e com valores muito próximos, podemos perceber que os átomos de enxofre também apresentam densidades eletrônicas altas nos orbitais 2p_z, indicando que estes átomos como centros de quelação. Segundo Ebenso et al. (1999), compostos contendo enxofre são inibidores mais eficientes que compostos contendo somente nitrogênio. Tal fato se deve a maior polarizabilidade do enxofre, facilitando seu acesso à

superfície metálica. Além disso, o enxofre apresenta dois pares de elétrons livres para interagir com o metal, ao passo que o nitrogênio possui apenas um. Assim nos mesoioônicos, o nitrogênio e o enxofre provavelmente serão o centro de quelação com o metal.

O uso da análise da população de cargas de Mulliken para estimar os centros de adsorção de inibidores tem sido amplamente divulgado e é principalmente utilizada para o cálculo da taxa de distribuição ao longo do todo o esqueleto da molécula (GECE, 2008). As cargas de Mulliken calculadas mostram que há mais do que um centro ativo e confirmou-se que, quanto mais negativas as cargas atômicas parciais do centro de adsorção, mais facilmente haverá doação de elétrons para o orbital *d* desocupado do metal. Verificou-se que o átomo de nitrogênio exocíclico N6 apresentou a maior carga negativa em todos os inibidores estudados e o átomo de nitrogênio N3 a maior carga negativa do anel heterocíclico. Finalmente, o átomo de enxofre apresentou carga positiva. A distribuição de carga sobre os esqueletos das moléculas está mostrada na Figura 36a e 36b.

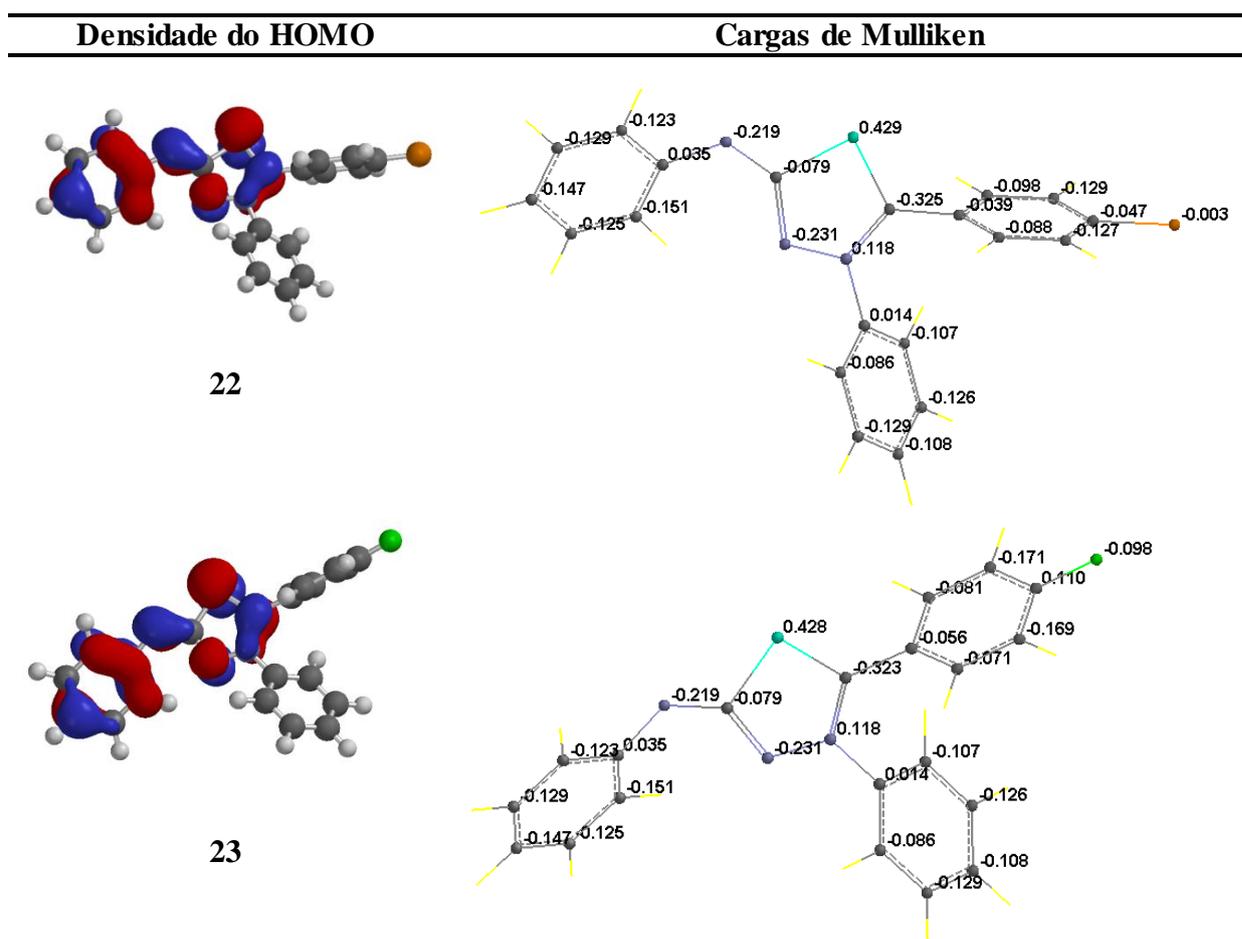


Figura 36a: Distribuição da densidade de orbitais moleculares de fronteira HOMO e cargas de Mulliken, obtidas a partir do método semi-empírico AM1, para os mesoioônicos 22-23.

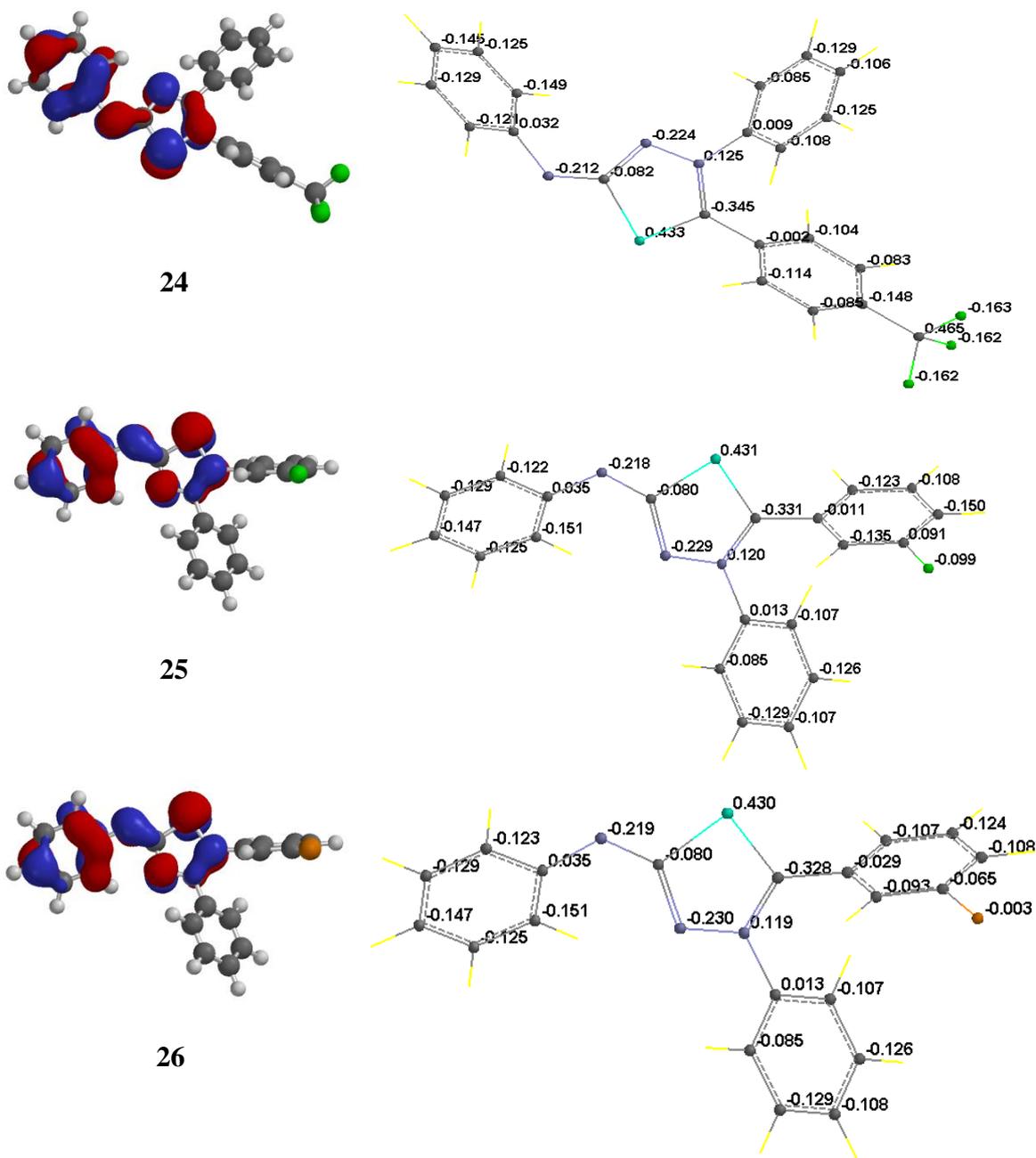


Figura 36b: Distribuição da densidade de orbitais moleculares de fronteira HOMO e cargas de Mulliken, obtidas a partir do método semi-empírico AM1, para os mesoionicos **24-26**.

Após realizar a comparação com os dados obtidos nos cálculos teóricos, podemos prever que os mesoionicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida serão mais eficientes como inibidores anticorrosivos do que seus correspondentes cloridratos (1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas).

O momento de dipolo, μ , é também um importante parâmetro físico-químico para avaliar a capacidade de adsorção do inibidor orgânico. Contudo, a correlação entre momento de dipolo e a eficiência da inibição pode ser interpretada de diferentes maneiras. Alguns resultados da literatura mostraram que, quanto maior o momento de dipolo maior será a eficiência de inibição de corrosão, ao passo que outros trabalhos indicaram que os valores baixos do momento dipolo pode favorecer a acumulação de moléculas inibidoras sobre a superfície metálica (GOULART et al, 2013).

O momento de dipolo é a primeira derivada da energia no que diz respeito à aplicação de um campo elétrico, reflete a polaridade molecular que provavelmente dá origem a reatividade química elevada (MERT et al., 2011). É uma medida da assimetria da distribuição de carga na molécula (KANDEMIRLI; SAGDING, 2007). Segundo Arab (2008), a eficiência de inibição aumenta com o aumento do valor do momento dipolo.

A Tabela 13 mostra os resultados obtidos para os momentos de dipolo calculados para os cloridratos mesoiônicos (**11-21**) e para os mesoiônicos (**22-26**).

Tabela 13: Momentos de dipolo (μ) calculados para os cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (**11-21**) e mesoiônicos (**22-26**).

Composto	X	μ (D)	Composto	X	μ (D)
11	4'-cloro	3,4941	22	4'-cloro	6,296757
12	4'-flúor	3,2813	23	4'-flúor	6,053582
13	4'-CF ₃	5,0061	24	4'-CF ₃	4,755258
14	3'-flúor	3,0867	25	3'-flúor	6,391825
15	3'-cloro	3,2237	26	3'-cloro	6,938302
16	2'-flúor	1,3434			
17	2'-cloro	1,0726			
18	2',4'- diflúor	1,8219			
19	2',4'-dicloro	1,3850			
20	3',4'-diflúor	3,0414			
21	3',4'-dicloro	1,8749			

Como mostrado na Tabela 13, os resultados que apresentaram os maiores valores de momento de dipolo, correspondem aos compostos **11**, **12**, **13**, **14**, **15** e **20**, sugerindo que estes poderão apresentar potencial anticorrosivo. No entanto, quando comparados aos

correspondentes mesoiônicos (**22-26**), podemos observar maiores valores sugerindo que estes apresentarão maior eficiência anticorrosiva.

Assim, de maneira geral, comparando-se os resultados dos parâmetros físico-químicos obtidos pelos cálculos teóricos para os cloridratos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas com os correspondentes mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminidas, pode ser sugerido que as bases livres serão mais eficientes como agentes anticorrosivos.

A análise experimental da eficiência dos compostos de interesse como inibidores de corrosão será apresentada e discutida nas seções a seguir. Comparações diretas entre eficiência de inibição à corrosão e estrutura molecular, das classes mesoiônicas estudadas, serão feitas utilizando este estudo teórico.

5.5. Avaliação do efeito anticorrosivo utilizando técnicas eletroquímicas

Como foi dito anteriormente, a análise por modelagem molecular consiste em um ensaio preliminar, utilizado para prever se os compostos analisados possuem características para atuar como inibidores de corrosão. Para se verificar e confirmar o comportamento de um inibidor frente à corrosão de um determinado metal é necessário o uso de técnicas experimentais que envolvam a interação metal-inibidor. Nesta dissertação, a eficiência anticorrosiva dos cloridratos mesoiônicos foi avaliada utilizando-se as técnicas eletroquímicas de polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica. Através destas técnicas foram analisados os cloridratos mesoiônicos **11**, **12**, **13**, **14** e **15**, previamente selecionados por modelagem molecular, sendo dissolvidos em duas misturas de solventes diferentes, o metanol:água e o DMSO:água na proporção 7:3. As determinações foram realizadas, frente à corrosão de aço AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol.L⁻¹.

A escolha dos compostos levou em consideração, além dos resultados dos cálculos teóricos da modelagem molecular, a facilidade de solubilização e os altos rendimentos na síntese. A escolha dos solventes foi devido a melhor solubilização dos compostos, sendo que o DMSO:água teve melhor dissolução para todos os compostos, já com o metanol:água o composto **11** apresentou turbidez e algumas partículas não dissolvidas na solução, assim esse derivado não foi submetido às avaliações eletroquímicas nesse solvente.

5.5.1. Polarização Potenciodinâmica

Os cloridratos mesoiônicos se diferem pelos seus substituintes todos com natureza eletrônica de retiradores de elétrons, ou seja, cloro e flúor no anel aromático em diferentes posições (*orto*, *meta* e *para*) e, estes mostraram pouca diferença nos resultados dos ensaios de polarização potenciodinâmica. Foram analisados por esta técnica os cloridratos mesoiônicos **11**, **12**, **13**, **14** e **15** sendo realizados dois ensaios independentes considerando o uso do metanol e do DMSO como solventes em mistura com água MilliQ na proporção de 7:3, respectivamente. As determinações foram realizadas frente à corrosão do eletrodo de trabalho de aço AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol.L⁻¹.

A célula eletrolítica utilizada possui uma tampa com cinco furos para acomodar os eletrodos e o *software* instalado no microcomputador Dell. Os eletrodos utilizados foram: eletrodo de trabalho (aço carbono AISI 1020), eletrodo de referência (Ag/AgCl) e eletrodo auxiliar (Platina)

As curvas de polarização foram obtidas através do uso do potenciostato. Para o cálculo da eficiência de inibição à corrosão (η_p) foram utilizados os resultados da primeira varredura realizada para cada amostra, Equação 7.

$$\eta_p (\%) = \frac{i_0 - i_1}{i_0} \times 100 \quad \text{Equação 7}$$

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

As curvas de polarização para o eletrodo do aço carbono em HCl 1,0 mol.L⁻¹, com diferentes concentrações ($3,5 \times 10^{-9}$, $1,75 \times 10^{-8}$ e $3,5 \times 10^{-8}$ mol.L⁻¹) dos cloridratos mesoiônicos **12-15**, dissolvidos em metanol:água, são mostradas na Figura 37.

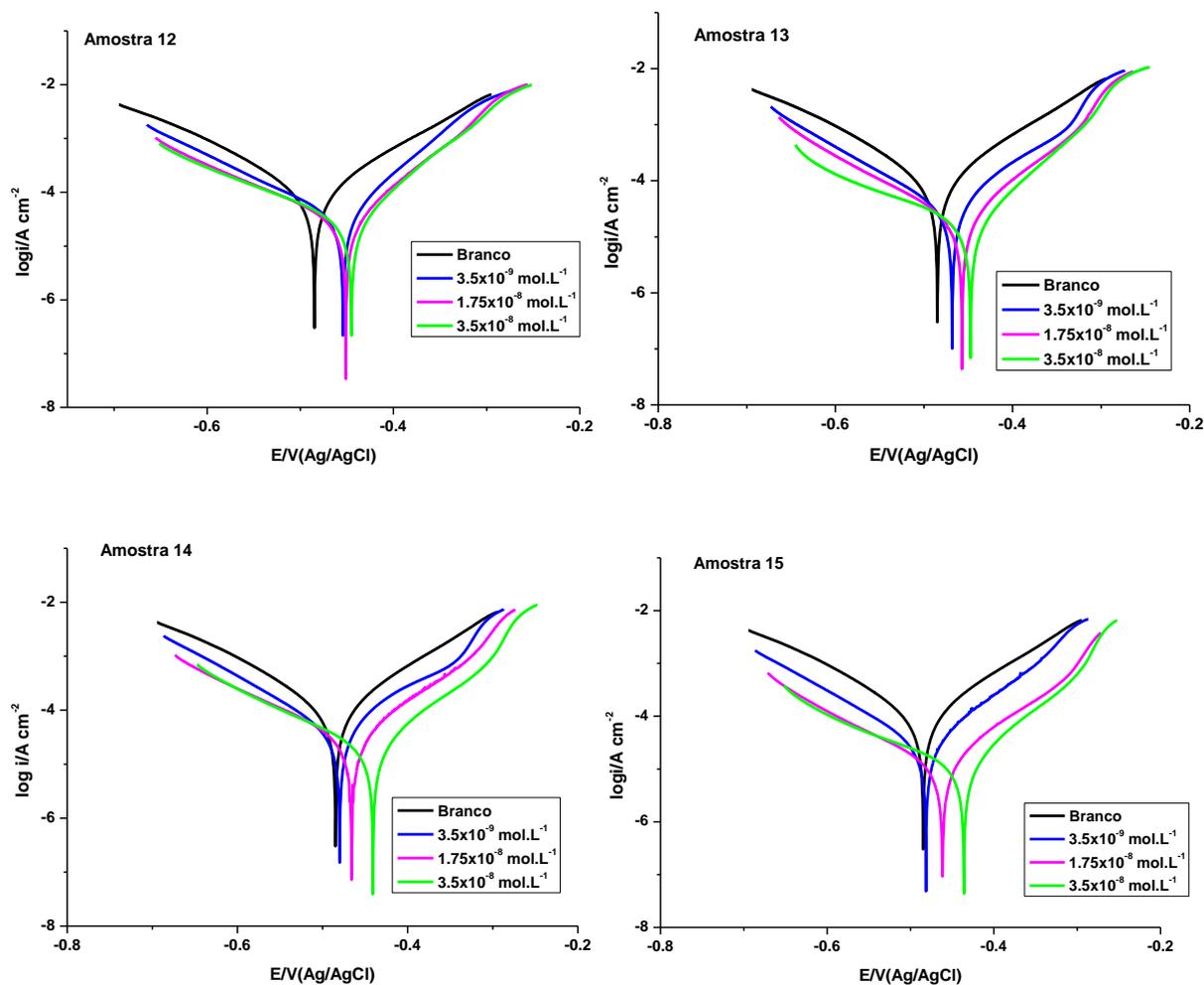


Figura 37: As curvas de polarização do aço carbono em $\text{HCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos **12-15** dissolvidos em metanol:água.

Observando-se as curvas de polarização para os experimentos utilizando-se o aço carbono em $\text{HCl } 1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ pode-se notar que os valores da densidade de corrente da corrosão (i_{corr}) diminuíram com o aumento da concentração dos compostos inibidores dissolvidos em metanol:água. A diminuição na densidade de corrente de corrosão na presença de inibidor pode ser devido à adsorção de moléculas mesoiônicas sobre a superfície do aço carbono. De acordo com as curvas de polarização, a presença dos inibidores promove uma redução tanto da densidade de corrente anódica quanto na catódica e um deslocamento da E_{corr} na direção anódica. Estes resultados indicam que a adição dos inibidores de corrosão na solução reduz a dissolução anódica do aço e retarda a evolução catódica de hidrogênio. Por conseguinte, os cloridratos mesoiônicos podem ser classificados como inibidores mistos em meio ácido.

Além disso, observando a Figura 38, gráfico onde se realizou a sobreposição das curvas de polarização de todos os compostos ensaiados, na concentração de $3,5 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$, foi possível notar que os cloridratos mesoiônicos apresentam efeito anticorrosivo, comprovando os resultados teóricos obtidos por modelagem molecular.

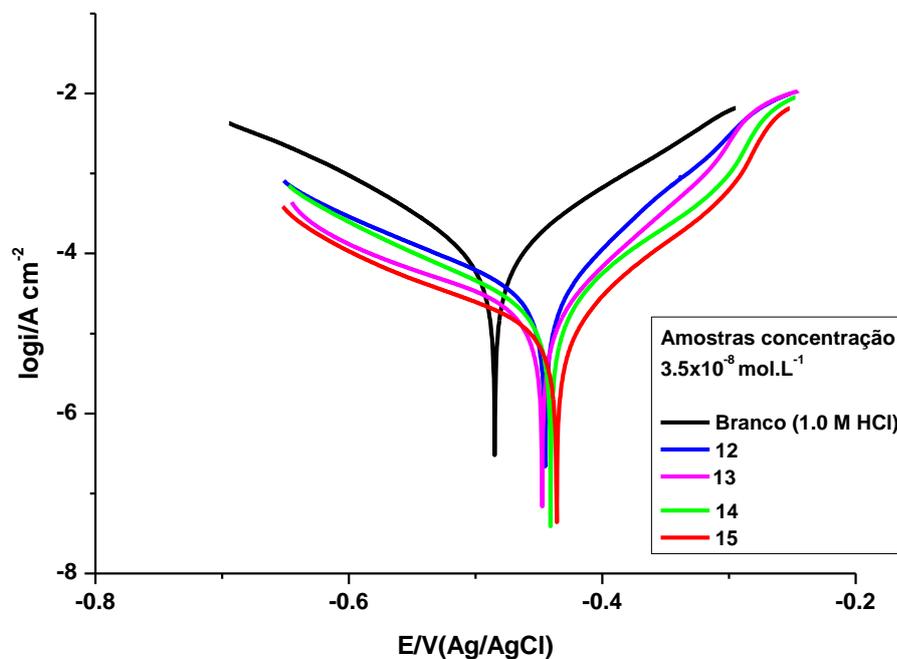


Figura 38: Sobreposição das curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para todas as amostras (12-15) dissolvidas em metanol:água (7:3), frente ao aço carbono AISI 1020.

Os parâmetros eletroquímicos, ou seja, o potencial de corrosão (E_{corr}), a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), taxa de corrosão e eficiência de inibição (η), estão listadas na Tabela 14 obtidos no ensaio em metanol:água como solvente.

Tabela 14: Parâmetros eletroquímicos obtidos nos ensaios frente ao aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol.L⁻¹ na ausência e na presença dos cloridratos mesoiônicos dissolvidos em metanol:água (7:3).

	Conc. ^a (mol.L ⁻¹)	E _{corr} ^b . Obs (V)	j _{corr} ^c (A/cm ²)	Vel. de corrosão ^d (mm/ano)	R _p ^e (Ω)	Eficiência (η %)
Branco^f	-	-0,48485	0,000135	1,563	347,2	-
12	3,5x10 ⁻⁹	-0,45415	4,54x10 ⁻⁵	0,52771	774,37	66,24
	1,75x10 ⁻⁸	-0,45117	3,20x10 ⁻⁵	0,3716	1111,7	76,23
	3,5x10 ⁻⁸	-0,44524	3,19x10 ⁻⁵	0,37055	1108,5	76,29
13	3,5x10 ⁻⁹	-0,46819	6,65x10 ⁻⁵	0,77286	856,62	50,55
	1,75x10 ⁻⁸	-0,45711	2,84x10 ⁻⁵	0,32997	1467	78,89
	3,5x10 ⁻⁸	-0,44747	1,91x10 ⁻⁵	0,22155	1981	85,82
14	3,5x10 ⁻⁹	-0,47997	7,07x10 ⁻⁵	0,8218	725,38	47,42
	1,75x10 ⁻⁸	-0,46578	3,93x10 ⁻⁵	0,45655	1160,4	70,79
	3,5x10 ⁻⁸	-0,44078	3,00x10 ⁻⁵	0,34895	1616,7	77,67
15	3,5x10 ⁻⁹	-0,48145	3,28x10 ⁻⁵	0,38095	1095,9	75,63
	1,75x10 ⁻⁸	-0,46183	1,87x10 ⁻⁵	0,21694	2609,9	86,12
	3,5x10 ⁻⁸	-0,43602	1,57x10 ⁻⁵	0,18282	2852	88,30

^aConcentração; ^bpotencial de corrosão; ^cdensidade de corrente; ^dvelocidade de corrosão; ^eResistência de corrosão; ^fsolução de HCl 1M.

A Tabela 14 mostra que a eficiência da inibição anticorrosiva aumentou com o aumento da concentração do composto mesoiônico avaliado. Estes resultados indicaram que estes compostos atuam como inibidores de adsorção, uma vez que as moléculas são mais adsorvidas na superfície do metal, como o aumento da concentração, promovendo uma maior cobertura de superfície (SAFAK et al., 2012). A Tabela 14 mostra, também, que a taxa de corrosão diminuiu quando com o aumento da concentração do inibidor aumenta.

Os valores da Tabela 14 do potencial de corrosão (E_{corr}) mostraram uma ligeira mudança em direção a região anódica com a concentração de inibidor aumentada de 3,5x10⁻⁹ a 3,5x10⁻⁸ mol.L⁻¹, o que sugere que o efeito do inibidor foi mais pronunciado no sítio anódica, conforme foi observado na Figura 35, e os valores de densidade de corrente (i_{corr}) diminuíram com o aumento da concentração dos cloridratos mesoiônicos dissolvidos em metanol:água.

O cloridrato mesoiônico **15** foi o que apresentou melhor eficiência como inibidor de corrosão. O inibidor exibiu uma eficiência de inibição de 88,3 % na concentração máxima ($3,5 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$) e de 75,63 % na concentração mais baixa ensaiada ($3,5 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$). Os valores de eficiência obtidos por medições de polarização potenciodinâmica no que diz respeito na maior concentração foram os seguintes: **15** > **13** > **14** > **12**. Os resultados mostram que os cloridratos mesoiônicos são eficientes como inibidores de corrosão.

Os ensaios realizados com os compostos **11-15** dissolvidos em DMSO:água também indicaram eficiência anticorrosiva. As curvas de polarização para o eletrodo do aço carbono em HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, com diferentes concentrações dos inibidores dissolvidos em DMSO:água (7:3) são mostrados na Figura 39a e 39 b.

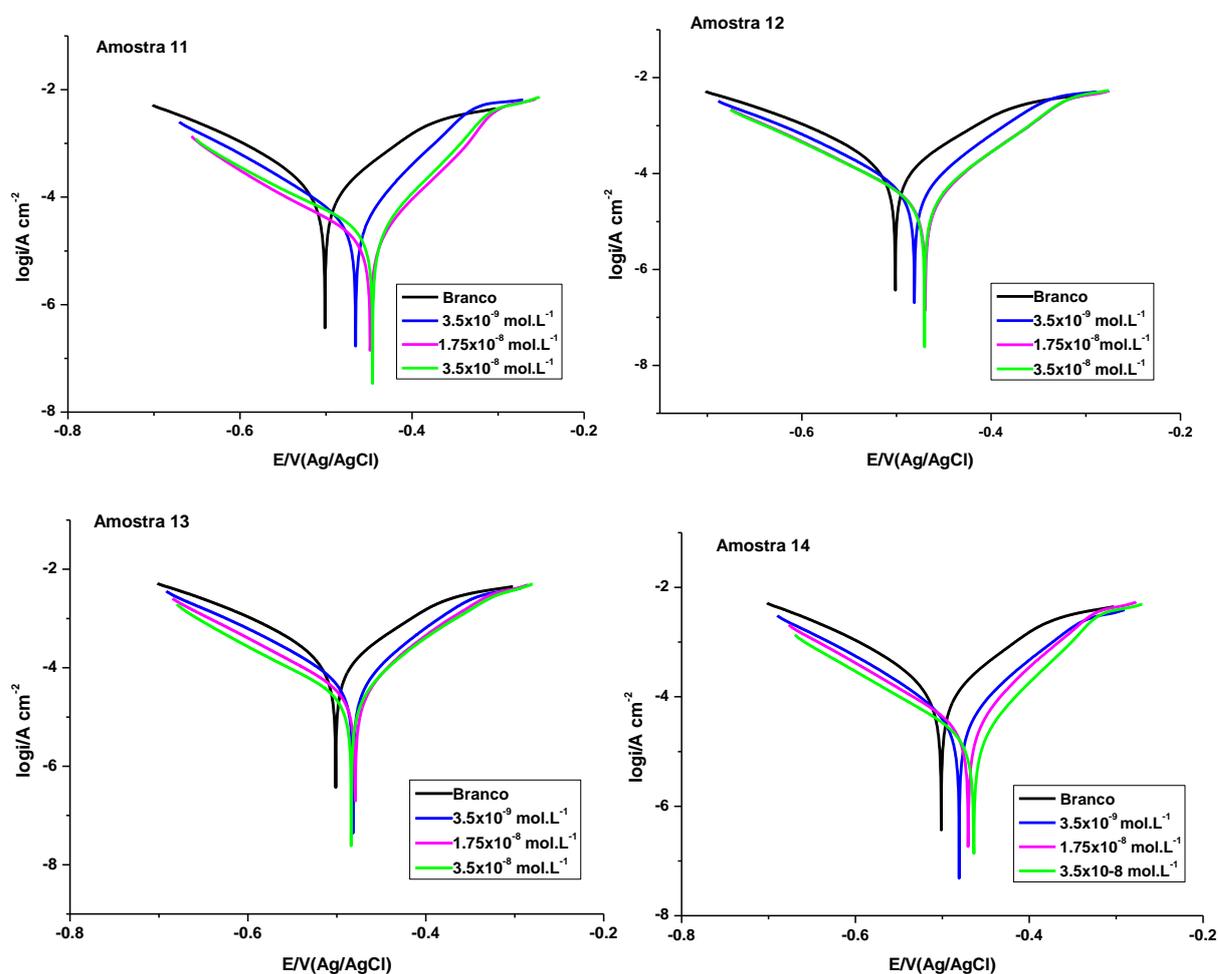


Figura 39a: As curvas de polarização do aço carbono em HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos **11, 12, 13, 14** e **15** dissolvidos em DMSO:água (7:3) frente ao aço carbono AISI 1020.

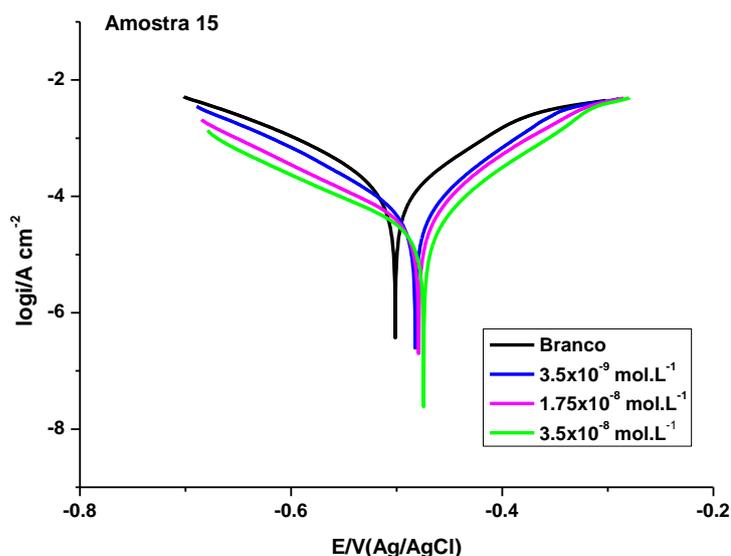


Figura 39b: As curvas de polarização do aço carbono em HCl 1,0 mol.L⁻¹, na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos **11, 12, 13, 14 e 15** dissolvidos em DMSO:água (7:3).

Na Figura 39a e 39b, que apresenta as curvas de polarização do aço carbono em HCl 1,0 mol.L⁻¹, na presença e ausência dos cloridratos mesoiônicos, pode-se observar que os valores da densidade de corrente da corrosão diminuíram com o aumento da concentração dos compostos inibidores dissolvidos em DMSO:água (7:3). A diminuição na densidade de corrente de corrosão na presença de inibidor pode ser devido à adsorção de moléculas mesoiônicas sobre a superfície de aço carbono. De acordo com as curvas de polarização, a presença dos inibidores promoveu uma redução tanto da densidade de corrente anódica e catódica e uma ligeira mudança de E_{corr} na direção anódica. Estes resultados indicaram que a adição dos inibidores da corrosão na solução reduz a dissolução anódica de aço e retarda a evolução catódica de hidrogênio. Por conseguinte, o estudo indicou, de forma similar quando foi usado o DMSO:água como solvente, que os cloridratos mesoiônicos podem ser classificados como inibidores mistos em meio ácido.

Além disso, observando a Figura 38, gráfico onde se realizou a sobreposição das curvas de polarização de todos os compostos ensaiados, foi possível notar eficiência dos cloridratos mesoiônicos, comprovando os resultados teóricos obtidos por modelagem molecular.

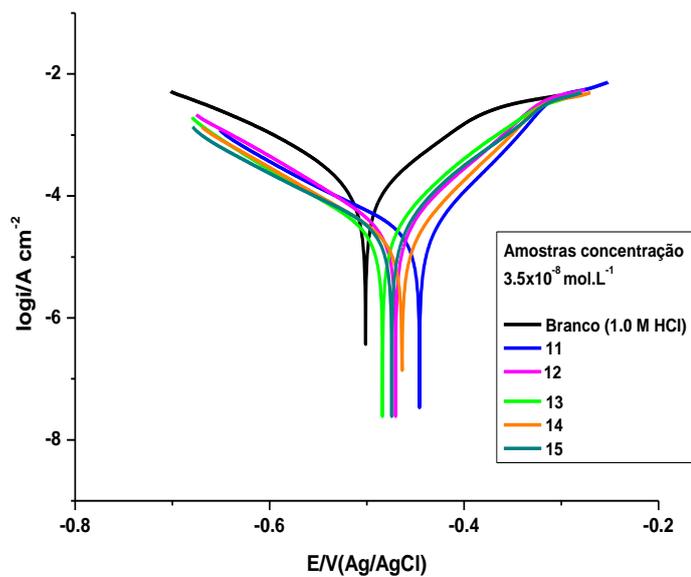


Figura 40: Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas para todas as amostras (11-15) dissolvidos em DMSO:água (7:3).

A Tabela 15 mostra os parâmetros eletroquímicos potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) e eficiência de inibição (η).

Tabela 15: Parâmetros eletroquímicos para aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol.L⁻¹ na ausência e na presença dos cloridratos mesoiônicos dissolvidos em DMSO:água (7:3).

	Conc. ^a (mol.L ⁻¹)	E _{corr} ^b Obs (V)	i _{corr} ^c (A/cm ²)	Vel. de corr ^d (mm/ano)	R _p ^e (Ω)	Eficiência (η%)
Branco^f	-	-0,50131	0,000144	1,6728	252,12	-
11	3,5x10 ⁻⁹	-0,46563	3,72x10 ⁻⁵	0,43176	738,07	74,2
	1,75x10 ⁻⁸	-0,44863	1,64x10 ⁻⁵	0,19084	1763,7	88,6
	3,5x10 ⁻⁸	-0,44589	3,03x10 ⁻⁵	0,35188	1140	79,1
12	3,5x10 ⁻⁹	-0,48104	5,42x10 ⁻⁵	0,6303	569,06	62,3
	1,75x10 ⁻⁸	-0,46975	2,87x10 ⁻⁵	0,33325	1022,2	80,1
	3,5x10 ⁻⁸	-0,47041	3,15x10 ⁻⁵	0,3663	979,04	78,1
13	3,5x10 ⁻⁹	-0,48189	5,36x10 ⁻⁵	0,62322	577,47	62,7
	1,75x10 ⁻⁸	-0,47939	3,43 x10 ⁻⁵	0,39867	873,88	76,2
	3,5x10 ⁻⁸	-0,48387	2,97 x10 ⁻⁵	0,34504	1066,6	79,4
14	3,5x10 ⁻⁹	-0,48067	4,53 x10 ⁻⁵	0,5267	697,41	68,5
	1,75x10 ⁻⁸	-0,47031	3,08 x10 ⁻⁵	0,35799	946,18	78,6
	3,5x10 ⁻⁸	-0,46384	1,89 x10 ⁻⁵	0,21928	1513,2	86,9
15	3,5x10 ⁻⁹	-0,4824	5,88 x10 ⁻⁵	0,68314	529,58	59,2
	1,75x10 ⁻⁸	-0,47919	5,23 x10 ⁻⁵	0,60791	684,43	63,7
	3,5x10 ⁻⁸	-0,47441	3,40 x10 ⁻⁵	0,39478	1034	76,4

^aConcentração; ^bpotencial de corrosão; ^cdensidade de corrente; ^dvelocidade de corrosão; ^eResistência de corrosão; ^fsolução de HCl 2M.

A Tabela 15 mostra que a eficiência da inibição anticorrosiva aumenta com o aumento da concentração do composto mesoiônico avaliado, indicando que estes compostos atuaram como inibidores de adsorção. A Tabela 15 mostra, também, que a taxa de corrosão diminuiu com o aumento da concentração do inibidor.

Os valores da Tabela 15 do potencial de corrosão (E_{corr}) mostraram uma ligeira mudança em direção da região anódica com o aumento da concentração do inibidor de 3,5x10⁻⁹ a 3,5x10⁻⁸ mol.L⁻¹, o que sugere que o efeito do inibidor foi mais pronunciado no sítio anódica. Os valores de densidade de corrente (i_{corr}) diminuíram com o aumento da concentração dos compostos inibidores dissolvidos em DMSO:água, com exceção dos

compostos **11** e **12**, onde se percebe que houve uma diminuição da i_{corr} e depois volta a aumentar na maior concentração.

O cloridrato mesoiônico **14** foi o que apresentou maior eficiência como inibidor de corrosão nas condições ensaiadas. O inibidor exibiu uma eficiência de inibição de 86,9 % na concentração máxima ($3,5 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$) e de 68,5 % na concentração mais baixa ($3,5 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$). Os valores de eficiência obtidos por medições de polarização potenciodinâmica no que diz respeito a maior concentração ($3,5 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$) foram os seguintes: **14** > **13** > **11** > **12** > **15**. Estes resultados mostram que os cloridratos mesoiônicos foram eficientes como inibidores de corrosão e, que essa eficiência tem interferência da natureza do solvente.

5.5.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os ensaios de impedância eletroquímica foram realizados em um potencial de circuito aberto (E°_{cp}). Com os dados obtidos foram calculadas as eficiências de inibição para cada concentração do composto mesoiônico com a seguinte Equação 8:

$$\eta_{EIS} (\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \quad \text{Equação 8}$$

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

A montagem do aparelho apresenta-se da mesma forma do que para o ensaio da polarização potenciodinâmica, ou seja, célula eletrolítica com tampa de 5 furos para acomodar os eletrodos (referência, trabalho e auxiliar) e do *software*.

O eletrodo de trabalho (aço carbono AISI 1020) foi imerso em HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ onde se investigou o comportamento da corrosão de aço em carbono. As medidas de impedância eletroquímica foram realizadas com os cloridratos mesoiônicos com o eletrodo aço carbono em solução HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ sendo dissolvidos, também, em dois sistemas de solventes como no caso da Polarização Potenciodinâmica, ou seja DMSO:água e metanol:água, ambos na proporção de 7:3.

Os parâmetros obtidos a partir das determinações eletroquímicas das curvas de Nyquist utilizando-se os cloridratos mesoiônicos dissolvidos em DMSO: água (7:3) estão listados na Tabela 16.

Tabela 16: Dados de impedância eletroquímica para aço carbono em 1,0 molL⁻¹ HCl com os cloridratos mesoiônicos em diferentes concentrações dissolvidos em DMSO:água (7:3).

	Concentração (mol.L ⁻¹)	R _{ct} (Ω)	Eficiência (η)	η (%)
Branco	-	157	0,305732	-
11	3,5x10 ⁻⁹	441	0,643991	64,40
	1,75x10 ⁻⁸	670	0,765672	76,56
	3,5x10 ⁻⁸	823	0,809235	80,92
12	3,5x10 ⁻⁹	268	0,414179	41,42
	1,75x10 ⁻⁸	548	0,713504	71,35
	3,5x10 ⁻⁸	623	0,747994	74,80
13	3,5x10 ⁻⁹	214	0,266355	26,64
	1,75x10 ⁻⁸	295	0,467797	46,78
	3,5x10 ⁻⁸	372	0,577957	57,80
14	3,5x10 ⁻⁹	274	0,427007	42,70
	1,75x10 ⁻⁸	532	0,704887	70,49
	3,5x10 ⁻⁸	836	0,812201	81,22
15	3,5x10 ⁻⁹	240	0,345833	34,58
	1,75x10 ⁻⁸	494	0,682186	68,22
	3,5x10 ⁻⁸	667	0,764618	76,46

A Tabela 16 mostra que os valores de R_{ct} aumentaram com o aumento da concentração de inibidor. O aumento no valor R_{ct} pode ser atribuído à formação de película protetora na interface metal / solução.

A melhor eficiência de inibição de corrosão obtida por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica foi de 81,22% usando o cloridrato mesoiônico **14** na concentração máxima (3,5x10⁻⁸ mol.L⁻¹). As eficiências de inibição dos outros compostos na mesma concentração foram entre 80,9% e 76,5% para **11** e **15**.

Nas concentrações mais baixas (3,5x10⁻⁹ mol.L⁻¹), a eficiência dos cloridratos mesoiônicos como inibidores de corrosão variou de 64,4% a 26,64%.

Os resultados obtidos, de maneira geral, mostraram que os cloridratos mesoiônicos são eficientes como inibidores de corrosão em meio ácido. Além disso, os compostos **14** e **11** apresentaram as melhores eficiências.

Os diagramas de impedância eletroquímica obtidos a partir dos valores E_{corr} em diferentes concentrações dos cloridratos mesoiônicos foram avaliados como gráficos de Nyquist e são mostrados na Figura 41 onde cinco amostras foram avaliadas.

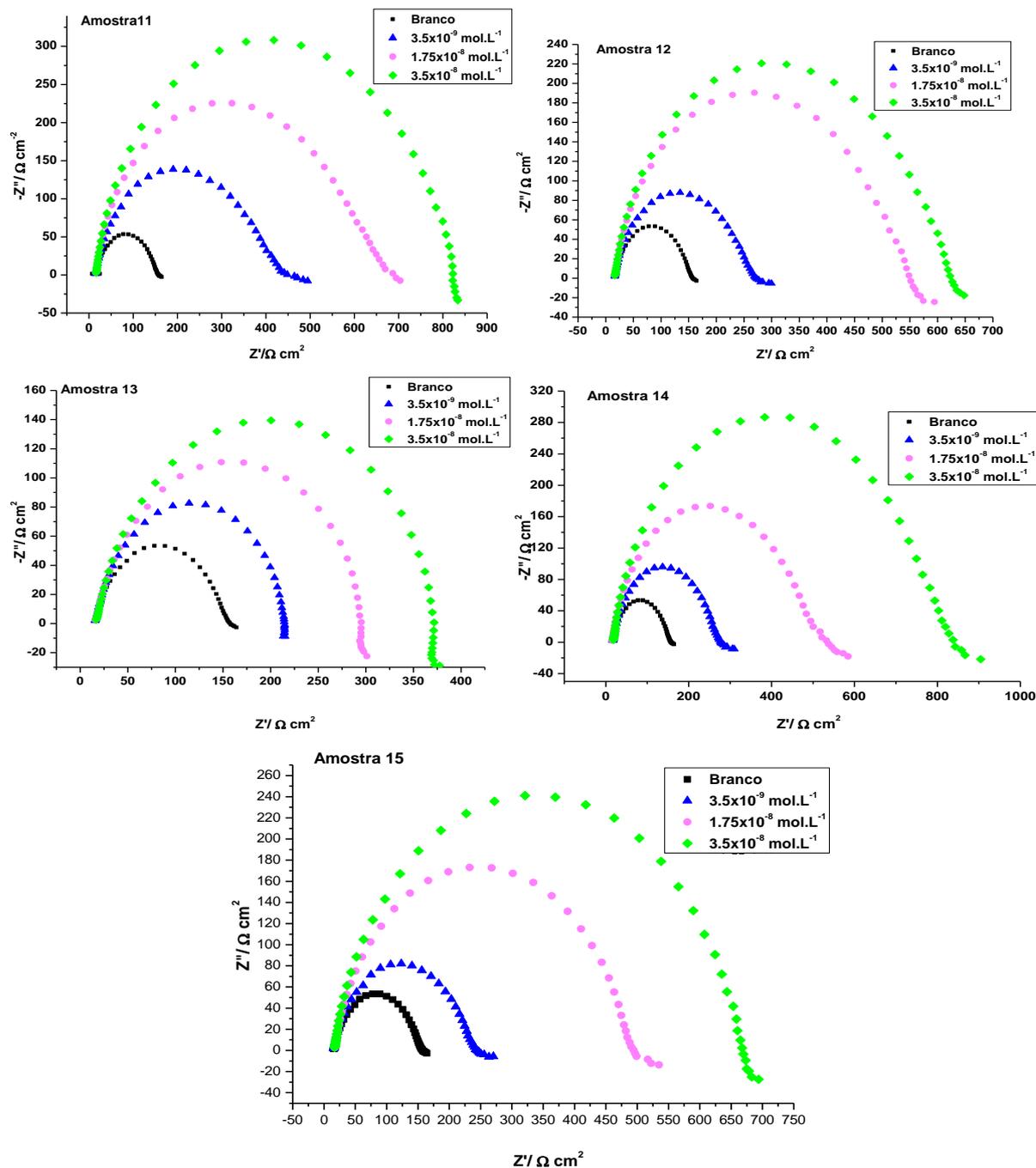


Figura 41: Diagramas de Nyquist em solução de HCl 1,0 mol.L⁻¹ do aço carbono AISI 1020, na ausência e presença dos cloridratos mesoiônicos **11-15** dissolvidos em DMSO:água (7:3).

Os diagramas de Nyquist mostraram um semicírculo único que mudou ao longo do eixo da impedância real (Z'), indicando que a corrosão do aço carbono em HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ foi controlada por um processo de transferência de carga. Os valores da resistência de transferência de carga (R_{ct}) foram obtidos a partir do Z' . O semicírculo corresponde a uma malha capacitiva obtida a partir dos diagramas de impedância eletroquímica.

Além disso, observando a Figura 42, gráfico onde se realizou a sobreposição dos diagramas de Nyquist de todos os compostos ensaiados, foi possível notar a eficiência dos cloridratos mesoiônicos, comprovando os resultados teóricos obtidos por modelagem molecular.

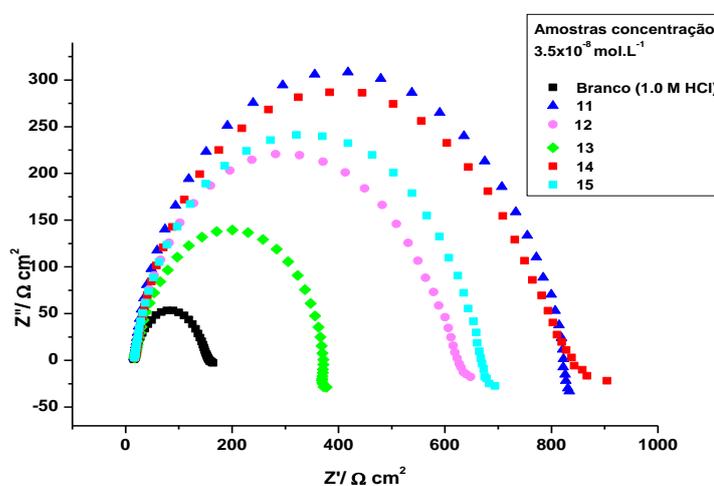


Figura 42: Sobreposição das curvas do diagrama de Nyquist em solução de HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ do aço carbono de todos os cloridratos mesoiônicos (11-15) dissolvidos em DMSO:água (7:3).

Os compostos 12-15 dissolvidos em metanol: água (7:3), também, foram avaliados usando a técnica de impedância eletroquímica nas mesmas condições que apresentadas anteriormente. Os parâmetros obtidos através das curvas de Nyquist são apresentados na Tabela 17.

Tabela 17: Parâmetros de impedância eletroquímica para aço carbono em 1,0 mol.L⁻¹ HCl com 12-15 em diferentes concentrações dissolvidos em metanol:água (7:3).

	Concentração (mol.L ⁻¹)	R _{ct} (Ω)	Eficiência (η)	η (%)
Branco	-	196	0,443878	-
12	3,5x10 ⁻⁹	604	0,675497	67,55
	1,75x10 ⁻⁸	1087	0,819687	81,97
	3,5x10 ⁻⁸	1207	0,837614	83,76
13	3,5x10 ⁻⁹	809	0,757726	75,77
	1,75x10 ⁻⁸	942	0,791932	79,19
	3,5x10 ⁻⁸	1478	0,867388	86,74
14	3,5x10 ⁻⁹	764	0,743455	74,35
	1,75x10 ⁻⁸	930	0,789247	78,92
	3,5x10 ⁻⁸	1420	0,861972	86,20
15	3,5x10 ⁻⁹	928	0,788793	78,88
	1,75x10 ⁻⁸	1652	0,881356	88,14
	3,5x10 ⁻⁸	1630	0,879755	87,97

A Tabela 17 mostra que os valores aumentaram R_{ct} com o aumento da concentração de inibidor. O aumento no valor R_{ct} pode ser atribuído à formação de película protetora na interface metal / solução.

A melhor eficiência de inibição de corrosão apresentada utilizando-se a técnica da espectroscopia de impedância eletroquímica, utilizando-se a mistura metanol:água, foi de 87,97% usando o cloridrato mesoiônico **15** na concentração máxima (3,5x10⁻⁸ mol.L⁻¹). As eficiências de inibição em outros compostos na mesma concentração foram semelhantes (entre 86,20% e 86,74%), exceto para o cloridrato mesoiônico **12**, que mostrou 83,76%.

Nas concentrações mais baixas (3,5x10⁻⁹ mol.L⁻¹), os cloridratos mesoiônicos **15** e **13** foram os melhores como inibidores de corrosão variando de 78,88% a 75,77%.

Os diagramas de impedância obtidos a partir dos valores de E_{corr} em diferentes concentrações dos cloridratos mesoiônicos foram avaliados como gráficos de Nyquist e são mostrados na Figura 43 onde quatro amostras foram ensaiadas, devido um dos cloridratos mesoiônicos (**11**) não ter sido solúvel em metanol:água.

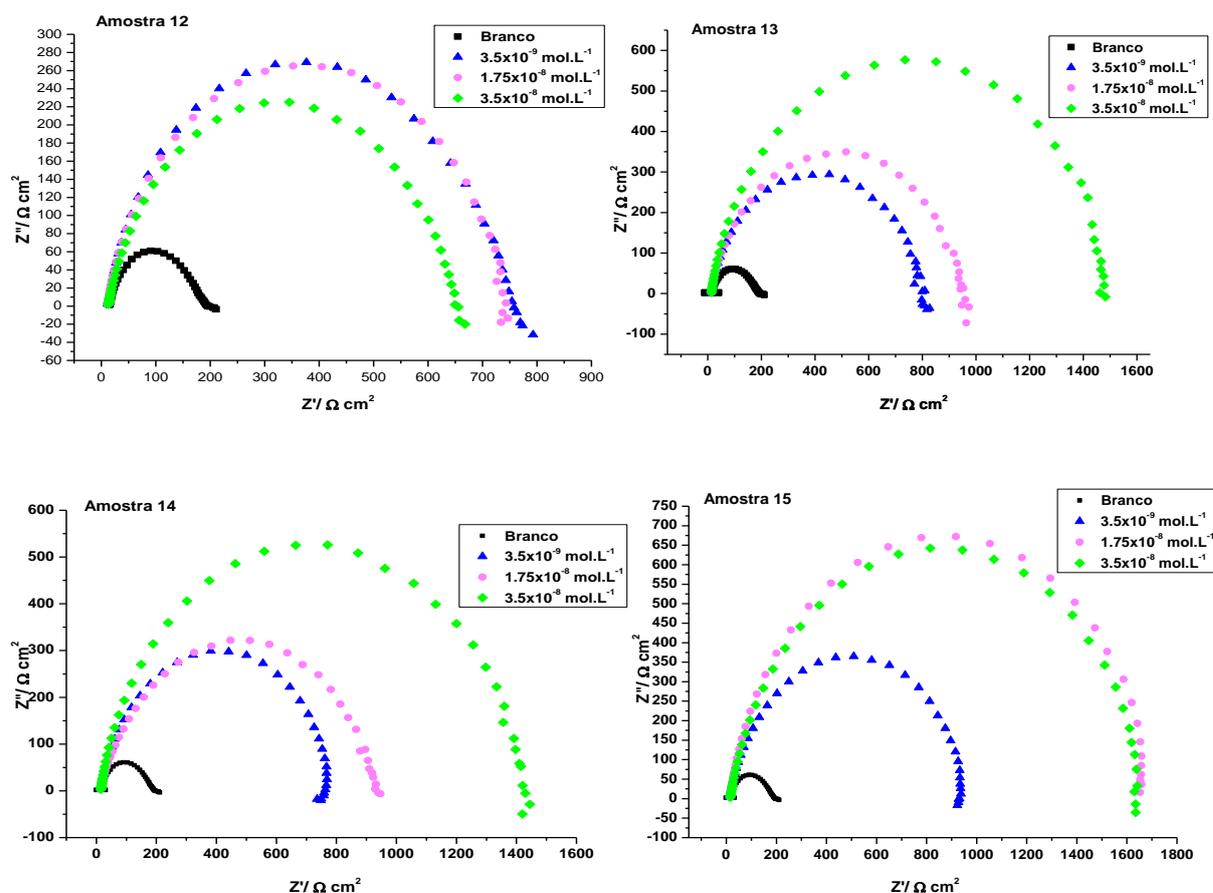


Figura 43: Diagrama de Nyquist em solução de HCl $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ do aço carbono, na ausência e presença de **12-15** dissolvidos em metanol:água (7:3).

Os gráficos de Nyquist na Figura 43 mostraram um arco capacitivo, sendo que este comportamento é devido ao fato do eletrodo aço carbono gerarem respostas relativas à formação de um filme passivo. A resistência à corrosão de um sistema pode ser avaliada a partir da forma dos diagramas de Nyquist. Uma boa resistência é associada a arcos capacitivos referentes ao processo de transferência de carga incipiente. Quanto menos desenvolvido for o arco, maior será o diâmetro do semicírculo extrapolado no eixo real da impedância (Z').

Além disso, observando a Figura 44, gráfico onde se realizou a sobreposição dos diagramas de Nyquist de todos os compostos ensaiados, foi possível notar a eficiência dos cloridratos mesoiônicos, comprovando os resultados teóricos obtidos por modelagem molecular.

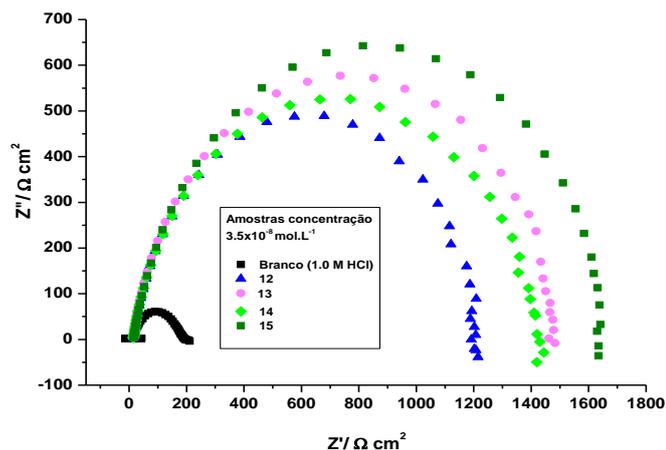


Figura 44: Sobreposição das curvas do diagrama de Nyquist em solução de HCl 1,0 mol.L⁻¹ do aço carbono de todos os cloridratos mesoiônicos (12-15) dissolvidos em metanol:água (7:3).

O estudo por Espectroscopia de Impedância Eletroquímica mostrou a mesma tendência dos cloridratos mesoiônicos com eficiência anticorrosiva como encontrado na técnica de Polarização Potenciodinâmica, sendo que houve uma pequena diferença percentual entre eles devido aos parâmetros eletroquímicos da Polarização ser calculados por estimativa.

A diferença de eficiência porcentual entre os mesoiônicos dissolvidos em misturas de solventes metanol:água e DMSO:água (Tabela 18) observada considerando as duas técnicas e os dois sistemas de solventes utilizados, para alguns compostos, mostra que aqueles dissolvidos em metanol:água tiveram uma eficiência maior do que com o DMSO:água. Pode-se notar que dois compostos obtiveram uma eficiência menor, **11** e **14** na Polarização Potenciodinâmica quando dissolvidos em metanol:água comparando-se ao DMSO água, isso pode ser devido a natureza do substituinte ser o flúor que é mais eletronegativo e, no entanto com menor capacidade de retirar elétrons ($\sigma = 0,05$) quando comparado ao cloro ($\sigma = 0,35$), e também, devido a escolha dos pontos na curva de polarização para se traçar as retas tangentes para a obtenção dos parâmetros eletroquímicos, ser realizada manualmente podendo levar a imprecisão.

A Tabela 18 mostra os valores da eficiência em porcentagem obtidos pelas duas técnicas e, considerando os dois sistemas de misturas de solventes utilizados.

Tabela 18: Eficiência dos cloridratos mesoiônicos como inibidores de corrosão nos ensaios de Polarização Potenciodinâmica e Espectroscopia de Impedância.

		Polarização Potenciodinâmica		Espectroscopia de Impedância	
	Conc, ^a (mol.L ⁻¹)	Eficiência (η%) em DMSO:H ₂ O	Eficiência (η%) em metanol: H ₂ O	Eficiência η (%) em DMSO: H ₂ O	Eficiência η (%) em metanol: H ₂ O
Branco[†]		-	-	-	-
11	3,5x10 ⁻⁹	74,2	-	64,40	-
	1,75x10 ⁻⁸	88,6	-	76,56	-
	3,5x10 ⁻⁸	79,1	-	80,92	-
12	3,5x10 ⁻⁹	62,3	66,2	41,42	67,55
	1,75x10 ⁻⁸	80,1	76,2	71,35	81,97
	3,5x10 ⁻⁸	78,1	76,3	74,80	83,76
13	3,5x10 ⁻⁹	62,7	50,5	26,64	75,77
	1,75x10 ⁻⁸	76,2	78,9	46,78	79,19
	3,5x10 ⁻⁸	79,4	85,8	57,80	86,74
14	3,5x10 ⁻⁹	68,5	47,4	42,70	74,35
	1,75x10 ⁻⁸	78,6	70,8	70,49	78,92
	3,5x10 ⁻⁸	86,9	77,7	81,22	86,20
15	3,5x10 ⁻⁹	59,2	75,6	34,58	78,88
	1,75x10 ⁻⁸	63,7	86,1	68,22	88,14
	3,5x10 ⁻⁸	76,4	88,3	76,46	87,97

Comparando-se os valores da eficiência dos cloridratos mesoiônicos como inibidores de corrosão, pode ser observado que o solvente metanol:água, de maneira geral, apresentou-se como mais adequado possibilitando maior eficiência inibidora à corrosão frente ao aço carbono em meio ácido, sendo o composto **15** o que apresentou maior eficiência. Essa eficiência deve-se a natureza dos solventes usados na mistura do sistema com água que possibilitaram uma melhor interação dos compostos com a superfície metálica.

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

A metodologia de síntese empregada na obtenção dos cloridratos mesoiônicos permitiu a obtenção dos 17 compostos, sendo 16 inéditos, com bons rendimentos e com bom grau de pureza.

Os resultados obtidos permitiram concluir que a utilização dos cloridratos mesoiônicos estudados são uma alternativa promissora na inibição à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução ácida. Todos os compostos atuaram como inibidores mistos tendendo a anódicos, visto que houve um deslocamento das curvas para a região anódica em relação às curvas sem a presença dos inibidores.

A pré-seleção de compostos por modelagem molecular permitiu a escolha de cinco cloridratos mesoiônicos com características estruturais adequadas para a atuação na inibição à corrosão. Além disso, a modelagem molecular se mostrou como uma importante ferramenta no estudo da correlação estrutura/atividade.

As avaliações da atividade anticorrosiva, realizada pelas técnicas de polarização potenciodinâmica e pela espectroscopia de impedância por diferentes sistemas de misturas de solventes com metanol:água e DMSO:água (ambos 7:3), permitiram, de forma eficaz, a análise do comportamento dos compostos frente à corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução ácida, mostrando-os como potentes inibidores. Além disso, os resultados obtidos puderam ser correlacionados entre si e aos resultados teóricos de modelagem molecular, promovendo sua confirmação.

Por fim, as três metodologias de avaliação utilizadas (modelagem molecular, polarização potenciodinâmica e espectroscopia de impedância) mostraram-se adequadas e com resultados coerentes na avaliação dos compostos cloridratos mesoiônicos como inibidores de corrosão.

As perspectivas para os futuros trabalhos envolvem a avaliação de alguns compostos sintetizados nesta dissertação através da técnica de perda de massa e atividade quelante; o estudo do mecanismo de interação entre metal e inibidor através de modelagem molecular; a análise da eficiência de inibição à corrosão frente a outros metais, e a síntese e a avaliação de compostos com um número maior de centros de quelação, buscando a obtenção de inibidores mais potentes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDUL NABI, A.S. & HUSSAIN, A.A.; Synthesis, Identification and study of some new azo dyes as corrosion inhibitors for carbon-steel in acidic media. *Journal of Basrah Researches (Sciences)*, v. 38, 125-146, 2012.

ANTONIJEVIC, M.M PETROVIC, M.B.; Copper corrosion inhibitors. A review. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 3, 1–28, 2008.

ARAB, S.T.; Inibition action of thiosemicabazone and some of it is *p*-substituted compounds on the corrosion of iron-base metallic glass alloy in 0,5 M H₂SO₄ at 30 °C. *Materials Research Bulletin*, v. 43, 510-521, 2008.

ARROIO, A.; HONÓRIO, K.M.; SILVA, A.B.F.; Propriedades químico-quânticas empregadas em estudos das relações estrutura-atividade. *Química Nova*, v. 33, n. 3, p. 694-699, 2010. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422010000300037&lng=en&nrm=iso>. Acesso em: 27 DEZ. 2012.

BAYER, R.F.; Critérios para especificação de revestimentos anticorrosivos, *ALCOOLbrás* – Janeiro/Fevereiro 2001.

BENTISS, F.; LEBRINI, M.; VEZIN, H.; CHAI, F.; TRAISNEL, M.; LAGRENÉ, M. Enhanced corrosion resistance of carbon steel in normal sulfuric acid medium by some macrocyclic polyether compounds containing a 1,3,4-thiadiazole moiety: AC impedance and computational studies. *Corrosion Science*, v. 51, p. 2165–2173, 2009.

BRAUN, R.D.; LOPEZ, E.L.; VOLMER, D.P.; Low molecular weight straight-chain amines as corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, vol. 34, 1251-1257, 1993.

CARDOSO, S.P.; REIS, F.A.; MASSAPUST, F.C.; COSTA, J.F.; TEBALDI, L.S.; ARAÚJO, L.F.L.; SILVA, M.V.A.; OLIVEIRA, T.S.; GOMES, J.A.C.P.; HOLLAUER, E.; Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. *Química Nova*, v. 27, 461-471, 2004.

CARVALHO, L.J.; Estudo do comportamento de revestimentos à base de_Nióbio aplicados por aspersão térmica a chama, na corrosão de aços ao carbono em presença de ácidos naftênicos e sulfetos em altas temperaturas. *Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia Metalúrgica e de Materiais)* – Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2004.

CARVALHO, I.; PUPO, M.T.; BORGES, A.D.L.; BERNARDE, L.S.C.; Introdução a modelagem molecular de fármacos no curso experimental de química farmacêutica. *Química Nova*, v. 26, 428-438, 2003.

CASCUDO, O.; O controle da corrosão de armaduras de concreto: inspeção e técnicas eletroquímicas. São Paulo/ Goiânia: PINI, 1997.

CHEN, W.; HONG, S.; BING LI, H.; QUN LUO, H.; LI, M.; BING LI, N.; Protection of copper corrosion in 0.5 M NaCl solution by modification of 5-mercaptop-3-phenyl-1,3,4-thiadiazole-2-thione potassium self-assembled monolayer. *Corrosion Science*, v. 61, 53–62, 2012.

CHEUNG, K.K.; GALEMBECK, S.E.; MILLER, J.; OLIVEIRA, M.B.; PESSOA, A.B.; SIMAS, A.M.; *Acta Crystallographica*, 2360, 1992.

CLARK, T.; A handbook of computational chemistry: A practical guide to chemical structure and energy calculations. New York, Wiley-Interscience, 1985.

COELHO, L. W.; JUNQUEIRA, G.M.A.; HERRERA, J.O.M.; MACHADO, S.P.; Molecular mechanics application in inorganic chemistry. *Química Nova*, v. 22, 396-404, 1999.

Corrosion & Petroleum – corrosion engineering.co.cc, 2008; <<http://corrosion-malaysiapetroleum.blogspot.com.br/2008/06/corrosion-in-petroleum-industry.html>>Acessado em 28/12/2012.

CUNHA, J.D.; SILVA, F.N.; SILVA, D.R.; MACIEL, M.A.M., ECHEVARRIA, A.; GUARACIARA, C.F.T. ROSSI.; Avaliação de inibidores de corrosão solubilizados em sistema microemulsionado para aplicação em meio salino com CO₂. 32° RASBQ, 2009.

DAMBORENEA, J.; BASTIDAS, J.M.; VAQUEZ, A.J.; Adsorption and inhibitive properties of four primary aliphatic amines on mild steel in 2 M hydrochloric acid, *Electrochimica Acta*, v. 42, 455-459, 1997.

DA SILVA, E.F.; Meso-iônicos, 1,3,4-tiadiazólio-2-amidinas: Síntese, solvatocromismo & citotoxicidade. Dissertação de Mestrado, PPGQ-UFRRJ, 2002.

DEDAVID, B.A.; GOMES, C.I.; MACHADO, G.; Microscopia eletrônica de varredura – aplicações e preparação de amostras; EdiPUCRS: Porto Alegre, 60, 2007.

EARL, J.C.; MACKNEY, A.W.; The action of acetic anhydride on Nitrosophenylglycine and some of its derivatives. *Journal of Chemical Society*, 899-900, 1935.

EBENSO, E. E.; EKPE, U. J.; ITA, B. I.; OFFIONG, O. E.; IBOK, U. J.; Effect of molecular structure on the efficiency of amides and thiosemicarbazones used for corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid. *Materials Chemistry and Physics*, 60, 79-90 1999.

ECHEVARRIA, A., CHUNG, K.K., GALLEMBECK, S., MACIEL, M.A., MILLER, J., RUMJANEK, V.; SIMAS, A.; Mesoionic compound.3. Structure of the hydrochloride of 5-(4-methoxyphenyl)-4-phenyl-1,3,4-thiadiazolium-2-phenylaminide. *Acta Crystallographica*, v. 48, 1471-1474, 1992.

ELIAS, E.C.S.; Desenvolvimento de produtos a partir da aplicação de modelagem de misturas de componentes associada a propriedades físico-químicas. Estudo de caso: formulação de inibidores de corrosão para processos de acidificação de poços de petróleo. *Tese (Doutorado em Ciências em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos)* Rio de Janeiro: UFRJ/EQ; CAPES, 2010.

EL-TAIB HEAKAL, F.; FOUUDA, A.S.; RADWAN, M.S. Some New Thiadiazole Derivatives as Corrosion Inhibitors for 1018 Carbon Steel Dissolution in Sodium Chloride Solution. *Internation Journal of Electrochemical Science*, v. 6, p. 3140 – 3163, 2011.

FANG, J.; LI, J.; Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides. *Journal of Molecular Structure (Techoem)*. v. 593, 179-185, 2002.

FERNANDES, F.; MARIANO, R.; GNECCO, C.; Tratamento de superfície e pintura. Rio de Janeiro, *IBS/CBCA*, v.7, n. 94, 6-93 2003. <http://www.skylightestruturas.com.br/downloads/CBCA_Pintura.pdf> (Acessado em 24/03/2013)

FERREIRA, W.S.; LIMA, L.F.; SARAIVA, V.B.; SILVA, F.A.; PREVIATO, L.M.; PREVIATO, J.O.; ECHEVARRIA, A.; LIMA, M.E.F.; Novel 1,3,4-thiadiazolium-2-phenylamine chlorides derived from natural piperine as trypanocidal agents: Chemical and biological studies. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, v. 16, 2984–2991, 2008.

FISCHER, E.; BESTHORN, E.; *Annalen*, v. 212, 316, 1882.

GAO G.; LIANG C.; Electrochemical and DFT studies of b-amino-alcohols as corrosion inhibitors for brass. *Electrochimica Acta*, v. 52, 4554–4559, 2007.

GAUTIER, L.; MORTAIGNE, B.; BELLENGER, V.; Interface damage study of hydrothermally aged glass-fibre-reinforced polyester composites. *Composites Science and Technology*, v. 59, 2329-2337, 1999.

GECE, G.; The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. *Corrosion Science*, v. 50, 2981-2992, 2008.

GENTIL, V.; Corrosão. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro; 2007.

GOULART, C. M.; Síntese de (tio)semicarbazonas e avaliação experimental e teórica da atividade anticorrosão. *Dissertação de Mestrado*, PPGQ, UFRRJ, 2010.

GOULART, C.M.; ESTEVES-SOUZA A.; MARTINEZ-HUITLE, C.A.; RODRIGUES, C.J.F.; MACIEL, M.A.M.; ECHEVARRIA, A.; Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. *Corrosion Science*, v. 67, 281–291, 2013.

GRANESE, S.L.; ROSALES, B.M.; OVIDEO, C.; ZERLINO, J.O.; The inhibition action of heterocyclic nitrogen organic compounds on Fe and steel in HCl media. *Corrosion Science*, v. 33, 1439-1453, 1992.

KAI-CHUNG, K., ECHEVARRIA, A., GALLENBECK, S., MACIEL, M.A., MILLER, J., RUMJANEK, V.; SIMAS, A.; Mesoionic compounds 4. Structure of 1,4,5-triphenyl-1,2,4-triazolium-3-thiolate. *Acta Crystallographica*, v. 49, 1092-1094, 1993.

KANG, I.J.; WANG, L.W.; HSU, T.A.; YUEH, A.; LEE, C.C.; LEE, Y.C.; LEE, C. Y.; CHAO, Y.S.; SHIH, S.R.; CHERN, J.H.; Isatin-b-thiosemicarbazones as potent herpes simplex virus inhibitors. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, v. 21, 1948–1952, 2011.

KANDEMIRLI, F.; SAGDINC, S.; Theoretical study of corrosion inhibition of amines and thiosemicarbazones. *Corrosion Science*, v. 49, 2118-2130, 2007.

KARBHARI, V. M.; CHIN, J. W.; HUNSTON, D.; BENMOKRANE, B.; JUSKA, T.; MORGAN, R.; LESKO, J.J.; SORATHIA, U.; *Journal of Composites for Construction*, v. 7, 238-247, 2003.

KINA, A.Y.; GOMES, J.A.C.P.; Inibidores de corrosão para sistemas de aço carbono submetidos a meios de alta salinidade e presença de CO₂. Painei PEMM–PEMM/COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.

KUMAR, R.S.; IDHAYADHULLA, A.; NASSER, A.J.A.; SELVIN, J.; Synthesis and anticoagulant activity of a new series of 1,4-dihydropyridine derivatives. *European Journal of Medicinal Chemistry*, v. 46, 804-810, 2011.

LASEBIKAN, B.A.; AKISANYA, A.R.; DEANS, W.F.; MACPHEE, D.E.; The effect of hydrogen sulphide on ammonium bisulphite when use an oxygen scavenger in aqueous solutions. *Corrosion Science*, v. 53, 4014–4025, 2011.

LEACH, A.; Molecular Modelling: Principles and Applications. *Pearson Education Limited: 2^a ed.*, 2001.

LI, X.; DENG, S.; FU, H.; Inhibition of the corrosion of steel in HCl, H₂SO₄ solutions by bamboo leaf extract. *Corrosion Science*, v. 62, 163–175, 2012.

LIMA, Rosele C.; *Avaliação da eficiência de inibidores de corrosão em reparo de estruturas de concreto*. Monografia (trabalho de conclusão de curso). Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2000.

MACIEL, M.A.M.; ECHEVARRIA, A.; RUMJANEK, V.M.; Isolamento e caracterização de acil-tiossemicarbazidas como intermediários na síntese de compostos mesoiônicos. *Química Nova*, v. 21, 569-572, 1998.

MAINIER, F.B.; Apostila do Curso: Corrosão e Inibidores. In: Instituto Brasileiro de Petróleo. Rio de Janeiro, 2006.

MAINIER, F.B.; SANDRES, G.C.; TAVARES, S.S.M.; Corrosão por sulfeto de hidrogênio (H₂S) e suas implicações no meio ambiente e na segurança industrial. 8^o Congresso Iberoamericano de Engenharia Mecânica, Cusco, Outubro de 2007.

MAINIER, F.B.; LETA, F.R.; O ensino de corrosão e de técnicas anticorrosivas compatíveis com o meio ambiente. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENSINO DE ENGENHARIA, 29 - COBENGE, 2001. Anais. Porto Alegre, Rio Grande do Sul, Setembro, 2001.

MANNHEIMER W.; Microscopia dos Materiais - *Uma Introdução Ed. Sociedade Brasileira de Microscopia e Microanálise*, e-papers. 2002.

MARTINS, J.I.F.P.; A corrosão: a outra perspectiva de abordagem. *Corrosão e Proteção de Materiais*, v. 31, 59, 2012.

MEDEIROS, M. H. F., MONTEIRO, E. B.; Utilização do nitrito de sódio como inibidor de corrosão em estrutura de concreto armado sujeitas a ação dos íons de cloretos. *Artigo*. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo, 2002.

MENNUCCI, M.M.; Avaliação da potencialidade de aditivos como inibidores de corrosão do aço carbono CA-50 usado como armadura de estruturas de concreto. Dissertação de Mestrado, IPEN – USP, 2006.

MERT, B.D.; MERT, M.E.; KARDAS, G.; YAZICI, B.; Experimental and theoretical investigation of 3-amino-1,2,4-triazole-5-thiol as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl medium. *Corrosion Science*, v. 53, 4265–4272, 2011.

MOHD, M.H.; PAIK, J.K.; Investigation of the corrosion progress characteristics of offshore subsea oil well tubes. *Corrosion Science* v. 67, 130–141; 2013.

MORGON, N.H.; COUTINHO, K.; Métodos de química teórica e modelagem molecular. São Paulo: Editora Livraria de Física: 1ª Ed., 2007.

MOURA, E. C. M.; SOUZA, A. D. N.; ROSSI, C. G. F. T.; SILVA, D. R.; MACIEL, M. A.M.; ECHEVARRIA, A.; BELLIENY, M S. S.; Avaliação do potencial anticorrosivo de tiossemicarbazonas solubilizadas em microemulsão. *Química Nova*, v. 36, 59-62, 2013

MOURA, E.C.M.; Avaliação do potencial anticorrosivo de tiossemicarbazonas solubilizadas em sistemas microemulsionados. Dissertação de Mestrado, UFRN, 2009.

MOURA, G. L. C.; SIMAS, A. M.; MILLER, J.; Mesoionic rings as efficient asymmetric bridges for the design of compounds with large optical nonlinearities. *Chemical Physics Letters*, v. 257, 639–646, 1996.

MURREL, J.N., HARGET, A.J.; Semi-empirical self consistent field molecular orbital theory of molecules. London, Wiley-Interscience, 1972.

NEWTON, C.G.; RAMSDEN, C.A.; Mesoionic heterocycles. *Tetrahedron*, v. 38, 2965-3011, 1982.

OLIVEIRA, J.L.; SOUZA, W., DA SILVA, C. G.; MARGARIT-MATTOS, I. C. P.; MATTOS; O. R.; QUINTELA, J. P.; SOLYMOSSY, V.; Revestimentos anticorrosivos para tanques de armazenamento de petroquímicos, *Revista Petro & Química*, v. 319, 75-84, 2009.

OLIVEIRA, M.B.; MILLER, J.; PEREIRA, A.B.; GALEMBECK, S.E.; MOURA, G.L.C.; SIMAS, A.M.; Mesoionic 2-N-Cycloalkylamino-5-Alkyl-1,3-Dithiolium-4-Thiolates. *Phosphorus, Sulfur, Silicon and the Related Elements*, v. 108, 75-84, 1996.

OLLIS, W.D., RAMSDEN, C.A.; Synthesis of mesoionic anhydro-2-arylamino-1,3,4-oxadiazolium hidroxides. *Journal of the Chemical Society*, v. 19, 1222-1223, 1971.

OLLIS, W.D.; RAMSDEN, C.A.; Mesoionic compounds. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, v. 19, 1-121, 1976.

OLLIS, W.D., STANFORTH, S.P.; RAMSDEN, C.A.; Heterocyclic mesomeric betaines. *Tetrahedron*, v. 41, 2239-2329, 1985.

ORMELLESE, M.; LAZZARI, L.; GOIDANICH, S.; FUMAGALLI, G.; BRENNA, A.; A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete. *Corrosion Science*, v. 51, 2959–2968, 2009.

PALOMAR-PARDAVÉ, M., ROMERO-ROMO, M.; HERRERA-HERNÁNDEZ, H.; ABREU-QUIJANO, M.A.; LIKHANOVA, N.V.; URUCHURTU, J.; JUÁREZ-GARCÍA, J.M.; Influence of the alkyl chain length of 2 amino 5 alkyl 1,3,4 thiadiazole compounds on the corrosion inhibition of steel immersed in sulfuric acid solutions. *Corrosion Science*, v. 54, 231–243, 2012.

PANNONI, F.D.; GASPAR, C., VICENTIN, A.; Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio (Coletânea do Uso do Aço), 4º ed. Perfis GERDAU Açominas, 2007.
<http://www.gerdau.com.br/gerdauacominas/br/produtos/pdfs/manual_corrosao.pdf>
(Acessado em 28/12/2012).

PANNONI, F.D.; Condições para formação da pátina protetora em aços patináveis. São Paulo: *Gerdau Açominas*, 3, 2005.

PANNONI, F.D.; Aços estruturais. São Paulo: *Gerdau Açominas*, 6 p., 2005.

PANOSSIAN, Z.; ALMEIDA, N.L.; SOUSA, R.M.F.; PIMENTA, G.S.; MARQUES, L.B.S.; Corrosion of carbon steel pipes and tanks by concentrated sulfuric acid: A review. *Corrosion Science*, v. 58, 1–11, 2012.

POPOVA, A.; CHRISTOV, M.; Evaluation of impedance measurements on mild steel corrosion in acid media in the presence of heterocyclic compounds. *Corrosion Science*, v. 48, 3208–3221, 2006.

PLIETH, W.; Additives in the electrocrystallization process. *Electrochemical Acta*, v. 37, 2115-2121, 1992.

QIN, T.T.; LI, J.; LUO, H.Q.; LI, M.; LI, N.B.; Corrosion inhibition of copper by 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole monolayer in acidic solution. *Corrosion Science*, v. 53, 1072–1078, 2011.

RATTMANN, K. R.; Avaliação do desempenho de inibidores de corrosão de armaduras do concreto. 2005. Monografia (Trabalho de conclusão de curso). Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

REICHEVA, S.N.; ALEKSIEV, B.V.; SOKOLOVA, E.I.; The effect of the chemical structure of some nitrogen- and sulphur-containing organic compounds on their corrosion inhibiting action. *Corrosion Science*, v. 34, 343-350, 1993.

REIS, C.M.; MAIA FILHO, D.C., ECHEVARRIA, A.; Síntese de mesoiônicos utilizando irradiação em forno de micro-ondas. *Revista Universidade Rural: Série Ciências Exatas e da Terra*, v.23, n.1-2, 139-142, 2004.

REIS, C.M.; ECHEVARRIA-LIMA, J.; MIRANDAA, A.F.; ECHEVARRIA A.; Improved synthesis of 1,3,4-thiadiazolium-2-phenylamines using microwave and ultrasound irradiation and investigation of their cytotoxic activity. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 22, 1505-1510, 2011.

REIS, C.M.; Síntese, utilizando metodologias alternativas, e avaliação citotóxica de compostos mesoiônicos da classe 1,3,4-tiadiazólio-2-aminida. *Dissertação de Mestrado*, PPGQ-UFRRJ, Seropédica, 2008.

RODRIGUES, C.R.; processos modernos no desenvolvimento de fármacos: modelagem molecular. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola*, nº 3, 43-49, 2001.

RODRIGUES-SANTOS, C.E.; ECHEVARRIA, A.; Convenient syntheses of pyrazolo[3,4-b]pyridin-6-ones using either microwave or ultrasound irradiation. *Tetrahedron Letters*, v. 52, 336-340, 2011.

ROSSI, C.G.F.T.; Inibição à corrosão do aço AISI 1020, em meios ácido e salino, por tensoativos e substâncias nitrogenadas microemulsionados. *Tese de Doutorado*, Centro de Ciências Exatas e da Terra. PPGQ- UFRN, Natal, 2007.

SAFAK, S.; DURAN, B.; YURT, A.; TURKOGLU, G.; Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution, *Corrosion Science*, v. 54, 251–259, 2012.

SANT'ANNA, C.M.R.; glossário de termos usados no planejamento de fármacos (Recomendações da IUPAC para 1997). *Química Nova*, v. 25, 505-512, 2002.

SANTOS, A.O.; Estudos da resistência à corrosão em aço e revestimentos visando aplicação em hastes de bombeiro de petróleo. *Dissertação de Mestrado em Engenharia de Processos* – Universidade Tiradentes, 2008.

SANTOS, H.F.; O conceito da modelagem molecular. *Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola, Modelagem molecular*, nº 4, 4-5, 2001.

SANTOS, A.C.S.; Síntese, espectroscopia e correlações de energia livre de novos heterociclos mesoiônicos da classe dos 1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas, *dissertação de Mestrado*, PPGQO, UFRRJ (1993).

SCHUTTE, C.L.; Environmental durability of glass-fiber composites. *Materials Science and Engineering R*, v. 13, 265–323, 1994.

SHERIF, E.M.; PARK, S.-M.; 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3.0% NaCl solutions. *Corrosion Science*, v. 48, 4065–4079, 2006.

SHYLESHA, B.S.; VENKATESHA, T.V.; and PRAVEEN, B.M.; Corrosion inhibition studies of mild steel by new inhibitor in different corrosive medium. *Research Journal of Chemical Sciences*, v. 1, 46-50, 2011.

SOUZA FILHO, J.E.; Material de aula – Processamento primário de fluidos: separação e tratamento. Universidade Petrobrás, Salvador, 2002.

SOUZA, F.S.; SPINELLI, A.; Caffèic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. *Corrosion Science*, v. 51, 642-649; 2009.

VÉRGES, G.R.; Estudo do desempenho de sistemas de pintura para materiais das redes de distribuição de energia elétrica situadas em regiões litorâneas. 2005. 194f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)* - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

VRACAR, L.J. M.; DRAZIC, D.M.; Adsorption and corrosion inhibitive properties of some organic molecules on iron electrode in sulfuric acid. *Corrosion Science*, v. 44, 1669–1680, 2002.

YOUNG, D.C.; *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-Problems*. New York, John Wiley e Sons, 2001.

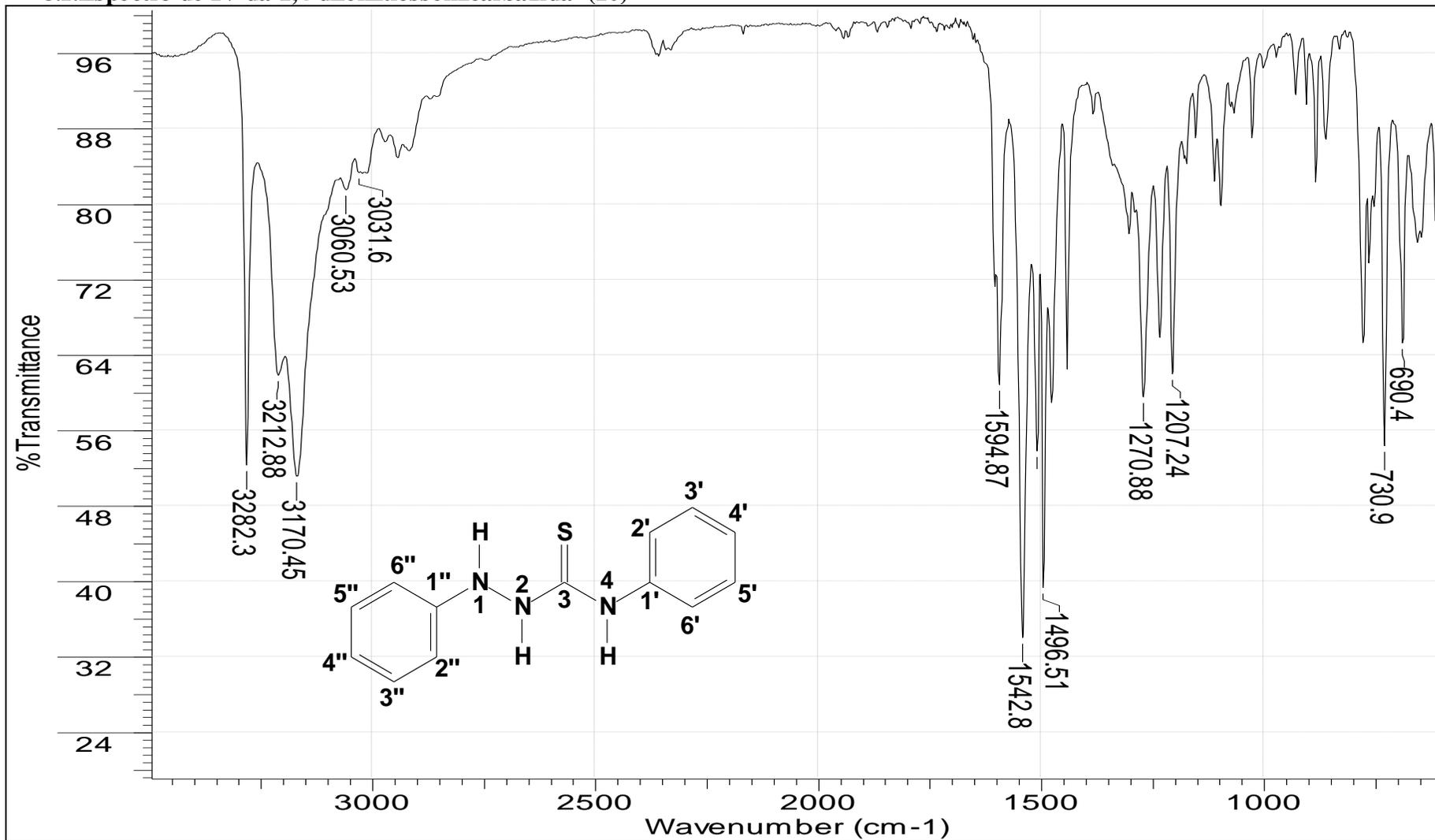
YUCE, A.O., KARDAS, G.; Adsorption and inhibition effect of 2-thiohydantoin on mild steel corrosion in 0.1 M HCl. *Corrosion Science*, v. 58, 86–94, 2012.

YURT, A.; ULUTAS, S.; DAL, H.; Electrochemical and theoretical investigation on the corrosion of aluminium in acidic solution containing some Schiff bases. *Applied Surface Science*, v. 253, 919-925, 2006.

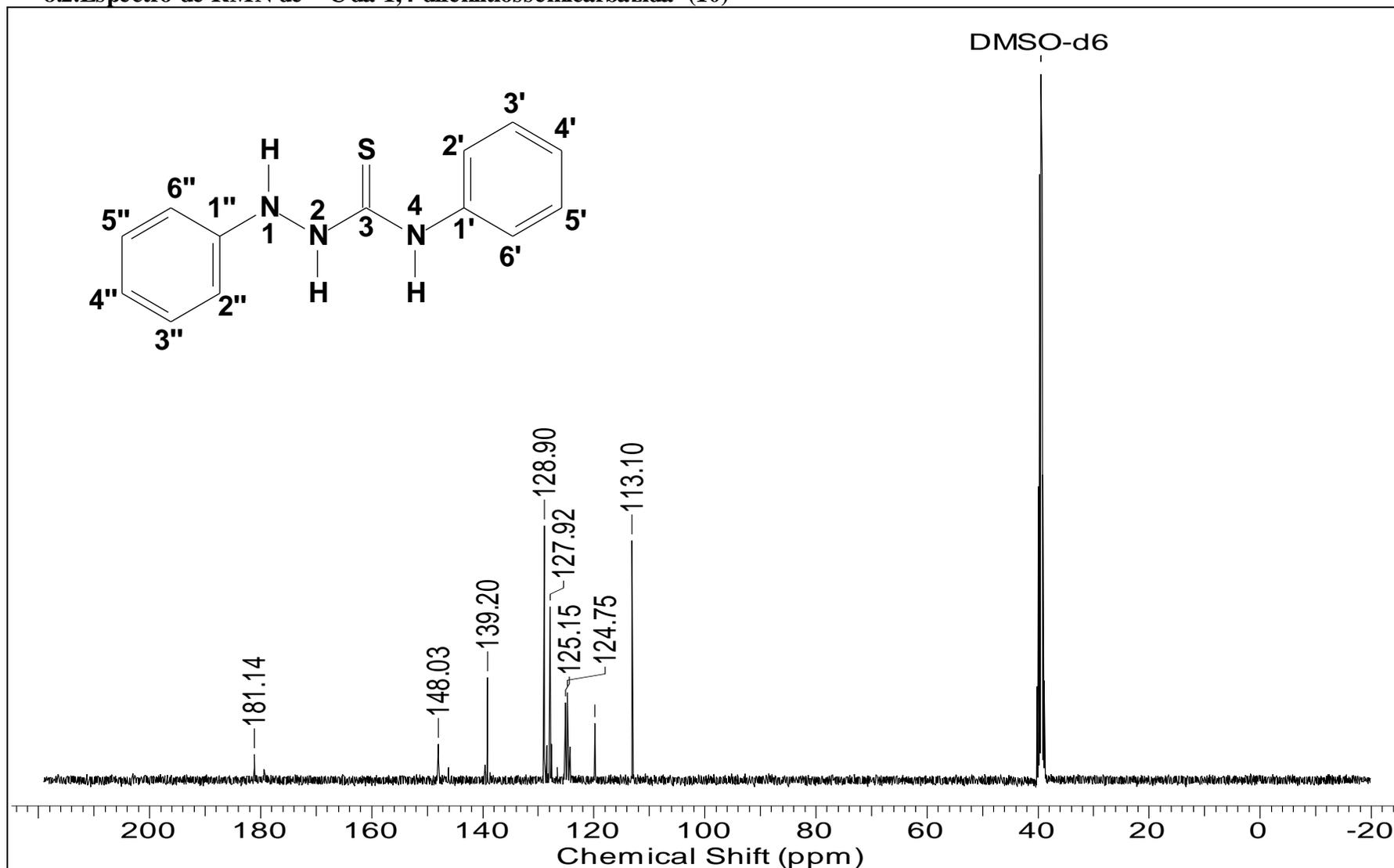
ZHANG, Q.B., HUA, Y.X.; Corrosion inhibition of mild steel by alkylimidazolium ionic liquids in hydrochloric acid. *Electrochimica Acta*, v. 54, 1881–1887, 2009.

8. ANEXOS

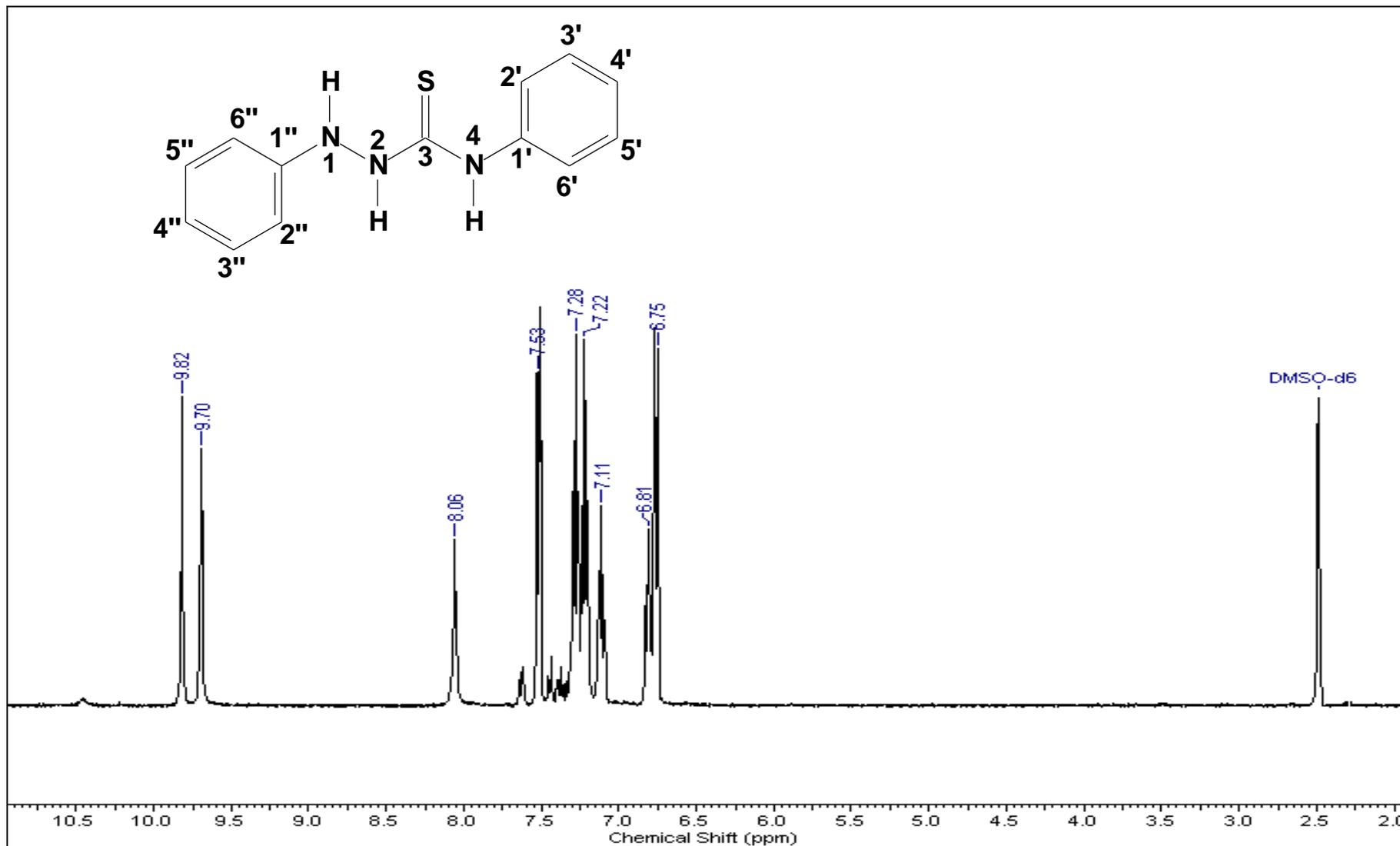
8.1. Espectro de IV da 1,4-difeniltiossemicarbazida (10)



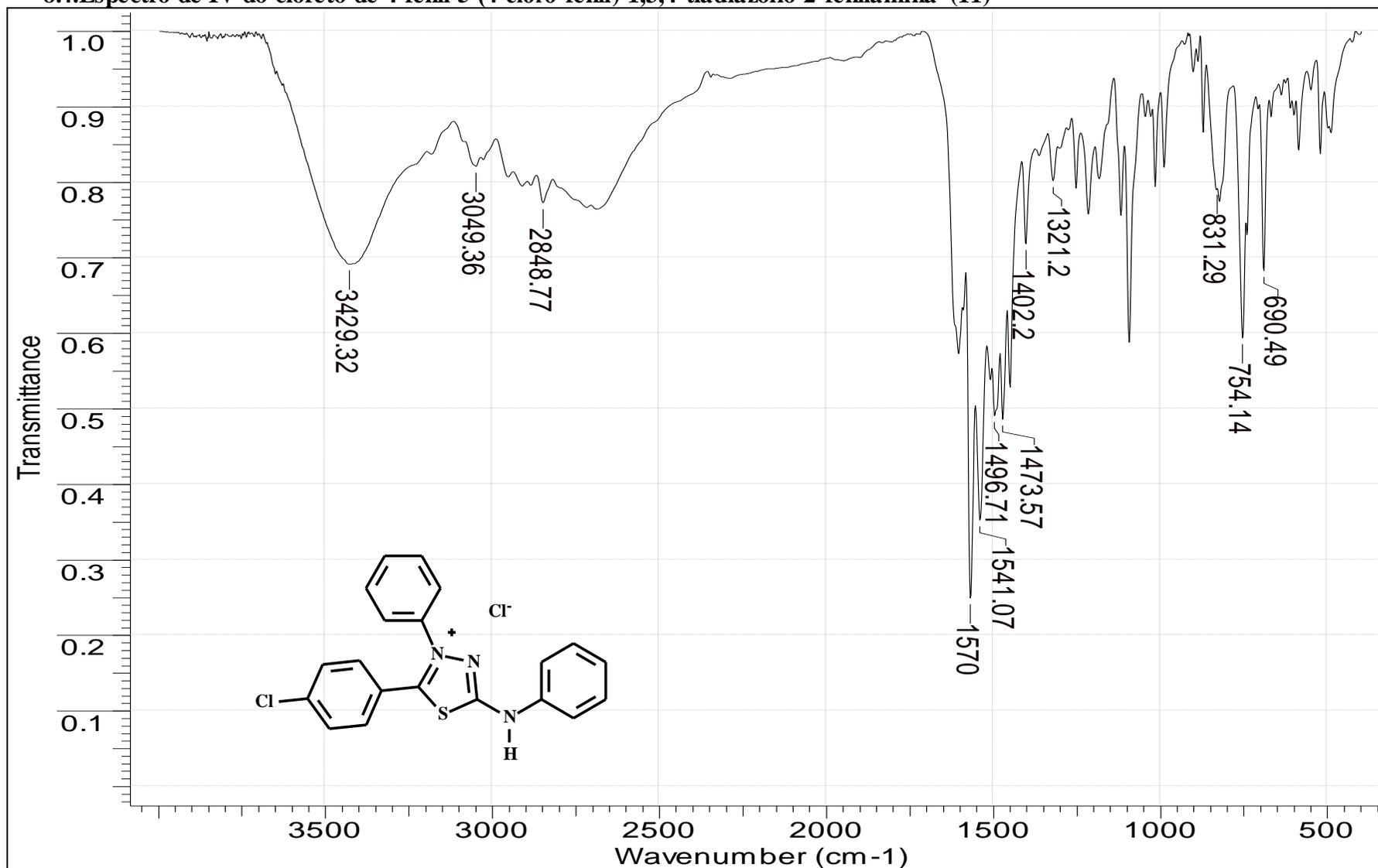
8.2. Espectro de RMN de ^{13}C da 1,4-difeniltiossemicarbazida (10)



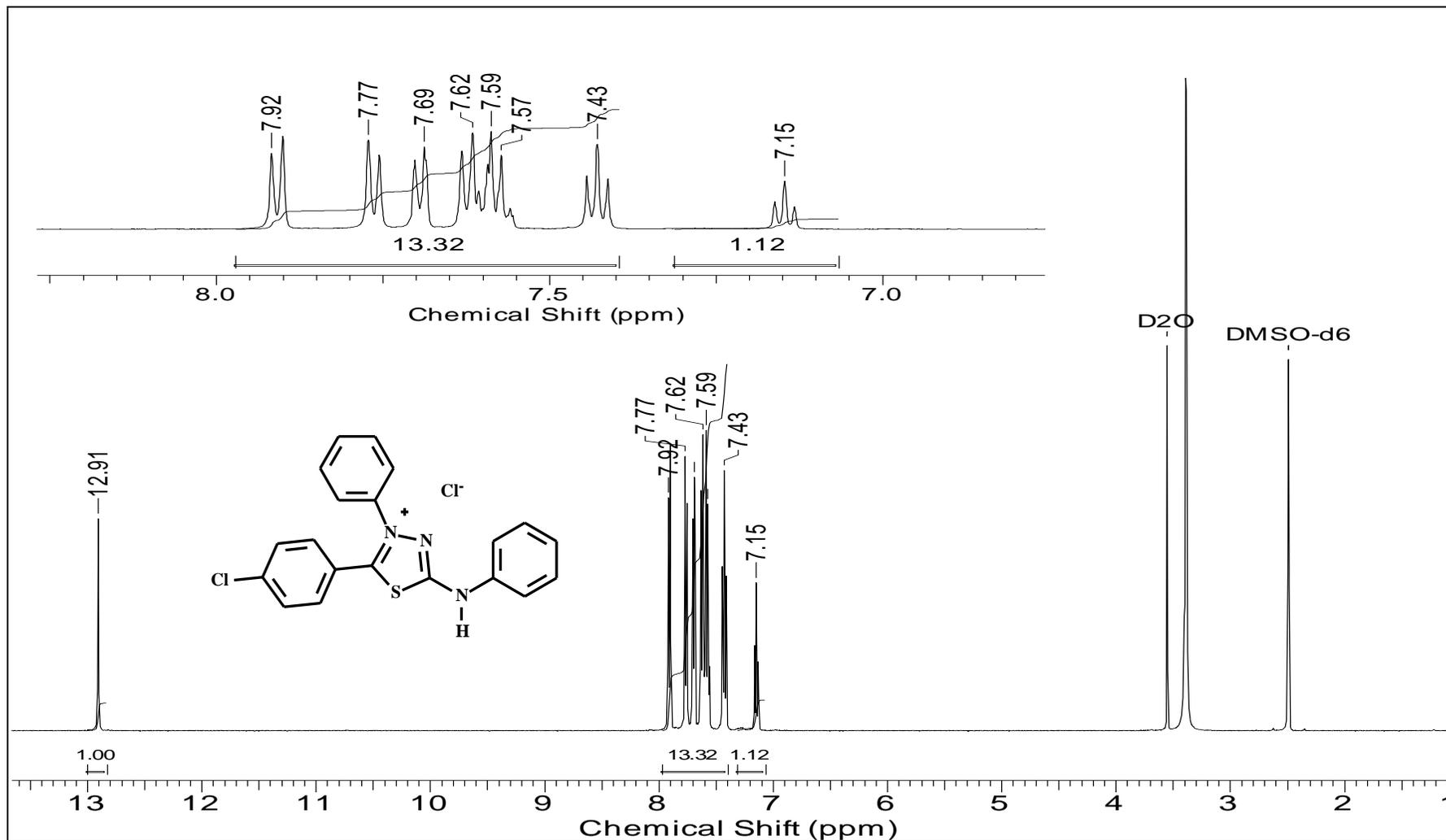
8.3. Espectro de RMN de ^1H da 1,4-difeniltiossemicarbazida (10)



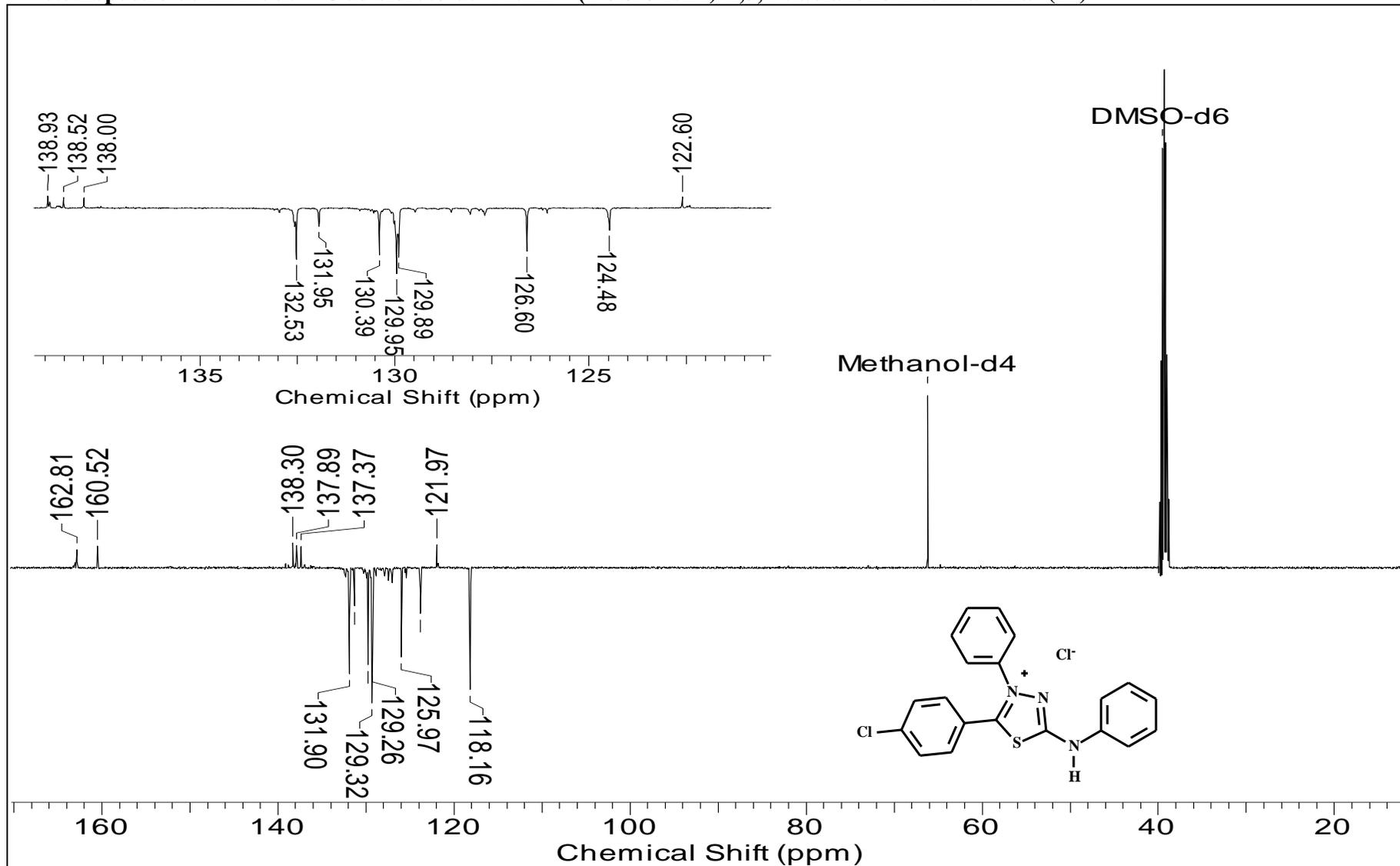
8.4. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(4'cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (11)



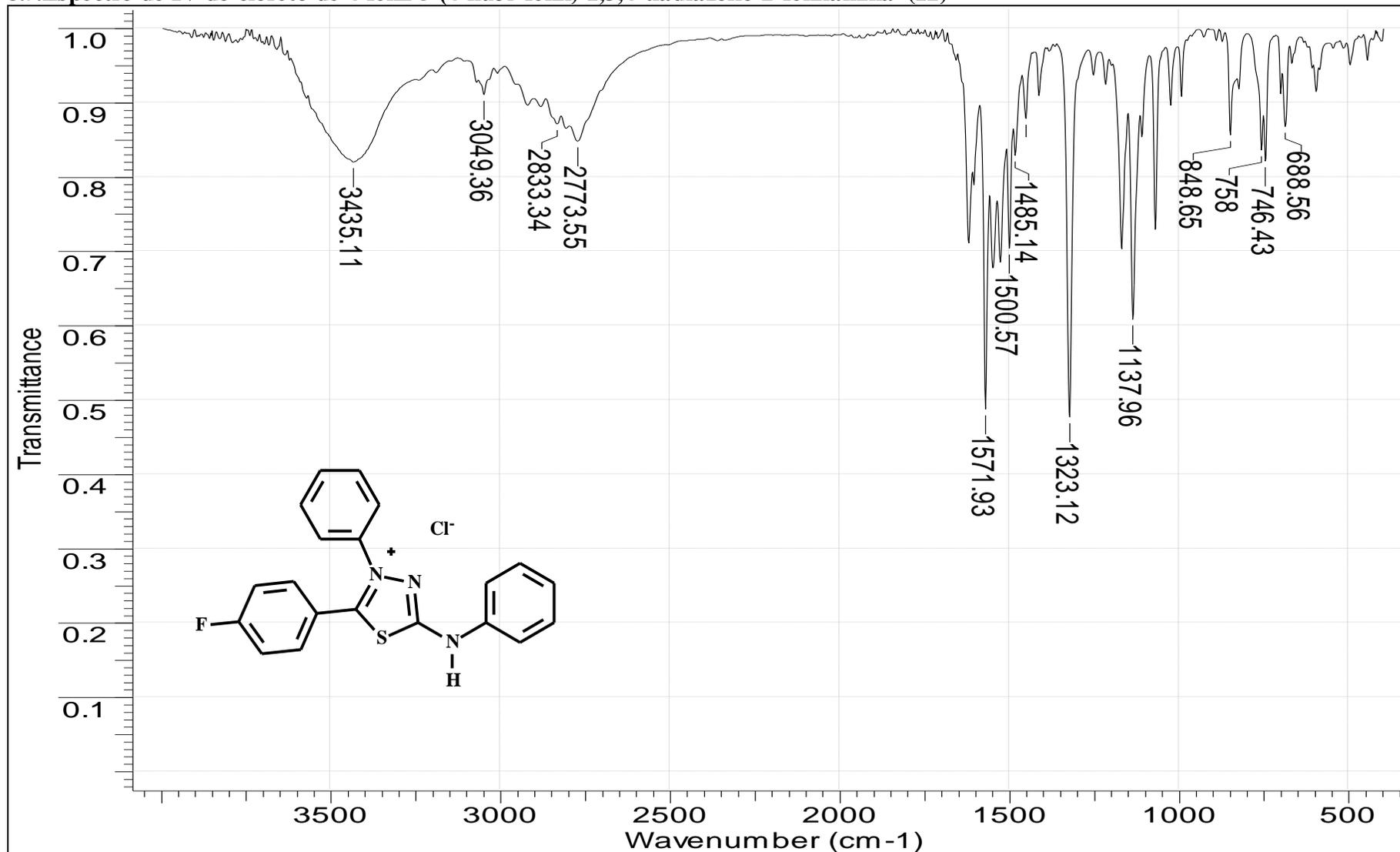
8.5. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(4'-cloro-fenil)-1,3,4-tiazólio-2-fenilamina (11)



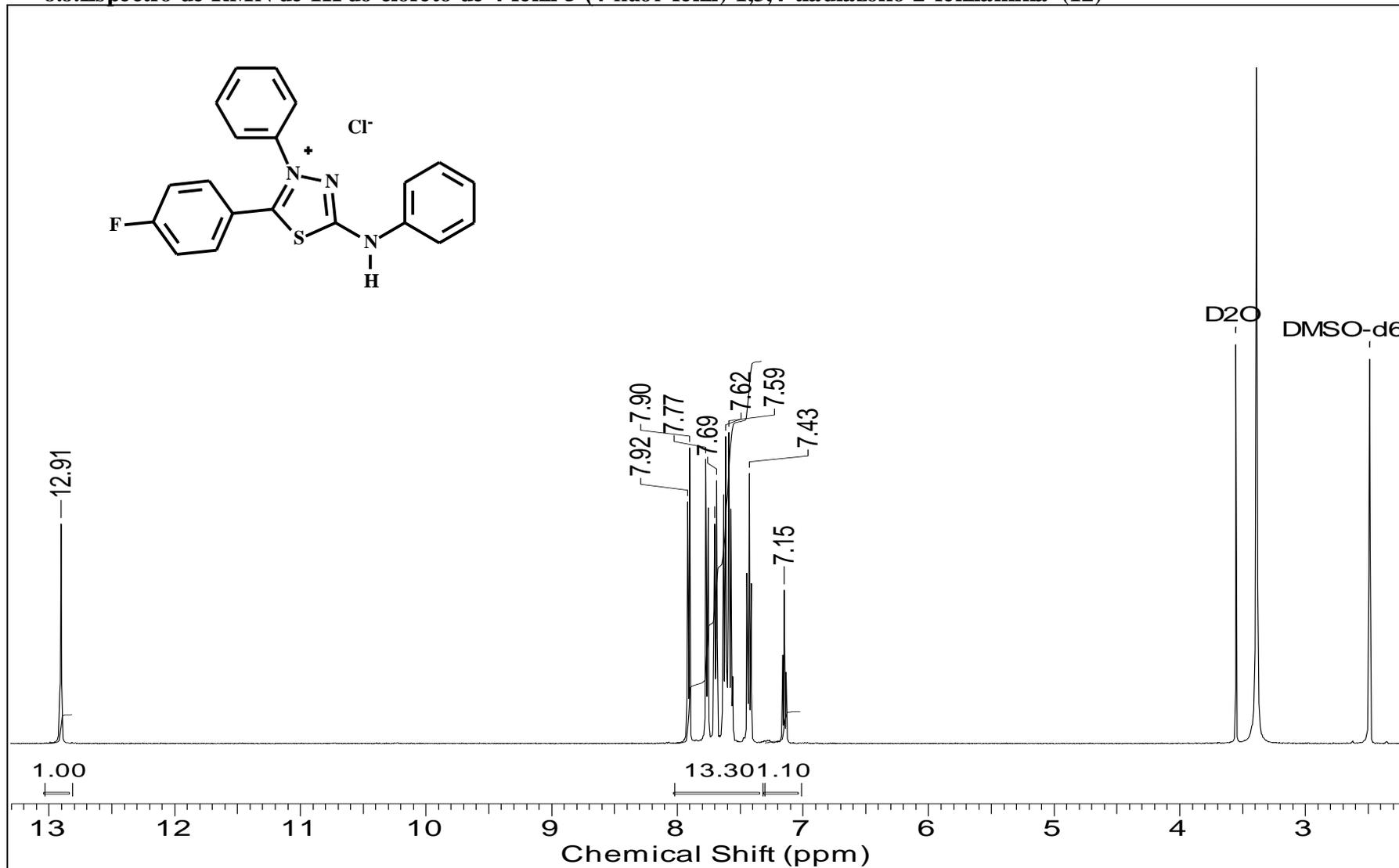
8.6. Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(4'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (11)



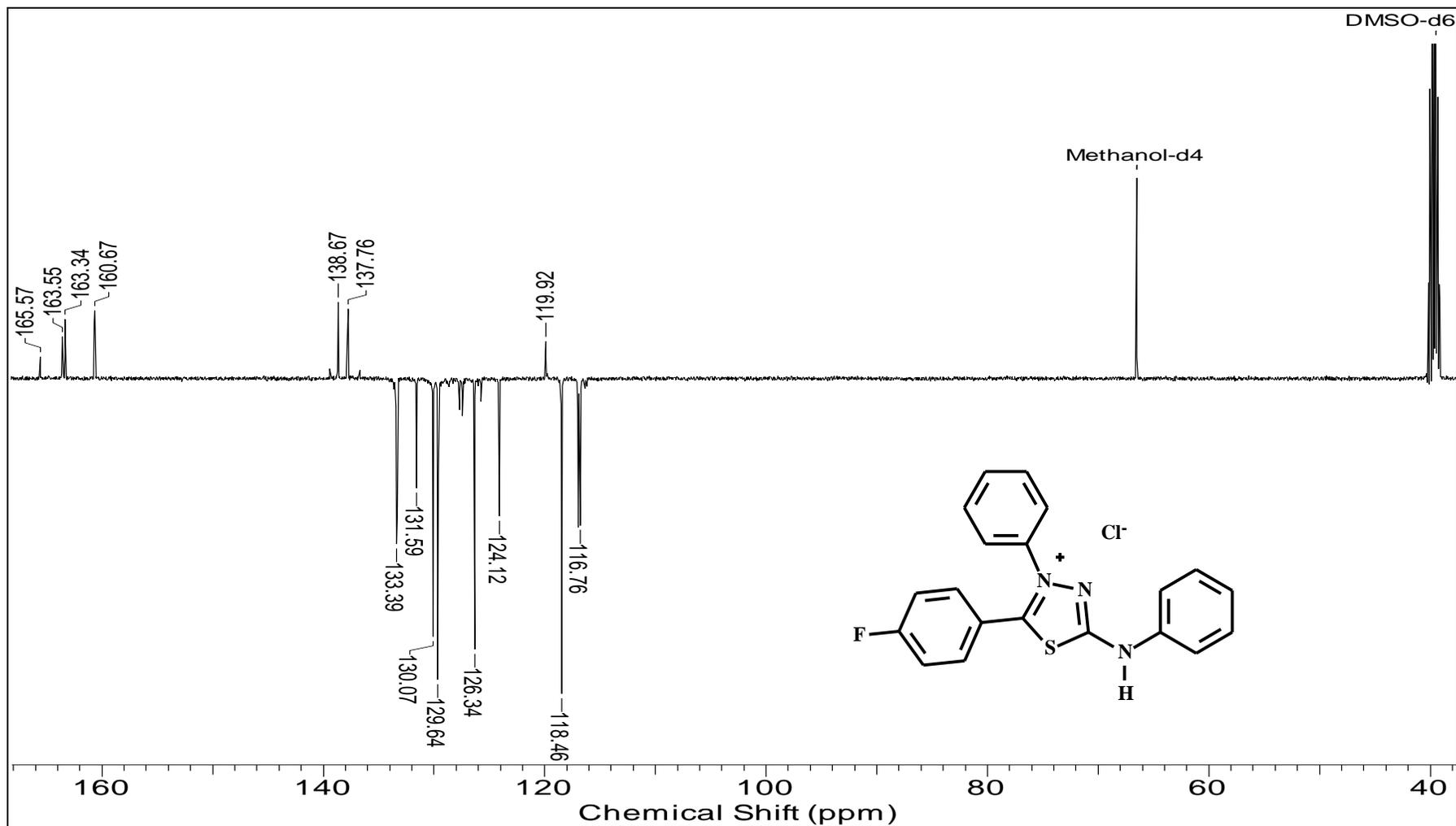
8.7. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(4'flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (12)



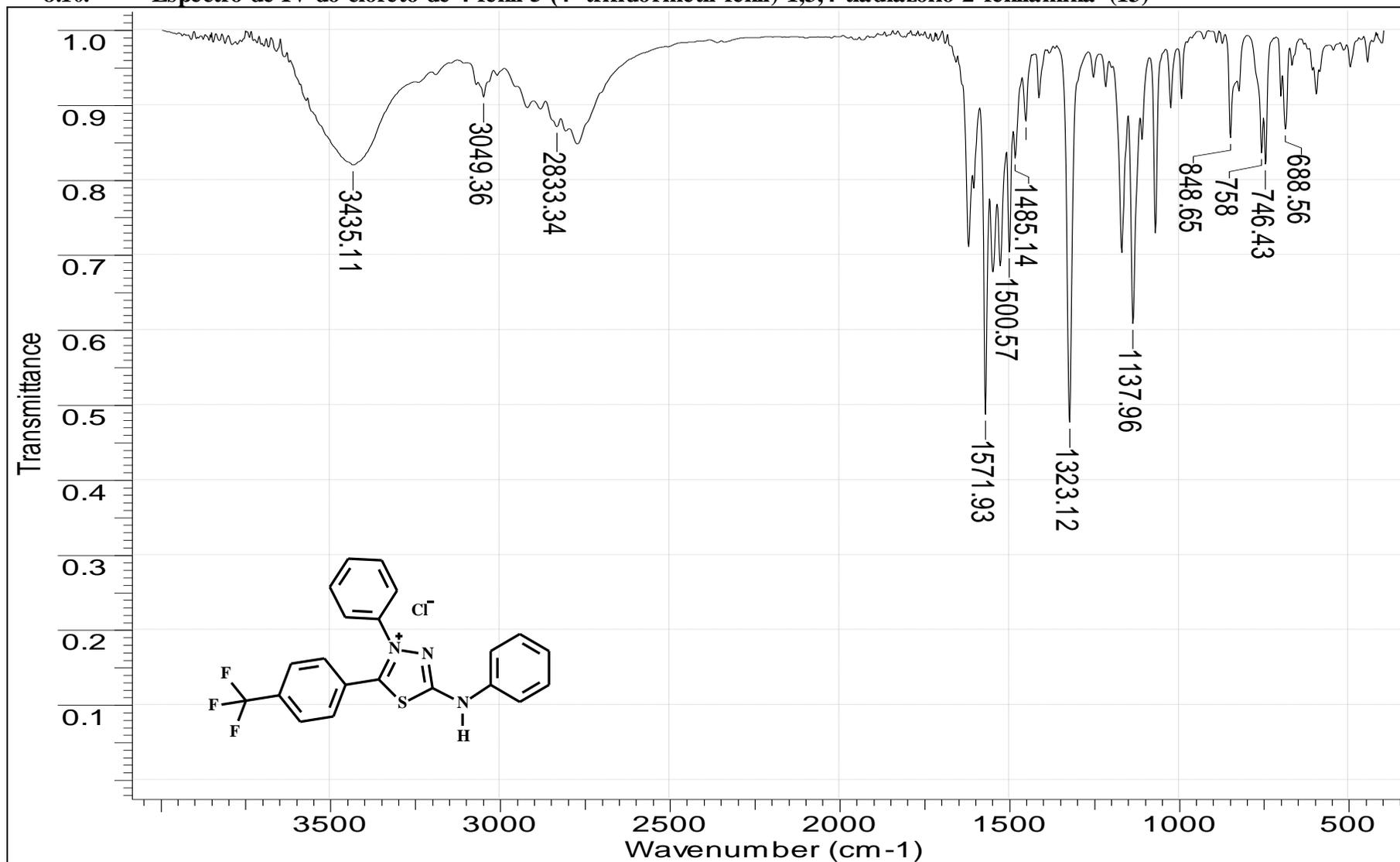
8.8. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(4'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (12)



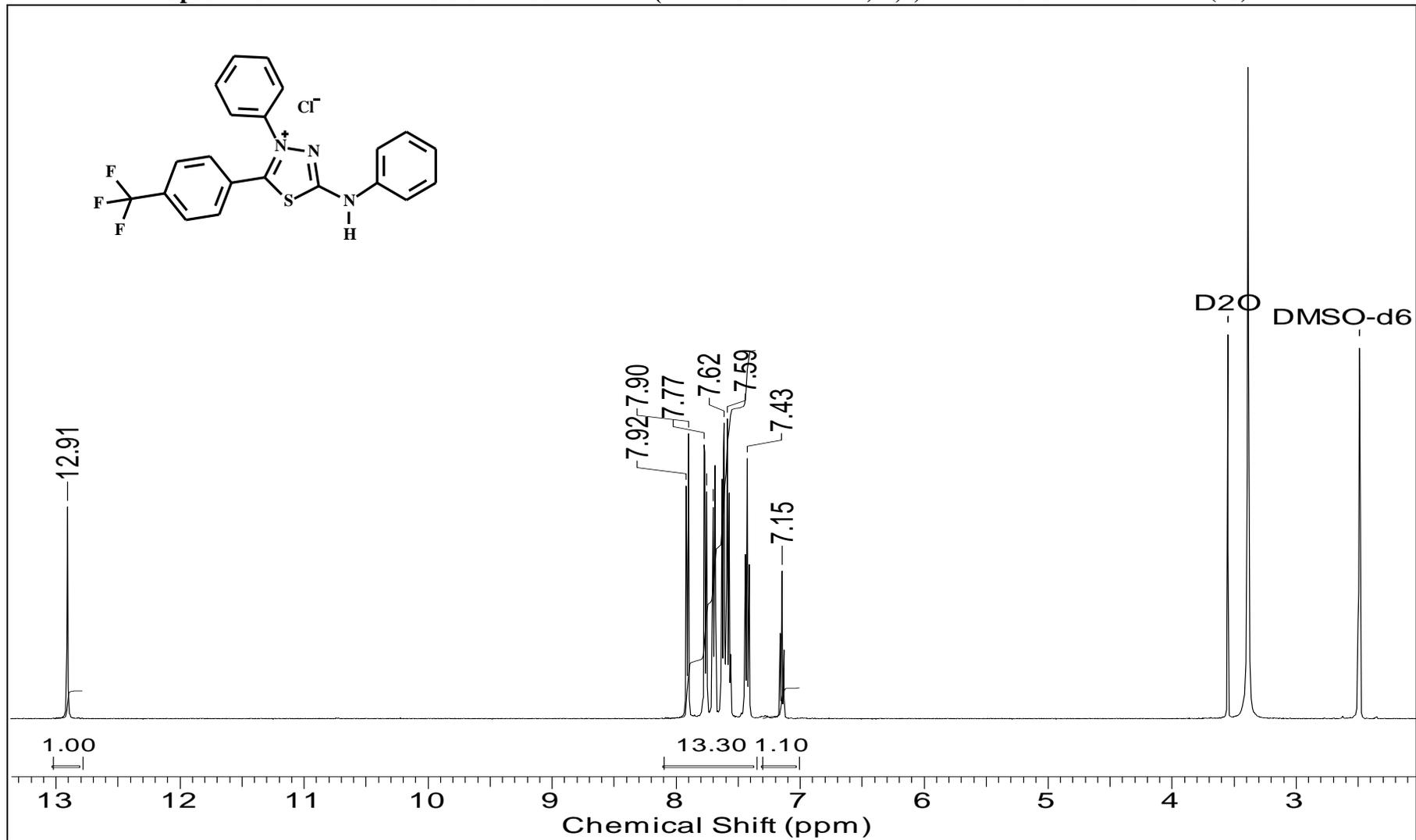
8.9. Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(4'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (12)



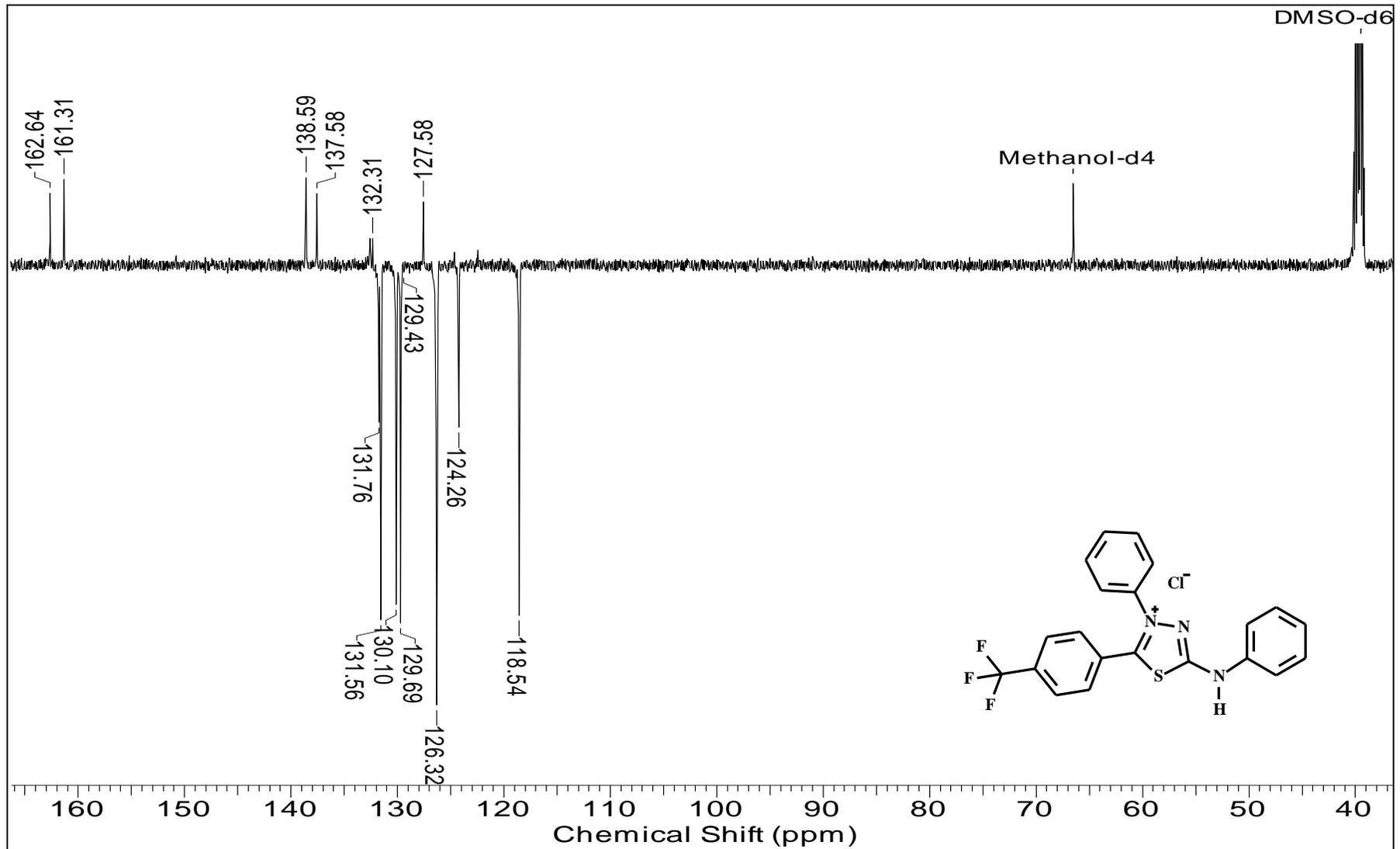
8.10. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (13)



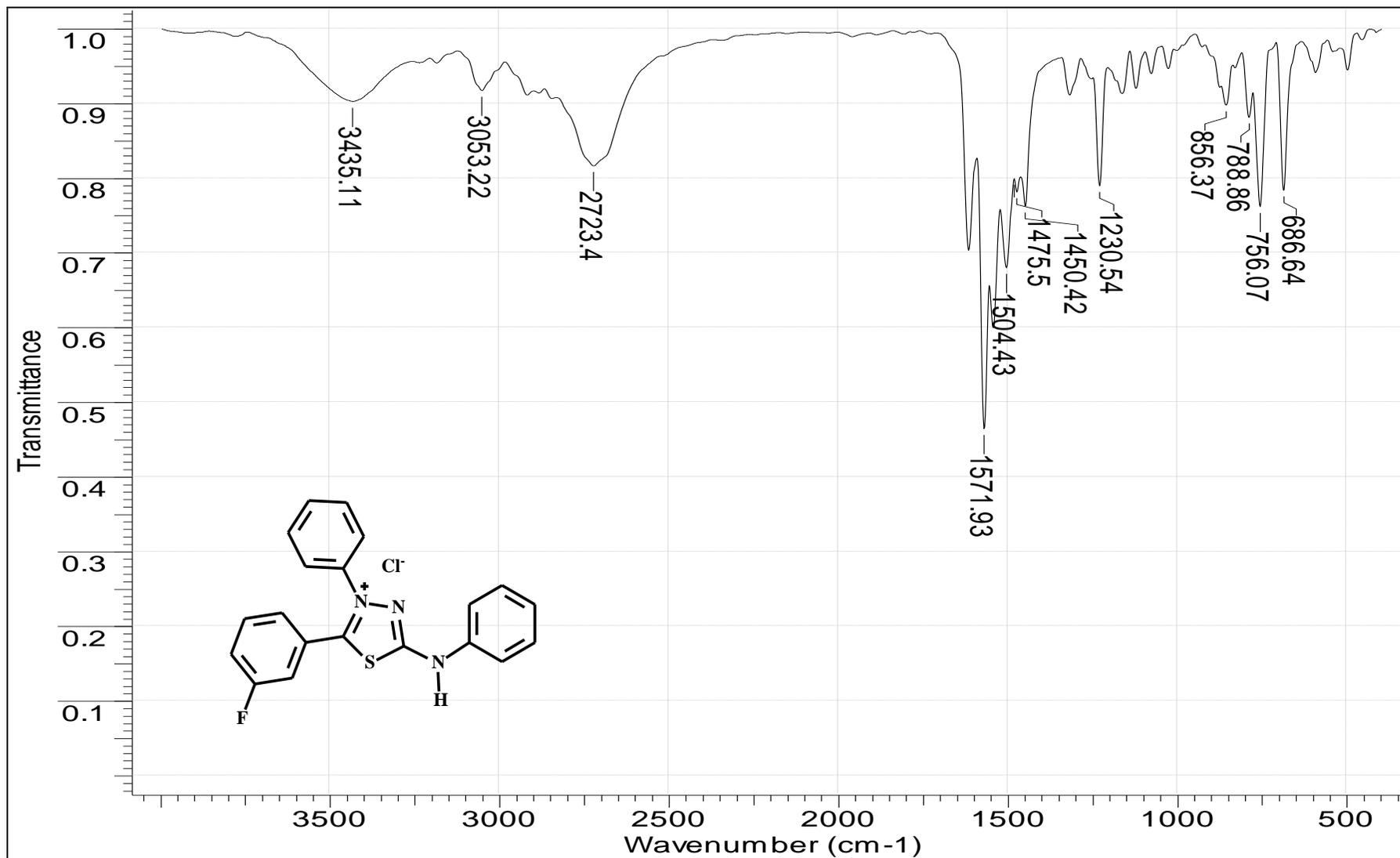
8.11. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(4'triflórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (13)



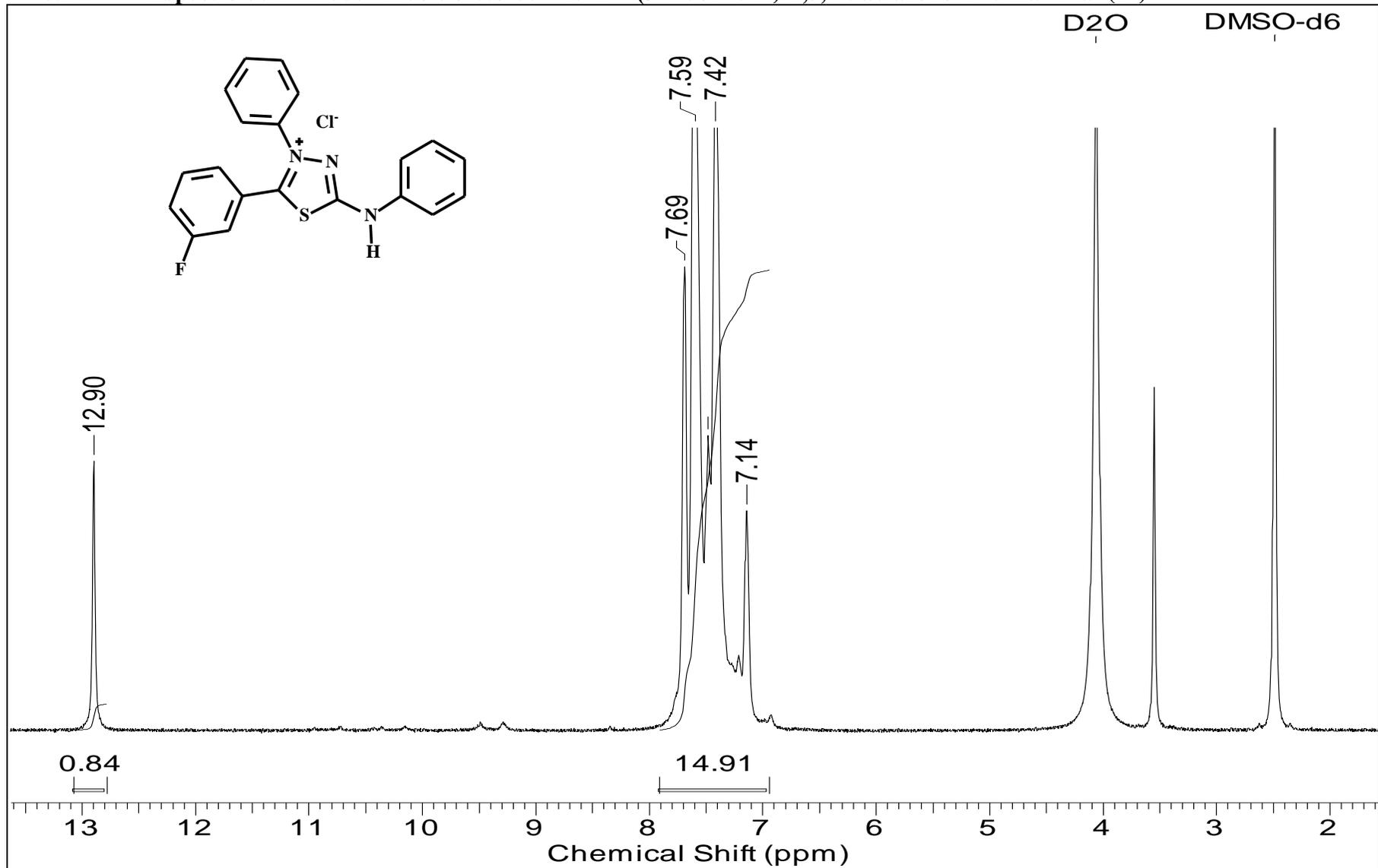
8.12. Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (13)



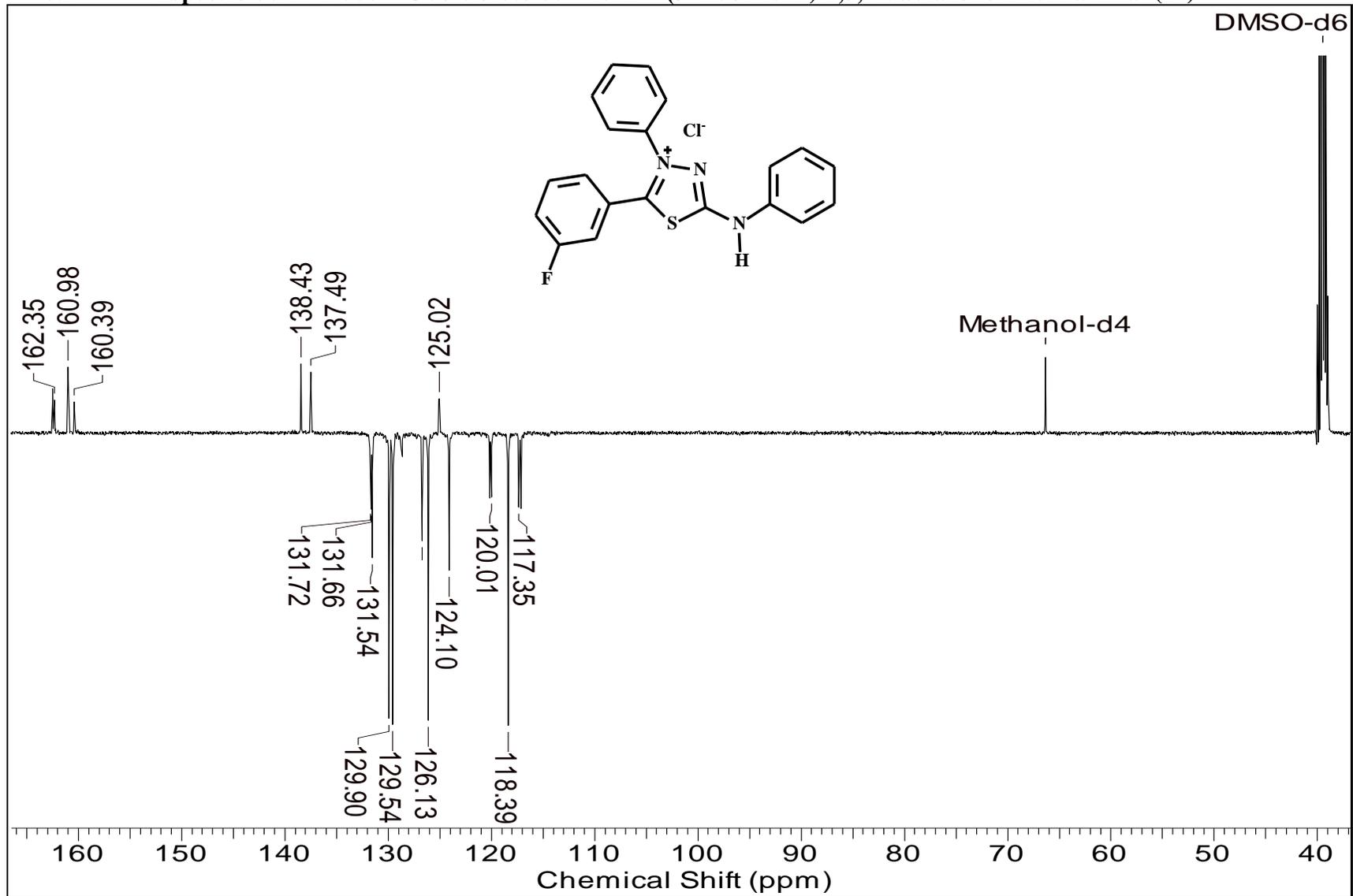
8.13. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (14)



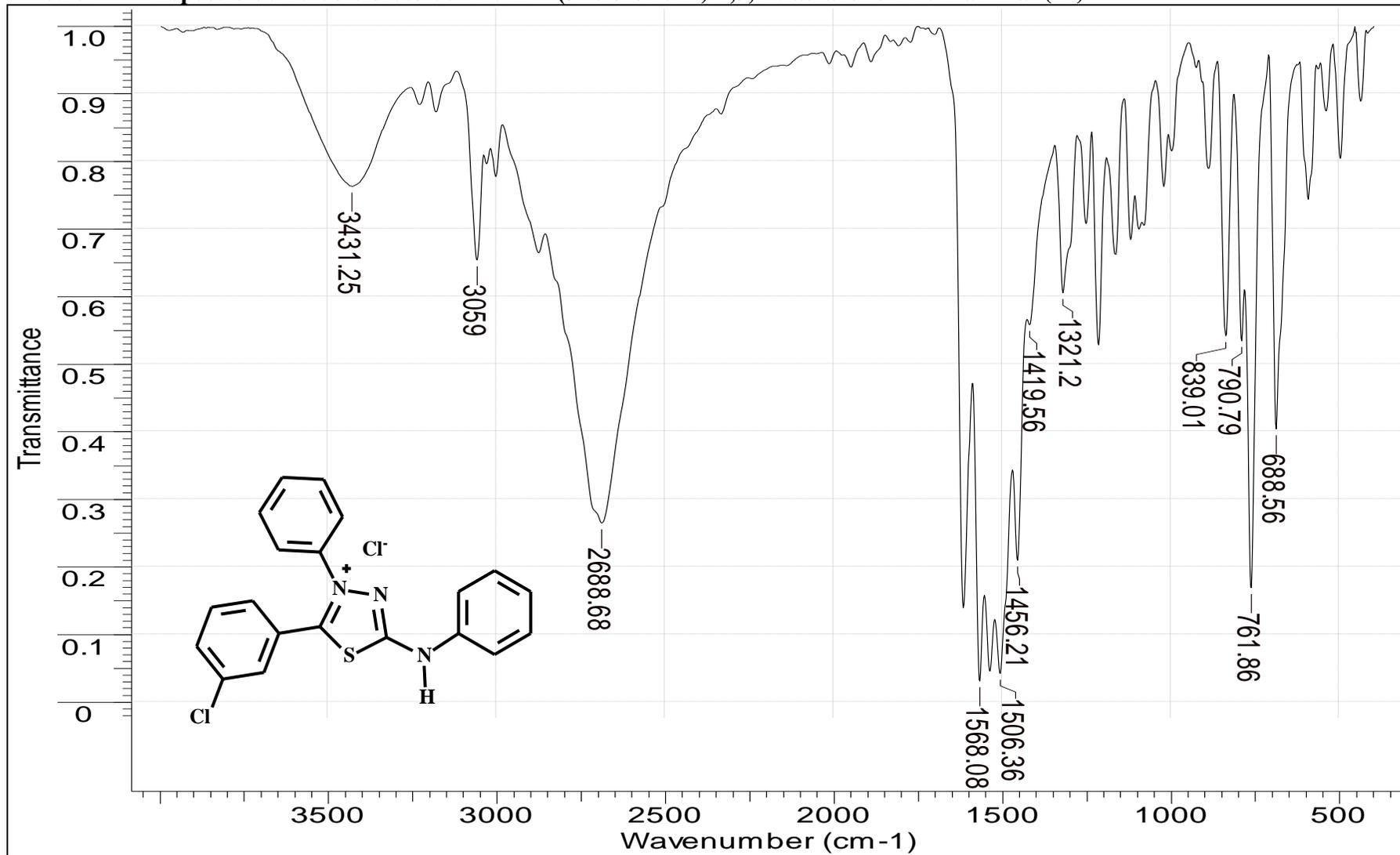
8.14. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (14)



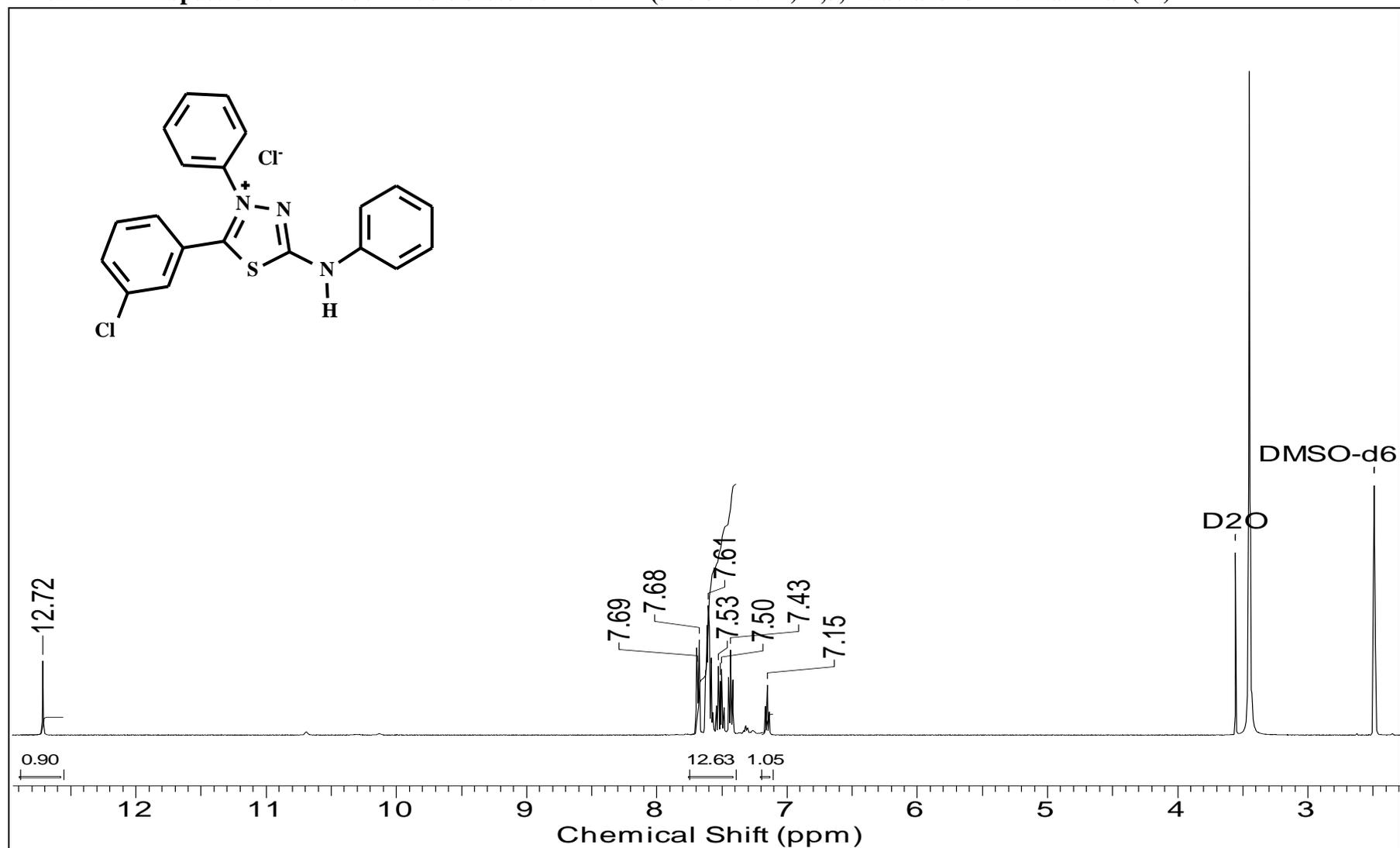
8.15. Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tia diazólíio-2-fenilamina (14)



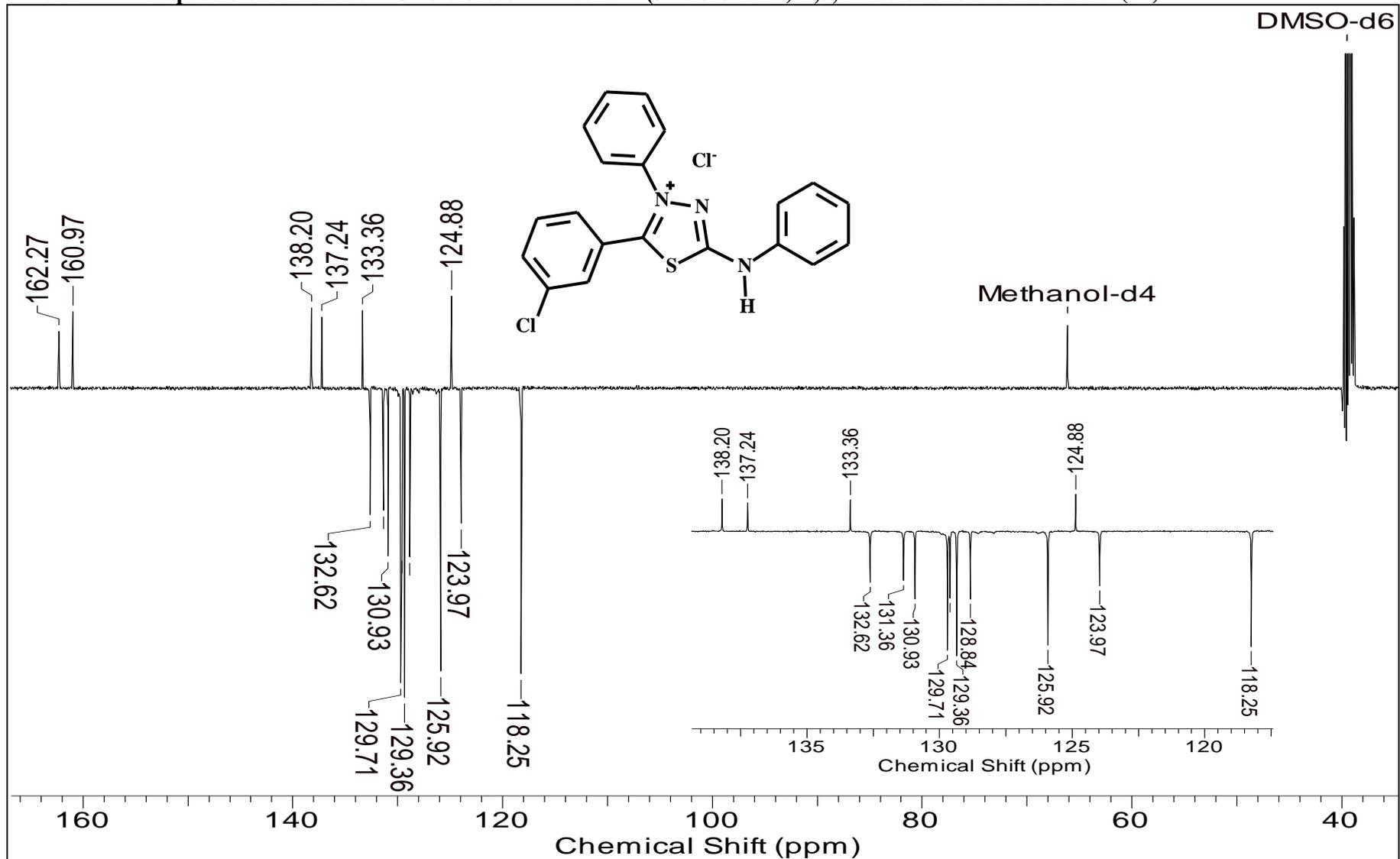
8.16. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (15)



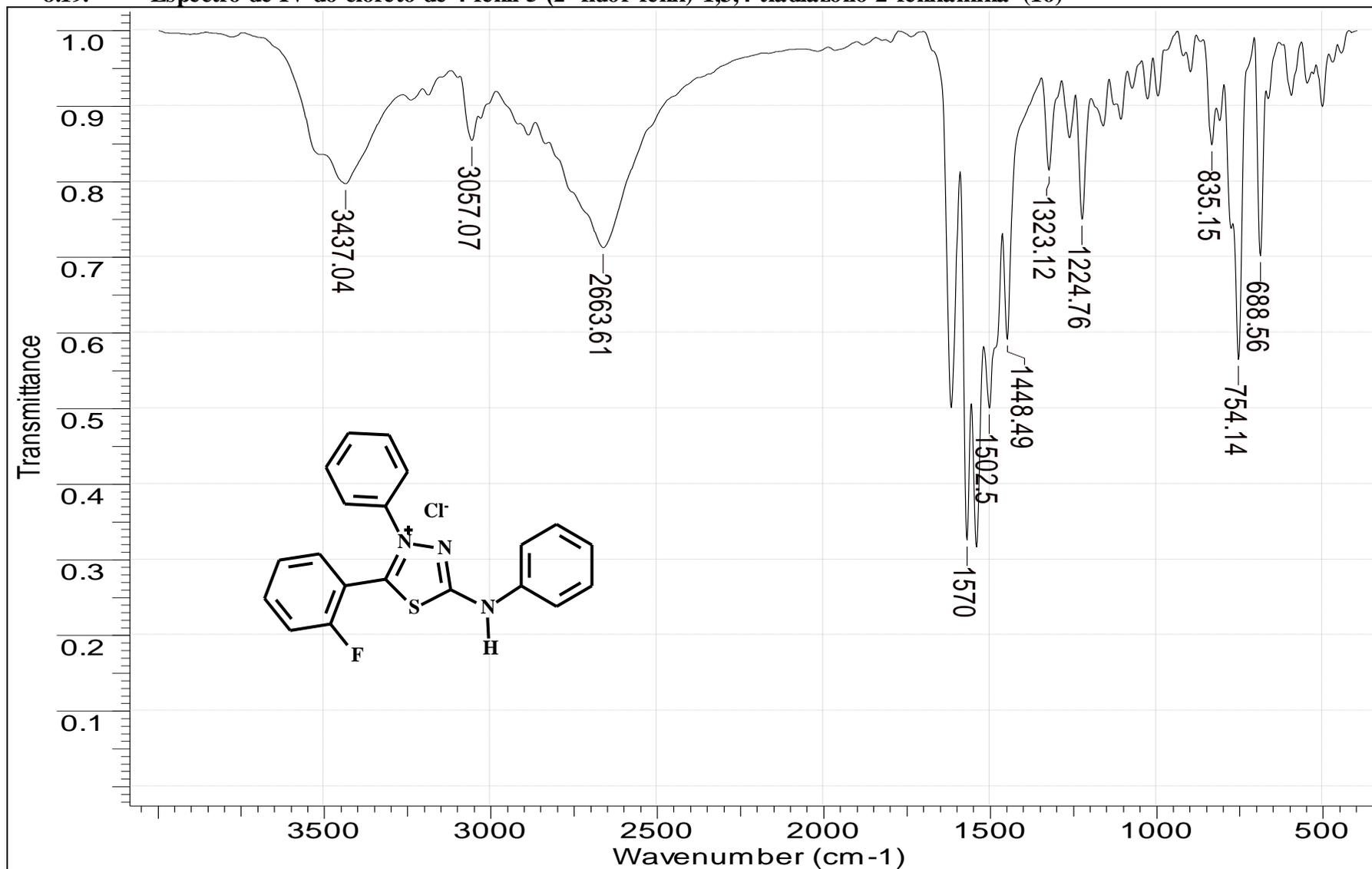
8.17. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (15)



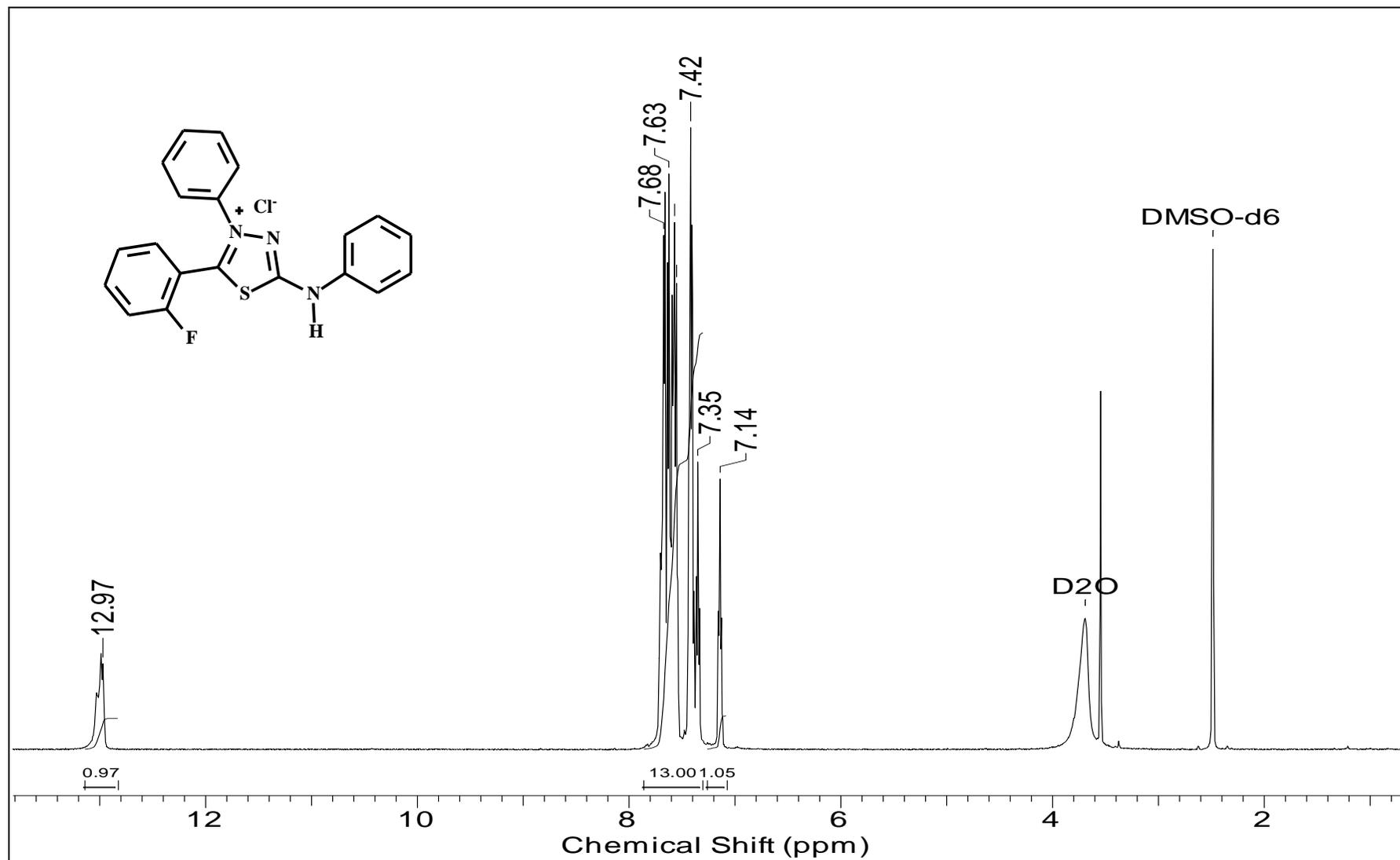
8.18. Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (15)



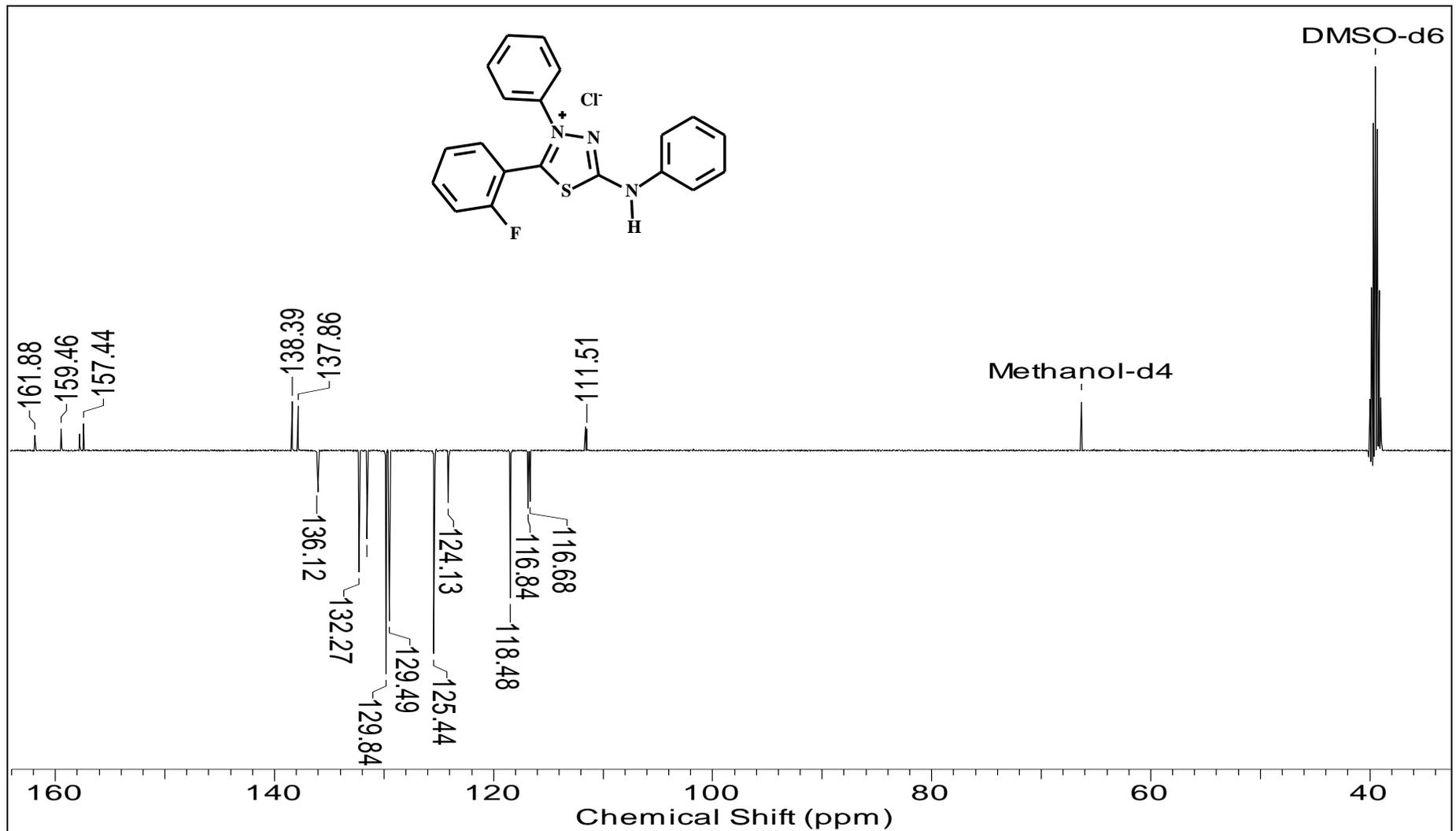
8.19. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (16)



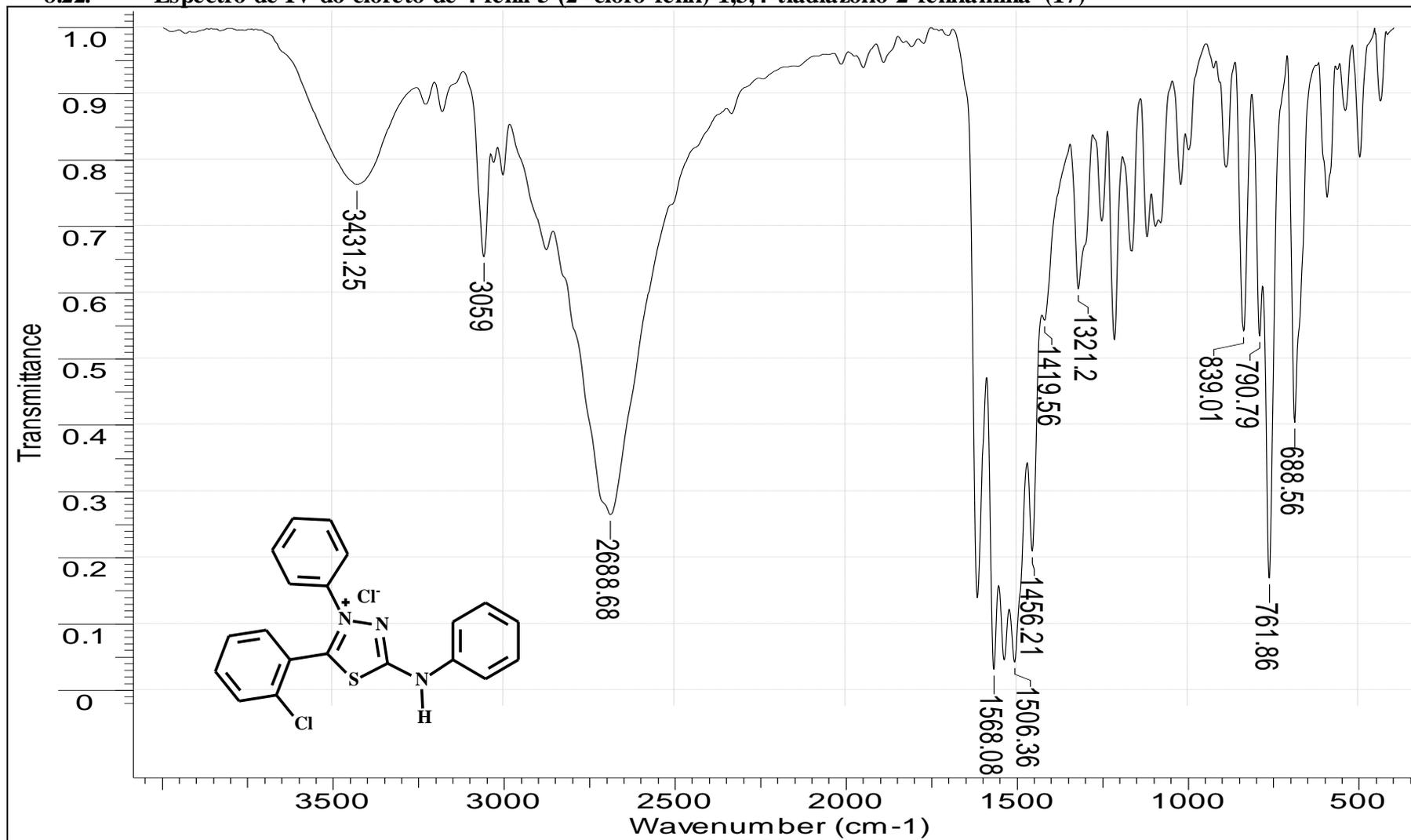
8.20. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (16)



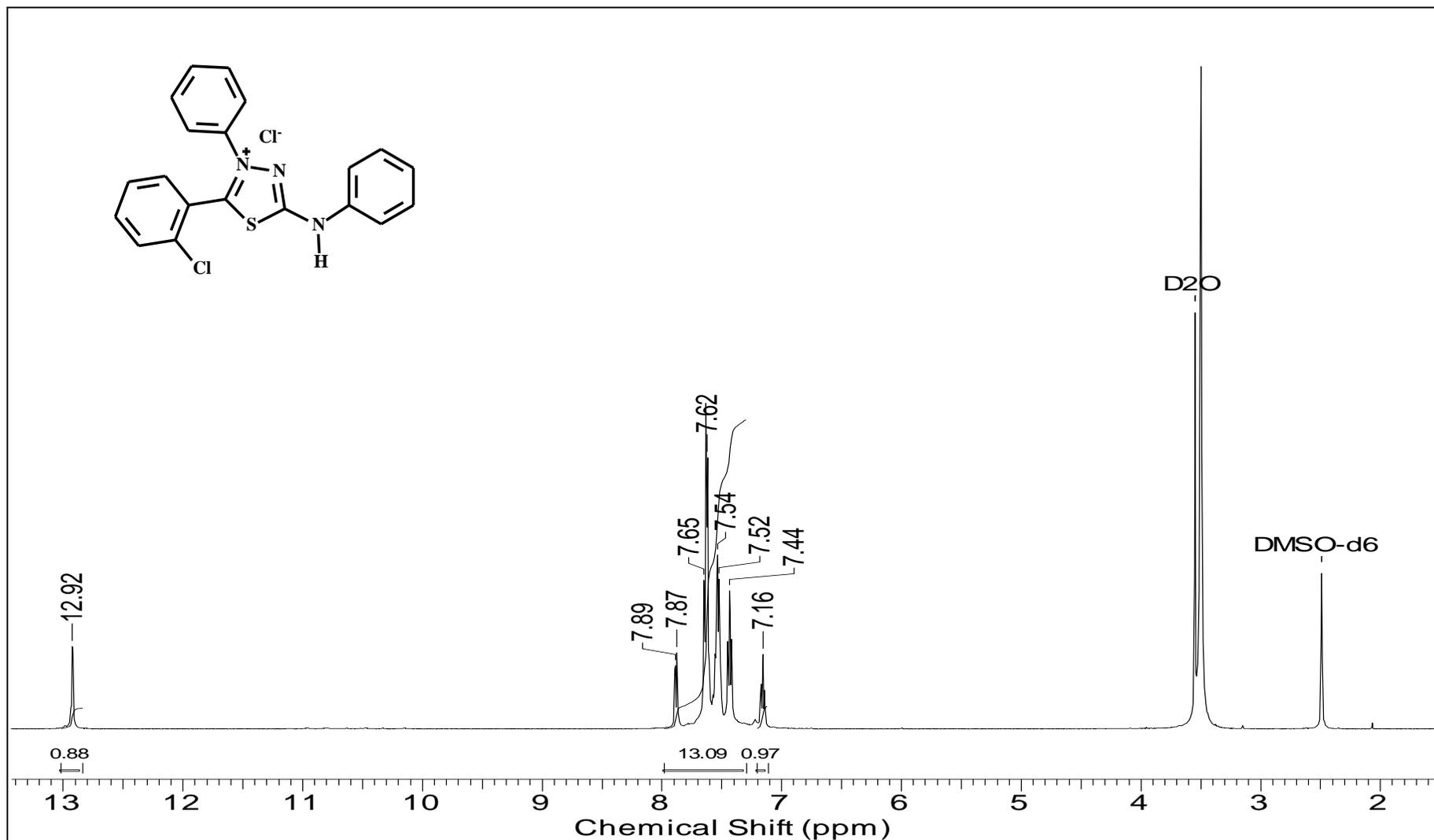
8.21. Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(2'-flúor-fenil)-1,3,4-tia diazólíio-2-fenilamina (16)



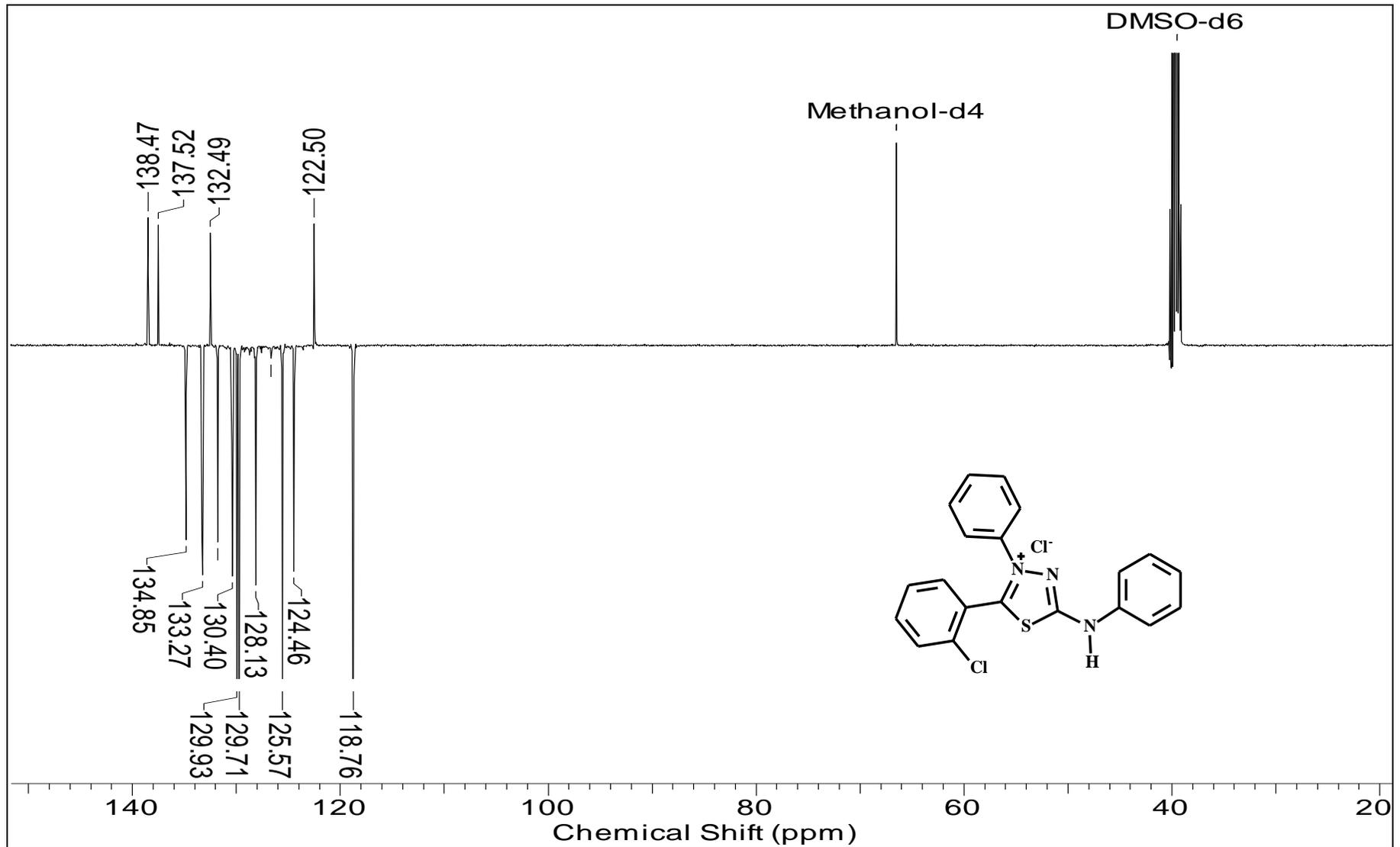
8.22. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (17)



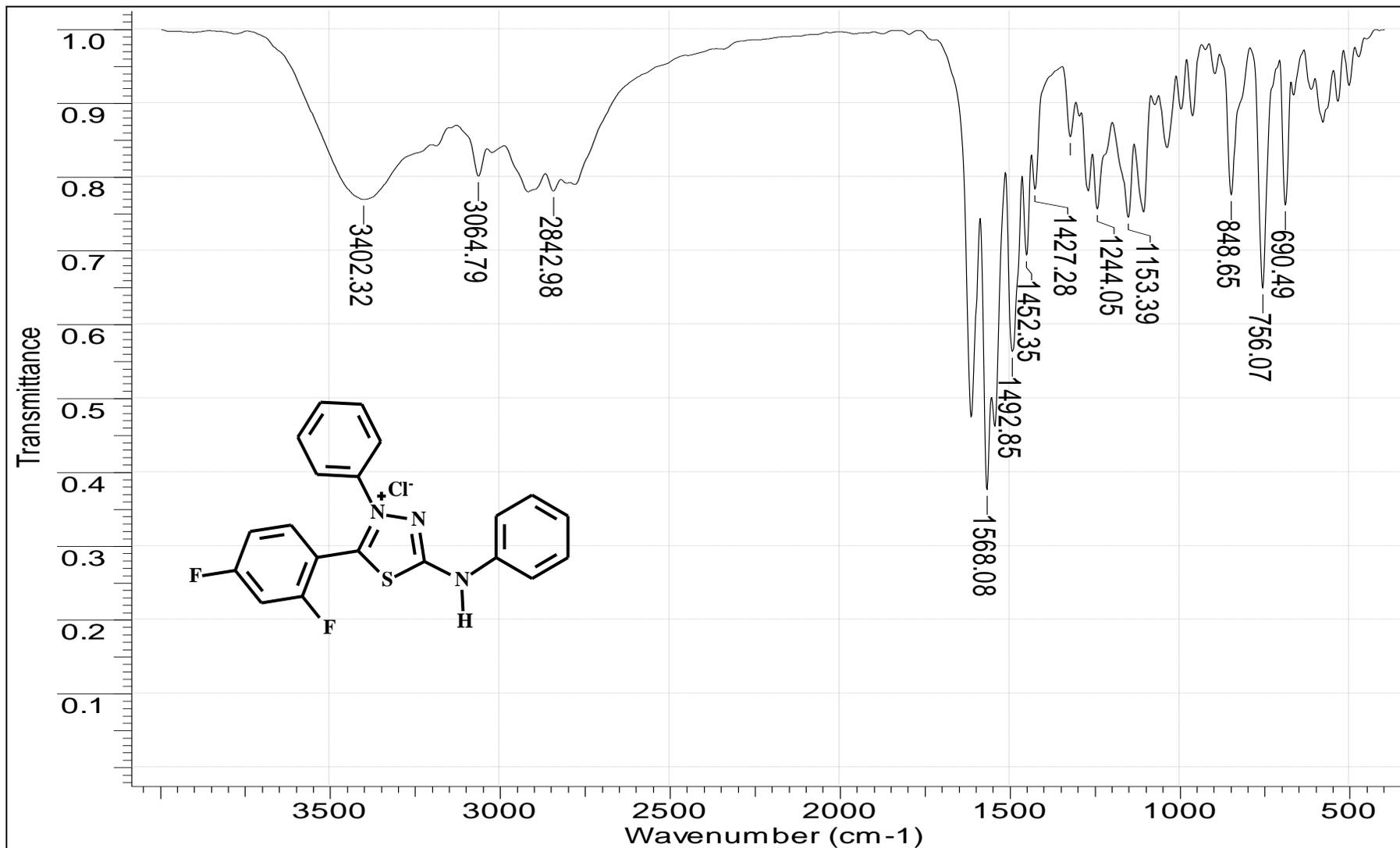
8.23. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(2'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (17)



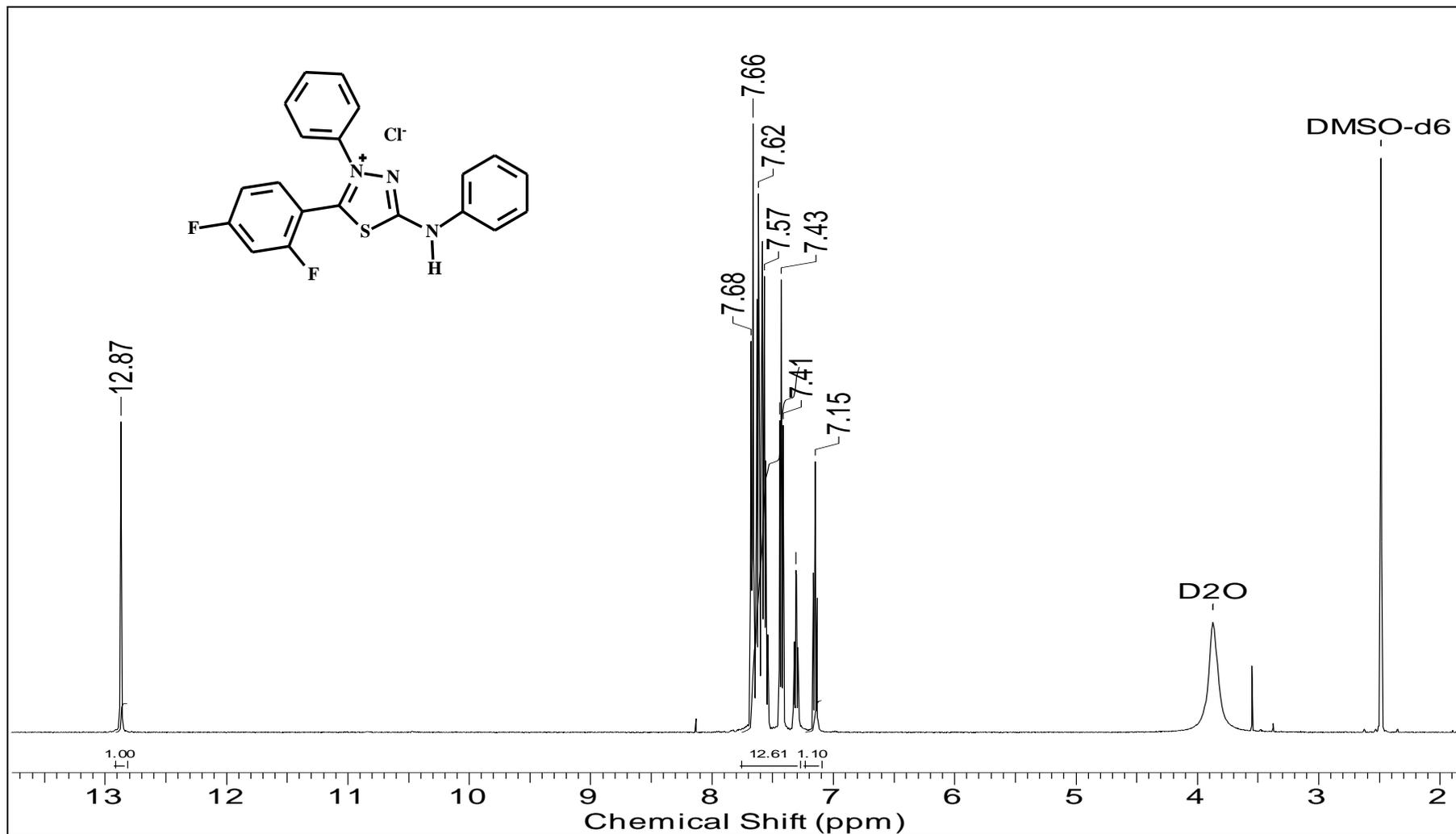
8.24. Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(2'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (17)



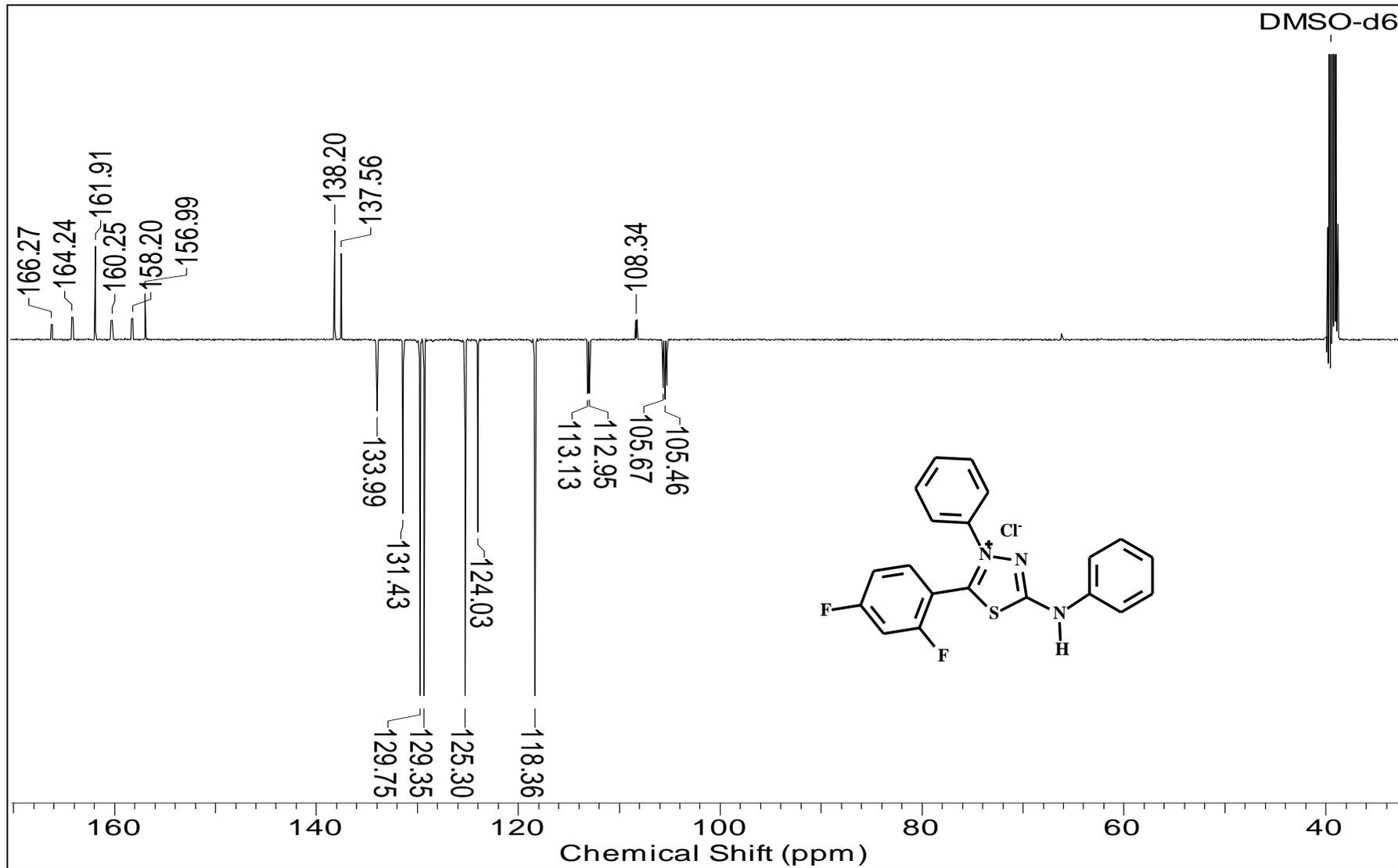
8.25. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2',4'-difluór-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (18)



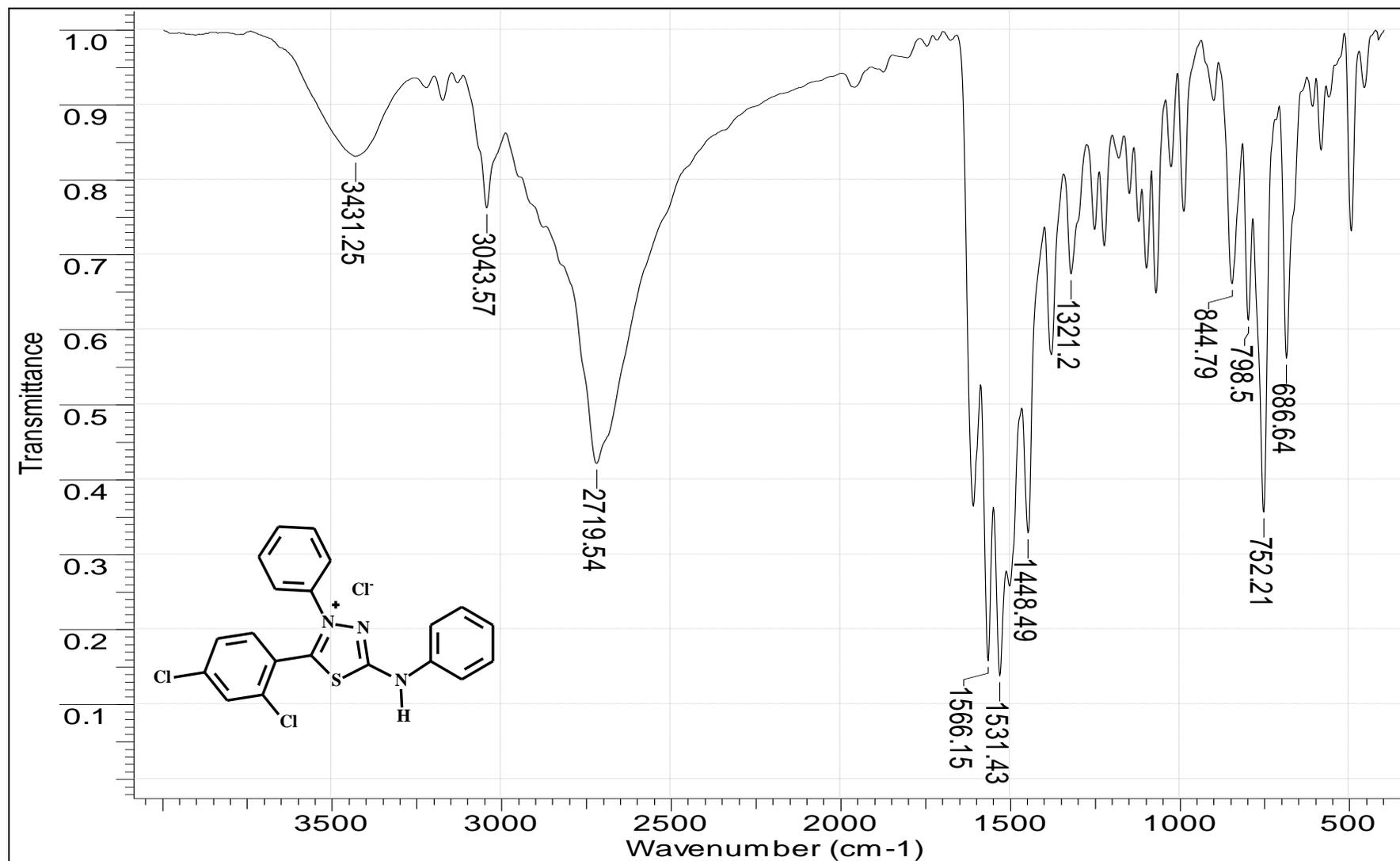
8.26. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(2',4'-difluór-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (18)



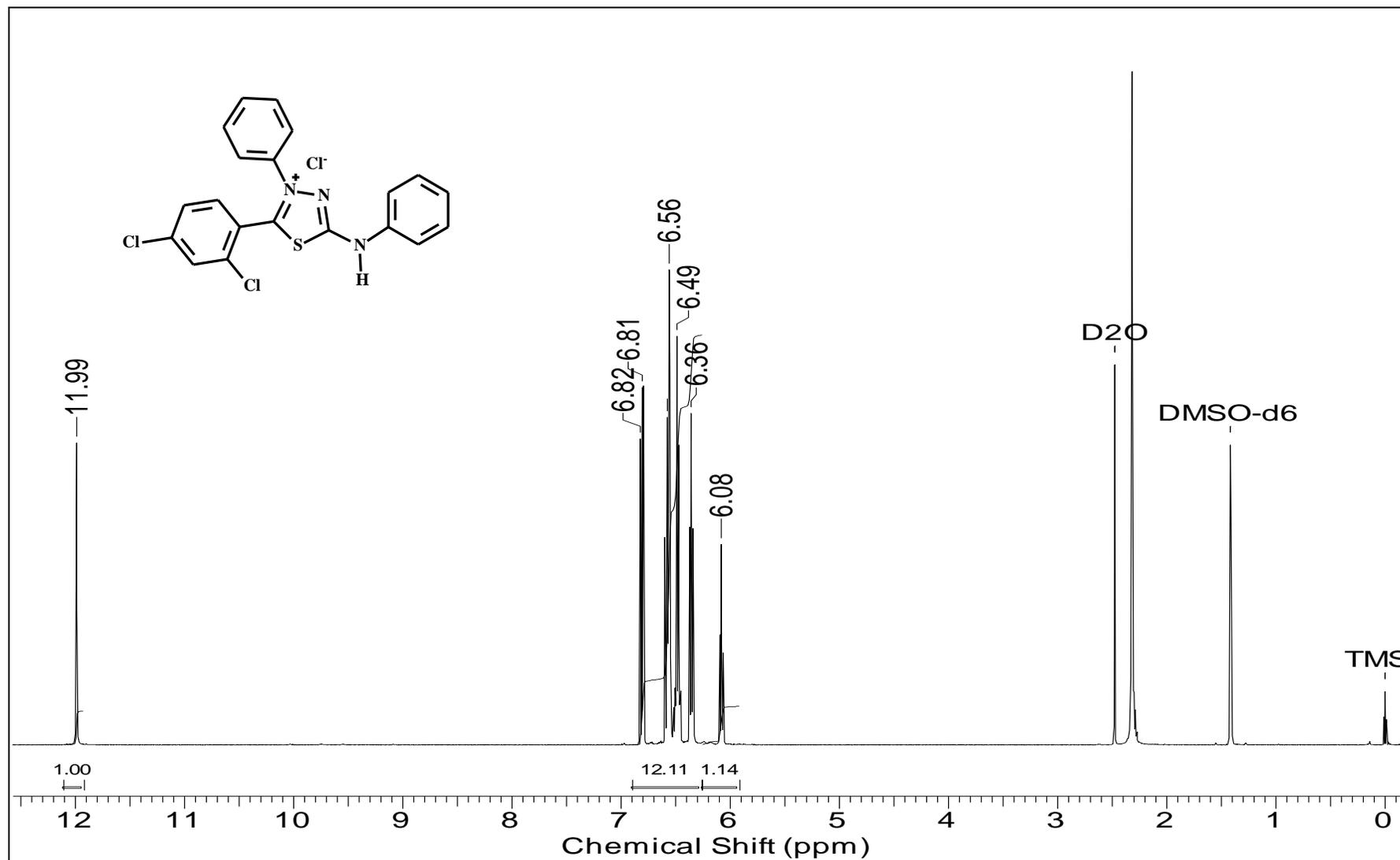
8.27. Espectro De RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(2',4'-difluór-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (18)



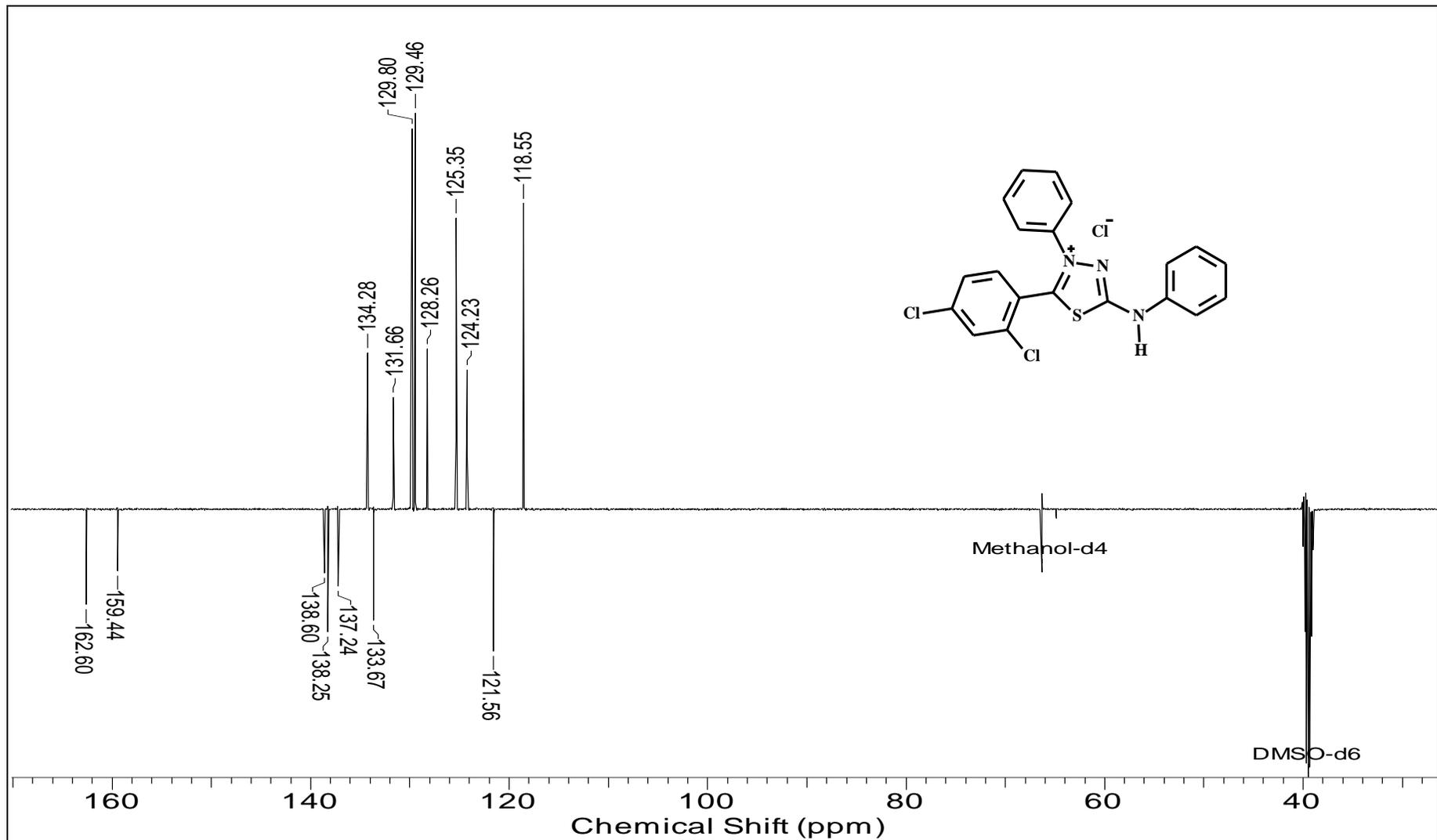
8.28. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(2',4'-dicloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (19)



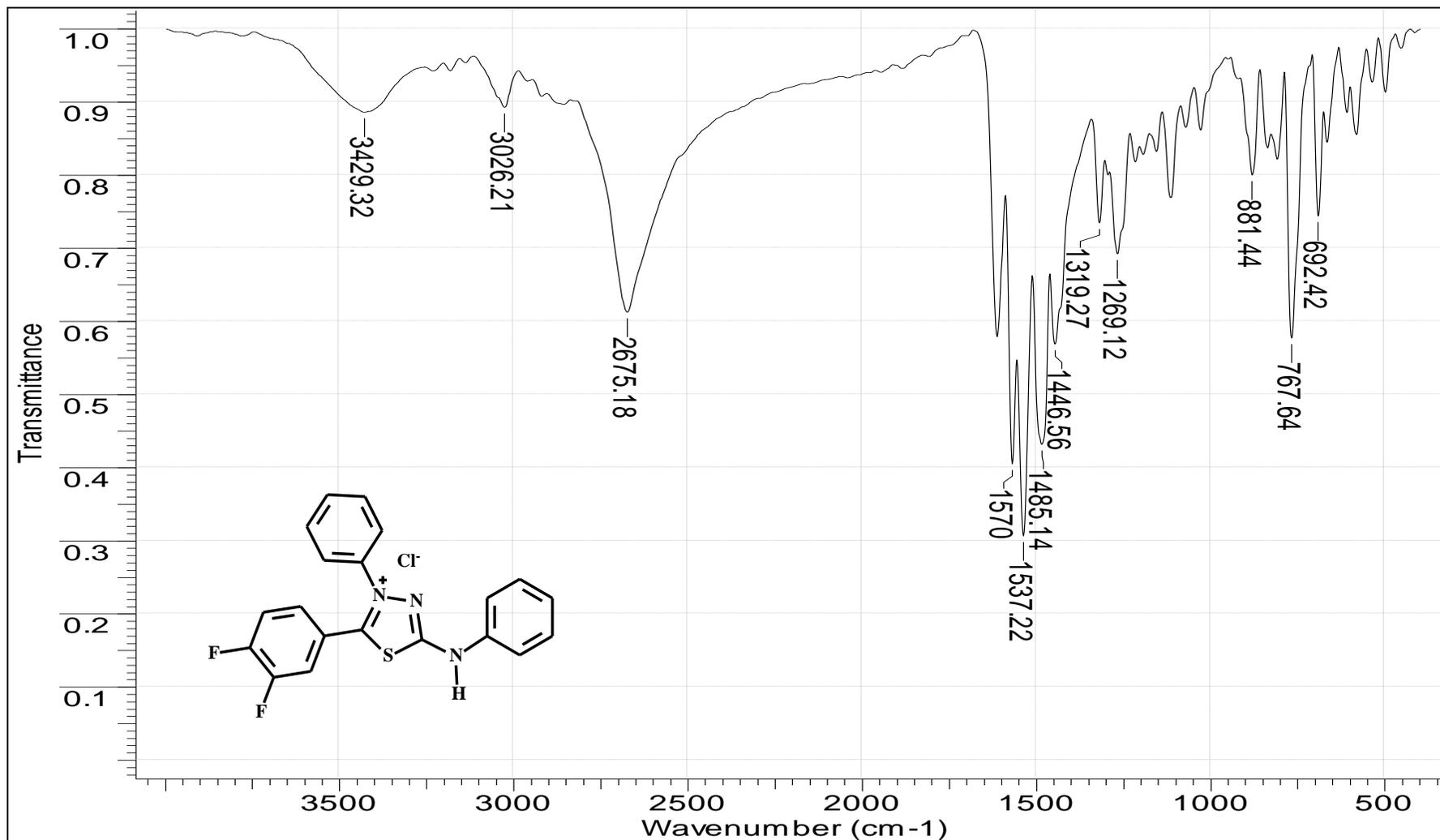
8.29. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(2',4'-dicloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (19)



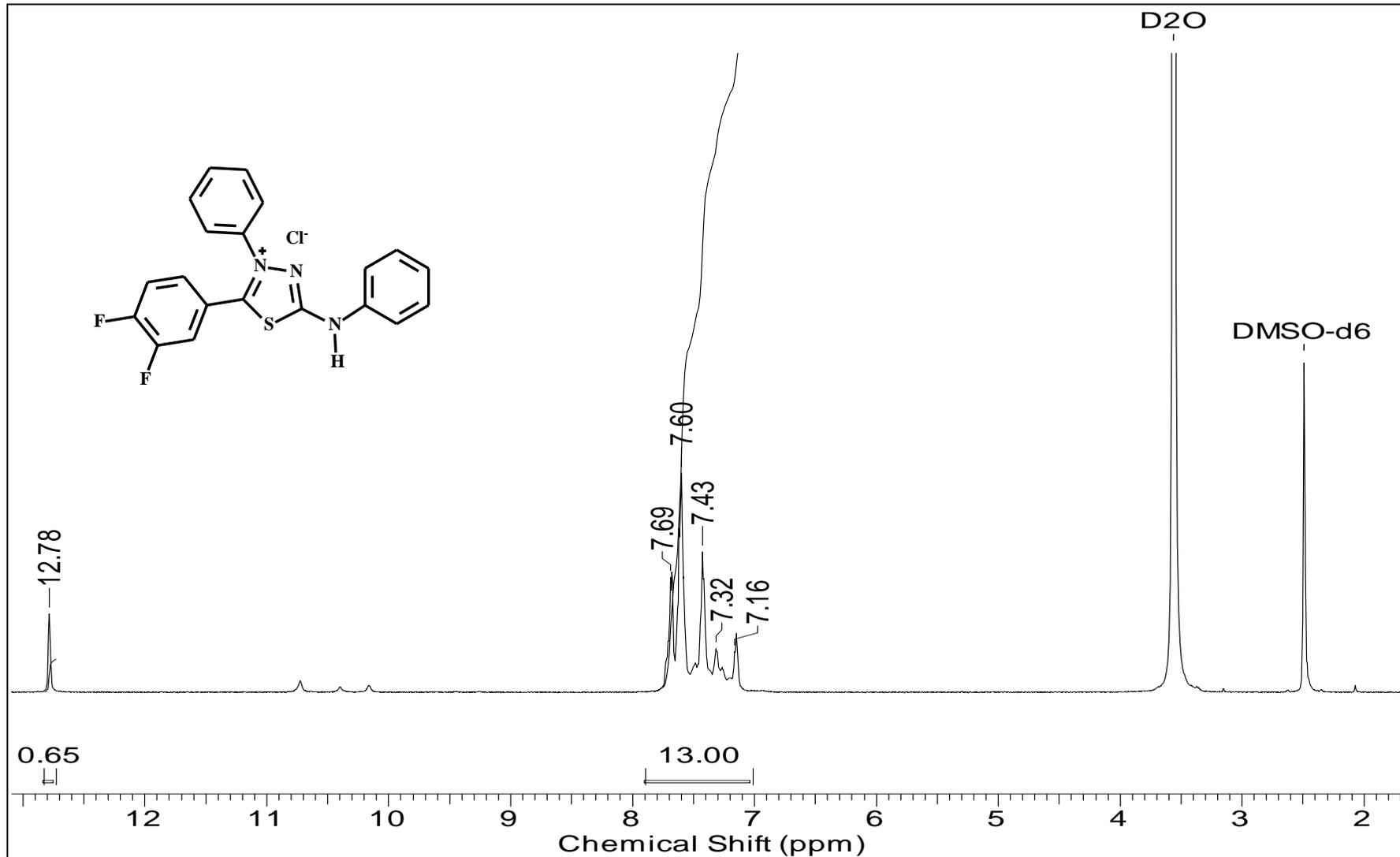
8.30. Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(2',4'-dicloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (19)



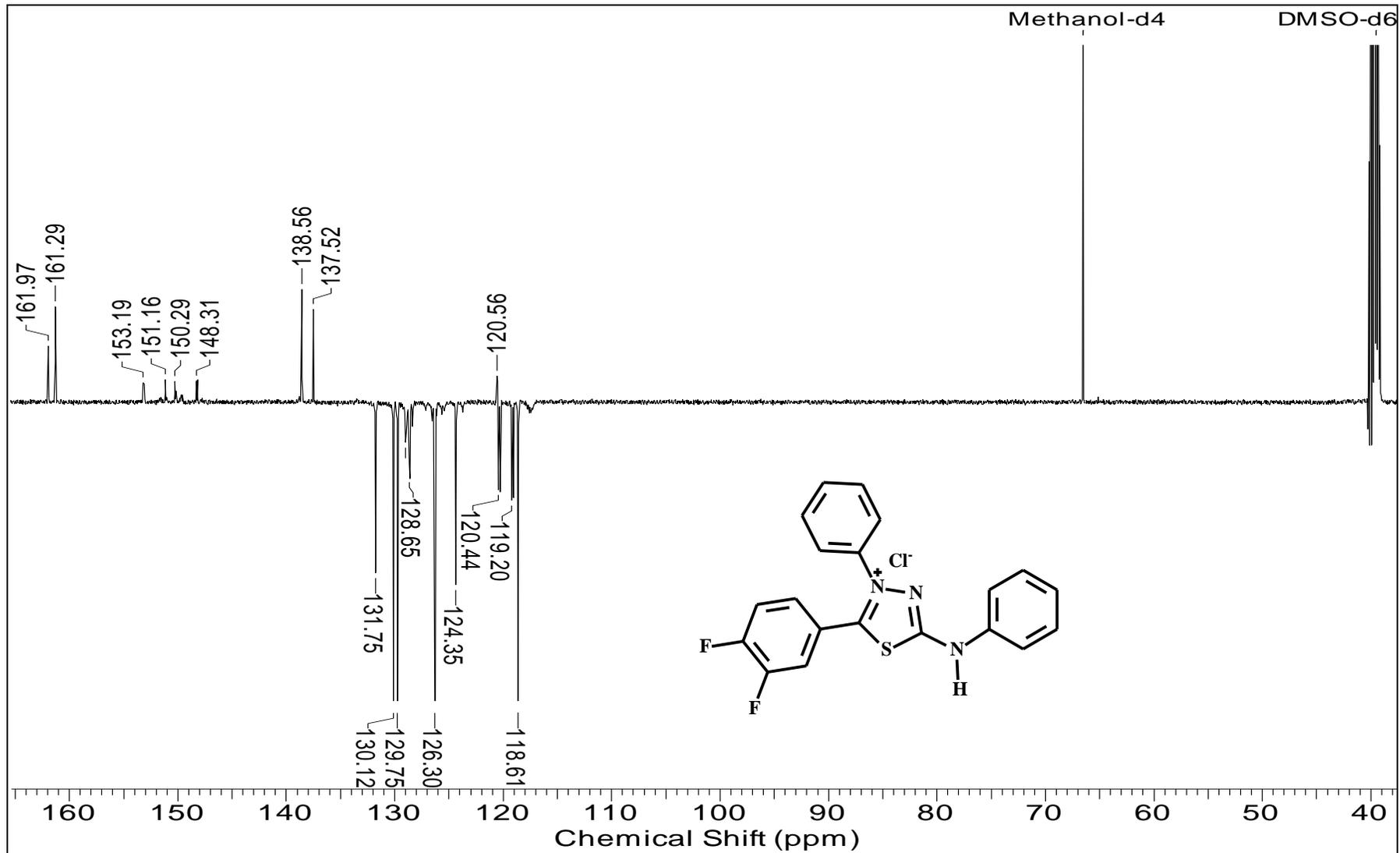
8.31. Espectro de IV do Cloreto de 4-fenil-5-(3',4'-difluór-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (20)



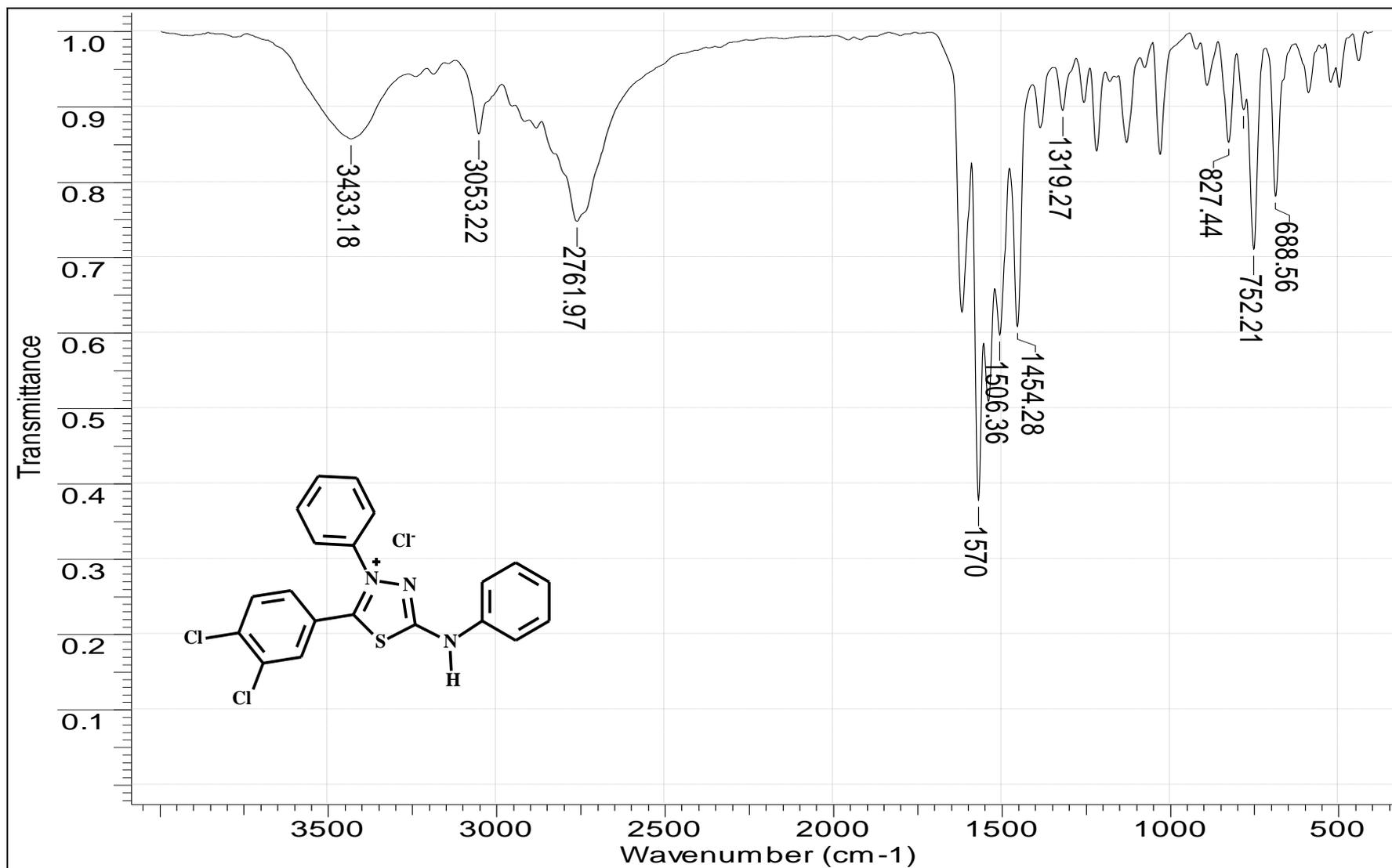
8.32. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(3',4'-difluór-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (20)



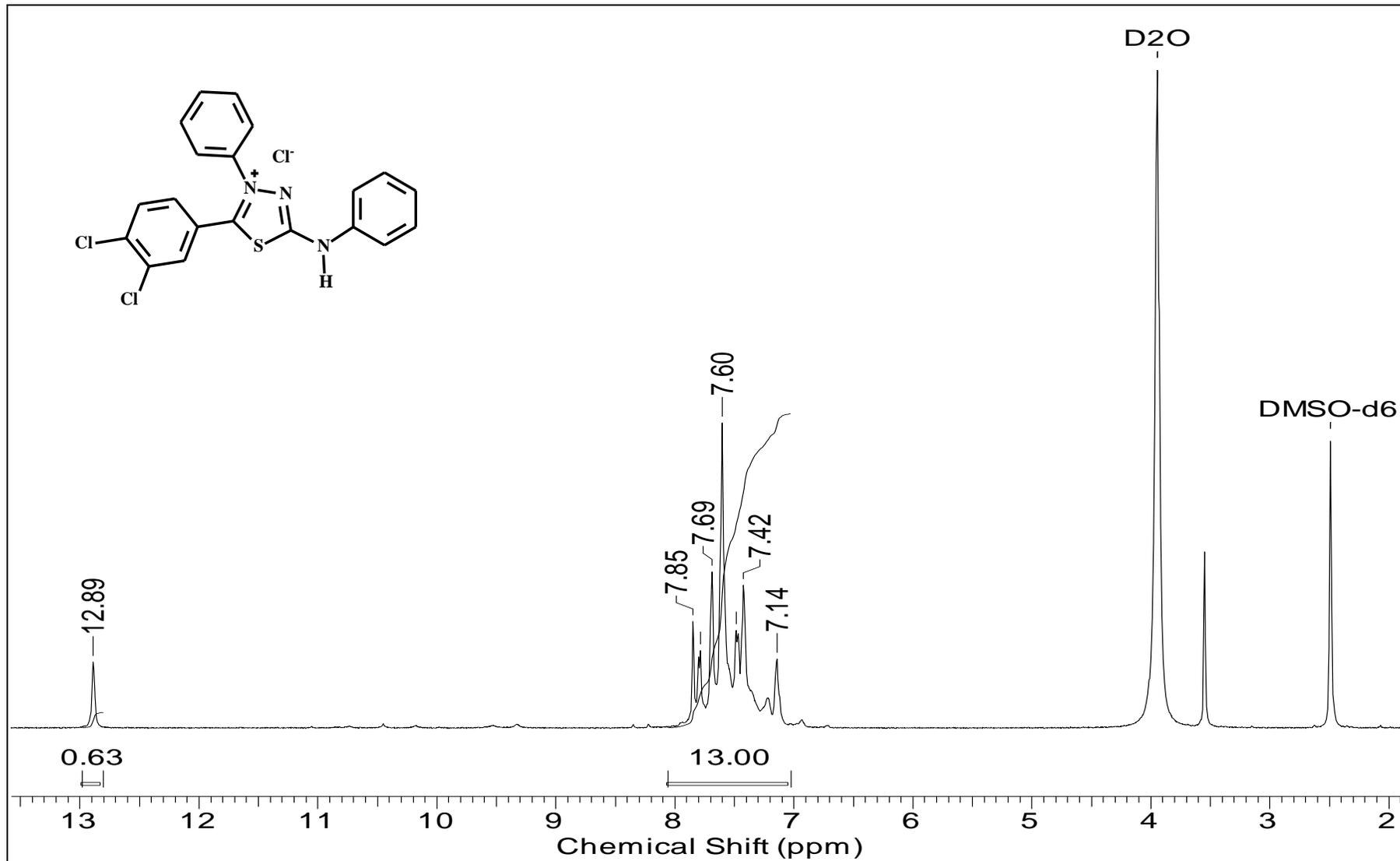
8.33. Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(3',4'-difluór-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (20)



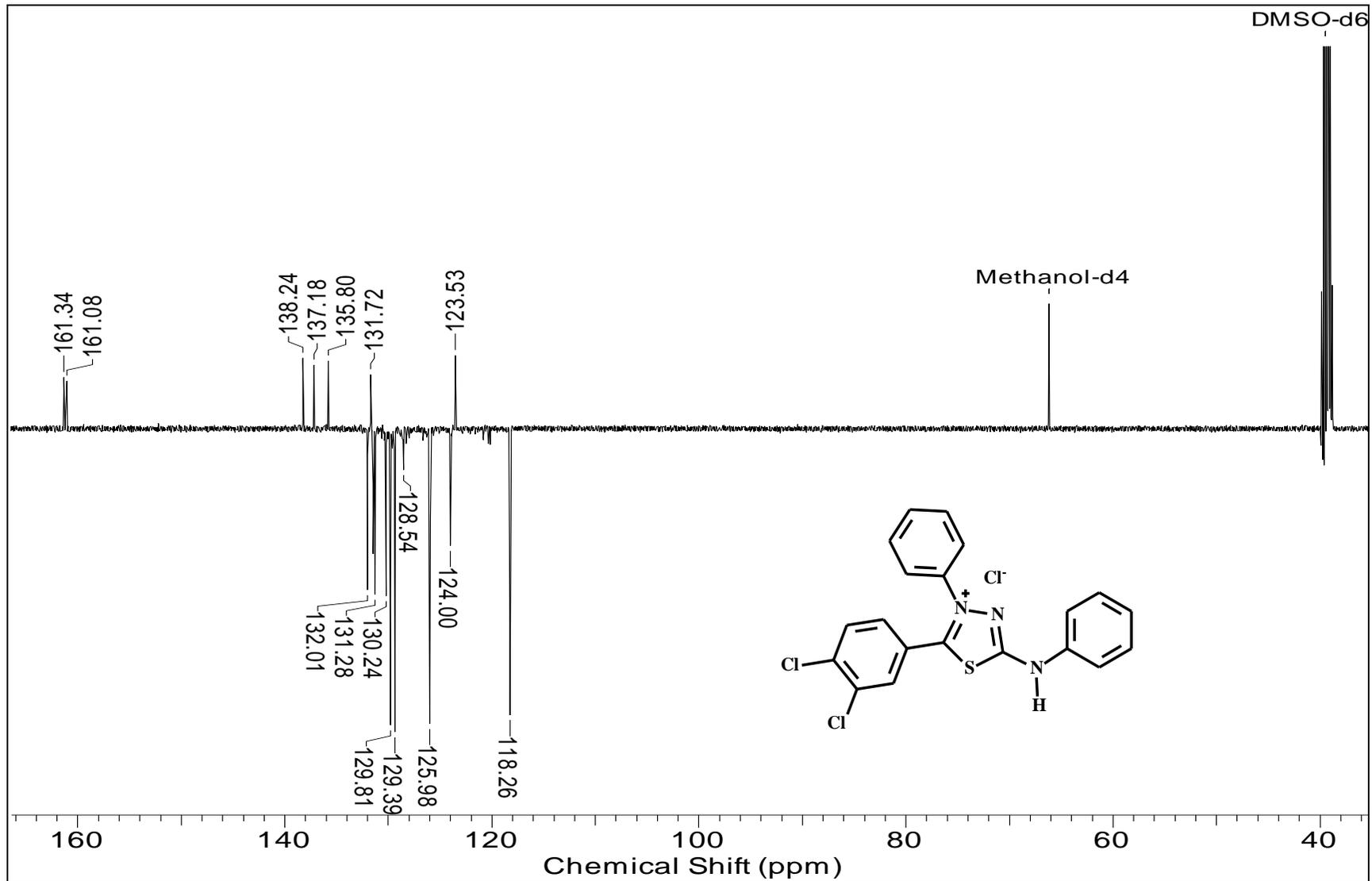
8.34. Espectro de IV do cloreto de 4-fenil-5-(3',4'-dicloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (21)



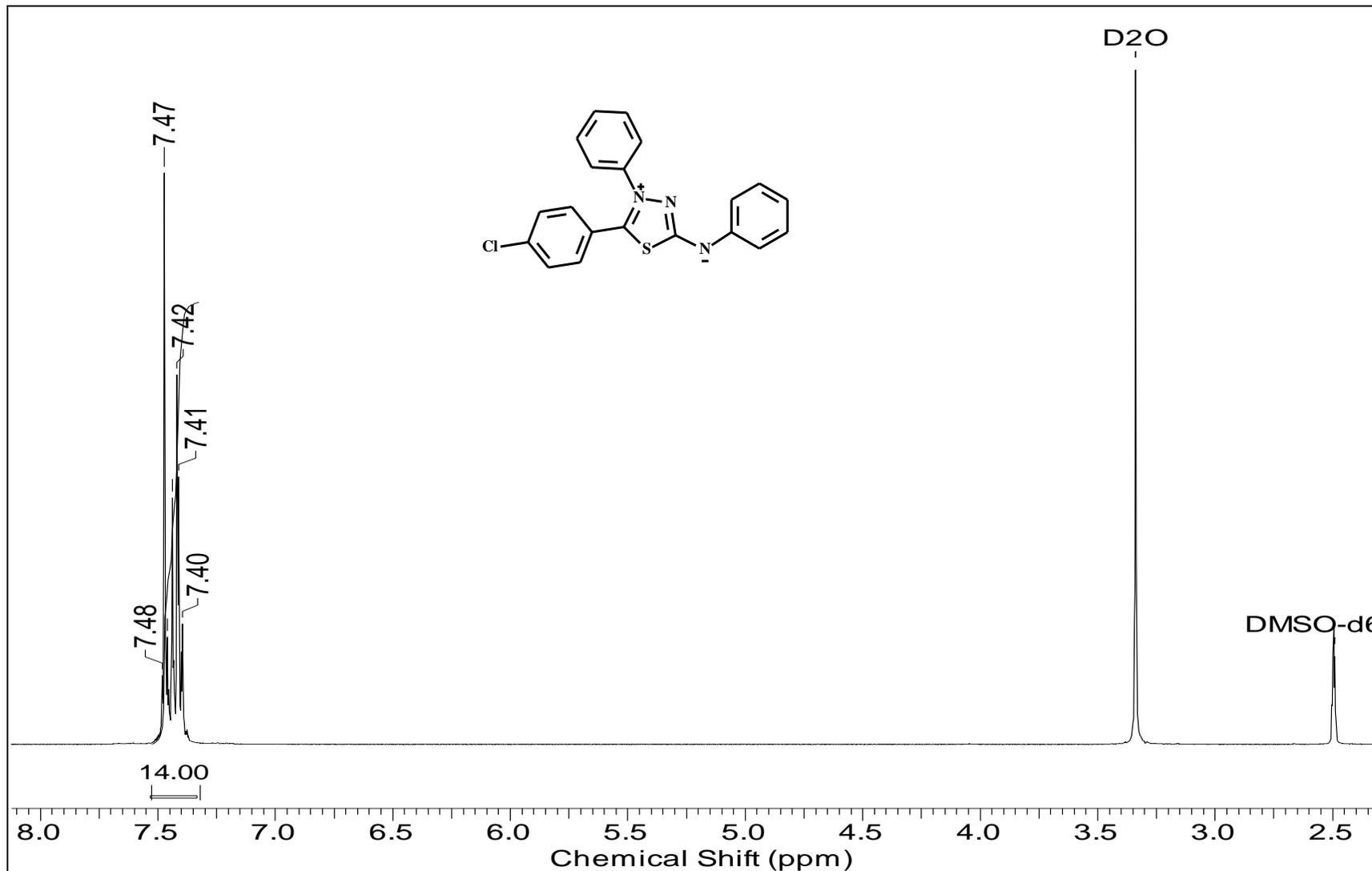
8.35. Espectro de RMN de ^1H do cloreto de 4-fenil-5-(3',4'-dicloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilamina (21)



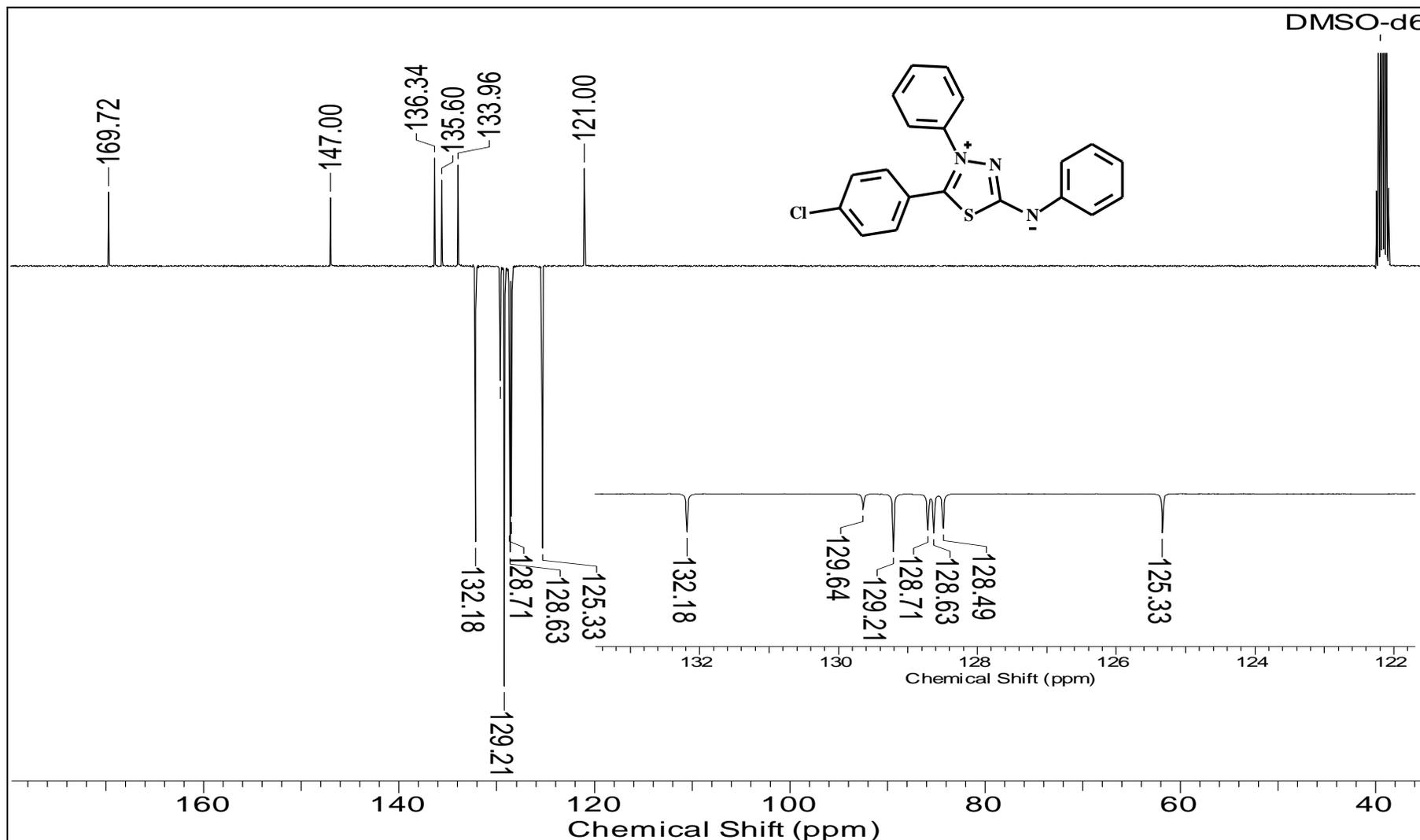
8.36. Espectro de RMN de ^{13}C do cloreto de 4-fenil-5-(3',4'-dicloro-fenil)-1,3,4-tiazólio-2-fenilamina (21)



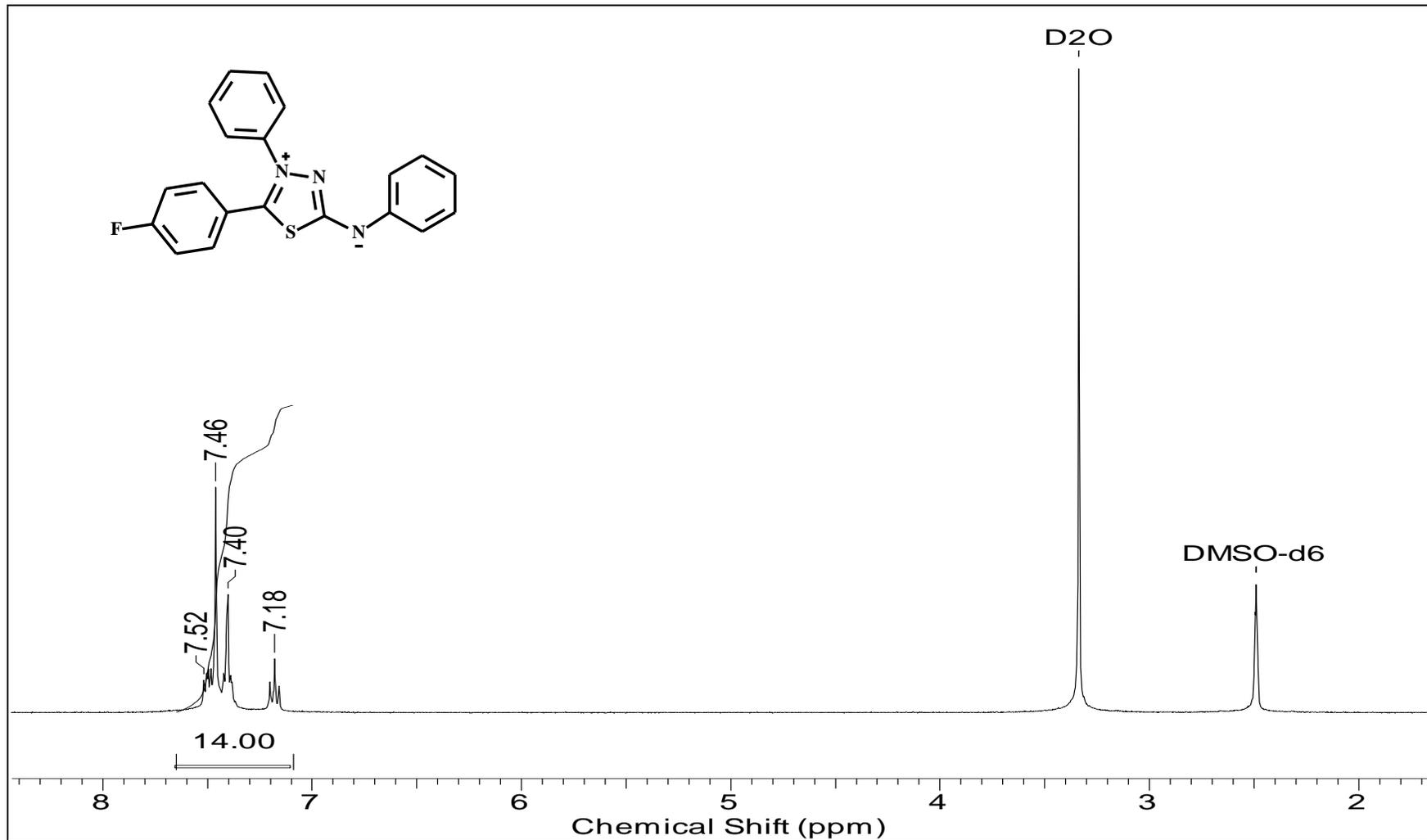
8.37. Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(4'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (22)



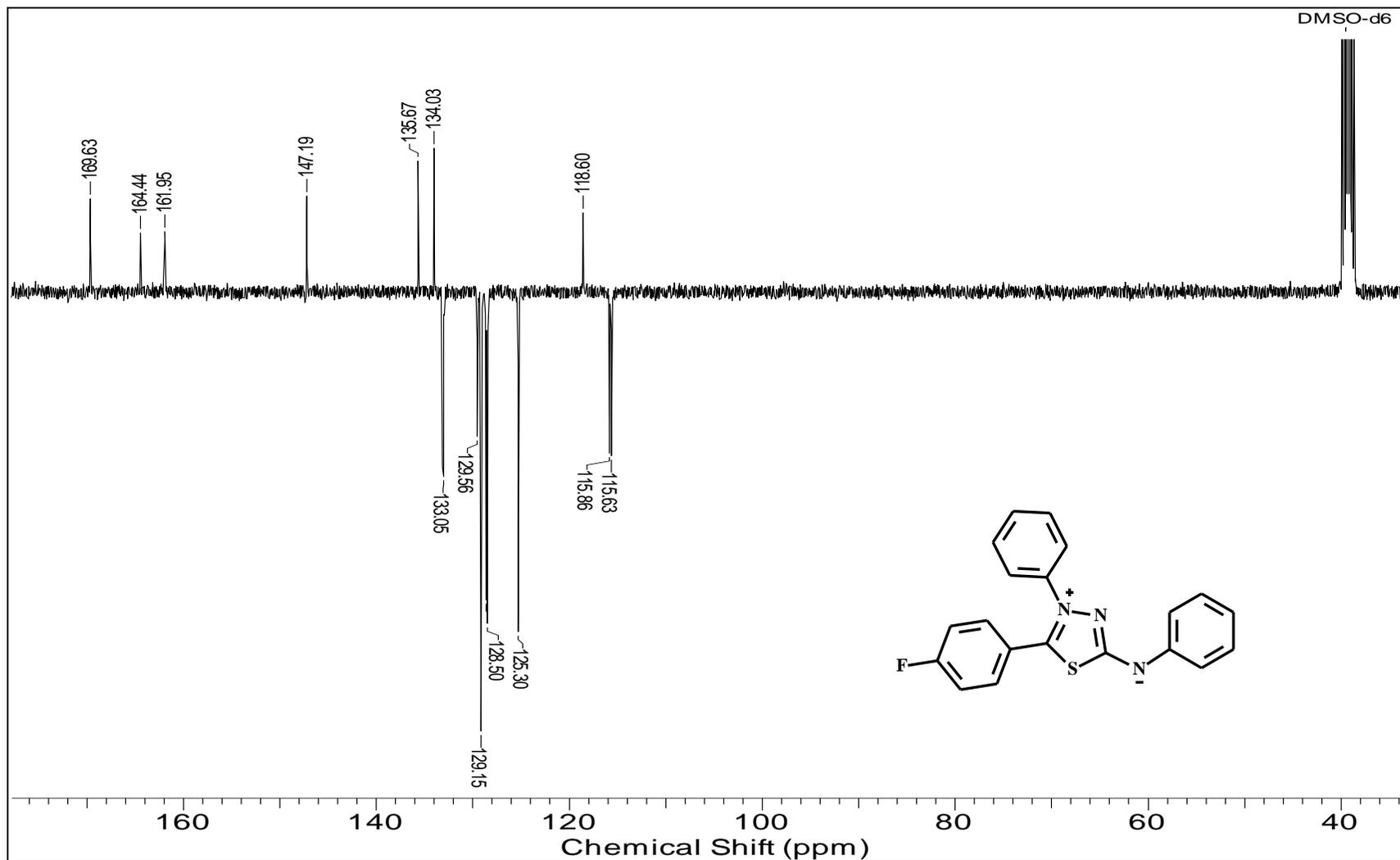
8.38. Espectro de RMN de ^{13}C do 4-fenil-5-(4'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (22)



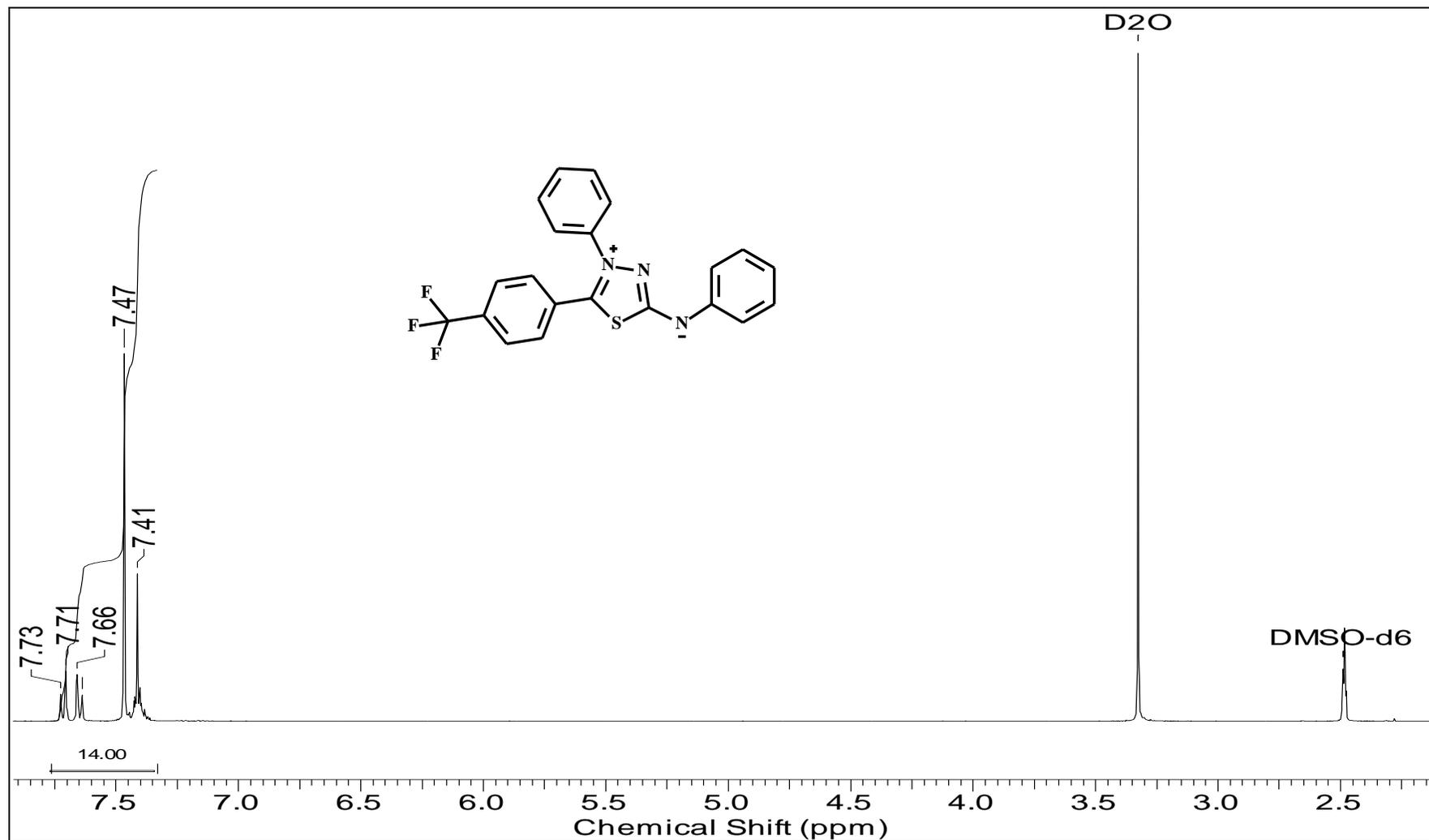
8.39. Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(4'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (23)



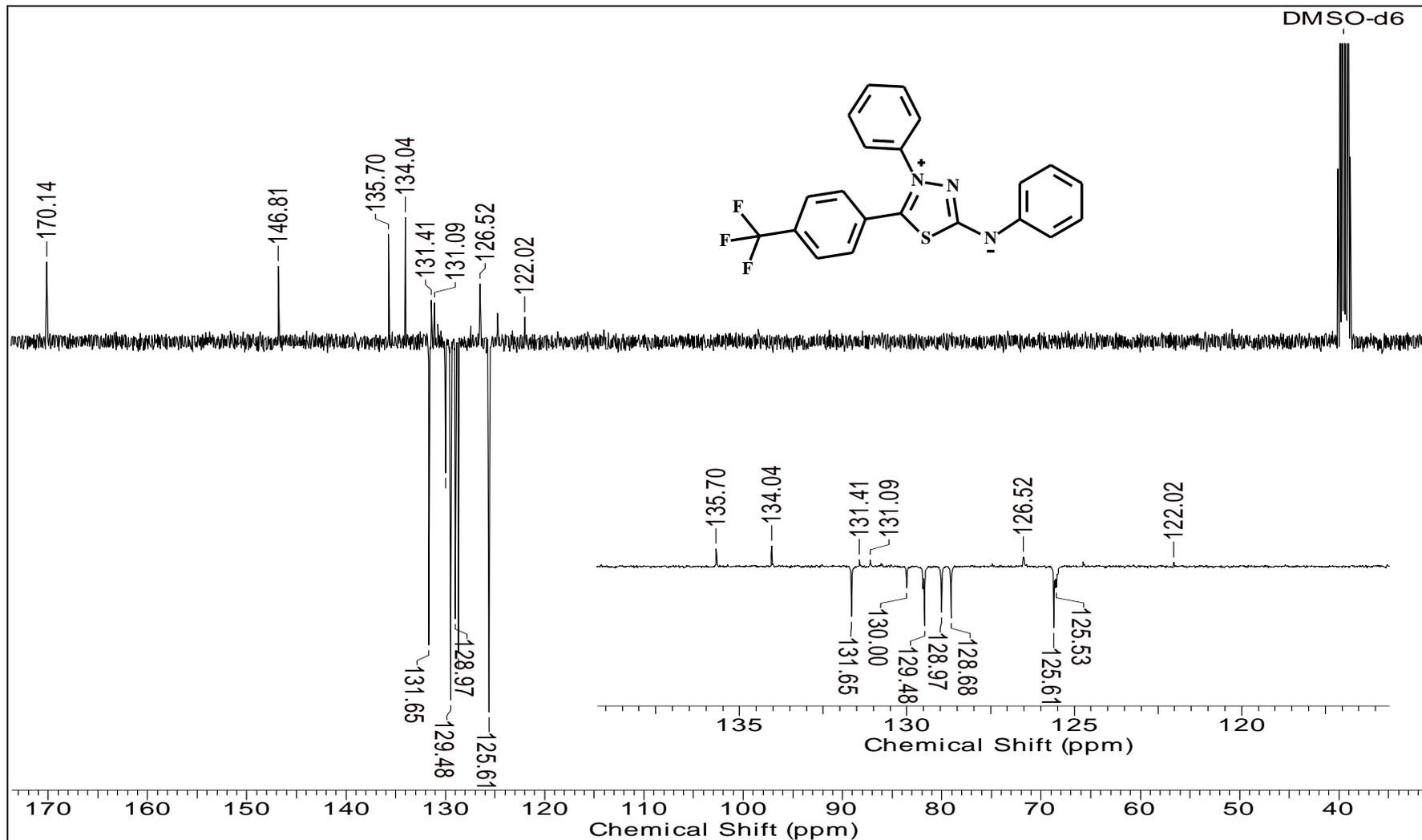
8.40. Espectro de RMN de ^{13}C do 4-fenil-5-(4'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (23)



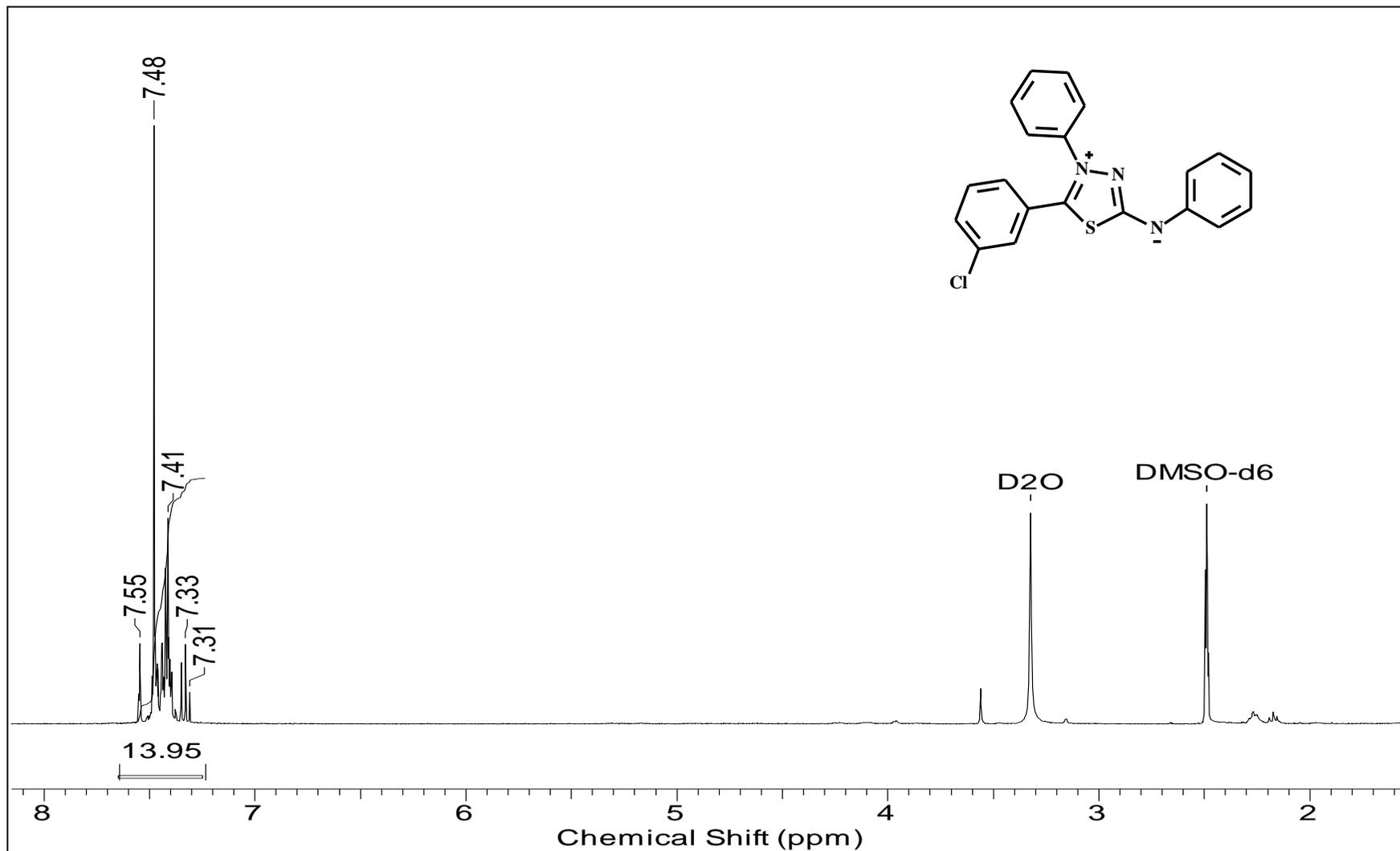
8.41. Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiazólio-2-fenilaminida (24)



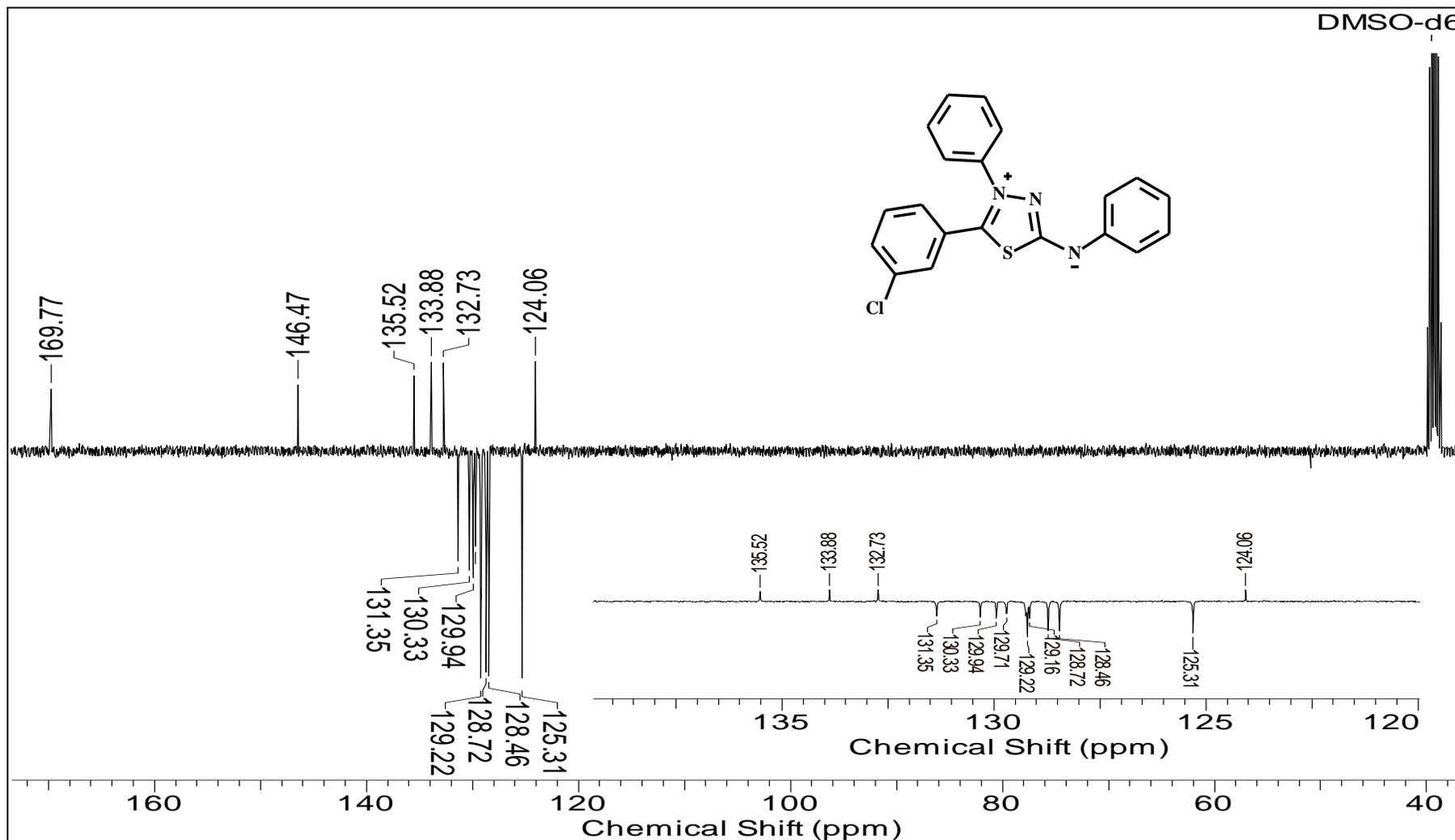
8.42. Espectro de RMN de ^{13}C do 4-fenil-5-(4'-trifluórmetil-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (24)



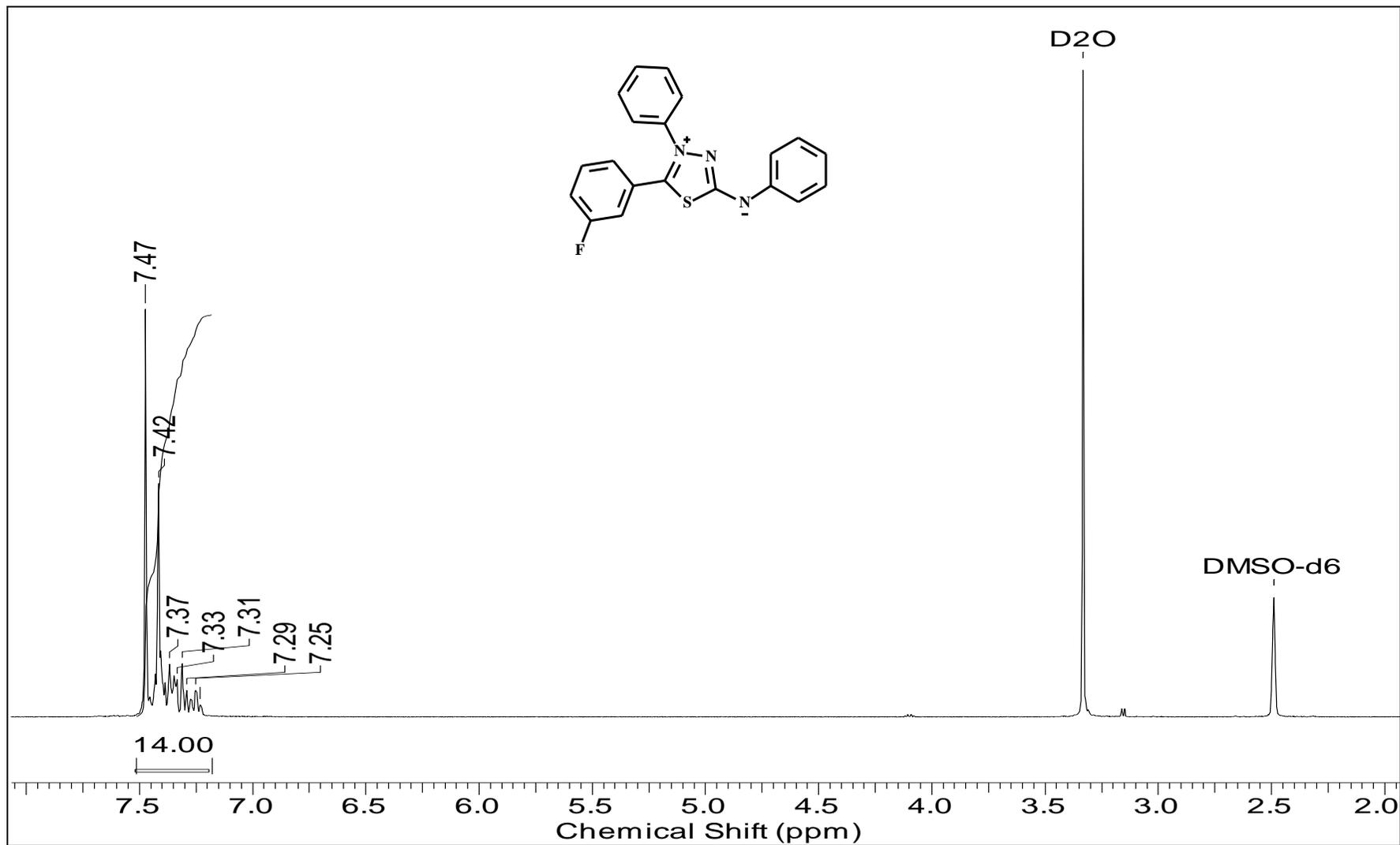
8.43. Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (25)



8.44. Espectro de RMN de ^{13}C do 4-fenil-5-(3'-cloro-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (25)



8.45. Espectro de RMN de ^1H do 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (26)



8.46. Espectro de RMN de ^{13}C do 4-fenil-5-(3'-flúor-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminida (26)

