

**UFRRJ
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

TESE DE DOUTORADO

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA DE
 β -ENAMINOÉSTERES E IMINOCHALCONAS FRENTE AO AÇO CARBONO
AISI 1020 EM MEIO ÁCIDO**

MARIANA FALCÃO LOPES PRINCISVAL CARLOS

2022



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

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA DE
 β -ENAMINOÉSTERES E IMINOCHALCONAS FRENTE AO AÇO CARBONO
AISI 1020 EM MEIO ÁCIDO**

MARIANA FALCÃO LOPES PRINCISVAL CARLOS

Sob a orientação da Professora

Dra. Aurea Echevarria Aznar Neves Lima

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora em Química**, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

Seropédica, RJ
Agosto, 2022

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C284s

Carlos, Mariana Falcão Lopes Princisval, 1990-
SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA DE
beta-ENAMINOÉSTERES E IMINOCHALCONAS FRENTE AO AÇO
CARBONO AISI 1020 EM MEIO ÁCIDO / Mariana Falcão
Lopes Princisval Carlos. - Rio de Janeiro, 2022.
164 f.: il.

Orientadora: Aurea Echevarria. Tese (Doutorado).
- Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro,
Programa de Pós Graduação em Química/ Química, 2022.

1. Corrosão. 2. Síntese. 3. Inibidores orgânicos. 4.
Eletroquímica. 5. Aço carbono. I. Echevarria, Aurea,
1950-, orient. II Universidade Federal Rural do Rio
de Janeiro. Programa de Pós Graduação em Química/ Química
III. Título.

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

MARIANA FALCÃO LOPES PRINCISVAL CARLOS

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutora em Química**, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

TESE APROVADA EM 23/08/2022

Conforme deliberação número 001/2020 da PROPPG, de 30/06/2020, tendo em vista a implementação de trabalho remoto e durante a vigência do período de suspensão das atividades acadêmicas presenciais, em virtude das medidas adotadas para reduzir a propagação da pandemia de COVID-19, nas versões finais das teses e dissertações as assinaturas originais dos membros da banca examinadora poderão ser substituídas por documentos com assinaturas eletrônicas. Estas devem ser feitas na própria folha de assinaturas, através do SIPAC, ou do Sistema Eletrônico de Informações (SEI) e neste caso a folha com a assinatura deve constar como anexo ao final da tese/dissertação.

Membros da Banca

Aurea Echevarria Dr^a UFRRJ

(Orientadora)

Adriana Barbosa da Silva Dra. UFRJ

Michellle Jakeline Cunha Rezende Dra. UFRJ

Claudio Eduardo Rodrigues dos Santos Dr. UFRRJ

Glauco Favilla Bauerfeldt Dr. UFRRJ



Emitido em 2022

TERMO Nº 929/2022 - PPGQ (12.28.01.00.00.60)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 23/08/2022 15:38)
AUREA ECHEVARRIA AZNAR NEVES LIMA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQO (11.39.00.23)
Matricula: 387189

(Assinado digitalmente em 23/08/2022 20:33)
CLAUDIO EDUARDO RODRIGUES DOS SANTOS
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQO (11.39.00.23)
Matricula: 2624418

(Assinado digitalmente em 23/08/2022 14:54)
GLAUCO FAVILLA BAUERFELDT
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQF (11.39.00.25)
Matricula: 1716351

(Assinado digitalmente em 23/08/2022 14:53)
ADRIANA BARBOSA DA SILVA
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 083.337.847-39

(Assinado digitalmente em 23/08/2022 14:28)
MICHELLE JAKELINE CUNHA REZENDE
ASSINANTE EXTERNO
CPF: 044.817.257-70

Para verificar a autenticidade deste documento entre em <https://sipac.ufrrj.br/documentos/> informando seu número:
929, ano: 2022, tipo: TERMO, data de emissão: 23/08/2022 e o código de verificação: e179fda4d9

AGRADECIMENTOS

À Deus, pelo dom da vida e por me dar forças para continuar pelo árduo caminho.

À minha família por me incentivar, me apoiar em minhas decisões, por ser meu porto seguro e acreditar no meu potencial, principalmente meus pais e meu irmão.

Ao Danilo Ribeiro, por ser um ótimo companheiro, escutar minhas reclamações, aguentar meu mau humor e mesmo assim me transmitir calma e me incentivar sempre.

À professora Aurea pelos ensinamentos, orientação, paciência e por sempre estar disposta a escutar, desde as dúvidas referentes aos trabalhos até os problemas pessoais.

À todo o grupo de pesquisa NUSQUIMED, principalmente à Geicy Kelly e ao Igor Resendes, por estarem junto comigo nessa caminhada de laboratório.

Aos meus amigos por me apoiarem e estarem ao meu lado nos melhores e piores momentos.

Ao professor Marcelo Neves pela parceria e paciência.

Ao Neubi Xavier e ao professor Glauco pela enorme contribuição em minha formação.

Aos professores da UFRRJ pela minha formação.

À CAPES, ao CNPq e à FAPERJ pelos auxílios financeiros que viabilizaram a execução deste e de outros projetos em andamento em nosso laboratório.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior-Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

CARLOS, Mariana Falcão Lopes Princisval. **Síntese e avaliação da atividade anticorrosiva de β -enaminoésteres e iminochalconas frente ao aço carbono aisi 1020 em meio ácido.** 2022. 161p Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Departamento de Química Orgânica, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, RJ, 2022.

Este trabalho de tese apresentou a síntese e avaliação da atividade anticorrosiva de dois grupos de moléculas frente ao aço carbono AISI 1020 em meio ácido de HCl 1 mol L⁻¹. O primeiro grupo de moléculas foram os β -enaminoésteres, sendo eles o *Etil (2Z)-3-anilino-but-2-enoato*(H-EN), *Etil (2Z)-3-[(4-cloro-fenil)-amino]-but-2-enoato* (Cl-EN), *Etil (2Z)-3-[(4-bromo-fenil)-amino]-but-2-enoato* (Br-EN) e *Etil (2Z)-3-[(4-fluor-fenil)-amino]-but-2-enoato* (F-EN), os compostos sintetizados foram caracterizados através de RMN de hidrogênio e carbono e suas funções orgânicas por infravermelho. Para avaliação da atividade anticorrosiva foram utilizadas três técnicas eletroquímicas, sendo elas Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Resistência a Polarização Linear (RPL) e Polarização Potenciodinâmica (PP), destacando-se o inibidor F-EN com 85% de eficiência pelas técnicas de EIE e RPL. Utilizou-se, também, a técnica gravimétrica de perda de massa, onde variou-se o tempo de imersão dos corpos de prova em solução ácida de HCl 1 mol l⁻¹, com os tempos de 3,6,24 e 48h e além disso, variou-se também a temperatura de estudo, de 30, 40, 50 e 60° C, com o tempo de imersão de 3h fixo. Nesta técnica o F-EN, também apresentou maior eficiência com 98% de eficiência no maior tempo, de 48h, porém sua eficiência com o aumento da temperatura diminuiu, chegando a 59%, o que indica que a interação existente entre metal/superfície trata-se de uma interação física, podendo ser desfeita. Através dos cálculos de perda de massa foi possível calcular os parâmetros termodinâmicos desses compostos como: E_a , ΔH_{ads}^\ddagger , ΔS_{ads}^\ddagger . A Isoterma de Langmuir modificada foi o modelo que mais se adequou ao sistema, sendo possível calcular o K_{ads} e ΔG_{ads}° . A análise da superfície metálica foi realizada através do MEV, que mostrou que a superfície se manteve mais preservada com a presença do inibidor. Os cálculos teóricos corroboraram os resultados encontrados pelas técnicas experimentais. O segundo grupo de moléculas estudado foram as iminochalconas, separadas em duas séries, primeira série: [(1Z,2E)-1,3-difenilprop-2-en-1-ilidieno]-1-fenilamina (IM-A), [(1Z,2E)-1,3-difenilprop-2-en-1-ilidieno]-1-benzilamina (IM-B), [(1Z,2E)-1,3-difenilprop-2-en-1-ilidieno]-1-fenilamina (IM-F) e a segunda série com os substituintes halogenados: [(1Z,2E)-3-(4-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ilidieno](2-feniletil)amina (Cl-IM), N-[(1Z,2E)-3-(4-bromofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ilidieno]-2-feniletanoamina (Br-IM), [(1Z,2E)-3-(4-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ilidieno](2-feniletil)amina (F-IM), sintetizadas através de micro-ondas cinético e caracterizadas espectroscopicamente por IV e RMN de ¹³C e ¹H. A avaliação da atividade anticorrosiva das iminochalconas foi realizada através das técnicas eletroquímicas de EIE, RPL e PP, e também pela técnica de perda de massa, resultando em 99% de eficiência por essa última técnica, no qual o inibidor mais eficiente foi o Cl-IM, que também apresentou maior eficiência nas técnicas eletroquímicas, de 97%. O MEV foi realizado e mostrou que a superfície metálica foi

mais preservada na presença do inibidor. Os parâmetros termodinâmicos também foram calculados e os cálculos teóricos mostram porque o derivado com o maior número de espaçadores foi mais eficiente nas técnicas experimentais. Realizou-se o ensaio de perda de massa em solo para a IM-F, utilizando-se o ácido sulfúrico 1 mol L^{-1} como meio corrosivo, e o inibidor apresentou 92% de eficiência.

Palavras-chave: corrosão, eletroquímica, perda de massa, inibidores orgânicos.

ABSTRACT

CARLOS, Mariana Falcão Lopes Princisval. **Synthesis and evaluation of the anticorrosive activity of β -enaminoesters and iminochalcones against aisi 1020 carbon steel in acidic medium.** 2022. 161p Thesis (Doctorate in Chemistry, Organic Chemistry). Institute of Chemistry, Department of Organic Chemistry, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ.

This thesis work presented the synthesis and evaluation of the anticorrosive activity of two groups of molecules against AISI 1020 carbon steel in an acidic medium of HCl 1 mol L⁻¹. The first group of molecules were the β -enaminoesters, namely Ethyl (2Z)-3-anilino-but-2-enoate(H-EN), Ethyl (2Z)-3-[(4-chloro-phenyl)- amino]-but-2-enoate (Cl-EN), Ethyl (2Z)-3-[(4-bromo-phenyl)-amino]-but-2-enoate (Br-EN) and Ethyl (2Z)-3 -[(4-fluoro-phenyl)-amino]-but-2-enoate (F-EN), the synthesized compounds were characterized by hydrogen and carbon NMR and their organic functions by infrared. To evaluate the anticorrosive activity, three electrochemical techniques were used, namely Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIE), Resistance to Linear Polarization (RPL) and Potentiodynamic Polarization (PP), highlighting the F-EN inhibitor with 85% efficiency by the techniques of EIE and RPL. The mass loss gravimetric technique was also used, where the time of immersion of the specimens in an acidic solution of HCl 1 mol l-1 was varied, with times of 3,6,24 and 48h and beyond Furthermore, the study temperature was also varied, from 30, 40, 50 and 60°C, with a fixed immersion time of 3h. In this technique, the F-EN also showed greater efficiency with 98% efficiency in the longest time, of 48h, but its efficiency with increasing temperature decreased, reaching 59%, which indicates that the existing interaction between metal/surface treats is a physical interaction and can be undone. Through the mass loss calculations it was possible to calculate the thermodynamic parameters of these compounds as: E_a , $\Delta H_{ads}^\#$, $\Delta S_{ads}^\#$. The modified Langmuir Isotherm was the model that most suited the system, being possible to calculate the K_{ads} and ΔG_{ads}° . The analysis of the metallic surface was performed using SEM, which showed that the surface remained more preserved with the presence of the inhibitor. Theoretical calculations corroborated the results found by the experimental techniques. The second group of molecules studied were the iminochalcones, separated into two series, the first series: [(1Z,2E)-1,3-diphenylprop-2-en-1-ylidene]-1-phenylamine (IM-A), [(1Z,2E)-1,3-diphenylprop-2-en-1-ylidene]-1-benzylamine (IM-B), [(1Z,2E)-1,3-diphenylprop-2-en-1-ylidene]-1-phenylamine (IM-F) and the second series with the halogenated substituents: [(1Z,2E)-3-(4-chlorophenyl)-1-phenylprop-2-en-1-ylidene](2-phenylethyl)amine (Cl-IM), N-[(1Z,2E)-3-(4-bromophenyl)-1-phenylprop-2-en-1-ylidene]-2-phenylethaneamine (Br-IM), [(1Z ,2E)-3-(4-fluorophenyl)-1-phenylprop-2-en-1-ylidene](2-phenylethyl)amine (F-IM), synthesized by kinetic microwave and characterized spectroscopically by IR and NMR of ¹³C and ¹H. The evaluation of the anticorrosive activity of the iminochalcones was carried out using the electrochemical techniques of EIE, RPL and

PP, and also by the mass loss technique, resulting in 99% efficiency by the latter technique, in which the most efficient inhibitor was Cl- IM, which also showed greater efficiency in electrochemical techniques, 97%. SEM was performed and showed that the metallic surface was better preserved in the presence of the inhibitor. The thermodynamic parameters were also calculated and the theoretical calculations show why the derivative with the largest number of spacers was more efficient in the experimental techniques. The soil mass loss test was carried out for IM-F, using 1 mol L⁻¹ sulfuric acid as a corrosive medium, and the inhibitor showed 92% efficiency.

Keywords: corrosion, electrochemistry, mass loss, organic inhibitors.

Listas de Figuras

Figura 1. Representação esquemática do processo de corrosão atmosférica do aço-carbono....	26
Figura 2. Representação esquemática do processo de corrosão eletroquímica do aço-carbono.	26
Figura 3. Classificação dos inibidores de corrosão de acordo com sua composição e comportamento.....	28
Figura 4. Representação do gráfico de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo (SANTOS, 2013).....	30
Figura 5. Diagrama de Bode representando a impedância (módulo e ângulo de fase) de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular (adaptado de CARBAJO, 2016).	31
Figura 6. Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão (MENNUCCI, 2006).	32
Figura 7. Estrutura básica dos enaminoésteres.....	44
Figura 8. Esquema da reação utilizando o líquido iônico [Hbim]BF ₄ para a síntese de enaminoésteres (Adaptado de GHOLAP <i>et al.</i> , 2006).	44
Figura 9. Esquema da reação de síntese de enaminoésteres utilizando o cloreto de sílica como catalisador (adaptado de GHOLAP <i>et al.</i> , 2006).....	45
Figura 10. Esquema da síntese de β-enaminoésteres via reação de Reformatsky (adaptado de KE <i>et al.</i> , 2009).	45
Figura 11. Esquema da síntese de β-enaminoésteres e β-cetonas (adaptado de LASKAR, <i>et al.</i> 2013).	45
Figura 12. Estrutura do β-enaminoéster derivado da fenetilamina com efeito anticorrosivo estudado por Carlos <i>et al.</i> (2018).	46
Figura 13. Esquema geral da síntese dos enaminoésteres.....	48
Figura 14. Foto do equipamento ISOLERA da BIOTAGE: (A) Recipiente para solventes, (B) Coluna de sílica SNAP Ultra 25 g, (C) Display e (D) Coletor de frações.	50
Figura 15. Gradiente utilizado na purificação dos 4-X-anilino-β-enaminoésteres halogenados.	50
Figura 16. Esquema para realização do ensaio de perda de massa com as de placas de aço carbono AISI 1020 submersas na solução corrosiva.....	52
Figura 17. Proposta de mecanismo para a obtenção dos β-enaminoésteres H-EN, F-EN, Cl-EN e Br-EN.	55
Figura 18. Gráficos de Nyquist na ausência e presença dos enaminoésteres F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN frente ao aço carbono AISI 10120 em HCl 1,0 mol L ⁻¹	58
Figura 19. Gráficos de Bode na ausência e presença dos β-enaminoésteres F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN frente ao aço carbono AISI 10120 em HCl 1,0 mol L ⁻¹	59
Figura 20. Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos resultados de EIE para os inibidores sintetizados.....	59
Figura 21. Gráficos mostrando as curvas de polarização linear para os inibidores F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN frente ao aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 X 10 ⁻¹ mol L ⁻¹	62
Figura 22. Gráfico de variação da W_{corr} versus variação do tempo de imersão para os enaminoésteres sintetizados frente ao aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L ⁻¹ na ausência e na presença dos inibidores F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN.....	65
Figura 23. Gráfico de Arrhenius para o aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L ⁻¹ na ausência e na presença dos inibidores F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN.	66

Figura 24. Gráfico de Eyring para o aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L ⁻¹ na ausência e na presença dos inibidores F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN.	67
Figura 25. Gráfico de isothermas de adsorção de Langmuir para os inibidores na superfície de aço carbono em HCl 1,0 mol L ⁻¹	69
Figura 26. MEV do aço carbono AISI 1020 imerso em HCl 1,0 mol L ⁻¹ : (a) na ausência do inibidor e (b) na presença do inibidor, respectivamente.....	72
Figura 27. Estruturas moleculares otimizadas de F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN obtidas através do programa Spartan 14.	74
Figura 28. Estrutura química base das chalconas.....	86
Figura 29. Estruturas químicas, das chalconas estudadas por Chaouikia <i>et al.</i> (2019).	87
Figura 30. Estruturas químicas dos derivados heterocíclicos de chalconas estudados por Mohamed <i>et al.</i> (2021).	87
Figura 31. Estrutura geral das bases de Schiff.	88
Figura 32. Estrutura da tiazolilimina avaliada quanto a seu efeito anticorrosivo por Salman <i>et al.</i> (2019).	89
Figura 33. Estruturas e códigos das bases de Schiff avaliadas quanto aos efeitos anticorrosivos (DUTTA <i>et al.</i> , 2012).	89
Figura 34. Estruturas das bases de Schiff avaliadas quanto aos efeitos anticorrosivos (MURMU <i>et al.</i> , 2012).	90
Figura 35. Estruturas e códigos dos derivados de base de Schiff estudados por Liang <i>et al.</i> (2019) quanto aos efeitos anticorrosivos.	90
Figura 36. Esquema geral da síntese dos compostos IM-A, IM-B e IM-F.	93
Figura 37. Esquema da síntese das iminochalconas halogenadas Cl-IM, Br-IM e F-IM.....	93
Figura 38. Proposta do mecanismo da reação para a síntese das iminochalconas.	100
Figura 39. Gráficos de Nyquist na presença e ausência dos inibidores IM-A, IM-B e IM-F frente ao aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol L ⁻¹	105
Figura 40. Gráficos de Bode na presença e ausência dos inibidores IM-A, IM-B e IM-F em aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol L ⁻¹	108
Figura 41. Circuito equivalente utilizado para ajustar os espectros eletroquímicos de impedância na ausência e presença dos inibidores IM-A, IM-B e IM-F em aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol L ⁻¹	108
Figura 42. Curvas de polarização do aço carbono em HCl 1,0 mol L ⁻¹ na presença e ausência de IM-A, IM-B e IM-F.....	110
Figura 43. Gráficos de Nyquist para as soluções na ausência e presença dos inibidores Fluor-IM, Cl-IM e Br-IM em aço carbono AISI 2010 em HCl 1,0 mol L ⁻¹	111
Figura 44. Curvas de polarização obtidas na ausência e presença dos inibidores Cl-IM, Fluor-IM e Br-IM, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol L ⁻¹	114
Figura 45. Gráficos de adsorção isotérmica de Langmuir para os inibidores IM-F, IM-B, IM-A, Cl-IM, Br-IM e Fluor-IM em aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol L ⁻¹	116
Figura 46. Gráficos de Arrhenius na presença e ausência de IM-F (r=0,999)e Cl-IM (r=0,998) em aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol L ⁻¹	119
Figura 47. Imagens de MEV do aço carbono polido antes da imersão (A) e após imersão de 24 horas em HCl 1,0 mol L ⁻¹ (B e C); na presença de IM-F (D) e Cl-IM (E) na concentração de 1,0 x 10 ⁻² mol L ⁻¹	121

Figura 48. Estruturas mais estáveis para as três iminochalconas IM-A, IM-B e IM-F estudadas neste trabalho, calculadas no nível CPCM-B3LYP-D3/def2-TZVPP.	122
Figura 49. Orbitais HOMO e LUMO para moléculas IM-A, IM-B e IM-F obtidas em nível CPCM-B3LYP-D3/def2-TZVPP através do programa ORCA.....	123
Figura 50. Representação dos índices de Fukui (f_k^+) para a molécula IM-F.	124
Figura 51. Representação dos índices Fukui (f_k^-) para a molécula IM-F.....	125
Figura 52. Geometria de equilíbrio adsorvida dos inibidores IM-A, IM-B e IM-F (de cima para baixo, respectivamente) na superfície de Fe(110), apresentada em (A) vista superior e (B) vista lateral, otimizada em PBE -D3 cálculos periódicos.	126

Listas de Tabelas

Tabela 1. Composição química dos tipos de aço carbono, em %	27
Tabela 2. Rendimentos, índices de refração (η_p), ponto de fusão e aspecto físico dos β -enaminoésteres.....	54
Tabela 3. Principais absorções nos espectros de infravermelho, obtidos pela técnica de ATR, para os enaminoésteres H-EN, F-EN, Cl-EN e Br-EN.....	56
Tabela 4. Principais deslocamentos químicos (δ), feição do sinal e constante de acoplamento (J em Hz) para os enaminoésteres H-EN, F-EN, Cl-EN e Br-EN nos espectros de RMN de ^1H obtidos em CDCl_3	56
Tabela 5. Principais deslocamentos químicos (δ) para os β -enaminoésteres nos espectros de RMN de ^{13}C obtidos em CDCl_3	57
Tabela 6. Parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de EIE para os inibidores F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em aço carbono AISI 1020.....	60
Tabela 7. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de testes RPL para os inibidores F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN em meio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ HCl em aço carbono AISI 1020. ..	61
Tabela 8. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de testes PP para os inibidores F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN em meio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ HCl em aço carbono AISI 1020.....	63
Tabela 9. Taxas de corrosão na ausência e na presença dos inibidores e eficiências de inibição de corrosão a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ com variação do tempo de imersão.	64
Tabela 10. Resultados das taxas de corrosão em aço carbono AISI 1020 na ausência e na presença dos inibidores F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN, e das eficiências de inibição de corrosão (EI (%)) com 3 horas de imersão em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e variação de temperatura.	66
Tabela 11. Valores de E_a , $\Delta H_{\text{ads}}^\ddagger$ e $\Delta S_{\text{ads}}^\ddagger$ associados ao processo corrosivo do aço carbono AISI 1020 em meio de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, na ausência e na presença dos inibidores.	68
Tabela 12. Valores dos parâmetros obtidos para a isoterma de adsorção de Langmuir para os inibidores F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN em aço carbono AISI 1020 em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ utilizando os dados espectroscópicos de impedância eletrônica.	70
Tabela 13. Parâmetros eletrônicos de F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN obtidos pelo método semi-empírico PM6.	73
Tabela 14. Rendimentos, pontos de fusão e índices de refração para as iminochalconas sintetizadas.	99
Tabela 15. Principais deslocamentos químicos nos espectros de RMN de ^1H para as iminochalconas IM-A, IM-B e H-IM.	101
Tabela 16. Principais deslocamentos químicos nos espectros de RMN de ^{13}C para as iminochalconas IM-A, IM-B e IM-F.....	102
Tabela 17. Principais deslocamentos químicos nos espectros de RMN de ^1H para as iminochalconas Cl-IM, Br-IM-B e F-IM.....	103
Tabela 18. Principais deslocamentos químicos nos espectros de RMN de ^{13}C para as iminochalconas Cl-IM, Br-IM-B e F-IM.....	104
Tabela 19. Parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de impedância para o aço carbono AISI 1020 em solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de iminochalconas IM-A, IM-B e IM-F.....	106

Tabela 20. Parâmetros obtidos pelo método de LPR para aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L ⁻¹ na ausência e presença dos inibidores IM-A, IM-B e IM-F.	109
Tabela 21. Parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de impedância para o aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L ⁻¹ na ausência e presença das iminochalconas F-IM, Cl-IM e Br-IM.....	112
Tabela 22. Parâmetros obtidos pelo método de LPR para aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L ⁻¹ na ausência e presença dos inibidores Cl-IM, Fluor-IM e Br-IM.	113
Tabela 23. Resultados de perda de massa para aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L ⁻¹ na ausência e presença de IM-F e Cl-IM a 30 °C.....	115
Tabela 24. Parâmetros termodinâmicos para adsorção dos inibidores IM-F, IM-B, IM-A, Cl-IM, Br-IM e F-IM em HCl 1,0 mol L ⁻¹ em aço carbono AISI 1020.	117
Tabela 25. Resultados dos testes de perda de massa para aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1 mol L ⁻¹ na ausência e presença de IM-F e Cl-IM a 303, 313, 323, 333 K com um período de imersão de 3 h.	118
Tabela 26. Energia de ativação aparente (E_a), entalpia de ativação aparente de adsorção (ΔH^\ddagger) e entropia de ativação aparente (ΔS^\ddagger) associada a processos de corrosão do aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol L ⁻¹ , na presença e ausência de IM-F e Cl-IM na concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ mol L ⁻¹	120
Tabela 27. Propriedades eletrônicas de IM-A, IM-B e IM-C obtidas em nível B3LYP-D3/def2-TZVPP através do programa ORCA.....	124
Tabela 28. Taxa de corrosividade apresentada pelos solos avaliados.	128
Tabela 29. Taxa e eficiência de corrosão dos solos 237, 279 e 282 frente ao aço carbono AISI 1020 em H ₂ SO ₄ 1,0 mol L ⁻¹ obtidas em 3 e 6 meses de imersão.....	129

Listas de abreviações

AISI	American Iron and Steel Institute
b_a	Coefficiente anódico de Tafel
b_c	Coefficiente catódico de Tafel
CDCl₃	Clorofórmio Deuterado
CE	Contra-eletrodo
C_{dl}	Capacitância de dupla camada
d	Dupleto
E	Potencial de eletrodo
E_{corr}	Potencial de corrosão
E_{HOMO}	Energia do homo
EI	Eficiência de inibição
E_{LUMO}	Energia do lumo
ER	Eletrodo de referência
ET	Eletrodo de trabalho
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
f_{max}	Ângulo de fase máximo
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia
I	Corrente
i	Densidade de corrente
i_a	Densidade de corrente anódica
i_c	Densidade de corrente catódica
i_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
IV	Infravermelho
K_{ads}	Constante de Adsorção
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia
m	Multiplete
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
m	Massa perdida na presença do inibidor
m_0	Massa perdida na ausência do inibidor
$\eta\%$	Eficiência de inibição
η_{EIE}	Eficiência de inibição de EIE
η_{RPL}	Eficiência de inibição de RPL

η_p	Índice de Refração
OCP	Potencial de circuito aberto
PP	Polarização Potênciodina
R_{ct}	Resistência a Transferência de Carga
R_{ct}^0	Resistência a Transferência de Carga do Branco
R_p	Resistência de Polarização
R_p^0	Resistência de Polarização do Branco
RPL	Resistência a Polarização Linear
RMN ^1H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
RMN ^{13}C	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
s	Simpleto
SAE	Society of Automotive Engineers
t	Tripleto
w_{max}	Frequência angular
Z'	Componente real da impedância
Z''	Componente imaginário da impedância
Z_{im}	Componente imaginária
ΔG_{ads}	Variação da Energia Livre de Gibbs de Adsorção
μ	Momento dipolo
δ	Deslocamento químico
θ	Grau de cobertura do inibidor

Sumário

RESUMO	7
ABSTRACT.....	9
CAPÍTULO 1	22
A CORROSÃO, INIBIDORES DE CORROSÃO E TÉCNICAS DE AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA	22
RESUMO	23
ABSTRACT.....	24
INTRODUÇÃO	25
1. Corrosão	25
2. Aço carbono	26
3. Inibidores de corrosão	27
4. Técnicas Eletroquímicas	29
4.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)	30
4.2. Polarização Potenciodinâmica (PP)	31
4.3. Resistência a Polarização Linear (RPL)	32
5. Método gravimétrico	32
6. Fenômenos de adsorção	33
7. Avaliação da superfície metálica via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 35	
8. Modelagem molecular	35
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	36
Capítulo 2.....	40
β -Enaminoésteres como inibidores de corrosão do aço carbono em meio ácido.....	40
RESUMO	41
ABSTRACT.....	42
INTRODUÇÃO	43
OBJETIVOS	46
1. Objetivo geral.....	46
2. Objetivos específicos.....	46
MATERIAIS E MÉTODOS	47
1. Equipamentos	47
2. Reagentes e Solventes	47
3. Síntese	48
4. Caracterização	48

5. Purificação.....	49
6. Ensaios Eletroquímicos.....	50
6.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	51
6.2. Resistência à polarização linear (RPL)	51
6.3. Polarização potenciodinâmica (PP).....	51
7. Ensaio de perda de massa.....	52
8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	53
9. Cálculos teóricos.....	53
RESULTADOS E DISCUSSÃO	54
1. Síntese.....	54
2. Caracterização espectroscópica dos enaminoésteres.....	55
3. Ensaios eletroquímicos.....	57
3.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	57
3.2. Resistência a Polarização Linear (RPL).....	60
3.3. Polarização Linear (PP).....	62
4. Ensaio de perda de massa.....	64
5. Isoterma de Adsorção	68
6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	71
7. Cálculos teóricos.....	72
CONCLUSÕES.....	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	75
PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	81
1. Artigos	81
2. Capítulo de livro	81
Capítulo 3.....	82
Síntese e avaliação da atividade anticorrosiva de iminochalconas em meio ácido	82
RESUMO	83
ABSTRACT	84
INTRODUÇÃO	85
OBJETIVOS	91
1. Objetivo Geral	91
2. Objetivos Específicos.....	91
MATERIAIS E MÉTODOS	92
1. Equipamentos	92
2. Reagentes e solventes	92

3. Síntese.....	93
3.1. Síntese das iminochalconas IM-A, IM-B e IM-F.....	93
3.2. Síntese das iminochalconas F-IM, Cl-IM e Br-IM.....	93
4. Caracterização espectroscópica iminochalconas	94
5. Ensaios eletroquímicos.....	95
5.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	95
5.2. Resistência à polarização linear (RPL)	95
5.3. Polarização potenciodinâmica (PP).....	96
6. Perda de massa	96
7. Cálculos teóricos.....	96
7.1. Propriedades moleculares dos inibidores	97
7.2. Teoria funcional da densidade periódica (DFT) e a adsorção do inibidor na superfície do ferro	98
RESULTADOS E DISCUSSÃO	99
1. Síntese.....	99
2. Caracterização espectroscópica das iminochalconas	100
3. Ensaios eletroquímicos das iminochalconas A-IM, B-IM e F-IM.....	104
3.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	105
3.2. Resistência à polarização linear (RPL)	108
3.3. Polarização potenciodinâmica (PP).....	109
Ensaios eletroquímicos das iminochalconas Cl-IM, Fluor-IM e Br-IM.....	111
3.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).....	111
3.5. Resistência à polarização linear (RPL) dos inibidores Cl-IM, F-IM e Br-IM.....	112
3.6. Polarização Potenciodinâmica (PP) dos inibidores Cl-IM, Fluor-IM e Br-IM	113
4. Perda de massa para as iminochalconas IM-F e Cl-IM	114
5. Isotermas de adsorção	116
6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	120
7. Cálculos teóricos.....	121
7.1. Estrutura eletrônica e propriedades moleculares dos inibidores IM-A, IM-B e IM-F protonados	121
7.2. Adsorção dos inibidores IM-F, IM-B e IM-A.....	125
8. Perda de massa no solo	128
CONCLUSÕES.....	129
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	130
PRODUÇÃO CIENTÍFICA.....	137

ANEXOS.....	138
Anexo 1. Espectro de infravermelho do F-EN.....	138
Anexo 2. Espectro de RMN ¹H do F-EN.	139
Anexo 3. Espectro RMN¹³C do F-EN.	140
Anexo 4. Espectro de infravermelho do Cl-EN.	141
Anexo 5. Espectro de RMN ¹H do Cl-EN.....	142
Anexo 6. Espectro de RMN ¹³C do Cl-EN.....	143
Anexo 7. Espectro de infravermelho do Br-EN.....	144
Anexo 8. Espectro de RMN ¹H do Br-EN.	145
Anexo 9. Espectro de RMN ¹³C do Br-EN.	146
Anexo 10. Espectro de infravermelho do IM-A.....	147
Anexo 11. Espectro de RMN ¹H do IM-A.	148
Anexo 12. Espectro de RMN ¹³C do IM-A.	149
Anexo 13. Espectro de infravermelho do IM-B.....	150
Anexo 14. Espectro de RMN ¹H do IM-B.	151
Anexo 15. Espectro de RMN ¹³C do IM-B.	152
Anexo 16. Espectro de infravermelho do IM-F.	153
Anexo 17. Espectro de RMN ¹H do IM-F.....	154
Anexo 18. Espectro de RMN ¹³C do IM-F.....	155
Anexo 19. Espectro de infravermelho do Cl-IM.....	156
Anexo 20. Espectro de RMN ¹H do Cl-IM.	157
Anexo 21. Espectro de RMN ¹³C do Cl-IM.	158
Anexo 22. Espectro de infravermelho do Br-IM.	159
Anexo 23. Espectro de RMN ¹H do Br-IM.....	160
Anexo 24. Espectro de RMN ¹³C do Br-IM.....	161
Anexo 25. Espectro de infravermelho do F-IM.	162
Anexo 26. Espectro de RMN ¹H do F-IM.....	163
Anexo 27. Espectro de RMN ¹³C do F-IM.....	164

CAPÍTULO I

A CORROSÃO, INIBIDORES DE CORROSÃO E TÉCNICAS DE AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA

A CORROSÃO, INIBIDORES DE CORROSÃO E TÉCNICAS DE AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA

RESUMO

Corrosão é um processo espontâneo, definido como a deterioração de um material, em sua maioria metálico, que está constantemente transformando esses materiais de modo que a durabilidade e desempenho deixam de satisfazer aos fins a que se destinam. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o meio em que se encontra leva a alterações prejudiciais e indesejáveis, sofridas pelo material, tais como: desgaste, transformações químicas ou modificações estruturais, tornando o material inadequado para o uso. A corrosão é uma ocorrência muito difundida e rotineira, na medida em que ocorre, principalmente, com o ferro e suas ligas, alterando suas características e tornando-os inadequados para seu uso e finalidade. Há inúmeros métodos conhecidos e aplicados ao controle da corrosão, porém a determinação do método adequado depende previamente do mecanismo das reações envolvidas nos processos corrosivos, visto que este conhecimento já pode sugerir métodos adequados de prevenção e combate à corrosão. Os inibidores de corrosão são substâncias orgânicas ou inorgânicas, que quando adicionadas ao meio corrosivo, evitam ou diminuem o desenvolvimento das reações de corrosão. Esses inibidores normalmente são adsorvidos, fazendo um filme muito fino e persistente, o qual leva a uma diminuição na taxa de corrosão, devido ao abrandamento das reações anódicas, catódicas ou ambas. Para avaliar a eficiência de inibição além da técnica gravimétrica de perda de massa, são utilizadas técnicas eletroquímicas como espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), resistência de polarização linear (RPL), polarização potenciodinâmica (PP). A microscopia eletrônica de varredura e a modelagem molecular, também, são utilizadas para auxiliar no entendimento do processo de inibição da corrosão.

Palavras chaves: corrosão, eletroquímica, inibidor de corrosão.

ABSTRACT

Natural corrosion, as most is a material, its metallic way, which is being a spontaneous process, as most is a material, its metallic way. Among the materials conceived by interaction, the medium that in such cases, taken by the material and designed for use, the material designed for the use, the material designed for the project, the material designed for the use, the material designed for the project, the material designed for the project, the material designed for the project. Occurrence is an occurrence that occurs and that occurs routinely, as it occurs, with iron and its main characteristics, changing its characteristics and resources necessary for its use and purpose. There are known methods and applied to correction control, the mechanism for determining the correction method previously depends on the reactions to combat corrosive processes, since this knowledge can already suggest correction and protection methods. Exposure inhibitors are organic or inorganic substances that, when added to the additive, prevent or prevent the development of corrosion reactions. These inhibitors are normally adsorbed, making a very thin and persistent film, which leads to a decrease in the corrosion rate, due to the slowing down of anodic, cathodic or both reactions. To evaluate the electrochemical resistance, in addition to the gravimetric technique of mass loss, electrochemical techniques such as linear electrochemical impediment spectroscopy (EIE), resistance polarization polarization linear (RPL), polarization (PP) are used. The electronic and molecular microscans are used in understanding the modeling process of the modeling of weighting as well.

Keywords: corrosion, electrochemistry, corrosion inhibitor

INTRODUÇÃO

1. Corrosão

A corrosão pode ser definida, basicamente, como um processo natural que leva à deterioração de substâncias por meio de modificações químicas pelo meio, associadas ou não a esforços mecânicos (CHUNG *et al.*, 2020). Pelo fato de ser um processo espontâneo frequentemente encontram-se deteriorações em variados seguimentos, desde a indústria química e setor automobilístico, até na medicina e odontologia (GENTIL 2014). O processo envolve reações de oxidação e de redução (redox) que convertem o metal ou componente metálico em óxido, hidróxido ou sal (SILVA *et al.*, 2015).

Gentil (2014) relata sobre como a corrosão está intimamente ligada a economia, uma vez que existem custos para substituição, reparação e modificação de peças corroídas. Custos esses que são elevados e se dividem em perdas diretas e indiretas, estando as primeiras relacionadas aos custos na substituição de peças e na manutenção dos processos de proteção contra a corrosão, e as indiretas relacionadas à paralizações para limpeza, troca de peças e, também, relacionadas a contaminações.

De acordo com a Associação Brasileira de Corrosão (ABRACO, 2019) um estudo encomendado pelo Congresso Americano e elaborado pela CC Technologies Laboratories Inc., realizado entre 1999 e 2001, estimou que o custo total (direto e indireto) com corrosão foi na grandeza de US\$276 bilhões, o equivalente a 3,1% do PIB dos EUA. O mesmo estudo também analisou que, no Brasil, os custos com o combate a corrosão são da ordem de US\$121 bilhões, ou 1,38% do PIB americano, sendo assim poderiam ser economizados de 25 a 30% dos custos totais da corrosão.

Uma das formas de classificação da corrosão pode ser através do meio:

- Corrosão seca ou química, que ocorre na ausência de água e geralmente em elevadas temperaturas (Figura 1). O processo constitui no deslocamento de ânions do meio corrosivo e de cátions do metal, que se formam pela ação da temperatura. A movimentação dos íons ocorre através de uma película formada, e seu deslocamento pode ser do ânion para o metal, do cátion para o meio (catiônica), ou simultânea, sendo a catiônica mais comum devido ao fato de geralmente os íons metálicos serem menores que os ânions (NUNES, 2007).

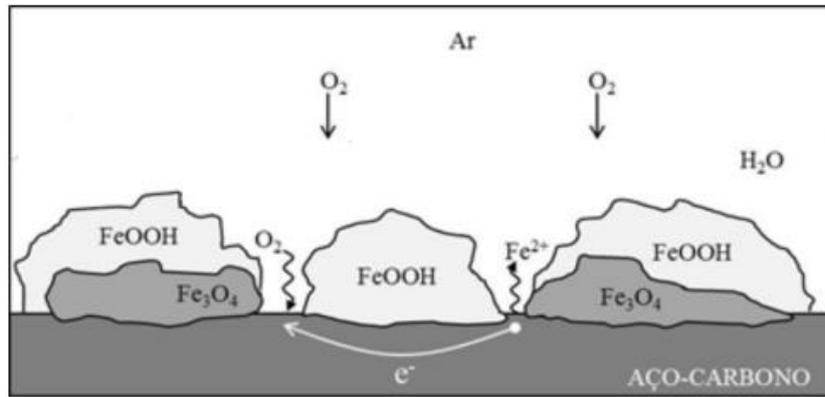


Figura 1. Representação esquemática do processo de corrosão atmosférica do aço-carbono (adaptado de NUNES, 2007).

- Corrosão aquosa ou eletrolítica, que ocorre na presença de água líquida com formação de pilhas ou células eletroquímicas (Figura 2). Assume-se atualmente que, em todos os casos de corrosão aquosa que a reação é essencialmente de natureza eletroquímica, indicando um fluxo de eletricidade entre áreas do metal através de uma solução aquosa condutora (RAMANATHAN, 1997).

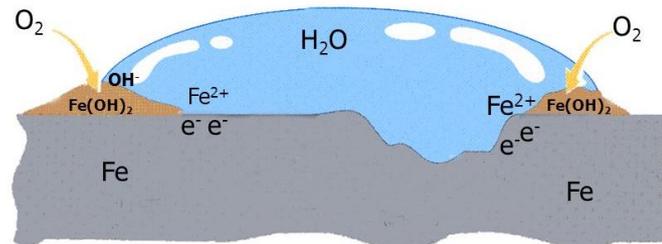


Figura 2. Representação esquemática do processo de corrosão eletroquímica do aço-carbono (adaptado de RAMANATHAN, 1997).

Schweitzer (2010) relata que os três principais motivos para que ocorra o desenvolvimento de métodos para o controle da corrosão são: economia, segurança e conservação. Contudo, para desenvolver metodologias para o combate e prevenção da corrosão, deve-se entender o meio corrosivo ao qual os materiais metálicos serão submetidos.

2. Aço carbono

Um dos materiais metálicos amplamente utilizado para estudos de corrosão é o aço carbono, que se trata de uma liga de ferro e carbono, adicionado de certos elementos residuais resultantes do processo de fabricação, como: silício e manganês, com teores de

0,30% no máximo (ARAÚJO, 2010). Aço carbono, uma liga de ferro com uma quantidade muito baixa de carbono, é um material versátil, fácil de usar e de relativo baixo custo. O baixo teor de carbono proporciona boa resistência e alta força mecânica, assim, o aço carbono ganhou grande importância em diversas áreas (VERMA *et al.*, 2016; OLASUNKANMI *et al.*, 2015).

A classificação do aço carbono se dá conforme a porcentagem de carbono e dureza, de acordo com a prática de desoxidação empregada na lingotagem do aço ou pelo teor de carbono. O aço que possui teor de carbono na faixa de 0,1-0,3% é classificado como baixo carbono, entre 0,30-0,85% é médio carbono e entre 0,85-1,5% é de alto carbono (SOUZA 1989).

No setor industrial, o aço carbono fica exposto a uma gama variada de condições como alteração de pH, temperatura, umidade, o que o torna suscetível a ataques corrosivos. (SHEETAL *et al.*, 2022).

Nesta tese o aço estudado foi o de baixo carbono AISI 1020, conforme Tabela 1. Este aço é utilizado em grandes quantidades, particularmente em peças de grandes dimensões, que não podem ser facilmente submetidas a tratamento térmico, como: tubulações, pontes, edifícios entre outros (ARAÚJO, 2010).

T

Tabela 1. Percentual de carbono(%) dos tipos de aço carbono.

SAE-AISI ^a	C	SAE -AISI	C
1008	0,10 máximo	1017	0,15-0,20
1009	0,15 máximo	1020	0,18-0,23
1010	0,08-0,13	1023	0,20-0,25
1012	0,10-0,15	1025	0,22-0,28

^a AISI - American Iron and Steel Institute/ Society of Automobile Engineers (SAE)

Tendo em vista essas questões, há uma demanda para pesquisar tais métodos que ajudam a resolver o grande problema da corrosão. Considerando o custo-benefício e facilidade de uso, o desenvolvimento de inibidores de corrosão é considerado uma das principais metodologias para a prevenção da corrosão (SARANYA *et al.*, 2016).

3. Inibidores de corrosão

Os inibidores de corrosão provaram ser um dos melhores métodos de prevenção da corrosão em comparação com outras metodologias pois possibilitam o uso de compostos mais baratos em diferentes ambientes corrosivos (NKUNA *et al.*, 2020). São amplamente utilizados em vários segmentos industriais, tais como, o setor de autopeças,

a aviação, a construção civil, os minerodutos e, sobretudo, a indústria de petróleo e gás (FINŠGAR *et al.*, 2014).

Trata-se de compostos químicos que adicionados, continuamente ou intermitentemente, em determinada concentração, retardam ou interrompem o processo corrosivo, mantendo a taxa de corrosão em valores mínimos bloqueando as reações anódicas e/ou catódicas quando um metal estiver em contato com um meio agressivo (UMOREN *et al.*, 2019; WEI *et al.*, 2020).

Os inibidores de corrosão podem ser classificados de diversas formas, entre as quais, pode-se destacar, aquelas baseadas na composição (inibidores inorgânicos e orgânicos) e no comportamento (anódicos, catódicos e de adsorção), conforme ilustrado na Figura 3 (GENTIL 2014).

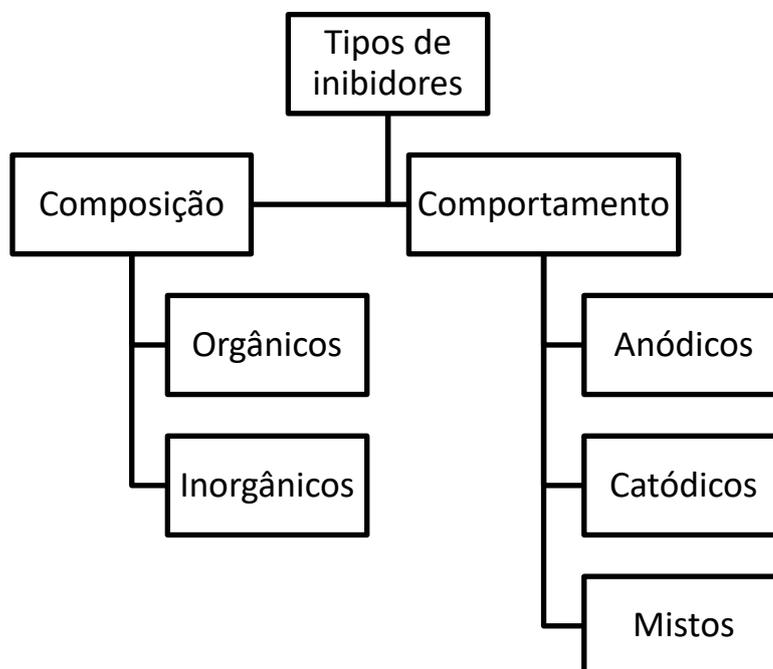


Figura 3. Classificação dos inibidores de corrosão de acordo com sua composição e comportamento.

Em relação ao comportamento, os inibidores catódicos atuam retardando a reação catódica ou precipitando seletivamente áreas catódicas para limitar a difusão de espécies redutoras para a superfície (UMOREN *et al.*, 2019). Quando a reação catódica é afetada, o potencial de corrosão é alterado para valores mais negativos. Já os inibidores anódicos atuam reprimindo as reações anódicas, ou seja, retardam ou impedem a reação de corrosão. Além disso, a adição desses inibidores acarreta o deslocamento do potencial de corrosão do metal para valores mais positivos e diminui o valor da

densidade de corrente de corrosão. Sendo assim, os inibidores mistos retardam ou inibem ambas as reações (MARZORATI, VEROTTA & TRASATTI, 2019).

Em relação a composição os inibidores podem ser classificados como orgânicos e inorgânicos. Numerosos inibidores orgânicos têm sido estudados para explicar a ação inibidora de corrosão do aço carbono em meio ácido, visando o desenvolvimento de um inibidor não tóxico e ecologicamente correto, preferencialmente biodegradável, uma vez que são menos prejudiciais ao meio ambiente (UGI, MBANG & IKEUBA, 2018; CHIGONDO & CHIGONDO, 2016).

Os inibidores orgânicos são compostos constituídos de insaturações e/ou grupos fortemente polares responsáveis por efeitos quelantes, por exemplo, no processo de adsorção química. Esses compostos possuem a presença de átomos doadores de elétrons, como o nitrogênio, oxigênio ou enxofre, que transferem esses elétrons para a superfície metálica, formando uma ligação covalente coordenada. Sendo assim, o metal atua como eletrófilo, enquanto os heteroátomos (com pares de elétrons disponíveis) atuam como nucleófilos. Esta adsorção também é favorecida pela planaridade das estruturas moleculares, e isto acaba bloqueando os sites ativos do metal, reduzindo assim a taxa de corrosão (FRAUCHES-SANTOS, *et al.*, 2014; CHUNG *et al.*, 2020).

Gentil (2014) lista quatro aspectos que devem ser considerados para que a utilização de um inibidor obtenha sucesso, são eles: a causa da corrosão no sistema, a viabilidade econômica do uso do inibidor, as propriedades e os mecanismos de ação do inibidor a ser usado, e as condições de aplicação e controle do inibidor.

4. Técnicas Eletroquímicas

A corrosão do metal ocorre sempre que há uma interação de duas ou mais reações eletroquímicas diferentes na superfície do material, quando o metal é mergulhado em uma solução eletrolítica inicia-se de forma rápida uma troca de íons metálicos entre a fase aquosa e a fase metálica. Por isso, se torna essencial que técnicas sejam empregadas visando a melhor compreensão do mecanismo de corrosão (CAI, WEN & JIN, 2017). Dentre essas técnicas destacam-se as eletroquímicas, como a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Polarização Potenciodinâmica (PP) e a Resistência a Polarização Linear (RPL), além das técnicas de: perda de massa, modelagem molecular e a microscopia eletrônica de varredura (MEV), também empregadas na avaliação da corrosão, técnicas essas que serão apresentadas nos próximos tópicos.

4.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Trata-se de uma técnica não destrutiva que consiste em se aplicar um potencial de eletrodo de corrente alternada, com diferentes valores de frequências. Através do uso desta técnica os processos que acontecem na interface metal/eletrólito, como a adsorção e a resistência à transferência de carga podem ser identificadas, permitindo assim, a estimativa da eficiência de um inibidor (GOULART *et al.*, 2013).

É uma técnica excelente e já estabelecida para caracterização de sistemas eletroquímicos por não se alterar no tempo que a medida é realizada, ou seja, é considerada uma técnica de estado estacionário (CARVALHO *et al.*, 2006). Esse método apresenta diversas vantagens em relação às técnicas de corrente contínua, sendo elas: i) utilização de sinais muito pequenos que não perturbam as propriedades do eletrodo; ii) possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade; iii) resistência de polarização e a capacitância da dupla camada elétrica podem ser determinadas em uma mesma medida.

Os diagramas mais utilizados para interpretação das informações obtidas no ensaio de impedância eletroquímica são os Nyquist (Figura 4) e de Bode (Figura 5). O primeiro, diagrama de Nyquist, relaciona a componente imaginária (Z'') *versus* a componente real (Z'), medidas em diferentes frequências (ω).

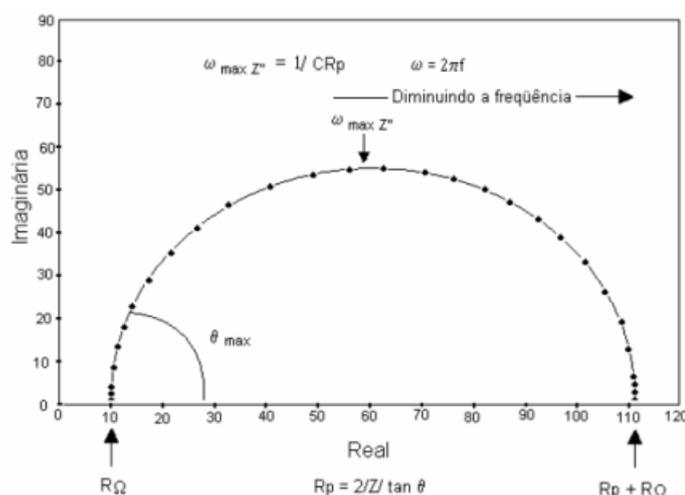


Figura 4. Representação do gráfico de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo (SANTOS, 2013).

O Diagrama de Bode (B) apresenta o logaritmo do módulo da impedância *versus* o logaritmo da frequência ($\log |Z| \times \log \omega$), e a diferença de fase *versus* o logaritmo da frequência, como visto na Figura 5 (CARBAJO, 2016).

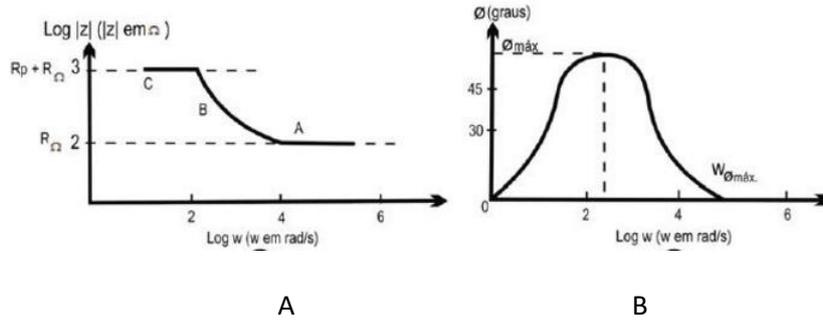


Figura 5. Diagrama de Bode representando a impedância (módulo e ângulo de fase) de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular (adaptado de CARBAJO, 2016).

No diagrama de Bode distingue-se claramente a região de alta frequência (Figura 5A, região A), caracterizada pela presença de películas de passivação e outros tipos de revestimento sobre a superfície, a região de frequência média (Figura 5A, região B), que reflete a mudança de condutividade elétrica do revestimento durante exposição em meio corrosivo e, finalmente, a região de baixa frequência (Figura 5A, região C), onde a reação de corrosão na interface metal/revestimento pode ser estudada (CARBAJO, 2016; RIBEIRO *et al.*, 2015).

4.2. Polarização Potenciodinâmica (PP)

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal em um potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão é de interesse tanto prático quanto teórico. Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial de eletrodo diferente do de corrosão é necessário fazer uso de um equipamento eletrônico denominado potenciostato, através do qual é possível medir a corrente (I) resultante da polarização e registrá-la em função do potencial. Na polarização potenciodinâmica varia-se, continuamente, o potencial de eletrodo E , e registra-se a variação de corrente (WOLYNEC, 2003).

A polarização potenciodinâmica é uma técnica empregada para obter informações sobre o comportamento eletroquímico na interface metal/eletrólito, tais como: potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (j_{corr}), resistência a polarização (R_p), taxa de corrosão (TC) numa extensa faixa de potencial entre outros (UGI & MAGU, 2017).

As curvas de polarização potenciodinâmica são muito úteis para o estudo da corrosão, principalmente quando se quer avaliar o desempenho de um inibidor.

Fornecem, também, outros dados relativos ao mecanismo de ação eletroquímica sob o eletrodo no eletrólito, dentre eles a densidade de corrente anódica e a densidade de corrente catódica (MENNUCCI, 2006).

As curvas de polarização devem ser representadas em um gráfico $E \times \log |i|$, para facilitar a obtenção da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), determinada através da extrapolação da reta de Tafel até o potencial de corrosão (E_{corr}) (MENNUCCI, 2006), como mostra a Figura 6.

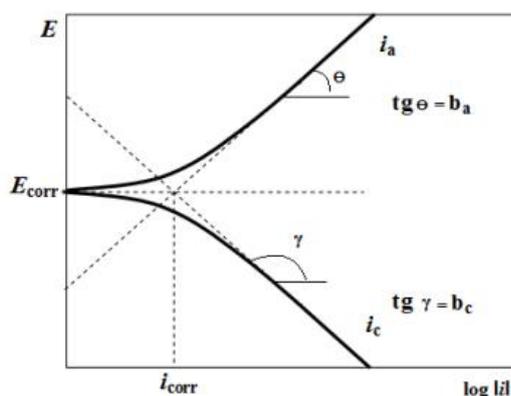


Figura 6. Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão (MENNUCCI, 2006).

4.3. Resistência a Polarização Linear (RPL)

O método de resistência de polarização linear (RPL) determina a resistência efetiva na interface metal-solução, em baixas frequências, onde a capacitância da dupla camada não contribui significativamente para a corrente. Esse método está relacionado com taxa de corrosão generalizada dos metais no potencial de corrosão, ou próximo dele. O método de polarização linear apresenta uma vantagem quando comparada ao método de extrapolação de Tafel, pois não é necessário aplicar potenciais muito afastados do potencial de corrosão, sendo valores de ΔE (em módulo) até 50 mV, ou menores, suficientes (FERREIRA, 2012).

5. Método gravimétrico

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 feita com o auxílio da técnica de Perda de Massa, comparando a

velocidade de corrosão de vários materiais após imersão em determinado meio corrosivo (GOULART *et al.*, 2013).

Dessa forma, o estudo de um inibidor pode começar pelo auxílio do ensaio gravimétrico de perda de massa, onde é possível comparar a velocidade de corrosão de utilizando diferentes inibidores, após imersão em determinado meio corrosivo (GENTIL, 2014). Neste caso, as amostras são imersas em meio corrosivo, podendo ser: solução ácido, básico ou neutro (salina) ou determinado solo a ser estudado, na presença e na ausência dos compostos inibidores, verificando-se a massa perdida nas duas condições (YAN *et al.*, 2017).

6. Fenômenos de adsorção

A adsorção de um inibidor à superfície metálica pode ser descrita através de mecanismos físicos ou químicos. Tal adsorção é comumente definida pelo grau de cobertura (θ), que pode ser obtido por diferentes formas, entre elas a variação na resistência de polarização de uma superfície na presença e na ausência de inibidor (solução do branco) medido pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e/ou pela técnica gravimétrica de perda de massa.

Para obtenção dessas informações, a interação entre um inibidor e a superfície metálica, utiliza-se isotermas de adsorção que podem ser de diferentes tipos como, por exemplo, a isoterma de Langmuir, Freundlich, Temkin, Frumkin entre outras, dependendo das características de cada inibidor (LI *et al.*, 2012).

A isoterma de Freundlich trata-se de um modelo empírico aplicado a sistemas não ideais e que foi proposto em 1907 por Freundlich, o pioneiro em propor a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução. O modelo de Freundlich corresponde a uma distribuição exponencial de calores de adsorção usado para descrever a adsorção em multicamadas em sistemas heterogêneos. É representada por uma equação empírica que pode ser linearizada através da Equação 1 (SABER-SAMANDARI e HEYDARIPOUR, 2015).

$$\log qe = \log K_F + nCe \quad (1)$$

onde, qe : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}); Ce : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}); n : constante relacionada com a intensidade de adsorção; K_F : constante relacionada com a capacidade de adsorção de Freundlich (mg g^{-1}) (L mg^{-1})^{1/n}.

A Isoterma de Temkin baseia-se no fato do calor de adsorção ou termo de afinidade do íon pela superfície adsorvente decrescer, linearmente, com o aumento do

recobrimento da superfície. O modelo de Temkin é uma equação que tem dois parâmetros que apresenta como características a distribuição uniforme das energias de ligação. Assim, a isoterma de Temkin assume que o calor no processo de adsorção segue uma tendência linear e não logarítmica como demonstrado no modelo de isoterma de Freundlich (FOO & HAMEED, 2010). O modelo da isoterma de Temkin é apresentado na sua forma linearizada pela Equação 2.

$$q_e = B \ln(K_t) + B \ln(c_e) \quad (2)$$

onde K_t corresponde a constante de ligação de equilíbrio da isoterma de Temkin ($L \text{ g}^{-1}$); q_e : quantidade de soluto adsorvido (mg g^{-1}); C_e : concentração de equilíbrio em solução (mg L^{-1}) e B é a constante do calor de adsorção (J mol^{-1}).

A isoterma de Langmuir assume que a adsorção máxima é atingida quando as moléculas do composto adsorvido saturam a monocamada da superfície do adsorvente. Esse tipo de isoterma apresenta os seguintes pressupostos: as moléculas que irão adsorver aderem a superfície do adsorvente em sítios definidos e localizados; a adsorção ocorre uniformemente na superfície do adsorvente que contém números finito de sítios idênticos; os sítios presentes na superfície do adsorvente têm energia equivalente e as moléculas adsorvidas não interagem umas com as outras; cada sítio adsorptivo comporta uma molécula adsorvida. É o modelo mais simples utilizado para representar a adsorção em monocamada, que indica que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, e cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula do inibidor, não podendo ocorrer nenhuma interação entre as moléculas do inibidor (KICIR *et al.*, 2016). Esse modelo pode ser representado pela equação 3.

$$\frac{c}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (3)$$

onde K_{ads} = constante de adsorção de equilíbrio, C = concentração de inibidor e θ = grau de cobertura. O grau de cobertura (θ) é diretamente proporcional à eficiência de inibição de corrosão, e pode ser calculado de acordo com a Equação 4.

$$\theta = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \quad (4)$$

onde R_{ct} = resistência de transferência de carga para o agente inibidor e R_{ct}^0 = resistência de transferência de carga para a solução em branco.

A isoterma de Frumkin é um modelo que otimizou o de Langmuir, reduzindo alguns parâmetros. Esse modelo correlaciona à densidade superficial adsorvida com a concentração da espécie química investigada na solução. A cobertura da monocamada não é considerada ideal, o que permite interações atrativas entre cadeias ou interações

repulsivas entre grupos polares. A isoterma de Frumkin pode ser representada pela equação 5 (MOURA *et al.*; 2013).

$$\log \left(\frac{\theta}{(1-\theta)/C} \right) = \log K + g\theta \quad (5)$$

onde θ é o grau de cobertura, C a concentração do inibidor; K a constante de equilíbrio de adsorção e g o grau de interação lateral entre as moléculas adsorvidas.

7. Avaliação da superfície metálica via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta útil para analisar estruturas de superfície de materiais naturais e artificiais (YAN *et al.*, 2017).

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. As imagens fornecidas pelo MEV possuem caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons (MICROLAB, 2017).

Esse equipamento consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada (HASCHKE & BOEHM, 2017).

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 (VALBON, NEVES & ECHEVARRIA, 2017).

8. Modelagem molecular

A modelagem molecular é uma técnica muito versátil que pode ser utilizada para diversos fins, dentre eles a predição da atividade anticorrosiva e a correlação da eficiência da inibição de corrosão de determinado composto com sua estrutura molecular.

Com o auxílio desta técnica têm sido estudados vários parâmetros físico-químicos como a energia do orbital de fronteira ocupado de mais alta energia (E_{HOMO}), energia do orbital de fronteira desocupado de mais baixa energia (E_{LUMO}), a diferença de energia entre esses orbitais ($\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$) e momento de dipolo (μ) entre outros (RODRIGUES, 2015).

Neste trabalho de tese foram utilizadas duas metodologias distintas: na primeira empregou-se o programa SPARTAN-14 para análise das conformações dos compostos sintetizados e, posteriormente, avaliação de como a eficiência desses compostos estariam relacionados com sua geometria espacial. E a segunda metodologia para o estudo teórico envolveu as energias de interação entre cada molécula de inibidor de corrosão adsorvido na superfície de ferro, utilizando o programa ORCA. Essas duas metodologias de estudos visam correlacionar às propriedades moleculares calculadas com as eficiências de inibição da corrosão encontradas experimentalmente, em busca de informações que explicassem a atividade inibitória apresentada por cada molécula e entender a interação entre o metal e a superfície (MENDONÇA *et al.*, 2017).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARAÚJO, D. M. **Estudo da corrosão no aço carbono 1020 protegido com óleo de coco saponificado: análise físico-química do comportamento químico do tensoativo**. 2010, 71 f.. Dissertação (mestrado), Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte.

CAI, S.; WEN, L.; JIN, Y. A comparative study on corrosion kinetic parameter estimation methods for the early-stage corrosion of Q345B steel in 3.5wt% NaCl solution. *International Journal of Minerals. Metallurgy and Materials*, v. 4, n. 10, p. 1112, 2017.

CARBAJO, D.C.S. **Espectroscopia de impedancias aplicada a dispositivos semicondutores**. Universidade Politécnica da Catalunha. Dissertação de mestrado, 2016.

CHIGONDO, M.; CHIGONDO, F. Recent natural corrosion inhibitors for mild steel: An overview. *Journal of Chemistry*, v. 2016, p. 6208937, 2016.

CHUGH, B.; SINGH, A. K.; CHAOUIKI, A.; SALGHI, R.; THAKUR, S.; PANI, B. A comprehensive study about anti-corrosion behaviour of pyrazine carbohydrazide: Gravimetric, electrochemical, surface, and theoretical study. *Journal of Molecular Liquids*, v. 299, p. 112160, 2020.

FERREIRA, L.R.M; **Avaliação da Corrosão por Fluxo do Aço AISI 1020 em Solução de NaHCO₃ Saturada de CO₂**. Tese de Doutorado, UFPR, 2012.

- FINŠGAR, M.; JACKSON, J. Application of corrosion inhibitors for steels in acidic media for the oil and gas industry: A review. **Corrosion Science**, v. 86, p. 17–41, 2014.
- FOO, K. Y.; HAMEED, B. H. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. **Chemical Engineering Journal**, v. 156, p. 2-10, 2010.
- FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. A corrosão e os agentes anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 293-309, 2014.
- GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.
- 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**, 67, 281-291, 2013.
- HASCHKE, M.; BOEHM, S. Chapter One – Micro-XRF in scanning electron microscopes. **Advances in Imaging and Electron Physics**, 199, 1-60, 2017.
- KICIR, N.; TANSUĞ, G.; ERBIL, M.; TÜKEN, T. Investigation of ammonium (2,4-dimethylphenyl)-dithiocarbamate as a new, effective corrosion inhibitor for mild steel. **Corrosion Science**, v. 105, p. 88–99, 2016.
- LI, X.; DENG, S.; FU, H. Allyl thiourea as a corrosion inhibitor for cold rolled steel in H₃PO₄ solution, **Corrosion Science**, v. 55, p.280-288, 2012
- MARZORATI, S.; VEROTTA, L.; TRASATTI S. P. Green corrosion inhibitors from natural sources and biomass wastes. **Molecules**, v. 24, n. 1, p.48, 2019.
- MENDONÇA, G. L. F.; COSTA, S. N.; FREIRE, V. N.; CASCIANO, P. N. L.; CORREIA, A. N.; LIMA-NETO, P. Understanding the corrosion inhibition of carbon steel and copper in sulphuric acid medium by amino acids using electrochemical techniques allied to molecular modelling methods. **Corrosion Science**, v. 115, p. 41–55, 2017.
- 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.
- MICROLAB – Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto - <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm> - acessado em junho de 2017.
- 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, p. 59-62, 2013.
- NKUNA, A. A.; AKPAN, E. D.; OBOT, I. B.; VERMA, C.; EBENSO, E. E.; MURULANA, L. C. Impact of selected ionic liquids on corrosion protection of mild steel in acidic medium: experimental and computational studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 314, p. 113609, 2020.

- NUNES, Laerce de Paula. **Fundamentos de Resistência à Corrosão**. Rio de Janeiro: Ed. Interciência: IBP: ABRACO, 2007.
- OLASUNKANMI, L. O.; OBOT, I. B.; KABANDA, M. M.; EBENSO, E. E. Some quinoxalin-6-yl derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid: experimental and theoretical studies. **Journal of Physical Chemistry C**, v.119, p. 16004–16019, 2015.
- RAMANATHAN, L. V. **Corrosão e seu Controle**. 3. ed. Hemus, 1997.
- RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete. **IBRACON Structures and Materials Journal**, 8, 539-546, 2015.
- RODRIGUES, A.V. **Síntese e avaliação anticorrosiva experimental e teórica de tiouréias assimétricas derivadas da benzil e fenetilamina**. Dissertação de mestrado, UFRRJ, 2015.
- SABER-SAMANDARI, S.; HEYDARIPOUR, J. Onion membrane: An efficient adsorbent for decoloring of wastewater. **Journal of Environmental Health Science & Engineering**, v. 13, p. 16, 2015.
- SANTOS, C.F. **Síntese, avaliação experimental e teórica da atividade anticorrosiva de cloridratos de 4-fenil-5-(X-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas**. Dissertação de Mestrado, UFRRJ, 2013.
- SARANYA, J.; SOWMIYA, M.; SOUNTHARI, P.; PARAMESWARI, K.; CHITRA, S.; SENTHILKUMAR, K. N-Heterocycles as corrosion inhibitors for mild steel in acid medium. **Journal of Molecular Liquids**, v. 216, p. 42–52, 2016.
- SCHWEITZER, PHILIP A. **Fundamentals of corrosion**, 2010, Ed. CRC Press.
- SHEETAL; SENGUPTA, S.; SINGH, M.; THAKUR, S.; PANI, B.; BANERJEE, P.; KAYA, S.; SINGH, A. K. An insight about the interaction of aryl benzothiazoles with mild steel surface in aqueous HCl solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 354, p. 118890, 2022.
- SILVA, M. V. F.; PEREIRA, M. C.; CODARO, E. N.; ACCIARI, H. A. Corrosão do aço-carbono: uma abordagem do cotidiano no ensino de química. **Química Nova**, v. 38, p. 293-296, 2015.
- SOUZA, S. A. **Composição química dos aços**. São Paulo: Edgard Blucher Ltda, 1989.
- UGI, B.U.; MAGU, T.O. Inhibition, adsorption and thermodynamic investigation of iron corrosion by green inhibitors in acidic medium. **International Journal of Science & Technoledge**, v. 5, p. 56–64, 2017.
- UGI, B. U.; MBANG, O.; IKEUBA, A. Inhibition efficiency of ecofriendly green inhibitors (ocimum tenuiflorum phytochemicals) on corrosion of high carbon steel in HCl environment. **Journal of Advanced Electrochemistry**, v. 4, p.158–161, 2018.

UMOREN, S. A. et al. Critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 25(76), p. 91-115, 2019.

VALBON, A.; NEVES, M. A.; ECHEVARRIA, A.; Experimental and theoretical evaluation of asymmetric thioureas on the corrosion of carbon steel in acidic medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, p. 3072-3087, 2017.

VERMA, C.; OLASUNKANMI, L. O.; OBOT, I. B.; EBENSO, E. E.; QURAIISHI, M. A. 2, 4-Diamino-5-(phenylthio)-5h-chromeno [2, 3-b] pyridine-3-carbonitriles as green and effective corrosion inhibitors: gravimetric, electrochemical, surface morphology and theoretical studies. **RSC Advances** v. 6, p. 53933–53948, 2016,

WEI, H.; HEIDARSHENAS, B.; ZHOU, L.; HUSSAIN, G.; LI, Q.; OSTRIKOV, K. Green inhibitors for steel corrosion in acidic environment: State-of-art. **Materials Today Sustainability**, v. 10 p. 100044, 2020.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, EdUSP, 2003.

YAN, S.; ADEGBULE, A.; KIBBEY, T.C.G. A hybrid 3D SEM reconstruction method optimized for complex geologic material surfaces. **Micron Journal**, 99, 26-31, 2017.

CAPÍTULO II

β -ENAMINOÉSTERES COMO INIBIDORES DE CORROSÃO DO AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO

β -Enaminoésteres como inibidores de corrosão do aço carbono em meio ácido

RESUMO

O processo corrosivo afeta diversos materiais, dentre eles os metais, e isto interfere drasticamente em inúmeras áreas de produção, desde a indústria química e setor automobilístico, até na medicina e odontologia. Com isso, a corrosão está diretamente ligada aos elevados custos com substituição de peças e manutenção de equipamentos, fomentando assim a busca por técnicas de inibição desse processo oxidativo. Sendo assim, este Trabalho de Tese teve como objetivo a síntese de quatro β -enaminoésteres derivados da anilina, com potencial atividade anticorrosiva frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de ácido clorídrico 1,0 mol L⁻¹. A rota de síntese foi através da reação do acetoacetato de etila com a amina correspondente (anilina, 4-fluoranilina, 4-cloro-anilina e 4-bromo-anilina), na presença de ácido acético glacial e peneira molecular, utilizando etanol como solvente em 24 horas de reação, obtendo-se três deles em forma de óleo (H-EN, Cl-EN e F-EN) e um como sólido (Br-EN), em rendimentos na faixa de 68 a 81%. Suas caracterizações ocorreram através do índice de refração dos óleos e do ponto de fusão do sólido, além de técnicas espectroscópicas de Infravermelho, RMN ¹H e ¹³C. A avaliação da atividade anticorrosiva dos compostos foi realizada por meio de técnicas eletroquímicas: espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), resistência a polarização linear (RPL) e polarização potenciodinâmica (PP). Os resultados de perda de massa concluíram boa atividade frente ao aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹, sendo o F-EN o que apresentou melhor eficiência de inibição da corrosão, com 98%, a 30 °C em 24 horas de imersão, e as melhores eficiências de inibição a 40 °C e 50 °C. Estes resultados também proporcionaram os cálculos dos parâmetros físico-químicos de E_a , ΔH_{ads}^\ddagger e ΔS_{ads}^\ddagger , que confirmaram a inibição da corrosão quando comparados com a ausência do inibidor. Utilizou-se, também, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para comparar a superfície do metal com e sem o inibidor. Os resultados dos ensaios eletroquímicos foram satisfatórios, destacando-se 85% de eficiência para o F-EN, que foi o inibidor mais eficiente da série. O MEV foi realizado apenas com o branco e com a adição do inibidor F-EN, e permitiu a visualização das superfícies metálicas, mostrando uma melhor proteção anticorrosiva com a adição do inibidor sintetizado. Com isso, os enaminoésteres derivados da anilina estudados podem ser uma opção promissora para a prevenção da corrosão do aço carbono AISI 1020 em meio ácido. Cálculos teóricos foram realizados através do programa SPARTAN 14, corroborando com os dados experimentais.

Palavras chave: enaminoésteres, inibidores de corrosão, eficiência.

ABSTRACT

The corrosive process affects several materials, including metals, and this interferes drastically in numerous areas of production, from the chemical industry and the automotive sector to medicine and dentistry. As a result, corrosion is directly linked to the high costs of replacing parts and maintaining equipment, thus encouraging the search for techniques to inhibit this oxidative process. Therefore, this Thesis Work aimed at the synthesis of four β -enaminoesters derived from aniline, with potential anticorrosive activity against AISI 1020 carbon steel in 1,0 mol L⁻¹ hydrochloric acid medium. The synthesis route was through the reaction of ethyl acetoacetate with the corresponding amine (aniline, 4-fluoranyl, 4-chloro-aniline and 4-bromo-aniline), in the presence of glacial acetic acid and molecular sieve, using ethanol as solvent in 24 hours of reaction, obtaining three of them in the form of oil (H-EM, Cl-EM and F-EM) and one as a solid (Br-EM), in yields ranging from 68 to 81%. Their characterizations occurred through the refractive index of the oils and the melting point of the solid, in addition to spectroscopic techniques of Infrared, NMR 1H and 13C. The evaluation of the anticorrosive activity of the compounds was performed using electrochemical techniques: electrochemical impedance spectroscopy (EIS), linear polarization resistance (LPR) and potentiodynamic polarization (PP). The mass loss results concluded good activity against AISI 1020 carbon steel in 1.0 mol L⁻¹ HCl solution, with F-EN showing the best corrosion inhibition efficiency, with 98% at 30 °C in 24 hours of immersion, and the best inhibition efficiencies at 40 °C and 50 °C. These results also provided the calculation of the physicochemical parameters of E_a , $\Delta H^{\#}_{ads}$ and $\Delta S^{\#}_{ads}$, which confirmed the inhibition of corrosion when compared with the absence of the inhibitor. Scanning Electron Microscopy (SEM) was also used to compare the metal surface with and without the inhibitor. The results of the electrochemical tests were satisfactory, highlighting 85% efficiency for F-EN, which was the most efficient inhibitor of the series. The SEM was performed only with the blank and with the addition of the F-EN inhibitor, and allowed the visualization of the metallic surfaces, showing a better anticorrosion protection with the addition of the synthesized inhibitor. Thus, the enaminoesters derived from aniline studied may be a promising option for the prevention of corrosion of AISI 1020 carbon steel in acidic medium. Theoretical calculations were performed using the SPARTAN 14 program, corroborating the experimental data.

Keywords: enaminoesters, corrosion inhibitors, efficiency.

INTRODUÇÃO

A corrosão é o processo de deterioração espontânea de um material que atinge diversos segmentos industriais globalmente, causando grandes problemas econômicos como substituição de equipamentos, reposição de peças entre outros, e por isso necessita de investigação para seu controle (YANG *et al.*, 2019; ALAMBRI & OBOT, 2019). Em decorrência das propriedades mecânicas do aço carbono, baixo custo, e por ser de fácil manuseio, geralmente é utilizado em diferentes indústrias como produção, processamento químico, transporte de petróleo e refino; ficando assim expostas a sais, gases e ácidos e, conseqüentemente, condicionada a diversos processos corrosivos (AYUKAYEVA *et al.*, 2019). Sua suscetibilidade à corrosão reforça a importância do desenvolvimento de novos métodos eficientes de combatê-la; entretanto, a eficiência da remediação ou prevenção está condicionada à compreensão e caracterização dos diversos meios corrosivos responsáveis pela deterioração do material, bem como ao conhecimentos dos mecanismos envolvidos (TAVAKKOLI *et al.*, 2018; SARGHAD, DEL AGUILA & WILL, 2019).

Embora existam vários métodos de proteção contra o ambiente corrosivo, o uso de inibidores de corrosão tem sido amplamente utilizado devido ao baixo custo, processo simples, forte adaptabilidade e eficiência econômica. Os inibidores são substâncias orgânicas ou inorgânicas que podem prevenir, reduzir ou eliminar a corrosão, retardando a reações anódicas e/ou catódicas na superfície do metal (FERNANDES *et al.*, 2019).

O uso de moléculas orgânicas como inibidores já é amplamente estudado e uma alternativa promissora, pois se associam ao metal por meio de adsorção, protegendo a superfície (CHEN *et al.*, 2019; AHMED *et al.*, 2019). A adsorção física envolve, entre outras interações, interação eletrostática entre as moléculas inibidoras e a superfície do metal, enquanto a adsorção química envolve a divisão de carga ou transferência de elétrons da molécula orgânica para a superfície do metal, ligando seus pares de elétrons aos orbitais *d* dos átomos de Fe na superfície do metal, por uma ligação coordenada, e assim causando o recobrimento da superfície metálica (JU *et al.*, 2018; FRAUCHES-SANTOS *et al.*, 2014).

Os β -enaminoésteres são representantes comuns da classe das enamionas, que se refere a compostos que possuem as ligações conjugadas (N-C=C-C=O), combinando a nucleofilicidade das enaminas com a eletrofilicidade das enonas, sendo assim

considerados intermediários muito versáteis (ZHOU *et al.*, 2018). Esses compostos possuem estruturas com efeitos aceptor-doador eletrônico, e sua ação reativa se deve ao efeito de ressonância das porções acil e amino na ligação dupla, onde o deslocamento dos elétrons π resultante desse efeito leva a uma notável polarização dos carbonos olefínicos. Esses compostos são considerados potenciais inibidores de corrosão devido à sua semelhança estrutural com as bases de Schiff.

As bases de Schiff apresentam atividade anticorrosiva bem descrita na literatura como o estudo de Heydari (2018) que investigou duas substâncias dessa classe como inibidoras de corrosão contra aço carbono em HCl com 97% e 88% de eficiências.

β -Enaminoésteres são considerados compostos etilenos capto-dativos típicos, devido ao efeito mesomérico dos substituintes acil e amino conjugados a ligação dupla (o que também é denominado efeito “push-pull” de elétrons). A deslocalização de elétrons π , decorrente deste efeito, tem como consequência uma notável polarização destes carbonos olefínicos conferindo a estes compostos uma natureza reativa distinta (pela estabilização de seus estados de transição polares) (Figura 7). Devido à sua estrutura bidentada e insaturada, enaminoésteres são capazes de formar quelatos estáveis com Cu(II), Ni(II) e Co(II) (MORALES-RIOS *et al.*, 2000).

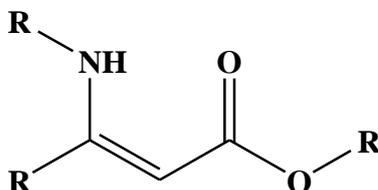


Figura 7. Estrutura básica dos enaminoésteres.

Gholap *et al.* (2006) descreveu a síntese de três enaminoésteres apresentados neste trabalho de tese, através de dois métodos. O primeiro, utilizando o tetrafluorborato de 1-*N*-butilimidazol ([Hbim]BF₄), um líquido iônico, juntamente com compostos 1,3-dicarbonílicos e a respectiva amina, em agitação magnética, conforme mostra a Figura 8.

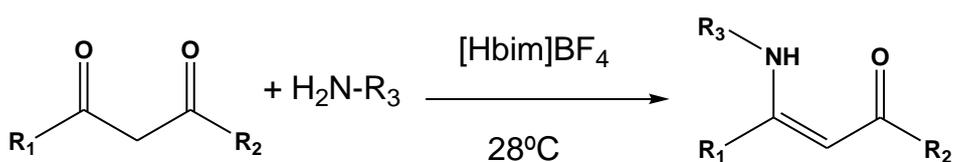


Figura 8. Esquema da reação utilizando o líquido iônico [Hbim]BF₄ para a síntese de enaminoésteres (Adaptado de GHOLAP *et al.*, 2006).

O segundo método descrito por Gholap *et al.* (2006) utiliza o SiO₂ como catalisador heterogêneo, juntamente com compostos 1,3-dicarbonílicos e a amina correspondente (Figura 9).

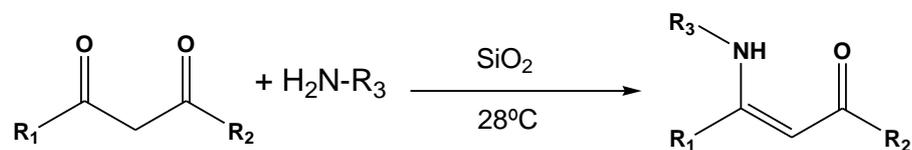


Figura 9. Esquema da reação de síntese de enaminoésteres utilizando o cloreto de sílica como catalisador (adaptado de GHOLAP *et al.*, 2006).

Os autores afirmam que ambos os métodos foram eficientes fornecendo altos rendimentos e sendo uma ótima alternativa para métodos tradicionais de síntese desses compostos, uma vez que as reações ocorrem a temperatura ambiente.

Ke *et al.* (2009) descreveu como sintetizar enaminoésteres através da reação de Reformatsky, utilizando formamidas substituídas na presença de zinco metálico e THF como solvente, formando exclusivamente isômeros *E* dos β -enaminoésteres, como mostra a Figura 10.

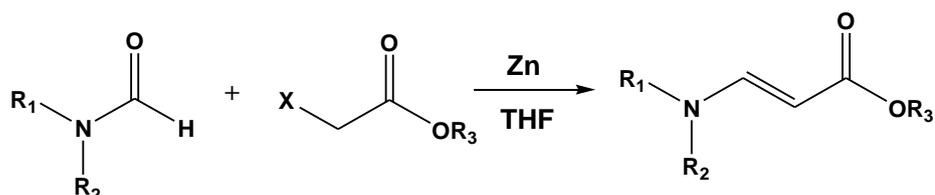


Figura 10. Esquema da síntese de β -enaminoésteres via reação de Reformatsky (adaptado de KE *et al.*, 2009).

Em 2013, LASKAR *et al.* apresentou a síntese de β -enaminoésteres e β -cetonas, utilizando catalisador de vanádio, VO(acac)₂, através de β -cetoésteres e 1,3- dicetonas, em temperatura ambiente com agitação magnética, como mostra a Figura 11.

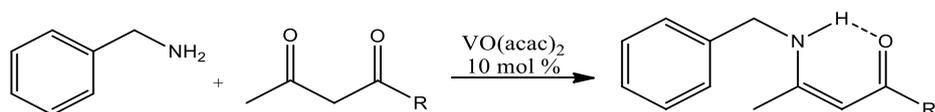


Figura 11. Esquema da síntese de β -enaminoésteres e β -cetonas (adaptado de LASKAR, *et al.* 2013).

Em 2018, Carlos *et al.*, relataram os primeiros resultados sobre a atividade anticorrosiva de β -enaminoésteres frente ao aço carbono AISI 1020 em meio ácido de HCl 1,0 mol L⁻¹. Nessa investigação utilizou-se as aminas correspondentes com

acetofenona através de refluxo, com o tempo variando de 20-24h. O β -enaminoéster derivado da fenetilamina (Figura 12) apresentou eficiência de 90% por ensaio eletroquímico de EIE e 98% de eficiência por ensaio de perda de massa após 24 horas de imersão, na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

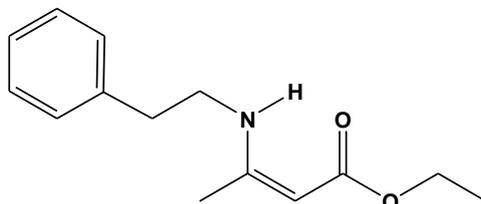


Figura 12. Estrutura do β -enaminoéster derivado da fenetilamina com efeito anticorrosivo estudado por Carlos *et al.* (2018).

Assim, neste trabalho de tese, quatro β -enaminoésteres derivados de anilinas halogenadas foram sintetizados para avaliar sua ação anticorrosiva contra aço carbono AISI 1020 em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Destaca-se que eles nunca haviam sido avaliados para esta aplicação antes.

Os compostos etil (2Z)-3-[(4-X-fenil)amino]-but-2-enoato, onde X = H (H-EN), Cl (Cl-EN), Br (Br-EN) e F (F-EN), foram avaliados quanto aos seus efeitos anticorrosivos usando o método gravimétrico de perda de massa, e métodos eletroquímicos, e também, a microscopia eletrônica de varredura (MEV).

OBJETIVOS

1. Objetivo geral

Investigar novos inibidores orgânicos de corrosão, frente ao aço carbono AISI 1020 em meio ácido.

2. Objetivos específicos

- Sintetizar uma série de β -enaminoésteres derivados de aminas aromáticas (anilinas) halogenadas na posição 4;
- Caracterizar por técnicas espectroscópicas de RMN de ^1H e ^{13}C e infravermelho (IV) os compostos sintetizados.
- Avaliar a ação anticorrosiva dos β -enaminoésteres através das técnicas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), resistência a polarização linear (RPL) e polarização potenciodinâmica (PP) frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de ácido clorídrico.

- Avaliar o fenômeno da adsorção através das isotermas de adsorção;
- Calcular os parâmetros termodinâmicos através das equações de Arrhenius e Eyring utilizando os resultados da eletroquímica;
- Analisar a superfície metálica, na ausência e presença dos compostos, através do ensaio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

MATERIAIS E MÉTODOS

1. Equipamentos

- Balança de precisão da marca Shimadzu ATX224;
- Placa de aquecimento e agitação da marca Ika C-MAG HS7;
- Rotaevaporador da marca BUCHI;
- Isolera Four da BIOTAGE;
- Banho ultratermostático da marca Thoth 2050;
- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear da marca Bruker, modelo AVANCE – 500 MHz
- Espectrofotômetro de Infravermelho da marca Bruker, modelo VERTEX 70
- Microscópio eletrônico de varredura Tabletop HITACHI TM 3000.
- Potenciostato Autolab PGSTAT 302N potenciostat/galvanostat

2. Reagentes e Solventes

Os reagentes utilizados na síntese não necessitaram de pré-tratamento e, o acompanhamento das reações se deu através de cromatografia de camada fina (CCF) com placas em sílica gel 60 da marca Merck revelada através de luz ultravioleta nos comprimentos de onda de 254 e 365 nm. Nos ensaios eletroquímicos foi utilizada água ultrapura MilliQ.

- Reagentes da marca Sigma Aldrich: 4-fluor-anilina, 4-cloro-anilina e 4-bromo-anilina, acetoacetato de etila e peneira molecular 4Å.
- Reagentes da marca Vetec: ácido acético glacial PA e sulfato de sódio anidro.
- Reagentes das marcas Reagen e Neon, respectivamente: bicarbonato de sódio e HCl P. A.
- Solventes da marca Neon: etanol, hexano, acetato de etila.

- Solvente da marca Vetec: diclorometano.

3. Síntese

Em um balão de fundo redondo foram adicionados 38,46 mmol de acetoacetato de etila, 3,85 mmol de ácido acético glacial e 80 mL de etanol. A mistura inicial foi mantida em agitação magnética por 10 minutos à temperatura ambiente. Após, adicionou-se 46,15 mmol da amina substituída, seguida de uma ponta de espátula da peneira molecular 4 Å, recém ativada em estufa por 60 minutos e temperatura de 100°C. A mistura reacional permaneceu sob agitação magnética à temperatura ambiente por 24 horas, sendo acompanhada por cromatografia de camada fina (CCF), utilizando como eluente hexano/acetato de etila na proporção 8:2. A Figura 13 mostra a rota de síntese utilizada para a obtenção das 4-X-anilino-β-enaminoésteres halogenados (CARLOS *et al.* 2018). O produto obtido foi filtrado e o solvente evaporado no rotaevaporador. Para purificação resgatou-se com diclorometano e realizou-se uma extração líquido-líquido, com 3 porções de 50mL de água, e neutralização do meio através de NaOH 10%, até obtenção do produto final.

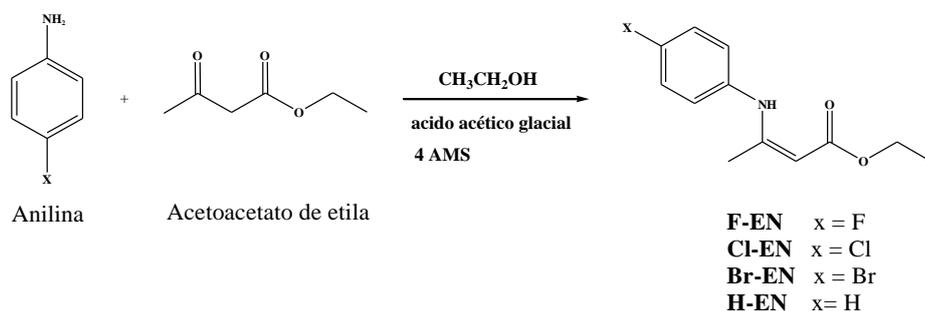


Figura 13. Esquema geral da síntese dos enaminoésteres.

4. Caracterização

Observação: Os espectros de IV, RMN ^1H e ^{13}C encontram-se nos anexos, ao final deste trabalho.

Etil (2Z)-3-anilino-but-2-enoato (H-EN) (CARLOS *et al.*, 2018)

Óleo amarelo claro; $\eta_p = 1,582$; TF-IV (ν , cm^{-1}) 3261, 2832, 1694, 1650, 1494, 1267, 1161/ 1060; RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ 11,70, 7,17, 6,98, 6,90, 4,58, 4,08, 2,20, 1,22; RMN ^{13}C -DEPTQ 135 (CDCl_3 , ppm) δ 172,1, 161,5, 138,1, 128,5, 125,5, 125,2, 91,2, 59,1, 20,6, 14,3.

Etil (2Z)-3-[(4-cloro-fenil)-amino]-but-2-enoato (Cl-EN) (GHARIB *et al.*, 2018)

Óleo marrom; $\eta_p = 1,4875$; TF-IV (ν , cm^{-1}) 3369, 2979, 1616, 1593, 1492, 1265, 1091, 1161/ 1058, 821; RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ 10,36, 7,27, 6,58, 4,72, 4,15, 1,96, 1,28; RMN ^{13}C -DEPTQ 135 (CDCl_3 , ppm) δ 170,4, 158,5, 136,9, 130,2, 129,0, 125,4, 86,9, 58,9, 20,2, 14,5.

Etil (2Z)-3-[(4-bromo-fenil)-amino]-but-2-enoato (Br-EN) (WLODARCZYK *et al.*, 2011)

Sólido branco; P.F.= 53 °C (lit. 54 °C); TF-IV (ν , cm^{-1}) 3280, 2979, 1712, 1614, 1591, 1488, 1265, 1020, 1070, 819; RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ 10,36, 7,42, 6,55, 4,73, 4,16, 1,98, 1,28; RMN ^{13}C -DEPTQ 135 (CDCl_3 , ppm) δ 170,4, 158,3, 138,5, 137,7, 131,9, 125,7, 116,7, 87,2, 58,9, 20,2, 14,6.

Etil (2Z)-3-[(4-fluor-fenil)-amino]-but-2-enoato (F-EN) (MEDAPI *et al.*, 2015)

Óleo castanho claro; $\eta_p = 1,4720$; TF-IV (ν , cm^{-1}) 3282, 1650, 1610, 1510, 1359, 1269, 1230/ 1153; RMN ^1H (CDCl_3 , ppm) δ 10,24, 7,03, 6,86, 4,71, 4,10, 1,93, 1,20; RMN ^{13}C -DEPTQ (CDCl_3 , ppm) δ 170,5, 161,6, 159,3, 135,2, 126,8, 115,7, 85,8, 58,8, 20,1, 14,6.

5. Purificação

Os produtos foram purificados através do sistema de cromatografia ISOLERA, como mostra a Figura 14, que inclui uma coluna de sílica fechada. A coluna utilizada foi a SNAP Cartridge KP-Sil 25 g, com vazão de 75 mL min^{-1} . A faixa de UV utilizada foi de 254-280 nm, e a fração recolhida em cada tubo foi de 15 mL. Utilizou-se como mistura de solventes: hexano (solvente A) e acetato de etila (solvente B).

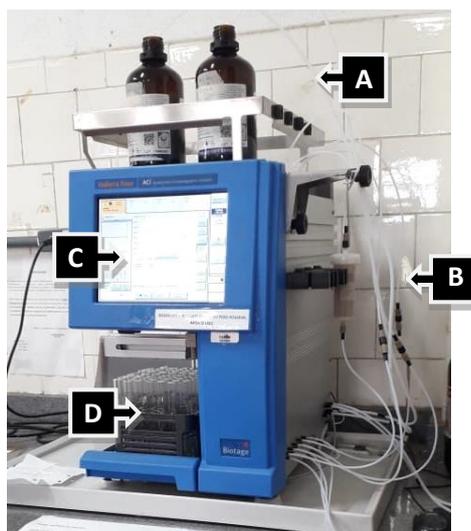


Figura 14. Foto do equipamento ISOLERA da BIOTAGE: (A) Recipiente para solventes, (B) Coluna de sílica SNAP Ultra 25 g, (C) Display e (D) Coletor de frações.

A Figura 15 indica o gradiente de concentração e volumes que foram utilizados na purificação. Utilizaram-se frações de 500 mg para cada separação.

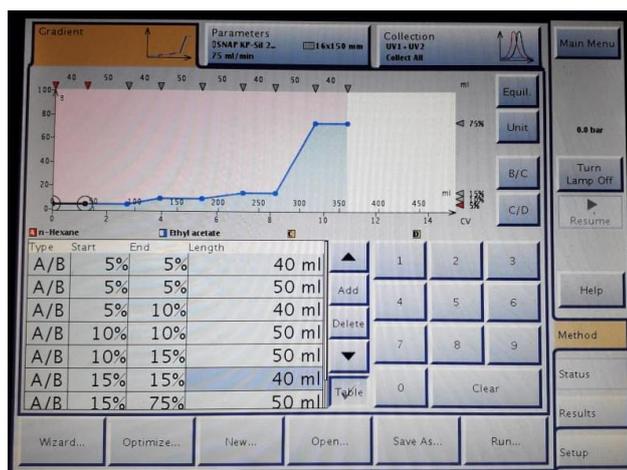


Figura 15. Gradiente utilizado na purificação dos 4-X-anilino- β -enaminoésteres halogenados.

6. Ensaio Eletroquímicos

Foram realizados três testes eletroquímicos, sendo eles: espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), resistência a polarização linear (RPL) e polarização potenciodinâmica (PP). Esses testes foram realizados em célula eletroquímica, utilizando o eletrodo de referência em Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial de 1 cm^2 e densidade de $7,86 \text{ g.cm}^{-3}$.

Primeiramente a solução do branco foi analisada, solução essa que continha apenas etanol/água MilliQ (70 mL de etanol e 30 mL de água MilliQ) e solução de HCl 1 mol L⁻¹, a solução apresentou volume final de 50 mL, no qual 25mL era o HCl 1 mol L⁻¹ e 25mL da solução etanol/água 30%. Posteriormente, a solução contendo os inibidores foi analisada, em quatro concentrações diferentes de 1,0x10⁻², 1,0x10⁻³, 1,0x10⁻⁴ e 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹, para o preparo dessas soluções foi realizada uma solução estoque do inibidor com concentração de 5x10⁻² mol L⁻¹, em balão volumétrico. Os inibidores apresentaram forma oleosa foram solubilizados em etanol até total dissolução em balão volumétrico. Após, a Solução estoque foi diluída conforme a concentração de estudo. Os ensaios eletroquímicos foram realizados na temperatura de 30 °C.

6.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Após a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) por 60 minutos, a medição da impedância foi realizada em um intervalo de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz com 10 mV de amplitude pico a pico (VALBON, NEVES & ECHEVARRIA, 2017; CARLOS, *et al.* 2018).

A eficiência (η_{EIS}) do inibidor foi calculada usando a Equação 6:

$$\eta_{EIE}(\%) = \left[\frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \right] \times 100 \quad (6)$$

onde R_{ct} é a resistência de transferência de carga na presença do inibidor e R_{ct}^0 é a resistência de transferência de carga na ausência do inibidor.

6.2. Resistência à polarização linear (RPL)

Os ensaios de resistência à polarização linear foram realizados usando uma taxa de varredura de 1 mV s⁻¹ na faixa de potencial de ± 10 mV em torno do potencial de circuito aberto (E_{ocp}) (CARLOS *et al.*, 2018). A eficiência da inibição (η_{LPR}) foi calculada usando a Equação 7:

$$\eta_{RPL}(\%) = \left[\frac{R_p - R_p^0}{R_p} \right] \times 100 \quad (7)$$

onde R_p é a resistência da polarização na presença de inibidor e R_p^0 é a resistência na ausência de inibidor.

6.3. Polarização potenciodinâmica (PP)

As medidas de polarização potenciodinâmica foram realizadas usando uma taxa de varredura de 1 mV s⁻¹ na faixa de potencial de ± 200 mV em torno do potencial de

circuito aberto (E_{ocp}) (CARLOS, et al. 2018). A eficiência (η_{PP}) do inibidor foi calculada usando a Equação 8

$$\eta_{PP}(\%) = \left[\frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \right] \times 100 \quad (8)$$

onde i_{corr}^0 e i_{corr} são as densidades da corrente de corrosão na ausência e na presença de inibidor, respectivamente.

7. Ensaio de perda de massa

Inicialmente lixou-se placas de aço carbono AISI 1020, de 3 cm x 3 cm x 0,15 cm com lixas de três granulometrias diferentes (100, 400 e 1200 Mesh) e limpou-se primeiramente com água Milli-Q e em seguida com etanol, secou-se a placa com soprador de ar quente, pesou-se a massa inicial em uma balança analítica e anotou-se os valores. Em seguida, imergiu-se as placas em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ na presença dos compostos inibidores que foram sintetizados e na ausência (branco), como mostra a Figura 16.



Figura 16. Esquema para realização do ensaio de perda de massa com as de placas de aço carbono AISI 1020 submersas na solução corrosiva.

Os ensaios foram feitos em triplicatas e com variação tanto de tempo quanto de temperatura:

- Variação do tempo a temperatura de 30 °C: 3 h, 6 h, 24 h e 48 h.
- Variação da temperatura com 3 h de imersão: 30 °C, 40 °C, 50 °C e 60 °C.

Após os ensaios, as placas foram lavadas em água destilada e ficaram durante um minuto em etanol no ultrassom para retirada da camada de óxido formada. Em seguida foram pesadas novamente através de pistola de ar quente e suas massas anotadas.

Com os resultados obtidos, calcularam-se os parâmetros termodinâmicos de E_a , $\Delta H_{ads}^\#$ e $\Delta S_{ads}^\#$.

Posteriormente realizou-se o ensaio de perda de massa em solo para o inibidor IM-F, onde primeiramente realizou-se um screening dos solos mais ácidos e após, selecionar três solos, realizou-se as medidas. Lixou-se placas de aço carbono AISI 1020, de 1,5 cm x 1,5 cm x 0,15 cm com lixas de três granulometrias diferentes (400, 600 e 1200 Mesh) e limpou-se primeiramente com água Milli-Q e em seguida com etanol, secou-se as placas com soprador de ar quente, pesou-se a massa inicial em uma balança analítica e anotou-se os valores. Em seguida, imergiram-se as placas no solo, na presença e ausência do inibidor. O meio corrosivo nesse ensaio foi o H_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

8. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise foi realizada apenas com a amostra de aço-carbono AISI 1020 de dimensões de 3 cm x 3 cm x 0,15 cm na presença e ausência do inibidor F-EN (concentração $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$), visto que foi o composto que apresentou melhor atividade anticorrosiva.

Inicialmente, as amostras foram tratadas com lixas de três granulometrias diferentes (100, 400 e 1200 mesh), limpas com etanol, secar com ar quente e então, imersas em solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em presença e ausência do inibidor por 24 horas, em temperatura ambiente em meio naturalmente aerado. Após este tempo a amostra foi lavada com água, etanol e seca com soprador térmico. A medida foi realizada utilizando o Microscópio Tabletop HITACHI TM 3000, localizado no Laboratório Super Cabo do Departamento de Física da UFRRJ, com o auxílio do Prof. Dr. Marcelo Neves.

9. Cálculos teóricos

Os descritores teóricos utilizados para estabelecer correlações com a eficiência experimental de inibição da corrosão referem-se à Teoria dos Orbitais de Fronteira Molecular (FMO), onde a energia do orbital de fronteira HOMO (orbital de maior energia ocupado) pode ser associada à capacidade da molécula de doar elétrons para a superfície metálica, enquanto a energia do orbital de fronteira LUMO (orbital de menor energia não ocupado) refere-se à suscetibilidade da molécula em receber elétrons. O descritor momento dipolar (μ) foi utilizado para descrever a polaridade total das moléculas e correlacionar com sua eficiência de inibição. O programa SPARTAN 14 foi utilizado para realizar os cálculos teóricos e o método semi-empírico PM6 para correlacionar com a maior eficiência de inibição.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Síntese

A síntese dos β -enamino ésteres (H-EN, Cl-EN, Br-EN e F-EN) foi realizada a partir do acetoacetato de etila e a anilina correspondente (anilina, 4-cloro-anilina, 4-bromo-anilina e 4-fluor-anilina) na presença de ácido acético como catalisador, etanol como solvente e peneira molecular para auxiliar na remoção da água formada. As reações ocorreram à temperatura ambiente durante 24 h. A purificação foi realizada por cromatografia sendo o β -enamino éster monitorado por ultravioleta (Isolera) e, os rendimentos variaram na faixa de 68,4 – 81%. Os índices de refração e ponto de fusão foram obtidos e se mostraram condizentes com os encontrados na literatura (MEDAP *et al.*, 2015; RAMTOHUL & CHARTRAND, 2007; GHARIB *et al.*, 2018; WLODARCZYK *et al.*, 2011), a Tabela 2 mostra os valores dos rendimentos, ponto de fusão e índices de refração para os β -enaminoésteres sintetizados.

Tabela 2. Rendimentos, índices de refração (η_p), ponto de fusão e aspecto físico dos β -enaminoésteres.

Composto	Aspecto	Rendimento (%)	η_p	P.F. (°C)
F-EN	Óleo castanho avermelhado	81	1,4720	-
Cl-EN	Óleo marrom	72	1,4875	-
Br-EN	Sólido branco	68	-	54-55
H-EN	Óleo amarelo	92	1,582	-

A proposta mecanística de reação se dá via catálise ácida, utilizando o ácido acético glacial para realizar a ativação da carbonila do acetoacetato de etila, deixando o carbono mais eletrofílico, facilitando o ataque da amina, resultando, assim, no produto de interesse, a Figura 17 mostra essa proposta.

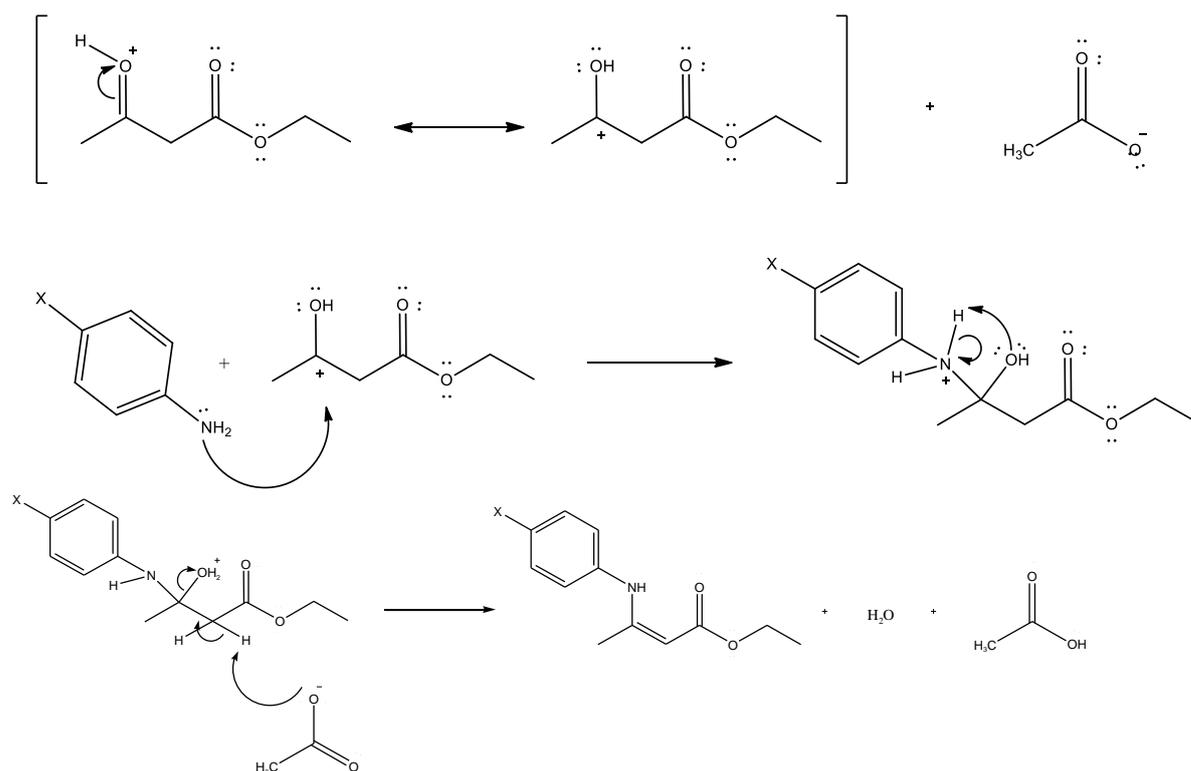


Figura 17. Proposta mecanística para a obtenção dos β-enaminoésteres H-EN, F-EN, Cl-EN e Br-EN.

2. Caracterização espectroscópica dos enaminoésteres

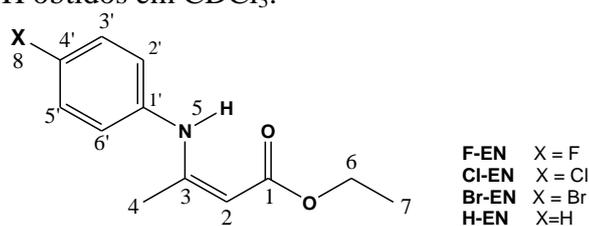
A caracterização dos β-enaminoésteres foi realizada utilizando as técnicas espectroscópicas de RMN de ^1H e de ^{13}C e infravermelho. A Tabela 3 mostra as principais absorções no infravermelho dos enaminoésteres, como a faixa de 3280-3369 cm^{-1} referente ao estiramento N-H, e suas bandas de confirmação na faixa de 1488-1510 cm^{-1} . Observaram-se, também, as absorções correspondentes ao estiramento C=O, na faixa de 1591-1650 cm^{-1} , que devido à conjugação com a dupla ligação e com o grupamento amina apresentaram um valor abaixo do esperado, sendo sua confirmação foi a partir das bandas na faixa de 1058-1230 cm^{-1} . Além disso, cada β-enaminoéster apresentou sua banda característica do estiramento da ligação C-X, sendo elas: 1359 cm^{-1} (C-F), 1091 cm^{-1} (C-Cl) e 1020 cm^{-1} (C-Br).

Tabela 3. Principais absorções nos espectros de infravermelho, obtidos pela técnica de ATR, para os enaminoésteres H-EN, F-EN, Cl-EN e Br-EN.

Absorção (cm ⁻¹)	Composto			
	F-EN	Cl-EN	Br-EN	H-EN
ν N-H	3282	3369	3280	3261
ν C=O	1650	1593	1591	1694
ν C=C	1610	1616	1614	1650
δ N-H	1510	1492	1488	1494
ν C-O	1230 / 1153	1161/ 1058	1161/ 1070	1161/1060
ν C-F	1359	-	-	-
ν C-Cl	-	1091	-	-
ν C-Br	-	-	1020	-

Os espectros de RMN de ¹H apresentaram sinais na faixa de δ 10,24-10,30 caracterizados por um simpleto largo, referentes aos deslocamentos químicos do hidrogênio do grupo N-H. Na faixa de δ 4,71-4,73 foram observados sinais correspondentes ao hidrogênio (H-2) ligado ao carbono da ligação dupla que está conjugada à carbonila e ao grupo amino. Observaram-se, ainda, os sinais na faixa de δ 4,15-4,16 relativos aos hidrogênios metilênicos ligados ao oxigênio do éster, assim como as suas constantes de acoplamento (*J* em Hz), a Tabela 4 mostra os principais deslocamentos químicos para esses compostos.

Tabela 4. Principais deslocamentos químicos (δ), feição do sinal e constante de acoplamento (*J* em Hz) para os enaminoésteres H-EN, F-EN, Cl-EN e Br-EN nos espectros de RMN de ¹H obtidos em CDCl₃.

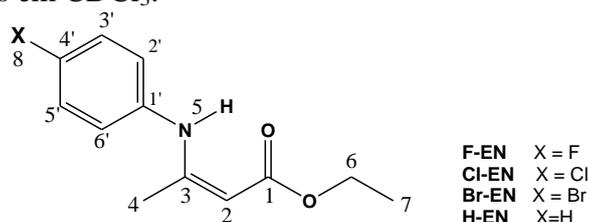


δ H	Composto			
	F-EN	Cl-EN	Br-EN	H-EN
2	4,71 (s, 1H)	4,72 (s, 1H)	4,73 (s, 1H)	4,58 (s, 1H)
4	1,93 (s, 3H)	1,96 (s, 3H)	1,98 (s, 3H)	2,20 (s, 3H)
5	10,24 (s, 1H)	10,36 (s, 1H)	10,36 (s, 1H)	11,7 (s, 1H)
6	4,15 (q, <i>J</i> ^b = 7 Hz, 2H)	4,15 (q, <i>J</i> = 8 Hz, 2H)	4,16 (q, <i>J</i> =7 Hz, 2H)	4,08 (q, <i>J</i> =7 Hz, 2H)
7	1,30 (t, <i>J</i> = 8 Hz, 3H)	1,28 (t, <i>J</i> = 8 Hz, 3H)	1,28 (t, <i>J</i> =7 Hz, 3H)	1,22 (t, <i>J</i> =7 Hz, 3H)

^a Feição do sinal; ^b constante de acoplamento.

Nos espectros de RMN ^{13}C , observaram-se sinais do carbono diretamente ligado ao halogênio, apresentando os seguintes valores: $\delta 159,2$ (C-F), $\delta 130,2$ (C-Cl) e $\delta 116,8$ (C-Br). Observaram-se, também, um sinal referente ao deslocamento químico do carbono da ligação dupla vizinha ao grupo amino na faixa de $\delta 158,4$ - $161,5$, além da faixa da absorção da carboxila de éster (C=O) em $\delta 170,4$ - $170,4$, e para o carbono (CH_2) diretamente ligado ao oxigênio do éster de $\delta 58,8$ - $59,0$, como mostrado na Tabela 5.

Tabela 5. Principais deslocamentos químicos (δ) para os β -enaminoésteres nos espectros de RMN de ^{13}C obtidos em CDCl_3 .



δ C	Composto			
	F-EN	Cl-EN	Br-EN	H-EN
1	170,4	170,4	170,4	172,1
2	85,8	86,9	87,1	91,2
3	161,5	158,5	158,3	161,5
4	20,1	20,2	20,3	20,6
4'	159,2	130,2	116,7	125,2
6	58,8	58,9	58,9	59,1
7	14,5	14,6	14,6	14,3

3. Ensaio eletroquímicos

O estudo do efeito anticorrosivo dos β -enaminoésteres sintetizados foi realizado pelas técnicas eletroquímicas de EIE, RPL e PP, em meio de ácido clorídrico com concentração de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ frente ao aço carbono AISI 1020.

3.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A EIE é uma técnica não destrutiva usada para estudar o processo de corrosão, a eficiência do inibidor e o mecanismo de transferência de carga na interface metal/solução, através da aplicação de diferentes frequências.

Utilizando-se a técnica de EIE, foram obtidos os gráficos de Nyquist (Figura 18) construídos através dos valores de E_{corr} nas quatro diferentes concentrações contendo os enaminoésteres, e na solução do branco.

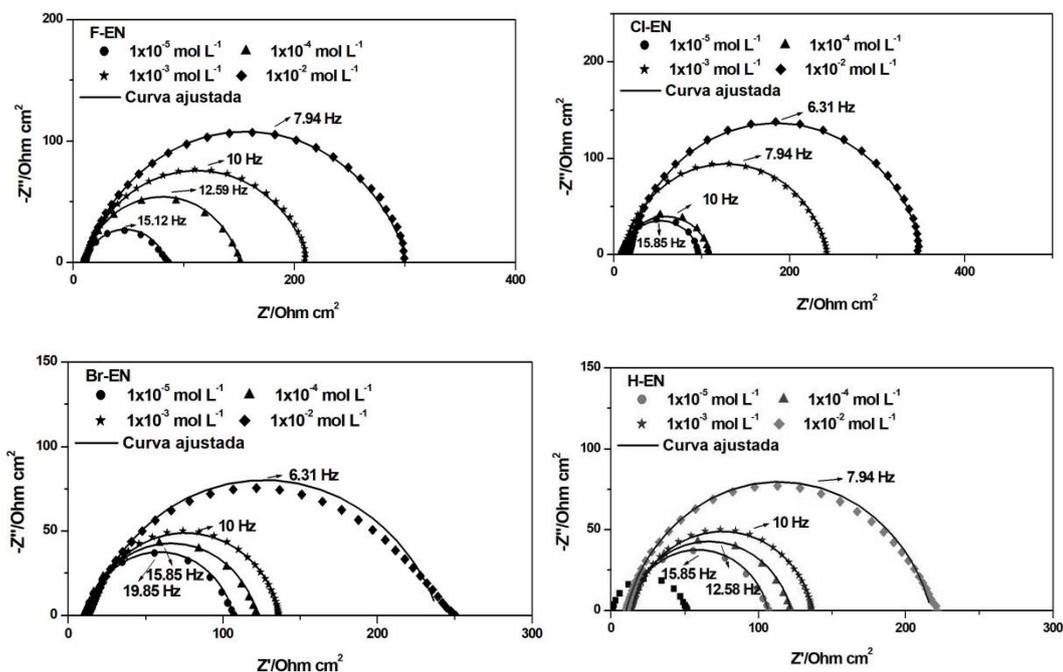


Figura 18. Gráficos de Nyquist na ausência e presença dos enaminoésteres F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN frente ao aço carbono AISI 10120 em HCl 1,0 mol L⁻¹.

A partir dos diagramas foi possível observar a formação de um semicírculo único que mudou ao longo do eixo da impedância real (Z'), o que indica que a corrosão do aço carbono em HCl 1,0 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 um arco capacitivo obtido a partir dos diagramas de impedância eletroquímica. Os gráficos de Nyquist apresentaram um único loop capacitivo e, apenas uma constante de tempo no gráfico de Bode, indicando que o processo foi controlado pelo fenômeno da transferência de carga. A Figura 19 mostra os gráficos de Bode.

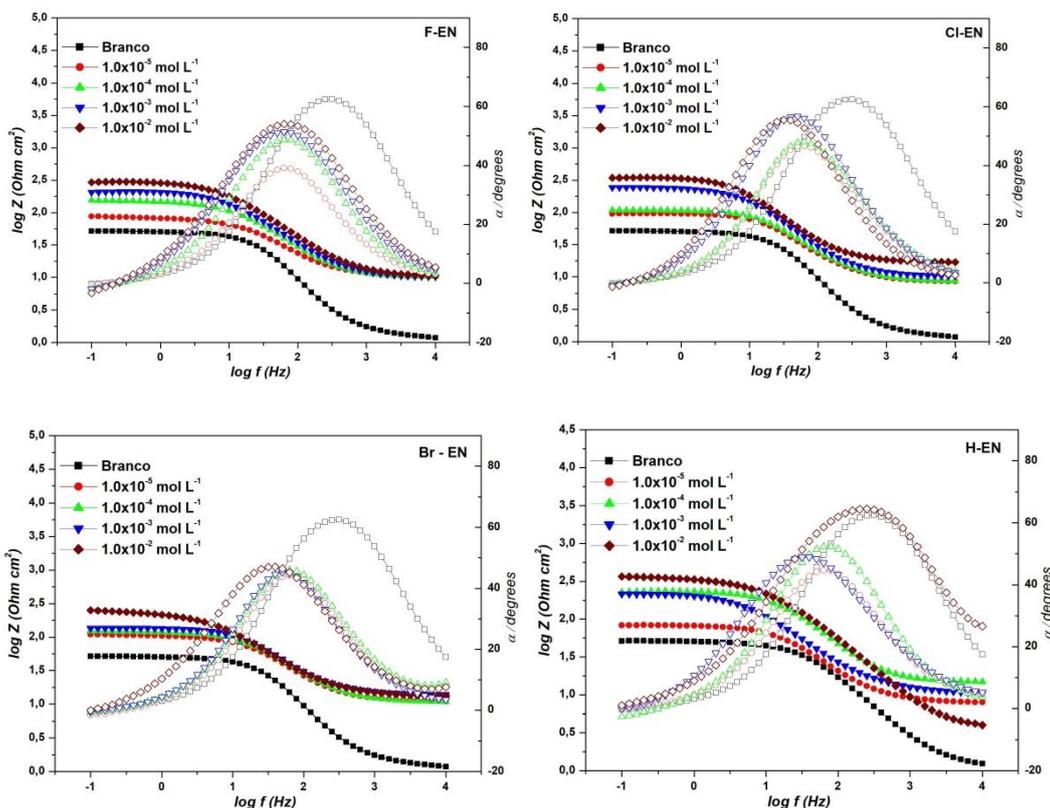


Figura 19. Gráficos de Bode na ausência e presença dos β -enaminoésteres F-EN, CI-EN, Br-EN e H-EN frente ao aço carbono AISI 10120 em HCl 1,0 mol L⁻¹.

Os diagramas de Bode para os inibidores sintetizados corroboram os resultados obtidos com os gráficos de Nyquist, pois há um aumento da impedância total (Z) com a frequência, uma vez que em baixas frequências a resistência aumentou com o tempo. Os gráficos de frequência versus ângulo de fase mostram que o aumento do tempo de contato do aço carbono com a solução contendo os enaminoésteres levou ao ângulo de fase máximo, o que também indicou um aumento na capacitância.

De acordo com os resultados obtidos pela EIE, o semicírculo capacitivo mais adequado para essa medida, na presença e na ausência de inibidor, foi ajustado através do circuito equivalente [R (RC)], mostrado na Figura 20.

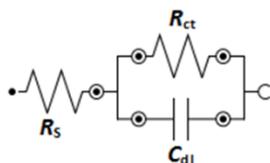


Figura 20. Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos resultados de EIE para os inibidores sintetizados.

Os parâmetros EIE obtidos são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de EIE para os inibidores F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN em HCl 1,0 mol L⁻¹ em aço carbono AISI 1020.

Inibidor	Conc. (mol L ⁻¹)	OCP/Ag/AgCl (mV)	R _{ct} (Ω cm ²)	R _s (Ω cm ²)	θ	C _{dl} (μF cm ²)	η _{EIE} (%)
Branco	-	-	51,63	6,47	-	537	-
F-EN	1,0 x 10 ⁻⁵	-470	73,02	10,36	0,4015	28,54	40
	1,0 x 10 ⁻⁴	-437	140,10	9,91	0,6583	25,20	66
	1,0 x 10 ⁻³	-432	204,61	10,18	0,7936	19,96	79
	1,0 x 10 ⁻²	-403	295,82	9,74	0,8478	15,81	85
Cl-EN	1,0 x 10 ⁻⁵	-500	86,91	9,69	0,4583	29,48	46
	1,0 x 10 ⁻⁴	-502	98,41	9,71	0,5204	27,16	52
	1,0 x 10 ⁻³	-473	231,26	10,86	0,7476	25,76	75
	1,0 x 10 ⁻²	-462	336,85	10,21	0,8311	20,29	83
Br-EN	1,0 x 10 ⁻⁵	-485	93,45	11,35	0,5188	9,85	52
	1,0 x 10 ⁻⁴	-486	109,02	11,29	0,5786	9,37	58
	1,0 x 10 ⁻³	-477	127,76	10,88	0,6373	9,17	63
	1,0 x 10 ⁻²	-459	228,38	11,59	0,7918	9,06	79
H-EN	1,0 x 10 ⁻⁵	-452	61,43	9,92	0,4115	125,35	41
	1,0 x 10 ⁻⁴	-479	93,33	10,83	0,5189	100,26	52
	1,0 x 10 ⁻³	-466	176,86	9,05	0,7080	29,73	70
	1,0 x 10 ⁻²	-457	233,86	11,04	0,7909	19,27	79

De acordo com a técnica de EIE o composto que apresentou a maior eficiência de inibição da corrosão foi o F-EN, sendo de 85%. Pode-se observar que a eficiência máxima se deu na concentração de 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹, maior concentração estudada. Na Tabela 6, observa-se que os valores de R_{ct} aumentam com o aumento da concentração do inibidor, ocorrendo devido à adsorção de moléculas inibidoras na superfície do metal, ocupando sítios eletroativos, dificultando o início processo de corrosão. (FERNANDES *et al.*, 2019; QIANG *et al.*, 2016).

Outro ponto a se observar foi uma diminuição dos valores de C_{dl} com o aumento da concentração do inibidor, refletindo a redução da constante dielétrica local, que é atribuída à adsorção de moléculas inibidoras na superfície do metal, substituindo as moléculas de água pré-adsorvidas (MURMU *et al.*, 2019).

3.2. Resistência a Polarização Linear (RPL)

Nos ensaios de RPL as medidas foram avaliadas para a solução do branco e a solução com os inibidores sintetizados. Os valores obtidos para a densidade de corrente

(i) versus potencial aplicado (E), que forneceram a inclinação das linhas correspondentes aos valores de R_p por aplicação de regressão linear, estão na Tabela 7, juntamente com os valores de eficiência anticorrosiva.

Tabela 7. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de testes RPL para os inibidores F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN em meio $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ HCl em aço carbono AISI 1020.

Inibidor	Conc (mol L^{-1})	r^{2a}	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	θ	η_{RPL} (%)
Branco	-	0,999	51,79	-	-
F-EN	$1,0 \times 10^{-5}$	0,999	90,79	0,4295	43
	$1,0 \times 10^{-4}$	0,998	165,02	0,6810	69
	$1,0 \times 10^{-3}$	0,997	202,02	0,7436	74
	$1,0 \times 10^{-2}$	0,997	273,32	0,8505	85
Cl-EN	$1,0 \times 10^{-5}$	0,999	93,03	0,4433	44
	$1,0 \times 10^{-4}$	0,999	106,34	0,5130	51
	$1,0 \times 10^{-3}$	0,998	235,92	0,7805	78
	$1,0 \times 10^{-2}$	0,998	339,89	0,8076	82
Br-EN	$1,0 \times 10^{-5}$	0,999	117,16	0,5579	56
	$1,0 \times 10^{-4}$	0,999	126,12	0,5893	59
	$1,0 \times 10^{-3}$	0,999	142,75	0,6372	64
	$1,0 \times 10^{-2}$	0,998	236,11	0,7806	78
H-EN	$1,0 \times 10^{-5}$	0,8594	445,55	0,4944	49
	$1,0 \times 10^{-4}$	0,8318	772,96	0,5085	51
	$1,0 \times 10^{-3}$	0,8642	1268,8	0,7224	72
	$1,0 \times 10^{-2}$	0,8383	2467,6	0,8087	82

A eficiência de inibição por RPL é caracterizada pela diferença entre a R_p do experimento na solução corrosiva do branco e na solução com a presença dos inibidores. Na Tabela 7 foram observados aumentos nos valores de R_p com o aumento da concentração dos inibidores, sugerindo que as moléculas inibidoras adsorveram nos sítios ativos da superfície metálica formando uma camada protetora, em concordância com os valores de R_{ct} obtidos via EIE. Conforme mostrado na Tabela 7, o composto F-IM apresentou a melhor eficiência de inibição da corrosão, com 85% na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ (LGAZ *et al.*, 2017; ERAMI *et al.*, 2019).

3.3.Polarização Linear (PP)

As curvas de polarização linear do aço carbono AIS 1020 em soluções de HCl 1,0 mol L⁻¹, na solução corrosiva do branco e na presença dos inibidores F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN são mostrados na Figura 21, nas quatro concentrações diferentes. Neste trabalho de tese a técnica de PP foi utilizada, especialmente, para classificar o tipo de inibidor como anódico, catódico ou misto.

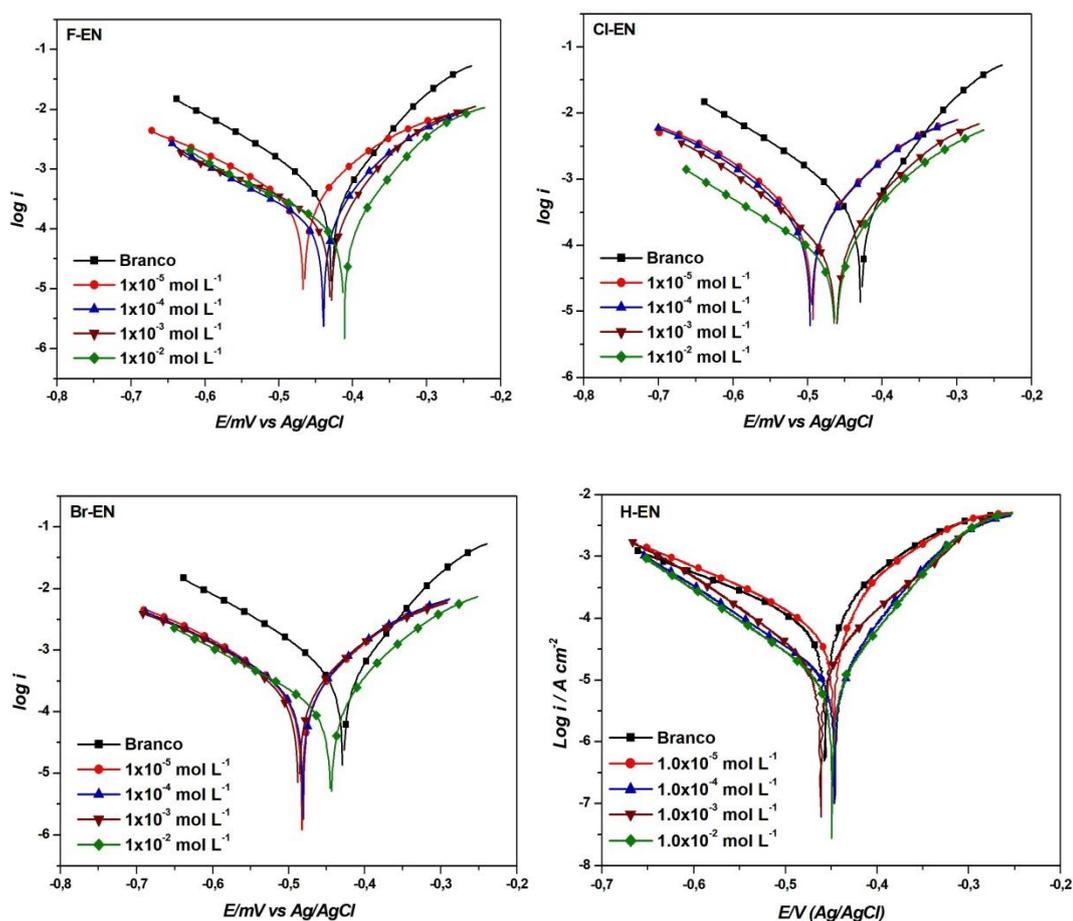


Figura 21. Gráficos mostrando as curvas de polarização linear para os inibidores F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN frente ao aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 X 10⁻¹ mol L⁻¹.

As curvas mostradas na Figura 21, indicam que a polarização observada para Cl-EN e Br-EN sofreram um leve deslocamento de E_{corr} no lado catódico, sugerindo que a adição de compostos na solução diminuiu a oxidação do aço e retardou a evolução catódica do hidrogênio. Assim, os inibidores Cl-EN e Br-EN podem ser classificados como inibidores de corrosão mistos com tendência catódica em meio ácido (LI *et al.*, 2012; LIAO *et al.*, 2011). O composto F-EN, por outro lado, apresentou um leve deslocamento para a região anódica em maior concentração, sendo assim classificado como um agente inibidor misto com tendência anódica. Já as curvas para H-EN não

sofreram deslocamento para nenhum lado específico, podendo ser classificado como inibidor de corrosão misto, apenas.

Os testes eletroquímicos de PP foram realizados para os β -enaminoésteres sintetizados, em diferentes concentrações, nas mesmas condições de trabalho dos testes de EIE e RPL. Os parâmetros associados às curvas de polarização, como potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (j_{corr}), constantes de Tafel anódica e catódica (β_a e β_c , respectivamente), foram obtidos por extrapolação das porções lineares das curvas das linhas de polarização anódica e catódica (FAN *et al.*, 2019). A eficiência de inibição IE (%) e os demais parâmetros obtidos por PP são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8. Parâmetros eletroquímicos obtidos a partir de testes PP para os inibidores F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN em meio 1,0 mol L⁻¹ HCl em aço carbono AISI 1020.

Inibidor	C _{inh} (mol L ⁻¹)	E _{corr} vs, Ag/AgCl (mV)	j _{corr} (mA cm ⁻²)	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	θ	η_{PP} (%)
Branco	-	-479	0,314	71,43	101,45	-	-
F-EN	1,0 x 10 ⁻⁵	-465	0,342	109,05	185,03	0,4013	40
	1,0 x 10 ⁻⁴	-440	0,151	75,93	199,15	0,6175	64
	1,0 x 10 ⁻³	-429	0,154	74,87	183,24	0,7393	75
	1,0 x 10 ⁻²	-411	0,077	50,84	128,72	0,8548	85
Cl-EN	1,0 x 10 ⁻⁵	-466	0,262	107,32	124,19	0,4497	45
	1,0 x 10 ⁻⁴	-461	0,124	100,32	139,42	0,5017	50
	1,0 x 10 ⁻³	-468	0,092	79,24	135,97	0,7709	77
	1,0 x 10 ⁻²	-465	0,080	77,12	100,78	0,8436	84
Br-EN	1,0 x 10 ⁻⁵	-462	0,153	100,84	157,2	0,5113	51
	1,0 x 10 ⁻⁴	-461	0,132	102,04	156,86	0,5781	59
	1,0 x 10 ⁻³	-467	0,112	104,04	144,05	0,6427	64
	1,0 x 10 ⁻²	-444	0,0791	84,48	105,03	0,7481	75
H-EN	1,0 x 10 ⁻⁵	-434	0,199	101,26	139,77	0,3939	39
	1,0 x 10 ⁻⁴	-442	0,151	97,22	120,96	0,5167	52
	1,0 x 10 ⁻³	-463	0,091	73,76	115,20	0,7104	71
	1,0 x 10 ⁻²	-450	0,070	59,28	107,56	0,7764	79

As curvas de polarização mostraram que os valores de densidade de corrente de corrosão diminuíram com a adição dos inibidores quando comparados à solução em branco sugerindo que os β -enaminoésteres possuem capacidade protetora ao aço carbono em meio de HCl. A diminuição da densidade de corrente de corrosão com o

aumento da concentração de enaminoésteres pode ser explicada pelo aumento da adsorção desses compostos na superfície do metal indicando a formação de uma camada protetora (LI *et al.*, 2012; LIU *et al.*, 2022).

Os valores de eficiência de inibição calculados pelo método PP apresentaram boa correlação com os resultados de EIS e LPR, sendo o composto F-EN, também, o mais eficiente entre todos.

4. Ensaio de perda de massa

O ensaio de perda de massa foi realizado na maior concentração, uma vez que apresentou maior eficiência nos ensaios eletroquímicos estudados anteriormente, de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$. Os ensaios foram realizados em aço carbono AISI 1020 em solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, para os quatro tempos de imersão propostos (3 h, 6 h, 24 h e 48 h) na temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$. A eficiência de inibição da corrosão foi calculada pela equação 9.

$$EI(\%) = \frac{W_{cor_0} - W_{cor}}{W_{cor_0}} \times 100 \quad (9)$$

sendo EI (%) a porcentagem da eficiência de inibição, W_{cor}^0 taxa inicial de corrosão (branco) e W_{cor} a taxa final de corrosão, após o teste de perda de massa.

A Tabela 9 mostra os resultados obtidos dos ensaios de perda de massa, com mudança de tempo de imersão, para os compostos F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de ácido clorídrico.

Tabela 9. Taxas de corrosão na ausência e na presença dos inibidores e eficiências de inibição de corrosão a $30 \text{ }^\circ\text{C}$ com variação do tempo de imersão.

Tempo (h)	Branco W_{cor} ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	Inibidor							
		F-EN		Cl-EN		Br-EN		H-EN	
		W_{cor}	EI %	W_{cor}	EI %	W_{cor}	EI %	W_{cor}	EI %
3	1,359	0,195	86	0,219	84	0,253	81	0,271	80
6	1,225	0,140	88	0,177	85	0,176	87	0,202	85
24	1,116	0,061	95	0,055	95	0,138	88	0,105	91
48	1,005	0,015	98	0,022	98	0,021	98	0,077	92

Pode-se observar que as taxas de corrosão obtidas nos testes com a presença dos inibidores foram menores do que na ausência de inibidor, confirmando assim a ação inibidora dos β -enaminoésteres sintetizados através da formação de uma camada passivadora na superfície do metal. Estes valores estão diretamente ligados à eficiência

de inibição, pois quanto maior a diferença entre a W_{corr} do inibidor e a W_{corr} do branco, maior será a eficiência de inibição (EI) (LGAZ *et al.*, 2017).

Os compostos F-EN, Cl-EN e Br-EN apresentaram 98% de eficiência de inibição após 48 h de imersão, e H-EN, 92% no mesmo tempo de imersão, indicando assim a importância da presença do halogênio. Os valores de W_{corr} diminuíram com o aumento do tempo de imersão para os inibidores F-EN e Cl-EN, conforme mostrado na Figura 22, apesar de atingir sua estabilidade em 24 h. Por outro lado, os compostos Br-EN e H-EN apresentaram diminuição da taxa de corrosão em 48 h de imersão. O alto desempenho inibitório de F-EN e Cl-EN sugere uma maior capacidade de adsorção desses compostos halogenados na superfície do material metálico. No entanto, devido ao maior tamanho do substituinte bromo em Br-EN e o anel fenil não substituído de H-EN levou a maiores taxas de corrosão e, conseqüentemente, menores efeitos inibitórios (SHEETAL *et al.*; 2022; CHUGH *et al.*, 2020).

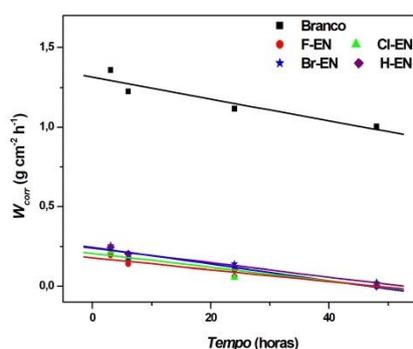


Figura 22. Gráfico de variação da W_{corr} versus variação do tempo de imersão para os enaminoésteres sintetizados frente ao aço carbono AISI 1020 em solução de HCl $1,0\ mol\ L^{-1}$ na ausência e na presença dos inibidores F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN.

O efeito da temperatura, também foi avaliado nos ensaios de perda de massa. Os testes foram realizados na concentração de $1,0 \times 10^{-2}\ mol\ L^{-1}$ frente ao aço carbono AISI 1020 na presença de HCl $1,0\ mol\ L^{-1}$ nas temperaturas de $30\ ^\circ C$, $40\ ^\circ C$, $50\ ^\circ C$ e $60\ ^\circ C$. A Tabela 10 mostra os resultados obtidos para a eficiência da inibição da corrosão com a variação da temperatura.

Tabela 10. Resultados das taxas de corrosão em aço carbono AISI 1020 na ausência e na presença dos inibidores F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN, e das eficiências de inibição de corrosão (EI (%)) com 3 horas de imersão em HCl 1,0 mol L⁻¹ e variação de temperatura.

T (°C)	Branco W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	Inibidor							
		F-EN		Cl-EN		Br-EN		H-EN	
		W_{corr}	EI %						
30	1,359	0,195	86	0,219	84	0,253	81	0,272	80
40	2,281	0,377	84	0,441	81	0,452	80	0,202	80
50	3,485	0,731	79	1,118	70	1,207	65	1,290	63
60	4,943	2,051	59	1,784	64	2,361	52	2,107	57

A Tabela 10 mostra que com o aumento da temperatura ocorre o aumento da W_{corr} e a diminuição da eficiência de inibição, podendo ser resultante de uma interação física, fissionorção, entre o metal e o inibidor, que ao ser submetido a uma perturbação decorrente do aumento da temperatura é enfraquecida, principalmente, a 60 °C, apresentando assim baixos valores de EI (VALBON *et al.*; 2019). O derivado que apresentou melhor inibição da corrosão a 60 °C foi o Cl-EN (64%).

A partir destes dados construíram-se os gráficos utilizando-se a equação de Arrhenius (equação 10), $\ln W_{corr}$ versus $1/T$, como mostra a Figura 23, que possibilitou a determinação da energia de ativação do processo corrosivo (E_a).

$$\ln W_{cor} = -\frac{E_a}{R.T} + \ln A \quad (10)$$

onde W_{corr} é a taxa de corrosão, E_a a energia de ativação, A o fator de frequência, T a temperatura (K) e R (8,31 J K⁻¹ mol⁻¹) é a constante molar dos gases.

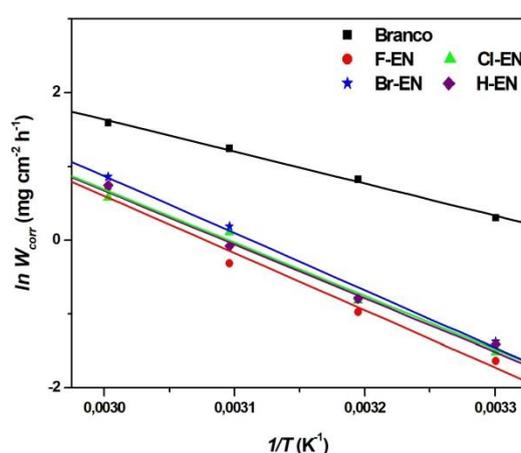


Figura 23. Gráfico de Arrhenius para o aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ na ausência e na presença dos inibidores F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN.

A aplicação de regressão linear para a linearização das retas obtidas através da equação de Arrhenius mostrou bons valores de coeficientes de correlação, sendo de 0,99823 para o branco e uma variação de 0,98968 a 0,99444 para os inibidores. Assim, a partir da equação de Arrhenius, que é mostrada na equação 10, calculou-se a energia de ativação (E_a), Tabela 11.

Os outros parâmetros termodinâmicos, como entalpia e entropia de adsorção, foram calculados a partir da equação de Eyring (equação 11 e Figura 24).

$$\ln \frac{W_{cor}}{T} = \ln \left[\frac{K_b}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} \right] - \frac{\Delta H^\ddagger}{R.T} \quad (11)$$

sendo W_{corr} a taxa de corrosão, K_b constante de Boltzmann, h constante de Planck, ΔH^\ddagger_{ads} a entalpia, ΔS^\ddagger_{ads} a entropia e R é a constante molar dos gases.

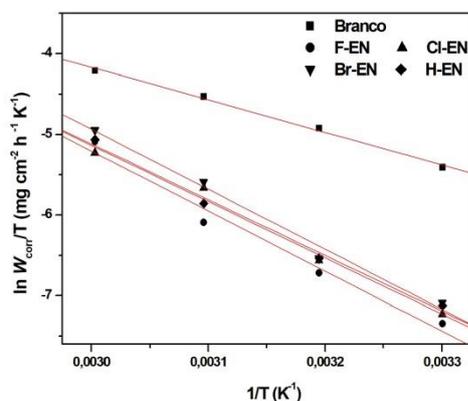


Figura 24. Gráfico de Eyring para o aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ na ausência e na presença dos inibidores F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN.

As retas obtidas no gráfico de Eyring, também por regressão linear, mostraram bons valores de coeficientes de correlação, sendo de 0,99787 para o branco e uma variação de 0,98888 a 0,99390 para os inibidores.

Tabela 11. Valores de E_a , ΔH_{ads}^\ddagger e ΔS_{ads}^\ddagger associados ao processo corrosivo do aço carbono AISI 1020 em meio de HCl 1,0 mol L⁻¹, na ausência e na presença dos inibidores.

Inibidor	Coefficiente de correlção (r)	Slope	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH_{ads}^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{ads}^\ddagger (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Branco	0,99684	14,47	35,56	33,47	-131,67
F-EN	0,99136	23,58	63,68	61,82	-55,26
Cl-EN	0,99458	22,55	59,77	57,95	-66,27
Br-EN	0,99614	23,85	63,69	61,81	-53,02
H-EN	0,99720	22,08	59,30	61,40	-50,28

A Tabela 11 mostra um aumento nos valores de E_a e ΔH_{ads}^\ddagger na presença de inibidores, o que significa que a barreira de energia necessária para iniciar um processo corrosivo é maior, justificando assim a ação inibitória dos compostos sintetizados. O aumento dos valores de E_a e ΔH_{ads}^\ddagger quando comparados ao branco indicam a prevenção da reação de transferência de carga ou massa que ocorre na superfície (KAIRI & KASSIM, 2013). O aumento de E_a também sugere que a taxa de dissolução do aço carbono diminui devido à formação de um complexo metal:inibidor conforme a literatura (SHEETAL *et al.*; 2022; CHUGH *et al.* 2020).

Com o aumento da temperatura, observou-se uma menor eficiência, o que pode estar relacionado à diminuição das forças eletrostáticas entre o β -enaminoéster e a superfície do metal (BARROS *et al.*, 2016; NATHIYA & RAY, 2017), e que ocorre através de adsorção física no primeiro estágio do processo de adsorção (MURULANA, KABANDA & EBENSO, 2016; PRAJILA & JOSEPH, 2010). Maiores valores de ΔS^\ddagger foram observados na presença de agentes inibidores quando comparados em sua ausência, assim como um menor número de valores negativos, sugerindo como resultado uma maior desordem devido ao deslocamento de moléculas de água e íons cloreto pela interação do β -enaminoéster com a superfície. No entanto, os valores negativos de ΔS^\ddagger sugerem uma diminuição da perturbação associada à interação dos inibidores na superfície do metal (BADR, BEDAIR & SHABAN, 2018).

5. Isoterma de Adosrção

Uma das maneiras mais convenientes de expressar a adsorção quantitativamente é determinando a isoterma de adsorção que caracteriza o sistema metal/inibidor/ambiente. A superfície do aço carbono é bem compreendida implicando isoterma adequada que

ilustra informações de previsão relevantes para a adsorção (CHUNG *et al.*, 2021; FOUDA *et al.*, 2014). A eficiência de inibição está correlacionada com o grau de cobertura de superfície (θ) que foi calculado a partir dos resultados de EIE e o melhor ajuste encontrado foi para o modelo da isoterma de adsorção de Langmuir modificada.

Este comportamento foi observado para todos os compostos e os dados foram utilizados a 30 °C de temperatura e 3 h de tempo de imersão. O mecanismo de adsorção sobre uma superfície metálica foi investigado para os inibidores sintetizados, sendo calculado, inicialmente, a partir da equação do modelo de Langmuir, descrita na Equação 3, e ilustrada pelo gráfico da Figura 25.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (3)$$

onde K_{ads} = constante de adsorção de equilíbrio, C = concentração de inibidor e θ = grau de cobertura. O grau de cobertura (θ) é diretamente proporcional à eficiência de inibição de corrosão, e pode ser calculado de acordo com a Equação 4.

$$\theta = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \quad (4)$$

onde R_{ct} = resistência de transferência de carga para o agente inibidor e R_{ct}^0 = resistência de transferência de carga para a solução em branco. A Tabela 12 mostra os resultados dos coeficientes de correlação e inclinações.

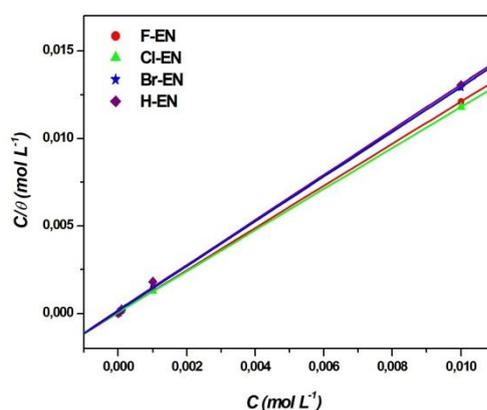


Figura 25. Gráfico de isoterma de adsorção de Langmuir para os inibidores na superfície de aço carbono em HCl 1,0 mol L⁻¹.

Tabela 12. Valores dos parâmetros obtidos para a isoterma de adsorção de Langmuir para os inibidores F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN em aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol L⁻¹ utilizando os dados espectroscópicos de impedância eletrônica.

Inibidor	Coeficiente		n	K _{ads} (L mol ⁻¹)	ΔG [•] _{ads} (kJ mol ⁻¹)
	de correlação (r)	Slope			
F-EN	0,99999	1,17	0,85	2,00 x 10 ⁴	- 35,06
Cl-EN	0,99996	1,19	0,84	1,16 x 10 ⁴	- 33,69
Br-EN	0,99974	1,25	0,80	6,83 x 10 ³	- 32,36
H-EN	0,99995	1,26	0,80	1,06 x 10 ⁴	- 33,46

A Tabela 12 mostra que os valores da inclinação estão fora da faixa ideal para a isoterma de Langmuir que deve ser próximo a 1, sugerindo que cada molécula dos inibidores ocupou mais de um sítio da superfície do metal. Portanto, uma modificação no modelo foi realizada conforme a literatura (VILLAMI *et al.*; 2002; KARTHIKAISELVI & SUBHASHINI, 2017) e pode ser observada na Equação .

$$\frac{c}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + nC \quad (12)$$

onde n = parâmetro de correção da inclinação e os demais parâmetros conforme a equação 12.

Essa interpretação foi realizada a partir da hipótese de que há mais de um sítio para cada molécula de β-enaminoéster devido ao seu tamanho e estrutura conformacional quando comparado a outros inibidores, por exemplo, triazol e derivados da base de Schiff (n próximo a 1) (FERNANDES *et al.*, 2019; HEYDARI *et al.*, 2011). Esta hipótese pode ser aplicada ao equilíbrio entre o β-enaminoéster em solução e o β-enaminoéster adsorvido na superfície. Portanto, foi necessária uma modificação do modelo, de acordo com a literatura, esta modificação incluiu um fator de correção (n) para valores de inclinação que estavam fora da faixa usual de inclinação de Langmuir (SINGH *et al.*, 2020; ITUEN *et al.*, 2016).

Os resultados das isotermas permitem o cálculo dos valores de K_{ads} e ΔG_{ads} do sistema através das Equações 12 e 13. Os valores dos K_{ads} e ΔG_{ads}, inclinações e o valor de n são mostrados na Tabela 12, valores obtidos através das diferentes concentrações estudadas e seus graus de cobertura pela técnica EIE.

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55,55)K_{ads} \quad (13)$$

onde ΔG_{ads} = energia livre padrão de adsorção, K_{ads} = constante de equilíbrio de adsorção, 55,55 = concentração molar da água, R = constante universal de gás e T = temperatura em K.

Os altos valores de K_{ads} sugerem que o mecanismo é de adsorção no meio entre metal e inibidor, levando a um efeito de inibição mais efetivo. Desta forma, a forte interação entre os inibidores e o aço-carbono pode ser atribuída à presença de nitrogênio, oxigênio e, também, de elétrons π nos β -enaminoésteres (ERAMI *et al.*, 2019; BADIE & MOHANA, 2009). Geralmente, os valores negativos de ΔG_{ads} estão relacionados à existência de interações do tipo eletrostático entre o inibidor e a superfície metálica carregada, e indicam que a adsorção do inibidor no metal é um processo espontâneo e explica a estabilidade do filme adsorvido formado (CHUNG *et al.*, 2020; SINGH & QURAIISHI, 2010).

Portanto, conforme mostrado na Tabela 12, o composto mais eficiente F-EN apresentou o maior valor de K_{ads} ($2,00 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1}$) e o valor mais negativo de ΔG_{ads} ($-35,06 \text{ kJ mol}^{-1}$).

A presença de átomos de halogênio como substituintes no anel benzênico dos enaminoésteres aumentou as eficiências de inibição da corrosão, quando comparados aos não substituído, esse fato pode ser devido à existência de seus pares de elétrons não ligantes que também podem interagir na superfície do metal doando carga. Além disso, o efeito de ressonância desses pares de elétrons não ligantes com a dupla ligação e o grupo carbonila causou uma maior deslocalização da densidade eletrônica que é favorável com a interação da superfície do metal. O aumento da inibição da corrosão em diferentes metais e ligas pela presença de átomos de halogênio em diversos compostos é bastante conhecido e relatado na literatura como, por exemplo, no caso de derivados de imidazol (ABDULAZEEZ *et al.*, 2019) e derivados de acridina (ZHANG *et al.*; 2018), devido as propriedades eletrônicas dos halogênios como indicado acima (AHAMAD, PRASAD & QUARAISHI, 2010).

6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para observar a superfície metálica do composto que apresentou maior eficiência de inibição, ou seja, o F-EN, na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, em meio de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

De acordo com a Figura 26, é possível observar na superfície do metal que ficou submerso na solução corrosiva do branco (Figura 26 b) há a presença de flocos brancos, que podem ser produtos de oxidação, enquanto na superfície do metal que ficou submerso na solução contendo o inibidor a presença desses flocos foi menor, ou seja, mostrando que a superfície da placa foi menos oxidada em comparação com o branco

(Figura 26c). Observa-se, também, que na superfície da placa que ficou submersa na solução com inibidor as ranhuras provenientes do lixamento permanecem preservadas, mostrando a boa eficiência desse inibidor, embora ainda oxidada quando comparada a superfície polida antes da imersão (Figura 26a) (Carlos *et al.*, 2021; Valbon *et al.*, 2019).

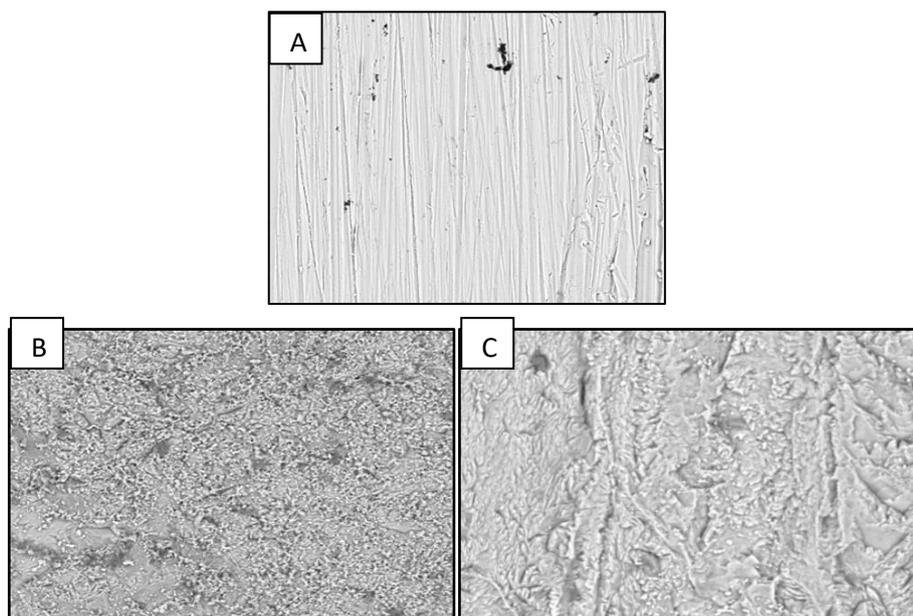


Figura 26. MEV do aço carbono AISI 1020 imerso em HCl 1,0 mol L⁻¹: (a) superfície sem tratamento, (b) na ausência do inibidor e (c) na presença do inibidor, respectivamente

7. Cálculos teóricos

Para o estudo das propriedades estruturais que influenciam a eficiência de inibição da corrosão, foram realizados cálculos teóricos utilizando o programa SPARTAN-14. Usando o método semi-empírico, as energias dos orbitais moleculares de fronteira HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) e LUMO (orbital molecular desocupado de menor energia), o $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ e o momento dipolar (μ) dos β -enaminoésteres de anilina halogenada (F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN) foram calculados pelo método PM6 semi-empírico. A Tabela 13 mostra os resultados teóricos obtidos para os compostos sintetizados e a Figura 27 suas estruturas otimizadas.

Tabela 13. Parâmetros eletrônicos de F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN obtidos pelo método semi-empírico PM6.

Inibidor	E (eV)		$\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ (eV)	μ (D)
	HOMO	LUMO		
F-EN	- 8,84	- 0,36	8,48	5,44
Cl-EN	- 8,97	- 0,60	8,37	3,79
Br-EN	- 8,80	- 0,49	8,31	3,42
H-EN	- 8,95	- 0,70	8,25	1,58

A teoria orbital fornece informações importantes sobre a eficiência de inibição de corrosão de um composto, onde a energia do HOMO está relacionada com a capacidade da molécula de fornecer elétrons. Assim, moléculas com altos valores de E_{HOMO} tendem a doar elétrons mais facilmente para os orbitais d do metal. Por outro lado, a energia do LUMO está associada à capacidade da molécula de receber elétrons, de modo que à medida que o E_{LUMO} diminui, o inibidor pode receber elétrons do metal com mais facilidade (PRAJILA & JOSEPH, 2010). Assim, pode-se observar que o menor valor de E_{LUMO} apresentado pelo F-EN correlaciona-se com a melhor eficiência inibitória indicando a importância da retrodoação de elétrons do ferro ao agente inibidor. Todas as moléculas apresentaram correlação entre a eficiência inibitória com o valor de energia do orbital LUMO, ou seja, quanto menor a energia do LUMO, maior a eficiência. No entanto, os valores da diferença entre os orbitais de fronteira ($\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$) não se correlacionaram com a eficiência de inibição.

Outro parâmetro teórico utilizado para avaliar a eficiência de inibição é o momento dipolar (μ), que mede a assimetria da distribuição de carga na molécula. Maiores valores de momento de dipolo estão associados a maior adsorção dos agentes inibidores e, conseqüentemente, aumento da eficiência de inibição da corrosão. Vários trabalhos que relatam importantes efeitos anticorrosivos também indicam valores elevados de momentos de dipolo indicando a deslocalização de orbitais de fronteira (LIU *et al.*, 2021). Assim, considerando os resultados experimentais, pode-se observar que eles concordam com os valores teóricos dos valores dos momentos de dipolo, onde F-EN > Cl-EN > Br-EN > H-EN que correspondem à ordem de eficiência de inibição. O maior valor de momento dipolar foi obtido para F-EN (5,44 Debye) indicando maior deslocalização de carga levando à substituição das moléculas de água na superfície do metal (LIU *et al.*, 2021).

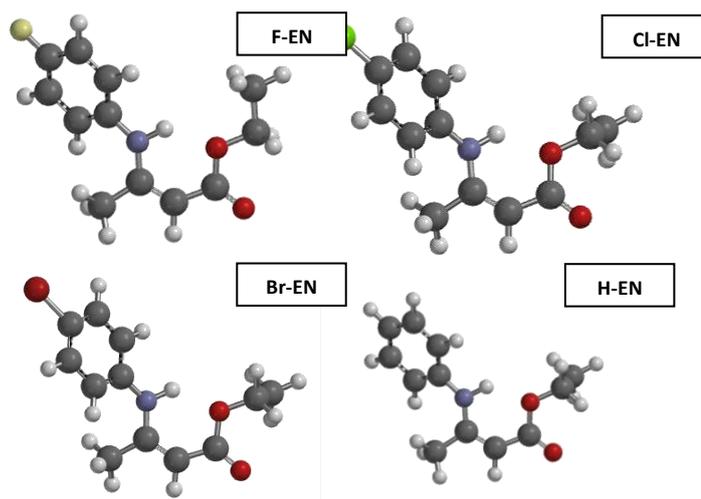


Figura 27. Estruturas moleculares otimizadas de F-EN, Cl-EN, Br-EN e H-EN obtidas através do programa Spartan 14.

CONCLUSÕES

Os resultados na síntese dos β -enaminoésteres mostraram bons rendimentos, na faixa de 68% a 81%, sendo suas estruturas químicas confirmadas através das técnicas espectroscópicas de IV e RMN ^1H e ^{13}C .

Os ensaios eletroquímicos mostraram que o β -enaminoéster F-EN foi o mais eficiente da série, com 85% de eficiência pelas técnicas de EIE, PP e RPL, seguido do Cl-EM > Br-EN > H-EM, indicando a importância da presença do substituinte halogênio em suas estruturas quando comparados ao não substituído.

Os resultados de perda de massa permitiram concluir que os compostos analisados apresentam boa atividade anticorrosiva frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de ácido clorídrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, sendo o F-EN o que apresentou melhor eficiência, de 98%, a 30°C em 24 horas de imersão, e as melhores eficiências de inibição a 40°C e 50°C .

Os parâmetros de E_a e $\Delta H_{\text{ads}}^\ddagger$ confirmaram a atividade inibidora dos compostos, pois ocorreu um aumento nestes valores em comparação aos do branco, indicando um aumento na barreira energética para o início da corrosão. E, os valores de $\Delta S_{\text{ads}}^\ddagger$ também confirmaram a ação inibidora, pois foram menos negativos do que o branco, indicando o aumento na desordem no sistema, que já era esperada.

Os inibidores seguiram a isoterma modificada de Langmuir.

Além disso, as imagens de MEV permitiram a visualização das superfícies metálicas, que indicaram uma melhor proteção anticorrosiva com a adição do inibidor F-EN.

Os cálculos teóricos correlacionaram com os dados experimentais corroborando o resultado que indicou o F-EN como o inibidor mais eficiente da série.

Dessa forma, os enaminoésteres halogenados derivados da anilina podem ser uma opção promissora para a prevenção da corrosão do aço carbono AISI 1020 em meio ácido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDULAZEEZ, I.; ZEINO, A.; KEE, C. W.; AL-SAAD, A. A.; KHALED, M.; WONG, M. W.; AL-SUNAI, A. A. Mechanistic studies of the influence of halogen substituents on the corrosion inhibitive efficiency of selected imidazole molecules: a synergistic computational and experimental approach. **Applied Surface Science**, v. 471, p. 494-505, 2019.

AHAMAD, I.; PRASAD, R.; QUARAISHI, M. A. Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media. **Corrosion Science**, v. 52, p. 1472-1481, 2010.

AHMED, S. K.; ALI, W. B.; KHADOM, A. A. Synthesis and characterization of new triazole derivatives as corrosion inhibitors of carbon steel in acidic medium. **Journal of Bio and Tribo Corrosion**, v. 5, p. 15-32, 2019.

ALAMRI, A.H.; OBOT, I.B. Highly efficient corrosion inhibitor for C 1020 carbon steel during acid cleaning in multistage flash (MSF) desalination plant. **Desalination**, v. 470, p. 114100-114115, 2019.

AYUKAYEVA, V.N.; BOIKOA, G.I.; LYUBCHENJOA, N.P.; SARMURZINAB, R.G.; R.F. MUKHAMEDOVA, R.F.; KARABALINB, U.S.; DERGUNOV, S.A. Polyoxyethylene sorbitan trioleate surfactant as an effective corrosion inhibitor for carbon steel protection. **Colloids Surf. A**, v. 579, p. 123636-123645, 2019.

BADIE, A. M.; MOHANA, K. N. Effect of temperature and fluid velocity on corrosion mechanism of low carbon steel in presence of 2-hydrazino-4,7- dimethylbenzothiazole in industrial water medium. **Corrosion Science**, v. 51, p. 2231–2241, 2009.

BADR, E. A.; BEDAIR, M. A.; SHABAN, S. M. Adsorption and performance assessment of some imine derivatives as mild steel corrosion inhibitors in 1.0 M HCl solution by chemical, electrochemical and computational methods. **Materials Chemistry and Physics**, v. 219, p. 444-460, 2018.

BARROS, I. B.; Kappel, M. A. A.; Santos, P. M.; Veiga Junior, V. F.; D'Elia, E.; Bastos, I. N. The inhibitory action of Bauhinia purpurea extracts on the corrosion of carbon steel in sulfuric acid medium. **Materials Research**, v. 19, p. 187-194, 2016.

CARLOS, M. F. L. P.; Xavier Junior, N.F. ; NEVES, MARCELO ; BAUERFELDT, G. F ; ECHEVARRIA, A. . Synergy between Experimental and Theoretical Investigations Reveals the Anti-Corrosion Efficiency of Imine-Chalcones. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, p. 1654-1669, 2021.

CARLOS, M. F. L. P.; VALBON, A.; NEVES, M. A.; SANTOS, M. R. L.; ECHEVARRIA. B-enaminoesters as novel corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, p. 2542–2553, 2018.

CHEN, J.; WANG, C.; HAN, J. HU, B.; WANG, C.; ZHONG, Y.; XU, H. Corrosion inhibition performance of threonine-modified polyaspartic acid for carbon steel in simulated cooling water. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 136, p. 47242-47254, 2019.

CHUGH, B.; SINGH, A. K.; CHAOUIKI, A.; SALGHI, R.; THAKUR, S.; PANI, B. A comprehensive study about anti-corrosion behaviour of pyrazine carbohydrazide: Gravimetric, electrochemical, surface and theoretical study. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 299, p. 112160-112177, 2020.

CHUGH, B.; SINGH, A. K.; PODDAR, D.; et al. Relation of degree of substitution and metal protecting ability of cinnamaldehyde modified chitosan. **Carbohydrate Polymers**, v. 234, p. 115945-115955, 2020.

CHUGH, B.; THAKUR, S.; PANI, B. et al. Investigation of phenol-formaldehyde resins as corrosion impeding agent in acid solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 330, p. 115649-115667, 2021.

ERAMI, R. S.; AMIRNASR, M.; MEGHDADI, S.; TALEBIAN, M.; FARROKHPOUR, H.; RAEISSI, K. Carboxamide derivatives as new corrosion inhibitors for mild steel protection in hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**, v. 151, p. 190–197, 2019.

FAN, B.; HAO, H.; YANG, B.; LI, Y. Insights into in inhibition mechanism of a novel supramolecular complex towards the corrosion of mild steel in the condensate water: experimental and theoretical studies. **Research Chemical Intermediates**, v. 44, p. 5711-5736, 2018.

FAN, B.; MA, Y.; WANG, M.; HAO, H.; YANG, B.; LI, J.; SUN, H. Revealing the assembly mechanism of an octadecylamine based supramolecular complex on mild steel in condensate water: correlative experimental and theoretical studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 292, p. 111446, 2019.

FERNANDES, C. M.; ALVAREZ, L. X.; SANTOS, N. E.; BARRIOS, A. C. M.; PONZIO, E. A. Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses. **Corrosion Science**, v. 149, p. 185–194, 2019.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M. A.; OLIVEIRA, M C. C.; ECHEVARRIA, A. A corrosão e os agentes anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 293-309, 2014.

FOUDA, A. S.; HASSAN, A. F.; ELMORSI, M. A.; FAYED, T. A.; ABDELHAKIM, A. Chalcones as environmentally-friendly corrosion inhibitors for stainless steel type 304 in 1 M HCl solutions. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, pp. 1298-1320, 2014.

GHARIB, M.; RO SH, A.; JAHANGIR ANI, M. Catalytic synthesis of ethyl β -arylamino crotonates and 2-methyl-4-quinolone using preyssler heteropolyacid, H14[NaP5W30O110] and it's supported as catalysts. ECSOC-12, p.1-9, 2018.

GHOLAP, A.R.; CHAKOR, N.S.; DANIEL, T.; LAHOTI, R.J.; SRINIVASAN, K.V. A remarkably rapid regioselective synthesis of β -enaminones using silica chloride in a heterogeneous as well as an ionic liquid in a homogeneous medium at room temperature. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**, v. 245, p. 37–46, 2006.

HEYDARI, H.; TALEBIAN, M.; SALARVAND, Z.; RAEISSI, K.; BAGHERI, M.; GOLOZAR, M. A. Comparison of two Schiff bases containing O-methyl and nitro substitutes for corrosion inhibiting of mild steel in 1 M HCl solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 254, p. 177-187, 2018.

ITUEN, E.; JAMES, A.; AKARANTA, O.; SUN, S. Eco-friendly corrosion inhibitor from Pennisetum purpureum biomass and synergistic intensifiers for mild steel. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 24, p. 1442–1447, 2016.

JU, H.; LI, X.; CAO, N.; WANG, F.; LIU, Y.; LI, Y. Schiff-base derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel materials in acid media: quantum chemical calculations. **Corrosion Engineering Science and Technology**, v. 53, p. 36-43, 2018.

KAIRI, N. I.; KASSIM, J. The effect of temperature on the corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by Curcuma longa extract. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 8, p.7138-7155, 2013.

KARTHIKASELVI, R.; SUBHASHINI. S. The water-soluble composite poly-(vinylpyrrolidone–methylaniline): A new class of corrosion inhibitors of mild steel in hydrochloric acid media. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S627-S635, 2017.

KE, Y.Y.; LI, Y.J.; JIA, J.H.; SHENG, W.J.; HAN, L.; GAO, J.R. Efficient synthesis of β -enaminoesters via highly stereoselective Reformatsky reaction with disubstituted formamides as novel electrophiles. *Tetrahedron Letters*, 50, 1389–1391, 2009.

LASKAR, R.A.; BEGUM, N.A.; MIR, M.H.; ALI, S.; KHAN, A.T. Vanadium(IV) acetylacetonate catalyzed stereoselective synthesis of β -enaminoesters and β -enaminones. *Tetrahedron Letters*, 54, 436–440, 2013.

LGAZ, H.; BHAT, K. S.; SALGHI, R.; et al. Insights into corrosion inhibition behavior of three chalcone derivatives for mild steel in hydrochloric acid solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 238, p. 71–83, 2017.

LI, L.; QU, Q.; BAI, W.; YANG, F.; CHEN, Y.; ZHANG, S.; DING, Z. Sodium diethyldithiocarbamate as a corrosion inhibitor of cold rolled steel in 0.5 M hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**, v. 59, p. 249–257, 2012.

LIAO, Q. Q.; YUE, Z. W.; YANG, D.; WANG, Z. H.; LI, Z. H.; GE, H. H.; LI, Y. J. Self-assembled monolayer of ammonium pyrrolidine dithiocarbamate on copper detected using electrochemical methods, surface enhanced Raman scattering and quantum chemistry calculations. **Thin Solid Films**, v. 519, p. 6492–6498, 2011.

LIU, H.; FAN, B.; FAN, G.; MA, Y.; HAO, H.; ZHANG, H. Anti-corrosive mechanism of poly(N-ethylaniline)/sodium silicate electrochemical composites for copper: correlated experimental and in-silico studies. **Journal of Material Sciences & Technologies**, v.72, p. 202-216, 2021.

LIU, H.; FAN, B.; FAN, G.; ZHAO, X.; LIU, Z.; HAO, H.; YANG, B. Long-term protective mechanism of poly(N-methylaniline)/phosphate one step electropolymerized coatings for copper in 3.5% NaCl solution. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 872, p. 150752, 2021.

LIU, H.; FAN, B.; LIU, Z.; YANG, B.; ZHENG, X.; HAO, H. Electronic effects on protective mechanism of electropolymerized coatings based on N-substituted aniline derivatives for mild steel in saline solution. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 106, p. 297-310, 2022.

MEDAPI, Brahmam *et al.* Design and synthesis of novel quinoline–amino piperidine hybrid analogues as *Mycobacterium tuberculosis* DNA gyrase B inhibitors. **Bioorganic & Medicinal Chemistry**, v. 23, p. 2062-2078, 2015.

MORALES-RIOS, M. S.; SUAREZ-CASTILLO, O. R.; ALVAREZ-CISNEROS, C.; JOSEPH-NATHAN, P. C-13 NMR and crystallographic evidence of push-pull effects in furoindolic beta-enamino esters. **Canadian Journal of Chemistry**, 77, 1,130-137, 1999.

MURMU, M.; SAHA, S. K.; MURMU, N. C.; BANERJEE, P. Effect of stereochemical conformation into the corrosion inhibitive behaviour of double azomethine based Schiff bases on mild steel surface in 1 mol L⁻¹ HCl medium: An experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study. **Corrosion Science**, v. 146, p. 134–151, 2019.

MURULANA, L. C.; KABANDA, M. M.; EBENSO, E. E. Investigation of the adsorption characteristics of some selected sulfonamide derivatives as corrosion inhibitors at mild steel/hydrochloric acid interface: experimental, quantum chemical and QSAR studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 215, p.763-779, 2016.

NATHIYA, R. S.; RAY, V. Evaluation of *Dryopteris cochleata* leaf extracts as green inhibitor for corrosion of aluminium in 1 M H₂SO₄. **Egyptian Journal Petroleum**, v. 26, p. 313-323, 2017.

PRAJILA, M.; JOSEPH, A. Controlling the rate of dissolution of mild steel in sulfuric acid through the adsorption and inhibition characteristics (4-(4-hydroxybenzylideneamino)-4H,1,2,4-triazole-3,5-diyl) dimethanol (HATD). **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, pp. 3-10, 2010.

QIANG, Y.; ZHANG, S.; XU, S.; LI, W. Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of copper by two indazole derivatives in 3.0% NaCl solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 472, p. 52–59, 2016.

RAMTOHUL, Y. K.; CHARTRAND, A. Direct C-arylation of β -enamino esters and ketones with arynes. **Organic Letters**, v. 9, p. 1029-1032, 2007.

SHEETAL, S. SENGUPTA, M. SINGH et al. An insight about the interaction of arylbenzothiazoles with mild steel surface in aqueous HCl solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 354, p. 118890-118903, 2022.

SINGH, A. K.; QURAIISHI, M. A. Effect of Cefazolin on the corrosion of mild steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 52, p. 152-160, 2010.

SINGH, A.; ANSARI, K. R.; QURAIISHI, M. A.; KAYA, S. Theoretically and experimentally exploring the corrosion inhibition of N80 steel by pyrazol derivatives in simulated acidizing environment. **Journal of Molecular Structure**, v. 1206, pp. 127685-127723, 2020.

SINGH, A.; ANSARI, K. R.; QURAIISHI, M. A.; KAYA, S. Theoretically and experimentally exploring the corrosion inhibition of N80 steel by pyrazol derivatives in simulated acidizing environment. **Journal of Molecular Structure**, v. 1206, p. 127685-127723, 2020.

TAVAKKOLI, M.; SUNG, C.; KUANG, J.; CHEN, A.; HU, J. VARGAS, F. M. Effect of carbon steel corrosion on asphaltene deposition. **Energy Fuels**, v. 33, p. 3808-3815, 2018.

TORRES, V. V.; AMADO, R. S.; SÁ, C. F.; FERNANDEZ, T. L.; RIEHL, C. A. S.; TORRES, A. G.; D'ELIA, E. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v.53, p. 2385, 2011.

VALBON, A.; RIBEIRO, B. F.; SOARES, M. A. F.; OLIVEIRA, M. C. C.; NEVES, M. A.; ECHEVARRIA, A. Extrato de hibisco-colibri como inibidor verde de corrosão do aço-carbono em ácido sulfúrico. **Química Nova**, v. 42, p. 797-802, 2019.

VALBON, A.; NEVES, M. A.; ECHEVARRIA, A. Experimental and theoretical evaluation of asymmetric thioureas on the corrosion of carbon steel in acidic medium. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 12, p. 3072-3087, 2017.

VILLAMI, R. F. V.; CORIO, P.; RUBIM, J. C.; AGOSTINHO, S. M. L. Sodium dodecylsulfate/benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper/chloridric acid interfaces. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 535, p. 75-83, 2002.

WLODARCZYK, N.; SIMENEL, C.; DELEPIERRE, M.; BARALE, J. C.; JANIN, Y. L. On the Knorr synthesis of 6-bromo-4-methylquinolin-2(1H)-one. **Synthesis**, v. 6, p. 934-942, 2011.

Yang, D.; Yuwei, Y.; Yue, S.; Shuang, L.; Dirong, G.; Haichao, Z. Functionalization of citric acid-based carbon dots by imidazole toward novel green corrosion inhibitor for carbon steel. **Journal of Cleaner Production**, v. 229, p. 180-192, 2019.

ZHANG, W.; LI, H. J.; WANG, M.; WANG, L. J.; SHANG, F.; WU, W. C. Halogen-substituted acridines as effective corrosion inhibitors for mild steel in acid medium. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, p. 25349-25364, 2018.

ZHOU, L.; LV, Y.; HU, Y.; ZHAO, J.; XIA, X.; LI, X. Experimental and theoretical investigations of 1, 3, 5-tris (4-aminophenoxy) benzene as an effective corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl. **Journal of Molecular Liquids**, v. 249, p. 179-187, 2018.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1. Artigos

CARLOS, MARIANA F. P.; BARBOZA, GEICY K. P.; ECHEVARRIA, AUREA. Anticorrosive Effect of Halogenated Aniline Enaminoesters on Carbon Steel in HCl. **International Journal of Corrosion**, v. 2022, p. 1-15, 2022.

CARLOS, M. F. L. P.; VALBON, ARTHUR; Xavier Junior, N.F.; SANTOS, M. R. L.; BAUERFELDT, G. F; ECHEVARRIA, A. Avaliação teórica e experimental da atividade anticorrosiva de enaminoésteres frente ao aço-carbono em meio ácido. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, p. 17518-17533, 2021.

CARLOS, MARIANA; VALBON, ARTHUR; NEVES, MARCELO; SANTOS, MARGARETH; ECHEVARRIA, AUREA. β -Enaminoesters as novel corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, p. 2542-2553, 2018.

2. Capítulo de livro

CARLOS, M. F. L. P.; VALBON, ARTHUR; XAVIER JUNIOR, N.F.; SANTOS, MARGARETH; BAUERFELDT, G. F; ECHEVARRIA, A. Enaminoésteres como agentes anticorrosivos para aço-carbono em meio ácido. Editora Stricto Sensu. 1ed., 2021, p. 178-197.

Capítulo III

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA DE IMINOCHALCONAS EM MEIO ÁCIDO

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA DE IMINOCHALCONAS EM MEIO ÁCIDO

RESUMO

Neste capítulo foram sintetizadas e caracterizadas três iminochalconas IM-A, IM-B, IM-F e seus efeitos anticorrosivos para aço carbono 1020 AISI em 1,0 mol L⁻¹ HCl foram investigados usando métodos gravimétricos e eletroquímicos. Na primeira etapa analisou-se o efeito do espaçador entre o grupo imino e o anel aromático utilizando a anilina, benzilamina e fenetilamina. Os resultados revelaram que todos os compostos atuam como inibidores da corrosão. Boas correlações foram observadas entre os resultados obtidos pelos métodos gravimétrico, eletroquímico e estudo de modelagem molecular. A iminochalcona IM-F, derivada da fenetilamina, exibiu a maior eficiência, de 99%, após 24 h de imersão em solução de HCl, pela técnica de perda de massa. A morfologia da superfície do aço carbono foi examinada usando microscopia eletrônica de varredura, mostrando que foi protegida pelo IM-F como inibidor de corrosão. Os cálculos teóricos corroboraram com os dados experimentais, atribuindo a maior eficiência ao IM-F. Posteriormente, uma segunda série de iminochalconas, derivadas da fenetilamina (Cl-IM, Br-IM e F-IM), foi sintetizada com as chalconas derivadas de benzaldeídos com os substituintes Cl, Br e F na posição *para*, visando a avaliação dos efeitos anticorrosivos por técnicas eletroquímicas e gravimétrica. Os resultados mostraram o composto Cl-IM como o mais eficiente dos três, com 97% de eficiência pelas técnicas eletroquímicas de EIE e PP e 99% de eficiência pela técnica de perda de massa, também com 24h de imersão. A adsorção dos compostos das 2 séries na superfície do aço seguiu a isoterma de adsorção de Langmuir. Análises da superfície do aço confirmaram a ação protetora conferida pela adição do inibidor mais eficiente Cl-IM em meio ácido, mostrando que a superfície metálica foi mais bem preservada na presença do mesmo. Os cálculos teóricos corroboraram com os ensaios experimentais, e a análise da superfície mostrou de que forma as moléculas interagem com a superfície do metal.

Palavras-chave: corrosão, iminochalconas, aço carbono, meio ácido, ensaios eletroquímicos.

ABSTRACT

In this chapter three iminochalcones IM-A, IM-B, IM-F were synthesized and characterized and their anticorrosion effects for 1020 AISI carbon steel in 1,0 mol L⁻¹ HCl were investigated using gravimetric and electrochemical methods. In the first step, the effect of the spacer between the imino group and the aromatic ring was analyzed using aniline, benzylamine and phenethylamine. The results revealed that all compounds act as corrosion inhibitors. Good correlations were observed between the results obtained by gravimetric, electrochemical and molecular modeling methods. The iminochalcone IM-F, derived from phenethylamine, exhibited the highest efficiency, 99%, after 24 h of immersion in HCl solution, by the mass loss technique. The surface morphology of the carbon steel was examined using scanning electron microscopy, showing that it was protected by IM-F as a corrosion inhibitor. Theoretical calculations corroborated the experimental data, attributing the highest efficiency to IM-F. Subsequently, a second series of iminochalcones, derived from phenethylamine (Cl-IM, Br-IM and F-IM), was synthesized with chalcones derived from benzaldehydes with the substituents Cl, Br and F in the para position, aiming to evaluate the effects corrosion protection by electrochemical and gravimetric techniques. The results showed the Cl-IM compound as the most efficient of the three, with 97% efficiency by the electrochemical techniques of EIE and PP and 99% efficiency by the mass loss technique, also with 24h immersion. The adsorption of compounds from the 2 series on the steel surface followed the Langmuir adsorption isotherm. Analyzes of the steel surface confirmed the protective action conferred by the addition of the inhibitor Cl-IM in acidic medium, showing that the metallic surface was better preserved in the presence of it. Theoretical calculations corroborated the experimental tests, and the surface analysis showed how the molecules interact with the metal surface.

Keywords: corrosion, iminochalcones, carbon steel, acid medium, electrochemical tests.

INTRODUÇÃO

Agentes inibidores de corrosão são frequentemente usados para prevenção da deterioração de materiais, metálicos ou não, devido ao seu baixo custo e simplicidade de uso (KELEZ *et al.*, 2018). Em especial, os compostos orgânicos têm se mostrado eficazes na prevenção da corrosão, encontrando-se uma quantidade expressiva de investigações visando à inibição da corrosão do aço carbono exposta a um ambiente corrosivo (HERMOSO-DIAZ *et al.*, 2019). Porém, não é qualquer composto que será eficiente, a eficiência dos compostos orgânicos tem sido associada à sua estrutura molecular, contendo grupos polares, aromaticidade, capacidade de interação da extensão da cadeia carbônica e afinidade entre os agentes inibidores e os metais, são requisitos que tem se mostrado imprescindíveis para sua inibição (KHATTABI *et al.*, 2019). Esses requisitos fazem com que esses inibidores orgânicos que possuem pares de elétrons não ligantes ou elétrons π em insaturações ou anéis aromáticos, possam interagir com os orbitais d vazios do metal e adsorver em sua superfície. Portanto, a característica estrutural de um inibidor está ligada às suas propriedades físicas e/ou químicas de adsorção (SINGH *et al.*, 2018).

Heteroátomos como nitrogênio, oxigênio, enxofre ou fósforo, além de grupos aromáticos nos compostos orgânicos permitem a formação de uma fina camada protetora fortemente ligada que atua como uma barreira física entre a superfície metálica e solução corrosiva. Os anéis aromáticos apresentam considerável eficiência para diminuir os efeitos da corrosão devido a presença de elétrons π em sua estrutura (YILDIZ, 2018; ZHANG *et al.*, 2018). Essas características podem ser incorporadas na mesma molécula, o que pode então dar origem a inibidores particularmente potentes (HOSSEINI *et al.*, 2003). Nesse sentido, bases de Schiff, aminas e chalconas são eficazes para a inibição da corrosão em meio ácido (YILDIZ, 2015; SINGH *et al.*, 2016).

Chalconas (1,3-diaril-2-propen-1-onas) são produtos naturais que pertencem a classe dos flavonoides e estão presentes em inúmeras espécies vegetais. São cetonas α,β -insaturadas (Figura 28), onde tanto o fragmento oriundo da carbonila quanto o fragmento olefínico estão ligados a anéis aromáticos e, na natureza estão, geralmente, substituídos por grupos hidróxi ou metóxi. As chalconas podem ser, também, sintéticas contendo grupos aril, tiofeno, bifenil ou piridina, entre outros. Diferentes grupos doadores ou aceptores de elétrons podem estar ligados aos anéis aromáticos em posições

diferentes, o que levam a mudanças nas propriedades dessas moléculas (NAIK *et al.*,2020).

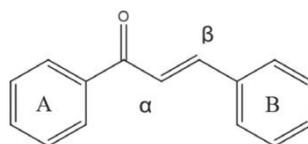


Figura 28. Estrutura química base das chalconas.

As primeiras estruturas chalcônicas foram sintetizadas em laboratório em meados de 1800, e seu isolamento de espécies vegetais ocorreu a partir de 1910. O potencial biológico desses compostos vem sendo explorado desde a década de 40, mas somente na década de 70 pesquisadores tiveram maior interesse pelo fato das chalconas terem demonstrado atividades antitumoral e antiparasitária (NOWAKOWSKA, 2007). Por esse motivo, as chalconas sintéticas têm sido exploradas devido à flexibilidade e facilidade na sua obtenção, dessa forma, muitas rotas sintéticas foram relatadas para a síntese dessas substâncias, sendo a mais clássica e geral a condensação de Claisen-Schmidt em meio básico (NARENDER *et al.*, 2011).

Chalconas e seus derivados, naturais ou sintéticos são, também, intermediários bem conhecidos para a síntese de vários compostos heterocíclicos, bem como presentes como grupos em diversos compostos que apresentam várias atividades biológicas, por esse motivo além da importância biológica esses compostos também são utilizados em outras áreas da química (PRABHAKAR *et al.*, 2016).

Chaouikia e colaboradores (2019) estudaram a atividade anticorrosiva de três chalconas AA1, AA2 e AA3 (Figura 29) frente ao aço carbono em meio de ácido clorídrico com a variação de temperatura na faixa de 303-333 K. A atividade anticorrosiva foi avaliada por testes eletroquímicos, gravimétricos, de imagem (MEV) e ainda por cálculos teóricos, onde a molécula AA3 foi a mais eficiente da série, na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, apresentando 96% de eficiência pela técnica de EIE, e 94 % de eficiência por perda de massa a 303 K.

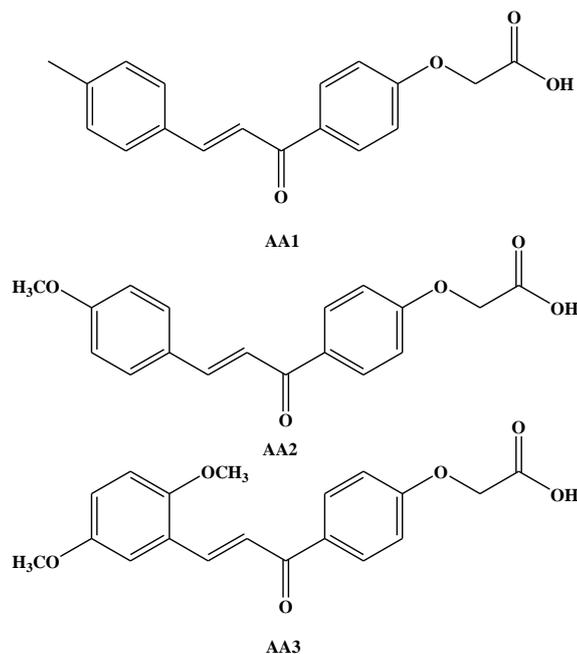


Figura 29. Estruturas químicas, das chalconas estudadas por Chaouikia *et al.* (2019).

Mohamed *et al.* (2021) estudaram o potencial anticorrosivo de dois derivados heterocíclicos de chalcona (IPC e IOPC) (Figura 30) frente ao aço API em meio de 0,5 M de ácido sulfúrico através de técnicas eletroquímicas, gravimétricas e morfológicas, destacando-se os resultados dos derivados das chalconas IPC e IOPC com 94% e 95%, respectivamente, de eficiência pelas técnicas eletroquímicas.

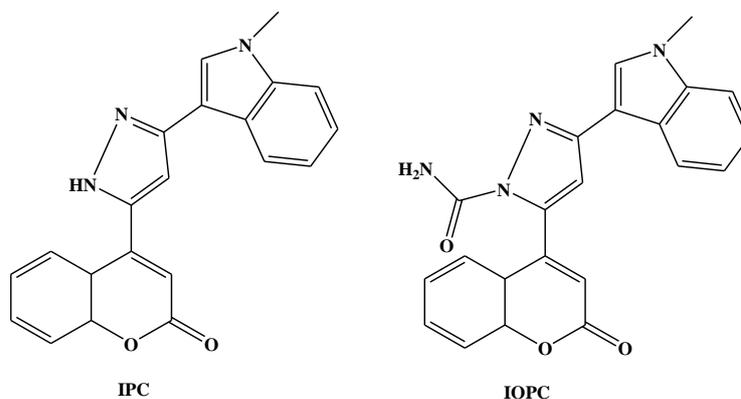


Figura 30. Estruturas químicas dos derivados heterocíclicos de chalconas estudados por Mohamed *et al.* (2021).

Ayyannan *et al.* (2013) relataram o uso das chalconas e seus em estudo da inibição da corrosão da chalcona derivada da benzoquinolina em aço carbono em meio de HCl 1,0 mol L⁻¹. A chalcona-benzoquinolina foi avaliada por espectroscopia de impedância eletroquímica resultando em 92% de eficiência anticorrosiva em 400 ppm.

As moléculas da classe das bases de Schiff são caracterizadas pela presença do grupo imina $-C=N-$ em sua estrutura (Figura 31), e apresentam diversificada relevância em atividades biológicas, como antifúngicas, antivirais e antibacterianas, e, também, da sua capacidade de inibição da enzima DNA-topoisomerase I, tornando uma importante ferramenta na pesquisa de novos agentes para o tratamento do câncer (GANGULY *et al.*, 2014; LEE *et al.*, 2014; COULTHARD, UNSWORTH & TAYLOR, 2015). Em outras áreas, como a de matérias, esses compostos também se destacam, pois estão presentes na formação de polímeros termoestáveis, catalisadores de alto desempenho e inibidores de corrosão (SEIFZDEH, BASHARNAVAZ & BEZAATPOUR, 2014; ZAREI, 2014).

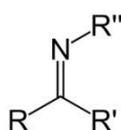


Figura 31. Estrutura geral das bases de Schiff.

A síntese das moléculas dessa classe foi primeiramente relatada por Schiff, em 1864, e a partir de então diversos trabalhos foram publicados na literatura. A rota de síntese clássica envolve a condensação de aldeídos ou cetonas com aminas primárias, na presença de solventes orgânicos, como o tolueno ou benzeno, e utilizando destilação azeotrópica via Dean-Stark ou peneiras moleculares, para remover a água formada durante a reação (ECHEVARRIA *et al.*, 1999).

Tendo em vista a importância dessa classe de moléculas o estudo de sua síntese tem se tornado alvo frequente para muitos pesquisadores. Neste contexto, alguns autores também relatam a importância da utilização de solventes com menos custo, não tóxicos, como água e etanol, e utilizando a irradiação por micro-ondas e ultrassom que minimiza a problemática ambiental, evitando o uso excessivo de solventes orgânicos aromáticos e a utilização do aparelho Dean-Stark para remoção azeotrópica da água (ESTEVES-SOUSA *et al.*, 2012; RAMOS *et al.*, 2016).

Outro grupo de substâncias que também possui sua atividade anticorrosiva bem estudada e descrita na literatura são as iminas. Salman *et al.* (2019) estudaram o efeito anticorrosivo de um derivado de tiazolilamina (Figura 32) em ácido clorídrico 1,0 mol L⁻¹ obtendo 96% de eficiência pelo método de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), com 500 ppm do inibidor.

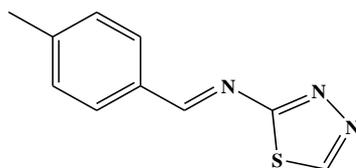


Figura 32. Estrutura da tiazolilimina avaliada quanto a seu efeito anticorrosivo por Salman *et al.* (2019).

Dutta *et al.* (2012) estudaram três iminas, 2-piridil-*N*-(2'-X-fenil)-metilenoimina, onde X = metilamino, tiometil e metoxi (PMAM, PMTM e PMPM) (Figura 33), em aço-carbono em HCl 1,0 mol L⁻¹, observando a eficiência de inibição de 98%, 96% e 95%, respectivamente, por EIE. A diferença na natureza do heteroátomo presente no grupo fenil ligado ao nitrogênio do grupo imina foi avaliada quanto a eficiência anticorrosiva sugerindo o átomo de nitrogênio como o mais eficiente, de acordo com os resultados obtidos no estudo.

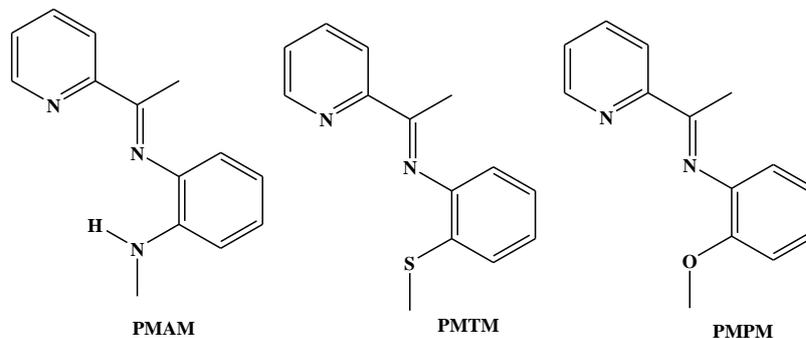


Figura 33. Estruturas e códigos das bases de Schiff avaliadas quanto aos efeitos anticorrosivos (DUTTA *et al.*, 2012).

Murmu *et al.* (2019) realizaram a comparação entre duas *bis*-bases de Schiff, 4-(4-((piridina-2-il)-metilenoamino)-fenoxi)-*N*-((piridin-2-il)metileno)-benzenamina e 4-(4-((piridina-2-il)-metilenoamino)-fenoxi)-fenoxi)-*N*-piridin-2-il)-metileno)-benzamina (Figura 34) utilizando as técnicas de EIE e PP, apresentando 89% e 93% de eficiência de inibição da corrosão, respectivamente, em aço carbono com meio corrosivo de HCl 1 mol L⁻¹. O aumento da eficiência de inibição foi proporcional à flexibilidade da molécula, ou seja, quanto mais flexível, maior a eficiência de inibição da corrosão. Os autores justificaram esse fato devido à facilidade da molécula de adsorver a superfície metálica.

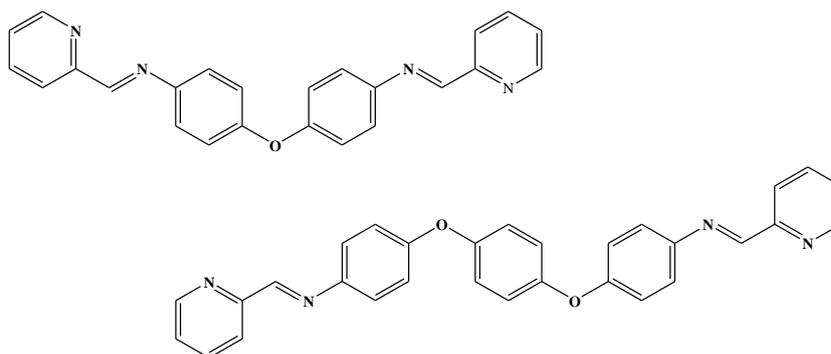


Figura 34. Estruturas das bases de Schiff avaliadas quanto aos efeitos anticorrosivos (MURMU *et al.*, 2012).

Liang *et al.* em 2019 estudaram três *bis*-bases de Schiff derivadas do 2-aminofluoreno e glioal, 4,4'-difenilcarboxaldeído e 4-ftalaldeído, denominadas por eles, L1, L2 e L3 (Figura 35). Os compostos foram avaliados como inibidores de corrosão para aço carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ e as eficiências observadas aumentaram, proporcionalmente, ao aumento da conjugação eletrônica, de 58% para 77% de eficiência de inibição da corrosão na concentração de 1 mol L⁻¹, pela técnica de perda de massa na temperatura de 25 °C. A deslocalização eletrônica estendida favoreceu a adsorção do inibidor na superfície do metal, de acordo com os resultados relatados pelos autores.

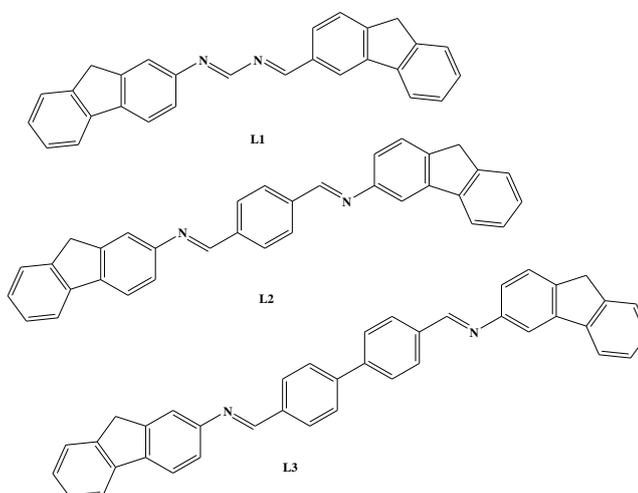


Figura 35. Estruturas e códigos dos derivados de base de Schiff estudados por Liang *et al.* (2019) quanto aos efeitos anticorrosivos.

Dessa forma, como tanto as chalconas como as iminas apresentam atividade anticorrosiva bem extensa na literatura, a hibridação de uma molécula com a duas classes de compostos pode gerar uma molécula com potencial corrosivo bem promissor.

Por esse motivo neste Trabalho de Tese, estudou-se moléculas que apresentam uma porção derivada de chalconas e outra porção de iminas ($-C=N-$).

A contínua busca de novos agentes inibidores da corrosão a química teórica tem se mostrado uma ferramenta poderosa para entender o mecanismo anticorrosivo e prever agentes mais eficientes. Cálculos de química quântica podem associar a eficiência anticorrosiva com as características moleculares e explicar o melhor desempenho de compostos orgânicos como agentes inibidores (GECE, 2008; TAYLOR, 2015).

A teoria do funcional da densidade (DFT) tem sido frequentemente adotada para compreender o mecanismo de inibição e propor possíveis modos de adsorção de compostos na superfície do metal (DUTTA *et al.*, 2016; MENDONÇA *et al.*, 2017). Descritores quânticos também podem ser usados na investigação da eficiência de inibição. Uma abordagem muito utilizada é a análise das energias do orbital molecular mais alto ocupado (E_{HOMO}) e do orbital molecular desocupado mais baixo (E_{LUMO}): valores mais altos de E_{HOMO} sugerem maior suscetibilidade à doação de elétrons, e quanto menor o valor do E_{LUMO} , mais facilmente os inibidores interagem com o metal por doação de elétrons ou retro doação (OBOT *et al.*, 2015).

Dessa forma, nesse trabalho de tese, sintetizou-se derivados de iminochalconas para avaliar seus potenciais anticorrosivos, através de técnicas eletroquímicas e gravimétricas, além do estudo da superfície metálica antes e depois da ação do meio corrosivo na presença e ausência dos possíveis inibidores. Além disso, foi realizado um estudo por cálculos teóricos, incluindo os efeitos do solvente, da correlação entre os resultados experimentais e teóricos.

OBJETIVOS

1. Objetivo Geral

Busca de novos inibidores orgânicos para corrosão do aço carbono em meio ácido.

2. Objetivos Específicos

- Sintetizar 2 séries de iminochalconas e caracterizar por técnicas espectroscópicas de IV, RMN de 1H e ^{13}C ;
- Avaliar, através de técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica (PP), Resistência à Polarização Linear (RPL) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) a atividade anticorrosiva dos compostos sintetizados frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de ácido clorídrico;

- Avaliar a atividade anticorrosiva dos compostos sintetizados frente a aço carbono AISI 1020 em solução de ácido clorídrico pela técnica de perda de massa;
- Investigar o modo de adsorção sobre a superfície do metal dos compostos mais eficientes e calcular os principais parâmetros termodinâmicos;
- Avaliar a atividade anticorrosiva do composto mais eficiente pela técnica de perda de massa em solo;
- Realizar o estudo de modelagem molecular visando a correlação entre os resultados experimentais e teóricos de eficiência anticorrosiva das substâncias sintetizadas

MATERIAIS E MÉTODOS

1. Equipamentos

- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear da marca Bruker, modelo AVANCE-500 MHz
- Espectrofotômetro de Infravermelho da marca Bruker, modelo VERTEX 70
- Balança analítica da marca Ohaus
- Banho de ultrassom da marca Ultra Cleaner, 1400.
- Reator de micro-ondas da marca CEM, modelo Discover
- Banho termostático da marca Cole-Palmer
- Potenciostato Autolab PGSTAT 302N potenciostat/galvanostat
- Microscópio eletrônico de varredura da marca HITACHI, modelo TM 3000

2. Reagentes e solventes

Os solventes utilizados foram obtidos junto a Vetec e Neon, são eles: etanol e diclorometano, todos em grau P.A. O ácido clorídrico utilizado foi da marca Neon e os reagentes precursores: acetofenona, benzaldeído, 4-clorobenzaldeído, 4-bromobenzaldeído, 4-fluorbenzaldeído, anilina, benzilamina, fenetilamina foram da marca Sigma Aldrich.

3. Síntese

3.1. Síntese das iminochalconas IM-A, IM-B e IM-F

Foram colocados 0,5 mol da chalcona previamente preparada (BLUMA *et al.*, 1988) e 0,5 mol da amina primária (anilina, benzilamnia e fenetilamina) em 15 mL de etanol como solvente. A mistura reacional (Figura 36) foi submetida à irradiação de micro-ondas por 40 minutos em uma potência de 100 W, pressão ambiente, utilizando o etanol como solvente e temperatura de 78 °C. Após o término da reação, a mistura foi resfriada e o produto formado, quando sólido, no caso da IM-A (imina utilizando a anilina) foi filtrado, lavado com etanol gelado e recristalizado com etanol a quente. No caso dos demais compostos, o solvente foi evaporado, ao óleo acrescentou-se 50mL de diclorometano e, então realizada uma extração líquido-líquido, com três porções de 50mL de água, para obtenção do produto de interesse (VALBON 2019).

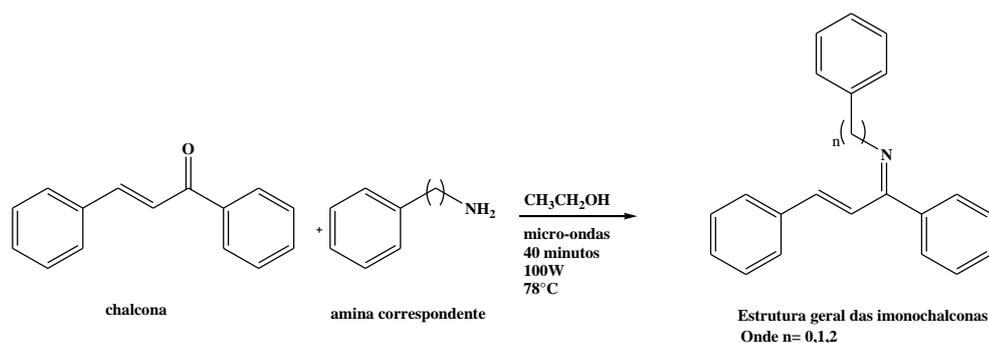


Figura 36. Esquema geral da síntese dos compostos IM-A, IM-B e IM-F.

3.2. Síntese das iminochalconas F-IM, Cl-IM e Br-IM

A síntese das iminochalconas derivadas das chalconas halogenadas foi realizada através da mesma metodologia que a descrita no item 2.1 (Figura 37) e isoladas na forma de óleos.

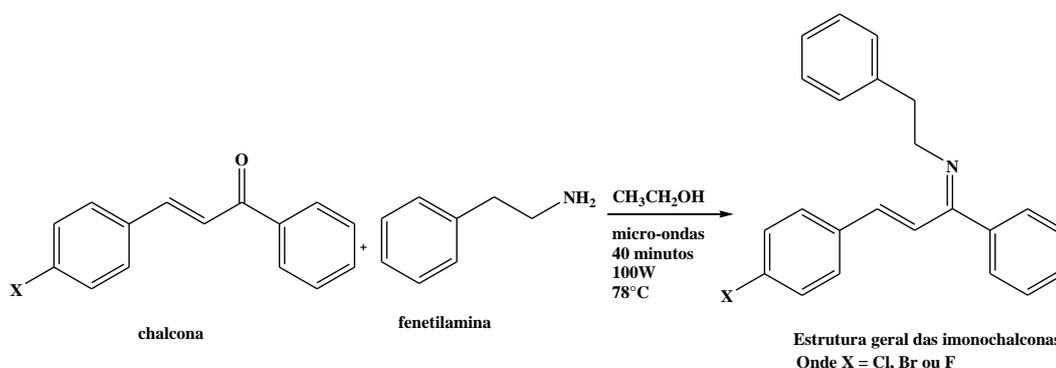


Figura 37. Esquema da síntese das iminochalconas halogenadas Cl-IM, Br-IM e F-IM.

4. Caracterização espectroscópica iminochalconas

Observação: os espectros encontram-se em anexo ao final do trabalho, todos os produtos sintetizados nesse capítulo são inéditos.

[(1Z,2E)-1,3-difenilprop-2-en-1-ilidieno]-1-fenilamina (IM-A) (CARLOS *et al.*, 2021)

Sólido branco; P.F 168–169 °C; IV (ATR, ν , cm^{-1}): 3025, 2877, 1668, 1595, 1448. RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ 7,35 (m, 1H, Ar-H), 7,15 (m, 1H, CH), 7,03 (m, 1H, Ar-H), 6,29 (m, 1H, CH). RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) δ 159,9, 146,1, 138,8, 137,9, 136,2, 124,4.

[(1Z,2E)-1,3-difenilprop-2-en-1-ilidieno]-1-benzilamina (IM-B)

Óleo castanho claro; IV (ATR, ν , cm^{-1}): 3058, 2979, 1616, 1593, 1442, RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ 7,86 (m, 1H, Ar-H), 7,20 (m, 1H, CH), 7,04 (m, 1H, Ar-H), 6,76 (d, 1H, J 5,0 Hz, CH), 4,67 (s, 1H, CH_2). RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) δ 171,6, 142,1, 139,7, 137,0, 134,8, 122,0, 54,3.

[(1Z,2E)-1,3-difenilprop-2-en-1-ilidieno]-1-fenilamina (IM-F)

Óleo amarelo claro; IV ν cm^{-1} (ATR, ν , cm^{-1}): 3025, 2848, 1645, 1600, 1450, RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ 8,20 (m, 1H, Ar-H), 7,56 (m, 1H, CH), 7,23 (m, 1H, Ar-H), 6,43 (d, 1H, $J=5$ Hz, CH_2), 3,56 (t, 2H, $J=8$ Hz, CH_2), 3,05 (t, 2H, $J=8$, CH_2). RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) δ 166,7, 142,9, 141,7, 137,9, 135,9, 130,1, 125,8, 58,8, 36,9.

[(1Z,2E)-3-(4-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ilidieno](2-feniletil)amina (Cl-IM)

Óleo castanho escuro; IV (ATR, ν , cm^{-1}): 3027, 2863, 1643, 696. RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ 8,03 (m, 1H, Ar-H), 7,41 (m, 1H, CH), 7,15 (m, 1H, Ar-H), 6,70 (d, 1H, $J=5$ Hz, CH_2), 3,64 (t, 2H, $J=8$ Hz, CH_2), 3,14 (t, 2H, $J=8$ Hz, CH_2). RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) δ 159,95, 139,83, 138,24, 137,39, 136,55, 134,63, 126,18, 62,86, 37,17.

N-[(1Z,2E)-3-(4-bromofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ilidieno]-2-feniletanoamina (Br-IM)

Óleo amarelo; IV (ATR, ν , cm^{-1}): 3043, 2875, 1612, 695. RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ 7,45 (m, 1H, Ar-H), 7,69 (m, 1H, Ar-H), 7,39 (m, 1H, CH), 6,71 (d, 1H, $J=5$ Hz, CH_2), 3,65 (t, 2H, $J=8$ Hz, CH_2), 3,12 (t, 2H, J 8 Hz, CH_2), RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) δ 159,97; 139,50; 135,24; 134,80; 132,95; 125,88; 124,69; 62,81; 37,10.

[(1Z,2E)-3-(4-fluorfenil)-1-fenilprop-2-en-1-ilideno](2-feniletil)amina (F-IM)

Óleo castanho; IV (ATR, ν , cm^{-1}): 3010, 2877, 1616, 1187. RMN de ^1H (500 MHz, CDCl_3) δ 8 (m, 1H, Ar-H), 7,52 (m, 1H, CH), 7,27 (m, 1H, Ar-H), 6,68 (m, 1H, CH_2), 3,82 (t, 2H, $J=8$ Hz, CH_2), 3,02 (t, 2H, $J=8$ Hz, CH_2), RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3) δ 163,24; 165,46/159,81; 140,07; 138,97; 137,04; 133,86/133,52; 115,98; 63,25; 37,70.

5. Ensaios eletroquímicos

As soluções dos inibidores foram preparadas em água:etanol (8:1) para solubilização completa e foram estudadas quatro concentrações diferentes, sendo elas $1,0 \times 10^{-5}$, $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-3}$ e $1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1} . O meio ácido utilizado para os ensaios eletroquímicos foi HCl 1,0 mol L^{-1} .

As medidas eletroquímicas foram analisadas com o software NOVA 2.1 e realizadas utilizando o Autolab Potentiostat/Galvanostat modelo PGSTAT 302N. O potencial de circuito aberto (OCP) foi gerenciado na solução de teste por 60 minutos a 30 °C, até que um potencial estabilizado fosse observado. Foi utilizado um kit de células com três eletrodos: $\text{Ag}_{(s)}|\text{AgCl}_{(s)}|\text{Cl}^-_{(aq)}$, 3 mol L^{-1} como eletrodo de referência, eletrodo de platina como auxiliar e o eletrodo de trabalho de aço-carbono AISI 1020 de 1 cm^2 .

5.1. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

Após a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) por 60 minutos, a medição da impedância foi realizada em um intervalo de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz com 10 mV de amplitude pico a pico (VALBON; NEVES; ECHEVARRIA, 2017; CARLOS, *et al.* 2018).

A eficiência (η_{EIS}) do inibidor foi calculada usando a Equação 6.

$$\eta_{\text{EIE}}(\%) = \left[\frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \right] \times 100 \quad (1)$$

onde R_{ct} é a resistência de transferência de carga na presença do inibidor e R_{ct}^0 é a resistência de transferência de carga na ausência do inibidor.

5.2. Resistência à polarização linear (RPL)

Os ensaios de resistência à polarização linear foram realizados usando uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} na faixa de potencial de ± 10 mV em torno do potencial de

circuito aberto (E_{ocp}) (CARLOS, et al. 2018). A eficiência da inibição (η_{LPR}) foi calculada usando a Equação 7:

$$\eta_{RPL}(\%) = \left[\frac{R_p - R_p^0}{R_p} \right] \times 100 \quad (2)$$

onde R_p é a resistência da polarização na presença de inibidor e R_p^0 é a resistência na ausência de inibidor.

5.3. Polarização potenciodinâmica (PP)

As medidas de polarização potenciodinâmica foram realizadas usando uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} na faixa de potencial de $\pm 200 \text{ mV}$ em torno do potencial de circuito aberto (E_{ocp}) (CARLOS, et al. 2018). A eficiência (η_{PP}) do inibidor foi calculada usando a Equação 8:

$$\eta_{PP}(\%) = \left[\frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \right] \times 100 \quad (3)$$

onde i_{corr}^0 e i_{corr} são as densidades da corrente de corrosão na ausência e na presença de inibidor, respectivamente.

6. Perda de massa

Os ensaios de perda de massa foram realizados com amostras de aço carbono AISI 1020 de $3,0 \times 3,0 \times 0,15 \text{ cm}$ em solução de HCl 1 mol L^{-1} na ausência e presença dos inibidores na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, com tempo de imersão de 3, 6, 24 e 48 horas e temperatura de $30 \text{ }^\circ\text{C}$ em banho termostático. A variação da temperatura foi estudada utilizando o tempo de 3 horas de imersão a 30, 40, 50, $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Ao iniciar os ensaios, as amostras foram lixadas com lixas d'água de 400, 600, e 1200 mesh, desengorduradas com álcool etílico, lavadas com água destilada e secas com secador térmico (VALBON *et al.*, 2019; KRISHNAVENI & RAVICHANDRAN, 2014; SINGH & QURASHI 2016; TORRES *et al.*, 2011).

A eficiência (η_{WL}) da inibição foi calculada usando a Equação 14:

$$\eta_{WL}(\%) = \left[\frac{W_0 - W}{W_0} \right] \times 100 \quad (14)$$

onde W^0 e W são as taxas de corrosão na ausência e presença dos inibidores estudados, respectivamente.

7. Cálculos teóricos

Os cálculos teóricos foram realizados em colaboração com o Prof. Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt e o Dr. Neubi Francisco Xavier Junior.

7.1. Propriedades moleculares dos inibidores

As formas protonadas das iminas-chalconas IM-A, IM-B e IM-F foram consideradas em todos os cálculos. A análise conformacional foi obtida realizando cálculos de varredura, no nível semi-empírico PM626 conforme implementado no código Gaussian09 (FRISH *et al.*, 2010). Pontos estacionários sugeridos a partir das curvas de potencial foram considerados para novas otimizações de geometria e cálculos de análise vibracional usando o pacote ORCA. Um conjunto de base tão robusto foi escolhido, com o objetivo de obter energias HOMO e LUMO confiáveis. Para incluir o efeito das forças dispersivas, um fator de correção empírico, que leva em conta as interconexões de dispersão de longo alcance em métodos DFT, como sugerido por Grimme *et al.*, 2010 também foi adotado em nossos cálculos. Os efeitos do solvente foram incluídos aplicando o formalismo do modelo de contínuo polarizável tipo condutor (CPCM) conforme implementado no pacote ORCA. A constante dielétrica foi assumida como um valor médio para a mistura água/etanol, ponderada pela fração volumétrica de cada solvente, conforme sugerido por Jouyban *et al.*, 2004 resultando em $\epsilon = 35,52$. O nível de A teoria adotada em nossos cálculos será, foi referida ao longo do texto como CPCM-B3LYP-D3/def2-TZVPP.

A afinidade eletrônica (EA) e o potencial de ionização (IP) foram obtidos a partir das equações (15) e (16) (GHOLAMI *et al.*, 2013).

$$EA = -E_{LUMO} \quad (15)$$

$$IP = -E_{HOMO} \quad (16)$$

O parâmetro de dureza absoluta foi calculado conforme mostrado na equação (17) (PARR & PEARSON, 1983).

$$\eta = \frac{E_{LUMO} - E_{HOMO}}{2} \quad (17)$$

A dureza local, representada pelas funções de Fukui (f_k) é mostrada na equação (18) (ALLISON & TONG, 2013).

$$f_k(r) = \left(\frac{\partial \rho(r)}{\partial N} \right)_{v(r)} \quad (18)$$

As funções de Fukui, para adição e remoção de um elétron (f_k^+ e f_k^- , respectivamente), foram avaliadas tomando as aproximações de diferenças finitas de acordo com as equações (19) e (20):

$$f_k^+ = [q_k(N + 1) - q_k(N)] \quad (19)$$

$$f_k^- = [q_k(N) - q_k(N - 1)] \quad (20)$$

Para avaliar as funções de Fukui para os inibidores, foi realizada uma análise populacional de Hirshfeld (HPA), calculada no nível CPCM-B3LYP-D3/def2-TZVPP e calculadas as funções f_k^+ e f_k^- , de acordo com equações acima.

7.2. Teoria funcional da densidade periódica (DFT) e a adsorção do inibidor na superfície do ferro

Todos os cálculos para a adsorção das iminochalconas na superfície do ferro foram realizados no pacote de ondas planas Quantum ESPRESSO, (GIANNOZZI *et al.*, 2009) dentro da estrutura da teoria funcional da densidade spin-polarizada (DFT).

Os elétrons do núcleo foram representados usando o pseudo-potencial *ultrasoft* de Vanderbilt (1990) e as energias de correlação de troca foram devidamente tratadas com o método de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) (PERDEW & ERNZERHOF, 1996) e um grupo de base de onda plana com energia de corte de 70 Ry. Uma malha de malha de 8 x 8 x 8 k pontos foi amostrada para o material a granel e a constante de rede de equilíbrio para Fe granel (2,866 Å) e o momento magnético (2,32 μB) foram obtidos, ambos em boa concordância com os valores experimentais (2,867 Å e 2,22 μB, respectivamente) (KITTEL *et al.*, 1976).

De acordo com a literatura, o Fe(110) é o mais estável entre as superfícies de ferro (100), (110) e (111) (SPENCER *et al.*, 2002). Foi construída uma super célula para estudar a adsorção de IM-A, IM-B e IM-F. Em todos os cálculos foi adotada uma laje com três camadas de ferro, com a camada superior relaxada. A malha de k-pontos de superfície de 2 x 2 x 1 foi amostrada usando um esquema Monkhorst-Pack. A fim de minimizar a interação entre as imagens periódicas vicinais, um equivalente de 20 Å de espessura de vácuo foi usado para separar as lajes vizinhas. As correções de van der Waals de longo alcance, DFT-D3, (GRIMME *et al.*, 2010) foram consideradas em todos os cálculos, devido à sua importância para a descrição da adsorção de grandes moléculas aromáticas sobre superfícies metálicas (JENKINS, 2009; LIU *et al.*, 2013).

A energia de adsorção (E_{ads}) do inibidor na superfície de Fe(110) é definida pela equação (21).

$$E_{ads} = E_{inhibitor+slab} - E_{gas-phase\ inhibitor} - E_{slab} \quad (21)$$

onde E_{ads} refere-se à energia total do inibidor adsorvido na superfície de Fe(110), $E_{(inibidor\ de\ fase\ gasosa)}$ representa a energia da espécie em fase gasosa e E_{slab} é a energia de

superfície nua. O inibidor isolado foi calculado em uma célula cúbica de 20 Å com as interações Coulomb de longo alcance do inibidor protonado corrigidas pela correção de Makov-Payne (MAKOV & PAYNE, 1995).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Síntese

Neste trabalho de tese foram sintetizadas 6 iminochalconas, utilizando os seguintes códigos de acordo com os reagentes de origem: IM-F (iminochalcona derivada da fenetilamina), IM-A (iminochalcona derivada da anilina) e IM-B (iminochalcona derivada da benzilamina). Posteriormente, foram sintetizadas as iminochalconas derivadas da fenetilamina a partir das chalconas halogenadas, sendo elas: Cl-IM, Br-IM e F-IM, sendo estas inéditas na literatura.

A síntese das iminochalconas foi realizada a partir das chalconas previamente preparadas e as aminas (anilina, benzilamina e fenetilamina) através de uma metodologia eco-amigável, utilizando irradiação de micro-ondas, como energia alternativa, na presença de etanol como solvente. Os produtos foram obtidos de forma satisfatória, em tempos de reação de 40 minutos à temperatura de 78 °C com bons rendimentos. A Tabela 14 mostra os rendimentos obtidos para as iminochalconas, bem como seus índices de refração para os produtos na forma de óleo em comparação com a literatura quando já relatados.

Tabela 14. Rendimentos, pontos de fusão e índices de refração para as iminochalconas sintetizadas.

Iminochalcona	Rendimento (%)	Aspecto	Índice de refração
IM-A	82	Sólido amarelo	a
IM-B	90	Óleo amarelo	1,520
H-IM	91	Óleo amarelo	1,600
Br-IM	89	Óleo castanho	1,592
Cl-IM	93	Óleo marrom	1,598
F-IM	72	Óleo castanho claro	1,569

^a: ponto de fusão obtido 168-169 °C (literatura 168 °C, CARLOS *et al.*, 2021)

A Figura 38 mostra o esquema mecanístico para obtenção das iminochalconas, indicando o ataque nucleofílico do nitrogênio da amina, que apresenta par de elétrons livres ao carbono carbonílico da chalcona, formando um intermediário tetraédrico e, em seguida, ocorrendo a transferência de prótons, resultando, por fim, no produto de interesse.

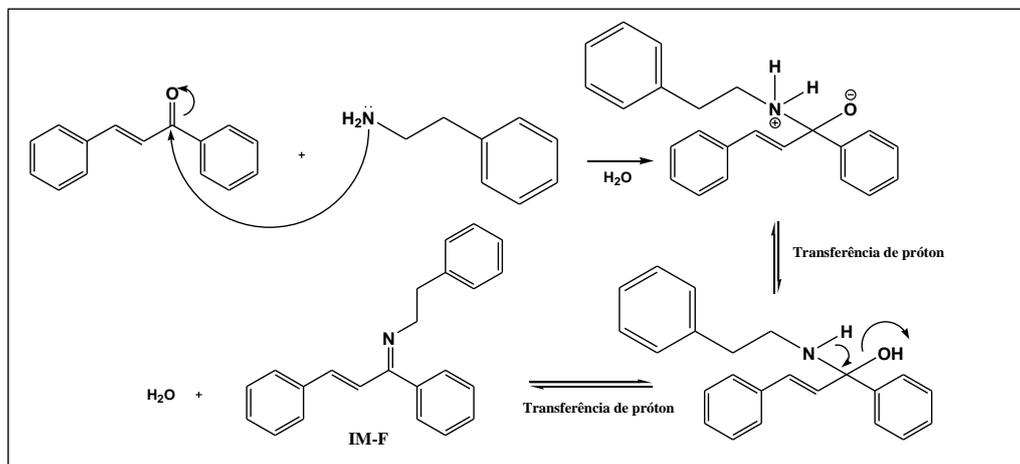


Figura 38. Proposta de esquema mecanístico da reação para a síntese das iminochalconas.

2. Caracterização espectroscópica das iminochalconas

As iminochalconas foram caracterizadas através das técnicas espectroscópicas de infravermelho e ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono-13.

O espectro de IV para o composto IM-A mostrou bandas características de estiramento C-H de aromático em torno de 3025 cm^{-1} e de C-H de alifáticos na faixa de 2877 cm^{-1} . A banda em 1668 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C=N de imina. Para o composto IM-B, no espectro de IV destacaram-se as bandas características de estiramento C-H de aromático por volta de 3058 cm^{-1} , de C-H de alifáticos em 2979 cm^{-1} e, também, a banda em 1616 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=N de imina. Já para o IM-F, no espectro de IV destacaram-se as bandas características de estiramento C-H de aromático por volta de 3025 cm^{-1} , de C-H de alifáticos em 2848 cm^{-1} e banda em 1645 cm^{-1} atribuída ao estiramento C=N de imina.

O espectro de RMN de ^1H para a iminochalcona IM-A, apresentou deslocamentos químicos na faixa de $\delta\ 6,61 - 7,35$, referentes aos hidrogênios dos anéis aromáticos e, em $\delta\ 7,15$ e $6,29$ referentes aos hidrogênios da ligação dupla alifática (Tabela 15).

No espectro de RMN de ^1H da iminochalcona IM-B foram observados deslocamentos químicos na faixa de $\delta\ 6,87 - 7,86$, para os hidrogênios dos três anéis

aromáticos, sinais em δ 7,20 e 6,76 referentes aos hidrogênios da ligação dupla alifática e em δ 4,67 referentes ao CH₂ alifático.

A iminoalcona IM-F apresentou no espectro de RMN de ¹H deslocamentos químicos na faixa de δ 7,20-8,20, referentes aos hidrogênios dos anéis aromáticos, sinais em δ 7,56 6,43 atribuídos aos hidrogênios da ligação dupla alifática e, em δ 3,56 e δ 3,05 para os CH₂ alifáticos (Tabela 15).

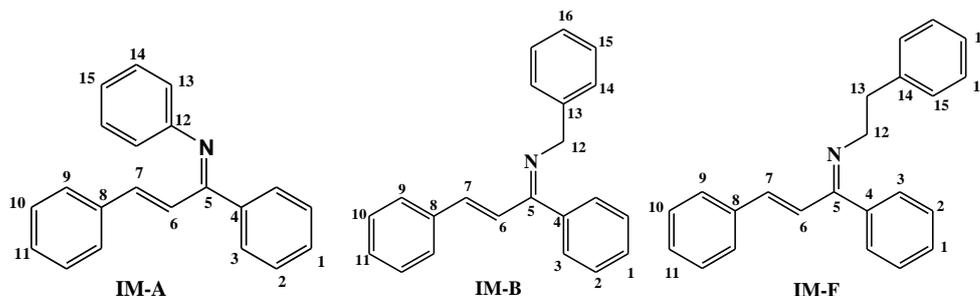


Tabela 15. Principais deslocamentos químicos nos espectros de RMN de ¹H para as iminoalconas IM-A, IM-B e H-IM.

H	IM-A	IM-B	H-IM
	δ		
6	6,29 (m, 1H, CH)	6,76 (d, 1H, <i>J</i> =5 Hz, CH)	6,43 (d, 1H, <i>J</i> =5 Hz, CH)
7	7,15 (m, 1H, CH)	7,20 (m, 2H, CH ₂)	7,56 (m, 1H, CH)
8	-	-	-
12	-	4,67 (s, 1H, CH ₂)	3,56 (t, 2H, <i>J</i> =8 Hz, CH ₂)
13	-	-	3,05 (t, 2H, <i>J</i> =8 Hz, CH ₂)

Para IM-A, o espectro de RMN de ¹³C mostrou, resumidamente, deslocamentos químicos em δ 159,97 para o carbono da ligação C=N, δ 146,09, 138,75 e 136,23, referentes aos carbonos quaternários C12, C4 e C8, respectivamente (Tabela 16).

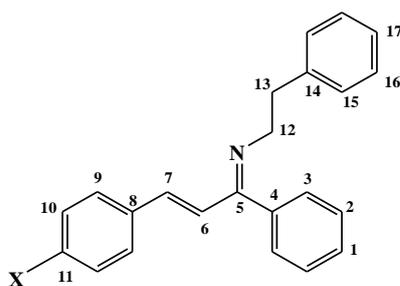
O espectro de RMN de ¹³C para IM-B, mostrou deslocamentos químicos em δ 171,58, atribuído ao carbono da ligação C=N e, δ 142,06, 139,67 e 134,83, referentes aos carbonos quaternários C13, C4 e C8, respectivamente. As absorções em δ 122,05 e 137,05 foram atribuídos para os dois CH alifáticos C6 e C7 e em δ 54,32 para o carbono alifático C12 (Tabela 16).

No espectro de RMN de ¹³C para IM-F foram observados deslocamentos químicos em δ 166,74, referente ao carbono da ligação C=N, δ 141,75, 143,02 e 135,91, atribuídos aos carbonos quaternários C14, C4 e C8, respectivamente. As absorções em δ 58,78 e 36,91 foram atribuídos aos dois CH₂ alifáticos (C12 e C13), Tabela 16.

Tabela 16. Principais deslocamentos químicos nos espectros de RMN de ^{13}C para as iminoalconas IM-A, IM-B e IM-F.

Carbono	IM-A	IM-B	IM-F
	δ		
4	138,7	139,7	143,0
5	159,9	171,6	166,7
6	124,4	122,1	125,8
7	137,9	137,1	138,0
8	136,2	134,8	135,9
12	146,1	54,3	58,8
13	-	142,1	36,9
14	-	-	141,7

As iminoalconas halogenadas no anel proveniente dos benzaldeídos foram, também caracterizadas pelos espectros de infravermelho e RMN de ^1H e ^{13}C . O espectro de RMN de ^1H mostrou deslocamentos químicos na faixa de δ 7 - 8,50, referentes aos hidrogênios dos anéis aromáticos para os três compostos. Os sinais relacionados aos hidrogênios da ligação dupla alifática em δ 7,67 e 7,15 para a Cl-IM, δ 7,39 e 6,75 para a Br-IM e δ 7,52 e 6,68 para a F-IM. As absorções observadas para os carbonos alifáticos CH_2 foram em δ 3,88 e 3,03 para Cl-IM, em δ 3,68 e 3,08 para Br-IM, e δ 3,82 e 3,02 para F-IM, sendo todos tripletos com constante de acoplamento $J \sim 8$ Hz.

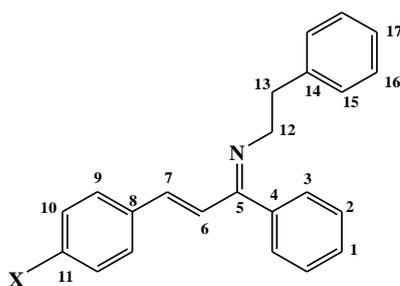


Onde x= Cl,Br ou F

Tabela 17. Principais deslocamentos químicos nos espectros de RMN de ^1H para as iminochalconas Cl-IM, Br-IM-B e F-IM.

	Cl-IM	Br-IM	F-IM
Hidrogênio		δ	
6	7,67 (m, 1H, CH)	7,39 (m, 1H, CH)	7,52 (m, 1H, CH)
7	7,15 (d, 1H, $J=5$ Hz, CH)	6,71 (d, 1H, $J=5$ Hz, CH)	6,68 (m, 1H, CH)
12	3,88 (t, 2H, $J=8$ Hz, CH ₂)	3,65 (t, 2H, $J=8$ Hz, CH ₂)	3,82 (t, 2H, $J=8$ Hz, CH ₂)
13	3,03 (t, 2H, $J=8$ Hz, CH ₂)	3,12 (t, 2H, $J=8$ Hz, CH ₂)	3,08 (t, 2H, $J=8$ Hz, CH ₂)

Nos espectros de RMN de ^{13}C os sinais observados em δ 159,95, 159,97 e 163,24 foram atribuídos aos carbonos da ligação C=N para a Cl-IM, Br-IM e F-IM, respectivamente. Deslocamentos químicos referentes aos carbonos quaternários C4, C14 e C8 foram observados em δ 139,53, 138 e 136,30 para Cl-IM, em δ 139,50, 135,24 e 134,80 para Br-IM e, em δ 140,07, 138,97 e 133,86/133,52 para F-IM. Os sinais atribuídos aos dois carbonos da dupla alifática (C7 e C6) foram assinalados em δ 137,14 e 125,93 para a Cl-IM, em δ 132,95 e 125,88 para a Br-IM e, em δ 137,04 e 115,98 para a F-IM. Os valores dos deslocamentos químicos para os dois CH₂ alifáticos (C12 e C13) foram assinalados em δ 62,86 e 37,17 para a Cl-IM, em δ 62,81 e 37,10 para a Br-IM e, em δ 63,25 e 37,70 para a F-IM. Além disso, os sinais referentes ao C-11 foram atribuídos em δ 134,38 para C-Cl, em δ 124,69 para o C-Br e, em δ 165,46/159,81 para F-C.



Onde x= Cl,Br ou F

Tabela 18. Principais deslocamentos químicos nos espectros de RMN de ^{13}C para as iminochalconas Cl-IM, Br-IM-B e F-IM.

Carbono	Cl-IM	Br-IM	F-IM
	δ		
4	139,53	139,50	140,07
5	159,95	159,97	163,24
6	126,18	125,88	115,98
7	137,17	132,95	137,04
8	136,30	134,80	133,86/133,52
11	134,38	124,69	165,46/159,81
12	37,17	62,81	63,25
13	62,86	37,10	37,70
14	138,00	135,24	138,97

Nos espectros de IV destacaram-se as bandas características de estiramento C-H de aromático na faixa de 3027 cm^{-1} ; 3025 cm^{-1} ; 3028 cm^{-1} para Cl-IM, Br-IM e F-IM, respectivamente., e para o estiramento de C-H de alifáticos em 2863 cm^{-1} para Cl-IM, 2850 cm^{-1} para Br-IM e 2931 cm^{-1} para F-IM. A banda atribuída ao estiramento C=N de imina em 1643 , 1591 e 1598 cm^{-1} para Cl-IM, Br-IM e F-IM, respectivamente e, as absorções em 696 cm^{-1} para o estiramento C-Cl, 696 cm^{-1} para C-Br e 1157 cm^{-1} para C-F.

3. Ensaios eletroquímicos das iminochalconas A-IM, B-IM e F-IM

A atividade anticorrosiva foi avaliada através de duas técnicas: ensaios eletroquímicos e ensaios de perda de massa. Primeiramente realizou-se o estudo do efeito da cadeia lateral da imina, avaliando-se os compostos IM-A, IM-B e IM-F. A partir dos resultados obtidos prosseguiu-se a investigação com as iminochalconas fenetil-substituídas, pois estas apresentaram os melhores efeitos anticorrosivos, obtidas a partir das chalconas halogenadas Cl-IM, F-IM e Br-IM. A seguir serão detalhados os resultados obtidos.

A avaliação da atividade anticorrosiva das iminochalconas IM-A, IM-B e IM-F frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de ácido clorídrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, foi realizada através de métodos eletroquímicos por três técnicas distintas, sendo elas a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Polarização Potenciodinâmica (PP) e Resistência a Polarização Linear (RPL).

3.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

A primeira técnica eletroquímica verificou a ação corrosiva do aço carbono AISI 1020 na presença e na ausência das iminochalconas IM-A, IM-B e IM-F por EIE, a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, com o tempo de imersão de 1 h em solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, após a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP). Os resultados foram expressos através dos gráficos de Nyquist mostrados na Figura 39.

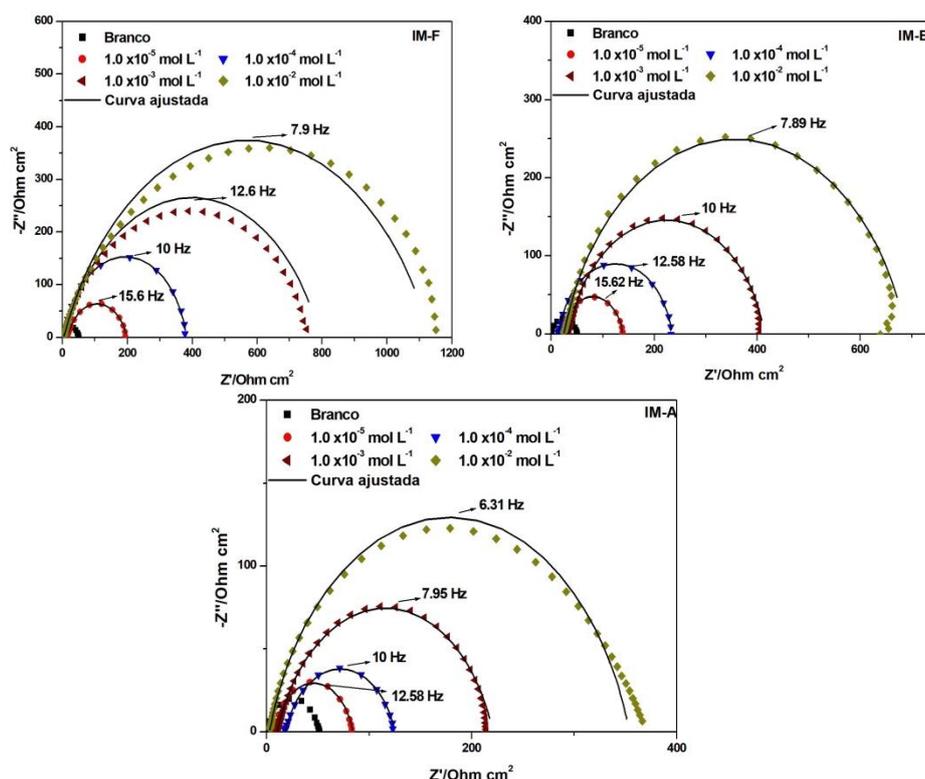


Figura 39. Gráficos de Nyquist na presença e ausência dos inibidores IM-A, IM-B e IM-F frente ao aço carbono AISI 1020 em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

É importante notar que os diâmetros dos semicírculos dos gráficos de Nyquist aumentam conforme as concentrações de inibidor também aumentam, sugerindo que tanto a inibição quanto os processos de corrosão são controlados pelo transporte de carga. Os valores de resistência de transferência de carga (R_{ct}) e resistência ôhmica da

solução (R_s) foram obtidos, e a capacitância de dupla camada (C_{dl}) foi calculada a partir da equação 22, assumindo-se um circuito com elementos de fase constantes (CPE) (TAYLOR, 2015; MENDONÇA, 2017).

$$C_{dl} = Y_0(2\pi f_{max})^{n-1} \quad (22)$$

onde Y_0 é o tamanho do CPE, n é o deslocamento de fase e f_{max} é a frequência máxima do componente imaginário da impedância.

O grau de superfície de cobertura foi calculado através da equação 4, mostrada a seguir.

$$\theta = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \quad (4)$$

onde, R_{ct} e R_{ct}^0 correspondem às resistências de transferência de carga na solução com os inibidores e solução do branco, respectivamente.

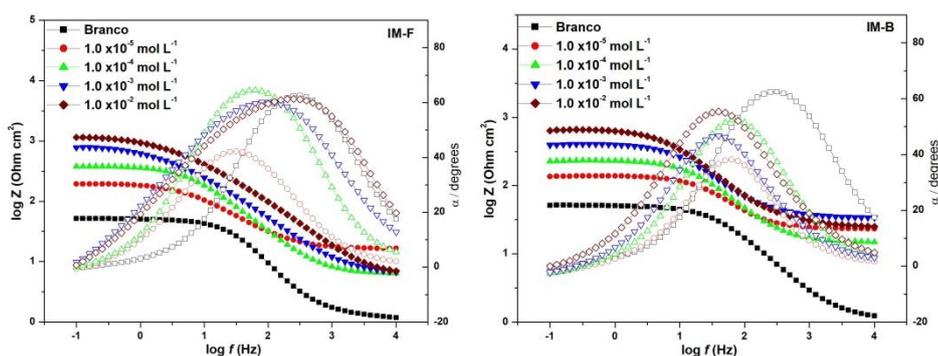
Na Tabela 19 pode-se observar os parâmetros adquiridos e calculados após a análise dos resultados através da técnica de EIE.

Tabela 19. Parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de impedância para o aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ na ausência e presença de iminochalconas IM-A, IM-B e IM-F.

Inibidor	Conc. (mol L ⁻¹)	OCP/Ag/AgCl (mV)	R_{ct} (Ω cm ²)	θ	C_{dl} (μ F cm ²)	η_{EIE} (%)
Branco	-	-	51,63	-	537	-
IM-A	1,0 x 10 ⁻⁵	-483	74,97	0,3802	316	38
	1,0 x 10 ⁻⁴	-485	105,84	0,5795	216	58
	1,0 x 10 ⁻³	-465	207,78	0,7589	208	76
	1,0 x 10 ⁻²	-400	361,74	0,8591	111	86
IM-B	1,0 x 10 ⁻⁵	-502	138,67	0,6260	284	63
	1,0 x 10 ⁻⁴	-488	233,22	0,7786	210	78
	1,0 x 10 ⁻³	-463	403,24	0,8719	110	87
	1,0 x 10 ⁻²	-450	654,34	0,9211	93,7	92
IM-F	1,0 x 10 ⁻⁵	-476	193,82	0,7339	343	73
	1,0 x 10 ⁻⁴	-469	376,56	0,8630	322	86
	1,0 x 10 ⁻³	-439	783,72	0,9341	134	93
	1,0 x 10 ⁻²	-437	1146,00	0,9550	84,7	96

Os valores de R_{ct} para IM-F foram maiores do que os obtidos para os demais derivados de chalcona, sugerindo este composto apresenta a maior eficiência de inibição, sendo esta de 96%, conforme indicado na Tabela 19. O aumento dos valores de R_{ct} é dependente da concentração do inibidor, isso ocorre devido à maior adsorção de moléculas inibidoras na superfície do metal, ocupando sítios eletroativos, dificultando o início processo de corrosão. Por sua vez, os valores de C_{dl} diminuíram, conforme a concentração do inibidor aumentou, sugerindo a diminuição da constante dielétrica local e corroborando a substituição das moléculas de água pré-adsorvidas na superfície do metal. Assim, como para os valores de eficiência de inibição, a IM-F apresentou a maior de eficiência e o menor valor de C_{dl} (FARAHATI *et al.*, 2002; KUMAR *et al.*, 2014).

Além dos gráficos de Nyquist, foi possível obter os gráficos de Bode para o aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol L⁻¹ nas concentrações previamente estudadas dos inibidores, que são apresentados na Figura 40. Esses gráficos referem-se a um circuito equivalente que contém um único elemento de fase constante (CPE) na fronteira entre o metal e a solução. Valores crescentes de Z_{mod} foram observados à medida que as concentrações desses compostos aumentam, sugerindo aumento da eficiência do inibidor, em comparação com o branco. A adsorção dos inibidores diminuiu as heterogeneidades superficiais, comportamento o qual confirma a melhor proteção superficial alcançada pela adsorção das iminochalconas na superfície metálica (NEESE *et al.*, 2018; HOSSEINI-SAVARI *et al.*, 2011).



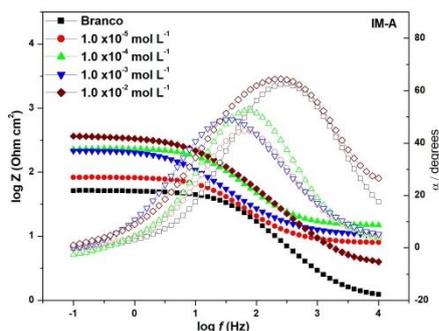


Figura 40. Gráficos de Bode na presença e ausência dos inibidores IM-A, IM-B e IM-F em aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol L⁻¹.

De acordo com os resultados obtidos pela técnica de EIE, o semicírculo capacitivo mais adequado para essa medida, nas condições estudadas, foi ajustado através do circuito equivalente [R (RC)], mostrado na Figura 41. Os gráficos foram gerados a partir do circuito equivalente básico, que consiste em uma associação paralela da resistência de polarização (R_p) e CPE, ambos ligados em série com a resistência da solução (R_s). O CPE foi colocado no circuito em vez de um capacitor puro de dupla camada para proporcionar um ajuste mais preciso. A figura revelou uma ação de transferência de carga na reação de corrosão (QUASINI *et al.*, 2010).

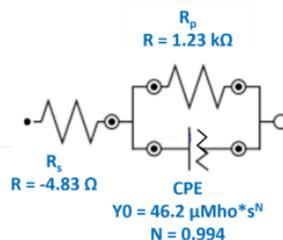


Figura 41. Circuito equivalente utilizado para ajustar os espectros eletroquímicos de impedância na ausência e presença dos inibidores IM-A, IM-B e IM-F em aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol L⁻¹.

3.2. Resistência à polarização linear (RPL)

As análises de RPL para aço carbono em HCl 1,0 mol L⁻¹ também foram realizados na presença e na ausência dos compostos sintetizados IM-A, IM-B e IM-F a 30 °C. A eficiência de inibição é caracterizada pela diferença entre a R_p do experimento na presença e na ausência do agente inibidor, onde a eficiência de inibição (η_{RPL}) se mostrou dependente da concentração, indicando a maior inibição em 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹, corroborando com os resultados obtidos nos testes de EIE, no qual IM-F apresentou a melhor atividade de inibição da corrosão.

Os valores da eficiência de inibição da corrosão foram calculados pela equação 7 e os valores de resistência de polarização (R_p) obtidos são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20. Parâmetros obtidos pelo método de LPR para aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ na ausência e presença dos inibidores IM-A, IM-B e IM-F.

Inibidor	Conc. (mol L⁻¹)	R²^a	R_p (Ω cm²)	θ	η_{RPL} (%)
Branco	-	0,9999	51,79	-	-
IM-A	1,0 x 10 ⁻⁵	0,9994	82,88	0,3751	38
	1,0 x 10 ⁻⁴	0,9991	122,31	0,5765	58
	1,0 x 10 ⁻³	0,9990	209,33	0,7525	75
	1,0 x 10 ⁻²	0,9990	373,87	0,8614	86
IM-B	1,0 x 10 ⁻⁵	0,9988	132,29	0,6085	61
	1,0 x 10 ⁻⁴	0,9978	217,62	0,7620	76
	1,0 x 10 ⁻³	0,9969	382,74	0,8647	86
	1,0 x 10 ⁻²	0,9980	546,55	0,9052	91
IM-F	1,0 x 10 ⁻⁵	0,9982	188,98	0,7259	73
	1,0 x 10 ⁻⁴	0,9987	363,95	0,8577	86
	1,0 x 10 ⁻³	0,9993	755,54	0,9314	93
	1,0 x 10 ⁻²	0,9978	1149,16	0,9549	95

^a coeficiente de correlação linear

De acordo com a Tabela 20 pode-se observar um aumento nos valores de R_p com o aumento da concentração, sugerindo que as moléculas inibidoras adsorveram nos sítios ativos da superfície metálica formando um filme protetor, corroborando com os valores de R_{ct} obtidos através da EIE. O composto IM-F, mais uma vez, apresentou a melhor eficiência de inibição da corrosão, sendo de 95% na concentração de 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹.

3.3. Polarização potenciodinâmica (PP)

As curvas de PP obtidas foram utilizadas para caracterizar a ação dos inibidores, que podem ser classificados como anódicos, catódicos ou mistos, observando-se a diminuição da densidade de corrente em sua presença em relação ao branco. Pode-se observar através das curvas de polarização nos gráficos de Tafel que os valores de densidade da corrente de corrosão (i_{corr}) diminuíram com o aumento da concentração do

inibidor, em comparação aos testes na ausência das iminochalconas, fazendo com que a densidade de corrente catódica e anódica diminuísse, como pode ser visto na Figura 42, esse resultado pode indicar a adsorção dos inibidores na superfície do metal.

Pelos gráficos de Tafel, pode-se observar que as curvas de polarização para IM-B e IM-F sofreram um pequeno deslocamento do potencial de corrosão, E_{corr} , na direção catódica, revelando que a presença dos compostos na solução ácida diminuiu a taxa de oxidação do aço e retardou a evolução do hidrogênio, e para IM-A um ligeiro deslocamento de E_{corr} para a direção anódica na concentração mais alta, retardando a dissolução do metal. Portanto, essas substâncias, em meio ácido, podem ser caracterizadas como inibidores mistos de corrosão sobre o aço carbono.

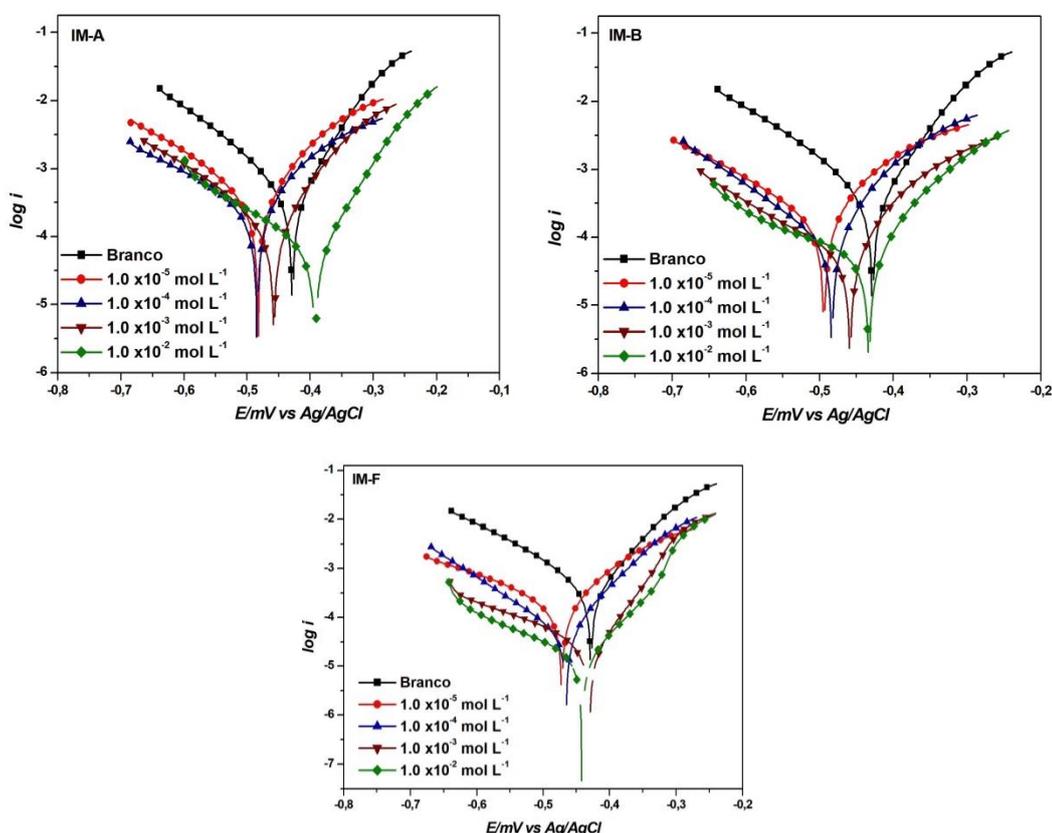


Figura 42. Curvas de polarização do aço carbono em $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na presença e ausência de IM-A, IM-B e IM-F.

Considerando-se os resultados obtidos pelas três técnicas eletroquímicas utilizadas, observou-se que o espaçador na cadeia lateral do grupo imino influenciou o resultado do efeito anticorrosivo. O aumento dessa cadeia indicou maior o aumento da eficiência de inibição, o que pode ser explicado pela facilidade de rotação dos ângulos de ligação, permitindo que essas moléculas se encaixassem da melhor forma na superfície metálica,

formando uma película protetora. Assim, a continuidade do estudo prosseguiu com as iminochalconas derivadas da fenetilamina contendo substituintes halogenados no anel aromático proveniente do benzaldeído, ou seja, ligado à ligação dupla conjugada ao grupo imino, sendo denominadas como Cl-IM, F-IM e Br-IM.

Ensaio eletroquímico das iminochalconas Cl-IM, Fluor-IM e Br-IM

3.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Nas mesmas condições que para as iminochalconas anteriores, realizaram-se os ensaios dos inibidores halogenados pela técnica de EIE, com aço carbono AISI 1020 e OCP de 60 minutos. Obtiveram-se os gráficos de Nyquist, que apresentam a interseção do semicírculo com o eixo Z_{real} em altas frequências que fornece um valor para a resistência da solução (R_s) e em baixas frequências. Foram observadas resistências de transferência de carga (R_{ct}) a partir da diferença nos valores de impedância nas frequências mais baixas e mais altas. Os gráficos de Nyquist referentes aos inibidores Cl-IM, Fluor-IM e Br-IM estão mostrados na Figura 43.

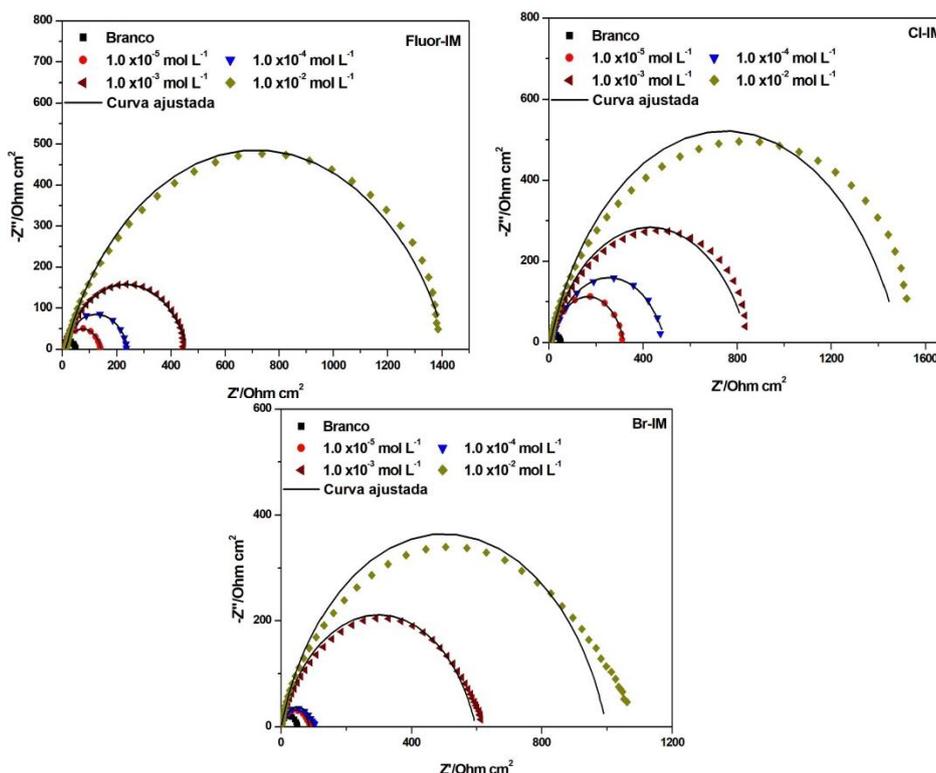


Figura 43. Gráficos de Nyquist para as soluções na ausência e presença dos inibidores Fluor-IM, Cl-IM e Br-IM em aço carbono AISI 1010 em $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Assim como nos ensaios anteriores com as iminochalconas IM-A, IM-B e IM-F, a maior eficiência de inibição foi observada na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, e com 97% para a Cl-IM. A Tabela 21, mostra os resultados dos parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de EIE.

Tabela 21. Parâmetros eletroquímicos obtidos pela técnica de impedância para o aço carbono AISI 1020 em solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença das iminochalconas F-IM, Cl-IM e Br-IM.

Inibidor	Conc. (mol L^{-1})	OCP/Ag/AgCl (mV)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	θ	C_{dl} ($\mu\text{F cm}^2$)	η_{EIE} (%)
Branco	-	-	51,63	-	537	-
Cl-IM	$1,0 \times 10^{-5}$	- 0,455	273,73	0,8156	178,97	82
	$1,0 \times 10^{-4}$	-0,441	472,05	0,8878	156,23	89
	$1,0 \times 10^{-3}$	- 0,426	895,31	0,9381	151,7	94
	$1,0 \times 10^{-2}$	-0,438	1762,1	0,9676	87,65	97
F-IM	$1,0 \times 10^{-5}$	-0,477	117,78	0,5916	27,94	59
	$1,0 \times 10^{-4}$	-0,465	221,39	0,7730	23,55	77
	$1,0 \times 10^{-3}$	-0,449	507,47	0,8943	18,37	89
	$1,0 \times 10^{-2}$	-0,457	1518,5	0,9642	5,85	96
Br-IM	$1,0 \times 10^{-5}$	-0,461	202,35	0,6525	23,40	65
	$1,0 \times 10^{-4}$	-0,449	348,94	0,7473	19,92	75
	$1,0 \times 10^{-3}$	-0,424	671,38	0,9190	10,74	92
	$1,0 \times 10^{-2}$	-0,451	1284	0,9543	4,88	95

3.5. Resistência à polarização linear (RPL) dos inibidores Cl-IM, F-IM e Br-IM

Os ensaios de RPL também foram realizados em quatro concentrações diferentes dos inibidores Cl-IM, Fluor-IM e Br-IM, sendo $1,0 \times 10^{-2}$, $1,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-4}$ e $1,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ frente ao aço carbono AISI 1020 em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os parâmetros obtidos a partir das determinações eletroquímicas de resistência de polarização linear para os compostos estão listados na Tabela 22.

Tabela 22. Parâmetros obtidos pelo método de LPR para aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ na ausência e presença dos inibidores Cl-IM, Fluor-IM e Br-IM.

Inibidor	Conc. (mol L⁻¹)	R²^a	R_p (Ω cm²)	θ	η_{RPL} (%)
Branco	-	0,99956	51,79	-	-
Cl-IM	1,0 x 10 ⁻⁵	0,99834	274,01	0,8109	81
	1,0 x 10 ⁻⁴	0,99703	451,76	0,8854	89
	1,0 x 10 ⁻³	0,99608	813,08	0,9362	94
	1,0 x 10 ⁻²	0,99916	1616,76	0,9679	97
F-IM	1,0 x 10 ⁻⁵	0,99905	127,79	0,5947	59
	1,0 x 10 ⁻⁴	0,99833	221,45	0,7661	77
	1,0 x 10 ⁻³	0,9969	461,56	0,8878	89
	1,0 x 10 ⁻²	0,99825	51,79	0,9631	96
Br-IM	1,0 x 10 ⁻⁵	0,99876	206,05	0,6486	65
	1,0 x 10 ⁻⁴	0,99808	326,94	0,7416	74
	1,0 x 10 ⁻³	0,99593	522	0,9007	90
	1,0 x 10 ⁻²	0,99977	1272,9	0,9593	95

^a: coeficiente de correlação linear

Nos experimentos de RPL, também foi observado um aumento da eficiência com o aumento da concentração dos inibidores, o que corroborou com os resultados obtidos pela técnica de EIE. Da mesma forma, o composto Cl-IM mostrou-se o mais eficiente, também, através dessa técnica.

3.6. Polarização Potenciodinâmica (PP) dos inibidores Cl-IM, Fluor-IM e Br-IM

As curvas de polarização para o eletrodo de aço carbono em HCl 1,0 mol L⁻¹, contendo os inibidores Cl-IM, Br-IM e F-IM são mostradas na Figura 44.

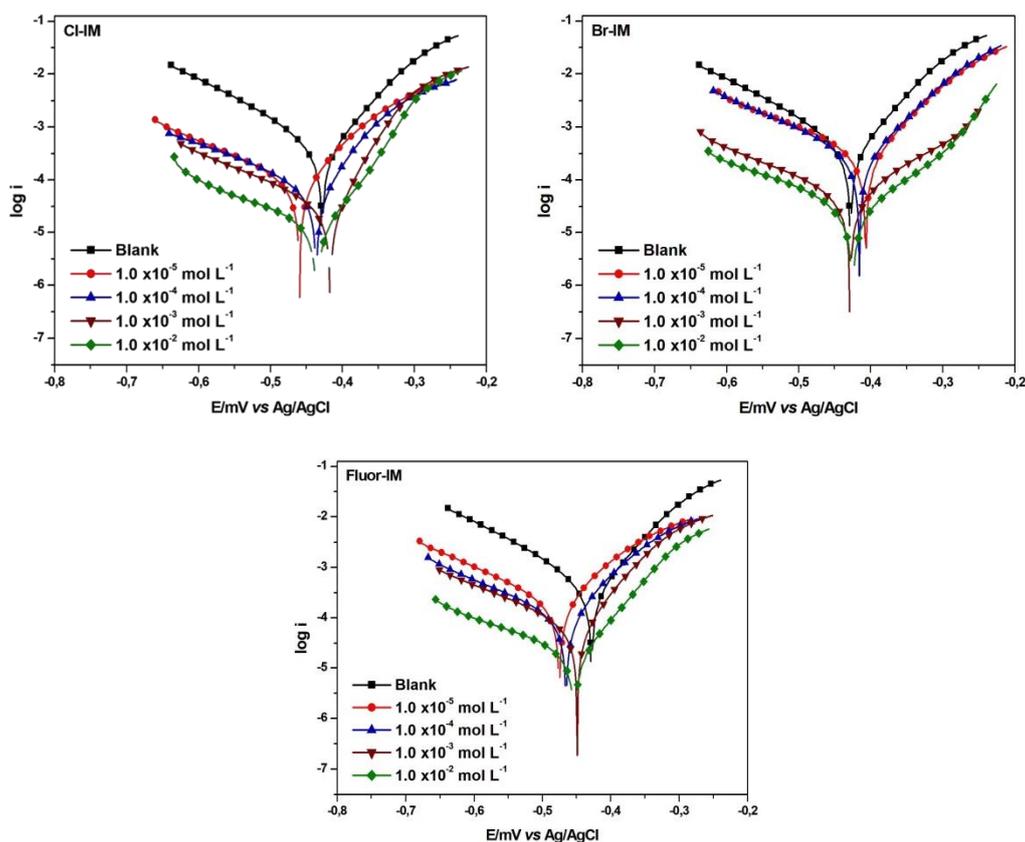


Figura 44. Curvas de polarização obtidas na ausência e presença dos inibidores Cl-IM, Fluor-IM e Br-IM, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol L⁻¹.

Conforme a série anterior de iminochalconas, os derivados Cl-IM, F-IM e Br-IM apresentaram diminuição da densidade de corrente com o aumento da concentração. Os compostos Cl-IM e F-IM apresentaram diminuição de corrente na direção catódica mais acentuada do que na direção anódica, por isso podem ser classificados como inibidores de corrosão mistos com tendência catódica. Já o Br-IM apresentou diminuição em ambos os lados das curvas, tanto no lado catódico quanto no lado anódico, portanto, pode ser classificado, também, como inibidor misto de corrosão.

4. Perda de massa para as iminochalconas IM-F e Cl-IM

Após a realização dos ensaios eletroquímicos, foram realizados os testes gravimétricos de perda de massa com os inibidores mais eficientes de cada série, sendo eles o IM-F, que apresentou eficiência anticorrosiva de 96% e 95% por EIE e RPL, respectivamente, e o Cl-IM, que apresentou 97% de eficiência em ambas as técnicas eletroquímicas. Os ensaios de perda de massa do aço carbono foram realizados a 30 °C em tempos de imersão de 3 h, 6 h, 24 h e 48 h em HCl 1,0 mol L⁻¹ na presença e ausência dos inibidores IM-F e Cl-IM. As taxas de corrosão (W_{corr}) e a eficiência de

inibição ($\eta\%$) foram determinadas a partir dos dados de perda de massa, de acordo com a equação 14.

$$\eta(\%) = \left[\frac{W^0 - W}{W^0} \right] \times 100 \quad (14)$$

onde W_{corr} ($\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$) é a taxa de corrosão na presença de inibidor e W^0_{corr} ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$) é a taxa de corrosão do branco. Os resultados para os testes de perda de massa para o IM-F e CI-IM são mostrados na Tabela 22.

Tabela 23. Resultados de perda de massa para aço carbono AISI 1020 em solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de IM-F e CI-IM a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

Tempo (h)	Branco	IM-F		CI-IM	
	W^0_{corr} ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	W_{corr} ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	η (%)	W_{corr} ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	η (%)
3	1,36	$7,46 \times 10^{-2}$	95	$4,76 \times 10^{-2}$	97
6	1,22	$4,91 \times 10^{-2}$	96	$3,32 \times 10^{-2}$	97
24	1,11	$1,49 \times 10^{-2}$	99	$1,50 \times 10^{-2}$	99
48	1,00	$1,34 \times 10^{-2}$	99	$1,43 \times 10^{-2}$	99

A partir dos dados da Tabela 22 observou-se que o aumento da eficiência anticorrosiva se deu através do aumento do tempo de imersão dos corpos de prova. Isso possivelmente ocorreu devido à produção de uma camada estável e passiva na superfície, que minimizou o contato entre a solução corrosiva e a superfície metálica. Essa camada passivadora pode ser formada pela interação dos elétrons livres nos átomos de nitrogênio e oxigênio e elétrons pi das ligações duplas com os orbitais d livres do metal, o que foi comprovado pelo estudo teórico da interação metal/superfície no próximo tópico. A melhor eficiência de inibição, 99%, pode ser observada após o tempo de imersão de 24 h para ambos os inibidores, e, continuou estável até 48 h, indicando a formação da camada protetora (CARLOS *et al.*, 2021).

Os resultados observados para IM-F e CI-IM nos testes gravimétricos (95% e 97% de eficiência anticorrosiva, respectivamente, após 3 h de imersão) corroboram com os resultados dos testes eletroquímicos, que mostraram 96% e 95% de eficiência por EIE e RPL para o IM-F e 97% através de EIE e RPL, respectivamente.

5. Isotermas de adsorção

As isotermas de adsorção podem contribuir com informações significativas sobre as características de interação entre a superfície e o metal e, também, a forma de adsorção do agente anticorrosivo avaliado na superfície metálica (YURT *et al.*, 2014; FOU DA *et al.*, 2014).

A eficiência de inibição está relacionada ao grau de cobertura da superfície (θ) obtido através da técnica de EIE. Os valores de θ e das concentrações foram submetidos à diferentes modelos de isotermas de adsorção e, após a aplicação dessas equações, concluiu-se que o melhor ajuste foi obtido para a isoterma de adsorção de Langmuir, (LANGMUIR, 1971; YUCE *et al.*, 2014) de acordo com a equação 3.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (3)$$

onde K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção, C é a concentração de inibidor e θ é o grau de cobertura.

A Figura 45 mostra o ajuste da curva para os dados no modelo da isoterma de Langmuir para as iminochalconas estudadas neste trabalho.

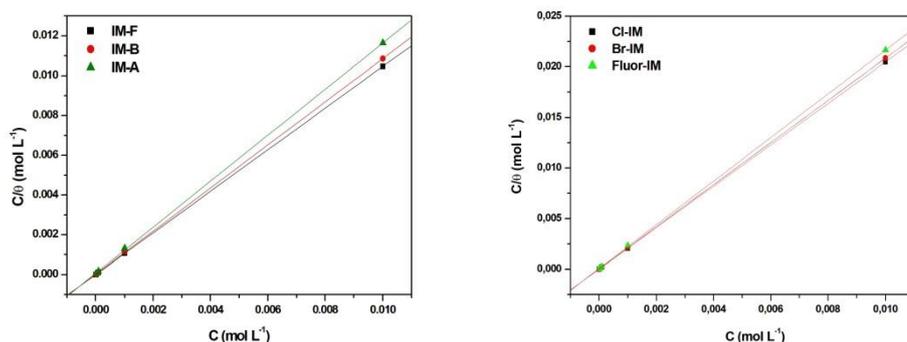


Figura 45. Gráficos de adsorção isotérmica de Langmuir para os inibidores IM-F, IM-B, IM-A, Cl-IM, Br-IM e Fluor-IM em aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol L⁻¹.

A isoterma de Langmuir sugere que a superfície contendo os sítios adsorventes é homogênea e todos os sítios são equivalentes. Além disso, a adsorção ocorre em monocamada, cada sítio pode conter no máximo uma molécula e as moléculas não interagem entre si (DOHARE *et al.*, 2017; FOU DA *et al.*, 2014). Através dos resultados da isoterma, foi possível calcular através da equação 13 os valores de K_{ads} e ΔG_{ads} do processo de corrosão (Tabela 23).

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55.55 K_{ads}) \quad (13)$$

onde ΔG_{ads} é a energia livre padrão de adsorção, K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção, $55,55$ é a concentração molar da água, R é a constante universal do gás e T é a temperatura em K.

Tabela 24. Parâmetros termodinâmicos para adsorção dos inibidores IM-F, IM-B, IM-A, Cl-IM, Br-IM e F-IM em HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em aço carbono AISI 1020.

Inhibitor	$K_{\text{ads}} (\text{L.mol}^{-1})$	$\Delta G_{\text{ads}} (\text{kJ.mol}^{-1})$
IM-F	$8,13 \times 10^4$	-38,60
IM-B	$3,50 \times 10^4$	-36,48
IM-A	$1,34 \times 10^4$	-34,06
Cl-IM	$9,28 \times 10^4$	-49,81
F-IM	$3,01 \times 10^4$	-48,68
Br-IM	$2,15 \times 10^4$	-42,60

Através dos resultados descritos na Tabela 23, observou-se altos valores de K_{ads} que sugerem uma elevada extensão de adsorção dos inibidores sintetizados na superfície do metal. Os valores negativos observados para ΔG_{ads} indicam que o processo de adsorção das moléculas na superfície ocorreu espontaneamente (LARABI *et al.*, 2005; AHAMAD *et al.*, 2010).

O efeito da variação de temperatura foi avaliado nas soluções na presença e ausência dos inibidores IM-F e Cl-IM, que foram os compostos que apresentaram as maiores eficiências de corrosão dentro de suas séries. A variação de temperatura é muito importante para observar o comportamento do inibidor e, assim, é possível calcular e analisar os parâmetros termodinâmicos e sua estabilidade (SILVA *et al.*, 2010).

No presente trabalho, os inibidores IM-F e Cl-IM foram estudados pela técnica de perda de massa na temperatura de 30, 40, 50 e 60 °C, na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ que apresentou a melhor eficiência nos ensaios eletroquímicos. A Tabela 24 mostra os dados obtidos nos ensaios de perda de massa com a variação da temperatura.

Tabela 25. Resultados dos testes de perda de massa para aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de IM-F e Cl-IM a 303, 313, 323, 333 K com um período de imersão de 3 h.

Temperatura (°C)	Branco	IM-F		Cl-IM	
	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	η (%)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	η (%)
30	1,36	0,07	95	0,06	97
40	2,28	0,15	93	0,11	90
50	3,48	0,43	87	0,36	74
60	4,94	1,86	62	1,72	57

A Tabela 24 mostra que com o aumento da temperatura ocorre o aumento da W_{corr} e, conseqüentemente, a diminuição da eficiência de inibição para os dois inibidores estudada. Esse fato pode ser resultante da interação física entre a superfície metálica e o inibidor, que submetido a uma perturbação proveniente do aumento da temperatura é enfraquecida, principalmente a 60 °C, o que explica menores valores de EI.

A correlação entre temperatura e a taxa de corrosão pode ser interpretada com a equação de Arrhenius, equação 10. Por essa equação pode-se obter o parâmetro termodinâmico da energia de ativação (E_a) (LARABI *et al.*, 2005; AHAMAD, 2010).

$$\ln W_{corr} = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (10)$$

onde W_{corr} é a taxa de corrosão, E_a é a energia de ativação aparente, A é o fator de frequência, T é a temperatura absoluta e R é a constante universal dos gases.

Os gráficos de Arrhenius construídos com $\ln W_{corr}$ vs. $1/T$ para o aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ na ausência e presença de IM-F e Cl-IM na concentração $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ apresenta, após aplicação da regressão linear, valores satisfatórios para os coeficientes de correlação, conforme mostrado na legenda da Figura 46). Os valores de E_a calculados para o processo de corrosão na presença e na ausência de IM-F foram 36,11 e 89,14 kJ mol⁻¹, respectivamente, já para o composto Cl-IM esses valores foram de 42,87 e 95,89 kJ mol⁻¹. O aumento das energias de ativação quando inibidores estão presentes é atribuído ao processo de adsorção física ou química fracas entre a iminochalcona e o metal (CHUNGH *et al.*, 2019; GURUPRASADA *et al.*, 2020).

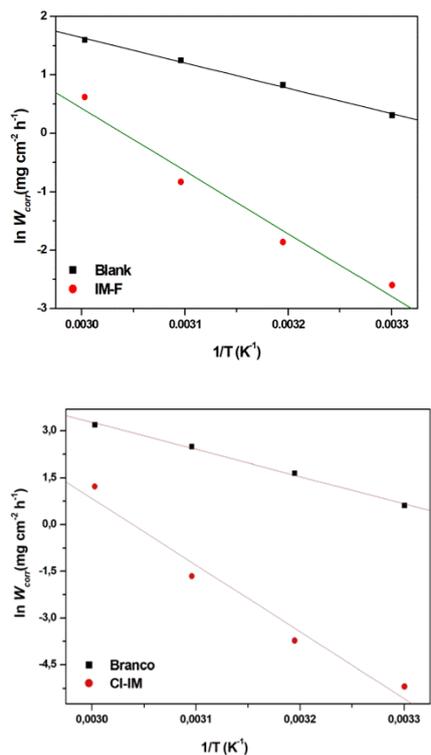


Figura 46. Gráficos de Arrhenius na presença e ausência de IM-F ($r=0,999$) e Cl-IM ($r=0,998$) em aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol L⁻¹.

De forma complementar à investigação do mecanismo de inibição da corrosão, foram determinados outros parâmetros termodinâmicos. Assim, a entalpia de ativação aparente de adsorção (ΔH^\ddagger) e a entropia de ativação aparente (ΔS^\ddagger) foram calculados a partir da equação de Eyring (equação 11).

$$\ln \frac{W_{corr}}{T} = \ln \left[\frac{K_b}{h} e^{\Delta S^\ddagger/R} \right] - \frac{\Delta H^\ddagger}{RT} \quad (11)$$

onde W_{corr} é a taxa de corrosão, K_b é a constante de Boltzmann, h é a constante de Planck, ΔH^\ddagger é a entalpia de ativação aparente de adsorção e ΔS^\ddagger é a entropia de ativação aparente. Os parâmetros calculados podem ser vistos na Tabela 25.

Tabela 26. Energia de ativação aparente (E_a), entalpia de ativação aparente de adsorção (ΔH^\ddagger) e entropia de ativação aparente (ΔS^\ddagger) associada a processos de corrosão do aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol L⁻¹, na presença e ausência de IM-F e Cl-IM na concentração de 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹.

	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH^\ddagger (kJ mol ⁻¹)	ΔS^\ddagger (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Branco	36,11	34,42	-130,18
IM-F	89,14	91,12	27,07
Branco	42,87	42,58	-98,42
Cl-IM	95,89	89,21	31,05

A menor taxa de corrosão é favorecida pela maior energia de ativação (E_a) e maior entalpia de ativação de adsorção (ΔH^\ddagger), que representam a barreira à reação de corrosão. De acordo com a Tabela 25, a barreira para que ocorra a reação de corrosão aumenta dramaticamente quando os inibidores IM-F e Cl-IM estão presentes. O sinal positivo do valor da entropia de ativação indica que a adsorção desses inibidores na superfície do metal envolve a dessorção de íons cloreto e moléculas de água da solução eletrolítica na superfície do aço carbono. Portanto, o aumento do valor da entropia é atribuído ao aumento da entropia no meio eletrolítico que favoreceu a adsorção do inibidor na superfície (AHAMAD *et al.*, 2010).

6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise por microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada para observar como a superfície metálica se apresentava antes e depois da imersão no meio corrosivo, além da imersão na presença e ausência dos inibidores que apresentaram melhor eficiência anticorrosiva.

As imagens de MEV foram realizadas para o aço carbono AISI 1020 antes e após a imersão de 24 horas em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹, na ausência e na presença de IM-F e Cl-IM, na concentração de maior eficiência, 1,0 x 10⁻² mol.L⁻¹. A Figura 47a, apresenta a superfície metálica antes da imersão na solução corrosiva, ou seja, apenas com o lixamento, já as Figuras 47b e 47c, mostram os corpos de prova na solução do branco, apenas com o solvente e o meio corrosivo, e as Figuras, 47d e 47e, são as placas após 24 horas de imersão na presença dos inibidores IM-F e Cl-IM, respectivamente.

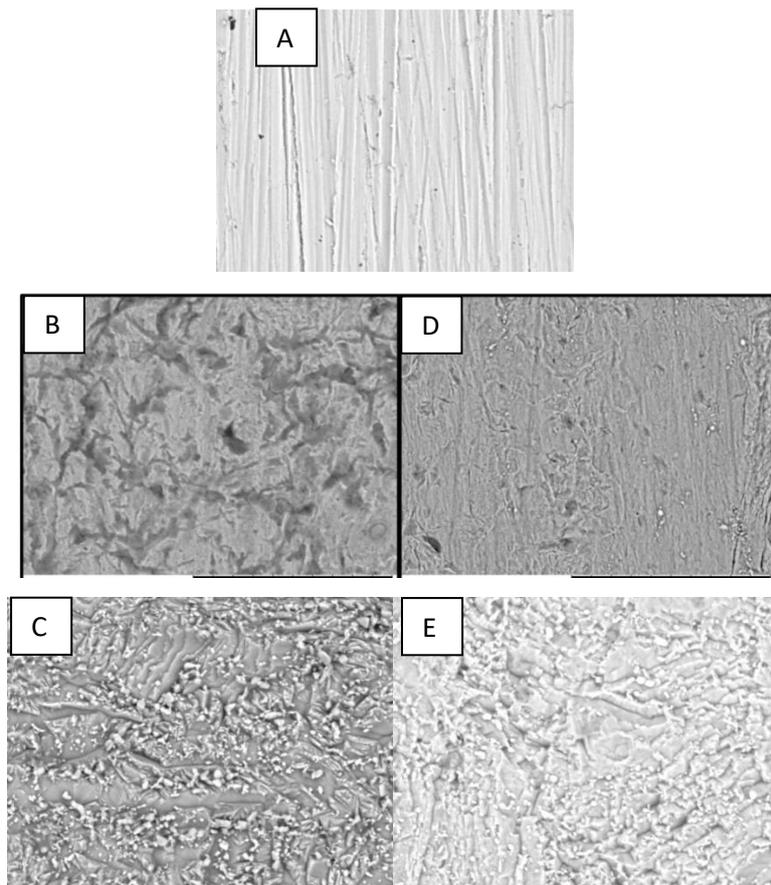


Figura 47. Imagens de MEV do aço carbono polido antes da imersão (A) e após imersão de 24 horas em $\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (B e C); na presença de IM-F (D) e Cl-IM (E) na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

As superfícies do metal na presença dos inibidores IM-F e Cl-IM (Figuras D e E) em comparação com sua ausência (Figuras B e C) mostraram imagens bem diferentes. No caso da ausência dos inibidores podem ser notadas superfícies irregulares e com pites devido à natureza corrosiva de solução ácida. No entanto, na presença dos inibidores a superfície metálica apresentou-se consideravelmente mais homogênea, com menor número de pites, confirmando a ação inibidora dos compostos IM-F e Cl-IM (KUMARI *et al.*, 2020).

7. Cálculos teóricos

7.1. Estrutura eletrônica e propriedades moleculares dos inibidores IM-A, IM-B e IM-F protonados

As geometrias mais estáveis das iminochalconas (IM-A, IM-B e IM-F) foram obtidas através do programa ORCA e, os marcadores dos átomos e anéis aromáticos são

mostrados na Figura 48. Em todas as iminochalconas, os ângulos de ligação C-C-C nos anéis aromáticos são próximos a 120°, posicionados em orientação planar. Os conformêros mais estáveis mostraram os ângulos diedros N(17)-C(16)-C(14)-C(12) e N(17)-C(16)-C(18)-C(19) próximo a -165° e -130°, respectivamente, variando apenas de acordo com o aumento do número de carbonos na cadeia que liga o nitrogênio e o anel B3, tornando-se altamente assimétrica. No conformêro mais estável de IM-F, o anel B3 é quase paralelo ao átomo de nitrogênio, mostrando o valor do ângulo diedro N(17)-C(29)-C(30)-C(31) de 62,48°. O IM-A foi o mais próximo de uma configuração planar devido à falta de carbonos conectando a cadeia do anel B3, possivelmente indicando uma maior cobertura de superfície.

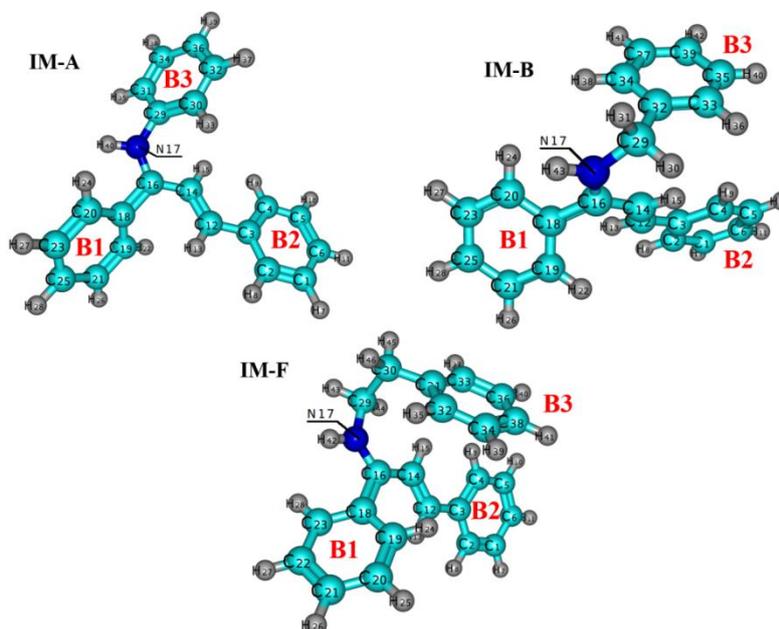


Figura 48. Estruturas mais estáveis para as três iminochalconas IM-A, IM-B e IM-F estudadas neste trabalho, calculadas no nível CPCM-B3LYP-D3/def2-TZVPP.

Os valores mais baixos de E_{LUMO} e mais altos de E_{HOMO} garantem alta inibição de corrosão, portanto, a diferença entre as energias LUMO e HOMO (o *gap* de energia HOMO - LUMO, $\Delta E_{HOMO-LUMO}$) é uma ferramenta poderosa para avaliar a eficiência da inibição da corrosão. Os orbitais HOMO e LUMO para as iminochalconas IM-A, IM-B e IM-F são mostrados na Figura 49. Pode-se supor para o HOMO que a densidade eletrônica é maior nos anéis B2 e B3, bem como nas cadeias alifáticas com nitrogênio – B2 e nitrogênio – B3 (ver Figura 49), indicando que essas regiões participam principalmente da doação de elétrons. Para o LUMO, a densidade eletrônica no LUMO é mais alta na cadeia de carbono do nitrogênio-B1 e os anéis B1 e B2 são pouco povoados, indicando sua tendência à aceitação de elétrons. Portanto, considerando este

descritor molecular, os três inibidores apresentam capacidades comparáveis de doação e aceitação de elétrons e tendência de adsorção semelhante.

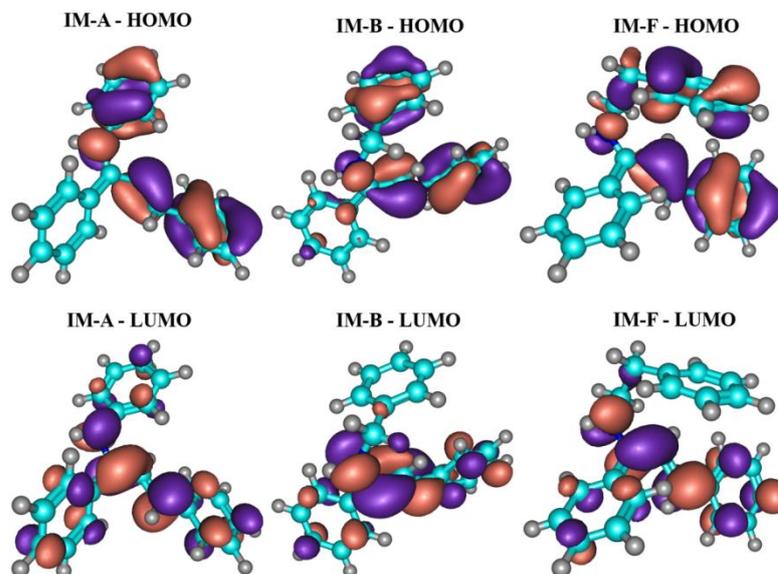


Figura 49. Orbitais HOMO e LUMO para moléculas IM-A, IM-B e IM-F obtidas em nível CPCM-B3LYP-D3/def2-TZVPP através do programa ORCA.

Considerando-se a Tabela 26, pode-se observar que os valores de E_{HOMO} aumentam na ordem $\text{IM-B} < \text{IM-F} < \text{IM-A}$ e E_{LUMO} diminuem na ordem de $\text{IM-F} > \text{IM-B} > \text{IM-A}$, mostrando menor valor de $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ para IM-A, seguido por IM-F e IM-B. No entanto, os valores de E_{HOMO} , E_{LUMO} e $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ são comparáveis em todos os três inibidores, especialmente em relação a IM-F e IM-B. Outros parâmetros como potenciais de ionização (IP), afinidades eletrônicas (EA) e dureza também são relatados na Tabela 26.

Outro parâmetro eletrônico muito utilizado para avaliar a eficiência de inibição da corrosão é o momento de dipolo (μ), que quantifica a polaridade global da molécula. Valores maiores de momentos de dipolo geralmente estão relacionados à adsorção mais forte do inibidor, conseqüentemente, aumentando a eficiência de inibição. IM-F apresenta maiores valores de momento de dipolo (ver Tabela 26), seguido de IM-B e IM-A, indicando boa eficiência de inibição (ISSA *et al.*, 2008). Diferente dos resultados obtidos para $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$, que são muito semelhantes para os três inibidores, os valores de momento dipolar calculados indicam correlação com os resultados dos ensaios eletroquímicos e gravimétricos sendo a eficiência de inibição da corrosão $\text{IM-F} > \text{IM-B} > \text{IM-A}$.

Tabela 27. Propriedades eletrônicas de IM-A, IM-B e IM-C obtidas em nível B3LYP-D3/def2-TZVPP através do programa ORCA.

	μ (Debye)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	IP (eV)	EA (eV)	η (eV)
IM-A	3,1207	-6,7387	-3,2312	3,5074	6,7387	3,2312	4,9850
IM-B	4,9854	-6,9219	-3,1259	3,7960	6,9219	3,1259	5,0239
IM-F	5,9248	-6,7924	-3,0531	3,7393	6,7924	3,0531	4,9227

As funções de Fukui indicam o ganho de elétrons por f_k^+ (equação 19), enquanto os sítios eletrofílicos são indicados por f_k^- (equação 20). Os valores das funções f_k^+ e f_k^- para cada átomo calculado para a molécula IM-F são indicados nas Figuras 50 e 51, respectivamente. Os locais reativos atômicos preferidos para aceitação de elétrons são C(3), C(6), C(14), C(31) e C(38) devido aos altos valores de f_k^+ . No caso de um ataque eletrofílico, os sítios C(6), C(12), C(16) e N(17) são os mais reativos. O anel B1 e a cadeia alifática conectando o átomo de nitrogênio apresentaram altos valores de f_k^+ e f_k^- e um caráter retro-doador nesta região pode ser esperado.

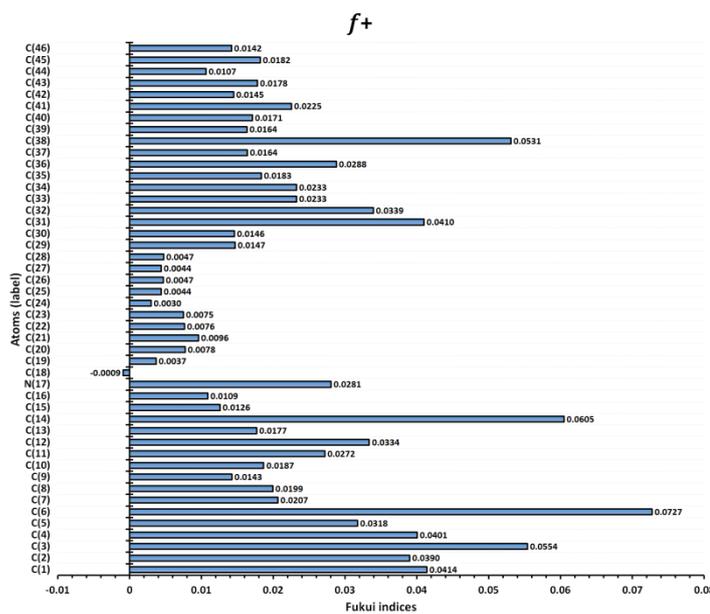


Figura 50. Representação dos índices de Fukui (f_k^+) para a molécula IM-F.

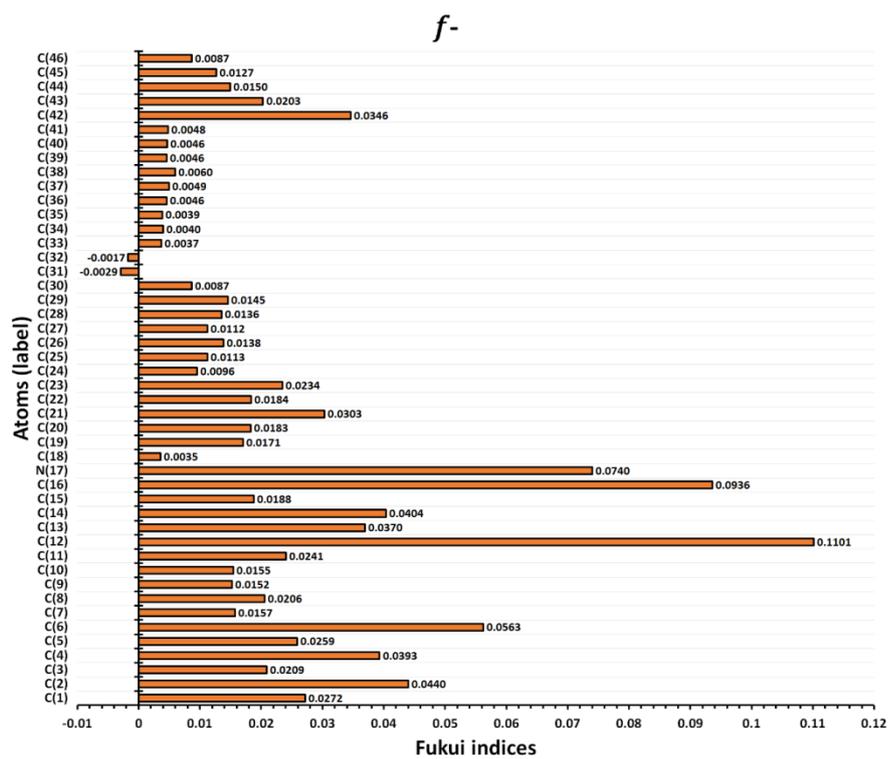


Figura 51. Representação dos índices Fukui (f_k^-) para a molécula IM-F.

7.2. Adsorção dos inibidores IM-F, IM-B e IM-A

A adsorção dos inibidores protonados foi investigada visando compreender melhor as possíveis interações de cada um deles com a superfície do Fe(110). Os pontos de partida para as geometrias dos inibidores adsorvidos foram escolhidos de acordo com os valores das funções de Fukui relatados na seção anterior. Foi possível supor que as interações eletrofílicas e nucleofílicas ocorrem principalmente entre a superfície e os três anéis aromáticos. Assim, os inibidores foram inicialmente colocados na superfície buscando privilegiar tais interações. A expansão mínima que permitiu a acomodação dos inibidores estudados, evitando a interação física com moléculas próximas, foi uma dimensão celular (7 x 7) com 3 camadas. A fim de comparar as energias de adsorção, foram propostos modos de adsorção para os inibidores visando manter os mesmos sítios de adsorção para cada molécula.

Os anéis aromáticos adotaram uma conformação plana em todos os inibidores na adsorção (ver Figura 52), indicando a doação de elétrons dos orbitais HOMOs presentes nos anéis B2 e B3 e retrodoação nos LUMOs presentes em B1 e na cadeia alifática, em concordância com os valores de f_k^+ e f_k^- relatados na seção anterior. As distâncias entre os átomos de carbono nos anéis aromáticos adsorvidos e os átomos de Fe são em

torno de 2,20 Å. As distâncias N–Fe são, aproximadamente, 2,14, 3,14 e 2,86 Å para IM-F, IM-B e IM-A, respectivamente.

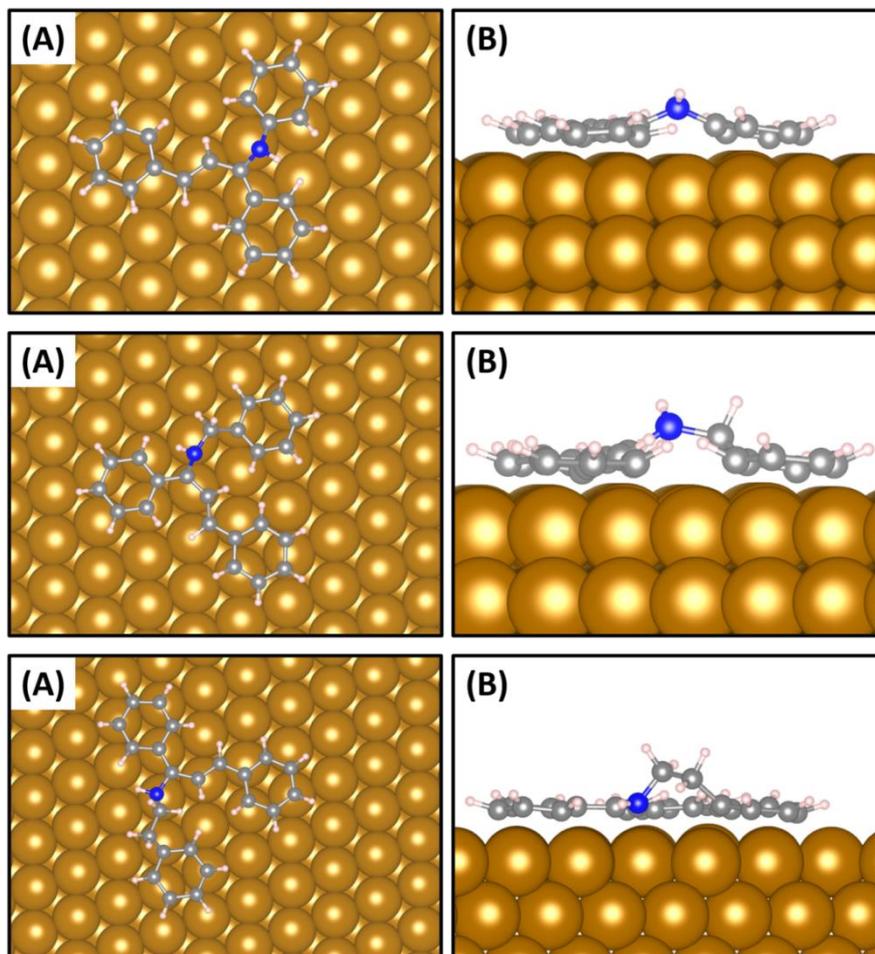


Figura 52. Geometria de equilíbrio adsorvida dos inibidores IM-A, IM-B e IM-F (de cima para baixo, respectivamente) na superfície de Fe(110), apresentada em (A) vista superior e (B) vista lateral, otimizada em PBE -D3 cálculos periódicos.

A forte adsorção é confirmada pelo alto módulo dos valores de energia de adsorção (E_{ads}), que mostram o máximo para o inibidor IM-F (-13,25 eV, -1278,4 kJ mol⁻¹). Uma pequena diferença foi obtida para as energias de adsorção dos inibidores IM-B e IM-A: -12,33 eV (-1189,6 kJ mol⁻¹) e -12,93 eV (-1247,5 kJ mol⁻¹), respectivamente. A maior energia de adsorção obtida para o inibidor IM-F pode estar relacionada à ligação Fe-N, ao contrário do IM-B e IM-A. A maior energia obtida para o inibidor IM-A em comparação com o IM-B, pode ser atribuída aos átomos de carbono primário, que estão ligados à superfície, bem como à interação interatômica Fe-N mais forte, sugerida pela menor distância entre os átomos de Fe e N. Os átomos de carbono da cadeia alifática de IM-B não estão ligados à superfície e as distâncias interatômicas Fe-N são maiores do que as observadas para o sistema IM-A-superfície. É importante notar que as diferenças

de energia de adsorção também podem estar relacionadas aos diferentes sítios de adsorção dos anéis aromáticos, resultantes do procedimento de otimização da geometria: IM-F mostra os anéis B1, B2 e B3 adsorvidos em 3 vezes, ponte longa e curta locais de ponte, respectivamente, enquanto os inibidores de IM-A e IM-B mostram os anéis aromáticos adsorvidos em locais de 3 vezes (ver Figura 52). Esses diferentes modos de adsorção são geralmente observados para anéis aromáticos. Para comparação, o benzeno pode adsorver na superfície do Fe (110) em quatro locais diferentes e a diferença entre os locais de adsorção de benzeno mais favoráveis e menos favoráveis foi de 0,15 Ev (HENSLEY *et al.*, 2013). O inibidor IM-F apresentou a energia de adsorção mais forte, em excelente concordância com os resultados experimentais.

A energia de adsorção refere-se à entalpia de adsorção (ΔH_{ads}), que está incluída na equação 13.

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S_{\text{ads}} \quad (13)$$

onde ΔG_{ads} é a diferença de energia livre de Gibbs de adsorção e ΔS_{ads} é a entropia de adsorção.

Esta última é uma quantidade negativa, pois vários graus de liberdade são perdidos ao longo do caminho de adsorção. Na configuração de adsorção IM-A, restam menos graus de liberdade correspondentes às rotações internas, sugerindo o valor de ΔS_{ads} mais negativo, o que contribui para o aumento do seu valor de ΔG_{ads} . Considerando que IM-A, IM-B e IM-F apresentam valores próximos de entropia em solução, após a adsorção, as diferenças de entropia de adsorção devem seguir ΔS_{ads} , IM-A < ΔS_{ads} , IM-B \approx ΔS_{ads} , IM-F. Incluindo as contribuições entrópicas para as diferenças de energia livre de Gibbs, o valor de ΔS_{ads} mais negativo leva a um ΔG_{ads} mais alto, portanto, a relação ΔG_{ads} , IM-A > ΔG_{ads} , IM-B > ΔG_{ads} , IM-F, pode ser esperada. Este modelo teórico não contempla todos os fenômenos esperados para a adsorção, como a troca de moléculas de água e íons entre a superfície e a solução ao longo do processo de adsorção do inibidor. No entanto, o processo dominante é a adsorção do inibidor, o que explica a boa correlação entre as energias de adsorção obtidas e a diferença de energia livre de adsorção de Gibbs experimental. Portanto, é possível supor, em excelente concordância com os resultados experimentais, que as eficiências de inibição da corrosão seguem a sequência: IM-F > IM-B > IM-A.

8. Perda de massa no solo

Além da técnica da perda de massa em solução foi realizada, também, a perda de massa no solo. Os solos foram fornecidos pelo pesquisador Dr. Daniel Peres Vidal da EMBRAPA-Solos (RJ), foram dez tipos diferentes de solo. Primeiramente, foi realizado um *screening* dos solos para analisar a corrosividade de cada um, analisou-se os solos tanto seco quanto úmido (com 20 mL de água da torneira), essa avaliação foi realizada com a imersão do corpo de prova em aço carbono AISI 1020, por 6 meses. A Tabela 27 mostra a taxa de corrosividade de cada um dos solos estudados.

Tabela 28. Taxa de corrosividade apresentada pelos solos avaliados.

Solo	Taxa de corrosividade (g cm^{-2})	
	Solo seco	Solo úmido
201	0,0223	0,0147
237	0,1349	0,0550
254	0,0138	0,0166
269	0,0002	0,0263
270	0,0050	0,0208
271	0,0224	0,0062
278	0,0408	0,0018
279	0,1690	0,0380
282	0,1173	0,0370
283	0,0015	0,0083

A partir dos resultados obtidos na Tabela 27, foram escolhidos os três solos mais corrosivos para prosseguir com as análises frente ao inibidor IM-F, foram eles: 237, 279 e 282. Posteriormente, foram realizados os testes de perda de massa frente ao aço carbono AISI 1020 com o solo úmido na presença e ausência do inibidor IM-F, utilizando-se o ácido sulfúrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ como solução corrosiva, para simular o efeito da chuva ácida, tendo em vista que em grandes metrópoles isso é um problema para os dutos metálicos enterrados no solo.

Os ensaios de perda de massa foram realizados em dois períodos, primeiro com o tempo de imersão do corpo de prova por 6 meses e depois por 3 meses, todos os ensaios foram realizados em duplicatas, a Tabela 28 mostra os resultados obtidos.

Tabela 29. Taxa e eficiência de corrosão dos solos 237, 279 e 282 frente ao aço carbono AISI 1020 em H₂SO₄ 1,0 mol L⁻¹ obtidas em 3 e 6 meses de imersão.

Tempo (meses)	Solo	Branco	IM-F	
		W_{corr}^0 (g cm ⁻² h ⁻¹)	W_{corr} (g cm ⁻² h ⁻¹)	η (%)
6	237	0,1747	0,1747	56
	279	0,3616	0,0992	73
	282	0,5231	0,1258	76
3	237	0,1747	0,0287	77
	279	0,3616	0,0533	85
	282	0,5231	0,0255	95

A análise dos resultados obtidos possibilitou observar que a inserção do inibidor no solo protegeu o corpo de prova, fazendo com que a corrosão na superfície metálica fosse retardada, sendo a melhor eficiência de corrosão de 95% para o solo 282, em três meses, e destacando-se que esse solo apresentou a menor corrosividade dentre os três escolhidos. Esse resultado mostrou que o inibidor formou uma camada de proteção na superfície metálica, porém, o aumento do tempo de exposição fez a eficiência diminuir para 76% (em seis meses), possivelmente porque essa camada passivadora acabou sendo degradada com o tempo.

O solo 279 apresentou corrosividade intermediária e o inibidor IM-F apresentou eficiência de 85% e 73%, em três e seis meses de exposição, respectivamente. Já o solo mais corrosivo, 237 na presença da solução inibidora contendo o IM-F apresentou as menores eficiências de corrosão de 77% em três meses e 56% em seis meses. Esses resultados indicam que a iminochalcona, derivada da fenetilamina, pode ser uma boa alternativa para retardar a corrosão em tubulações enterradas.

CONCLUSÕES

A síntese dos inibidores se deu de forma satisfatória, principalmente por ter sido utilizado solvente eco-amigável (etanol) e irradiação de micro-ondas, energia alternativa, com bons rendimentos na faixa de 72-93%.

As iminochalconas apresentaram boas eficiências de inibição de corrosão ao aço carbono AISI 1020 em HCl 1 mol L⁻¹, se destacando o IM-F, conforme demonstrado

por métodos experimentais e teóricos, que apresentou 95% e 96% de inibição, pelas técnicas eletroquímicas, e 99% de inibição, pela técnica gravimétrica de perda de massa, em até 24 h de imersão, em baixa concentração. Adicionalmente, a iminochalcona CI-IM que apresentou 97% em ambas as técnicas eletroquímicas de EIE e RPL, e 99% de eficiência na técnica gravimétrica de perda de massa.

A característica das curvas de polarização sugeriu que as iminochalconas se comportam como inibidores mistos de corrosão, pois causam a redução das densidades de corrente anódica e catódica.

As iminochalconas foram estudadas por métodos teóricos que corroboraram com os resultados experimentais. O cálculo do momento dipolar sugeriu que o inibidor IM-F apresentava a maior eficiência de inibição, seguido por IM-B e IM-A, em um processo acionado por carga.

As imagens de MEV elucidaram morfologicamente a inibição da corrosão para o aço carbono, mostrando que em presença do inibidor CI-IM, o metal se mantém similar ao que não foi exposto ao meio corrosivo, corroborando com a formação de uma camada protetora em sua superfície.

Na análise de perda de massa do solo o IM-F se mostrou bastante promissor com eficiência entre 95-76% na maior concentração estudada, se tornando uma alternativa possível para inibição da corrosão em material metálico enterrado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHAMAD, I.; PRASAD, R.; QURAIISHI, M. A. Adsorption and inhibitive properties of some new Mannich bases of Isatin derivatives on corrosion of mild steel in acidic media. **Corrosion Science**, v. 52, p. 1472-1481, 2010.

ALLISON, T. C.; TONG, Y. J. Application of the condensed Fukui function to predict reactivity in core-shell transition metal nanoparticles. **Electrochimica Acta**, v. 101, p. 334-340, 2013.

AYYANNAN, G.; KARTHIKEYAN, K.; VIVEKANANTHAN, S. S.; GOPIRAMAN, M.; RATHINAVELU, A. Chemical and electrochemical investigations of high carbon steel corrosion inhibition in 10 % HCl medium by quinoline chalcones. **Ionics**, v. 19, p. 919-932, 2013.

CARLOS, M. F. L. P.; Xavier Junior, N.F. ; NEVES, MARCELO ; BAUERFELDT, G. F ; ECHEVARRIA, A. . Synergy between Experimental and Theoretical Investigations Reveals the Anti-Corrosion Efficiency of Imine-Chalcones. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, p. 1654-1669, 2021.

COULTHARD, G.; UNSWORTH, W, P.; TAYLOR, R. J. K.; Propylphosphonic anhydride (T3P) mediated synthesis of β -lactams from imines and aryl-substituted acetic acids. **Tetrahedron Letters**, v. 56, p. 3113–3116, 2015.

CHAOUIKIA, A.; LGAZC, H.; SALGHIB, R.; CHAFIQ, M.; OUDDAA, H.; SHUBHALAXMID; BHATD, K. S.; CRETESCUE, I.; ALIF, I. H.; MARZOUKIF, R.; CHUNG, I. M. Assessing the impact of electron-donating-substituted chalcones on inhibition of mild steel corrosion in HCl solution: Experimental results and molecular-level insights. **Colloids and Surfaces A**, v. 588, p. 124366, 2020.

CHUGH, B.; SINGH, A. K.; THAKUR, S.; PANI, B., PANDEY, A. K.; LGAZ, H.; CHUNG, I. M.; EBENSO, E. F. An Exploration about the Interaction of Mild Steel with Hydrochloric Acid in the Presence of N-(Benzo[d]thiazole-2-yl)-1-phenylethan-1-imines. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 123, p. 22897-22917, 2019.

DOHARE, P.; ANSARI, K. R.; QURAIISHI, M. A.; OBOT, I. B. Pyranpyrazole derivatives as novel corrosion inhibitors for mild steel useful for industrial pickling process: Experimental and quantum chemical study. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 52, p.197-210, 2017.

DUTTA, A.; SAHA, S. K.; BANERJEE, P.; PATRA, A. K.; SUKUL, D. Evaluating corrosion inhibition property of some Schiff bases for mild steel in 1 M HCl: competitive effect of the heteroatom and stereochemical conformation of the molecule. **RSC Advances**, v.78, p. 74833, 2016.

ECHEVARRIA, A.; NASCIMENTO, M. G.; GIESBRECHT, A. M.; MILLER, J.; NMR spectroscopy, Hammett correlations and biological activity of some Schiff bases derived from piperonal. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, p. 60-64, 1999.

ESTEVEZ-SOUSA, A.; RODRIGUES-SANTOS, C. E.; CISTIA, C. N. D.; SILVA, D. R.; SANT'ANNA, C. M. R.; ECHEVARRIA, A. Solvent-free synthesis, DNA-topoisomerase II activity and molecular docking study of new asymmetrically N,N'-substituted ureas. **Molecules**, v. 17, p. 12882–12894, 2012.

FARAHATI, R.; BEHZADI, H.; MOUSAVI-KHOSHDEL, S. M.; GHAFARINEJAD, A. Evaluation of corrosion inhibition of 4-(pyridin-3-yl) thiazol-2-amine for copper in HCl by experimental and theoretical studies. **Journal of Molecular Structure**, v. 1205, p. 127658, 2020.

FOUDA, A. S.; HASSAN, A. F.; ELMORSI, M. A.; FAYED, T. A.; ABDELHAKIM, A. Chalcones as environmentally-friendly corrosion inhibitors for stainless steel type 304 in 1 M HCl solutions. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 9, p. 1298-1320, 2014.

FRISCH, M. J.; TRUCKS, G. W.; SCHLEGEL, H. B.; SCUSERIA, G. E.; ROBB, M. A.; CHEESEMAN, J. R.; , G; BARONE, V.; MENNUCCI, B.; PETERSSON, G. A.; NAKATSUJI, H.; CARICATO, M.; LI, .; HRATCHIAN, H. P. *et al.* **Gaussian 09**, Revision C.1, 2010.

GANGULY, A.; CHAKRABORTY, P.; BANERJEE, K.; CHOUDHURI, S. K. The role of a Schiff base scaffold, N-(2-hydroxy acetophenone) glycinate-in overcoming multidrug resistance in cancer. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 51, p. 96–104, 2014.

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

GHOLAMI, M.; DANAEI, I.; MADDAHY, M. H.; RASHVANDAVEI, M. Correlated ab initio and electroanalytical study on inhibition behavior of 2-mercaptobenzothiazole and its thiole–thione tautomerism effect for the corrosion of steel (API 5L X52) in sulphuric acid solution. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, p. 14875-14889, 2013.

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L. *et al.* QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, p. 395502, 2009.

GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **Journal of Chemical Physics**, v. 132, p. 154104, 2010.

GURUPRASAD, A. M.; SACHIN, H. P.; SWETHA, G. A.; PRASANNA, B. M. Corrosion inhibition of zinc in 0.1 M hydrochloric acid medium with clotrimazole: Experimental, theoretical and quantum studies. **Surfaces and Interfaces**, v. 19, p. 100478, 2020.

HENSLEY, A. J. R.; ZHANG, R.; WANG, Y.; MCEWEN, J. S. Tailoring the Adsorption of Benzene on PdFe Surfaces: A Density Functional Theory Study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 24317-24328, 2013.

HERMOSO-DIAZ, I. A.; FOROOZAN, A. E.; FLORES-DE LOS RIOS, J. P.; LANDEROS-MARTINEZ, L. L.; PORCAYO-CALDERON, J.; GONZALEZ-RODRIGUEZ, J. G. Electrochemical and quantum chemical assessment of linoleic acid as a corrosion inhibitor for carbon steel in sulfuric acid solution. **Journal of Molecular Structure**, v. 1197, p. 535-546, 2019.

HOSSEINI, M.; MERTENS, S. F. L.; GHORBANI, M.; ARSHADI, M. R. Asymmetrical Schiff bases as inhibitors of mild steel corrosion in sulphuric acid media. **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, p. 800-808, 2003.

HOSSEINI-SARVARI, M. Nano-tube TiO₂ as a new catalyst for eco-friendly synthesis of imines in sunlight. **Chinese Chemical Letters**, v.22, p. 547-550, 2011.

ISSA, R. M.; AWAD, M. K.; ATLAM, F. M. Quantum chemical studies on the inhibition of corrosion of copper surface by substituted uracils. **Applied Surface Science**, v. 255, p. 2433, 2008.

JENKINS, S. J. Aromatic adsorption on metals via first-principles density functional theory. **Proceedings of the Royal Society A Mathematical, Physical and Engineering Science**, v. 465, p. 2949-2976, 2009.

JOUYBAN, A.; SOLTANPOUR, S.; CHAN, H. K. A simple relationship between dielectric constant of mixed solvents with solvent composition and temperature. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 269, p. 353-360, 2004.

KELEŞ, H.; KELEŞ, M. Adsorption and anticorrosion behaviour of an imine compound on low carbon steel in HCl solution at different potentials. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 32, p. 473, 2018.

KHATTABI, M.; BENHIBA, F.; TABTI, S.; DJEDOUANI, A.; EL ASSYRY, A.; TOUZANI, R.; WARAD, I.; OUDDA, H.; ZARROUK, A. Performance and computational studies of two soluble pyran derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl. **Journal of Molecular Structure**, v. 1196, p. 231-244, 2019.

KITTEL, C.; **Introduction to solid state physics**, 5th Editio, John Wiley & Sons, Inc, New York, 1976.

KRISHNAVENI, K.; RAVICHANDRAN, J. Effect of aqueous extract of leaves of *Morinda tinctoria* on corrosion inhibition of aluminium surface in HCl medium. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 24, p. 2704-2712, 2014.

KUMAR, C. B. P.; MOHANA, K. N. Corrosion inhibition efficiency and adsorption characteristics of some Schiff bases at mild steel/hydrochloric acid interface. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v.45, p. 1031-1042, 2014.

KUMARI, P. P.; SHETTY, P.; RAO, S. A.; SUNIL, D.; VISHWANATH, T. Synthesis, characterization and anticorrosion behaviour of a novel hydrazide derivative on mild steel in hydrochloric acid medium. **Bulletin of Materials Science**, v. 43, p. 46, 2020.

LANGMUIR, I. The constitution and fundamental properties of solids and liquids. ii. Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 39, p. 1848-1906, 1917.

LARABI, L.; HAREK, Y.; BENALI, O.; GHALEM, S. Hydrazide derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl. **Progress in Organic Coatings**, v. 54, p. 256-262, 2005.

LEE, S. K.; TAN, K. W.; NG, S. W.; OOI, K. K.; ANG, K. P.; ABDAH, M. A. Zinc (II) complex with a cationic Schiff base ligand: Synthesis, characterization, and biological studies. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 121, p. 101– 108, 2014.

LIANG, C.; LIU, Z.; LIANG, Q.; HAN, G.; HAN, J.; ZHANG, S.; FENG, X.. Synthesis of 2- aminofluorene bis-Schiff base and corrosion inhibition performance for carbon steel in HCl. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 330–340, 2019.

LIU, W.; RUIZ, V. G.; ZHANG, G. X.; SANTRA, B.; REN, X.; SCHEFFLER, M.; TKATCHENKO, A. Structure and energetics of benzene adsorbed on transition-metal

surfaces: density-functional theory with van der Waals interactions including collective substrate response. **New Journal of Physics**, v. 15, p.1, 2013.

MAKOV, G.; PAYNE, M. C. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. **Physical Review B**, v.51, p. 4014, 1995.

MENDONÇA, G. L. F.; COSTA, S. N.; FREIRE, V. N.; CASCIANO, P. N. S.; CORREIA, A. N.; LIMANETO, P. Understanding the corrosion inhibition of carbon steel and copper in sulphuric acid medium by amino acids using electrochemical techniques allied to molecular modelling methods. **Corrosion Science**, v. 115, p. 41-55, 2017.

MOHAMED, E. A.; HASHEM, H. E.; AZMY, E. M.; NEGM, N. A.; FARAG, A. A. Synthesis, structural analysis, and inhibition approach of novel eco-friendly chalcone derivatives on API X65 steel corrosion in acidic media assessment with DFT & MD studies. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, p. 101966, 2021.

MURMU, M.; SAHA, S. K.; MURMU, N. C.; BANERJEE, P. Effect of stereochemical conformation into the corrosion inhibitive behaviour of double azomethine based Schiff bases on mild steel surface in 1 mol L⁻¹ HCl medium: An experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study. **Corrosion Science**, v. 146, n. August 2017, p. 134–151, 2019.

NAIK, V.S.; PATIL, P.S.; WONG, Q.A.; QUAH, C.K.; GUMMAGOL, N.B.; JAYANNA, H.S. Molecular structure, linear optical, second and third-order nonlinear optical properties of two non-centrosymmetric thiophene-chalcone derivatives. **Journal of Molecular Structure**, v.1222, p. 128901, 2020.

NARENDER, T.; VENKATESWARLU, K.; NAYAK, B. V.; SARKAR, S. A new chemical access for 3'- acetyl-4'-hydroxychalcones using borontrifluoride-etherate via a regioselective Claisen-Schmidt condensation and its application in the synthesis of chalcone hybrids. **Tetrahedron Letters**, v. 52, p. 5794, 2011.

NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **Interdisciplinary Review Computational Molecule Science**, v.8, p.1327, 2018.

NOWAKOWSKA, Z. A review of anti-infective and anti-inflammatory chalcones. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 42, p. 125, 2007.

OBOT, I. B.; MACDONALD, D. D.; GASEM, Z. M. Density functional theory (DFT) as a powerful tool for designing new organic corrosion inhibitors. Part 1: An overview. **Corrosion Science**, v. 99, p. 1-30,2015.

PARR, R. G.; PEARSON, R. G. Absolute hardness: companion parameter to absolute electronegativity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 105, p. 7512-7516, 1983.

PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; Burke, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **Journal of Chemical Physics**, v. 105, p. 9982, 1996.

QURAIISHI, M. A.; SINGH, A.; SINGH, V. K.; YADAV, D. K.; SINGH, A. K. Green approach to corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid and sulphuric acid solutions by the extract of *Murraya koenigii* leaves. **Materials Chemistry and Physics**, v. 122, p. 114-122, 2010.

RAMOS, N. C.; ECHEVARRIA, A.; VALBON, A.; BORTOLUZZI, A. J.; GUEDES, G. P.; RODRIGUES-SANTOS, C. E. Regioselective synthesis of imines (2-N-amine-3-N- (phenylmethylene)-5-pyridine) in water under microwave irradiation. **Cogent Chemistry**, v. 2, p. 1207863, 2016.

SALMAN, T. A.; ZINAD, D. S.; JABER, S. H.; AL-GHEZI, M.; MAHAL, A.; TAKRIFF, M. S.; A.A. ALAMIERY, A. A. Effect of 1,3,4-thiadiazole scaffold on the corrosion inhibition of mild steel in acidic medium: An experimental and computational study. **Journal of Bio- and Tribo-Corrosion**, v.5, p. 48, 2019.

SEIFZDEH, D.; BASHARNAVAZ, H.; BEZAATPOUR, A. A Schiff base compound as effective corrosion inhibitor for magnesium in acidic media. **Materials Chemistry and Physics**, v. 138, p. 794–802, 2014.

SILVA, A. B. DA; D'ELIA, E.; GOMES, J. A. C. P. Carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid solution using a reduced Schiff base of ethylenediamine. **Corrosion Science**, v. 52, p. 788-793, 2010.

SINGH, A. K.; LIN, Y.; OBOT, I. B.; EBENSO, E. E. Macrocyclic inhibitor for corrosion of N80 steel in 3.5% NaCl solution saturated with CO₂. **Journal of Molecular Liquids**, v. 219, p. 865-874, 2016 .

SINGH, A.; AHAMAD, I.; QURAIISHI, M.A. Piper longum extract as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1584-S1589, 2016.

SINGH, A.; QURAIISHI, M. A. Piper longum extract as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1584-S1589, 2016.

SINGH, A. K.; THAKUR, S.; PANI, B.; SINGH, G. Green synthesis and corrosion inhibition study of 2-amino-N'-((thiophen-2-yl)methylene)benzohydrazide. **New Journal of Chemistry**, v. 42, p. 2113, 2018.

SPENCER, M. J. S.; HUNG, A.; SNOOK, I. K.; YAROVSKY, I. Density functional theory study of the relaxation and energy of iron surfaces. **Surface Science**, v. 513, p. 389-398, 2002.

TAYLOR, C. D. Corrosion informatics: an integrated approach to modelling corrosion. **Corrosion Engineering, Science and Technology**, v. 50, p. 490-508, 2015.

TORRES, V. V.; AMADO, R. S.; SÁ, C. F.; FERNANDEZ, T. L.; RIEHL, C. A. S.; TORRES, A. G.; D'ELIA, E. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v.53, p. 2385, 2011.

VALBON, A.; RIBEIRO, B. F.; SOARES, M. A. F.; OLIVEIRA, M. C. C.; NEVES, M. A.; ECHEVARRIA, A. Extrato de hibisco-colibri como inibidor verde de corrosão do açocarbono em ácido sulfúrico. **Química Nova**, v. 42, p. 797-802, 2019.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, p. 7892, 1990.

YILDIZ, R. Adsorption and inhibition effect of 2,4-diamino-6-hydroxypyrimidine for mild steel corrosion in HCl medium: experimental and theoretical investigation. **Ionics**, v. 25, p. 859-870, 2018.

YILDIZ, R. An electrochemical and theoretical evaluation of 4,6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions. **Corrosion Science**, v. 90, p. 544-553, 2015.

YÜCE, A. O.; MERT, B. D.; KARDAŞ, G.; YAZICI, B. Electrochemical and quantum chemical studies of 2-amino-4-methyl-thiazole as corrosion inhibitor for mild steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 83, p. 310-316, 2014.

YURT, A.; DURAN, B.; DAL, H. An experimental and theoretical investigation on adsorption properties of some diphenolic Schiff bases as corrosion inhibitors at acidic solution/mild steel interface. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 7, p. 732- 740, 2014.

ZAREI, M. An efficient and green method for the synthesis of 2-azetidinones mediated by propylphosphonic anhydride. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 145, p. 1495–1499, 2014.

ZHANG, H.; PANG, X.; GAO, K. Localized CO₂ corrosion of carbon steel with different microstructures in brine solutions with an imidazoline-based inhibitor. **Applied Surface Science**, v. 442, p. 446-460, 2018.

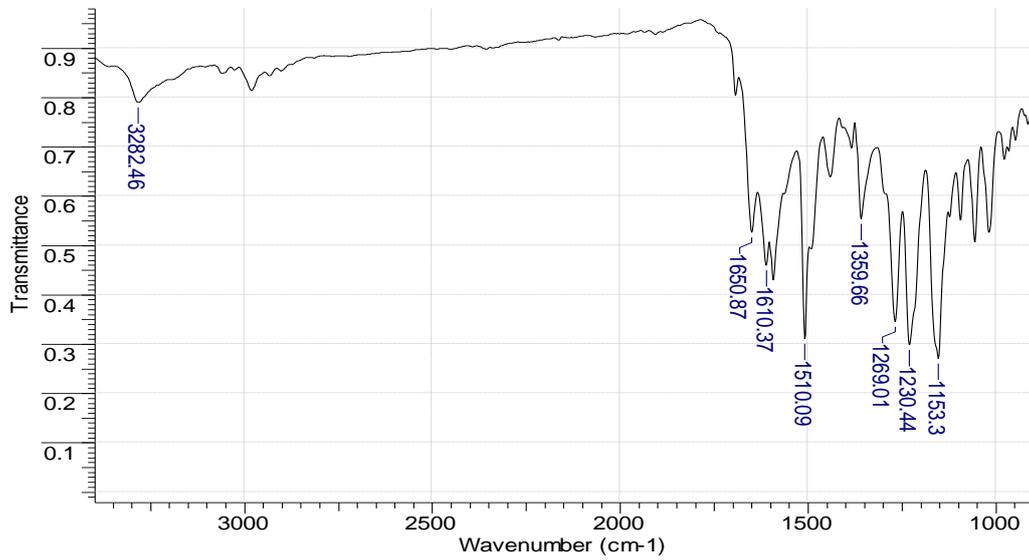
PRODUÇÃO CIENTÍFICA

1. Artigo publicado

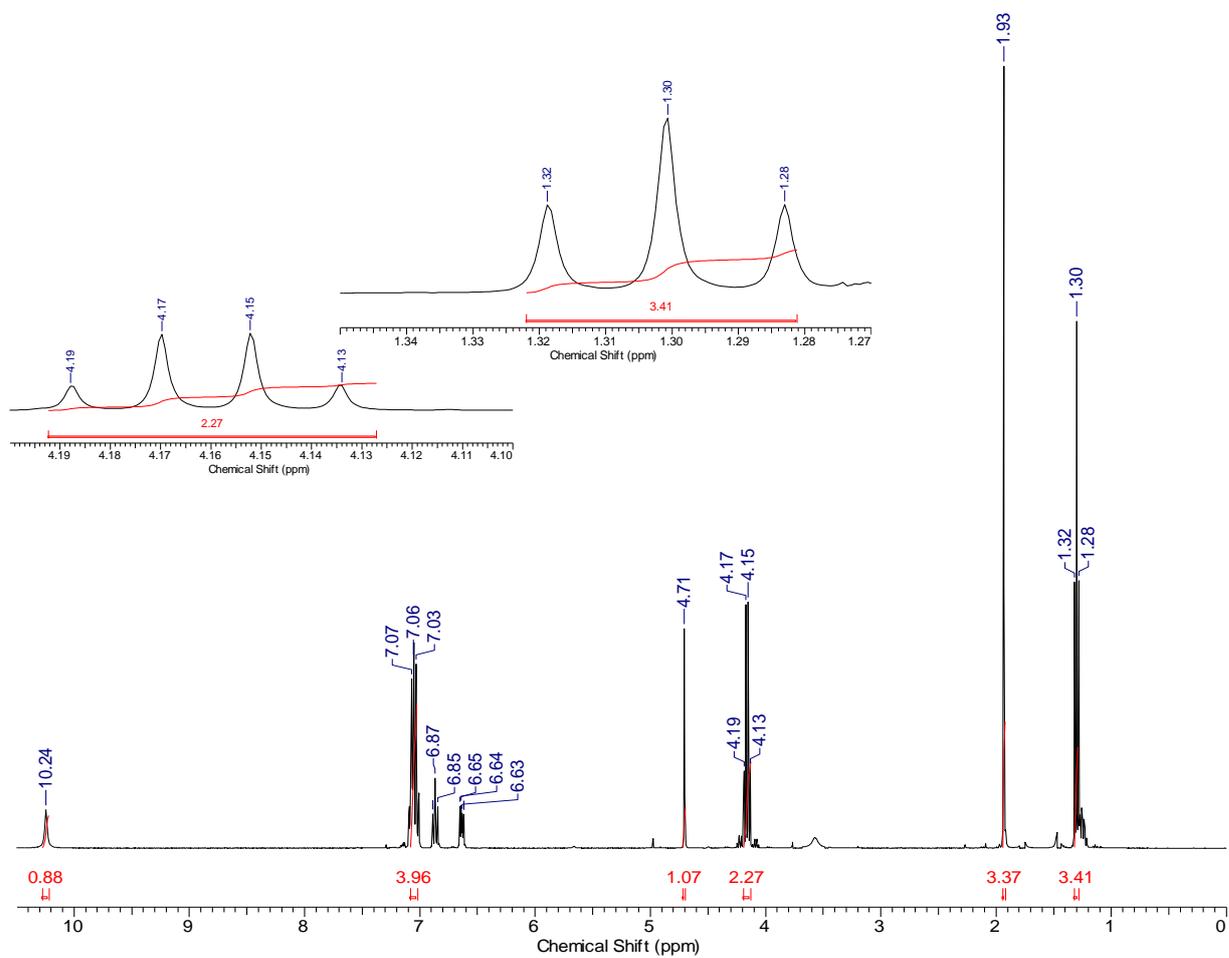
CARLOS, M. F. L. P.; Xavier Junior, N.F. ; NEVES, MARCELO ; BAUERFELDT, G. F ; ECHEVARRIA, A. . Synergy between Experimental and Theoretical Investigations Reveals the Anti-Corrosion Efficiency of Imine-Chalcones. Journal of the Brazilian Chemical Society, p. 1654-1669, 2021.

ANEXOS

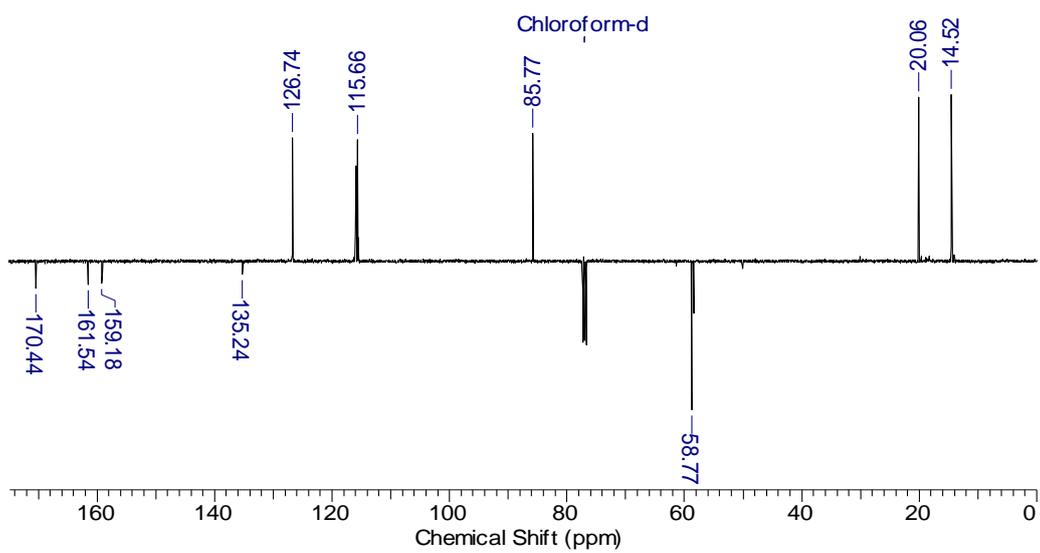
Anexo 1. Espectro de infravermelho do F-EN.



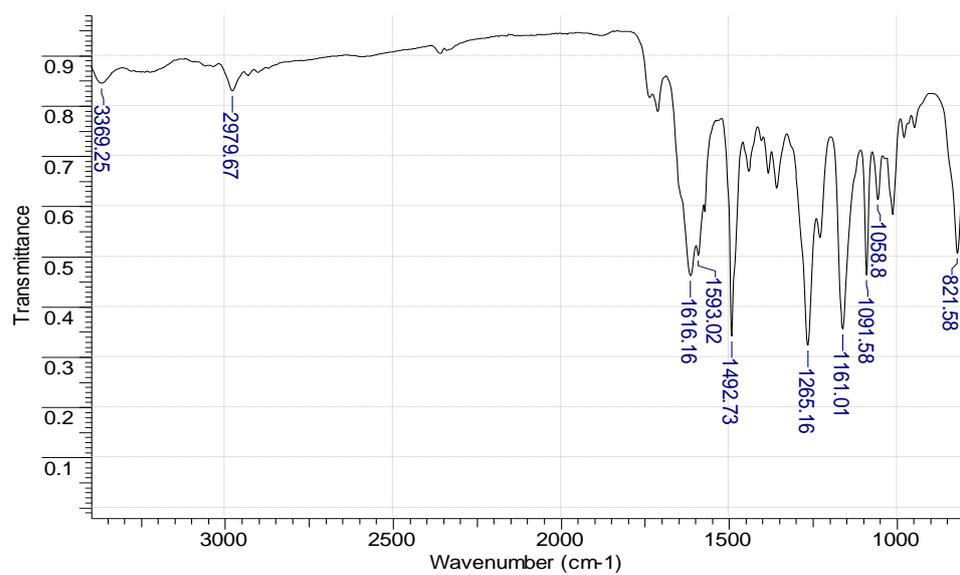
Anexo 2. Espectro de RMN ^1H do F-EN.



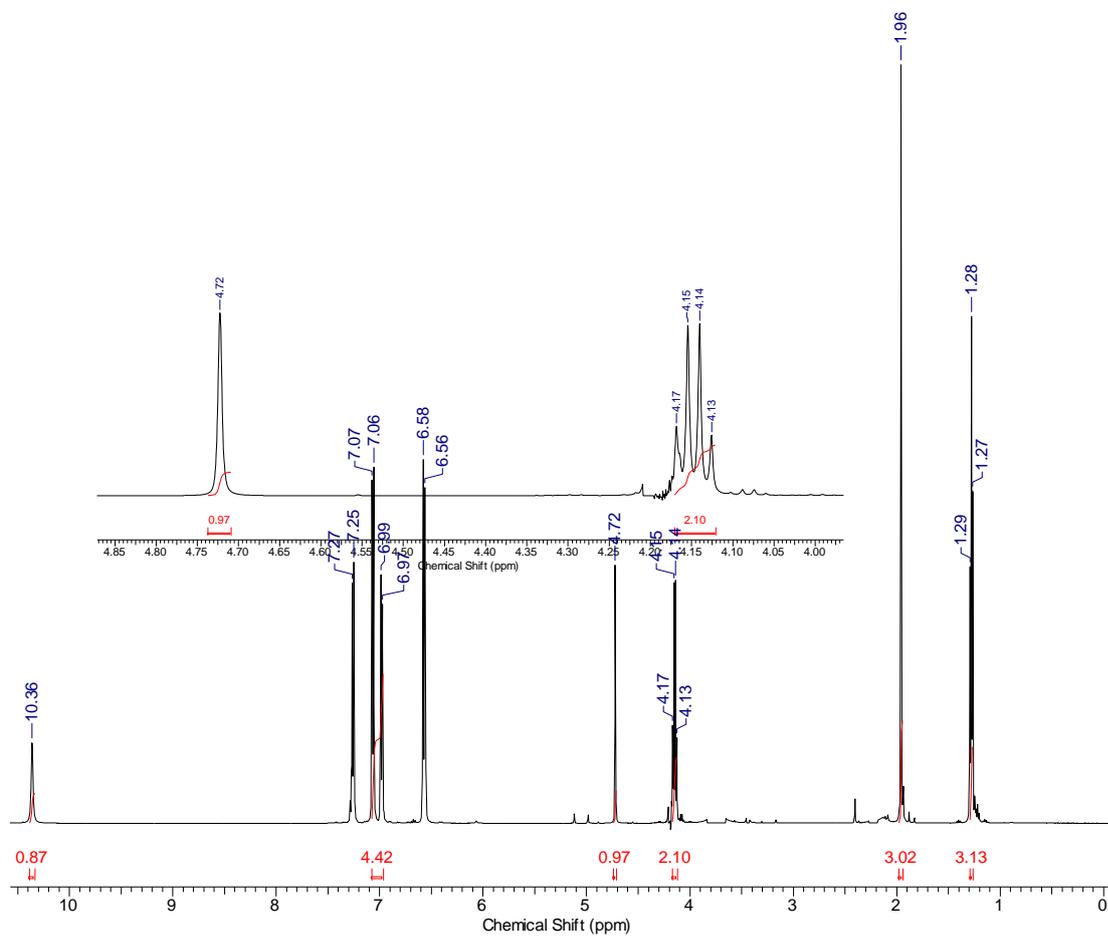
Anexo 3. Espectro RMN¹³C do **F-EN**.



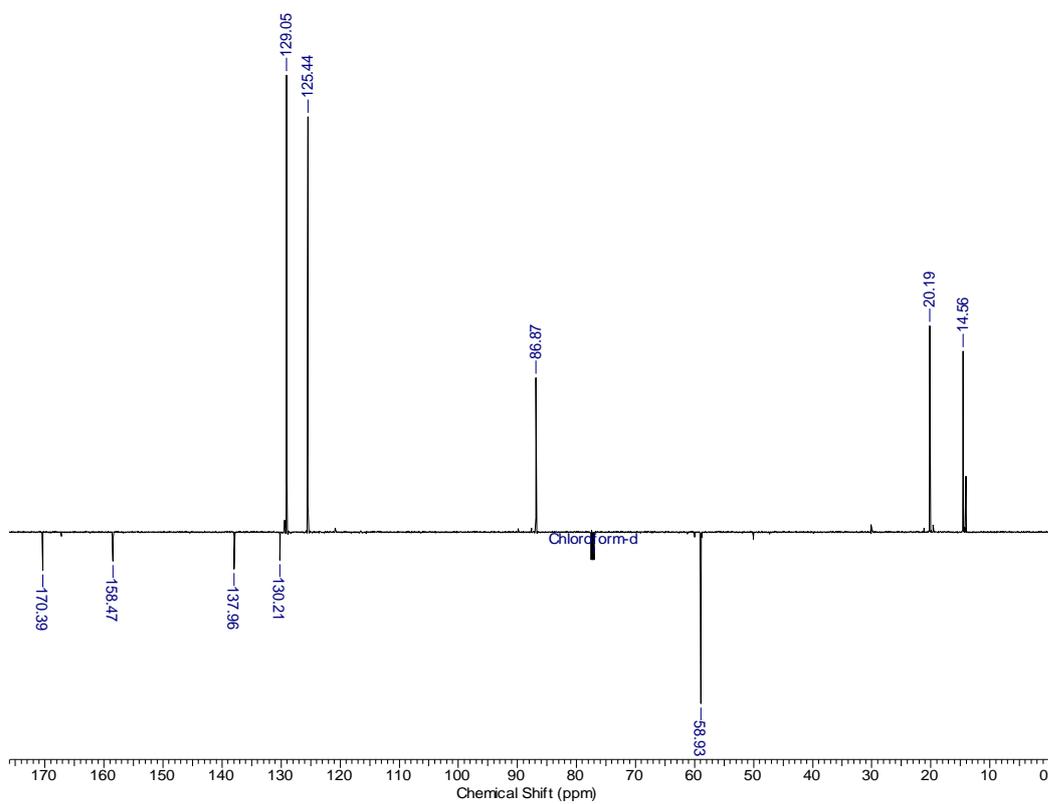
Anexo 4. Espectro de infravermelho do Cl-EN.



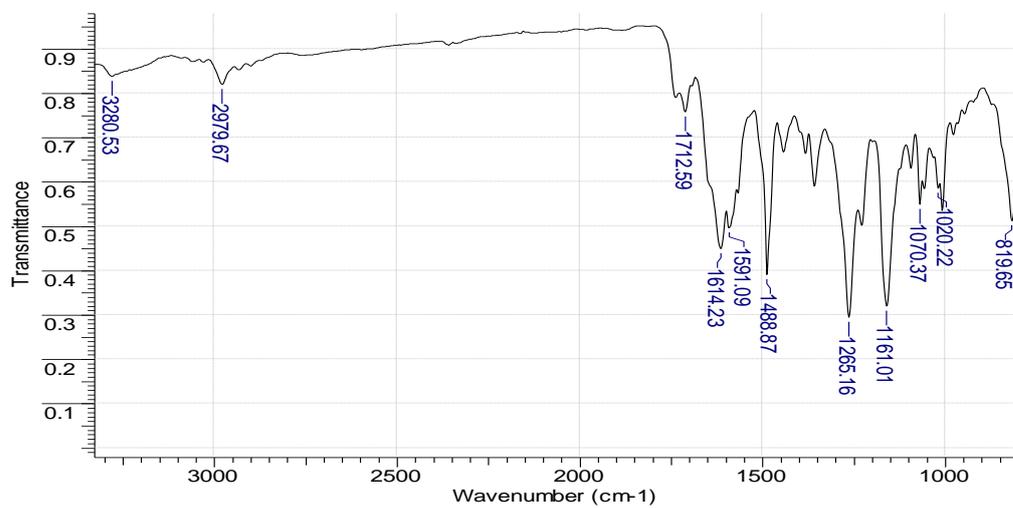
Anexo 5. Espectro de RMN ^1H do CI-EN.



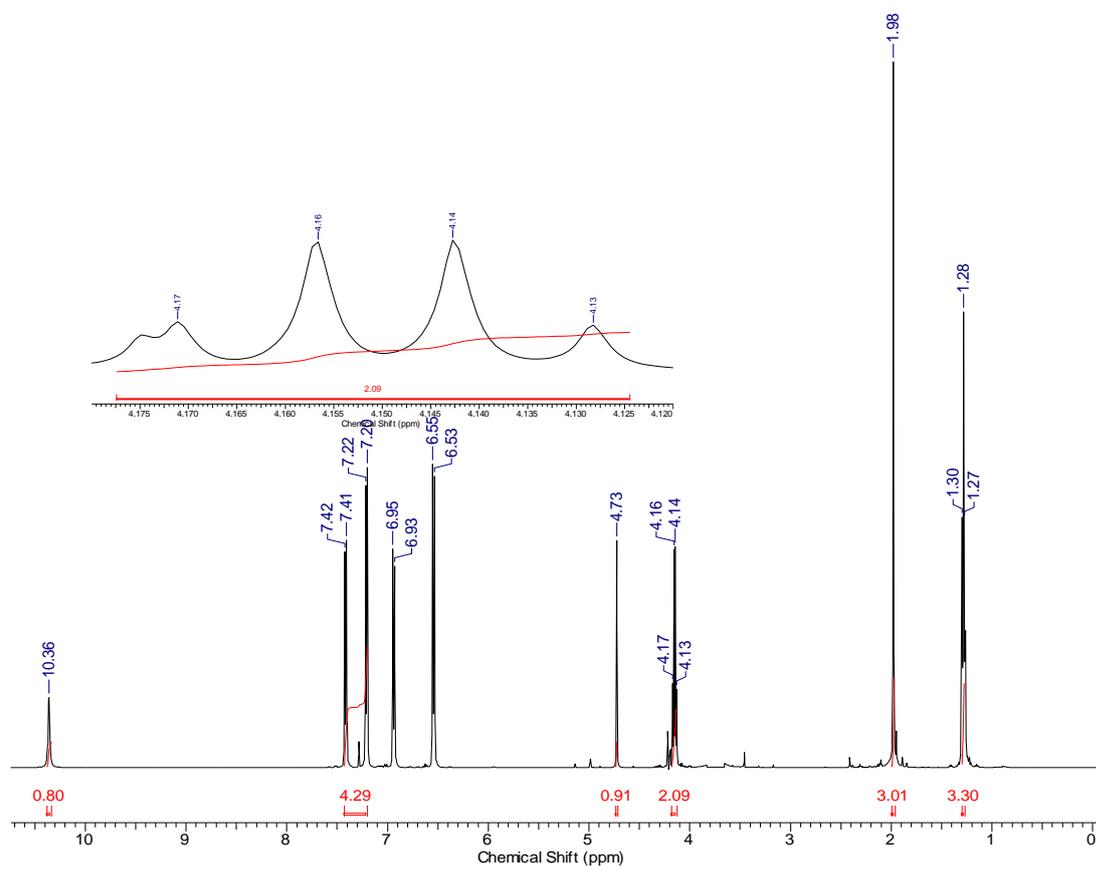
Anexo 6. Espectro de RMN ^{13}C do Cl-EN.



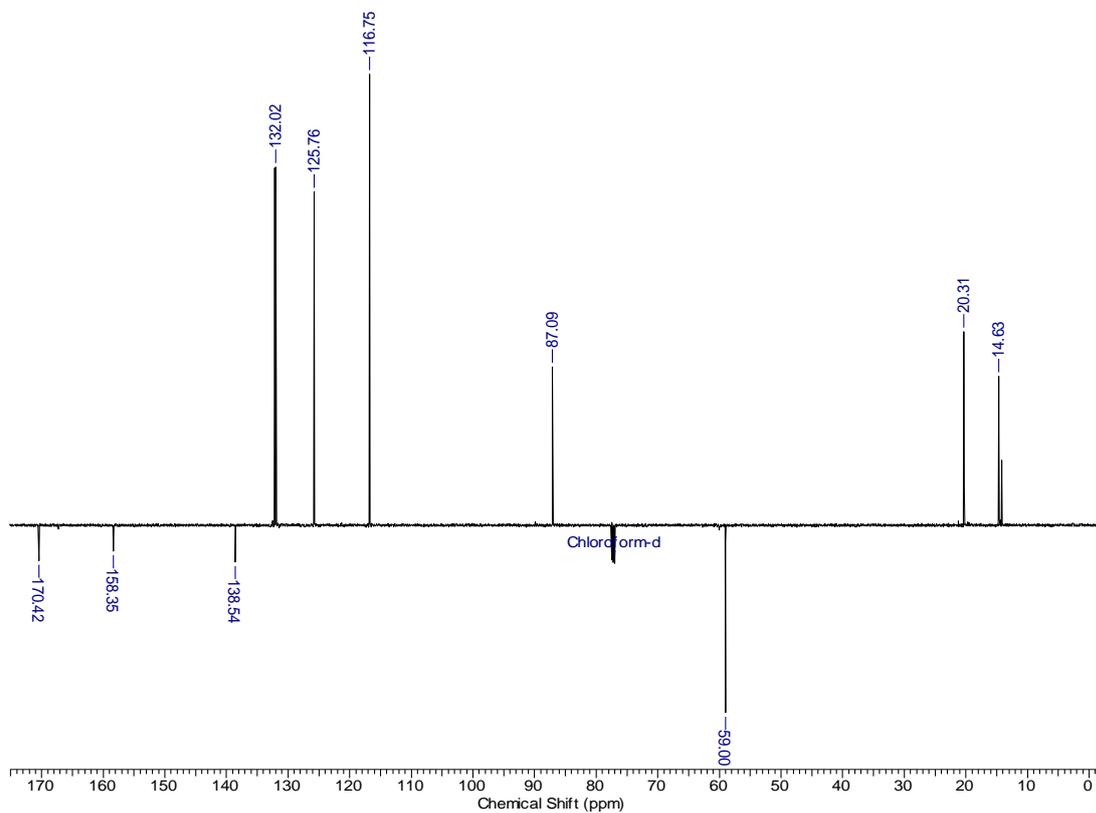
Anexo 7. Espectro de infravermelho do Br-EN.



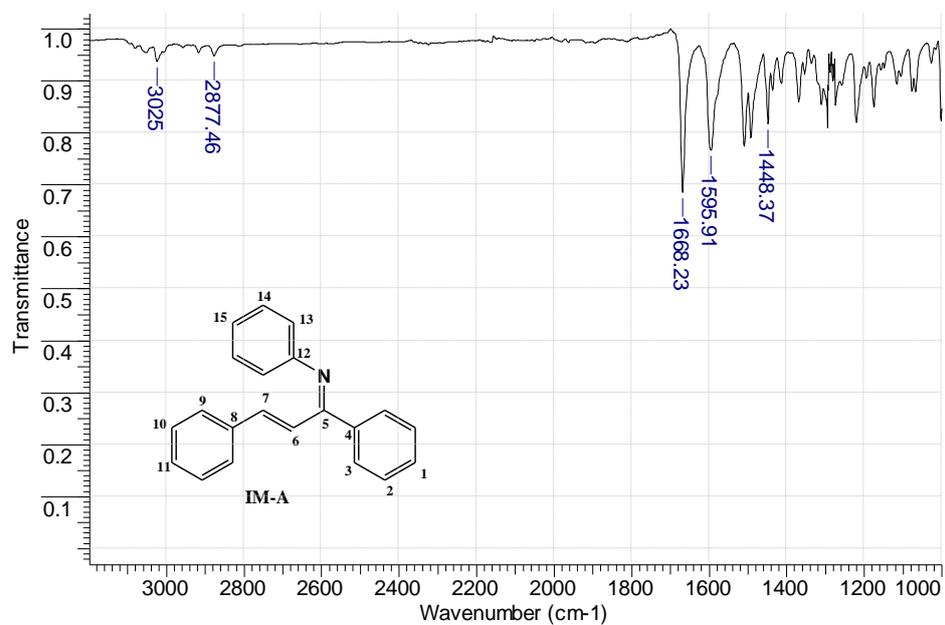
Anexo 8. Espectro de RMN ^1H do Br-EN.



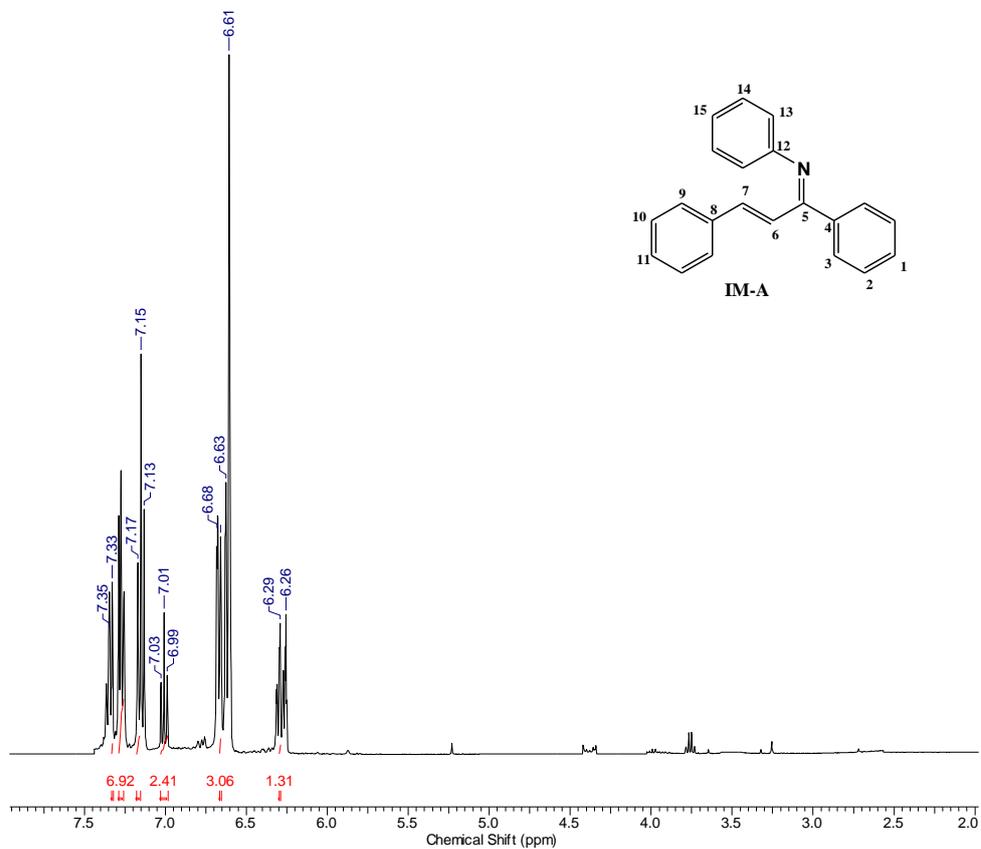
Anexo 9. Espectro de RMN ^{13}C do Br-EN.



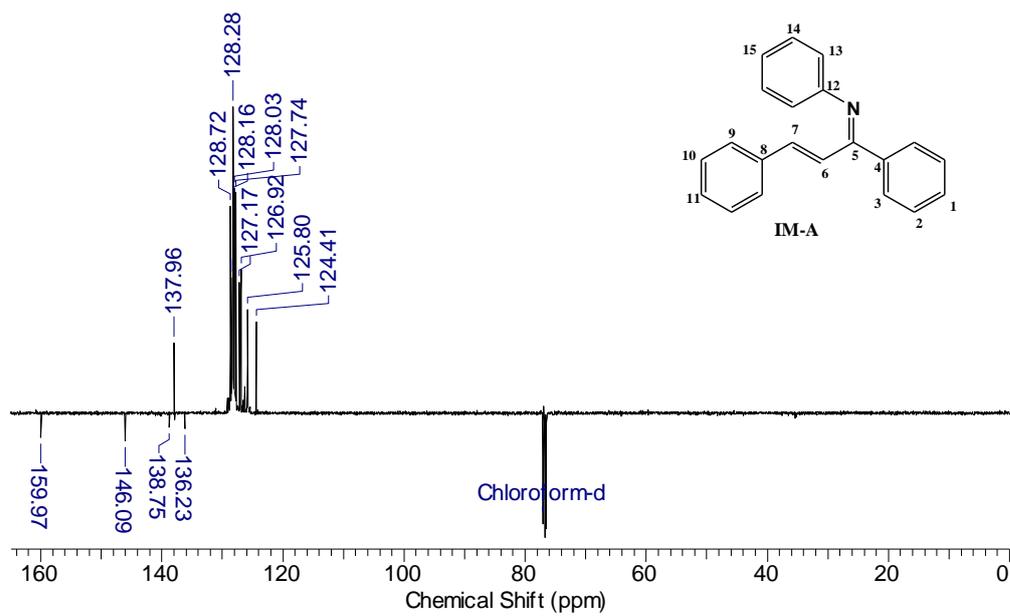
Anexo 100. Espectro de infravermelho do IM-A.



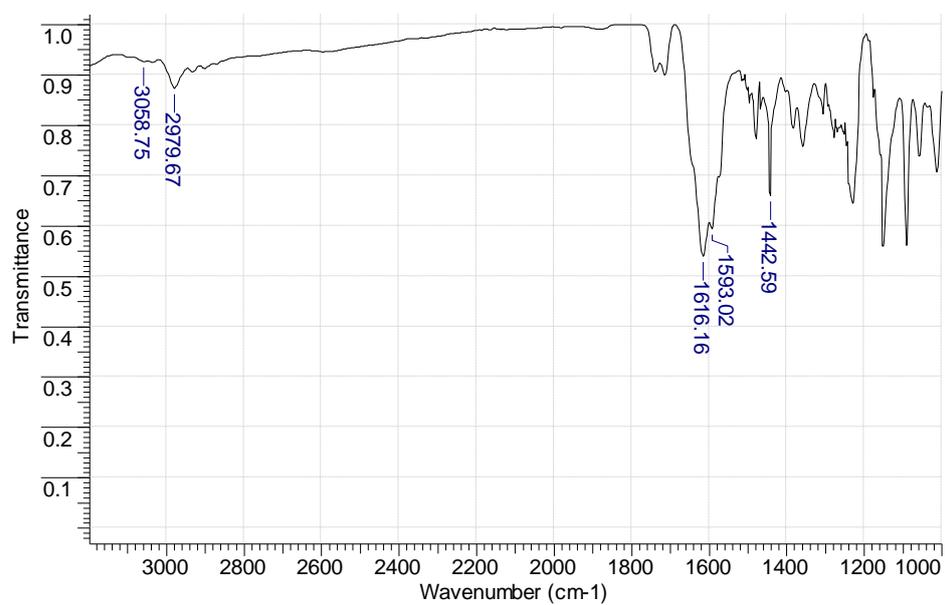
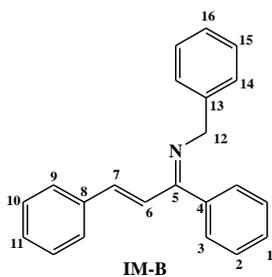
Anexo 11. Espectro de RMN ^1H do IM-A.



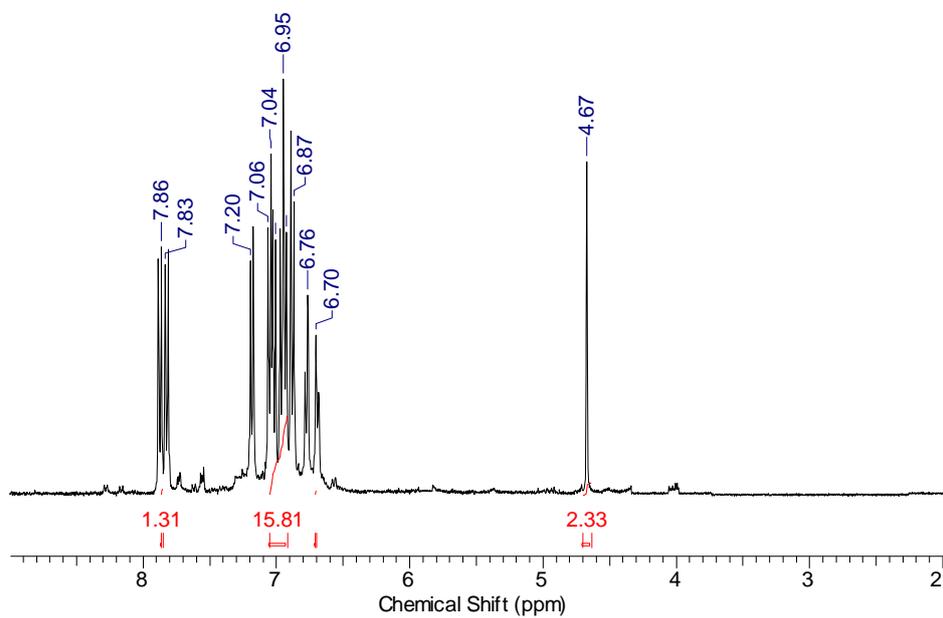
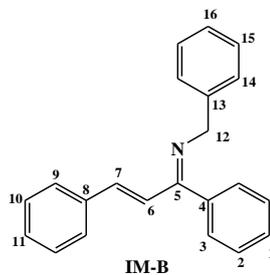
Anexo 12. Espectro de RMN ^{13}C do **IM-A**.



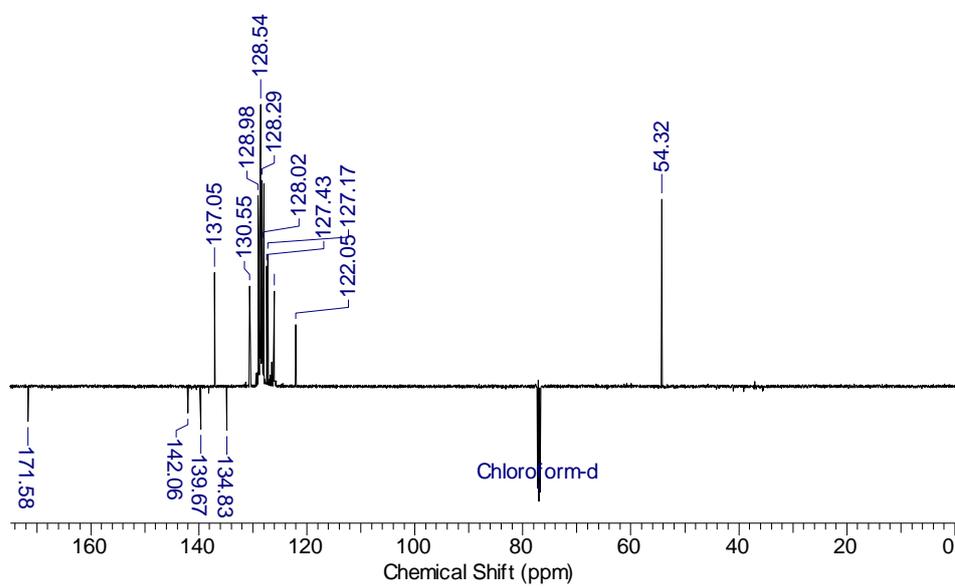
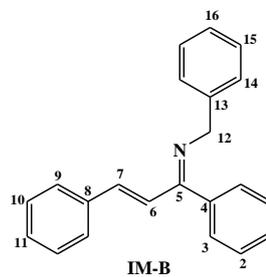
Anexo 113. Espectro de infravermelho do IM-B.



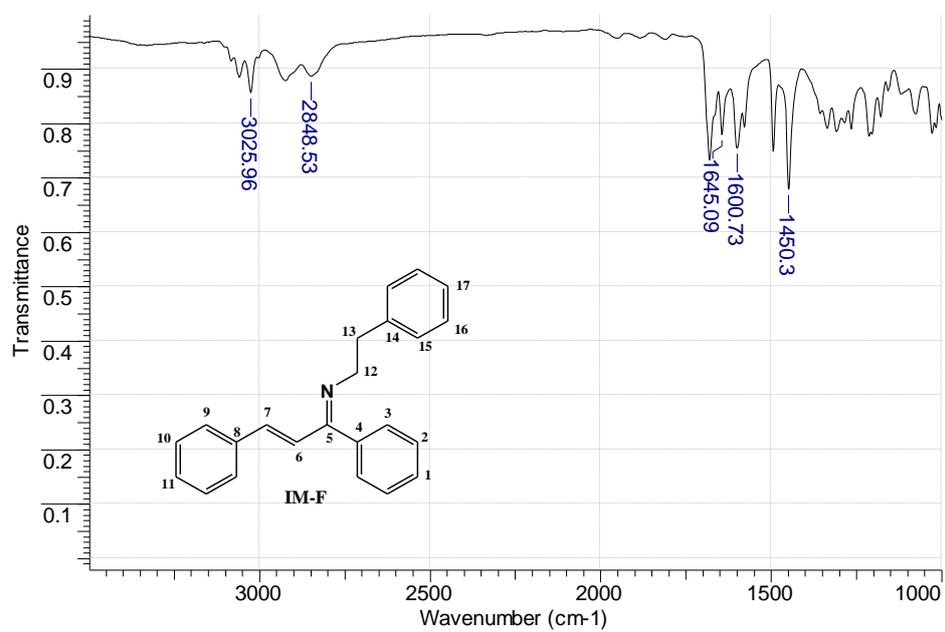
Anexo 124. Espectro de RMN ^1H do IM-B.



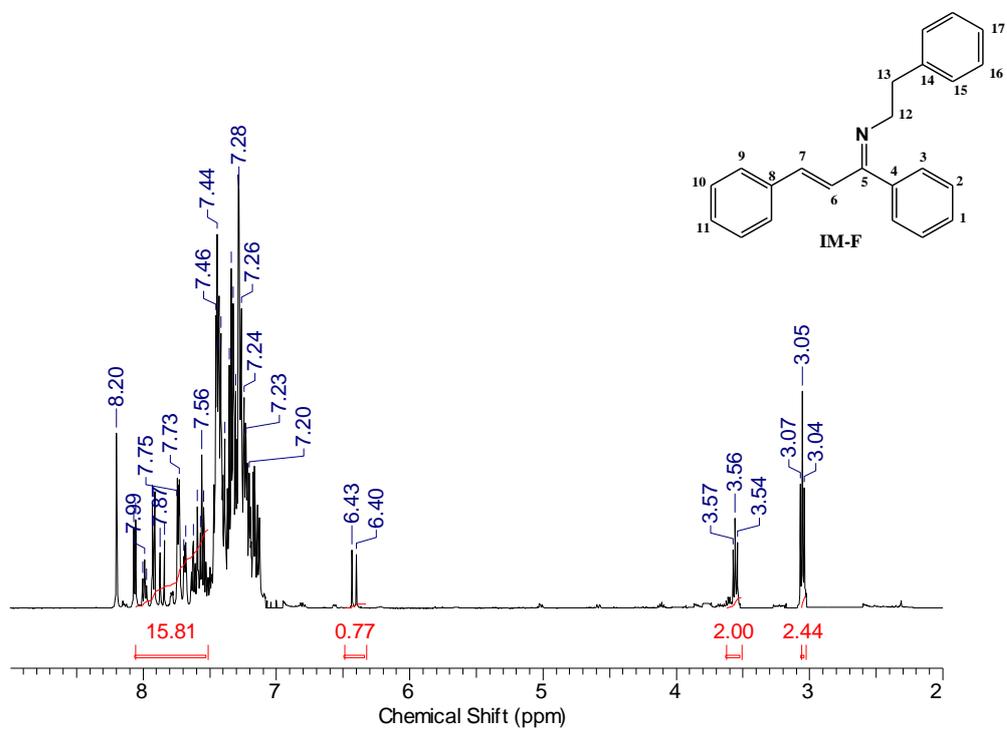
Anexo 135. Espectro de RMN ^{13}C do IM-B.



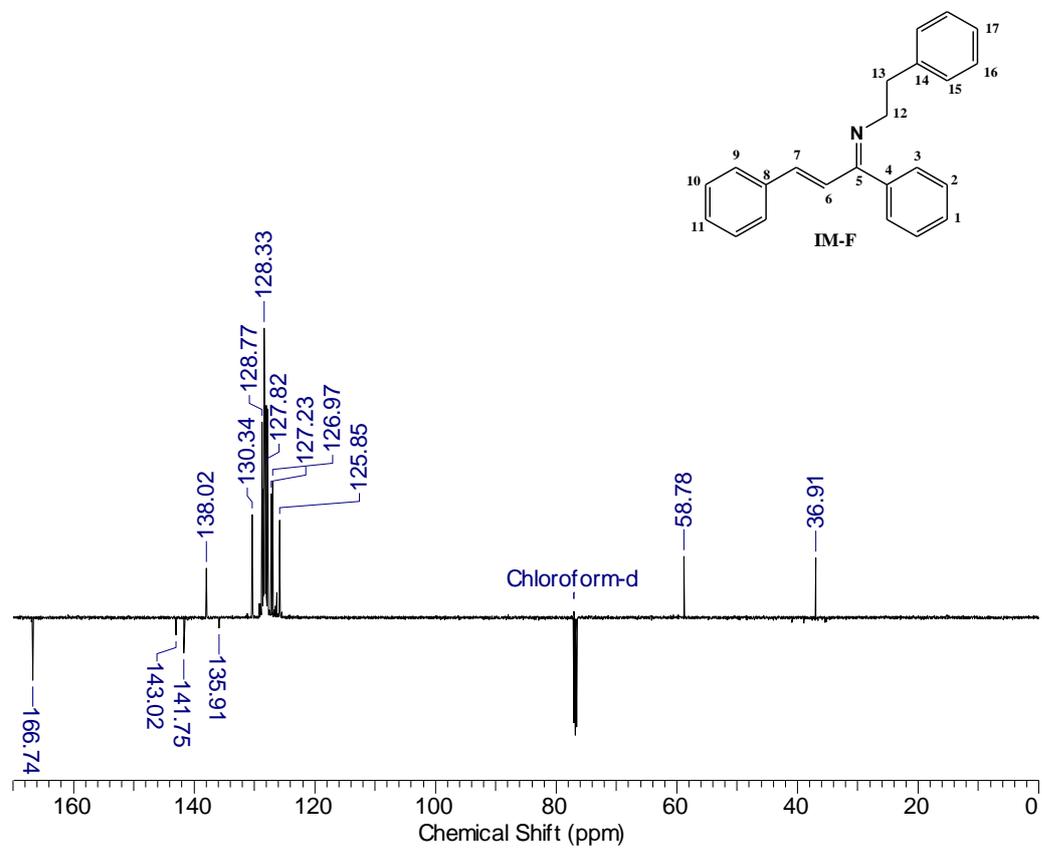
Anexo 146. Espectro de infravermelho do **IM-F**.



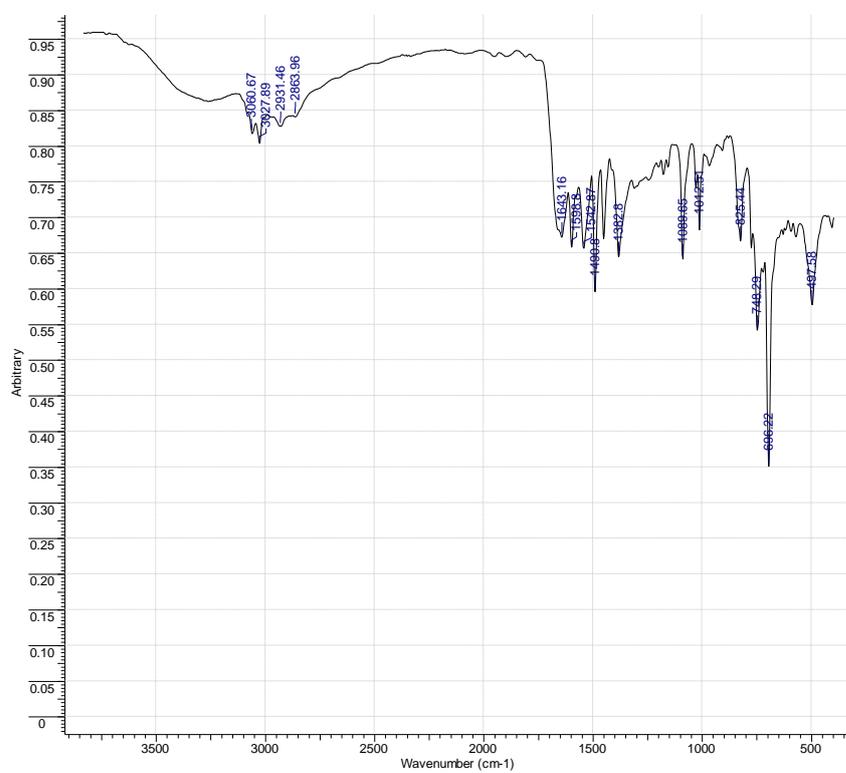
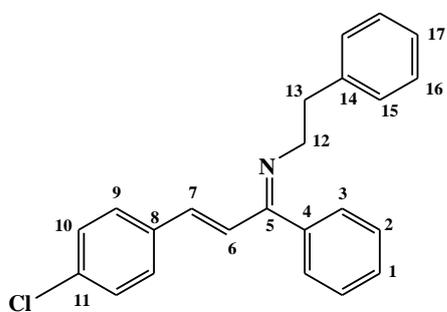
Anexo 157. Espectro de RMN ^1H do IM-F.



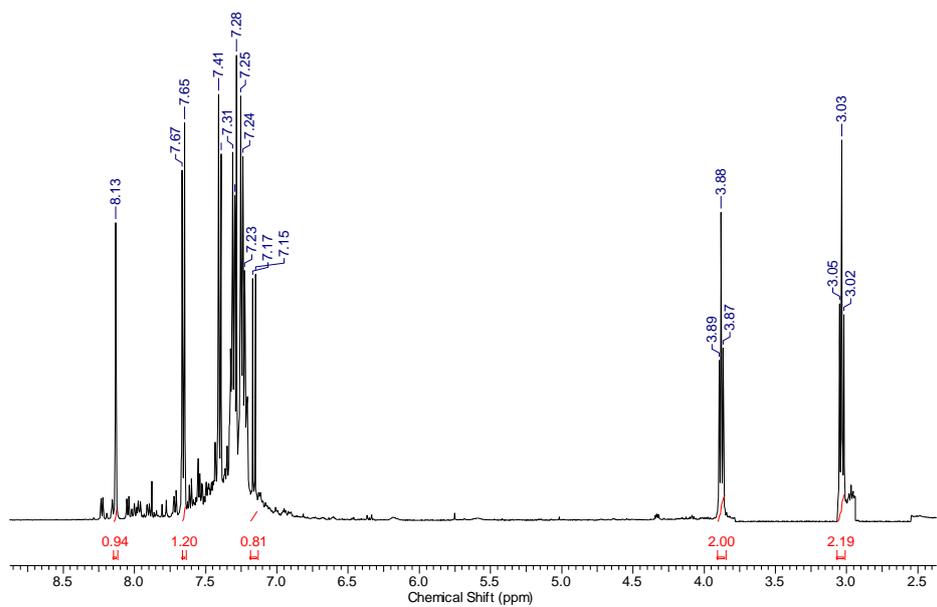
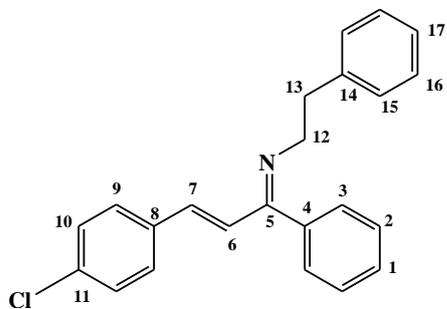
Anexo 168. Espectro de RMN ^{13}C do IM-F.



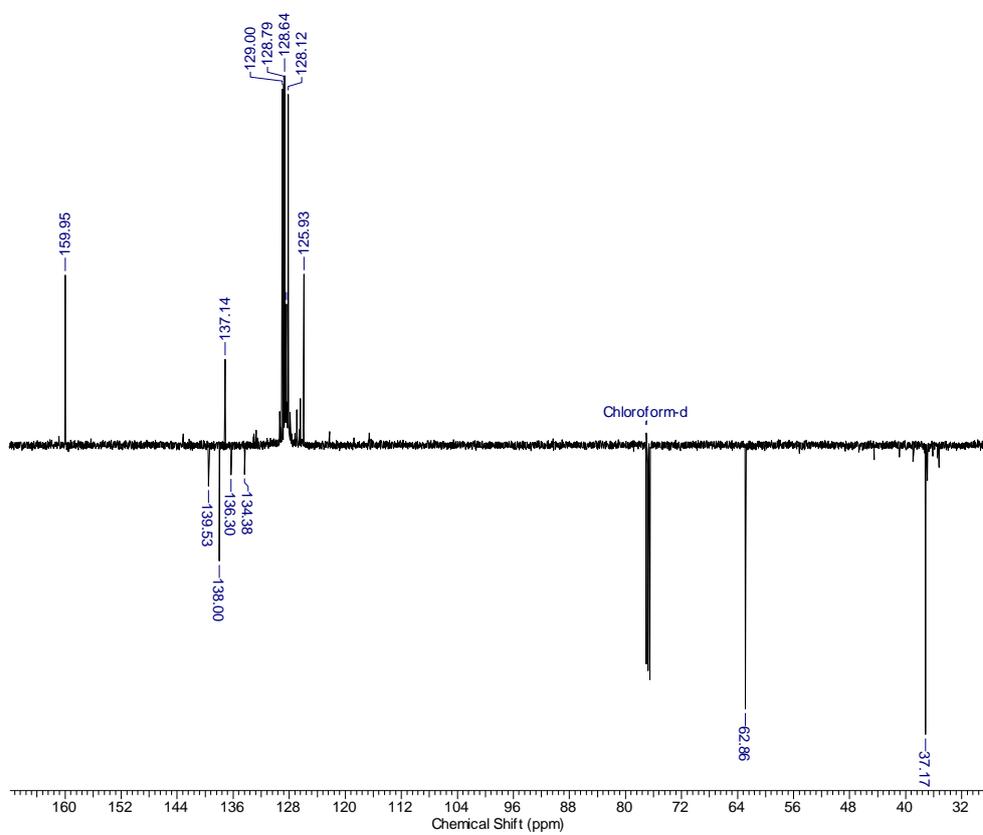
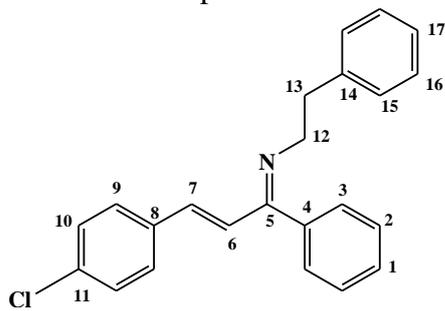
Anexo 179. Espectro de infravermelho do CI-IM.



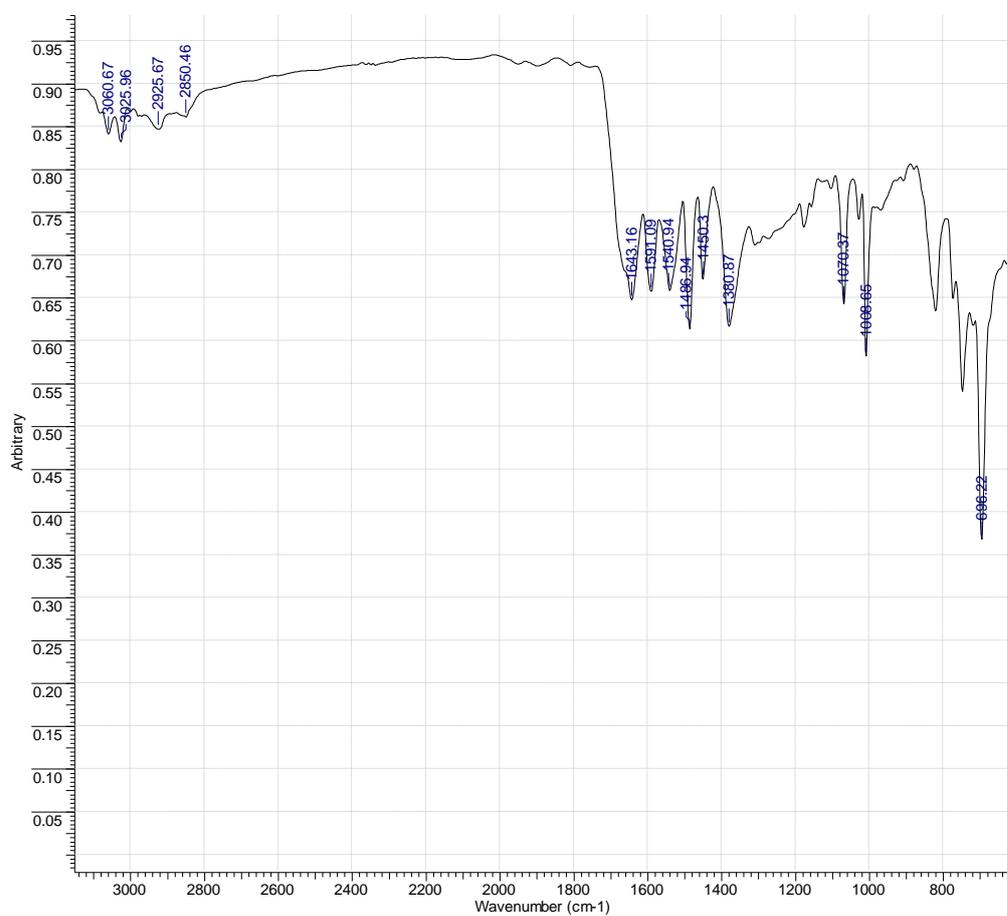
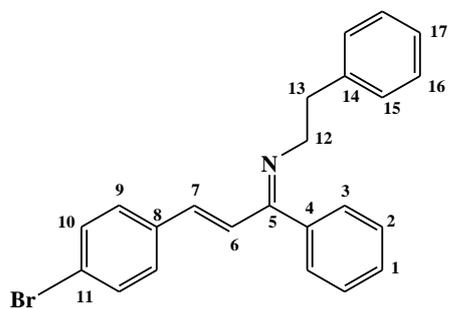
Anexo 20. Espectro de RMN ^1H do Cl-IM.



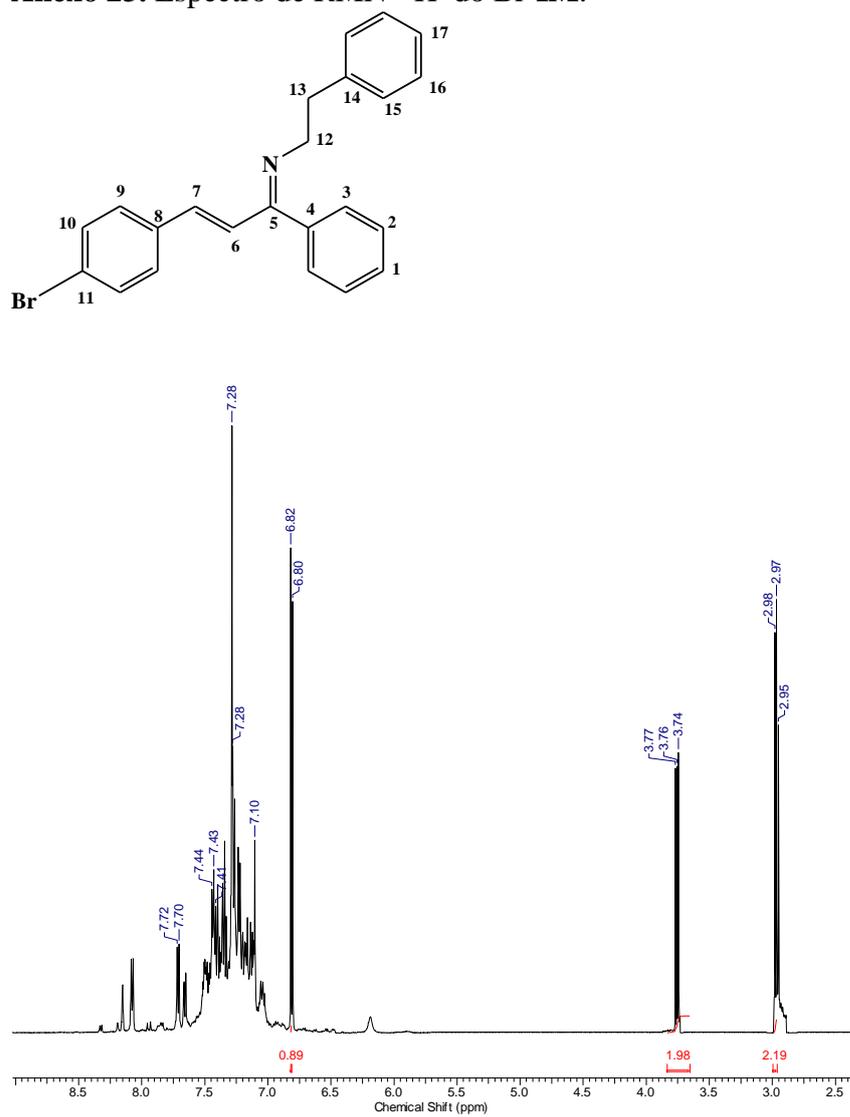
Anexo 218. Espectro de RMN ^{13}C do Cl-IM.



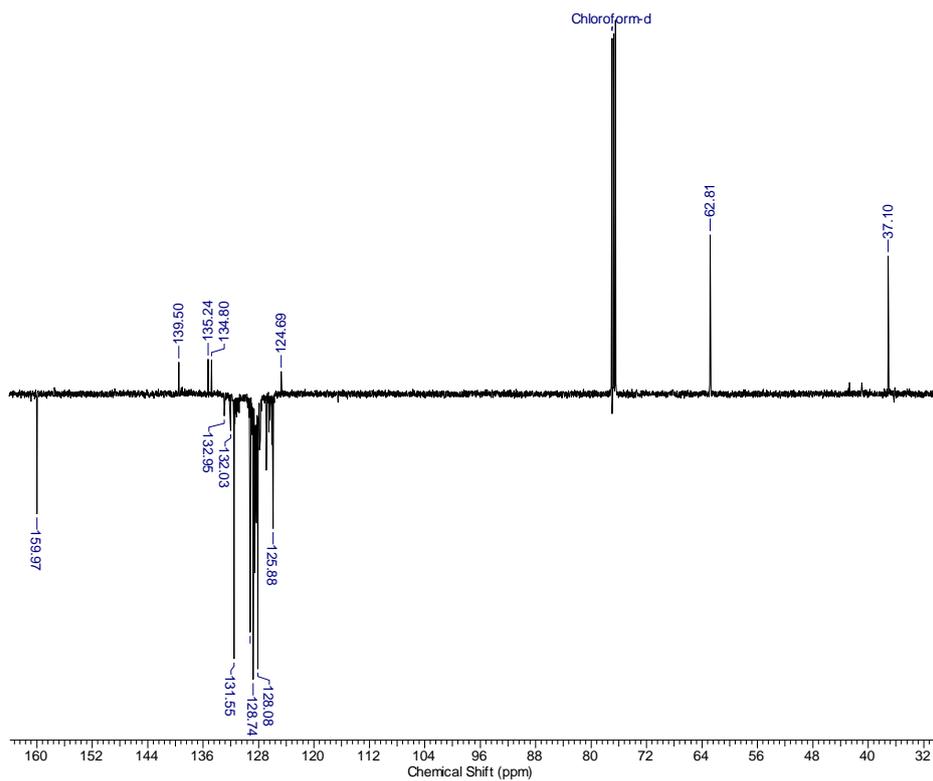
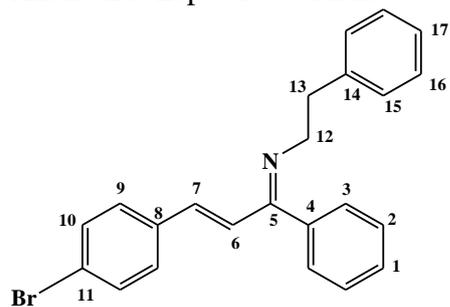
Anexo 22. Espectro de infravermelho do Br-IM.



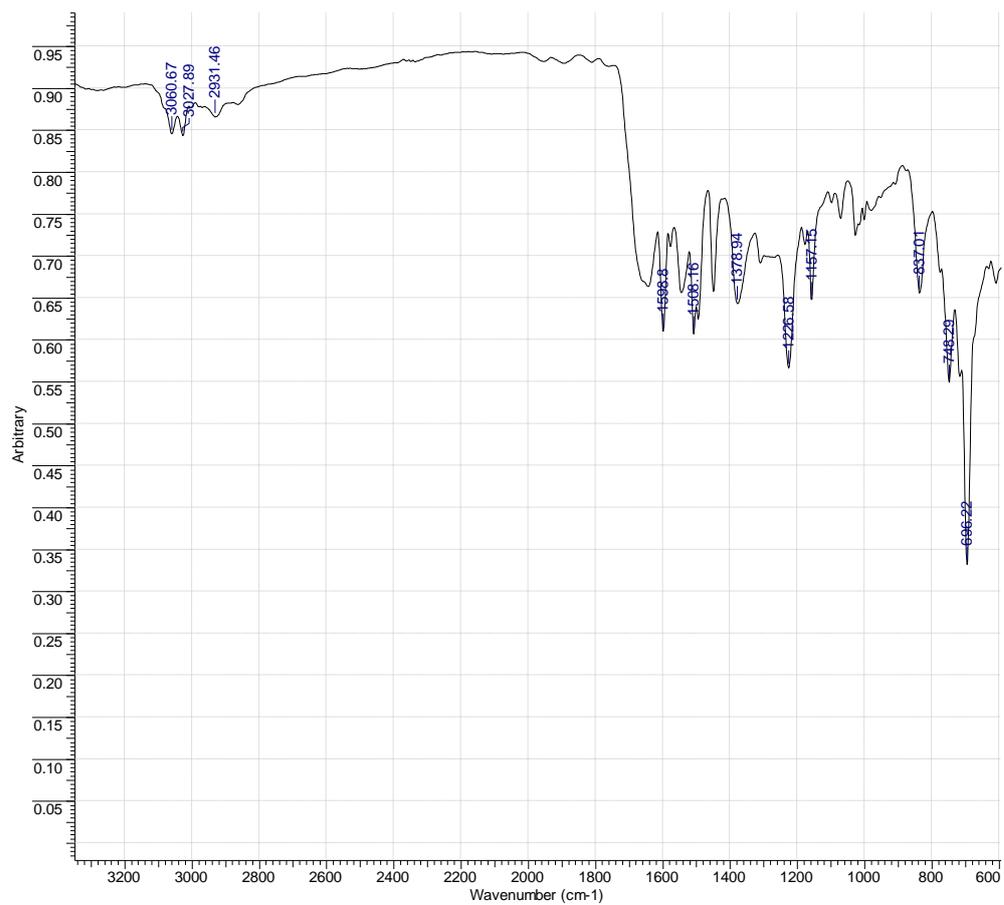
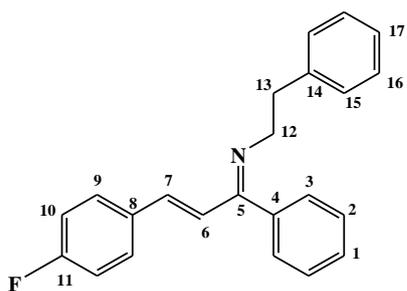
Anexo 23. Espectro de RMN ^1H do Br-IM.



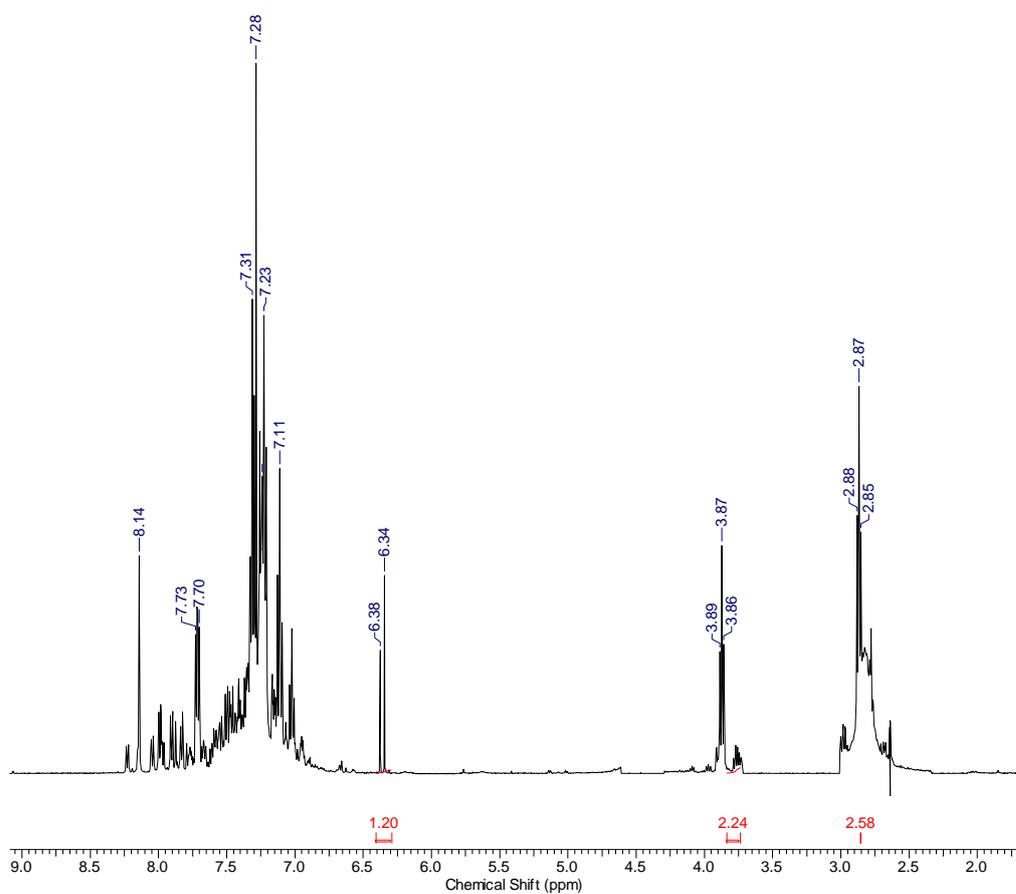
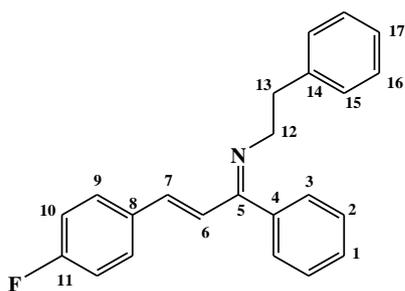
Anexo 24. Espectro de RMN ^{13}C do Br-IM.



Anexo 25. Espectro de infravermelho do F-IM.



Anexo 26. Espectro de RMN ^1H do F-IM.



Anexo 27. Espectro de RMN ^{13}C do F-IM.

