



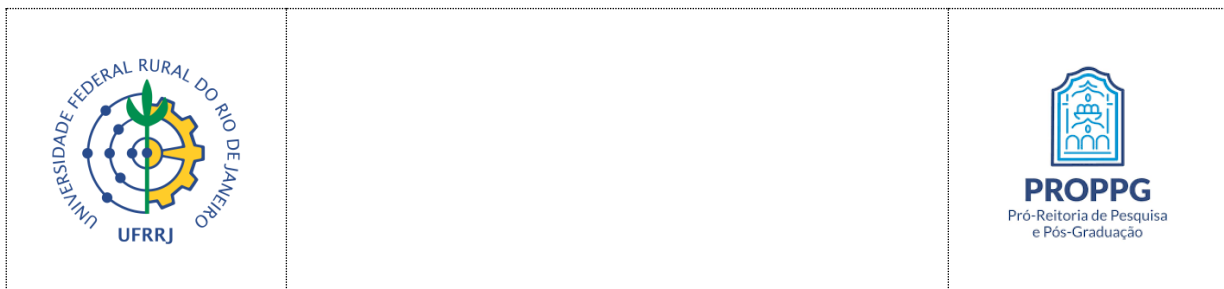
UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

EWERTON FERREIRA DA SILVA SOUZA

**ESTUDO TEÓRICO DA UTILIZAÇÃO DE IMINOCHALCONAS HALOGENADAS
COMO POTENCIAIS INIBIDORES DE CORROSÃO**

SEROPÉDICA
2026





EWERTON FERREIRA DA SILVA SOUZA

ESTUDO TEÓRICO DA UTILIZAÇÃO DE IMINOCHALCONAS HALOGENADAS
COMO POTENCIAIS INIBIDORES DE CORROSÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química, da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química, Área de concentração: Química.

Orientador: Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt

Coorientador: Dr. Neubi Francisco Xavier Júnior

SEROPÉDICA
2026

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

Ficha catalográfica elaborada
Com os dados fornecidos pelo autor

S729e SOUZA, EWERTON FERREIRA DA SILVA, 1993-
ESTUDO TEÓRICO DA UTILIZAÇÃO DE IMINOCHALCONAS
HALOGENADAS COMO POTENCIAIS INIBIDORES DE CORROSÃO /
EWERTON FERREIRA DA SILVA SOUZA. - MARICÁ, 2026.
125 f.: il.

Orientador: GLAUCO FAVILLA BAUERFELDT.
Coorientador: NEUBI FRANCISCO XAVIER JÚNIOR.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM
QUÍMICA, 2026.

1. TEORIA DO FUNCIONAL DE DENSIDADE. 2. DFT. 3.
INIBIDORES DE CORROSÃO. 4. CORROSÃO. 5. CÁLCULOS
TEÓRICOS. I. BAUERFELDT, GLAUCO FAVILLA, 1974-,
orient. II. XAVIER JÚNIOR, NEUBI FRANCISCO, 1990-,
coorient. III Universidade Federal Rural do Rio de
Janeiro. PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM QUÍMICA. IV.
Título.

É permitida a cópia parcial ou total desta TFC/Dissertação/Tese, desde que seja citada a fonte

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

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

EWERTON FERREIRA DA SILVA SOUZA

**ESTUDO TEÓRICO DA UTILIZAÇÃO DE IMINOCHALCONAS HALOGENADAS
COMO POTENCIAIS INIBIDORES DE CORROSÃO**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de concentração: Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 08/05/2026.

BANCA EXAMINADORA:

Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt - Orientador – UFRRJ

Dra. Nathália Magalhães Paixão Rosa – UFRRJ

Dr. Rodrigo da Silva Bitzer – UFRJ



DOCUMENTO EXTERNO Nº 338/2026 - PPGQ (12.28.01.00.00.00.60)

(Nº do Protocolo: NÃO PROTOCOLADO)

(Assinado digitalmente em 08/05/2026 12:25)

GLAUCO FAVILLA BAUERFELDT
COORDENADOR CURS/POS-GRADUACAO - TITULAR
PPGQ (12.28.01.00.00.00.60)
Matrícula: ###163#1

(Assinado digitalmente em 08/05/2026 12:26)

NATHALIA MAGALHAES PAIXAO ROSA
PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR
DQF (11.39.00.25)
Matrícula: ###072#2

(Assinado digitalmente em 08/05/2026 12:31)

RODRIGO DA SILVA BITZER
ASSINANTE EXTERNO
CPF: ###.###.327-##

Visualize o documento original em <https://sipac.ufrj.br/documentos/> informando seu número: 338, ano: 2026, tipo: **DOCUMENTO EXTERNO**, data de emissão: 08/05/2026 e o código de verificação: **fc226cd767**

"Dedico este trabalho à minha mãe, Maria Ferreira, pelo apoio incondicional."

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao criador e grande arquiteto do universo, por me dar forças e saúde para levantar todos os dias e poder contemplar o sol que nos ilumina e continuar na luta por dias melhores.

Agradeço aos meus pais Elias da Silva e Maria Ferreira, os meus pilares que sempre estiveram presentes em todos os momentos importantes da minha vida e me deram a sustentação necessária para batalhar por um futuro melhor.

Agradeço ao meu irmão Evandro, que é um grande exemplo de esforço, dedicação e determinação.

Agradeço ao meu irmão Elias Jr., que sempre me desejou bem e sempre foi um ombro amigo.

Agradeço ao meu orientador, amigo, chefe, guia e mestre. Uma pessoa que tenho grande admiração e que se tornou uma inspiração, pelo exemplo de humildade, pessoa e de profissionalismo, Professor Dr. Glauco Favilla Bauerfeldt.

Agradeço aos meus amigos de laboratório: Jean, Hemilly, Thales, Felippo, Leandro, Ismael, Emanuel, Caio, entre outros, que tornaram meus dias mais leves.

Agradeço ao meu amigo de laboratório e agora pesquisador, Neubi Xavier, que sempre me ajudou com entusiasmo.

Agradeço aos meus amigos da Câmara Municipal de Mangaratiba, que de alguma forma possibilitaram a realização dessa meta.

Agradeço ao meu irmão Bruno Nascimento, um irmão de outra mãe que Deus colocou no meu caminho.

“Não há razão em trabalhar duro se você não acreditar em si mesmo.”
(Maito Gai)

RESUMO

SOUZA, Ewerton Ferreira da Silva. **Estudo Teórico da Utilização de Iminochalconas Halogenadas como Potenciais Inibidores de Corrosão**. 2026. 125 p. Dissertação (Mestrado em Química). Instituto de Química, Departamento de Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2026.

O processo corrosivo, presente em todos os ambientes, causa bilhões de dólares de prejuízo anual no mundo inteiro. Caracterizado como um processo entrópico, as reações de corrosão são espontâneas e ocorrem em diversas situações. O presente trabalho visa a investigação, por métodos teóricos, do uso de iminochalconas halogenadas, como potenciais inibidores do processo corrosivo da superfície metálica. As moléculas fenetil-iminochalconas halogenadas possuem propriedades promissoras como a presença de heteroátomo, no caso: o nitrogênio, com pares de elétrons não-ligantes que podem ser compartilhados com a superfície metálica; elétrons deslocalizados e ligações π . As estruturas das fenetil-iminochalconas substituídas por bromo, cloro e flúor, protonadas e desprotonadas, foram investigadas em nível M06-2X com a base def2-tzvp usando ainda o modelo CPCM para introduzir o efeito do solvente (etanol 70% e água 30%). Assim, foram conduzidos cálculos de otimização de geometria e frequências vibracionais, que permitiram determinar as conformações de menor energia, as propriedades eletrônicas, os parâmetros termodinâmicos e a população dessas estruturas, por meio de equações da termodinâmica estatística. Além disso, foram determinados, também, os valores dos parâmetros locais e globais de reatividade: índices de Fukui, dureza absoluta, maciez absoluta, potencial de ionização, afinidade eletrônica, eletronegatividade absoluta. Na determinação das características necessárias de um potencial inibidor anticorrosivo serão utilizadas: as equações de Fukui, os orbitais de fronteira HOMO (*orbital de fronteira ocupado de mais alta energia*) e LUMO (*orbital de fronteira desocupado de mais baixa energia*), o gap obtido entre $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$, os momentos dipolo, a polarizabilidade das moléculas. Dos resultados obtidos, embora todas as estruturas analisadas apresentassem resultados promissores em seus parâmetros eletrônicos, os inibidores protonados apresentaram os melhores resultados em comparação aos desprotonados, sugerindo que a adição do próton à estrutura contribui para a inibição do processo corrosivo. Destacando a iminochalcona substituída com bromo, na sua versão protonada, que apresentou os resultados mais promissores como inibidor de corrosão.

Palavras-chave: inibidores de corrosão; iminochalconas halogenadas; DFT; corrosão.

ABSTRACT

SOUZA, Ewerton Ferreira da Silva. **Theoretical Study of the Use of Halogenated Iminochalcones as Potential Corrosion Inhibitors**. 2026. 125 p. Dissertation (Master's in Chemistry). Institute of Chemistry, Department of Chemistry, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2026.

The corrosion process, present in all environments, causes billions of dollars in annual losses worldwide. Characterized as an entropic process, corrosion reactions are spontaneous and occur in various situations. This study aims to investigate, using theoretical methods, the use of halogenated iminochalcones as potential inhibitors of metal surface corrosion. Halogenated phenethyl-iminochalcone molecules possess promising properties, such as the presence of a heteroatom—specifically nitrogen—with non-bonding electron pairs capable of interacting with the metal surface, as well as delocalized electrons and π bonds. The structures of bromine-, chlorine-, and fluorine-substituted phenethyl-iminochalcones—in both protonated and deprotonated forms—were investigated at the M06-2X level using the def2-tzvp basis set, incorporating the CPCM model to account for solvent effects (70% ethanol and 30% water). Geometry optimization and vibrational frequency calculations were performed to determine the lowest-energy conformations, electronic properties, thermodynamic parameters, and structural populations using statistical thermodynamics equations. Furthermore, local and global reactivity parameters were determined, including Fukui indices, absolute hardness, absolute softness, ionization potential, electron affinity, and absolute electronegativity. To characterize the requirements for a potential anticorrosion inhibitor, the following were utilized: Fukui equations, frontier orbitals (HOMO—Highest Occupied Molecular Orbital—and LUMO—Lowest Unoccupied Molecular Orbital), the HOMO-LUMO energy gap ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$), dipole moments, and molecular polarizability. Regarding the results obtained, although all the analyzed structures showed promising electronic parameters, the protonated inhibitors performed better than their deprotonated counterparts, suggesting that the addition of a proton to the structure contributes to inhibiting the corrosion process. Notably, the bromine-substituted iminochalcone, in its protonated form, yielded the most promising results as a corrosion inhibitor.

Keywords: corrosion inhibitors; halogenated iminochalcones; DFT; corrosion.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Produção Mundial de Aço dividida por regiões econômicas entre os meses de Janeiro e Setembro de 2024.....	19
Figura 2 - Evolução histórica da Produção Mundial de aço.....	20
Figura 3 - Representação da Geometria da Células Unitárias.	25
Figura 4 - Geometria da Célula Unitária do Ferro a temperatura ambiente – Cúbica de corpo centrado (CCC).....	26
Figura 5 - Diagrama de Fases do Aço Carbono em diferentes temperaturas e composições..	29
Figura 6 - Representação Geométrica do metal puro, ligas substitucionais, intersticiais e mista, respectivamente.	30
Figura 7 - Reações de Corrosão do Ferro em contato com Água e Oxigênio.	32
Figura 8 - Representação esquemática da atuação da água combinada com oxigênio atmosférico na superfície do metal Fe.	32
Figura 9 - Óxido de ferro hidratado, popularmente conhecido como ferrugem, formado na superfície metálica desprotegida.	33
Figura 10 - Reação simplificada de oxirredução do ferro atacado por ácido clorídrico	33
Figura 11 - Representação esquemática da corrosão química em uma estrutura de ferro exposta a sulfeto de enxofre.	35
Figura 12 - Dutos de Petróleo expostos a compostos sulfurados, ilustrando a corrosão química.	35
Figura 13 - Formas de corrosão segundo a morfologia: I - Uniforme; II - Em Placas; III - Em placas, formando uma fenda; IV - Trecho de tubo de aço inoxidável AISI 304 com corrosão sob tensão fraturante em meio de cloreto.	36
Figura 14 - Formas de corrosão segundo a morfologia: V - Puntiforme ou por pite; VI - Alveolar; VII - Intergranular; VIII – Transgranular.	37
Figura 15 - Formas de corrosão segundo a morfologia: IX e X - Filiforme; XI - Esfoliação do Aço Carbono; XII - Dezincificação; XIII - Empolamento por H ₂ ; XIV - Corrosão em torno do cordão de solda.	37
Figura 16 - Corrosão Gráfica: a parte escura é devido ao carbono que se separou da estrutura de ferro fundido que sofreu oxidação.	38
Figura 17 - Corrosão Gráfica que ocorre em Ferro Fundido - Teor maior que 2,11% de Carbono - caracterizada pelo aspecto escuro (carbono na forma de grafite).....	38
Figura 18 - Exemplos de estruturas nitrogenadas inibidoras de corrosão com alta taxa de eficiência anticorrosiva em testes de perda de massa.....	43
Figura 19 - Base de Schiff com a presença do grupo C=N é chamado de ligação imínica ou azometínica.....	44
Figura 20 - Representação estrutural de uma molécula de Chalcona com a presença de anéis aromáticos conjugados com grupos doadores e com ligações insaturadas.	45
Figura 21 - Exemplos de Chalconas utilizadas como inibidores e suas respectivas eficiências inibitórias (%) para ensaio de perda de massa.....	46
Figura 22 - Estruturas Químicas das Iminochalconas utilizadas.....	47
Figura 23 - Estruturas Moleculares de derivados de Tiossemicarbazonas de Benzaldeído utilizadas como inibidores de corrosão e suas respectivas eficiências inibitórias.....	49
Figura 24 - Estruturas Moleculares de derivados de imidazotiazol utilizadas como inibidores de corrosão e.....	49
Figura 25 - Estruturas Moleculares de derivados de Isatina utilizadas como inibidores de corrosão e suas respectivas eficiências inibitórias.....	50
Figura 26 - Estrutura substituída com diferentes grupos funcionais e sua respectiva ordem de eficiência inibitória.	50

Figura 27 - Forma estrutural de Iminochalconas com seus respectivos descritores quânticos e sua eficiência inibitória obtida por meio de EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.	57
Figura 28 - Estruturas Moleculares de derivados de Tiossemicarbazonas de Benzaldeído, seus parâmetros eletrônicos e a sua eficiência como inibidor de corrosão	58
Figura 29 - Estruturas Moleculares de derivados de Isatina e seus parâmetros eletrônicos e a sua eficiência como inibidor de corrosão.	59
Figura 30 - Representação Estrutural da molécula de uma fenitil-iminochalcona halogenada	60
Figura 31 - Passo a Passo das etapas executadas no desenvolvimento de parte do trabalho. .	64
Figura 32 - Três conformações obtidas na otimização da molécula IM-Br.	66
Figura 33 - Três conformações obtidas na otimização da molécula IM-Cl	66
Figura 34 - Três conformações obtidas na otimização da molécula IM-F	66
Figura 35 - Três conformações obtidas na otimização da molécula Protonada: IM-BrH.	67
Figura 36 - Três conformações obtidas na otimização da molécula Protonada: IM-ClH.	68
Figura 37 - Três conformações obtidas na otimização da molécula Protonada:IM-FH.....	68
Figura 38 - Ilustração de apoio utilizada para análise conformacional do inibidor desprotonado/protonado substituído por Bromo	70
Figura 39 - Ilustração de apoio utilizada para análise conformacional do inibidor desprotonado/protonado substituído por Cloro	73
Figura 40 - Ilustração de apoio utilizada para análise conformacional do inibidor desprotonado/protonado substituído por Flúor.....	75
Figura 41 - Hipótese: Torção das Estruturas de Flúor e Mudança das frações molares das Espécies em Equilíbrio.	76
Figura 42 - Hipótese: Torção das Estruturas de Bromo e Mudança das frações molares das Espécies em Equilíbrio.	77
Figura 43 - Coordenadas da energia devido à adição/remoção de próton (H^+) na molécula. .	77
Figura 44 - Scan rígido com a torção das ligações ao redor do Carbono ligado ao Nitrogênio.	78
Figura 45 - Resultados de otimização de geometria obtidas para as moléculas de inibidor com o substituinte de Bromo, na fase gasosa – sem solvente, na forma Desprotonada e Protonada, respectivamente.	79
Figura 46 - Resultados de otimização de geometria obtidas para as moléculas de inibidor com o substituinte de Cloro, na fase gasosa – sem solvente, na forma Desprotonada e Protonada, respectivamente.	79
Figura 47 - Resultados de otimização de geometria obtidas para as moléculas de inibidor com o substituinte de Flúor, na fase gasosa – sem solvente, na forma Desprotonada e Protonada, respectivamente.	80
Figura 48 - Distribuição de população em função da temperatura – IM-Br	80
Figura 49 - Distribuição de população em função da temperatura – IM-BrH	81
Figura 50 - Distribuição de população em função da temperatura – IM-Cl.....	81
Figura 51 - Distribuição de população em função da temperatura – IM-ClH.....	82
Figura 52 - Distribuição de população em função da temperatura – IM-F	82
Figura 53 - Distribuição de população em função da temperatura – IM-FH	83
Figura 54 - Identificação dos átomos da molécula de inibidor, por meio de números, indicando com o apoio da tabela anterior quais os átomos mais reativos, e menos reativos, na estrutura IM-Br.	86
Figura 55 - Identificação dos átomos da molécula de inibidor, por meio de números, indicando com o apoio da tabela anterior quais os átomos mais reativos, e menos reativos, na estrutura de IM-BrH.	86

Figura 56 - Identificação dos átomos da molécula de inibidor, por meio de números, indicando, com o apoio da tabela a anterior, quais os átomos mais reativos da estrutura de IM-Cl.	90
Figura 57 - Identificação dos átomos da molécula de inibidor, por meio de números, indicando, com o apoio da tabela a anterior, quais os átomos mais reativos da estrutura de IM-ClH.	90
Figura 58 - Identificação dos átomos da molécula de inibidor, por meio de números, indicando, com o apoio da tabela a seguir, quais os átomos mais reativos da estrutura de IM-F.	94
Figura 59 - Identificação dos átomos da molécula de inibidor, por meio de números, indicando, com o apoio da tabela a anterior, quais os átomos mais reativos da estrutura de IM-FH.	94
Figura 60 - Orbitais HOMO e LUMO da molécula IM-Br: sendo, acima, os orbitais HOMO, HOMO -1, HOMO -2, e logo abaixo LUMO, LUMO +1e LUMO +2.	98
Figura 61 - Orbitais HOMO e LUMO da molécula IM-BrH: sendo, acima, os orbitais HOMO, HOMO -1, HOMO -2, e logo abaixo LUMO, LUMO +1e LUMO +2.	98
Figura 62 - Comparativo do Orbitais Homo da molécula IM-Br e IM-BrH, sendo os orbitais da forma neutra HOMO, HOMO-1, HOMO-2, acima, e HOMO, HOMO-1, HOMO-2, da forma protonada, abaixo.	100
Figura 63 - Comparativo do Orbitais Lumo da molécula IM-Br e IM-BrH, sendo os orbitais da forma neutra LUMO, LUMO +1, LUMO +2, acima e LUMO, LUMO +1, LUMO +2, da forma protonada, abaixo.	101
Figura 64 - Orbitais HOMO e LUMO da molécula IM-Cl: sendo, acima, os orbitais HOMO, HOMO -1, HOMO -2, e logo abaixo LUMO, LUMO +1e LUMO +2.	102
Figura 65 - Orbitais HOMO e LUMO da molécula IM-ClH: sendo, acima, os orbitais HOMO, HOMO -1, HOMO -2, e logo abaixo LUMO, LUMO +1e LUMO +2.	102
Figura 66 - Comparativo do Orbitais HOMO da molécula IM-Cl e IM-ClH, sendo os orbitais da forma neutra HOMO, HOMO -1, HOMO -2, acima, e logo abaixo HOMO, HOMO -1, HOMO -2, da forma protonada.	103
Figura 67 - Comparativo do Orbitais LUMO da molécula IM-Cl e IM-ClH, sendo os orbitais da forma neutra LUMO, LUMO +1, LUMO +2, acima, e logo abaixo LUMO, LUMO +1, LUMO +2, da forma protonada.	103
Figura 68 - Orbitais HOMO e LUMO da molécula IM-F: sendo, acima, os orbitais HOMO, HOMO -1, HOMO -2, e logo abaixo LUMO, LUMO +1e LUMO +2.	104
Figura 69 - Orbitais HOMO e LUMO da molécula IM-FH: sendo, acima, os orbitais HOMO, HOMO -1, HOMO -2, e logo abaixo LUMO, LUMO +1e LUMO +2.	104
Figura 70 - Comparativo do Orbitais HOMO da molécula IM-F e IM-FH, sendo os orbitais da forma neutra HOMO, HOMO -1, HOMO -2, acima, e logo abaixo HOMO, HOMO -1, HOMO -2, da forma protonada.	105
Figura 71 - Comparativo do Orbitais LUMO da molécula IM-F e IM-FH, sendo os orbitais da forma neutra LUMO, LUMO +1, LUMO +2, acima, e logo abaixo LUMO, LUMO +1, LUMO +2, da forma protonada.	106
Figura 72 - Comparação Geral dos Orbitais HOMO das moléculas neutras e protonadas. ..	107
Figura 73 - Comparação Geral dos Orbitais LUMO das moléculas neutras e protonadas....	108

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Ranking dos Maiores Produtores de Aço do Planeta	20
Tabela 2 - Influência da energia de ligação na temperatura de fusão dos metais.....	24
Tabela 3 - Definições de tipos de aço de acordo com percentagem mássica de carbono nas diferentes literaturas.	28
Tabela 4 - Conformação de Menor Energia e Fração Molar dos confôrmeros de Inibidores Halogenados Desprotonado.....	67
Tabela 5 - Conformação de Menor Energia e Fração Molar dos confôrmeros de Inibidores Halogenados Protonados.	68
Tabela 6 - Funções de Fukui para reatividade de cada átomo da estrutura IM-Br.....	84
Tabela 7 - Funções de Fukui para reatividade de cada átomo da estrutura IM-BrH.....	85
Tabela 8 - Funções de Fukui para reatividade de cada átomo da estrutura do IM-Cl.....	88
Tabela 9 - Funções de Fukui para reatividade de cada átomo da estrutura do IM-ClH.....	89
Tabela 10 - Funções de Fukui para reatividade de cada átomo da estrutura do IM-F.....	92
Tabela 11 - Funções de Fukui para Reatividade de cada átomo da estrutura do IM-FH.....	93
Tabela 12 - Propriedades eletrônicas e parâmetros de reatividade das estruturas de IM-Br, IM-Cl e IM-F e suas versões protonadas IM-BrH, IM-ClH e IM-FH, respectivamente, obtidas com o funcional M06-2X e conjunto de bases DEF2-TZVP.	96
Tabela 13 - Propriedades eletrônicas e parâmetros de reatividades das estruturas: comparativo das estruturas de inibidores em suas versões desprotonadas e protonadas, obtidas com o funcional M06-2X e o conjunto de bases DEF2-TZVP.	97
Tabela 14 - Propriedades eletrônicas e parâmetros de reatividade das estruturas: comparativo geral das estruturas de inibidores de iminocalconas halogenadas, obtidas com o funcional M06-2X e o conjunto de bases DEF2-TZVP.	97
Tabela 15 - Coordenadas da IM-Br, com numeração, elemento, distância de ligação, ângulo formado entre o átomo e os dois átomos anteriores e o diedro formado entre o átomo e os 3 átomos anteriores.....	119
Tabela 16 - Coordenadas da IM-BrH, com numeração, elemento, distância de ligação, ângulo formado entre o átomo e os dois átomos anteriores e o diedro formado entre o átomo e os 3 átomos anteriores.....	120
Tabela 17 - Coordenadas da IM-Cl, com numeração, elemento, distância de ligação, ângulo formado entre o átomo e os dois átomos anteriores e o diedro formado entre o átomo e os 3 átomos anteriores.....	121
Tabela 18 - Coordenadas da IM-ClH, com numeração, elemento, distância de ligação, ângulo formado entre o átomo e os dois átomos anteriores e o diedro formado entre o átomo e os 3 átomos anteriores.....	122
Tabela 19 - Coordenadas da IM-F, com numeração, elemento, distância de ligação, ângulo formado entre o átomo e os dois átomos anteriores e o diedro formado entre o átomo e os 3 átomos anteriores.....	123
Tabela 20 - Coordenadas da IM-FH, com numeração, elemento, distância de ligação, ângulo formado entre o átomo e os dois átomos anteriores e o diedro formado entre o átomo e os 3 átomos anteriores.....	125

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

[ASM] [American Society for Metals]

[ASTM] [American Society for Testing and Materials]

[CPCM] [Conductor-Like Polarizable Continuum Model]

[DFT] [Density Functional Theory]

[DEF] [Default]

[DEF2] [Segunda Geração das Bases DEF]

[DZV] [Double-zeta Valence]

[IM-Br] [N-[(1Z,2E)-3-(4-bromofenil)-1-fenil prop-2-en-1-ilideno]-2-feniletanamina]

[IM-BrH] [N-[(1Z,2E)-3-(4-bromofenil)-1-fenil prop-2-en-1-ilideno]-2-feniletanamina protonada]

[IM-F] [N-[(1Z,2E)-3-(4-flúorfenil)-1-fenil prop-2-en-1-ilideno]-2-feniletanamina]

[IM-FH] [N-[(1Z,2E)-3-(4-flúorfenil)-1-fenil prop-2-en-1-ilideno]-2-feniletanamina protonada]

[IM-Cl] [N-[(1Z,2E)-3-(4-clorofenil)-1-fenil prop-2-en-1-ilideno]-2-feniletanamina]

[IM-ClH] [N-[(1Z,2E)-3-(4-clorofenil)-1-fenil prop-2-en-1-ilideno]-2-feniletanamina protonada]

[NASA] [National Aeronautics and Space Administration]

[QZV] [Quadruple-zeta valence]

[SZV] [Single-zeta valence]

[TZP] [Triple-zeta valence]

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
1.1 História e Importância do Ferro e do Aço para desenvolvimento da Sociedade	18
1.2 Importância Econômica do Aço.....	19
1.2.1 Produção Mundial e Nacional de Aço.....	19
1.2.2 Maior Desafio da Utilização de Metais: A Corrosão e os seus impactos na Economia e no Capital humano.....	21
1.3 Utilização de Inibidores como alternativa para atenuar o Processo Corrosivo .	21
1.4 Justificativa	22
2. OBJETIVOS.....	23
2.1 Objetivos Gerais:.....	23
2.2 Objetivos Específicos:	23
3. REVISÃO DA LITERATURA: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
3.1 Características das ligações metálicas	24
3.1.1 Características gerais	24
3.1.2 Características do Ferro	26
3.2 Características das ligas de Aço-Carbono.....	27
3.3 Corrosão:.....	31
3.3.1 O Processo Corrosivo da Liga de Ferro-Carbono	31
3.3.2 Tipos de Corrosão:	34
3.3.2.1 Classificação segundo o Meio	34
3.3.2.2 Classificação segundo a Morfologia (Aparência):	36
3.4 Termodinâmica e Cinética da Corrosão:	38
3.5 Classificação, Métodos e Características da Proteção Anticorrosiva:	40
3.5.1 Inibidores Orgânicos: Moléculas Orgânicas como Método Anticorrosivo	41
3.6 Compostos Nitrogenados, Aminas, Chalconas, Bases de Schiff e Iminochalconas como Inibidores de Corrosão e efeitos da adição de átomos de halogênio na Estrutura Orgânica.	43
3.6.1 Efeito da adição de Halogênio na inibição da corrosão.....	47
3.6.2 Parâmetros Globais e Locais como Indicadores de Reatividade	51
3.6.3 Parâmetros Globais.....	51
3.6.4 Parâmetros Locais	52
3.7 Adsorção: Isotermas de Lagmuir e Adsorção por meio de Sítios Nucleofílicos .	52
3.8 Estudos Teóricos de Corrosão do Ferro e da utilização de Inibidores: Chalconas, Aminas, Iminas e Iminochalconas.....	55
3.8.1 Cálculos Químicos Quânticos: Parâmetros Eletrônicos	57
4. METODOLOGIA: MATERIAIS E MÉTODOS:	60

4.1	Otimização de Geometria e Frequência vibracional das Moléculas Inibidoras.	60
4.2	Funções Fukui.....	64
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO:	66
5.1	Geometrias e Frequências Vibracionais Otimizadas (Protonadas e Desprotonadas)	66
5.1.1	Análise Conformacional das Estruturas mais Estáveis:	69
5.2	Hipótese de torção da estrutura: adição de H ⁺ e consequente perda de estabilidade e aumento da energia, alterando o equilíbrio das espécies.....	76
5.3	Otimização das estruturas mais populosas, da fase condensada, em fase gasosa.....	78
5.4	Distribuição de população, em fase condensada, com diferentes valores de Temperatura.	80
5.5	Parâmetros Locais de Reatividade: Funções de FUKUI	84
5.6	Propriedades Eletrônicas e Parâmetros Globais de reatividade:	96
5.7	Orbitais Moleculares HOMO e LUMO e os efeitos da protonação do inibidor.	98
6.	CONCLUSÕES.....	109
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112
8.	ANEXOS.....	119

1. INTRODUÇÃO

1.1 História e Importância do Ferro e do Aço para desenvolvimento da Sociedade

No Oriente Médio, por volta 8000 a.C, foram descobertos os primeiros registros de metalurgia, caracterizado pelo martelamento de ouro e cobre. Limitados pela incapacidade de eliminar as impurezas do minério, a habilidade de formar metais era rudimentar, pois até então a capacidade de refino desses materiais, por meio da fundição, era desconhecida. A idade do aço, iniciada por volta de 1200 a.C, foi motivada, portanto, pela busca de materiais mais resistentes (Comitê do Manual da ASM, 1988). Escavações arqueológicas na Índia revelaram artefatos de ferro que datam de 1800 à 1000 a.C, levantando o questionamento se o uso do metal se desenvolveu de forma independente ou a tecnologia, até então inovadora, foi trazida de povos imigrantes (Tewari, 2003). Segundo Agrawal *et al* (1985, apud TEWARI, 2003, p. 536), em 1000 a.C os indianos já manuseavam grandes artefatos do metal, sugerindo que os povos locais já lidavam com o ferro há séculos. O ferro continuou sendo utilizado pelos séculos seguintes, e por mais de 3000 anos o metal foi o material fundamental para o desenvolvimento da civilização na Europa, Ásia e África (Spoerl, 2004). Na idade do ferro, os ferreiros da época aqueciam o minério de ferro em uma fogueira de carvão e formavam uma massa pastosa que continha ferro, escória e cinzas. Em seguida, martelavam essa mistura em uma bigorna para compactar as partículas metálicas e remover cinzas e escória, o produto desse processo é o que conhecemos como ferro forjado, mais resistente e maleável, que contém cerca de 0,02 – 0,08% de carbono proveniente do carvão (Spoerl, 2004).

Dentre os materiais metálicos utilizados do mundo, os aços carbonos são os mais utilizados pela humanidade, além de possuir diversas transformações no estado sólido, consequentemente são as ligas mais estudadas e detalhadas (Reed-Hill, 1982). Segundo Chiaverini (2005, p. 22) o aço é considerado uma liga complexa e precisamente não é definido como uma liga binária, embora os principais elementos sejam ferro e carbono, devido aos processos de fabricação o material metálico sempre possui elementos secundários.

O aço é a liga ferro-carbono contendo geralmente 0,008% até aproximadamente 2,11% de carbono, além de certos elementos residuais, resultantes dos processos de fabricação. O limite inferior a 0,008% corresponde à máxima solubilidade do carbono no ferro à temperatura ambiente e o limite superior 2,11% corresponde à máxima

quantidade de carbono que se dissolve no ferro e que ocorre a 1148°C (Chiaverini, 2005, p. 22).

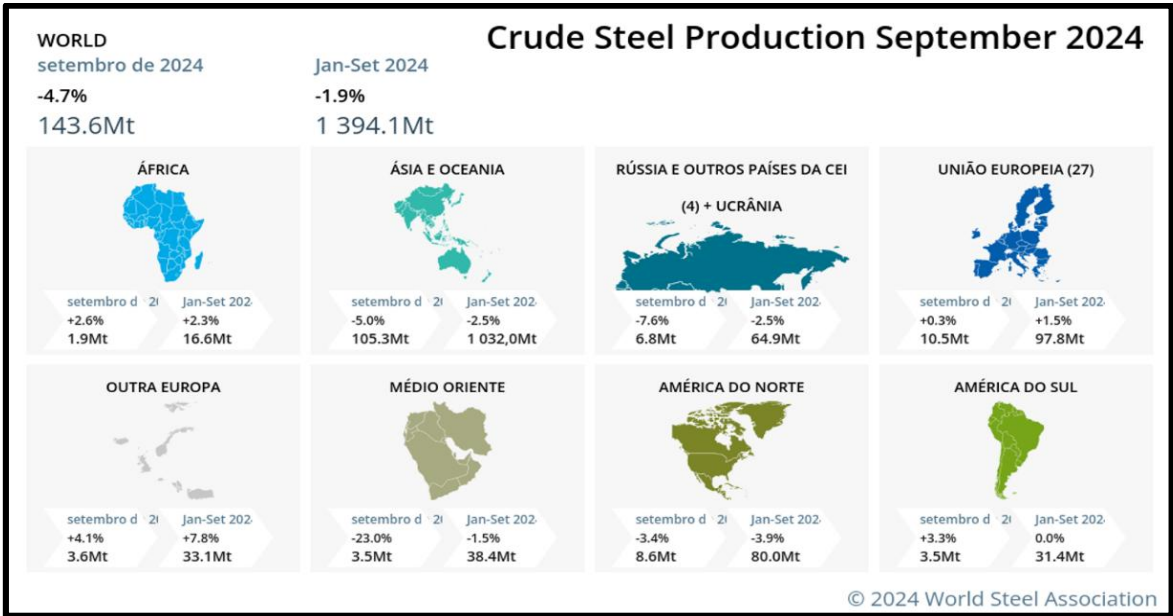
Segundo a COPPERMETAL (2024) devido a sua tenacidade, resistência, maleabilidade e durabilidade o aço carbono possui diversas utilizações, sendo amplamente empregado na construção civil, arquitetura, projetos artísticos, indústria automotiva, setor ferroviário e ferramentas em geral.

1.2 Importância Econômica do Aço

1.2.1 Produção Mundial e Nacional de Aço

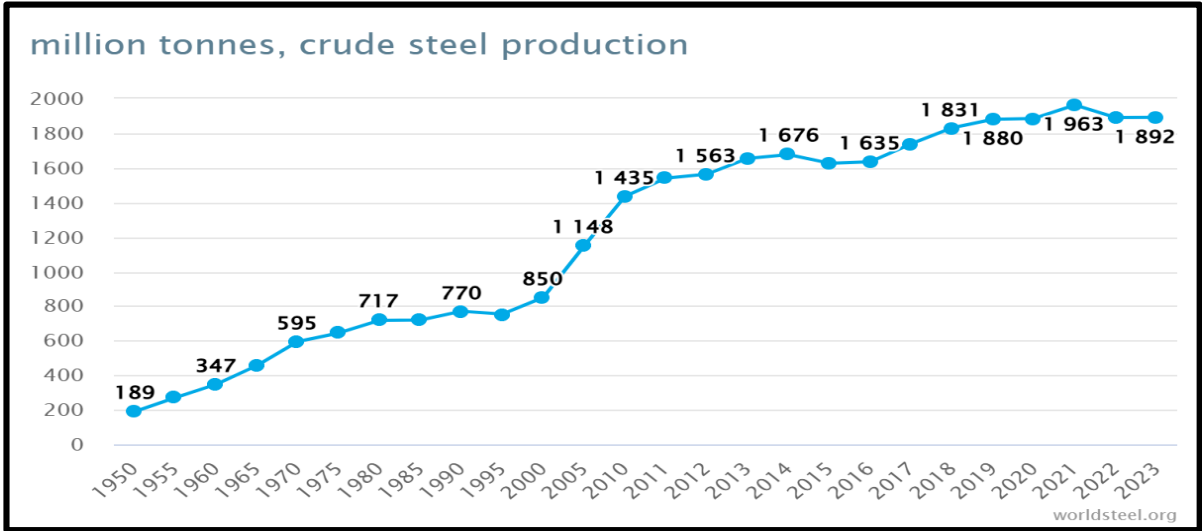
Segundo a WORLD STEEL ASSOCIATION (2024) a produção mundial de Aço Bruto em 2024 foi de 1394,1 milhões de toneladas, considerando os meses de janeiro a setembro. E em 2023 a produção per capita da liga metálica foi de 219 kg/pessoa, considerando todas as pessoas do planeta. Embora os dados não contemplem todos os países do globo, associação coleta dados de 71 países que correspondem a 98% da produção mundial do metal bruto em 2023 (WORLD STEEL ASSOCIATION, 2024). Na **Figura 1** é possível observar a produção Mundial de Aço dividida por regiões econômicas. Enquanto que na **Figura 2** apresenta o histórico de produção mundial de aço em relação ao tempo, ficando claro a evolução na produção e consumo do metal com o avanço das décadas.

Figura 1 - Produção Mundial de Aço dividida por regiões econômicas entre os meses de Janeiro e Setembro de 2024



Fonte: Adaptado de WORLD STEEL ASSOCIATION, 2024

Figura 2 - Evolução histórica da Produção Mundial de aço.



Fonte: WORLD STEEL ASSOCIATION, 2024

Na **Tabela 1**, outro indicador econômico está sendo apresentado, no caso o ranking dos maiores produtores de aço do planeta, liderado pela China e tendo o Brasil como nono maior produtor.

Tabela 1 - Ranking dos Maiores Produtores de Aço do Planeta

PAÍS	POSIÇÃO 2023	Milhões de ton	POSIÇÃO 2022	Milhões de ton
China	1	1 019.1	1	1 019.1
Índia	2	140.8	2	125.4
Japão	3	87.0	3	89.2
Estados Unidos	4	81.4	4	80.5
Rússia	5	76.0	5	71.7
Coréia do Sul	6	66.7	6	65.8
Alemanha	7	35.4	7	36.9
Turquia	8	33.7	8	35.1
Brasil	9	31.8	9	34.1
Irã	10	31.0	10	30.6
Itália	11	21.1	11	21.6
Vietnã	12	19.2	13	20.0
Taiwan	13	19.1	12	20.8
Indonésia	14	16.8	15	15.6
México	15	16.2	14	18.4

Fonte: Adaptado de WORLD STEEL ASSOCIATION, 2024

Segundo INSTITUTO AÇO BRASIL (2024) o Brasil, no ano de 2021, foi responsável pela produção de 55,8% de todo o aço produzido na América Latina e 1,8% de toda produção

mundial. Além de, no ano de 2023, gerar um pouco mais de 121 mil empregos diretos e indiretos e produzir um superávit na balança comercial de US\$ 3,9 Bilhões.

1.2.2 Maior Desafio da Utilização de Metais: A Corrosão e os seus impactos na Economia e no Capital humano

Embora o uso de metais seja essencial atualmente, essa utilização enfrenta um grande desafio: a corrosão dos materiais metálicos, um processo natural, espontâneo e inerente. O processo corrosivo tem como consequência a diminuição do tempo de uso desses materiais, provocando uma perda de bilhões de dólares anualmente, em todo o mundo, devido às peças deterioradas, energia utilizada nos processos metalúrgicos, além da constante manutenção dos equipamentos industriais e ferramentas (ATKINS; JONES, 2006). Para Gentil (1996) a corrosão tem impacto nos mais variados ramos da economia, desde a medicina – ortopedia – até a indústria petrolífera. Além disso, ela pode ter impactos diretos e indiretos no processo produtivo. Nos impactos diretos pode-se destacar a substituição de peças, o gasto energético para a produção de novas peças, mão de obra, além dos custos dos processos de proteção, como proteção anódica, catódica entre outras metodologias. Gentil (2022) também destaca que o capital humano está em risco devido aos riscos de acidentes provocados por maquinário e equipamentos deteriorados pela oxidação. Segundo a NACE INTERNATIONAL - National Association of Corrosion Engineers (2016), em seu relatório amplamente divulgado, a corrosão causa um prejuízo anual de U\$ 2,5 trilhões, equivalente a 3,4 % do PIB global (2013), mas utilizando as práticas de controle de corrosão esse valor poderia ser diminuído de 15 a 25%, significando uma economia de até U\$ 875 bilhões por ano (R\$ 4.364,5 Tri), o equivalente a aproximadamente 40% do PIB brasileiro em 2023, que foi de R\$ 10.9 Trilhões (IBGE, 2024).

1.3 Utilização de Inibidores como alternativa para atenuar o Processo Corrosivo

O uso de inibidores de corrosão é considerado uma das formas mais econômicas e mais utilizadas como método de proteção anticorrosiva para materiais metálicos. A sua utilização pode ser feita como única técnica de proteção ou, ainda, pode ser combinada com outros métodos como proteção anódica, tintas, entre outros. O objetivo é melhorar a eficiência das estruturas metálicas e viabilizar a utilização de novos materiais, mais baratos e acessíveis, e, além disso, reduzir a possibilidade de acidentes (por fratura ou fadiga do material) que podem provocar prejuízos econômicos, ambientais e humanos (Kuznetsov; Mercer; Thomas, 1996). A aplicação, em pequenas quantidades, altera as condições superficiais do metal que quando

expostos a um meio agressivo inibem a corrosão. O processo de inibição está associado a algumas formas de atuação do componente inibidor, por exemplo: a adsorção do composto à superfície metálica e a formação de filmes com baixa solubilidade, nesse caso o filme formado possui menor espessura do que um revestimento protetor. Independente de qual a forma de atuação da estrutura inibidora, o seu efeito é sobre a cinética da reação heterogênea diminuindo as taxas de reação entre o material metálico e o meio que está inserido, sendo, portanto, a alteração desse meio como um fator fundamental no combate as reações de corrosão (Kuznetsov; Mercer; Thomas, 1996). Em suma, o processo corrosivo é atenuado pela diminuição das taxas de reação, sendo, por conseguinte, um problema cinético, mas as reações continuam ocorrendo, agora em menor velocidade, e a termodinâmica do processo não é alterada.

QURAISHI; CHAUHAN; SAJI, (2020, p.2) descreve :

Um inibidor de corrosão pode ser definido como uma substância que, quando adicionada em quantidade adequada a um ambiente corrosivo, reduz significativamente a taxa de corrosão.

1.4 Justificativa

Diante do cenário econômico, da indústria de materiais e da importância do aço, como base do progresso da civilização, o presente trabalho justifica-se pela necessidade da busca por novos materiais inibidores do processo oxidativo das ligas de aço, conduzindo e contribuindo, assim, para novos estudos sobre o processo corrosivo, e para criação e síntese de novos materiais. Além disso, pode-se destacar como justificativa a importância dos trabalhos teóricos nas investigações de estruturas moleculares, no que tange a economia de recursos financeiros e temporais, uma vez que os resultados dos parâmetros eletrônicos obtidos servem como indicadores e referências para a síntese e testes de corrosão dessas estruturas.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivos Gerais:

O objetivo principal do presente trabalho é o estudo teórico do potencial inibidor das moléculas, fenetil-iminoalconas halogenadas, com os substituintes: flúor, bromo e cloro, protonadas e desprotonadas (IM-Br, IM-BrH, IM-F, IM-FH, IM-Cl, IM-ClH), visando avaliar sua capacidade inibitória frente à corrosão. Analisando seus parâmetros eletrônicos, suas propriedades termodinâmicas, entre outras características. E ao final da pesquisa obter indicadores que destaquem os inibidores mais promissores para uma possível síntese e experimentação, enfatizando a utilização da investigação teórica para o desenvolvimento de novos materiais inibidores.

2.2 Objetivos Específicos:

- I. Realização da análise conformacional, definindo as geometrias que representam os mínimos globais de energia das estruturas dos inibidores de corrosão;
- II. Definição dos confôrmeros do inibidor mais abundante em diferentes temperaturas;
- III. Elucidação dos átomos da estrutura mais suscetíveis ao ataque nucleofílico e eletrofílico;
- IV. Avaliação dos orbitais moleculares HOMO-LUMO das estruturas orgânicas;
- V. Avaliação dos parâmetros eletrônicos dos inibidores orgânicos em suas formas neutras e protonadas;

3. REVISÃO DA LITERATURA: FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Características das ligações metálicas

3.1.1 Características gerais

Utilizado em diversas aplicações industriais, os materiais metálicos possuem como principal característica o elevado número de elétrons não localizados. Esses elétrons, que não formam ligação com nenhum átomo em especial, são responsáveis por diversos atributos, entre eles: a condução de eletricidade e calor, permitindo o transporte eficiente dessas formas de energia, elétrica e térmica respectivamente (Callister, 2002). Além disso, eles também são responsáveis por refletir a luz e conferir o brilho lustroso da maioria dos metais, uma vez que a onda de luz que incide na superfície é um campo eletromagnético oscilante. O campo elétrico da radiação move os elétrons para frente e para trás, que reemitem a luz com a mesma frequência. Um exemplo clássico é o espelho que é uma fina camada metálica e é literalmente um retrato do objeto refletido (Atkins; Jones, 2006). Ademais, é possível atribuir as características dos metais às suas geometrias e forças de ligação. No caso de materiais com elevadas forças de ligação, em geral, espera-se que a temperatura de fusão também seja alta e o coeficiente de expansão térmica seja baixo, ou seja, o material sofre pouca variação volumétrica com o aumento da temperatura. Além do mais, a rigidez e a flexibilidade do material estão diretamente ligadas às forças de atração e repulsão entre os átomos envolvidos (Callister, 2002). Nos sólidos metálicos, a deslocalização desses elétrons também é responsável pela sua maleabilidade (capacidade de formar finas lâminas) e ductibilidade (capacidade de deformar sem haver rompimento), pois as partículas negativas se ajustam as novas posições dos núcleos dos átomos e não há uma direção específica na ligação (Atkins; Shriver, 2008). Na **Tabela 2** é possível inferir a influência da energia de ligação nas propriedades dos metais, no exemplo o ponto de fusão do ferro, e dos outros metais, é diretamente influenciado pela energia de suas ligações.

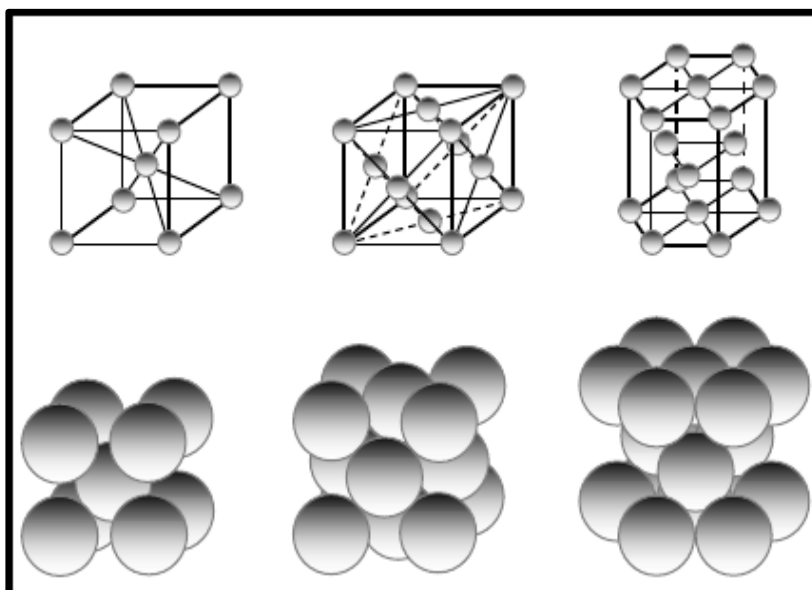
Tabela 2 - Influência da energia de ligação na temperatura de fusão dos metais

Energias de Ligação e Temperaturas de Fusão					
Elemento	Energia de Ligação			Temperatura de Fusão	
	kJ/Mol	kCal/Mol	eV/ion	°C	K
Alumínio	324	77	3.4	660	933
Ferro	406	97	4.2	1538	1811
Tungstênio	849	203	8.8	3410	3683

Fonte: Adaptado de CALLISTER, 2002.

No caso dos arranjos geométricos, os metais são constituídos por íons com cargas positivas e elétrons com cargas negativas que mantêm esses íons fortemente ligados e empacotados. Seguindo basicamente três arranjos, a estrutura cristalina pode ser definida como: cúbica de face centrada, hexagonal compacta e cúbica de corpo centrado, esse tipo de empacotamento está diretamente ligado à posição do elemento na tabela periódica, em suma o número de elétrons s e p que podem participar da ligação metálica definem seu arranjo cristalino, porém há exceções. Considerando que os átomos se comportem como esferas: no caso dos arranjos cúbico de face centrada e hexagonal compacto, os átomos ocupam cerca de 74% do espaço e fazem contato com 12 outros átomos ou íons, consequentemente o seu número de coordenação é 12; enquanto que na estrutura cúbica de corpo centrado os átomos presentes fazem contato com apenas 8 átomos, seu número de coordenação é 8, e o volume ocupado é de 68% (Lee, 1999). Na **Figura 3** temos a representação das estruturas das células unitárias de acordo com a geometria de cada célula.

Figura 3 - Representação da Geometria da Células Unitárias.



Fonte: Adaptado LEE, 1999.

Embora o espaço não esteja completamente ocupado, em uma estrutura sólida real, esse espaço considerado vazio está sendo preenchido pela densidade eletrônica dos elétrons presentes na estrutura. Consequentemente o tipo e a distribuição dos vazios são importantes uma vez que os átomos e íons adicionais na estrutura ocupam os sítios vazios que estão presentes (Atkins; Shriver, 2008). Devido a essa forma geométrica compacta, os espaços vazios e a capacidade de empacotamento, os elementos mais densos da tabela periódica, nas CNTP, são

os metais, pois possuem a maior massa em relação ao menor volume possível (Atkins; Shriver, 2008).

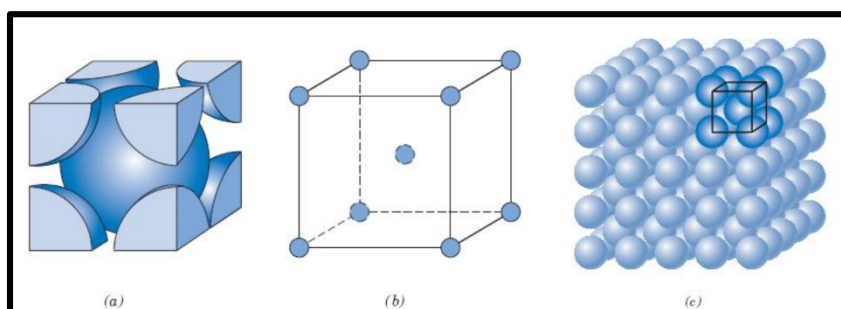
Segundo LEE, (1999, p. 65) relata:

As ligações em metais e ligas metálicas e suas estruturas não são tão bem compreendidas como aquelas existentes nos compostos iônicos e covalentes. Qualquer teoria adequada da ligação metálica deve explicar tanto a ligação entre um grande número de átomos idênticos num metal puro como a ligação entre átomos de metais (às vezes bem diferentes nas ligas metálicas). A teoria não pode ser baseada em ligações direcionais, pois muitas das propriedades metálicas permanecem mesmo quando o metal se encontra no estado líquido (por exemplo, mercúrio) ou quando dissolvido num solvente adequado (por exemplo, soluções de sódio em amônia líquida). Além disso a teoria deve explicar a grande mobilidade dos elétrons.

3.1.2 Características do Ferro

Considerado o 4º elemento mais abundante da crosta terrestre, com aproximadamente 6,2% de concentração, o ferro possui como seus minérios mais relevantes os óxidos e carbonatos (Barros, 1992). Nenhum outro material foi tão importante no progresso da humanidade, além de participar de processos biológicos essenciais como: transporte (hemoglobina) e armazenamento (mioglobina) de oxigênio e do transporte de elétrons, através dos citocromos. O metal pode ser encontrado com diferentes números de oxidação, que variam de -2 a +6, mas os mais comuns são +2 e +3 (Barros, 1992). Para Callister (2002), o Ferro, em sua forma metálica e em temperatura ambiente, possui uma estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) e seu número de coordenação é 8. Na **Figura 4** é possível conferir a estrutura CCC do ferro.

Figura 4 - Geometria da Célula Unitária do Ferro a temperatura ambiente – Cúbica de corpo centrado (CCC)



Fonte: Adaptado CALLISTER, 2002.

Além disso, CALLISTER (2002) afirma, também, que o ferro é um elemento que apresenta um fenômeno chamado de polimorfismo, também conhecido como alotropia, pois é possível que ele tenha mais de uma forma cristalina dependendo da temperatura e pressão. No caso do metal, diferentemente da maioria, ele possui a estrutura cristalina de corpo centrado, a temperatura ambiente, e após aquecimento, 912° C, ele adquire a geometria de uma estrutura de face centrada. Nessas mudanças geométricas, pode haver a mudança de propriedades físicas como a densidade, entre outras. Para ATKINS & SHRIVER (2008) a baixa direcionalidade das ligações metálicas é a responsável pelo fenômeno. E, na maioria dos casos, em baixas temperaturas são favorecidas as geometrias mais compactas, no caso CFC e hexagonal compacta, e que as menos compactas são favorecidas em altas temperaturas, CCC. Além disso, alguns metais podem reverter a sua geometria com o aumento de temperatura, ou seja, o metal de geometria α aquece e adquire a geometria β , e após aumentar mais ainda a temperatura o metal volta para fase α (Atkins; Shriver, 2008).

3.2 Características das ligas de Aço-Carbono

Os aços utilizados na indústria são normalizados por entidades como ASTM (American Society for Testing Materials) ou API (American Petroleum Institute) que fazem a regulação dos processos de produção e a indicação de cada tipo de aço de acordo com o seu modo de produção (Nunes, 2007). Considerando o ferro-carbono como uma liga ferrosa, as propriedades dessa liga são influenciadas pela sua composição química, microestrutura e condições de processamento. No caso da composição química, elementos adicionados podem proporcionar, além de modificar a estrutura, melhores propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas, anticorrosivas, antioxidantes e proporcionar, ainda, resistência ao desgaste, entre outras condições (Chiaverini, 2005). Das definições das ligas de aço carbono, a mais comum é a classificação por concentração mássica de carbono no metal. Na **Tabela 3** é possível conferir as definições do aço de acordo com as concentrações de carbono segundo diferentes autores da literatura. Ademais, cabe-se salientar que a estrutura metálica do ferro possui diferentes planos cristalográficos, sendo a estrutura metálica de ferro puro (110) a mais estável dentre (111), (110) e (100) (Spencer et al., 2002).

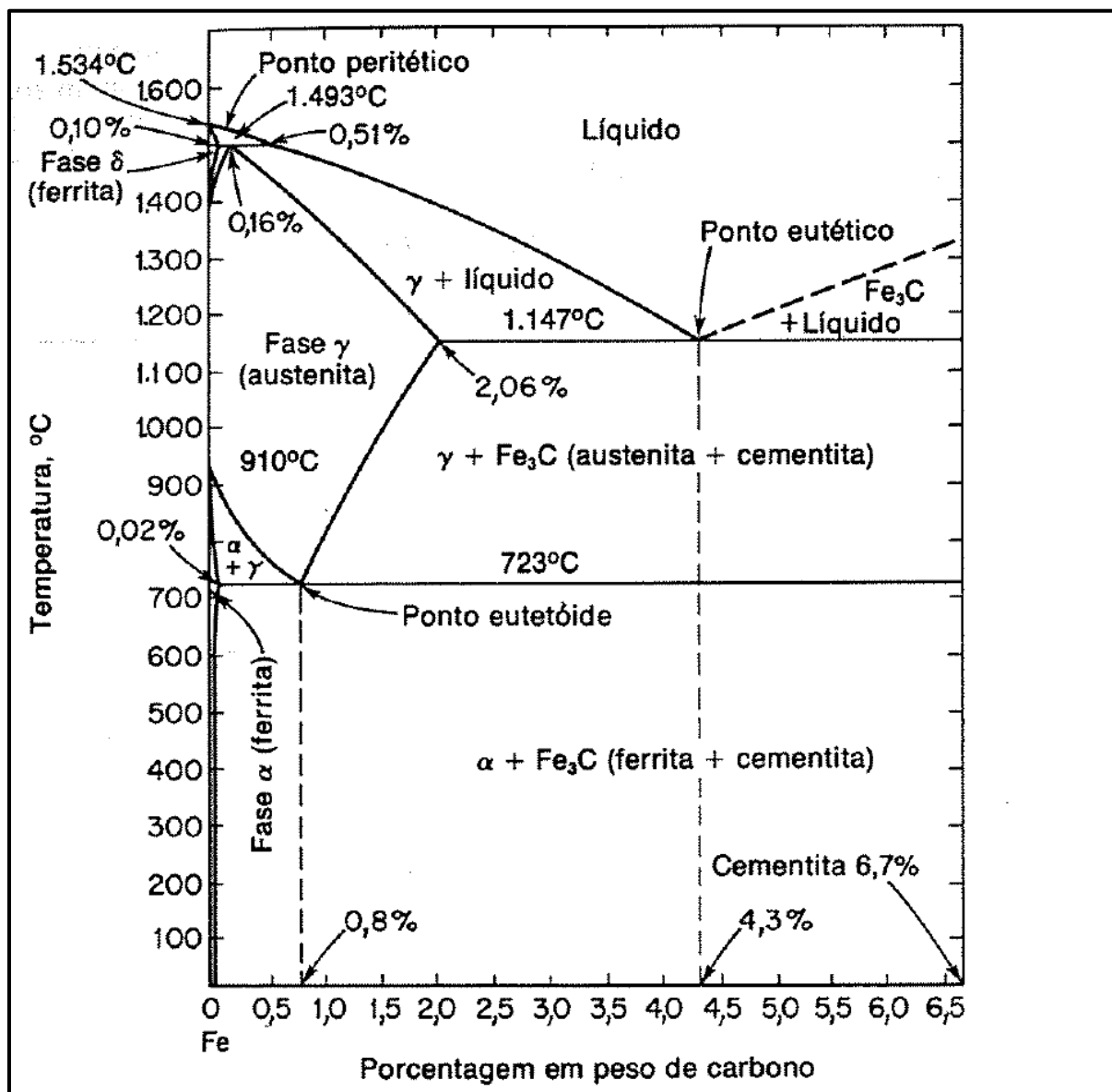
Tabela 3 - Definições de tipos de aço de acordo com percentagem mássica de carbono nas diferentes literaturas.

AÇO-CARBONO	CHIAVERINI, 2005, p. 22	(CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2018, p. 373–375)	(JONES; ASHBY, 2005, p. 4)
BAIXO TEOR	Inferior 0.2%	Inferior 0.25%	Entre 0.04-0.3%
MÉDIO TEOR	Entre 0.2-0.5%	Entre 0.25 - 0.60%	Entre 0.3 - 0.7%
ALTO TEOR	Acima 0.5%	Entre 0.6% - 1.4%	Entre 0.7% - 1.7%

Fonte: Adaptado CHIAVERINI, 2005; CALLISTER & RETHWISCH, 2018; JONES & ASHBY, 2005

Outrossim, para o entendimento do Diagrama de Fases das ligas de aço-carbono, presente na **Figura 5**, deve ser considerado as condições de equilíbrio e de não-equilíbrio, pois em um resfriamento lento – condição de equilíbrio - as mudanças de fases explicitadas no diagrama são seguidas, mas em um resfriamento brusco – condições de não-equilíbrio - são formadas diferentes fases metaestáveis. E essas diferentes condições e produtos gerados são de grande influência na teoria de endurecimento dos aços, na sua cinética química e nos princípios de formação (Reed-Hill, 1982). No diagrama da **Figura 5**, a fase α , ferrita, possui como estrutura cristalina a forma cúbica de corpo centrado - CCC, e a fase γ , austenita, a estrutura cúbica de face centrada - BCC. É possível observar, também, que a estrutura CCC está presente em temperatura ambiente e em temperaturas acima de 1394°C, nesse caso chamado de fase δ , e persiste até o seu ponto de fusão com temperatura de 1538°C (Chiaverini, 2005).

Figura 5 - Diagrama de Fases do Aço Carbono em diferentes temperaturas e composições.

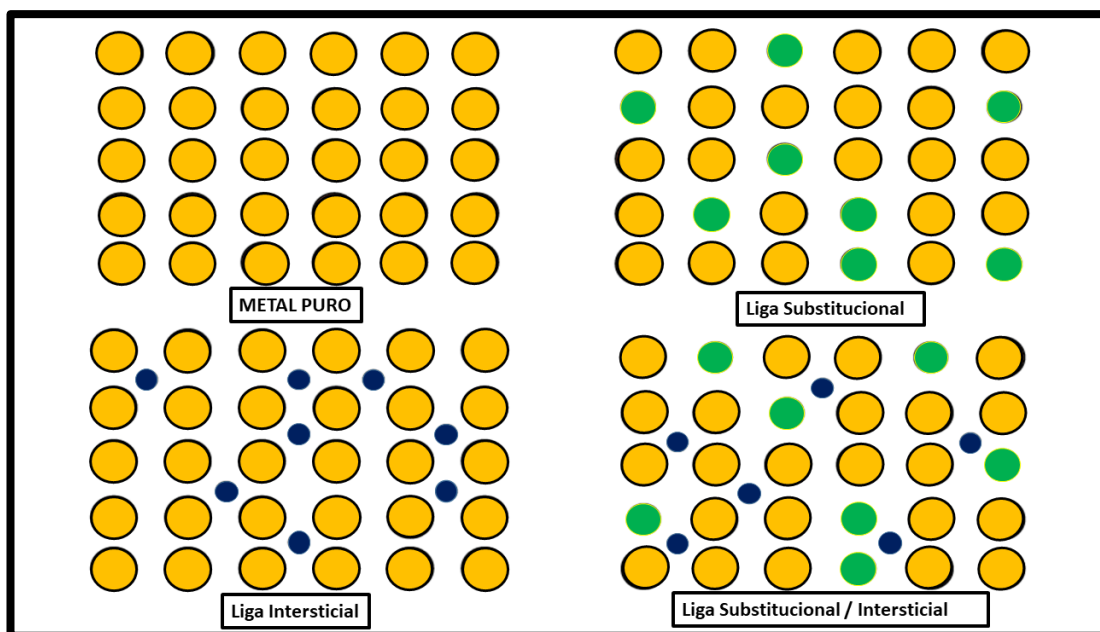


Fonte: Hansen, M e Anderko, K. (1958), apud REED-HILL, 1982, p.560)

Outra característica importante é a temperatura de Curie, que ocorre a aproximadamente a 770°C, na qual abaixo dela o ferro possui comportamento ferromagnético, com elétrons desemparelhados, e acima dela os spins dos seus elétrons se reorganizam no mesmo orbital adquirindo comportamento paramagnético. Anteriormente, devido a esse rearranjo dos spins no ferro, atribuíam-se a essa transformação uma nova forma alotrópica chamada fase β (Chiaverini, 2005). Além disso, no caso das ligas de Ferro-Carbono, todas as ligas que possuem em sua composição menos de 2,06% de Carbono, quando resfriados a partir do estado líquido até a temperatura ambiente passam pela região austenítica (fase γ) (Reed-Hill, 1982). Para ATKINS & SHRIVER (2008) o aço é uma liga e, por definição, as soluções sólidas homogêneas são

ligas que possuem em sua composição diferentes metais, e em alguns casos não metais, que podem estar distribuídos ao acaso ou podem ter uma posição definida dentro da rede cristalina. Essas estruturas são definidas segundo a posição que o soluto está presente, no caso de o metal soluto ocupar o lugar do metal solvente essa liga é dita solução sólida substitucional, e no caso do metal soluto ocupar as cavidades da ligação metálica, a essa liga dar-se o nome de solução sólida intersticial. Entretanto ATKINS & SHRIVER (2008) também afirmam que, embora o soluto ocupe interstícios, os átomos em solução podem formar um arranjo definido, formando uma estrutura organizada dentro da estrutura cristalina do solvente. Nesse caso a liga intersticial é considerada uma liga substitucional derivada de outra rede. As ligas intersticiais podem ser formadas por um grande número de metais com, na maioria das vezes, hidrogênio, boro, carbono, nitrogênio e outros átomos, sendo o fator preponderante o tamanho do átomo adicionado, devendo as relações de raio do menor átomo para o raio do maior ser em torno de 0,414 a 0,732 para que haja ocupação dos interstícios octaédricos (Lee, 1999). Na **Figura 6** temos a representação geométrica das ligas, primeiro o metal puro e em seguida as possíveis ligas que podem ser formadas entre diferentes metais.

Figura 6 - Representação Geométrica do metal puro, ligas substitucionais, intersticiais e mista, respectivamente.



Fonte: O autor

No caso do aço-carbono, na liga de aço, a fase α do ferro, ferrita, possui um raio atômico de 1,2410 angstrons (Callister, 2002) enquanto que o carbono possui um raio atômico de 77 pm – o equivalente a 0,77 angstrons (Atkins; Jones, 2006). Considerando os raios atômicos, a

relação entre o menor e o maior tem um valor de 0,6204 correspondendo ao requisito principal para uma liga intersticial.

3.3 Corrosão:

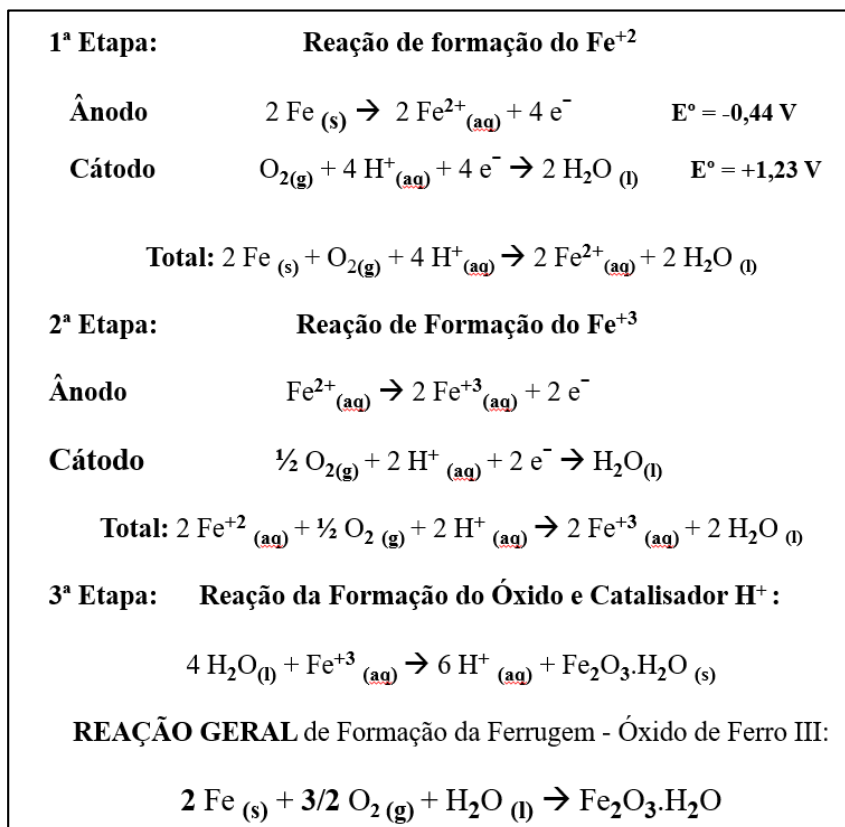
3.3.1 O Processo Corrosivo da Liga de Ferro-Carbono

Considerando todo o exposto, e a importância do aço no desenvolvimento na sociedade, é de suma importância o estudo dos processos corrosivos que têm grande influência em todos os campos de utilização dos materiais metálicos – principalmente o ferro. Seja na construção civil, seja na exploração petrolífera, ou mesmo na exploração aeroespacial, a corrosão estará presente como um processo inerente e natural. Dos conceitos de corrosão, temos que a corrosão pode ser definida como uma reação química ou eletroquímica entre um material, usualmente metais, e o ambiente em que está inserido, provocando deterioração dos materiais e de suas propriedades (During, 2018). Para GENTIL (1996), a corrosão, também, pode ser aliada ou não a esforços mecânicos. Já para ATKINS & JONES (2006) o processo corrosivo pode ser definido como a oxidação indesejada de metais, entre outras substâncias. Caracterizada por uma diferença de potencial maior que zero, implicando em uma diferença de energia livre de Gibbs menor que zero e em uma diferença de energia livre de Helmholtz menor do que zero, tendo ainda uma diferença de entropia maior do que zero, a reação de corrosão é espontânea e possui como principal causa a água, seja na forma líquida ou na forma de vapor. No caso do ferro, a água, em $\text{pH} = 7$, não possui um poder corrosivo muito acentuado (os potenciais de eletrodo para ferro e água são respectivamente $-0,44$ e $-0,42$ V), e por isso ele pode ser utilizado nos sistemas de abastecimento e encanamentos, mas quando o metal está exposto à combinação de água e oxigênio haverá oxidação formando Fe^{+2} que, posteriormente, será oxidado a forma Fe^{+3} pelo oxigênio, que em meio aquoso reagirá formando óxidos de ferro hidratado, mais conhecido como ferrugem (Atkins; Jones, 2006). Na **Figura 7** é possível observar as reações de corrosão do ferro em contato com água e oxigênio. Primeiramente o ferro reduz o oxigênio gasoso e, em seguida, o Fe^{+2} formado é oxidado por outra molécula de oxigênio, formando Fe^{+3} , para, posteriormente, o metal precipitar na forma de óxido hidratado, formando H^+ que será um catalisador utilizado na reação de formação do Fe^{+2} , ou seja, a reação de formação da ferrugem é, também, autocatalisada pelos seus próprios produtos.

Na **Figura 8** está representado o esquema que mostra a atuação da água combinada com oxigênio atmosférico, na superfície do metal. Para NUNES, (2007) o oxigênio atua como um

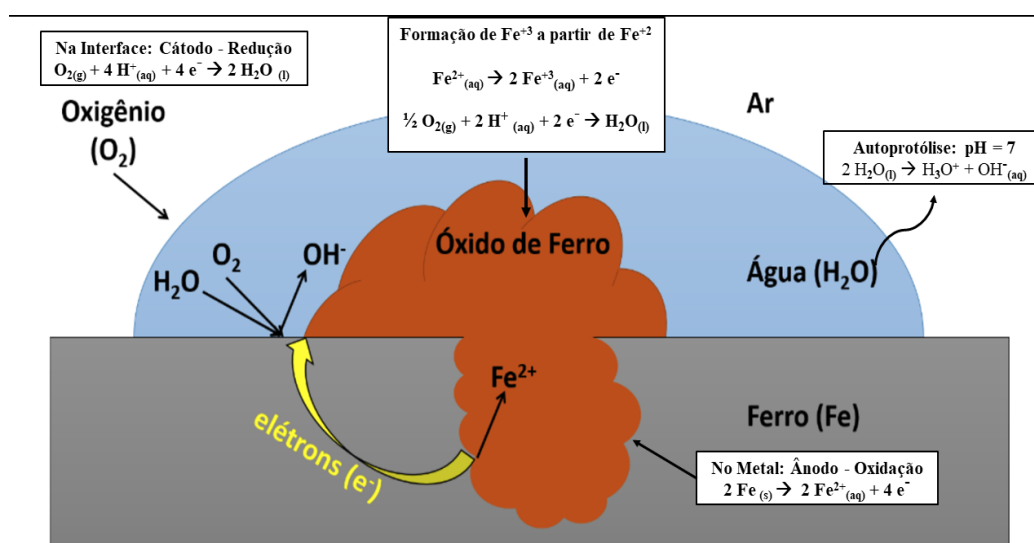
elemento de controle dos processos de corrosão, e, portanto, implica na necessidade de desaeração dos meios de trabalho, por exemplo em águas de refrigeração, entre outros.

Figura 7 - Reações de Corrosão do Ferro em contato com Água e Oxigênio.



Fonte: Adaptado de ATKINS; JONES, 2006

Figura 8 - Representação esquemática da atuação da água combinada com oxigênio atmosférico na superfície do metal Fe.



Fonte: Adaptado de Pgpak

A seguir apresenta-se a **Figura 9**, a imagem do óxido de ferro hidratado, que foi formado na superfície do prego desprotegido.

Figura 9 - Óxido de ferro hidratado, popularmente conhecido como ferrugem, formado na superfície metálica desprotegida.



Fonte: Pixabay

Normalmente, o ferro e as ligas de aço carbono possuem pouca resistência à oxidação, mas há exceções em caso de: ambientes básicos, ambientes neutros, mas nesse caso livre da presença de oxigênio (desaerado). Ou mesmo em ambientes considerados secos, com ausência de água líquida ou baixa concentração de umidade no ar. Embora essas ligas sejam resistentes nesse ambientes, eles não são situações frequentes, sendo, assim, necessária a intervenção no sentido de aumentar a resistência a corrosão desses materiais metálicos (Nunes, 2007). Para GENTIL (2022), com o intuito de evitar a corrosão do metal, deve-se impedir o contato entre metais, que são bons agentes redutores, e componentes oxidantes com tendência a ganhar elétrons como oxigênio, cloro, enxofre e água. Na **Figura 10**, as reações de oxirredução do Ferro quando atacado por ácido clorídrico, um ácido não oxidante – não possui caráter oxidante.

Figura 10 - Reação simplificada de oxirredução do ferro atacado por ácido clorídrico

Ânodo	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^-$	Oxidação
Cátodo	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	Redução
Reação Geral:	$\text{Fe} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2$	

Fonte: Adaptado de Gentil, 2022.

Os produtos de corrosão nos processos eletroquímicos são, em geral, resultantes da formação de compostos insolúveis entre o íon do metal e o íon hidroxila. O produto de corrosão é, portanto, na grande maioria dos casos, hidróxido de metal corroído, ou óxido hidratado do metal. Quando o meio corrosivo contiver outros íons, poderá haver produtos de corrosão constituídos de sulfetos, sulfatos, cloretos, dentre outros (Nunes, 2007, p. 28)

3.3.2 Tipos de Corrosão:

3.3.2.1 Classificação segundo o Meio

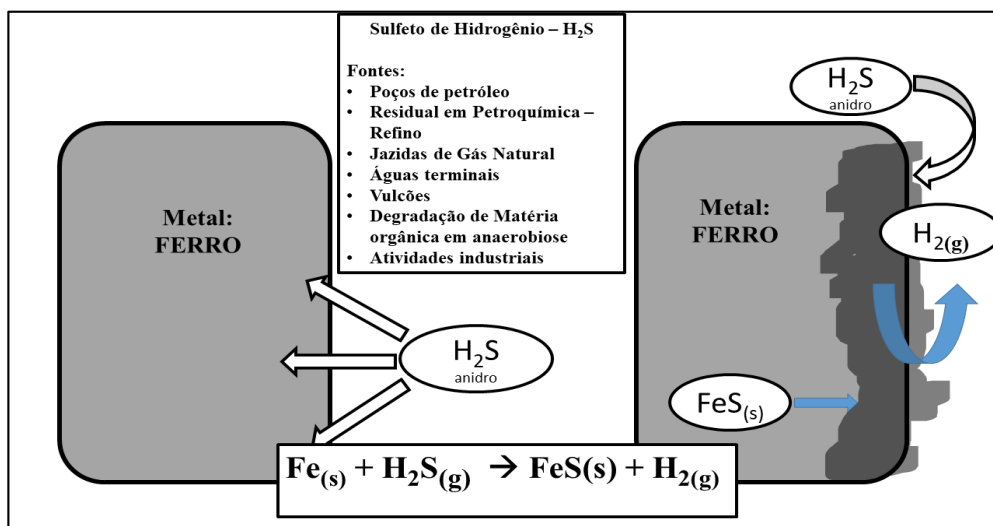
Embora a corrosão possa ser definida, também, como a deterioração de materiais não-metálicos, por exemplo: a decomposição do cimento Portland por ação de sulfatos, a diminuição da elasticidade da borracha provocada pela ação do ozônio nas ligações, entre outros (Gentil, 1996), os processos corrosivos podem ser divididos em duas formas: corrosão seca ou ataque químico, e corrosão úmida ou corrosão eletroquímica (During, 2018).

Corrosão por via úmida ou eletroquímica: deve haver um ambiente condutor de íons em contato com uma superfície metálica, pois é necessário um eletrólito para o transporte de corrente elétrica. Geralmente esse tipo de corrosão ocorre em ambientes aquosos, tais como, em águas naturais, solos úmidos, águas de caldeira ou resfriamento, além de soluções químicas artificiais (During, 2018). Esse processo é caracterizado pela formação de pilhas, células de corrosão, e ocorrem em temperaturas abaixo do ponto de orvalho (Nunes, 2007). Podemos citar como exemplo desse tipo de corrosão o processo que ocorre na **Figura 8**, apresentada anteriormente.

Corrosão Química ou por via seca: na corrosão por via seca, sem a presença de eletrólito, as reações ocorrem a partir das reações diretas entre o metal e o meio. É possível que ocorra em ambientes gasosos, sais fundidos, locais com alta temperatura, ou metais líquidos (During, 2018). No caso da corrosão química, geralmente ocorre em situações de altas temperaturas, porque essas reações necessitam de energia para ocorrer. Sendo, nesse caso, necessário que a temperatura seja mais alta do que a temperatura de ponto de orvalho da água, tendo como exemplos os fornos, caldeiras, unidades de processamento, entre outros (Nunes, 2007), na **Figura 11** temos a representação esquemática da corrosão química em uma estrutura de ferro exposta a sulfeto de enxofre. Inicialmente, o metal puro reage com o sulfeto de hidrogênio, presente nos mais variados ambientes como poços de petróleo, jazidas de gás

natural, entre outros. Ao final da reação de corrosão, a reação gera como produtos o hidrogênio gasoso e sulfeto de ferro.

Figura 11 - Representação esquemática da corrosão química em uma estrutura de ferro exposta a sulfeto de enxofre.



Fonte: O autor

A seguir apresenta-se a **Figura 12**, nesse caso temos a corrosão de um duto de petróleo exposto a compostos sulfurados, exemplificando o aspecto dos produtos da corrosão química ou por via seca.

Figura 12 - Dutos de Petróleo expostos a compostos sulfurados, ilustrando a corrosão química.



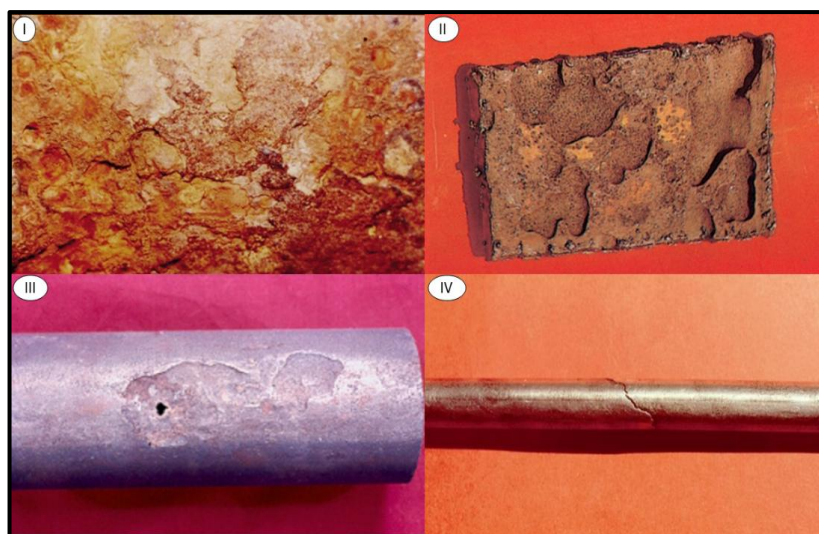
Fonte: EMT-PIPE

Além do enxofre, é possível citar a corrosão do ferro por ataque químico devido a poluentes metálicos de outra natureza, causando corrosão galvânica, por exemplo (Gentil, 1996).

3.3.2.2 Classificação segundo a Morfologia (Aparência):

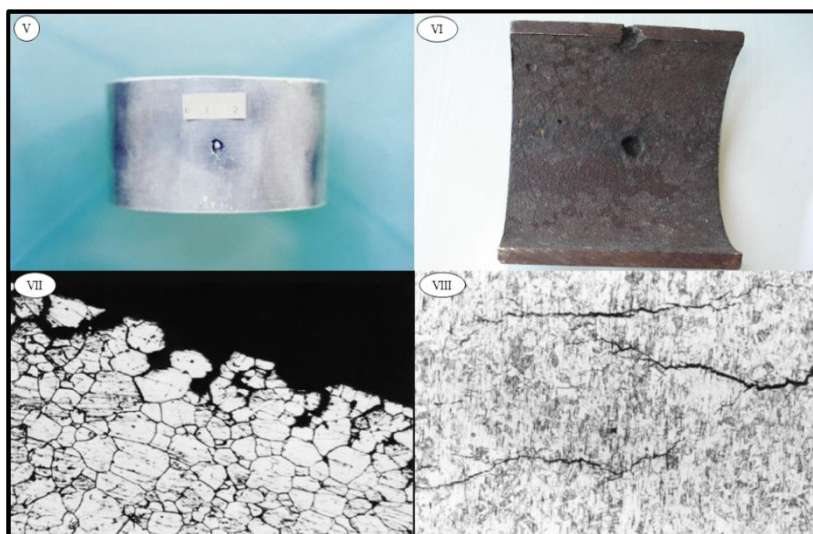
Existem diferentes formas de corrosão, que são influenciadas diretamente pelo meio corrosivo que está inserido e pelos materiais que estão sofrendo oxidação e redução. Em relação aos meios corrosivos, é possível citar a atmosfera, o solo, a indução por micro-organismos, água do mar, outros sais diluídos em solução, sais fundidos, entre outros. Em relação aos diferentes tipos existentes podemos citar: a corrosão alveolar, por placas, por pite ou puntiforme, uniforme, filiforme, por esfoliação, grafítica, em torno de cordão de solda, empolamento pelo hidrogênio, dezincificação, intergranular (intercristalina) essa em especial ocorre entre os grãos da rede cristalina promovendo, assim, um enfraquecimento da estrutura deixando-a susceptível a fraturas quando exposto a solicitações mecânicas. Além dessas, também existe a corrosão intragranular (transgranular) que também se processa nos grãos da rede cristalina e atua destruindo a resistência mecânica do metal, definida assim como corrosão sob tensão fraturante (Gentil, 1996). Nas **Figuras 13, 14, 15, 16 e 17** é possível observar as formas de corrosão caracterizadas pela sua aparência. Segundo Gentil (2022) reconhecer a aparência do tipo de corrosão é importante, pois a partir dessa identificação é possível inferir qual mecanismo corrosivo está ocorrendo e principalmente qual o método de proteção mais adequada para aquele material naquela situação.

Figura 13 - Formas de corrosão segundo a morfologia: I - Uniforme; II - Em Placas; III - Em placas, formando uma fenda; IV - Trecho de tubo de aço inoxidável AISI 304 com corrosão sob tensão fraturante em meio de cloreto.



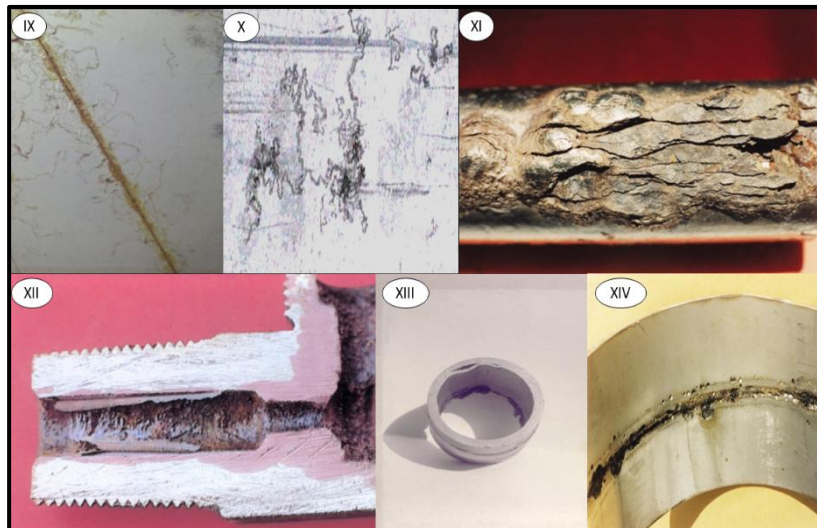
Fonte: GENTIL, 2022.

Figura 14 - Formas de corrosão segundo a morfologia: V - Puntiforme ou por pite; VI - Alveolar; VII - Intergranular; VIII – Transgranular.



Fonte: GENTIL. 2022.

Figura 15 - Formas de corrosão segundo a morfologia: IX e X - Filiforme; XI - Esfoliação do Aço Carbono; XII - Dezincificação; XIII - Empolamento por H_2 ; XIV - Corrosão em torno do cordão de solda.



Fonte: GENTIL, 2022.

A corrosão gráfitica, especialmente, é importante pois é um tipo de corrosão que ocorre no ferro fundido (Gentil, 1996) – concentração de Carbono superior a 2,11% em massa (Chiaverini, 2005) – e os produtos de corrosão do ferro são separados do carbono, que agora estará na forma de grafite, dando um aspecto negro a estrutura metálica. Nas **Figuras 16 e 17** é possível inferir esse aspecto escuro na estrutura metálica que está sendo oxidada nessa forma.

Figura 16 - Corrosão Grafítica: a parte escura é devido ao carbono que se separou da estrutura de ferro fundido que sofreu oxidação.



Fonte: GENTIL, 2022.

Figura 17 - Corrosão Grafítica que ocorre em Ferro Fundido - Teor maior que 2,11% de Carbono - caracterizada pelo aspecto escuro (carbono na forma de grafite).



Fonte: Engquimicasantosp

3.4 Termodinâmica e Cinética da Corrosão:

A tabela de potenciais de eletrodo-padrão elucida a possibilidade das reações de oxirredução ocorrerem, mas não traz nenhuma relação referente a velocidade das reações de oxidação, ou seja, a medida de potencial é relacionada a termodinâmica, e não a cinética (Gentil; Carvalho, 2022). Além disso, os potenciais da tabela podem variar, dado que as condições padrões utilizadas (1M, 298K, 1 bar) podem ser alteradas durante a reação, principalmente a concentração dos eletrodos que serão consumidos ou formados. Nesse caso, em eletrodos reversíveis utiliza-se a equação de Nernst para calcular o potenciais de acordo com as atividades (Atkins; Jones, 2006) e no caso de eletrodos irreversíveis, mais frequentes em reações de

corrosão, são estabelecidos valores empíricos, pois o potencial real depende de vários fatores como a magnitude das correntes para o equilíbrio, número de reações paralelas, formação de películas, formação de íons complexos, impurezas da solução, variação de temperatura do meio, e a pressão do ambiente (Gentil; Carvalho, 2022).

Classificadas em dois tipos, velocidade média e velocidade instantânea: os dados de velocidade da corrosão são de grande interesse para a cinética da reação, por exemplo: para estimar a vida útil de um material metálico, utiliza-se a velocidade média de corrosão. E no caso da velocidade instantânea, ela é útil para a determinação, por exemplo, da necessidade da diminuição ou aumento da concentração de um inibidor em um momento específico (Gentil; Carvalho, 2022).

Para estimar a velocidade média, utiliza-se a perda de massa do metal em determinado tempo exposto àquele ambiente, ou a variação da concentração dos íons metálicos em solução durante determinado intervalo de tempo, utilizando as dimensões $M.L^{-2}.t^{-1}$ ou $L^{-2}.t^{-1}$, unidades de $massa.área^{-2}.tempo^{-1}$ e $área.temp^{-1}$, respectivamente. Enquanto que para estimar a velocidade instantânea, utiliza-se a Lei de Faraday para relacionar a perda de massa com corrente de corrosão naquele instante t determinado. Portanto, determinar a corrente elétrica de corrosão é mensurar a velocidade de corrosão (Gentil; Carvalho, 2022).

Em relação ao fenômeno de polarização NUNES, (2007, p. 28) define:

Polarização é a modificação do potencial de um eletrodo devido a variações de concentração, sobrevoltagem de um gás ou variação de resistência ôhmica. Se não houvesse o efeito do fenômeno de polarização, as correntes entre anodos e catodos seriam muito mais elevadas, à semelhança de um quase curto-circuito, aumentando muito a velocidade do processo corrosivo. Graças à existência destes fenômenos, as taxas de corrosão observadas na prática são substancialmente inferiores àquelas que ocorreriam caso as pilhas de corrosão funcionassem ativamente em todas as condições dos processos corrosivos.

Em suma, os fatores de influência na velocidade da corrosão são: passivação da superfície, polarização, concentração de oxigênio (aeração do meio corrosivo), pH do eletrólito (em meios básicos grande parte dos metais passivam-se, com exceção dos anfóteros), temperatura (aumento da temperatura diminui a resistividade do eletrólito) e velocidade do fluido com eletrólito, em relação ao metal (Gentil; Carvalho, 2022).

3.5 Classificação, Métodos e Características da Proteção Anticorrosiva:

Os processos eletroquímicos estão presentes na maioria das formas de corrosão, e a eficiência dos inibidores é diretamente ligada ao potencial eletroquímico do metal a ser protegido, além de outros fatores como o pH e a presença de outros componentes no ambiente corrosivo (Kuznetsov; Mercer; Thomas, 1996). Segundo Gentil (1996) para a implementação de um método adequado para a prevenção da corrosão deve ser levado em consideração o material metálico, o meio corrosivo que está exposto, além das condições operacionais que o material estará sendo solicitado. Destacando que a mesma pode ser considerada uma reação de superfície, consequentemente é possível considerar que ela pode ou não ser controlada pelos próprios produtos da reação (Gentil, 1996). No caso do ferro, em solução aquosa, por exemplo, o H^+ gerado na formação do Óxido de Ferro III é utilizado como catalisador na formação do Fe^{+2} do início da reação do ferro com o oxigênio (Atkins; Jones, 2006). A escolha do material utilizado deve ser feita levando em consideração a própria resistência inerente do material àquele meio corrosivo e também considerando os métodos de proteção anticorrosiva. Pois o controle da corrosão tem como parâmetro principal o controle da sua velocidade. No caso da corrosão eletroquímica, o intuito é atenuar a intensidade das pilhas de corrosão, e para a corrosão em altas temperaturas o objetivo é controlar a expansão da película protetora, bloqueando a interação do metal e o meio corrosivo (Nunes, 2007). Nessa situação, de bloquear as reações de corrosão, o desempenho do inibidor está diretamente ligado à forma com que a molécula adere a superfície do metal, sendo a sua eficácia dependente da interação inibidor-superfície (Obot; Macdonalds; Gasem, 2015). Além da interação, entre a superfície e inibidor, são utilizadas para aumentar a resistência mecânica e a resistência à corrosão: a formação de ligas metálicas, que tem grande utilidade para conferir características específicas ao material (Callister, 2002). Consoante NUNES (2007), o nível de resistência à corrosão pode ser definido no início do projeto e utilizar de várias técnicas, entre elas o uso de revestimentos, o uso de inibidores de corrosão, a modificação do meio que o metal está inserido, o uso de proteção catódica, entre outras; e todas essas técnicas são baseadas na promoção da passivação da superfície do material (formação do seu óxido na superfície metálica) ou da polarização do material.

Nesse sentido, os inibidores podem ser classificados em: Inorgânicos e Orgânicos. No caso dos inorgânicos, a sua ação, na maioria das vezes, é de apassivar a superfície do metal. Em contrapartida, os inibidores orgânicos são de adsorção, com alta eficiência de proteção, além de possuírem pouca agressividade ao meio ambiente (Quraishi; Chauhan; Saji, 2020). No que

tange os inibidores inorgânicos, a formação de películas protetoras (passivação) é o fator crucial para a definição de um material metálico resistente a corrosão química, nesse caso considerando, também, a temperatura do meio e é claro o tipo de ambiente corrosivo. No caso do aço (liga ferro-carbono), a adição de alguns elementos aumenta a sua resistência à oxidação, são eles o Cr, Ni, Mo, Nb, Al, Si, P e Ti sendo o Cromo, Níquel e Molibdênio os principais. Em ligas ferrosas com altas concentrações de Níquel, Cromo, e eventualmente Molibdênio, são os ditos aços inoxidáveis e são resistentes a grande parte dos ambientes. Em contrapartida, os com baixo teor de Cr, Ni, na ausência de Mo, são sensíveis a concentrações de íons halogenetos, principalmente o cloreto, devido à quebra da passividade do óxido presente na superfície (Nunes, 2007).

3.5.1 Inibidores Orgânicos: Moléculas Orgânicas como Método Anticorrosivo

Especialmente utilizada em meios líquidos e em circuitos fechados (Nunes, 2007), em relação as ações das moléculas de inibidores, há várias formas de atuação dessas estruturas na superfície metálica, são elas: a adsorção dessas estruturas na superfície agindo como uma barreira protetora, nesse caso agindo fisicamente; pode também alterar a energia de ativação da barreira das reações catódicas ou anódicas das reações de corrosão do metal; pode transferir elétrons para os orbitais *d* desocupados que esses átomos metálicos possuem; além de formar ligações coordenadas com os óxidos produzidos no processo de passivação desse metal, nesse caso compartilhando elétrons para um local específico da adsorção; e ainda podem aceitar elétrons, compartilhados pela superfície metálica, nos seu orbitais antiligantes (Obot; Macdonald; Gasem, 2015).

Conforme KUZNETSOV; MERCER; THOMAS, (1996) a maioria dos meios corrosivos ocorrem em pH neutro, principalmente as reações que ocorrem naturalmente. Considerando que um dos principais fatores de proteção do metal é a passivação e o ambiente mais comum ocorre em pH próximo de neutro, os inibidores mais comumente utilizados são compostos inorgânicos com características oxidantes (cromatos, nitratos) ou com capacidade de formar filmes de sal com baixa solubilidade na superfície do metal. Em contrapartida, admite-se que os compostos orgânicos inibem o processo corrosivo em ambientes ácidos, como resultado da adsorção na superfície, mas são ineficazes em soluções neutras. Na qual o principal agente de passivação são as estruturas que possuem em sua composição o oxigênio, no caso do solvente: água (Kuznetsov; Mercer; Thomas, 1996). Além disso, para KUZNETSOV; MERCER; THOMAS, (1996) a capacidade dos compostos orgânicos de prevenir a despassivação local de metais é subestimada.

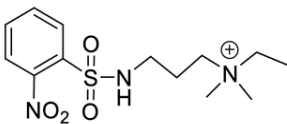
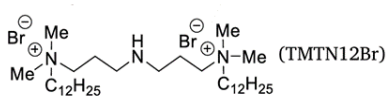
Seu desempenho de inibição está correlacionado com sua estrutura química e propriedades físico-químicas, como a natureza dos grupos funcionais, densidade eletrônica nos átomos doadores, caráter do orbital p e estrutura eletrônica molecular. A inibição é atribuída principalmente à adsorção e formação de uma película protetora de barreira. Entre os vários inibidores orgânicos, a melhor classe disponível talvez sejam os compostos heterocíclicos. Compostos orgânicos com heteroátomos como Oxigênio, Nitrogênio e Enxofre apresentam maior basicidade e densidade eletrônica e, portanto, atuam como melhores inibidores (Quraishi; Chauhan; Saji, 2020, p. 2).

Para QURAISHI; CHAUHAN; SAJI, (2020) uma adsorção química eficiente pode acontecer caso um par de elétrons não-ligantes dos heteroátomos (agem como nucleófilos) estejam prontamente disponíveis para compartilhamento com a superfície metálica (agem como eletrófilos). Além do mais, em caso de ambientes ácidos ou básicos, esses átomos com elétrons disponíveis podem sofrer protonação e desprotonação, consequentemente adquirindo carga positiva ou negativa. E isso pode levar a aceitação de elétrons dos átomos do metal, por meio da doação de retorno, ou a doação de elétrons para a superfície metálica. Para MERT; GÜNGÖR; DOĞRU MERT,(2024) a polarizabilidade do composto também influencia na capacidade de interação entre o inibidor e a superfície metálica, nessa relação são desejáveis altos valores de polarizabilidade para aumentar a eficácia do inibidor de corrosão. Sob essa ótica, as características geométricas das estruturas também possuem relevância na atuação do inibidor. Nesse caso, de maneira geral, o tamanho da molécula é um parâmetro positivo, no qual quanto maior é a molécula, maior a eficácia do inibidor. Entretanto, o aumento do tamanho da estrutura diminui sua solubilidade e consequentemente sua eficiência de proteção, sendo, portanto, um ponto a ser analisado com a devida parcimônia no design de moléculas inibidoras (Verma et al., 2021a). Ainda nos trabalhos desenvolvidos por VERMA et al, (2021) o autor aponta que o efeito eletrônico molecular tem grande influência na capacidade de adsorção, sendo preferíveis na modelagem estrutural: moléculas planares em detrimento das verticais; anéis aromáticos de preferência com heteroátomo com pares de elétrons não-ligantes; extensa conjugação das ligações, por meio de ligações duplas e grupos funcionais polares, além dos anéis; o uso de substituintes doadores de elétrons em detrimento dos grupos retiradores de elétrons; e, por fim, a presença de ligações múltiplas.

3.6 Compostos Nitrogenados, Aminas, Chalconas, Bases de Schiff e Iminochalconas como Inibidores de Corrosão e efeitos da adição de átomos de halogênio na Estrutura Orgânica.

Atualmente, a maioria dos inibidores são aminas ou compostos heterocíclicos que formam uma camada com o heteroátomo ancorado na superfície metálica, centro da adsorção, e com calda hidrofóbica de hidrocarbonetos que fica na direção da fase aquosa (Obot; Macdonald; Gasem, 2015). Ademais quanto maior a cadeia carbônica da fase hidrofóbica, maior será a eficácia do inibidor, levando em consideração que a partir de determinado comprimento a cadeia irá influenciar na solubilidade do inibidor, exigindo parcimônia na determinação das fases hidrofóbicas e hidrofílicas (Verma et al., 2021a). Nesse sentido o heteroátomo, possuidor de pares de elétrons não-ligantes, participa diretamente do processo de adsorção formando ligações coordenadas com os orbitais **d** dos átomos metálicos da superfície (Verma et al., 2021a). Além disso, deve-se considerar, também, a eletronegatividade desses heteroátomos, sendo esperado que as ligações coordenadas sejam mais eficazes e eficientes em átomos com menor eletronegatividade: comumente o potencial inibitório segue a tendência **P** > **S** > **N** > **O** (Verma et al., 2021a). No qual apresentam os seguintes valores de eletronegatividade: $\chi = 2.2; 2.6; 3.0; 3.4$ eV respectivamente (Atkins; Jones, 2006). VERMA et al, (2021) afirma, também, que os mecanismos da adsorção podem ser químicos ou físicos, mas em grande parte dos compostos orgânicos há a atuação das duas formas, a chamada fisicoquimissorção. A seguir, na **Figura 18**, exemplos de estruturas nitrogenadas ou ainda com a presença de enxofre e oxigênio com altas taxas de eficiência anticorrosiva. Logo, pode ser

Figura 18 - Exemplos de estruturas nitrogenadas inibidoras de corrosão com alta taxa de eficiência anticorrosiva em testes de perda de massa.

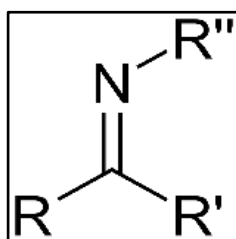
MOLÉCULA DO INIBIDOR	CONCENTRAÇÃO	METAL/ELETRÓLITO (TEMPERATURA)	EFICIÊNCIA (%)	
	0.5 mM	Q235 MS/15 % HCl (30 °C)	93.1	(Alnajjar; Abd El-Lateef, 2021)
 (TMTN12Br)	3 mM	AISI 304 SS/3 M HCl (25 °C)	98.0	(Pakiet et al., 2018)

Fonte: Adaptado Alnajjar; Abd El-Lateef, 2021; Pakiet et al., 2018;

evidenciado que o uso de aminas e compostos com moderada eletronegatividade podem contribuir para a criação de estruturas com grande relevância para área de corrosão.

Para MERT; GÜNGÖR; DOĞRU MERT, (2024) o uso de inibidores deve considerar a vulnerabilidade do composto à hidrólise, em ambientes aquosos, reduzindo a eficácia do inibidor no decorrer do tempo. Além disso, em altas temperaturas ou condições extremas de pH, alguns inibidores com as chamadas bases de Schiff, em sua estrutura, apresentam instabilidade comprometendo a sua atuação a longo prazo. Em suma inibidores verdes, bases de Schiff e corantes são inibidores limitados pelas condições do meio (Mert; Güngör; Doğru Mert, 2024). Nesse sentido, corroborando com as afirmações sobre a temperatura, VERMA et al, (2021) também afirma que a mesma é uma influência negativa nos processos corrosivos, uma vez que o seu aumento acelera o processo de reação de corrosão e diminui a eficiência do inibidor, pois além de atuar no fornecimento de energia para as reações – energia de ativação, a temperatura também influi na diminuição das forças atrativas do adsorvente e a superfície metálica (Verma et al., 2021). Sob essa ótica, o inibidor utilizado deve considerar também o pH do meio que está inserido, uma vez que o aumento da temperatura, em ambientes fortemente ácido ou básico, pode conduzir a rearranjos e fragmentações catalisadas, prejudicando a atuação dessa molécula como inibidora de corrosão (Verma et al., 2021b). A seguir na **Figura 19** a representação da estrutura de uma base de Schiff citada anteriormente.

Figura 19 - Base de Schiff com a presença do grupo C=N é chamado de ligação imínica ou azometínica.

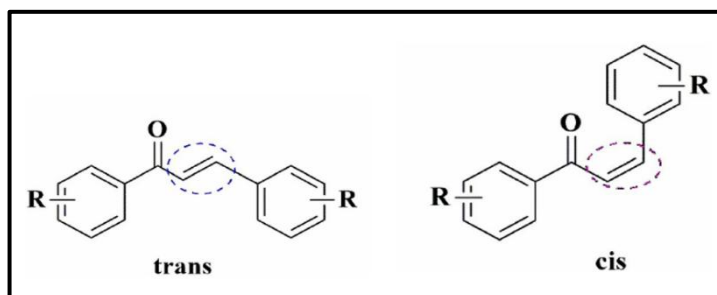


Fonte: O autor

Ademais, outra estrutura que tem se destacado no campo dos inibidores são as chalconas da família dos flavonóides, que são, em geral, subprodutos das reações de condensação de acetofenonas e aldeídos aromáticos (Sehrawat et al., 2024). Além disso, têm ampla aplicação sendo utilizadas nos campos biológicos e farmacológicos, além de serem promissoras na área de inibidores de corrosão por serem estruturas de baixa toxicidade (Sehrawat et al., 2024). Essas moléculas, são anéis aromáticos ligados por duplas conjugadas formando um sistema carbonílico α,β insaturado, (Menezes et al., 2025). As chalconas podem ser encontradas na

natureza ou podem ser sintetizadas apresentando uma grande versatilidade na sua atuação (Menezes et al., 2025). Na **Figura 20** é possível observar a representação estrutural da molécula de chalcona genérica.

Figura 20 - Representação estrutural de uma molécula de Chalcona com a presença de anéis aromáticos conjugados com grupos doadores e com ligações insaturadas.



Fonte: Adaptado Menezes et al., 2025

Nesse contexto, devido ao uso massivo de metais nas indústrias, a busca por novos inibidores tem se tornado constante na área de corrosão, e as chalconas têm apresentado grande aplicação como proteção anticorrosiva em virtude da sua versatilidade (Sheetal et al., 2024). Essas estruturas são capazes de formar uma variedade de compostos com características específicas para casa uso. Elas podem sofrer adições nucleofílicas, reduções, ciclizações, além da substituição de grupos funcionais (Sheetal et al., 2024). Às suas características inibitórias podemos atribuir à disponibilidade de insaturações, à nuvem dos anéis aromáticos e à presença de heteroátomos (Sheetal et al., 2024). Nesse sentido as moléculas de chalconas, por possuírem elétrons π disponíveis devido aos seus anéis aromáticos, ligações conjugadas e heteroátomos são propícias a serem protonadas em ambientes ácidos, altamente corrosivos aos metais (Sehrawat et al., 2024). Essa protonação é capaz de carregar negativamente a superfície do metal levando a interações eletrostáticas que favorecem a adsorção física do inibidor orgânico na superfície do metal (Sehrawat et al., 2024). Por outro lado, a adsorção química nessa estrutura é favorecida pelos heteroátomos que compartilham seus pares de elétrons não ligantes, pela doação de densidades eletrônica dos elétrons π dos sistemas aromáticos e, ainda, pela doação de densidade eletrônica das ligações conjugadas, todos esses elétrons irão atuar formando uma ligação coordenada com os orbitais **d** vazios do metal. E em adição a esse compartilhamento direto, existirá também o compartilhamento reverso de elétrons devido à alta densidade eletrônica na superfície do metal, que por sua vez irá compartilhar elétrons do seu orbital **d**, agora ocupado, para os orbitais anti-ligantes vazios da molécula de inibidor. (Sehrawat et al., 2024). Na **Figura 21** temos exemplos de moléculas de chalconas e suas

respectivas eficiências em ensaios de perda de massa apontando para resultados promissores no uso dessas estruturas como inibidores de corrosão.

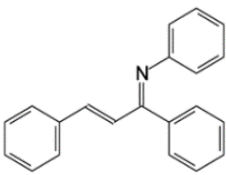
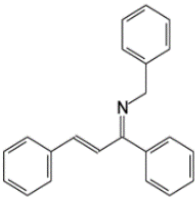
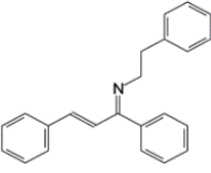
Figura 21 - Exemplos de Chalconas utilizadas como inibidores e suas respectivas eficiências inibitórias (%) para ensaio de perda de massa.

INIBIDOR	Metal	C (M)	T(°C)	EFICIÊNCIA (%)	REF
3-(4-(dimetil amino)fenil) -1-(4-hidroxifenil) prop-2-en-1-one (9×10^{-6} M)	Aço Carbono	HCl 1M	25	75	(Fouda et al., 2013)
3-(3-hidroxifenil)-1-(4 hidroxifenil)prop-2-en-1-one (9×10^{-6} M)	Aço Carbono	HCl 1M	25	64,3	(Fouda et al., 2013)
1-(4-hidroxifenil)-3-fenilprop-2-en 1-one (9×10^{-6} M)	Aço Carbono	HCl 1M	25	57,1	(Fouda et al., 2013)
(E)-3-(4-(dimetilamino) fenil)-1 fenilprop-2-en-1-one, (INH-1) (25×10^{-6} M)	Aço Macio	HCl 1M	35	91,73	(Verma et al., 2014)
N,N-dimetil-4-(3-fenil-4,5-diidroisoxazol-5-il)anilina (INH-2) (25×10^{-6} M)	Aço Macio	HCl 1M	35	92,6	(Verma et al., 2014)
6-(4-(dimetilamino)fenil)-4-fenil-5,6-di-hidro-4H-1,3-oxazin-2-amina (INH-3) (25×10^{-6} M)	Aço Macio	HCl 1M	35	96,08	(Verma et al., 2014)

Fonte: Adaptado Fouda et al., 2013; Verma et al., 2014;

Considerando os estudos sobre compostos nitrogenados, aminas, bases de Schiff e chalconas como inibidores de corrosão, Carlos et al., (2021) desenvolveu seus trabalhos, com base nessas estruturas, unindo as características das aminas, bases de schiff e das chalconas em apenas uma forma estrutural de inibidor, dando origem a molécula de iminochalconas. Na **Figura 22** é possível observar a estrutura geométrica da molécula utilizada no trabalho, a concentração utilizada do inibidor, o metal da superfície utilizada nos testes, o eletrólito utilizado e a temperatura do meio, e finalmente a eficiência de inibição (%) da corrosão em testes de espectroscopia de impedância eletroquímica.

Figura 22 - Estruturas Químicas das Iminochalconas utilizadas.

MOLÉCULA DO INIBIDOR	CONCENTRAÇÃO	METAL/ELETROLITO (TEMPERATURA)	EFICIÊNCIA (%)
 IM-A	1.0×10^{-2}	AÇO CARBONO AISI 1020/HCL 1 MOL/ 30°	86
 IM-B	1.0×10^{-2}	AÇO CARBONO AISI 1020/HCL 1 MOL/ 30°	92
 IM-F	1.0×10^{-2}	AÇO CARBONO AISI 1020/HCL 1 MOL/ 30°	96

Fonte: Adaptado Carlos et al., 2021

3.6.1 Efeito da adição de Halogênio na inibição da corrosão

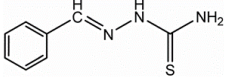
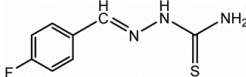
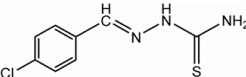
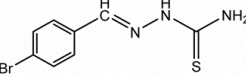
Diante de todo o exposto, com intuito de otimizar, ainda mais, a eficiência do inibidor, estudos foram feitos sobre o efeito da substituição na capacidade inibitória das moléculas utilizando grupos doadores e retiradores de elétrons como $-\text{NO}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{NH}_2$, $-\text{CH}_3$, além de halogênios (Dadou et al., 2024). Nesse sentido, o uso de substituintes doadores de elétrons em desfavor dos grupos retiradores de elétrons é recomendado. Portanto, deve-se considerar, também, a eletronegatividade dessa estrutura, sendo esperado que as ligações coordenadas sejam mais eficazes em átomos com menor eletronegatividade (Verma et al., 2021b). O átomo de halogênio atua estabilizando, por exemplo, a amina (não protonada) com sua capacidade de atração eletrônica, assim como o cátion protonado com efeito mesomérico positivo (Stupnišek-Lisac; Brnada; Mance, 2000). Sob essa ótica, em relação ao cloro e o bromo, a alta eficiência das aminas substituídas com esses halogênios pode ser explicada pelo efeito indutivo negativo e efeito mesomérico positivo, nos processos de adsorção (Stupnišek-Lisac; Brnada; Mance, 2000). Além do mais, a forma geométrica e o efeito estérico podem exercer influência na capacidade de inibição, uma vez que quanto maior o grupo substituinte, maior será a área do metal coberta, sendo capaz de prevenir, assim, o ataque generalizado e no

caso da geometria, esta pode permitir interações laterais entre os grupos substituintes (Wang; Liu; Xin, 2004). Wang; Liu; Xin, (2004) também afirmam que as propriedades inibitórias dependem não apenas do tamanho molecular, mas também da densidade eletrônica ao redor dos centros de adsorção, portanto, a introdução de fortes grupos doadores de elétrons ou, até mesmo, a substituição do H por grupos alquila ou arila aumentam a eficiência da inibição a corrosão, em suma um ótimo inibidor é uma potente base de lewis (Wang; Liu; Xin, 2004).

Nos átomos de halogênio segundo os estudos desenvolvidos por ABDULAZEEZ et al., (2019), pode ser observado uma tendência nas forças de adsorção da mesma molécula substituída por diferentes halogênios, no caso $I > Br > Cl$, ou seja, o composto de iodo possui a energia de adsorção mais negativa, e consequentemente a maior força de adsorção na superfície e, por fim, é o inibidor com maior eficiência dentre os analisados, seguido pelo composto de bromo e depois cloro. Esses resultados corroboram com os estudos de VERMA et al., (2021) e, também, ratificam os a pesquisa desenvolvida por ZHANG et al., (2022) que, além dos halogênios, também considerou o hidrogênio como substituinte. Nesse trabalho, o resultado seguiu a tendência esperada para os halogênios – quanto menor a eletronegatividade do substituinte, maior sua eficiência como inibidor -, assumindo a seguinte ordem: $Br > Cl > F > H$. Sob essa ótica, ZHANG et al., (2022) afirma que as moléculas de tiossemicarbazona de benzaldeído substituídas por halogênio sempre possuem uma eficiência inibitória maior em relação as moléculas não-substituídas. Nesse contexto, o melhor desempenho de eficiência de inibição pode ser atribuído ao efeito de indução ser mais fraco no grupo substituído por bromo em comparação aos demais halogênios (Zhang et al., 2022). A seguir, na **Figura 23**, temos as estruturas de tiossemicarbazona substituídas por H, F, Cl e Br com suas devidas eficiências inibitórias η (%) e na **Figura 24** temos as estruturas de derivados de imidazotiazol substituídas por F e Cl com suas devidas eficiências inibitórias η (%).

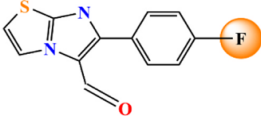
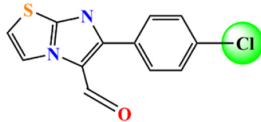
Para KHARBACH et al., (2017) a adição do halogênio aumenta a liberação elétrons, a densidade eletrônica do anel aromático, além de tornar as ligações de elétrons π mais disponíveis para interação com a superfície de metal. Kharbach et al., (2017) também afirma, em seu trabalho, que o bromo apresentou melhor desempenho em relação ao flúor devido à sua densidade eletrônica e a capacidade de liberar elétrons: bromo libera elétrons melhor do que o F. Na **Figura 25**, temos mais um exemplo da forma estrutural que segue a tendência esperada em relação aos halogênios.

Figura 23 - Estruturas Moleculares de derivados de Tiossemicarbazonas de Benzaldeído utilizadas como inibidores de corrosão e suas respectivas eficiências inibitórias.

ESTRUTURA MOLECULAR	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO - η (%)	CONDIÇÕES OPERACIONAIS utilizadas para determinação da Eficiência Inibitória - η (%)
	93,9%	- Concentração Molar do Inibidor: 400 μM; - Teste: Ensaio de Perda de Massa; - Metal: Aço macio ou doce (baixa % de carbono); - Agente Corrosivo/Eletrólito: HCl 1M - Temperatura do meio: 333K
	94,3%	
	96,1%	
	96,7%	

Fonte: Adaptado Zhang et al., 2022

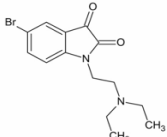
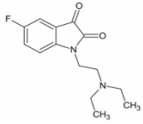
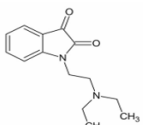
Figura 24 - Estruturas Moleculares de derivados de imidazotiazol utilizadas como inibidores de corrosão e

ESTRUTURA MOLECULAR	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO - η (%)	CONDIÇÕES OPERACIONAIS utilizadas para determinação da Eficiência Inibitória - η (%)
	86%	- Concentração Molar do Inibidor: 0,001 M; - Teste: Ensaio de Perda de Massa; - Metal: Aço macio ou doce (baixa % de carbono); - Agente Corrosivo/Eletrólito: HCl 1M - Temperatura do meio: 308K
	90%	

Fonte: Adaptado Dadou et al., 2024

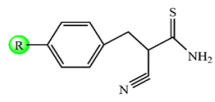
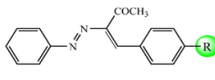
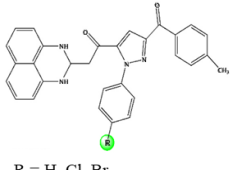
Em seu trabalho, Dadou et al., (2024) afirma que a adição de halogênio, devido ao efeito indutivo, estabiliza as cargas negativas do inibidor, aumentando sua adsorção e consequentemente a sua eficácia. Entretanto, cabe-se salientar que esse efeito benéfico depende de uma gama de fatores, como: posição do grupo substituinte, a própria espécie substituinte, o metal que está sendo adsorvido e o meio que está inserido. Na **Figura 26** temos algumas moléculas de inibidores que apresentam diferentes eficiências de inibição (η - %), de acordo com o substituinte.

Figura 25 - Estruturas Moleculares de derivados de Isatina utilizadas como inibidores de corrosão e suas respectivas eficiências inibitórias

ESTRUTURA MOLECULAR	EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO - η (%)	CONDIÇÕES OPERACIONAIS utilizadas para determinação da Eficiência Inibitória - η (%)
	93,5%	- Concentração Molar do Inibidor: 1 mM; - Teste: Espectroscopia de Impedância Eletroquímica - EIS; - Metal: Aço Carbono (baixa % de carbono); - Agente Corrosivo/Eletrólito: HCl 1M - Temperatura do meio: 303K
	90,6%	
	88,8%	

Fonte: Adaptado Kharbach et al., 2017

Figura 26 - Estrutura substituída com diferentes grupos funcionais e sua respectiva ordem de eficiência inibitória.

ESTRUTURA MOLECULAR	ORDEME EFICIÊNCIA DE INIBIÇÃO - η (%)	CONDIÇÕES OPERACIONAIS utilizadas:	REF.
 R = OCH ₃ , CH ₃ , Cl, Br, NO ₂	OCH ₃ > CH ₃ > Cl > Br > NO ₂	Cu/ 2M HNO ₃	Fouda; Mohamed; Mostafa, (1998), apud Dadou et al., (2024)
 R = CH ₃ , Cl, H, OCH ₃ , Br	OCH ₃ > CH ₃ > H > Br > Cl	Fe/ 1M HCl	Hamani et al., (2014)
 R = H, Cl, Br	Br > H > Cl	Fe/ 1M HCl	Uğuz et al., (2022)

Fonte: Adaptado Fouda; Mohamed; Mostafa, (1998), apud Dadou et al., (2024); Hamani et al., (2014); Uğuz et al., 2022

Outrossim, diante da necessidade de melhoria contínua, pesquisadores também desenvolveram trabalhos sobre a influência da posição do substituinte na eficiência inibitória de uma molécula. Nos trabalhos desenvolvidos por Fu et al., (2025) os testes de eficiência apontam que o composto substituído na posição *para* obteve um sensível aumento na sua eficiência inibitória comparado com o composto substituído na posição *meta* – 98.6 e 96.2%,

posições *para* e *meta* respectivamente. Além disso Fu et al., (2025) acrescenta que a energia de ativação da reação do processo corrosivo é maior no composto *para* substituído, seguindo a seguinte ordem $E_{a-Para} > E_{a-meso} > E_{a-não\ substituído}$, concluindo-se que a inclusão dos inibidores eleva a energia da barreira de reação da corrosão. Mesmo em outros metais e inibidores, a posição do grupo substituinte influencia na capacidade inibitória. Usman et al., (2024) fez testes, com alumínio em HCl, e concluiu que a posição de um grupo substituinte – hidroxila – influencia sensivelmente na capacidade do inibidor de corrosão, seguindo a seguinte ordem de eficiência Orto > Para > Meta. Corroborando com os trabalhos desenvolvidos por Danaee et al., (2013) que em seus resultados, utilizando a hidroxila como substituinte, apontaram para seguinte ordem de eficiência de inibição de corrosão Orto > Para > Meta.

3.6.2 Parâmetros Globais e Locais como Indicadores de Reatividade

Para CHATTARAJ, (2009) a reatividade de uma estrutura molecular deve levar em consideração, também, as alterações no potencial e sobretudo nas condições do meio, além da sensibilidade à densidade eletrônica e suas influências nas modificações estruturais. Além disso, CHATTARAJ (2009) também afirma que nos cálculos DFT são levados em consideração índices de reatividade global e local, tais como: Potencial Químico, dureza e as funções de Fukui, que são propriedades derivadas da energia eletrônica e da densidade eletrônica.

As funções de Fukui são utilizadas, especialmente, na teoria do funcional de densidade levando em consideração a densidade eletrônica para prever os sítios mais reativos de uma molécula em reações químicas e podem explicar como e onde as moléculas tendem a reagir, indicando qual região da molécula é mais "sensível" à entrada ou saída de elétrons — ou seja, mostra os lugares mais prováveis para acontecer uma reação. No entanto, a densidade eletrônica, por si só, não pode descrever a reatividade química de uma estrutura molecular, pois há diferentes tipos de perturbações envolvidas com a aproximação de um reagente (Chattaraj, 2009).

3.6.3 Parâmetros Globais

Na **Equação 1**, são definidos os Parâmetros Globais de reatividade: os valores de maciez absoluta (δ), dureza absoluta (η) e eletronegatividade absoluta (χ), definindo como E_{Lumo} (Energia do Orbital não ocupado de menor energia) e E_{Homo} (Energia do Orbital Ocupado de Maior energia).

Equação 1 - Equações de Eletronegatividade absoluta, Dureza absoluta e Maciez absoluta respectivamente.

$(\chi) = \frac{E_{\text{homo}} + E_{\text{Lumo}}}{2}$	$(\eta) = \frac{E_{\text{homo}} - E_{\text{Lumo}}}{2}$	$(\delta) = \frac{1}{2\eta}$
--	--	------------------------------

Fonte: Adaptada de CHATTARAJ, 2009.

Definindo, segundo VOSTA; ELIÁSEK, (1971) a Energia de Ionização (EI) e afinidade eletrônica (EA):

$$EA = -E_{\text{LUMO}}$$

$$EI = -E_{\text{HOMO}}$$

3.6.4 Parâmetros Locais

Além dos parâmetros globais, é possível definir outros índices que auxiliam no entendimento do mecanismo reacional de uma reação química e suas características, como a regio-seletividade. Os parâmetros locais podem ajudar não apenas na compreensão macro das reações, mas também são de grande importância na diferenciação do comportamento reativo de cada átomo da estrutura, nesse sentido a suavidade local e as funções de Fukui são os índices mais comuns utilizados. No que tange as funções de Fukui, essa propriedade está ligada diretamente as mudanças nas funções de densidade influenciadas pelo número de elétrons, considerando um potencial externo constante. Podendo representar, também, uma resposta do potencial químico de um sistema a um potencial externo, sendo que quanto maior o seu valor maior a reatividade do local correspondente (Chattaraj, 2009).

3.7 Adsorção: Isotermas de Langmuir e Adsorção por meio de Sítios Nucleofílicos

Nos processos de adsorção, geralmente, a camada de adsorvente tem uma molécula de espessura (monocamada) e a orientação dessas estruturas comporta-se de maneira bem definida na camada superficial devido ao fato de que a sua manutenção na superfície se deve as forças que existem entre a superfície e os átomos do adsorvente (Langmuir, 1918). Além disso, o modelo de Langmuir considera que uma molécula de adsorvato – no caso do presente trabalho: sítio nucleofílico - ocupa um, e apenas um, sítio do adsorvente e este, além de homogêneo,

possui todos os sítios de adsorção – sítio eletrofílico - equivalentes e em quantidade finita. E por fim, não há nenhuma interação entre as moléculas de inibidor entre si (Langmuir, 1918). A seguir o modelo matemático de adsorção de Langmuir na **Equação 2** e as definições das variáveis nas **Equações 3, 4 e 5**.

Definindo:

K_{ads} = constante de adsorção de equilíbrio

C = concentração do inibidor

Θ = grau de cobertura

R_{ct} = resistência de transferência de carga para o agente inibidor

R_{ct}^0 = resistência de transferência de carga para solução em branco

Equação 2 - Modelo Matemático de Adsorção de Langmuir

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C$$

Donde:

Equação 3 - Equação de definição do grau de cobertura: Θ

$$\theta = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}}$$

Equação 4 - Equação de definição da Constante de Equilíbrio de Adsorção - K_{ads}

$$K_{ads} = \frac{1}{55.5} \exp\left(\frac{-\Delta G_{ads}^0}{RT}\right)$$

Nesse contexto, o valor de $\Delta G^{\circ}_{\text{ADS}}$ pode sugerir o tipo de adsorção que pode acontecer na superfície metálica e, também, sugerir se o processo é espontâneo ou não. Logo, sob essa ótica, em valores muito negativos - $\Delta G^{\circ}_{\text{ADS}} < - 40 \text{ kJ/mol}$ – a variação de energia livre indica quimiossorção, cujo processo está relacionado a transferência e compartilhamento de carga entre o material inibidor e a superfície metálica, em contrapartida valores de $\Delta G^{\circ}_{\text{ADS}} > - 20 \text{ kJ/mol}$ está relacionado ao processo de fisissorção, cujo mecanismo está relacionado à interação eletrostática entre os átomos da superfície metálica e as moléculas do inibidor (Zhang et al., 2022). E em relação a valores intermediários de $\Delta G^{\circ}_{\text{ADS}}$ haverá dois modos de interação entre a superfície e inibidor, a quimiossorção e a fisissorção. Em suma, quanto maior a K_{ads} , maior a capacidade de adsorção e maior a capacidade de inibição anticorrosiva (Zhang et al., 2022) e quanto mais negativa for a variação de energia livre de adsorção mais forte será a ligação entre o metal e o inibidor (Zhang et al., 2022).

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ADS}} < - 40 \text{ kJ/mol} \quad (\text{Quimiossorção})$$

$$-40 \text{ kJ/mol} < \Delta G^{\circ}_{\text{ADS}} < - 20 \text{ kJ/mol} \quad (\text{Quimiossorção} + \text{Fisissorção})$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{ADS}} > - 20 \text{ kJ/mol} \quad (\text{Fisissorção})$$

Para definição da $\Delta G^{\circ}_{\text{ADS}}$, temos **Equação 5**, aonde no que tange a Entropia da adsorção, espera-se que a mesma diminua devido à perda de graus de liberdade após o processo na superfície do metal.

Equação 5 - Equação para definição da Energia Livre de Gibbs de Adsorção

$$\Delta G_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{ads}} - T\Delta S_{\text{ads}}$$

Onde:

T – Temperatura do Meio

$\Delta H^{\circ}_{\text{ADS}}$ – Entalpia de Adsorção

$\Delta S^{\circ}_{\text{ADS}}$ – Entropia de Adsorção

3.8 Estudos Teóricos de Corrosão do Ferro e da utilização de Inibidores: Chalconas, Aminas, Iminas e Iminochalconas.

Segundo OBOT; MACDONALD; GASEM, (2015) tradicionalmente os inibidores de corrosão utilizados eram descobertos por meio de experimentação, através de ensaios de perda de massa, polarização eletroquímica, potenciodinâmica e espectroscopia de impedância eletroquímica, de modo que as estruturas eram modificadas e testadas, levando a centenas de compostos diferentes, além do alto custo e tempo empregado. Porém, com o aprimoramento e uso do DFT (HOHENBERG; KOHN, 1964) (KOHN; SHAM, 1965), as técnicas computacionais se tornaram armas poderosas na investigação de moléculas orgânicas promissoras no combate a corrosão, utilizando propriedades moleculares, eletrônicas e dados de reatividade dos átomos presentes (Obot; Macdonald; Gasem, 2015).

Na análise da eficiência de um inibidor, os principais fatores a serem analisados são: a Energia do Orbital Molecular Ocupado Mais Alto (HOMO) e a Energia do Orbital Molecular Não Ocupado de Menor Energia (LUMO), que são considerados os análogos teóricos do potencial de ionização e da afinidade eletrônica, respectivamente (VOSTA; ELIÁSEK, 1971). Além disso, VOSTA & ELIÁSEK, (1971) também afirma que quanto maior a energia do orbital HOMO e maior a facilidade da molécula compartilhar elétrons, maior será eficiência do inibidor. Ademais, a diferença de energia entre esses orbitais ($\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$), o momento de dipolo (μ), a hidrofobicidade e a hidrofiliicidade são importantes fatores a serem analisados, nesses dois últimos a sua importância é explicada pela formação de micelas (inversa e normal) que irão interagir com o meio e com a superfície metálica. Destaca-se, também, que um estudo completo, sobre inibidores, deve contemplar a interação do inibidor com os óxidos da superfície do metal, com a superfície metálica nua e as propriedades micelares no ambiente global (Obot; Macdonald; Gasem, 2015).

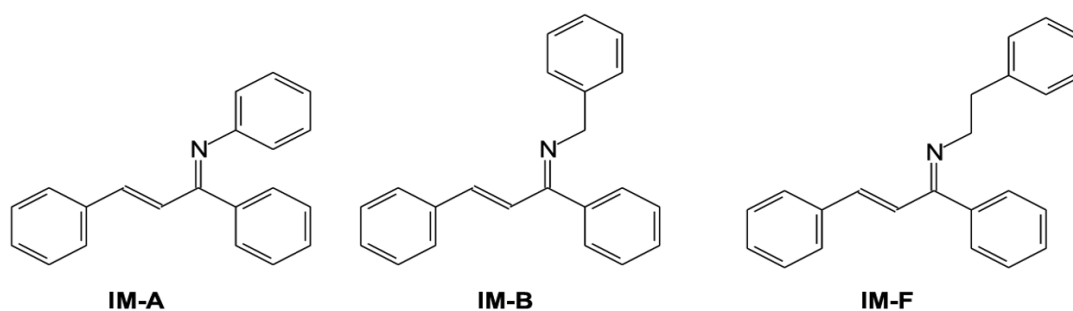
Nos estudos conduzidos por CHEN et al., (2020) os resultados da adsorção das moléculas de Oxigênio molecular (O_2) e Água (H_2O) na superfície metálica (Fe), sugerem que após o processo de adsorção na superfície metálica as ligações entre ferro são enfraquecidas e consequentemente tem o seu comprimento ligeiramente aumentado. Além disso, os mesmos estudos, também, sugerem que o principal produto da interação entre $\text{Fe-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ é o FeOOH , formado pela ligação de hidrogênio entre o $\text{O}_2\text{-H}_2\text{O}$ seguida da dissociação do gás oxigênio e posterior formação do produto – destaca-se que oxigênio e água são os principais responsáveis pela corrosão no ambiente. Logo, a elucidação dos reagentes e produtos de corrosão do Ferro, no nível microscópico, são os pontos iniciais para a pesquisa de novos inibidores anticorrosivos.

Os trabalhos desenvolvidos por MERT; GÜNGÖR; DOĞRU MERT,(2024), sobre inibidores orgânicos no processo de oxidação do ferro, afirmam que a concentração do inibidor é um parâmetro positivo na capacidade de diminuir a velocidade de reação do processo de corrosão, afetando diretamente a cinética. Pois uma vez adsorvidas na superfície do metal, a molécula inibitória atua formando um filme fino e insolúvel, provocando um aumento da resistência à transferência de carga, dificultando os processos eletroquímicos e consequentemente a dissolução do ferro metálico em Fe^{+2} , mesmo em ambientes altamente agressivos com íons Cl presente, como em soluções de HCl. Em contrapartida, após a cobertura efetiva da superfície metálica ser completamente preenchida, não havendo sítios ativos disponíveis, a concentração adicional de inibidor não terá influências significativas do desempenho do anticorrosivo (Verma et al., 2021). Em situações com ambientes ácidos, os átomos com pares de elétrons isolados, como N, S, e O, ou mesmo elétrons π deslocalizados, doam esses elétrons para a superfície metálica. Especificamente para os orbitais d vazios do Ferro. E por isso a presença de grupos funcionais ricos em elétrons são importantes nas estruturas de anticorrosivos. Pois elas adsorvem fisicamente (fisissorção) através de forças de van der waals e fornecem essa carga negativa. Portanto, quanto maior o número de sítios com capacidade de adsorver e compartilhar elétrons com a superfície do metal, e quanto mais forte essa interação, maior será a estabilidade da camada protetora na superfície do metal (Mert; Güngör; Doğru Mert, 2024). Em contrapartida, MERT et. al (2024) também afirma que o tempo de exposição do metal é um parâmetro que diminui a eficácia dos inibidores limitando, assim, a sua atuação. Por outro lado, OBOT; MACDONALD; GASEM, (2015) afirma que dificilmente a adsorção do inibidor será feita na superfície nua do metal, mas sim em uma camada superficial do óxido metálico, pois há grandes possibilidades de haver oxigênio adsorvido naquela superfície. A formação de uma fina camada de óxido metaestável - nanômetros de espessura - fornece estabilidade, e diminui a cinética de reação dos metais reativos (Burstein; Shreir; Jarman, 1994). Nesse contexto, a análise completa sobre a inibição da corrosão se dá analisando os mecanismos reacionais do inibidor substituído nas formas neutra, protonada e complexada (Dadou et al., 2024), além de considerar a formação do óxido metálico que pode formar compostos de coordenação na superfície do metal (Obot; Macdonald; Gasem, 2015).

3.8.1 Cálculos Químicos Quânticos: Parâmetros Eletrônicos

Atualmente, os principais parâmetros quânticos utilizados pela literatura para a definição de um inibidor eficiente são: energias HOMO (Orbital molecular ocupado de mais alta energia) e LUMO (Orbital desocupado de mais baixa energia), $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$, Momento Dipolo (μ), potencial de ionização (EI), afinidade eletrônica (EA), dureza absoluta (η), maciez absoluta (δ), eletronegatividade absoluta (χ) e, por fim, polarizabilidade (α) (Zhang et al., 2022). Nesse sentido, podemos destacar alguns trabalhos teóricos com os respectivos resultados experimentais de eficiência inibitória: na **Figura 27** a forma estrutural e os descritores quânticos calculados e obtidos por CARLOS ET AL., (2021);

Figura 27 - Forma estrutural de Iminochalconas com seus respectivos descritores quânticos e sua eficiência inibitória obtida por meio de EIS – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.



Composto	μ (Debye)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	IP (eV)	EA (eV)	η (eV)	EFICIÊNCIA η (%)
IM-F	5.9248	-6.7924	-3.0531	3.7393	6.7924	3.0531	4.9227	96
IM-B	4.9854	-6.9219	-3.1259	3.7960	6.9219	3.1259	5.0239	92
IM-A	3.1207	-6.7387	-3.2312	3.5074	6.7387	3.2312	4.9850	86

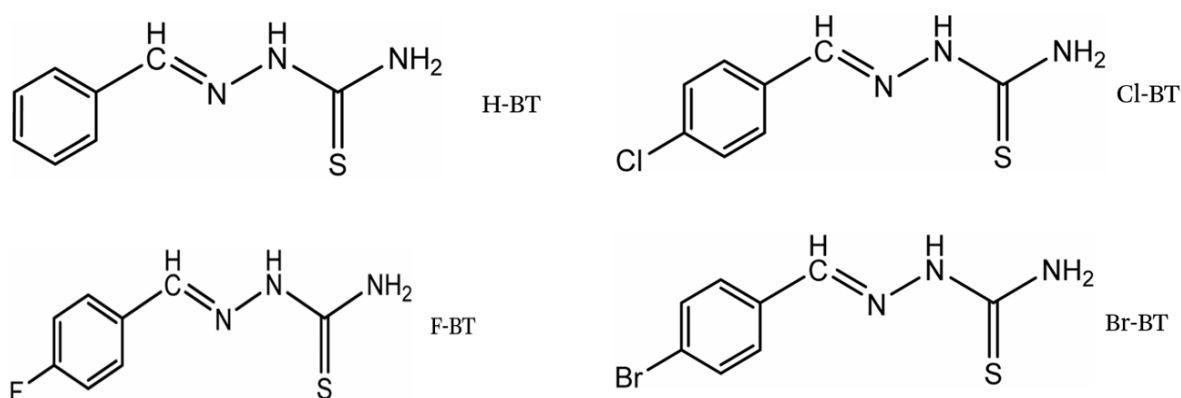
Fonte: Adaptado Carlos et al., 2021

Embora o inibidor mais eficiente tenha sido o IM-F, com 96 % de capacidade inibitória, os valores mais altos de E_{HOMO} foram obtidos com a estrutura IM-A, seguindo a ordem IM-A > IM-F > IM-B. Em relação a E_{LUMO} , é desejável baixos valores desse descritor quântico e a pesquisa desenvolvida, por sua vez, obteve a seguinte ordem IM-F > IM-B > IM-A. Consequentemente, os valores de $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$, seguem a seguinte disposição IM-B > IM-F > IM-A. Sob essa ótica de eficiência, o momento dipolar, que quantifica a polaridade global da forma estrutural, também influi diretamente na eficiência do inibidor cujo valor mais alto indica maior capacidade de adsorção e maior eficiência, a seguir a ordem de momento dipolar obtida no experimento: IM-F > IM-B > IM-A. Já na análise da dureza global, moléculas com alta dureza são pouco polarizáveis e, portanto, possuem dificuldade em deformar sua nuvem

eletrônica, logo é desejável baixos valores de dureza (η), uma vez que inibidores macios interagem melhor, adsorvem mais facilmente e possuem uma maior eficiência inibitória. Por fim, CARLOS ET AL., (2021) conclui, com base nos seus experimentos, que os valores de $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ das espécies IM-B e IM-F são comparáveis, embora o valor de IM-A seja menor, e mais desejável. No quesito momento dipolo, os seus valores seguem a tendência de eficiência obtida nos testes experimentais em um processo movido por carga. E no que tange a $\Delta G^{\circ}_{\text{Ads}}$, os valores obtidos corroboram com o valor experimental em relação ao IM-F – este possui o valor mais negativo dentre os analisados, ou seja, o maior em módulo – apontando assim para uma maior força de adsorção na superfície metálica e, portanto, maior eficiência inibitória.

Na **Figura 28**, temos a estrutura e os descritores obtidos em trabalhos com moléculas halogenadas realizados por ZHANG ET AL., (2022). Nesse trabalho, o autor concluiu que os valores de E_{LUMO} , $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$, dureza global (η), maciez global e eletronegatividade seguem as tendências de eficiência, aonde a molécula substituída por bromo possui a maior eficiência dentre as analisadas (96,7%) e, nos quesitos citados, a mesma possui os melhores valores em relação ao demais – menores valores de E_{LUMO} , $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ e dureza global; maiores valores de eletronegatividade e maciez.

Figura 28 - Estruturas Moleculares de derivados de Tiossemicarbazonas de Benzaldeído, seus parâmetros eletrônicos e a sua eficiência como inibidor de corrosão

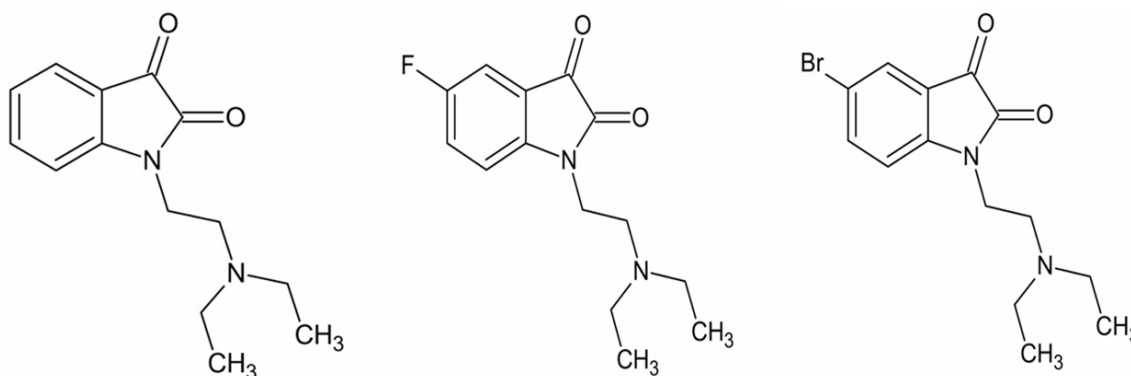


Composto	μ (Debye)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	IP (eV)	EA (eV)	η (eV)	σ (eV ⁻¹)	χ (eV)	EFICIÊNCIA η (%)
Br-BT	3.5006	-6.0839	-2.3565	3.7274	6.0839	2.3565	-0.6783	-1.4744	4.2202	96.7
Cl-BT	3.5031	-6.0782	-2.3364	3.7418	6.0782	2.3364	-0.6682	-1.4966	4.2073	96.1
F-BT	3.7018	-6.0451	-2.2243	3.8208	6.0451	2.2243	-0.6121	-1.6336	4.1346	94.3
H-BT	5.4560	-5.9767	-2.1467	3.8300	5.9767	2.1467	-0.5734	-1.7441	4.0617	93.9

Fonte: Adaptado Zhang et al., (2022)

Dentre os descritores clássicos da química quântica, o momento dipolo traz algumas controvérsias na literatura. Como observado nas **Figuras 27, 28 e 29**, não há um consenso dentre as pesquisas no que tange ao momento dipolo, enquanto os resultados de ZHANG ET AL., (2022) e KHARBACH ET AL., (2017) apontam que quanto maior o momento dipolo, menor sua eficiência; os resultados de CARLOS ET AL., (2021) provam que quanto maior o momento dipolo, maior a eficiência, corroborando com os resultados de Qiang et al., (2021) e com o que amplamente documentado pela literatura (Obot; Macdonald; Gasem, 2015). Seguindo nessa linha, na **Figura 29**, é possível observar a influência do halogênio nas propriedades eletrônicas e na capacidade de inibição da molécula, onde os melhores valores encontrados correspondem ao mais eficiente, com exceção do momento dipolo.

Figura 29 - Estruturas Moleculares de derivados de Isatina e seus parâmetros eletrônicos e a sua eficiência como inibidor de corrosão.



Composto	μ (Debye)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	IP (eV)	EA (eV)	η (eV)	χ (eV)	EFICIÊNCIA η (%)
Br	6,572	-6,134	-3,115	3,019	6,134	3,115	1,51	4,624	93,5
F	6,601	-6,134	-2,874	3,039	6,134	2,874	1,520	4,614	90,6
H	6,838	-6,042	-3,094	3,168	6,042	3,094	1,584	4,458	88,8

Fonte: Adaptado Kharbach et al., (2017)

Diante de todo o exposto, é justificada a escolha da molécula inibidora do presente trabalho. Uma vez que a estrutura apresenta átomo de nitrogênio; ligações conjugadas; anéis aromáticos conjugados com ligações duplas e com pares de elétrons não-ligantes; pares de elétrons não-ligantes disponíveis para ligações com os orbitais **d** da superfície metálica; substituinte halogenado na posição *para* , longa cadeia de hidrocarbonetos – hidrofóbica; sítios nucleofílicos – pares de elétrons disponíveis ; entre outras características desejáveis para o potente inibidor de corrosão.

4. METODOLOGIA: MATERIAIS E MÉTODOS:

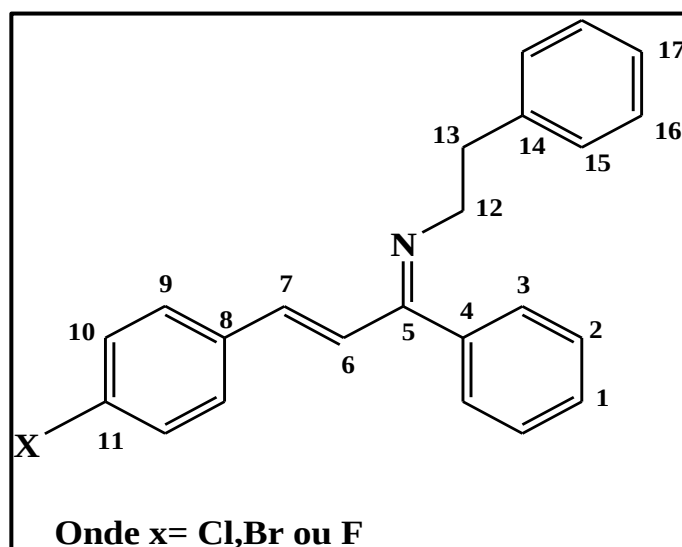
4.1 Otimização de Geometria e Frequência vibracional das Moléculas Inibidoras

Os cálculos teóricos foram feitos baseados na Teoria do Funcional de Densidade (DFT) (Hohenberg; Kohn, 1964) (Kohn; Sham, 1965). Nas moléculas de inibidores de fenil-iminochalconadas halogenadas:

- I. IM-Br (N-[(1Z,2E)-3-(4-bromofenil)-1-fenil prop-2-en-1-ilideno]-2-feniletanamina);
- II. IM-Cl (N-[(1Z,2E)-3-(4-clorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ilideno]-2-feniletanamina);
- III. IM-F (N-[(1Z,2E)-3-(4-fluorofenil)-1-fenilprop-2-en-1-ilideno]-2-feniletanamina);

foram feitos cálculos de otimizações de geometria e frequências vibracionais, no pacote de programas Gaussian G09 (FRISCH et al. 2010). A seguir, na **Figura 30**, a estrutura da molécula analisada nesse trabalho com possíveis propriedades anticorrosivas, a letra X corresponde ao substituinte halogenado: cloro, bromo ou flúor, respectivamente, denotando iminochalcona halogenada neutra como IM-X, onde X é o seu substituinte: IM-Br, IM-Cl e IM-F respectivamente e, no caso das protonadas, IM-XH.

Figura 30 - Representação Estrutural da molécula de uma fenil-iminochalcona halogenada



Fonte: O autor

Primeiramente foram feitas investigações conformacionais pelo método Hartree-Fock (Fock, 1930), utilizando como solvente a água devido à sua constante dielétrica, com o intuito de obter uma geometria inicial que facilitasse o uso de outros funcionais mais robustos e com maior custo computacional. A partir dos cálculos em nível HF, os cálculos foram conduzidos adotando o funcional M06-2X (Zhao; Truhlar, 2008), as funções de base da família DEF2, especificamente a base DEF2-TZVP (Zheng; Xu; Truhlar, 2011; Weigend; Ahlrichs, 2005) e utilizando como solvente a mistura de água e etanol. Nesse caso a solução alcóolica é utilizada como uma hipotética solução do branco e tem como intuito reproduzir as condições experimentais que o material possa ser submetido em caso de síntese e experimentação do inibidor anticorrosivo, considerando que a utilização do material metálico se dá em ambientes com combustíveis, biocombustíveis, fármacos, tanques de armazenamento, sistemas automotivos, entre outros.

Em relação ao funcional utilizado, o M06-2X é altamente indicado para estudos de termodinâmica de grupos principais, cinética e interações não covalentes (Zhao; Truhlar, 2008); Além disso, funcionais híbridos permitem uma maior acurácia na determinação do momento dipolo trazendo resultados aproximados em relação a métodos mais sofisticados como *coupled-cluster* (Hait; Head-Gordon, 2018). Ademais, nos trabalhos realizados por ISHIDA ET AL., (2025), o funcional M06-2X, obteve os melhores resultados, apresentando relativa precisão nas propriedades analisadas. No caso da utilização da base Def2, esse conjunto é um aprimoramento parcial da série Def (*default*), além de, no nosso caso, contar com três funções para descrição dos orbitais de valência (TZP) e uma base de polarização (P) utilizada para todos os elementos **d** (Weigend; Ahlrichs, 2005). Ademais, WEIGEND e AHLRICHS, (2005) também afirmam que um número reduzido de funções de polarização é suficiente para cálculos DFT e que quanto maior o conjunto de bases, melhor será a qualidade dos resultados, seguindo a ordem QV > TZ > DV > SV; e, por fim, a utilização do conjunto de bases Def2-TZVP, no método DFT, é capaz de prover resultados quantitativamente acurados. Logo, nesse trabalho, o conjunto de bases Def2 utilizada em qualidade *triple-zeta* foi empregado com intuito de garantir uma descrição satisfatória da distribuição eletrônica dos inibidores orgânicos, principalmente no que tange as regiões de ataque nucleofílico e eletrofílico, garantindo uma boa correlação entre os parâmetros eletrônicos e a eficiência inibitória, além de manter um custo operacional razoável.

No que tange o solvente, considerando as frações volumétricas de 70% de etanol e 30% de água, e as respectivas constantes dielétricas das substâncias puras, foi então definido o seu valor médio como sendo $\epsilon_m = 35,52$ de acordo com a equação proposta por Jouyban, Soltanpour

e Chan. (Jouyban; Soltanpour; Chan, 2004). A seguir, na **Equação 6**, a equação de cálculo da constante dielétrica, considerando o sistema bifásico, água e etanol, onde ε é a fração volumétrica e ϕ é a constante dielétrica.

Equação 6 - Equação Utilizada na definição do valor médio para a constante dielétrica da mistura

$$\varepsilon_m = \phi_1 \varepsilon_1 + \phi_2 \varepsilon_2$$

Fonte: Jouyban, Soltanpour e Chan, 2004

Em relação aos cálculos, o efeito do solvente foi adicionado considerando o modelo de solvente implícito CPCM (Conductor-Like Polarizable Continuum Model) no qual são considerados os efeitos de polarização, efeitos diretos, e de relaxamento; efeitos indiretos, das moléculas de soluto em face do solvente do meio, com intuito de fornecer um modelo de solvatação eficiente (Barone; Cossi, 1998).

Na otimização de geometria e frequência, a partir de cálculos de varredura variando distâncias, ângulos, diedros e calculando a energia em cada posição, pontos estacionários foram sugeridos e considerados com base no mapeamento da curva de energia potencial - PES, sendo, portanto, o ponto de partida para novas otimizações e análises vibracionais. Nesse sentido, cada inibidor orgânico possuía três possíveis estruturas como pretendentes às formas de menor energia. Logo, em cada molécula de fenetil-iminochalconas halogenadas foram abordados, inicialmente, essas três estruturas neutras e, conseqüentemente, essas mesmas três estruturas protonadas, com carga positiva (nesse caso para reproduzir um ambiente ácido), totalizando 6 estruturas para cada substituinte halogenado (no total foram realizados 18 cálculos de geometrias e frequências vibracionais).

Diante das estruturas otimizadas, foi utilizada a equação de distribuição de Boltzmann da termodinâmica estatística, considerando que a temperatura do sistema é 298,15 Kelvin e R é a constante dos gases ($8,314 \times 10^{-3}$ kJ/(mol.K)), determinando, assim, a fração molar das estruturas entre as três possíveis conformações, nas estruturas neutras e protonadas a partir da sua contribuição para energia livre. Em seguida, considerando as estruturas no estado gasoso – sem a presença de solvente - foram avaliadas as diferenças de energia das estruturas mais estáveis, entre as formas neutra e protonada. Nesse sentido, as energias das moléculas em estado gasoso – Energia do Adsorbato em fase gasosa - são necessárias para o cálculo da Energia de adsorção do sistema.

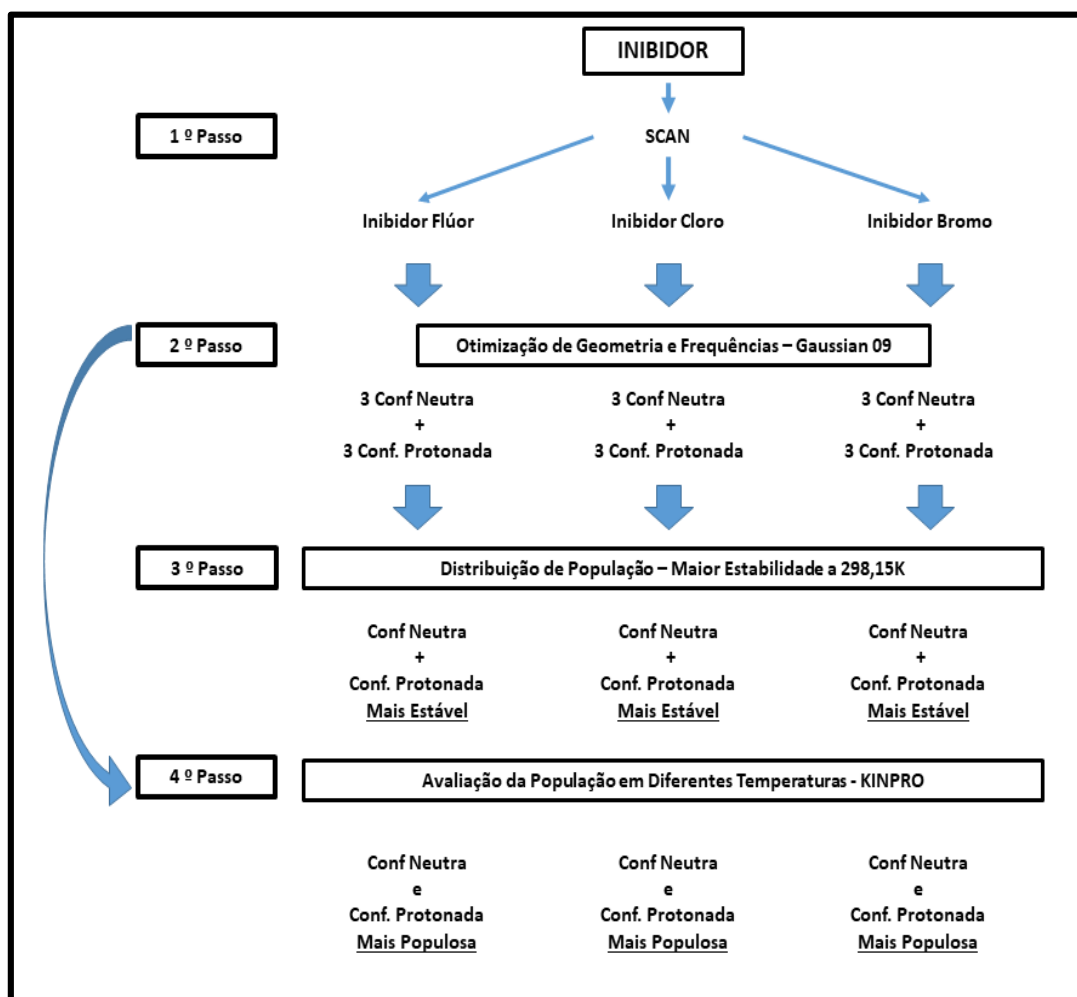
Com o intuito de avaliar a população, em fração molar, das moléculas em relação a temperatura do sistema: foram avaliados a população de cada espécie em T com valores que variam entre 253,15 K até 773,15 K (-20°C até 500°C) utilizando o programa KINPRO (Bauerfeldt et al, 2021) desenvolvido no Grupo de Pesquisa em Cinética Química da UFRRJ. Nessa etapa foi utilizada a **Equação 7** da termodinâmica estatística:

Equação 7 - Equação de Distribuição de Boltzmann

$$X_i(T) = \frac{\exp^{-\frac{G_i}{RT}}}{\sum_i \exp^{-\frac{G_i}{RT}}}$$

Todas as propriedades termodinâmicas foram calculadas usando as equações da Termodinâmica Estatística, adotando como simplificações de cálculos os modelos de gás ideal, oscilador harmônico e rotor rígido (Cramer, 2004). Além disso, outras propriedades importantes foram extraídas dos cálculos como: as energias dos orbitais HOMO e LUMO, momento dipolo, maciez, dureza, cargas e a energia livre, entre outros. Na **Figura 31**, um passo a passo do algoritmo de desenvolvimento do trabalho.

Figura 31 - Passo a Passo das etapas executadas no desenvolvimento de parte do trabalho.



Fonte: O autor

4.2 Funções Fukui

Existem três tipos de funções de Fukui para um sistema, a função relacionada a mudança de densidade eletrônica devido à adição de um elétron (ataque nucleofílico), a remoção de um elétron (ataque eletrofílico) e por último a função relacionada ao ataque radicalar que é definida como a média das duas funções anteriores. Na **Equação 8**, a seguir, a definição das equações de Fukui de um átomo k (genérico) para ataques nucleofílicos, eletrofílicos e radicalares, respectivamente.

No presente trabalho, foram calculadas as cargas de Hirshfeld (Hirshfeld, 1977) sobre os átomos das geometrias convergidas para as definições dos valores das funções de Fukui. Nesse sentido, as cargas de Hirshfeld foram utilizadas devido a sua menor dependência com o conjunto de bases utilizadas (Bultinck et al., 2007; Mehta; Martin, 2024), além de sua partição

ser baseada na densidade do átomo livre, o que as tornam mais estáveis e menos dependente da molécula (Hirshfeld, 1977). Ademais, a seguir as definições de cada termo das equações utilizadas.

$Q_k(N)$: densidade eletrônica da molécula neutra;

$Q_k(N-1)$: densidade eletrônica da molécula com 1 elétron a menos;

$Q_k(N+1)$: densidade eletrônica da molécula com 1 elétron a mais;

Equação 8 - Parâmetro Local de reatividade: Equações de Fukui

$$\begin{aligned} f_k^+ &= q_k(N+1) - q_k(N) \\ f_k^- &= q_k(N) - q_k(N-1) \\ f_k^0 &= \frac{1}{2}[q_k(N+1) - q_k(N-1)] \end{aligned}$$

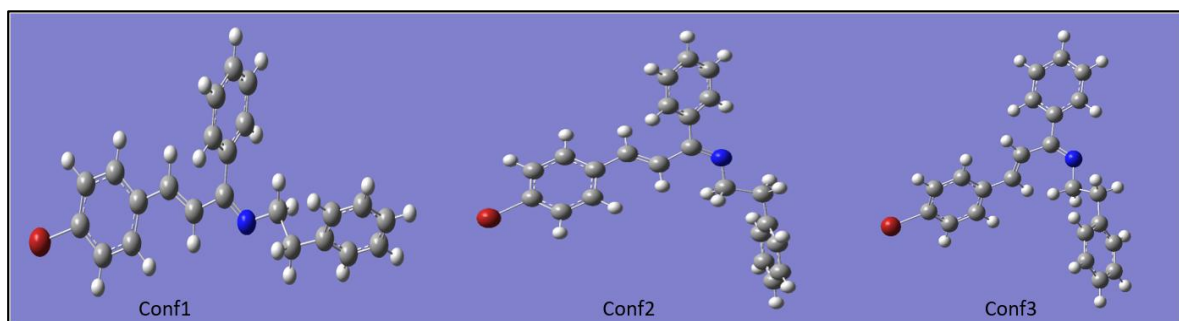
Fonte: CHATTARAJ, 2009.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO:

5.1 Geometrias e Frequências Vibracionais Otimizadas (Protonadas e Desprotonadas)

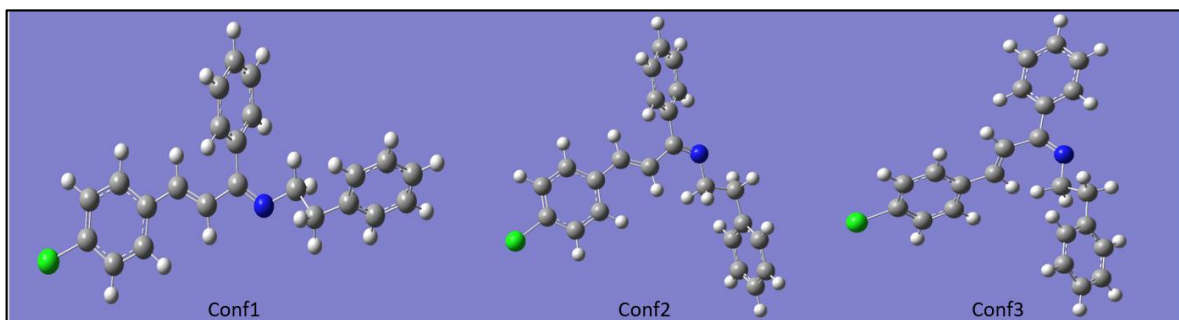
A seguir nas **Figuras 32, 33 e 34** as geometrias de menor energia das moléculas desprotonadas das fenetil-Iminochalconas halogenadas, substituídas por bromo, cloro e flúor (IM-Br, IM-Cl e IM-F) respectivamente, nas suas três supostas geometrias.

Figura 32 - Três conformações obtidas na otimização da molécula IM-Br.



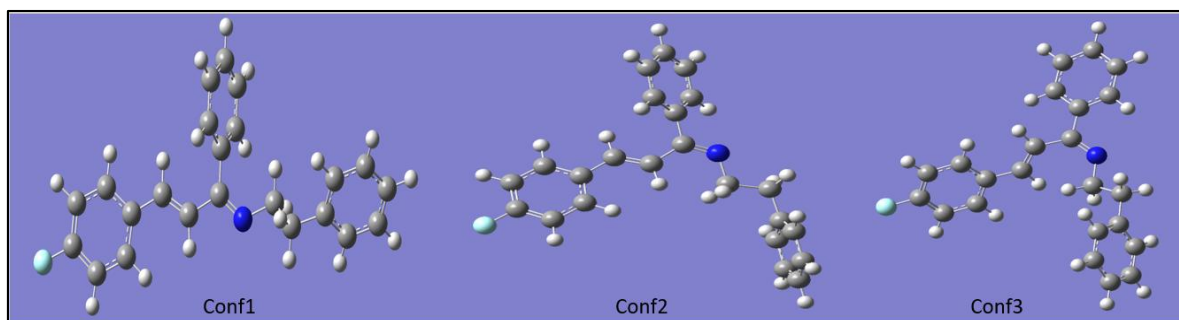
Fonte: O autor

Figura 33 - Três conformações obtidas na otimização da molécula IM-Cl



Fonte: O autor

Figura 34 - Três conformações obtidas na otimização da molécula IM-F.



Fonte: O autor

Baseados nos resultados de otimização de geometria e frequências vibracionais e nas configurações de menor energia, utilizando a distribuição de Boltzmann, Energia eletrônica com a correção termoquímica a partir da análise vibracional considerando uma temperatura de 298,15K, é possível inferir na **Tabela 4**, as conformações que predominam e, portanto, possuem maior fração molar. Nesse sentido é possível concluir que, em todas as espécies substituídas pelos halogênios, a conformação 1 é a de menor energia e, portanto, de maior fração molar.

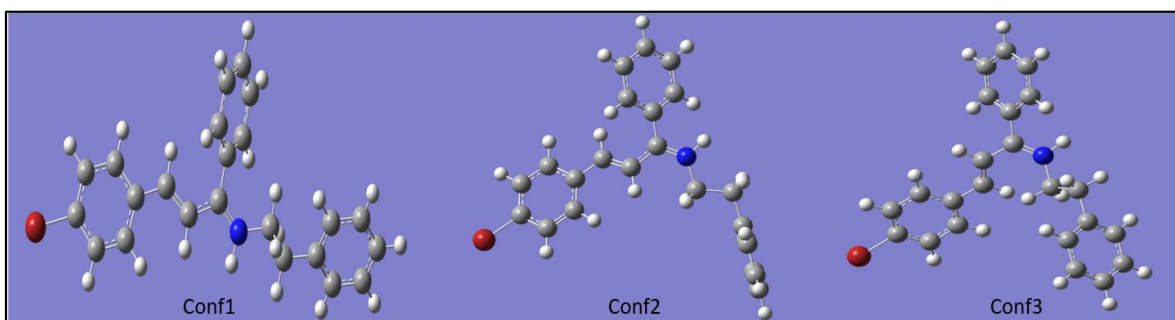
Tabela 4 - Conformação de Menor Energia e Fração Molar dos confôrmeros de Inibidores Halogenados Desprotonado.

Inibidor	Conformação	Energia (Hartree)	Fração Molar
BROMO	1	-3516,750003	0,78652
	2	-3516,748467	0,15458
	3	-3516,747556	0,05890
CLORO	1	-1402,745589	0,93026
	2	-1402,742687	0,04302
	3	-1402,742237	0,02671
FLÚOR	1	-1042,393399	0,92685
	2	-1042,390582	0,04690
	3	-1042,390034	0,02625

Fonte: O autor

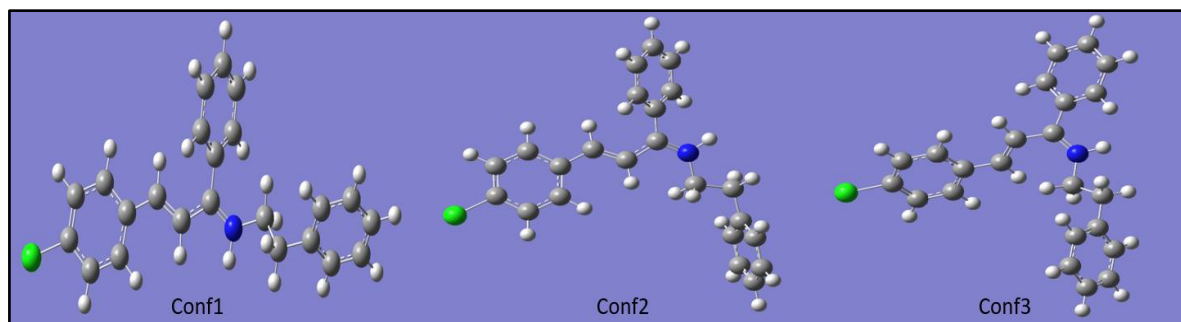
Da mesma forma, nas **Figuras 35, 36 e 37** são apresentadas as moléculas de inibidores protonados e carregados positivamente. E em seguida, na **Tabela 5**, as formas de confôrmeros que predominam. Nesse sentido é possível concluir que as espécies protonadas substituídas por Br e F possuem a conformação 2 como a de menor energia, enquanto que a espécie com Cl manteve o confôrmero 1 como o de menor energia e maior fração molar.

Figura 35 - Três conformações obtidas na otimização da molécula Protonada: IM-BrH.



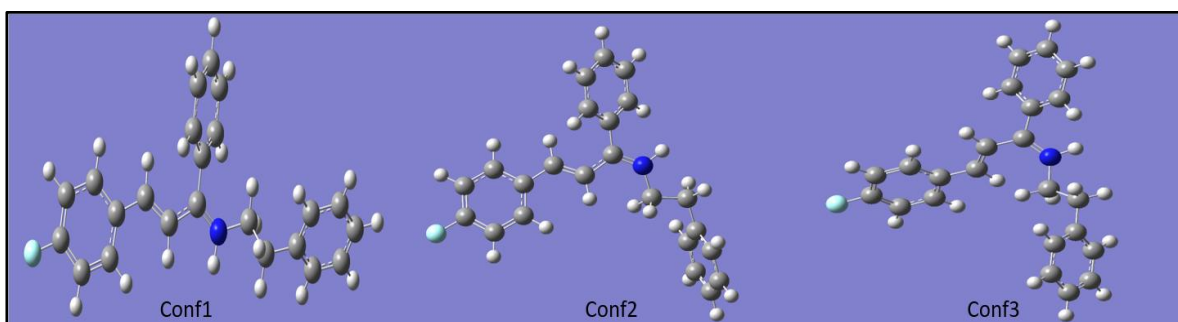
Fonte: O autor

Figura 36 - Três conformações obtidas na otimização da molécula Protonada: IM-ClH.



Fonte: O autor

Figura 37 - Três conformações obtidas na otimização da molécula Protonada:IM-FH.



Fonte: O autor

Tabela 5 - Conformação de Menor Energia e Fração Molar dos confômeros de Inibidores Halogenados Protonados.

Inibidor	Conformação	Energia (Hartree)	Fração Molar
BROMO	1	-3517,189956	0,23783
	2	-3517,191048	0,75609
	3	-3517,186495	0,00608
CLORO	1	-1403,185442	0,49867
	2	-1403,185378	0,46599
	3	-1403,182943	0,03534
FLÚOR	1	-1042,832908	0,43423
	2	-1042,833146	0,55873
	3	-1042,829016	0,00704

Fonte: O autor

5.1.1 Análise Conformacional das Estruturas mais Estáveis:

Considerando os confôrmeros mais estáveis, e consequentemente mais abundantes, temos as seguintes análises conformacionais. A seguir nas **Figuras 38, 39 e 40** as moléculas de IM-Br, IM-Cl e IM-F e suas respectivas formas protonadas com a indicação do átomo de acordo com a numeração.

Em relação aos diedros formados na análise da estrutura mais estável de IM-Br, verifica-se que os átomos N1-C19-C31-C33 com ligações duplas conjugadas formam um diedro de -174.26° , os átomos C31-C33 ligados ao anel 1 formam o diedro C31-C33-C35-C36 que tem 3.24° . Em resumo, a ligação de imina e o anel aromático 1 estão praticamente no mesmo plano favorecendo a conjugação das ligações duplas e dos elétrons π presentes, além disso a literatura aponta que quanto mais plano o inibidor, melhor será adsorção na superfície metálica e, consequentemente, melhor será sua atuação na inibição da corrosão. Nos átomos C2-N1-C19-C20 o diedro formado possui 1.81° . Ademais, na ligação entre os átomos C19-C20, o anel aromático 2 rotaciona ao redor do átomo C20, a fim de evitar o impedimento estérico provocado pelos hidrogênios H4 e H34. Já o diedro formado pelos átomos N1-C19-C20-C21 forma um ângulo 66.04° indicando que o anel aromático 2 está moderadamente torcido em relação ao plano do anel 1 e da ligação imínica. No que tange o anel aromático 3, o diedro formado por N1-C2-C5-C8 possui 175.11° .

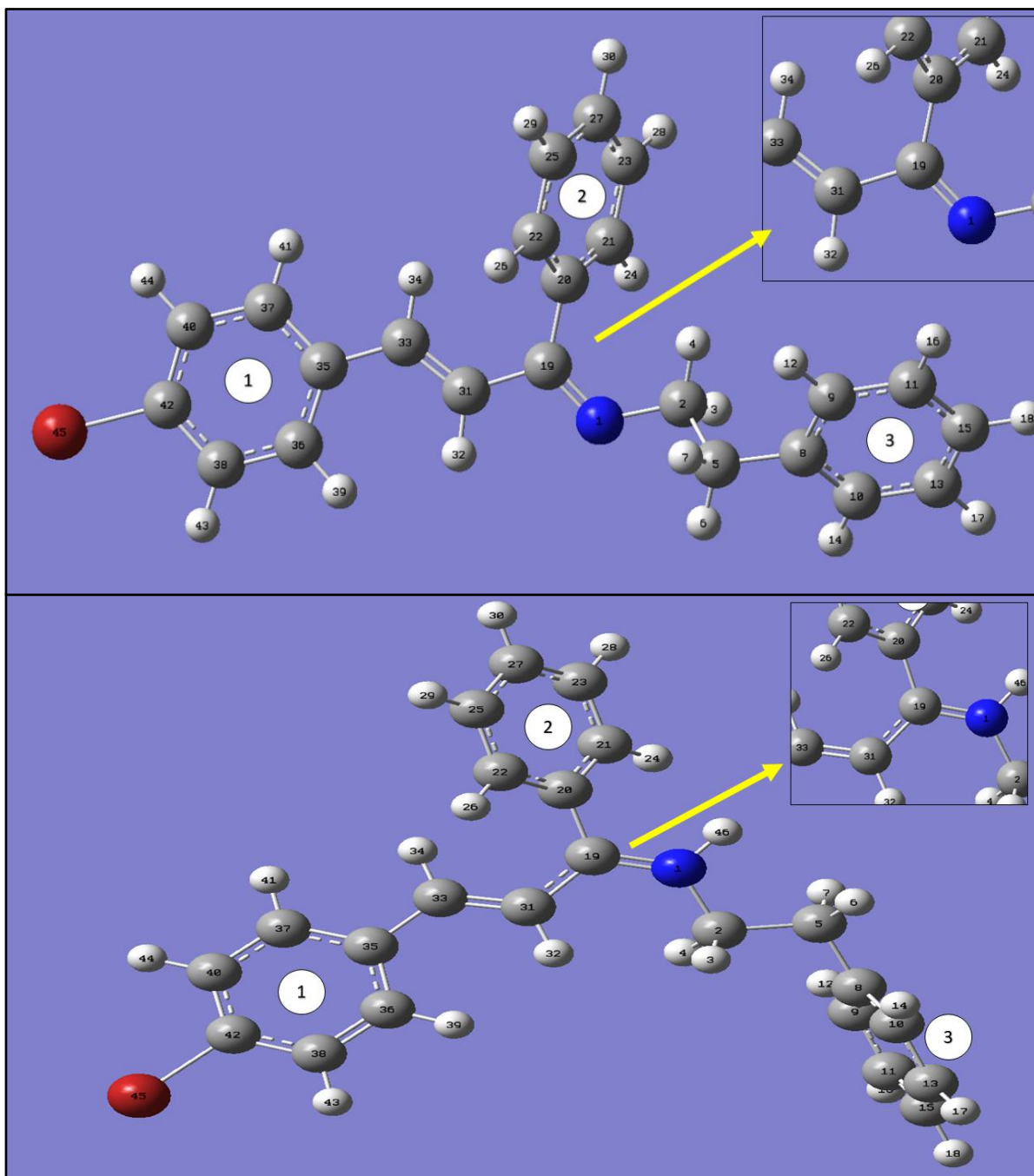
Em relação as distâncias de ligação: a ligação dupla do N1-C19 possui $1.289 \text{ \AA}$, enquanto a dupla ligação C31-C33 possui um comprimento levemente maior de $1.339 \text{ \AA}$, indicando que a ligação dupla formada pelo N é mais forte e, portanto, de menor comprimento. Nas ligações simples formadas temos N1-C2 formando ligação com $1.468 \text{ \AA}$, um pouco menor do que as ligações simples formadas por C19-C20 com $1.496 \text{ \AA}$ e C19-C31 com $1.472 \text{ \AA}$. E, por fim, a ligação do halogênio e o anel aromático Br45-C42 com $1.923 \text{ \AA}$, sendo a ligação com maior comprimento no inibidor, que pode ser ocasionada pelo volume do átomo de bromo e sua eletronegatividade.

Para os ângulos formados, temos que a ligação dos átomos N1-C19-C20 possui 124.66° , enquanto que a N1-C19-C31 possui ângulo levemente menor 116.81° . Nos átomos ligados ao carbono da ligação dupla temos C20-C19-C31 formando um ângulo de 118.52° .

Na molécula de IM-BrH, em relação aos diedros formados, tem-se que a adição do próton modifica o diedro N1-C19-C31-C33 apresentando um ângulo de -160.28° , assim como também o diedro C31-C33-C35-C36 que teve uma redução apresentando um ângulo de 2.54° . No caso da protonação, a adição do próton prejudicou a planaridade da molécula. Para o diedro

C2-N1-C19-C20 o resultado da protonação foi a formação do ângulo de -174.22° . No que tange ao anel aromático 3, a adição provocou sua rotação de modo que sua posição ficasse perpendicular ao plano do anel 1 e da ligação imínica, o que pode prejudicar o acoplamento da estrutura na superfície do metal, porém também é desejável que a parte hidrofóbica do inibidor não esteja em contato com a superfície, mas sim em direção à fase aquosa.

Figura 38 - Ilustração de apoio utilizada para análise conformacional do inibidor desprotonado/protonado substituído por Bromo



Fonte: O autor

Em relação as distâncias de ligação: a ligação dupla do N1-C19 teve um pequeno aumento de comprimento e possui 1.312 Å, enquanto a dupla ligação C31-C33 possui um comprimento levemente maior 1.350 Å, indicando que a adição de H⁺ aumentou o comprimento de várias ligações da estrutura. Nas ligações simples formadas temos: N1-C2 formando ligação com 1,473 Å, um pouco menor do que a ligação simples formada por C19-C20 com 1,475 Å e maior do que C19-C31 com 1,443 Å. E, por fim, a ligação do halogênio e o anel aromático Br45-C42 com 1,917 Å, sendo a ligação com maior comprimento no inibidor, porém em relação a versão desprotonada essa ligação teve uma pequena diminuição do seu comprimento – excetuando o padrão observado em que as ligações aumentaram seu comprimento; talvez ocasionada pela influência da carga positiva do H⁺ que pelo efeito de indução atrai o halogênio para próximo da estrutura. Ademais, em relação ao próton adicionado, a sua ligação tem o menor comprimento de uma ligação com o átomo de hidrogênio presente na estrutura – 1.015 Å, sendo essa distância talvez relacionada com a alta eletronegatividade do nitrogênio e a sua capacidade de atrair o próton para próximo de si.

Para os ângulos formados, temos que a ligação dos átomos N1-C19-C20 possui 117.77°, enquanto que a N1-C19-C31 possui ângulo levemente menor 119.90° - em relação a forma desprotonada o primeiro diminuiu enquanto que o segundo teve um pequeno aumento. Nos átomos ligados ao carbono da ligação dupla temos C20-C19-C31 formando um ângulo de 122.31°.

Na molécula IM-Cl, em relação aos diedros formados na análise de sua estrutura mais estável podemos concluir que os átomos N1-C19-C31-C33 com ligações duplas conjugadas formam um diedro de -173.62 °, os átomos C31-C33 ligados ao anel 1 formam o diedro C31-C33-C35-C36 que tem 3.95 °. Novamente, a ligação de imina e o anel aromático 1 estão praticamente no mesmo plano favorecendo a atuação do inibidor. Nos átomos C2-N1-C19-C20 o diedro formado possui 1.36 °. Ademais, na ligação entre os átomos C19-C20, o anel aromático 2 também rotaciona ao redor do átomo C20, afim de evitar o impedimento estérico provocado pelos hidrogênios H4 e H34. Já o diedro formado pelos átomos N1-C19-C20-C21 forma um ângulo 66.19 ° indicando que o anel aromático 2 está moderadamente torcido em relação ao plano do anel 1 e da ligação imínica e também que o diedro é praticamente igual ao do bromo. No que tange o anel aromático 3, o diedro formado por N1-C2-C5-C8 possui 174.36 °.

Em relação as distâncias de ligação: a ligação dupla do N1-C19 possui 1.289 Å, enquanto a dupla ligação C31-C33 possui um comprimento levemente maior 1.339 Å. Nas ligações simples formadas temos N1-C2 formando ligação com 1.468 Å, um pouco menor do

que as ligações simples formadas por C19-C20 com 1.497 Å e C19-C31 com 1.472 Å. E, por fim, a ligação do halogênio e o anel aromático Cl45-C42 com 1.811 Å, sendo a ligação com maior comprimento no inibidor e também em comparação com o inibidor de bromo a ligação de cloro possui menor comprimento, devido a eletronegatividade do Cl que é mais acentuada.

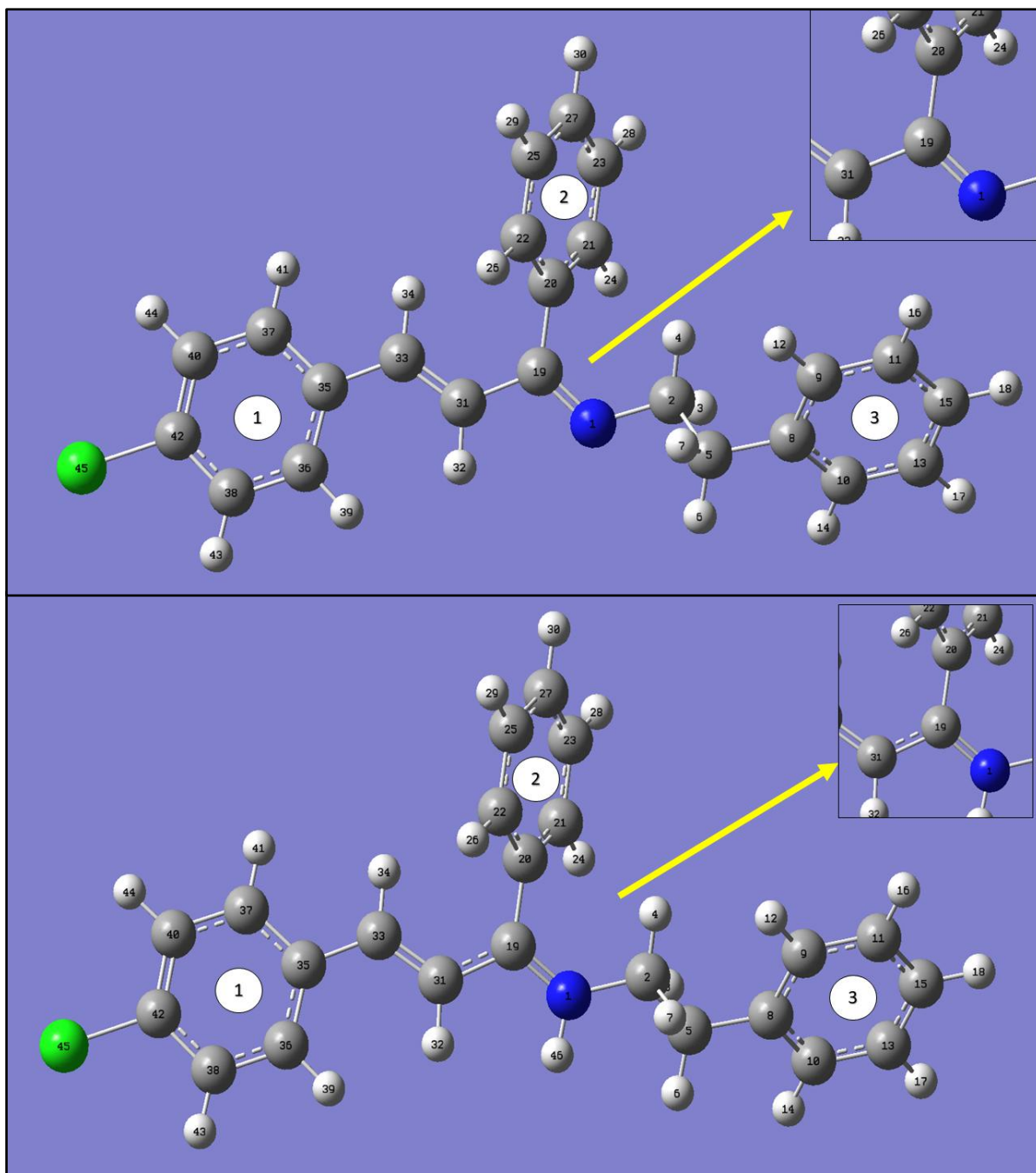
Para os ângulos formados, temos que a ligação dos átomos N1-C19-C20 possui 124.67 °, enquanto que a N1-C19-C31 possui ângulo levemente menor 116.91° - ambos praticamente igual aos valores de bromo desprotonado. Nos átomos ligados ao carbono da ligação dupla temos C20-C19-C31 formando um ângulo de 118.40 °, novamente quase idêntico aos valores de IM-Br.

Na molécula IM-ClH, em relação aos diedros formados, temos que a adição de H⁺ modifica o diedro N1-C19-C31-C33 trazendo um ângulo de -167.39°, assim como também o diedro C31-C33-C35-C36 que tem um ângulo de 3.13°. No caso da protonação, nesse caso em especial, a adição de H⁺ não prejudicou a planaridade da molécula. Para o diedro C2-N1-C19-C20 o resultado da protonação foi a formação do ângulo de - 6.81°. No que tange ao anel aromático 3, a adição não provocou mudanças significativas na geometria da estrutura.

Em relação as distâncias de ligação: a ligação dupla do N1-C19 teve um pequeno aumento de comprimento e possui 1.310 Å, enquanto a dupla ligação C31-C33 possui um comprimento levemente maior 1.347 Å, indicando que a adição de H⁺ também aumentou o comprimento de várias ligações dessa estrutura. Nas ligações simples formadas temos: N1-C2 formando ligação com 1.471 Å, um pouco menor do que as ligações simples formadas por C19-C20 com 1.477 Å e maior do que C19-C31 com 1.446 Å. E, por fim, a ligação do halogênio e o anel aromático Cl45-C42 com 1.805 Å, sendo a ligação com maior comprimento no inibidor, porém em relação a forma desprotonada essa ligação teve uma pequena diminuição do seu comprimento; talvez ocasionada pela influência da carga positiva do H⁺ que pelo efeito de indução atrai o halogênio para próximo da estrutura. Ademais, em relação ao próton adicionado, a sua ligação N1-H46 tem o comprimento 1.017 Å, um pouco maior do que a ligação na molécula com bromo.

Para os ângulos formados, temos que a ligação dos átomos N1-C19-C20 possui 120.41°, enquanto que a N1-C19-C31 possui ângulo levemente menor 118.11° - em relação a forma desprotonada o primeiro diminuiu enquanto que o segundo teve um pequeno aumento. Nos átomos ligados ao carbono da ligação dupla temos C20-C19-C31 formando um ângulo de 121.46 °.

Figura 39 - Ilustração de apoio utilizada para análise conformacional do inibidor desprotonado/protonado substituído por Cloro



Fonte: O autor

Na molécula IM-F, em relação aos diedros formados na análise de sua estrutura mais estável podemos concluir que os átomos N1-C19-C31-C33 com ligações duplas conjugadas formam um diedro de -174.16° , os átomos C31-C33 ligados aos anel 1 formam o diedro C31-C33-C35-C36 que tem -1.52° . Novamente, a ligação de imina e o anel aromático 1 estão praticamente no mesmo plano favorecendo a atuação do inibidor. Nos átomos C2-N1-C19-C20 o diedro formado possui 1.30° . Ademais, na ligação entre os átomos C19-C20, o anel aromático

2 rotaciona ao redor do átomo C20, a fim de evitar o impedimento estérico provocado pelos hidrogênios H4 e H34, comportando-se da mesma forma que as outras moléculas halogenadas.

Já o diedro formado pelos átomos N1-C19-C20-C21 forma um ângulo 66.56° indicando que o anel aromático 2 está torcido em relação ao plano do anel 1 e da ligação imínica prejudicando a conjugação das ligações. No que tange o anel aromático 3, o diedro formado por N1-C2-C5-C8 possui 173.89° .

Em relação as distâncias de ligação: a ligação dupla do N1-C19 possui $1.289 \text{ \AA}$, enquanto a dupla ligação C31-C33 possui um comprimento levemente maior com $1.339 \text{ \AA}$. Nas ligações simples formadas temos N1-C2 formando ligação com $1.468 \text{ \AA}$, um pouco menor do que as ligações simples formadas por C19-C20 com $1.497 \text{ \AA}$ e C19-C31 com $1.472 \text{ \AA}$. E, por fim, a ligação do halogênio e o anel aromático F45-C42 com $1.394 \text{ \AA}$, sendo o menor comprimento de ligação de halogênio e cadeia carbônica, possivelmente devido ao fato do flúor ser o elemento mais eletronegativo.

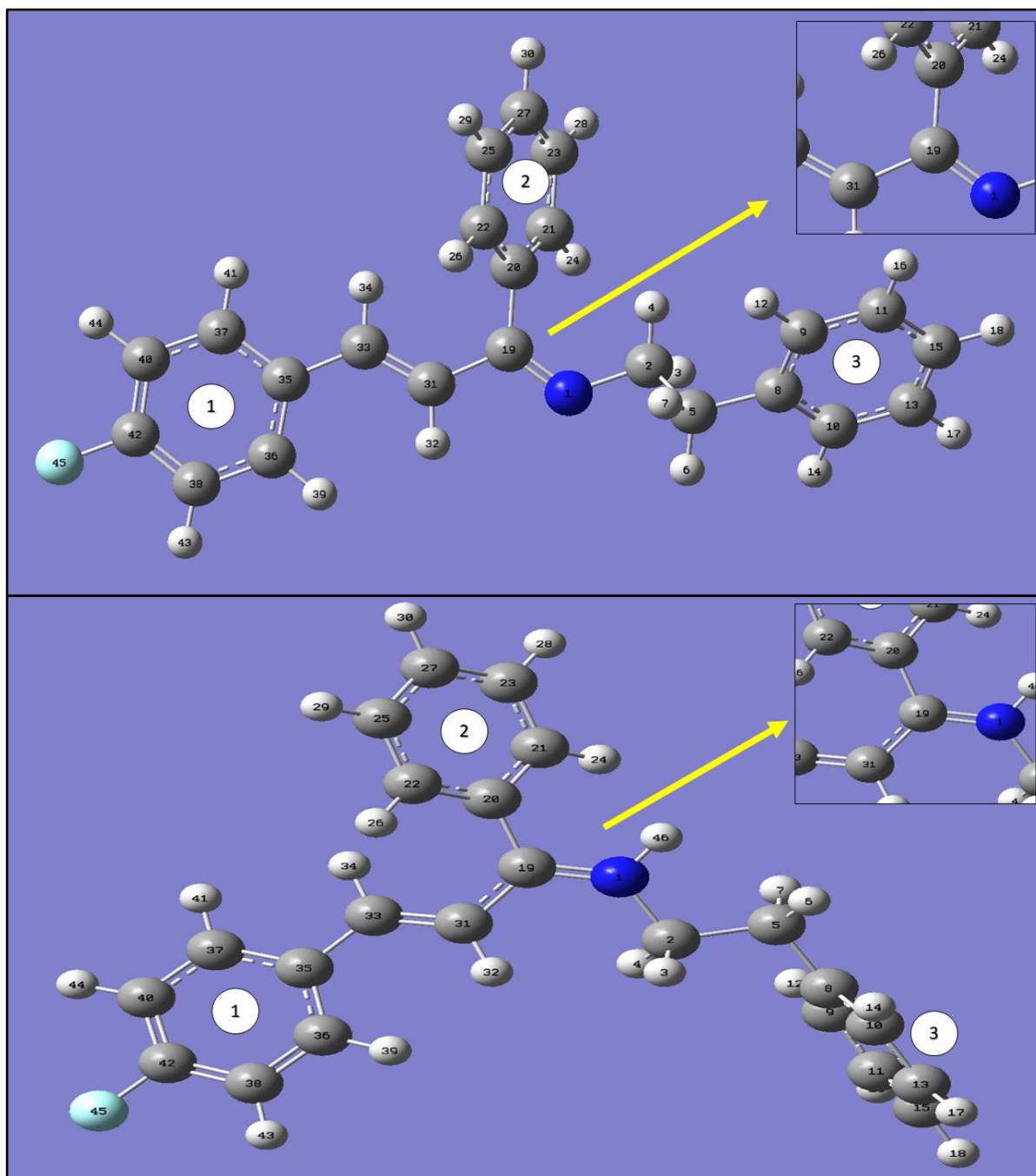
Para os ângulos formados, temos que a ligação dos átomos N1-C19-C20 possui 124.62° , enquanto que a N1-C19-C31 possui ângulo levemente menor 116.96° . Nos átomos ligados ao carbono da ligação dupla temos C20-C19-C31 formando um ângulo de 118.40° .

Na molécula IM-FH, em relação aos diedros formados, temos que a adição de H^+ modifica o diedro N1-C19-C31-C33 trazendo um ângulo de -159.26° , uma diminuição do ângulo do diedro em relação a versão desprotonada. O diedro C31-C33-C35-C36 apresenta um ângulo de 2.40° . No caso da protonação, a adição de H^+ também prejudicou a planaridade da molécula, como na molécula protonada de bromo. Para o diedro C2-C1-C19-C20 o resultado da protonação foi a formação do ângulo de -171.79° . No que tange ao anel aromático 3, a adição provocou sua rotação de modo que sua posição ficasse quase perpendicular ao plano do anel 1 e da ligação imínica.

Em relação as distâncias de ligação: a ligação dupla do N1-C19 teve um pequeno aumento de comprimento e possui $1.312 \text{ \AA}$, enquanto a dupla ligação C31-C33 possui um comprimento levemente maior com $1.350 \text{ \AA}$. Nas ligações simples formadas temos: N1-C2 formando ligação com $1.47243 \text{ \AA}$, um pouco menor do que as ligações simples formadas por C19-C20 com $1.47605 \text{ \AA}$; temos também C19-C31 com $1.44298 \text{ \AA}$. E, por fim, a ligação do halogênio e o anel aromático F45-C42 com $1.387 \text{ \AA}$, apresentando uma pequena diminuição no comprimento de sua ligação, talvez ocasionada pela influência da carga positiva do H^+ que pelo efeito de indução atrai o halogênio para próximo da estrutura. Para o próton adicionado, a sua ligação tem $1.01544 \text{ \AA}$.

Para os ângulos formados, temos que a ligação dos átomos N1-C19-C20 possui 117.38° , enquanto que a N1-C19-C31 possui ângulo levemente menor 120.05° . Nos átomos ligados ao carbono da ligação dupla temos C20-C19-C31 formando um ângulo de 122.55° .

Figura 40 - Ilustração de apoio utilizada para análise conformacional do inibidor desprotonado/protonado substituído por Flúor



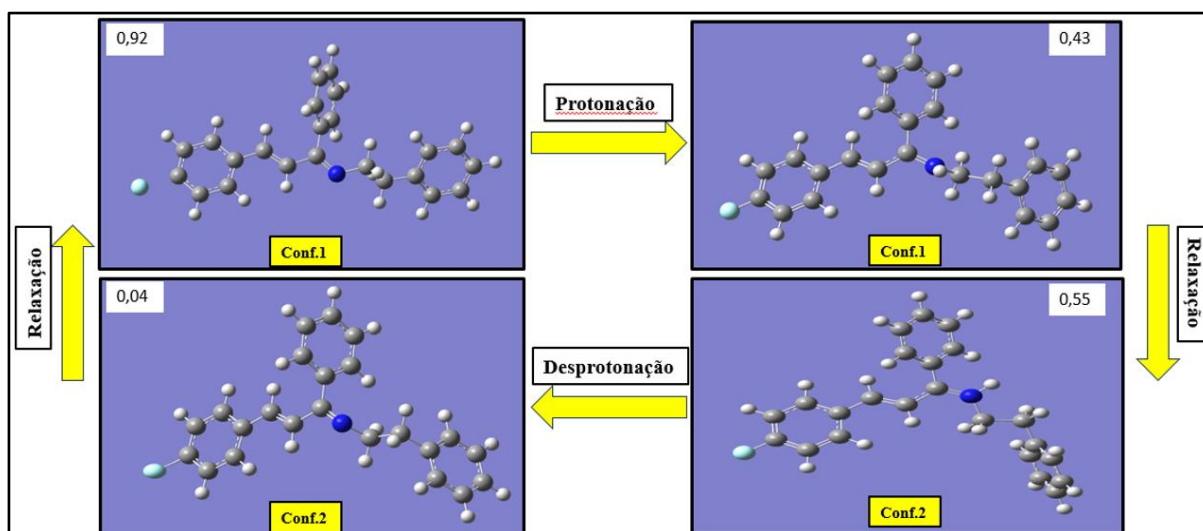
Fonte: O autor

Em suma, pode-se concluir que as espécies desprotonadas, em geral, são mais planas e essa forma geométrica facilita a adsorção da estrutura na superfície metálica. Em contrapartida, a adição do próton H^+ modifica a forma estrutural do inibidor, o que pode prejudicar o acoplamento do inibidor na superfície do metal. Esse comportamento pode ser observado nas moléculas de IM-BrH e IM-FH, com exceção da IM-ClH que mesmo após a protonação manteve parte de sua planaridade. Nesse sentido, do ponto de vista estrutural, as moléculas neutras, além da IM-ClH, apresentam melhores características de um bom inibidor pois são mais planas e podem interagir com mais facilidade e menos impedimento estérico do que as moléculas protonadas.

5.2 Hipótese de torção da estrutura: adição de H^+ e consequente perda de estabilidade e aumento da energia, alterando o equilíbrio das espécies.

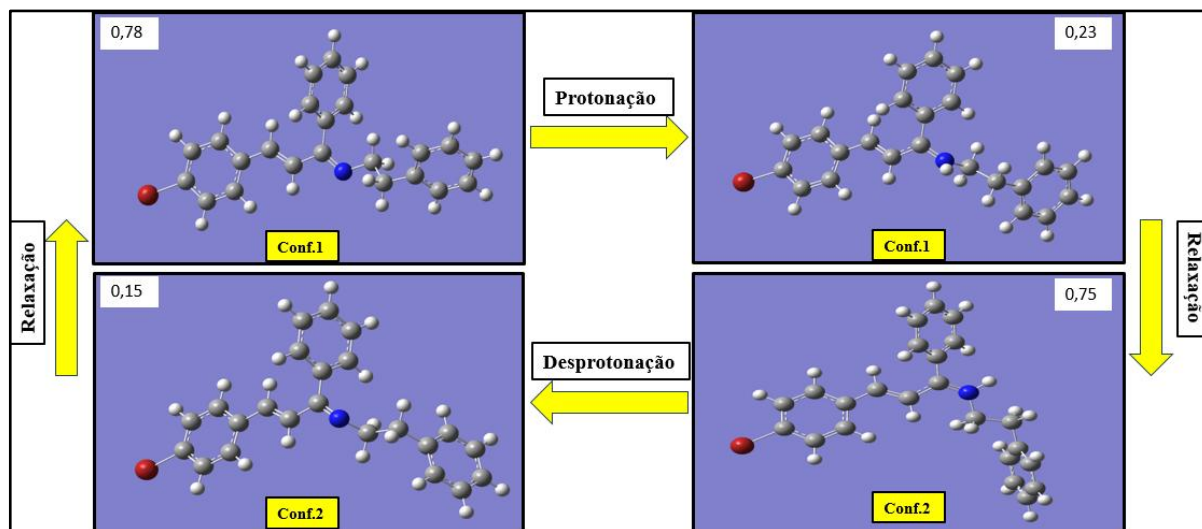
Cálculos de varredura foram feitos nas moléculas de inibidores com substituinte de Flúor e Bromo – com o intuito de investigar o que levou a mudança do conformero mais estável. Nesse sentido, a adição de um próton H^+ desestabilizou a estrutura, aumentando sua energia. Consequentemente, na versão protonada – nos dois casos, o conformero 2 é o que possui a menor energia e, portanto, o que possui maior fração molar. Nas **Figuras 41 e 42** o esquema de protonação e desprotonação, respectivamente, ambas seguidas de relaxação da estrutura molecular com intuito de obter a conformação de menor energia.

Figura 41 - Hipótese: Torção das Estruturas de Flúor e Mudança das frações molares das Espécies em Equilíbrio.



Fonte: O autor

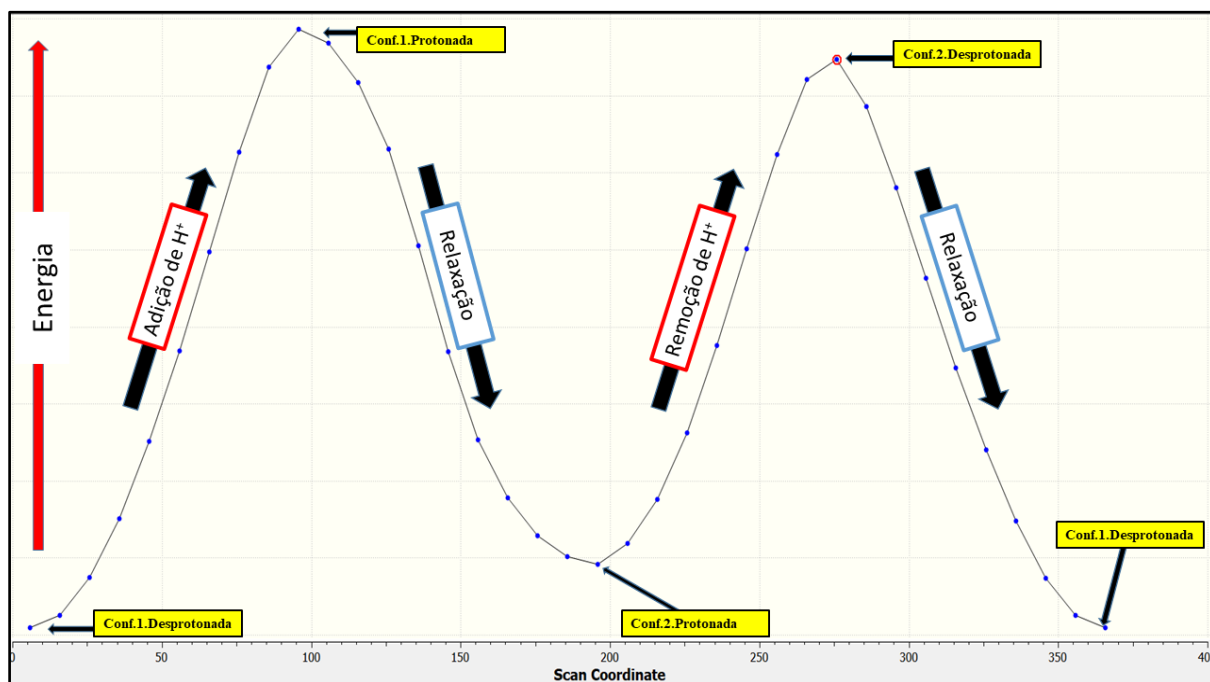
Figura 42 - Hipótese: Torção das Estruturas de Bromo e Mudança das frações molares das Espécies em Equilíbrio.



Fonte: O autor

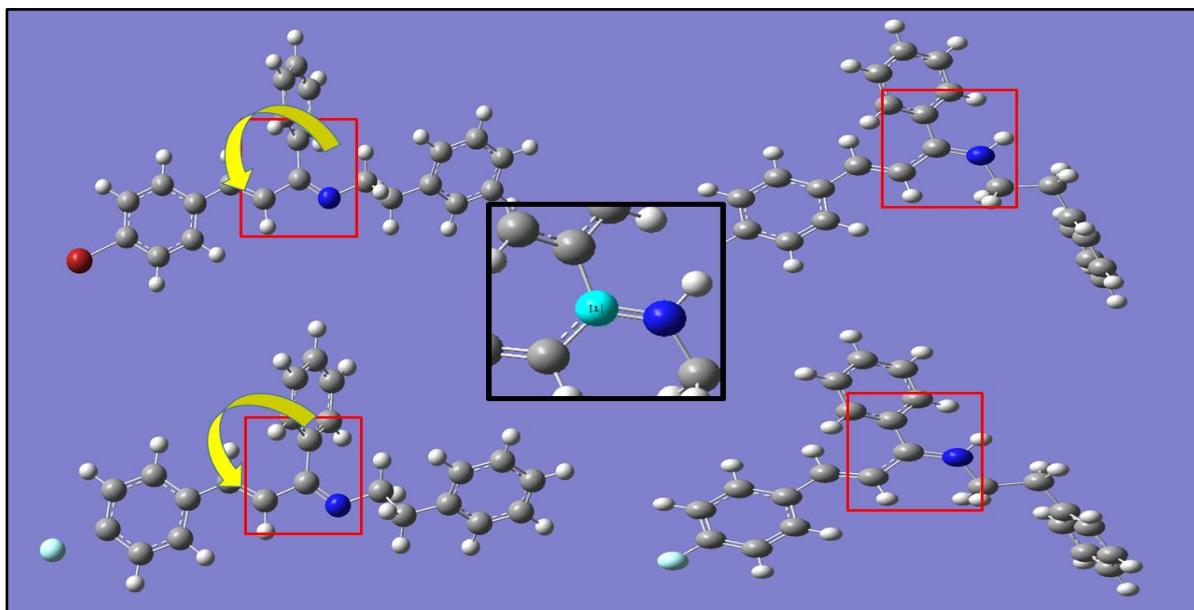
Na **Figura 43**, o diagrama de energia das estruturas devido a adição e remoção do próton e a posterior relaxação. Enquanto que na **Figura 44** a indicação das ligações que sofreram torção ao redor do carbono que faz ligação dupla com o nitrogênio.

Figura 43 - Coordenadas da energia devido à adição/remoção de próton (H^+) na molécula.



Fonte: O autor

Figura 44 - Scan rígido com a torção das ligações ao redor do Carbono ligado ao Nitrogênio.



Fonte: O autor

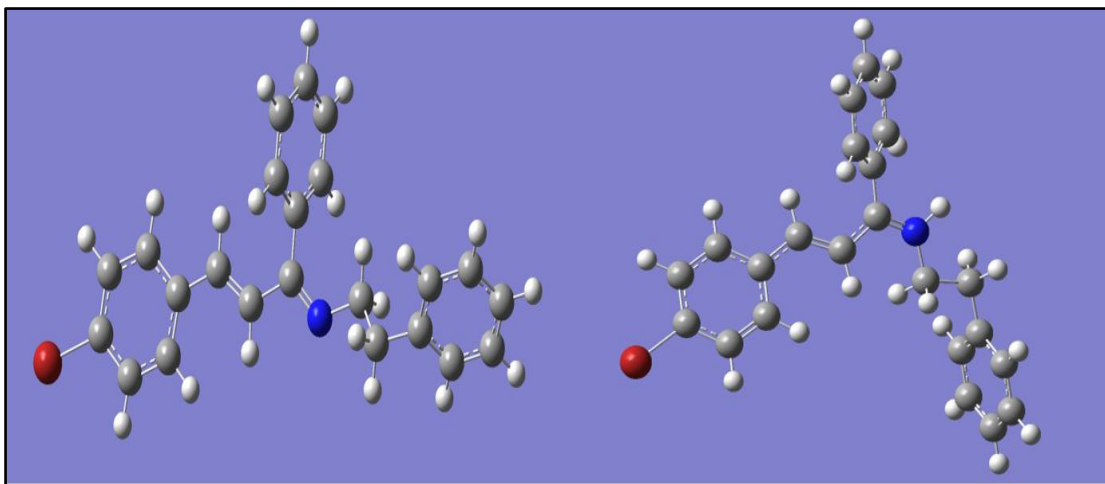
5.3 Otimização das estruturas mais populosas, da fase condensada, em fase gasosa

A partir dos resultados das estruturas obtidas em fase condensada - os mais estáveis dos confôrmeros indicados no CPCM calculados utilizando a constante dielétrica da mistura de etanol e água, $\epsilon_m = 35,52$ – foram efetuados cálculos de otimização de geometria e frequência vibracional em fase gasosa. Dessa forma, obtêm-se os seguintes resultados para as otimizações de geometrias representadas pelas **Figuras 45, 46 e 47** a seguir. Nesse sentido, a análise em fase gasosa se faz necessária devido ao cálculo da energia de adsorção que considera a energia do adsorbato – inibidor – em fase gasosa.

Em todos os casos, exceto a molécula de inibidor IM-F, as frequências vibracionais obtidas foram reais e positivas, indicando mínimos globais reais e estáveis – modo vibracional estável. No caso da molécula IM-F, na forma desprotonada, após inúmeras tentativas, foram obtidas, em todas elas, uma frequência vibracional negativa com valores de 4.77 cm^{-1} , 4.96 cm^{-1} e 4.93 cm^{-1} , entre outros. Embora negativos, esse valores são muito baixos podendo significar erro matemático, do pacote de programas utilizado, devido às limitações nos procedimentos de integração numérica para os cálculos da Hessiana em DFT, produzindo oscilações espúrias ou ruído do método (Li, 2004; Sitkiewicz et al., 2022). As consequências dessa problemática é no que tange a forte influência das frequências vibracionais no cálculo de entropia. Devido a essa dependência da entropia em relação ao modo vibracional, valores incorretos de frequência levam a valores incorretos de entropia, e em sistemas com uma

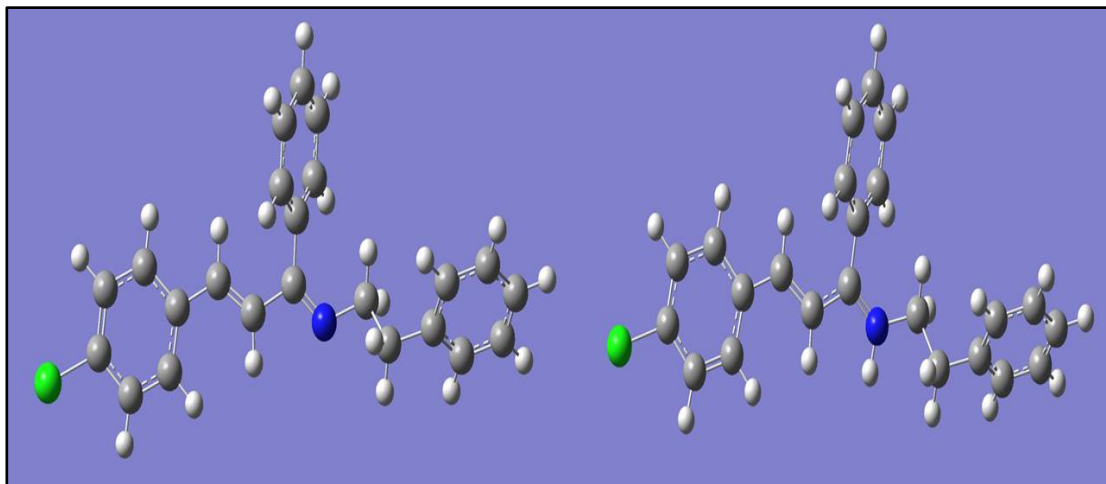
pequena variação de entalpia e grandes variações de entropia, os valores de energia livre de Gibbs serão fortemente influenciados por esses dados, podendo haver uma subestimação ou superestimação dos valores de energia livre.

Figura 45 - Resultados de otimização de geometria obtidas para as moléculas de inibidor com o substituinte de Bromo, na fase gasosa – sem solvente, na forma Desprotonada e Protonada, respectivamente.



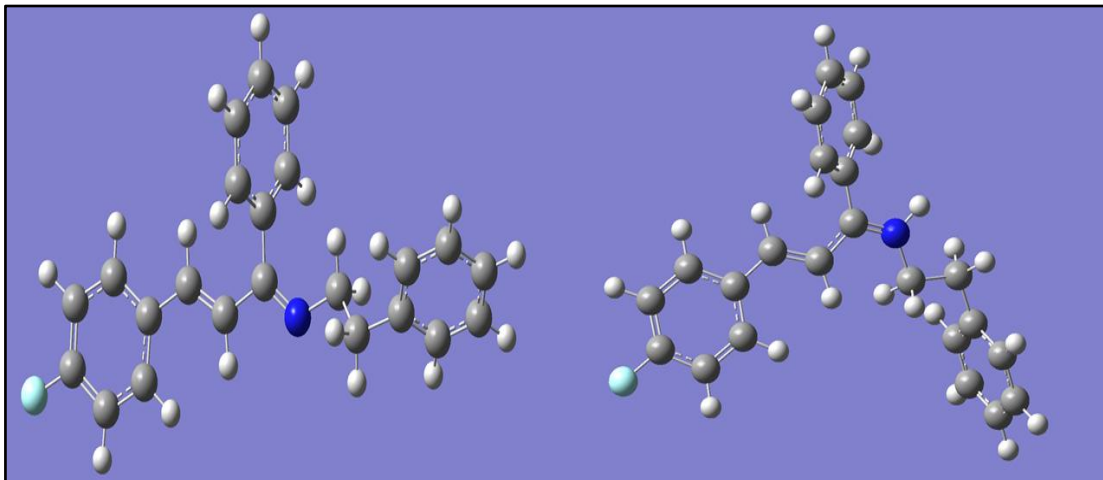
Fonte: O autor

Figura 46 - Resultados de otimização de geometria obtidas para as moléculas de inibidor com o substituinte de Cloro, na fase gasosa – sem solvente, na forma Desprotonada e Protonada, respectivamente.



Fonte: O autor

Figura 47 - Resultados de otimização de geometria obtidas para as moléculas de inibidor com o substituinte de Flúor, na fase gasosa – sem solvente, na forma Desprotonada e Protonada, respectivamente.

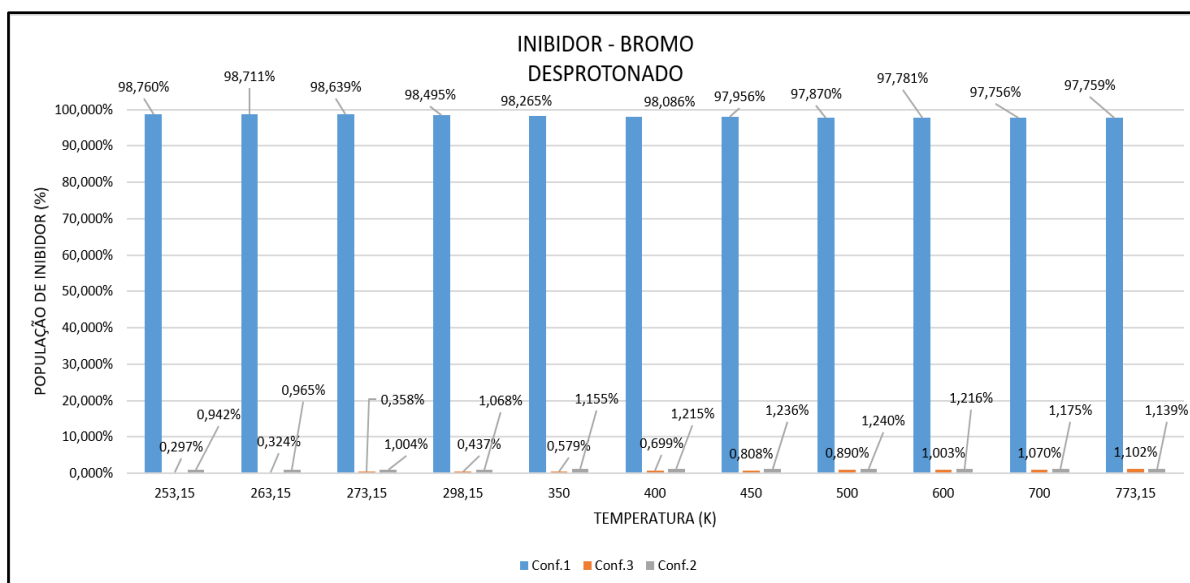


Fonte: O autor

5.4 Distribuição de população, em fase condensada, com diferentes valores de Temperatura.

Na análise de estabilidade das estruturas orgânicas nas diferentes temperaturas, utilizando o programa KINPRO, considerando um ambiente com -20°C (253,15 K) até 500°C (773,15 K), obtêm-se os seguintes resultados em relação a fração molar dos compostos. A seguir, para os inibidores IM-Br e IM-BrH as **Figuras 48 e 49**, para IM-Cl e IM-ClH as **Figuras 50 e 51** e para IM-F e IM-FH, as **Figuras 52 e 53**.

Figura 48 - Distribuição de população em função da temperatura – IM-Br



Fonte: O autor

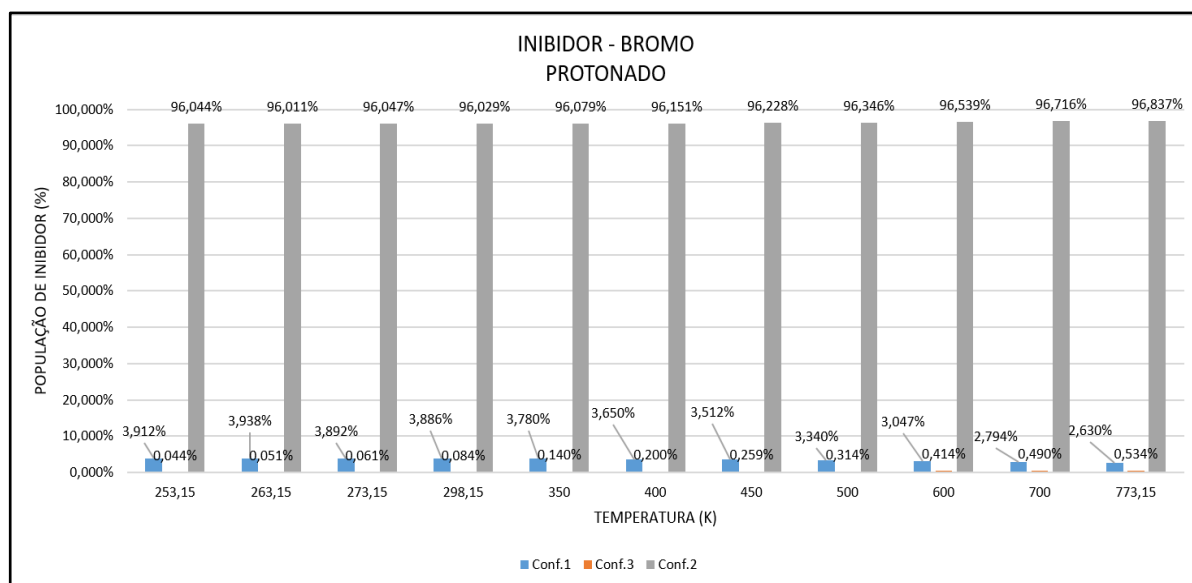
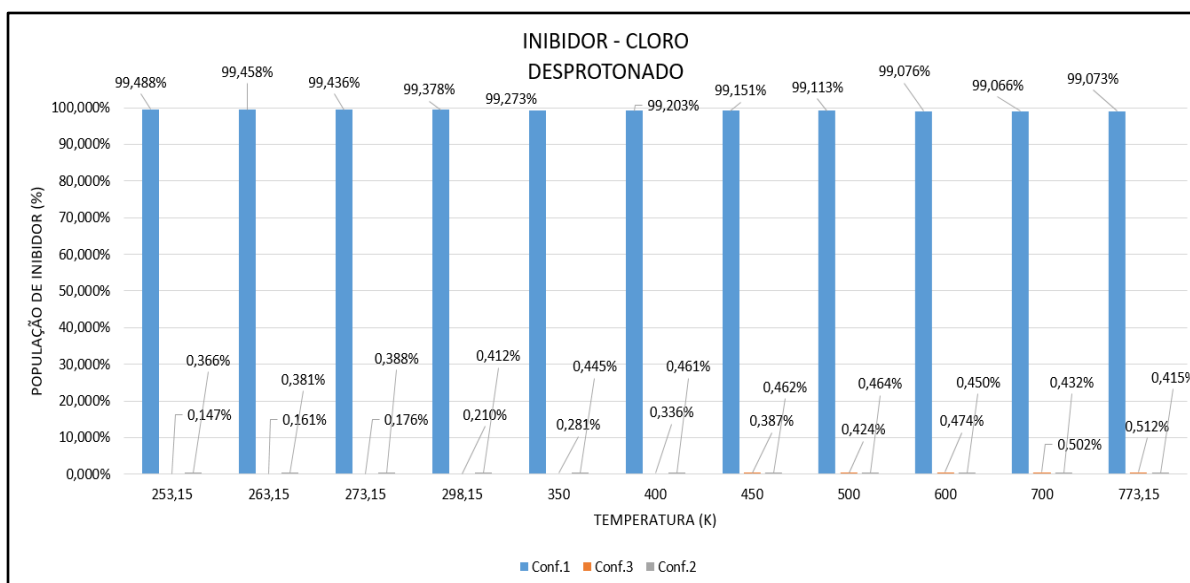
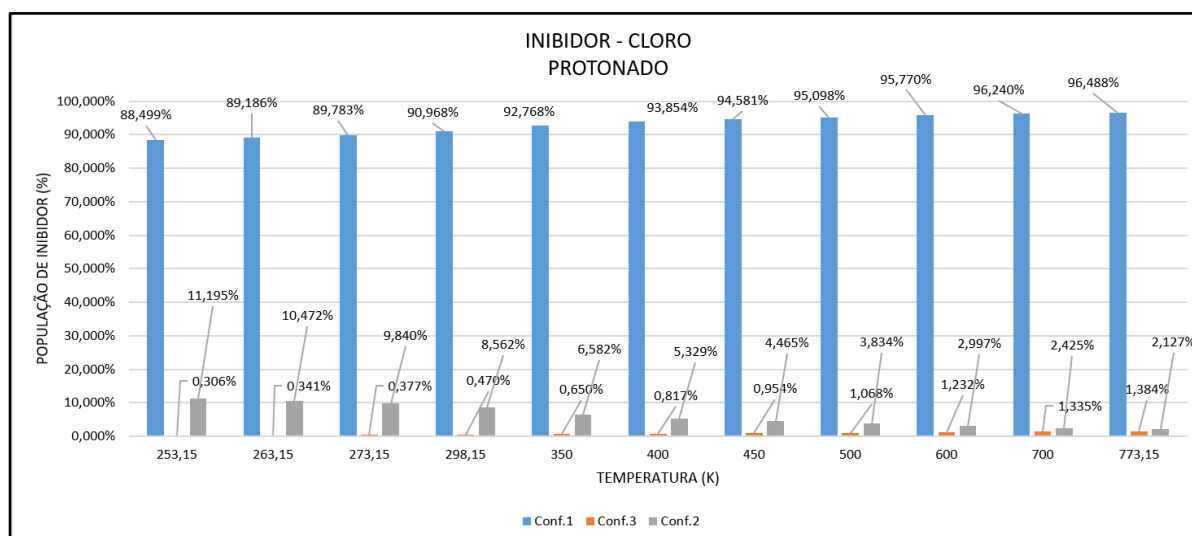
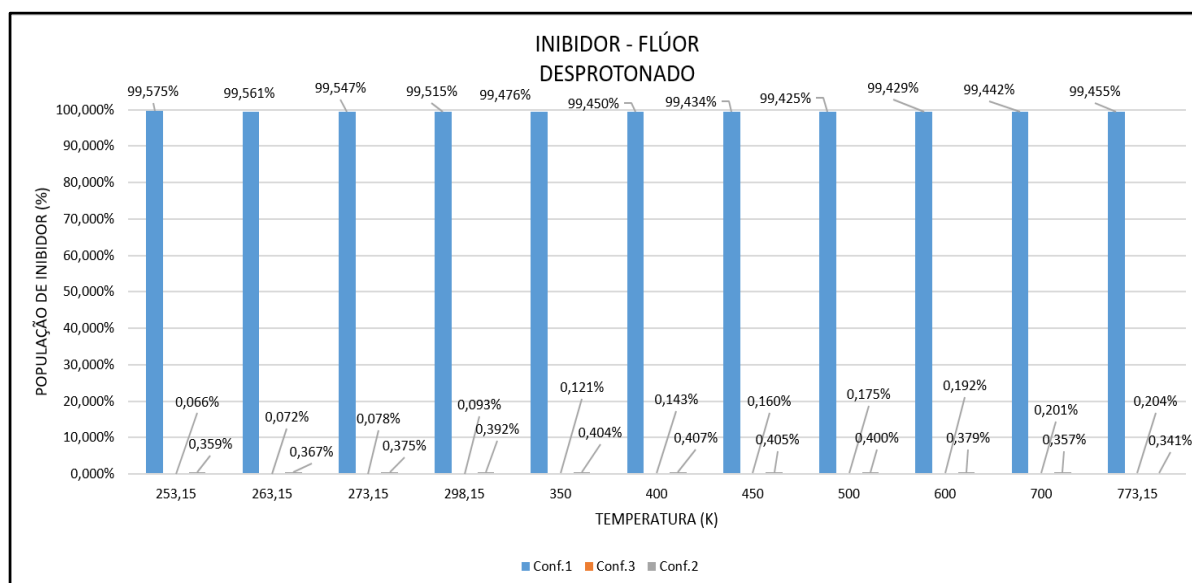
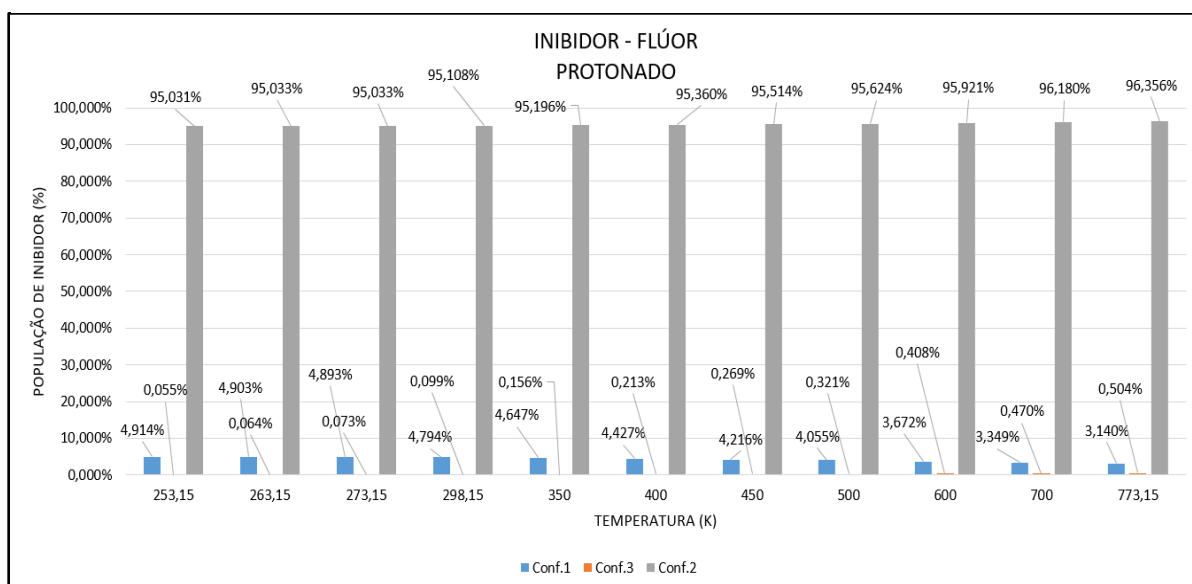
Figura 49 - Distribuição de população em função da temperatura – IM-BrH**Fonte:** O autor**Figura 50** - Distribuição de população em função da temperatura – IM-Cl**Fonte:** O autor

Figura 51 - Distribuição de população em função da temperatura – IM-ClH

Fonte: O autor

Figura 52 - Distribuição de população em função da temperatura – IM-F

Fonte: O autor

Figura 53 - Distribuição de população em função da temperatura – IM-FH

Fonte: O autor

A faixa de temperatura utilizada leva em consideração a temperatura média do planeta Terra, que segundo a NASA (2022) é de 15 °C, além de temperaturas abaixo de zero de regiões facilmente habitáveis e, por fim, leva em consideração situações extremas – 500 °C – muito acima da temperatura de orvalho da água, situação que pode ocorrer corrosão química. Sob essa ótica, analisando os resultados obtidos, é possível concluir que as espécies desprotonadas IM-Br, IM-Cl e IM-F, em todas as temperaturas analisadas, possuem o conformero 1 como o mais abundante e, portanto, com maior fração molar. Em contrapartida, a protonação influencia fortemente na população das moléculas de IM-BrH e IM-FH. Uma vez que, após a adição do H^+ , o conformero com maior fração molar em todas as temperaturas analisadas é o conformero 2. Com a exceção da molécula substituída por Cloro na sua forma protonada, IM-ClH, que mesmo após a protonação ela apresenta o conformero 1 como o mais estável e, consequentemente, de maior fração molar em todas as temperaturas analisadas.

5.5 Parâmetros Locais de Reatividade: Funções de FUKUI

Considerando a molécula de inibidor IM-Br e IM-BrH, respectivamente, e utilizando o resultado das funções de fukui nas **Tabelas 6 e 7** e as **Figuras 54 e 55** para visualização dos locais esperados como sítios de reatividade das moléculas IM-Br e IM-BrH, temos:

Tabela 6 - Funções de Fukui para reatividade de cada átomo da estrutura IM-Br.

ÁTOMO		ATAQUE NUCLEOFÍLICO	ATAQUE ELETROFÍLICO	ATAQUE RADICAL
1	N	-0,091327	-0,074958	-0,0831425
2	C	-0,014879	-0,01519	-0,0150345
3	H	-0,024784	-0,024134	-0,024459
4	H	-0,013859	-0,012746	-0,0133025
5	C	-0,006934	-0,008416	-0,007675
6	H	-0,006949	-0,00702	-0,0069845
7	H	-0,005359	-0,006856	-0,0061075
8	C	0,005239	0,000528	0,0028835
9	C	1E-05	-0,004776	-0,002383
10	C	-0,002554	-0,004713	-0,0036335
11	C	-0,008751	-0,009957	-0,009354
12	H	0,00029	-0,001788	-0,000749
13	C	-0,009907	-0,012696	-0,0113015
14	H	-0,002036	-0,00343	-0,002733
15	C	-0,014166	-0,01939	-0,016778
16	H	-0,007499	-0,008485	-0,007992
17	H	-0,008465	-0,009569	-0,009017
18	H	-0,010052	-0,011439	-0,0107455
19	C	-0,052457	-0,017229	-0,034843
20	C	0,010613	0,012499	0,011556
21	C	-0,006286	-0,002435	-0,0043605
22	C	-0,00231	0,000524	-0,000893
23	C	-0,018241	-0,016208	-0,0172245
24	H	-0,006148	-0,003973	-0,0050605
25	C	-0,016044	-0,012827	-0,0144355
26	H	-0,00426	-0,001206	-0,002733
27	C	-0,025852	-0,020602	-0,023227
28	H	-0,015446	-0,013108	-0,014277
29	H	-0,014087	-0,011633	-0,01286
30	H	-0,017649	-0,014527	-0,016088
31	C	-0,067227	-0,085808	-0,0765175
32	H	-0,026689	-0,024633	-0,025661
33	C	-0,0827	-0,065439	-0,0740695
34	H	-0,028733	-0,024562	-0,0266475
35	C	-0,028082	-0,038083	-0,0330825
36	C	-0,042363	-0,038045	-0,040204
37	C	-0,037292	-0,044062	-0,040677
38	C	-0,028647	-0,030235	-0,029441
39	H	-0,020087	-0,018126	-0,0191065
40	C	-0,03477	-0,032652	-0,033711
41	H	-0,020799	-0,023185	-0,021992
42	C	-0,053927	-0,05411	-0,0540185
43	H	-0,021643	-0,022316	-0,0219795
44	H	-0,023912	-0,023236	-0,023574
45	Br	-0,092986	-0,139743	-0,1163645

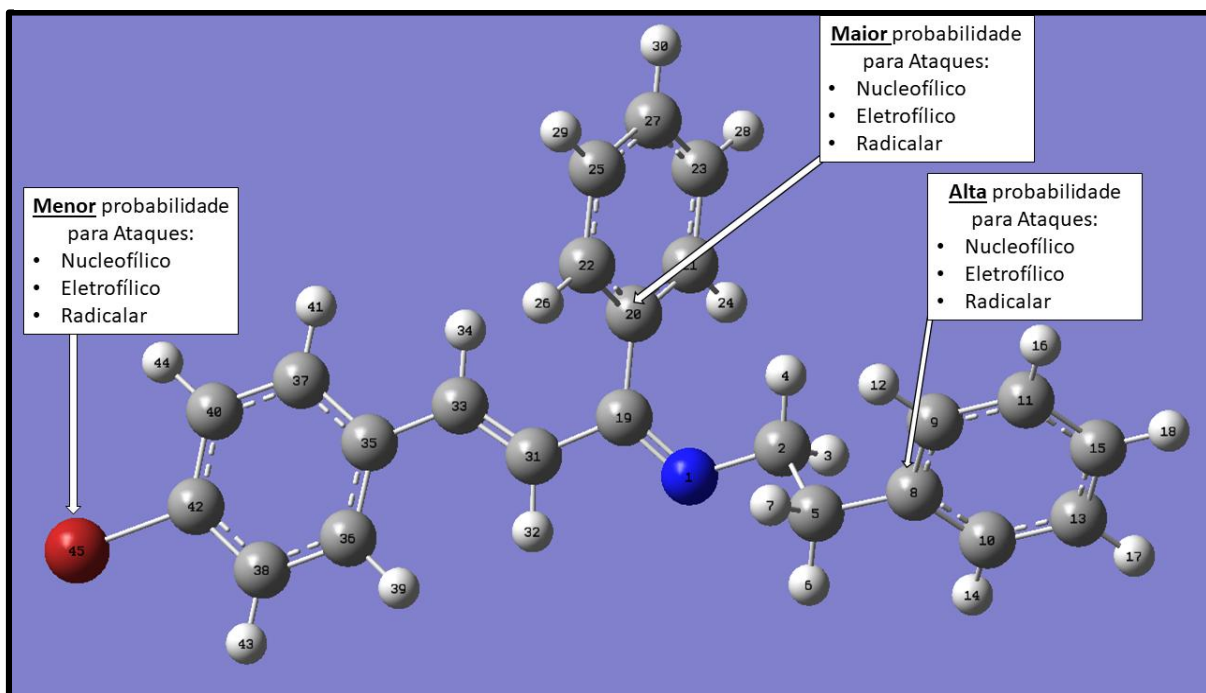
Fonte: O autor

Tabela 7 - Funções de Fukui para reatividade de cada átomo da estrutura IM-BrH.

ÁTOMO		ATAQUE NUCLEOFÍLICO	ATAQUE ELETROFÍLICO	ATAQUE RADICAL
1	N	-0,052243	-0,07613	-0,0641865
2	C	-0,009462	-0,009367	-0,0094145
3	H	-0,016521	-0,018764	-0,0176425
4	H	-0,012356	-0,013529	-0,0129425
5	C	-0,005095	-0,004641	-0,004868
6	H	-0,00732	-0,007248	-0,007284
7	H	-0,005653	-0,00576	-0,0057065
8	C	0,005629	0,006839	0,006234
9	C	0,00054	0,000467	0,0005035
10	C	-0,002009	-0,001363	-0,001686
11	C	-0,008119	-0,008444	-0,0082815
12	H	0,000184	0,000299	0,0002415
13	C	-0,008942	-0,009549	-0,0092455
14	H	-0,001985	-0,001608	-0,0017965
15	C	-0,012656	-0,013691	-0,0131735
16	H	-0,007076	-0,007517	-0,0072965
17	H	-0,007875	-0,008334	-0,0081045
18	H	-0,009318	-0,009811	-0,0095645
19	C	-0,074139	-0,104273	-0,089206
20	C	-0,003792	0,007031	0,0016195
21	C	-0,026574	-0,020815	-0,0236945
22	C	-0,012644	-0,01353	-0,013087
23	C	-0,025687	-0,025749	-0,025718
24	H	-0,015447	-0,012464	-0,0139555
25	C	-0,025672	-0,022894	-0,024283
26	H	-0,008531	-0,008236	-0,0083835
27	C	-0,046772	-0,041787	-0,0442795
28	H	-0,020449	-0,020316	-0,0203825
29	H	-0,018899	-0,0184	-0,0186495
30	H	-0,026198	-0,023723	-0,0249605
31	C	-0,026327	-0,024046	-0,0251865
32	H	-0,018559	-0,019562	-0,0190605
33	C	-0,087253	-0,106114	-0,0966835
34	H	-0,024243	-0,028628	-0,0264355
35	C	-0,017781	-0,000556	-0,0091685
36	C	-0,036708	-0,030619	-0,0336635
37	C	-0,034014	-0,032944	-0,033479
38	C	-0,025705	-0,021802	-0,0237535
39	H	-0,017211	-0,013163	-0,015187
40	C	-0,028287	-0,022269	-0,025278
41	H	-0,017632	-0,01521	-0,016421
42	C	-0,048964	-0,039856	-0,04441
43	H	-0,019569	-0,017348	-0,0184585
44	H	-0,020715	-0,017996	-0,0193555
45	Br	-0,084033	-0,082807	-0,08342
46	H	-0,027922	-0,033782	-0,030852

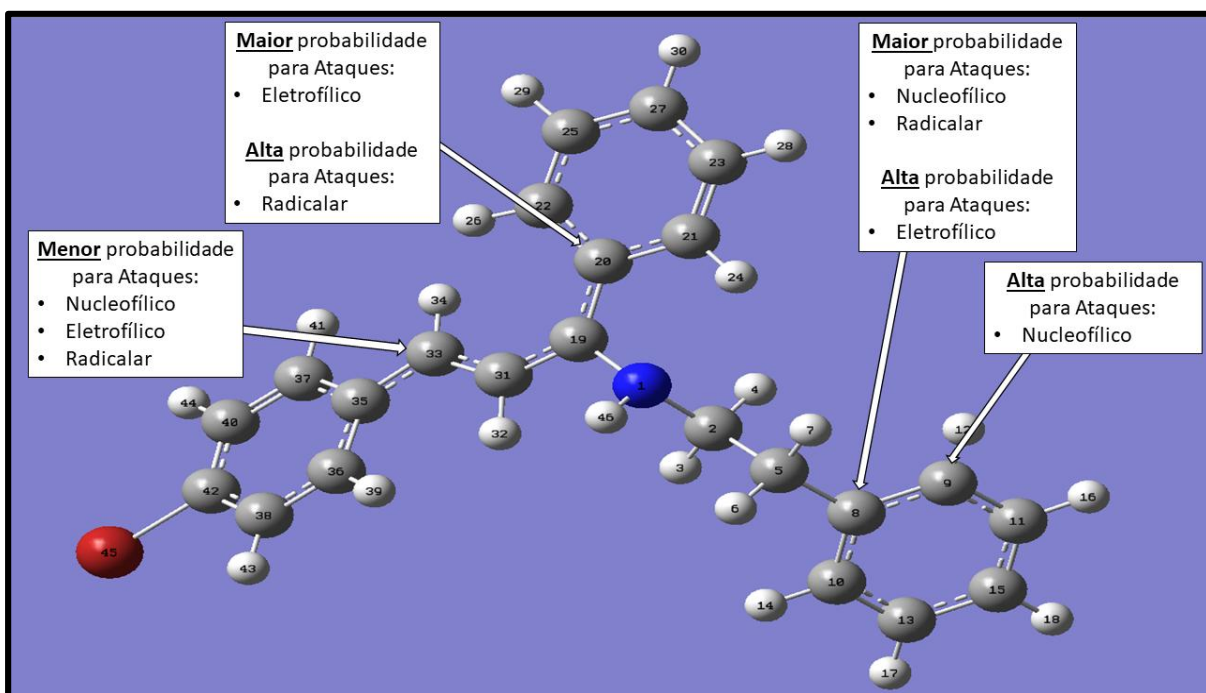
Fonte: O autor

Figura 54 - Identificação dos átomos da molécula de inibidor, por meio de números, indicando com o apoio da tabela anterior quais os átomos mais reativos, e menos reativos, na estrutura IM-Br.



Fonte: O autor

Figura 55 - Identificação dos átomos da molécula de inibidor, por meio de números, indicando com o apoio da tabela anterior quais os átomos mais reativos, e menos reativos, na estrutura de IM-BrH.



Fonte: O autor

Analisando os resultados das funções de Fukui, é possível concluir que os sítios de adsorção das moléculas de IM-Br e IM-BrH são um pouco diferentes do que era esperado para um inibidor – esperava-se que o N fosse o sítio reativo mais propício para sofrer ataques eletrofílicos, ou seja, para doar elétrons para o metal. Uma vez que nessas moléculas orgânicas o processo de adsorção química se dá pelo compartilhamento dos pares de elétrons não ligantes das espécies, além do compartilhamento da densidade eletrônica de toda estrutura.

Dessa forma, no design e criação de inibidores, é comum a presença de átomos de elevada basicidade e densidade eletrônica, como os átomos de N, O e S, devido à essa disponibilidade de elétrons não-ligantes para doação e compartilhamento com a superfície metálica – ou seja, sofrer ataque eletrofílico. Nesse sentido, o átomo C20 – no caso da IM-Br - pode ter sua reatividade explicada devido à presença de elétrons da nuvem π do anel aromático, além da presença da extensa conjugação de ligações duplas que influencia na densidade eletrônica da molécula. Em contrapartida, o átomo C8 é altamente reativo, mas não participa da conjugação de ligações duplas da estrutura, embora seja um átomo rico em densidade eletrônica e possua elétrons π do anel aromático que compõe.

No caso da versão protonada, IM-BrH, a adição do próton pouco influenciou nos sítios reativos, uma vez que os átomos C20 e C8 continuam como os principais átomos no que tange a reatividade da molécula. Porém sendo complementados, dessa vez, pelo átomo C9 que se tornou um átomo com alta probabilidade para ganhar elétrons do metal – sofrer ataque nucleofílico – em um processo conhecido como retrodoação.

Considerando a molécula de inibidor IM-Cl e IM-ClH, respectivamente, e utilizando o resultado das funções de Fukui nas **Tabelas 8 e 9** e as **Figuras 56 e 57** para visualização dos locais esperados como sítios de reatividade das moléculas IM-Cl e IM-ClH, temos:

Tabela 8 - Funções de Fukui para reatividade de cada átomo da estrutura do IM-Cl.

ÁTOMO		ATAQUE NUCLEOFÍLICO	ATAQUE ELETROFÍLICO	ATAQUE RADICAL
1	N	-0,0924790	-0,0776120	-0,0850455
2	C	-0,0150250	-0,0160180	-0,0155215
3	H	-0,0249910	-0,0250030	-0,0249970
4	H	-0,0139680	-0,0131490	-0,0135585
5	C	-0,0071000	-0,0092570	-0,0081785
6	H	-0,0070740	-0,0077430	-0,0074085
7	H	-0,0055550	-0,0077730	-0,0066640
8	C	0,0052160	-0,0010840	0,0020660
9	C	-0,0002270	-0,0064920	-0,0033595
10	C	-0,0024560	-0,0055710	-0,0040135
11	C	-0,0089690	-0,0109860	-0,0099775
12	H	0,0000720	-0,0027090	-0,0013185
13	C	-0,0099630	-0,0140850	-0,0120240
14	H	-0,0019500	-0,0040150	-0,0029825
15	C	-0,0143610	-0,0218820	-0,0181215
16	H	-0,0076650	-0,0093000	-0,0084825
17	H	-0,0085200	-0,0103800	-0,0094500
18	H	-0,0101760	-0,0124620	-0,0113190
19	C	-0,0532920	-0,0191300	-0,0362110
20	C	0,0107100	0,0124390	0,0115745
21	C	-0,0063370	-0,0025380	-0,0044375
22	C	-0,0023820	-0,0001230	-0,0012525
23	C	-0,0184250	-0,0168820	-0,0176535
24	H	-0,0062230	-0,0041290	-0,0051760
25	C	-0,0162830	-0,0134110	-0,0148470
26	H	-0,0044380	-0,0016700	-0,0030540
27	C	-0,0261470	-0,0215310	-0,0238390
28	H	-0,0156170	-0,0135490	-0,0145830
29	H	-0,0142980	-0,0121610	-0,0132295
30	H	-0,0178560	-0,0150500	-0,0164530
31	C	-0,0678120	-0,0854580	-0,0766350
32	H	-0,0271470	-0,0251130	-0,0261300
33	C	-0,0839550	-0,0699240	-0,0769395
34	H	-0,0290510	-0,0252010	-0,0271260
35	C	-0,0280620	-0,0354370	-0,0317495
36	C	-0,0432950	-0,0383600	-0,0408275
37	C	-0,0375560	-0,0448620	-0,0409590
38	C	-0,0295140	-0,0306130	-0,0300635
39	H	-0,0205630	-0,0178910	-0,0192270
40	C	-0,0354880	-0,0327730	-0,0341305
41	H	-0,0210450	-0,0228370	-0,0219410
42	C	-0,0548690	-0,0551130	-0,0549910
43	H	-0,0222650	-0,0226230	-0,0224440
44	H	-0,0244320	-0,0234760	-0,0239540
45	Cl	-0,0791670	-0,1075650	-0,0933660

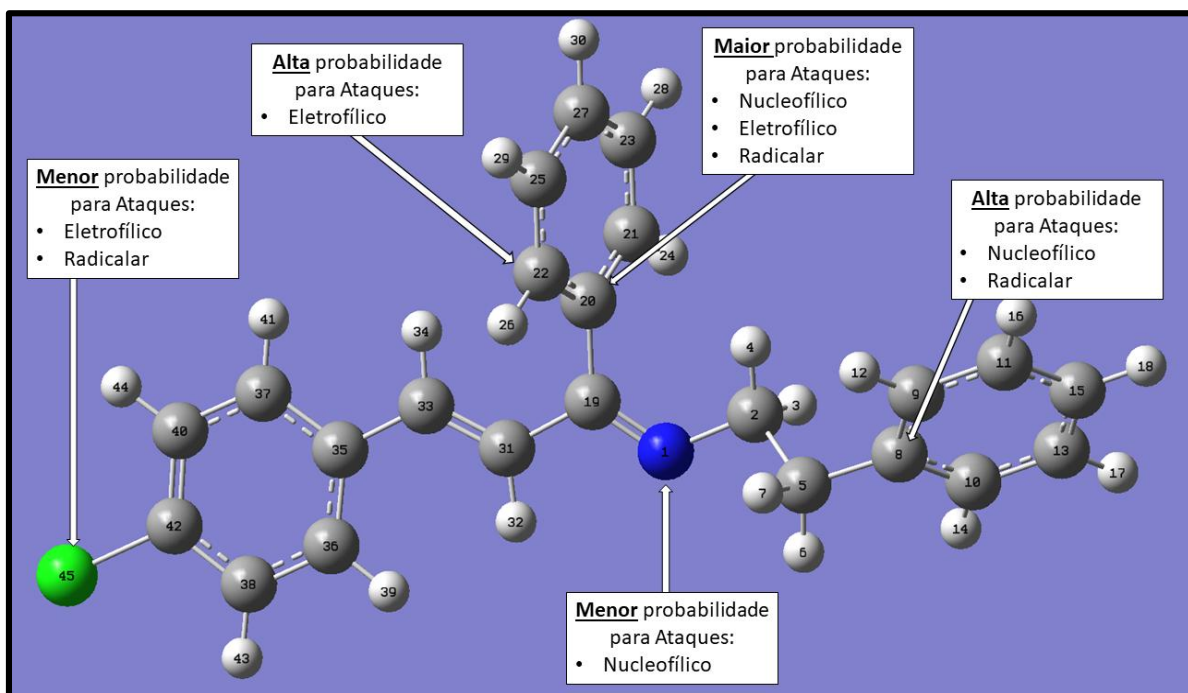
Fonte: O autor

Tabela 9 - Funções de Fukui para reatividade de cada átomo da estrutura do IM-ClH.

ÁTOMO		ATAQUE NUCLEOFÍLICO	ATAQUE ELETROFÍLICO	ATAQUE RADICAL
1	N	-0,05537	-0,081755	-0,0685625
2	C	-0,009608	-0,010806	-0,010207
3	H	-0,019743	-0,022708	-0,0212255
4	H	-0,007093	-0,009905	-0,008499
5	C	-0,005483	-0,005964	-0,0057235
6	H	-0,00634	-0,006629	-0,0064845
7	H	-0,003841	-0,004454	-0,0041475
8	C	0,003972	0,006233	0,0051025
9	C	0,000233	0,000156	0,0001945
10	C	-0,003735	-0,002371	-0,003053
11	C	-0,008923	-0,009054	-0,0089885
12	H	0,000685	0,000768	0,0007265
13	C	-0,01013	-0,010698	-0,010414
14	H	-0,002766	-0,002026	-0,002396
15	C	-0,014644	-0,015106	-0,014875
16	H	-0,007457	-0,007829	-0,007643
17	H	-0,00864	-0,009035	-0,0088375
18	H	-0,010236	-0,010517	-0,0103765
19	C	-0,074275	-0,109397	-0,091836
20	C	-0,002559	0,008269	0,002855
21	C	-0,02178	-0,016574	-0,019177
22	C	-0,012964	-0,011835	-0,0123995
23	C	-0,024523	-0,024235	-0,024379
24	H	-0,012933	-0,010422	-0,0116775
25	C	-0,024011	-0,022055	-0,023033
26	H	-0,009284	-0,00858	-0,008932
27	C	-0,044312	-0,038134	-0,041223
28	H	-0,01964	-0,019565	-0,0196025
29	H	-0,018501	-0,018266	-0,0183835
30	H	-0,025199	-0,022565	-0,023882
31	C	-0,029725	-0,024358	-0,0270415
32	H	-0,020104	-0,020655	-0,0203795
33	C	-0,087029	-0,108281	-0,097655
34	H	-0,024304	-0,02916	-0,026732
35	C	-0,020085	-0,001253	-0,010669
36	C	-0,03896	-0,031497	-0,0352285
37	C	-0,034837	-0,033091	-0,033964
38	C	-0,027431	-0,023241	-0,025336
39	H	-0,018719	-0,01391	-0,0163145
40	C	-0,029804	-0,02344	-0,026622
41	H	-0,018194	-0,015352	-0,016773
42	C	-0,051257	-0,041022	-0,0461395
43	H	-0,020795	-0,018267	-0,019531
44	H	-0,02162	-0,018605	-0,0201125
45	Cl	-0,072616	-0,070386	-0,071501
46	H	-0,025421	-0,032418	-0,0289195

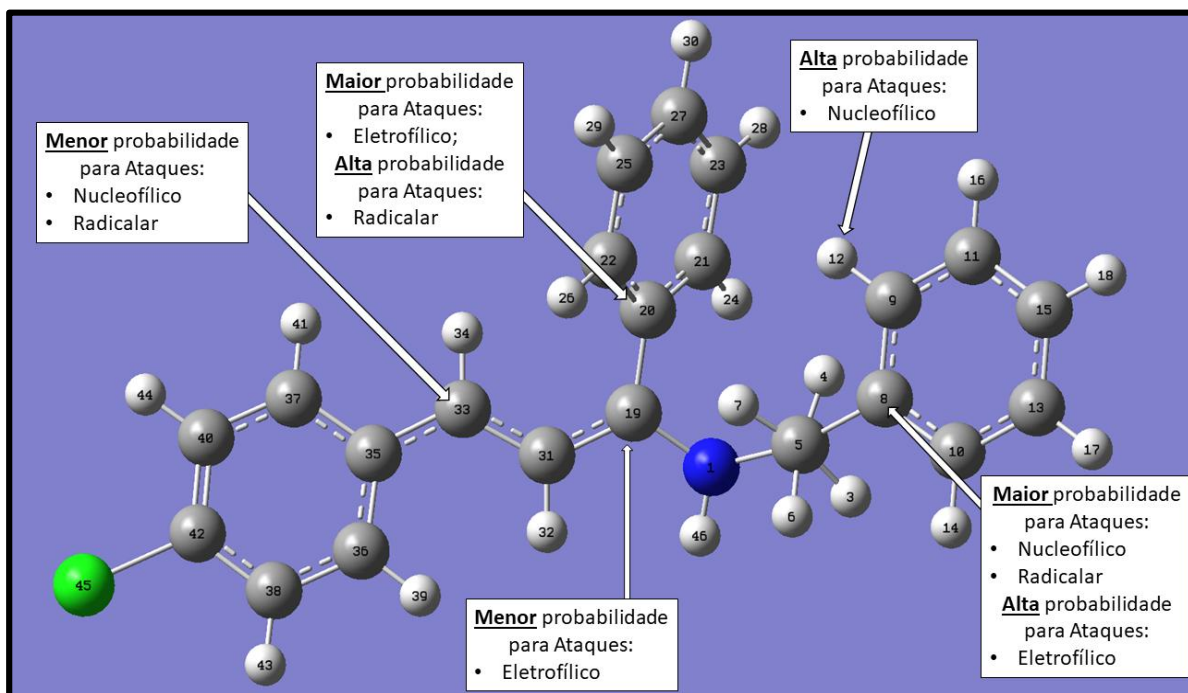
Fonte: O autor

Figura 56 - Identificação dos átomos da molécula de inibidor, por meio de números, indicando, com o apoio da tabela a anterior, quais os átomos mais reativos da estrutura de IM-Cl.



Fonte: O autor

Figura 57 - Identificação dos átomos da molécula de inibidor, por meio de números, indicando, com o apoio da tabela a anterior, quais os átomos mais reativos da estrutura de IM-CIH.



Fonte: O autor

Da mesma forma, analisando os resultados das funções de Fukui para moléculas de IM-Cl e IM-ClH, é possível concluir que os sítios de adsorção das moléculas substituídas por cloro são basicamente os mesmos da molécula substituída por bromo. Ou seja, os sítios reativos são um pouco diferentes do que era esperado para um inibidor.

Por conseguinte, o átomo C20 – no caso da IM-Cl – continua sendo o sítio mais reativo da molécula. O que leva a mesma justificativa utilizada na molécula de IM-Br, ou seja, sua reatividade pode ser explicada devido à presença de elétrons da nuvem π do anel aromático, além da presença da extensa conjugação de ligações duplas que influencia na densidade eletrônica da molécula.

Em relação ao halogênio, podemos destacar que, na molécula desprotonada, o átomo de cloro é o que possui a menor probabilidade de sofrer um ataque eletrofílico, ou seja, o que menos propenso a doar elétrons para superfície do metal, que nesse caso é o eletrófilo.

Ademais, o N, nessa estrutura, é menos propenso a receber elétrons da superfície metálica, por retrodoação. Nesse caso já era esperado esse comportamento, uma vez que o comportamento esperado dos heteroátomos é a doação de elétrons não ligantes para os orbitais d da superfície do metal.

No caso da versão protonada, IM-ClH, a adição do próton pouco influenciou nos sítios reativos, uma vez que os átomos C20 e C8 continuam como os principais átomos no que tange a reatividade da molécula. Porém sendo complementados, dessa vez, pelo átomo H12 que se tornou um átomo com alta probabilidade para ganhar elétrons do metal – sofrer ataque nucleofílico – no processo conhecido como retrodoação. E por sua vez, o átomo com a menor probabilidade de sofrer um ataque eletrofílico e doar elétrons diretamente para superfície é o C19 que está ligado ao N1. Esse comportamento pode estar ligado a eletronegatividade do nitrogênio que está diretamente ligado ao átomo C19, atraindo os elétrons do carbono para si.

Por fim, considerando a molécula de inibidor IM-F e IM-FH, respectivamente, e utilizando o resultado das funções de Fukui nas **Tabelas 10 e 11** e as **Figuras 58 e 59** para visualização dos locais esperados como sítios de reatividade das moléculas substituídas por flúor, temos:

Tabela 10 - Funções de Fukui para reatividade de cada átomo da estrutura do IM-F.

ÁTOMO		ATAQUE NUCLEOFÍLICO	ATAQUE ELETROFÍLICO	ATAQUE RADICAL
1	N	-0,096389	-0,080258	-0,0883235
2	C	-0,015542	-0,016798	-0,01617
3	H	-0,025929	-0,025824	-0,0258765
4	H	-0,014287	-0,013563	-0,013925
5	C	-0,007555	-0,009983	-0,008769
6	H	-0,007524	-0,008329	-0,0079265
7	H	-0,005853	-0,008362	-0,0071075
8	C	0,005192	-0,002198	0,001497
9	C	-0,000474	-0,007756	-0,004115
10	C	-0,002604	-0,006263	-0,0044335
11	C	-0,009421	-0,011848	-0,0106345
12	H	-0,000116	-0,003376	-0,001746
13	C	-0,01031	-0,015166	-0,012738
14	H	-0,002041	-0,004461	-0,003251
15	C	-0,014951	-0,023865	-0,019408
16	H	-0,008006	-0,009973	-0,0089895
17	H	-0,008811	-0,011058	-0,0099345
18	H	-0,010552	-0,013313	-0,0119325
19	C	-0,05729	-0,020595	-0,0389425
20	C	0,010579	0,012919	0,011749
21	C	-0,007022	-0,002596	-0,004809
22	C	-0,002952	-0,000103	-0,0015275
23	C	-0,019276	-0,017359	-0,0183175
24	H	-0,006695	-0,004264	-0,0054795
25	C	-0,017175	-0,013862	-0,0155185
26	H	-0,00492	-0,001785	-0,0033525
27	C	-0,027586	-0,022155	-0,0248705
28	H	-0,016278	-0,013958	-0,015118
29	H	-0,014988	-0,012573	-0,0137805
30	H	-0,018671	-0,015502	-0,0170865
31	C	-0,066948	-0,087131	-0,0770395
32	H	-0,027569	-0,025868	-0,0267185
33	C	-0,088748	-0,073385	-0,0810665
34	H	-0,02999	-0,026074	-0,028032
35	C	-0,025344	-0,035796	-0,03057
36	C	-0,044105	-0,039719	-0,041912
37	C	-0,037767	-0,045901	-0,041834
38	C	-0,031488	-0,034683	-0,0330605
39	H	-0,020934	-0,018504	-0,019719
40	C	-0,036255	-0,036983	-0,036619
41	H	-0,021222	-0,023612	-0,022417
42	C	-0,061271	-0,06513	-0,0632005
43	H	-0,023992	-0,025186	-0,024589
44	H	-0,025765	-0,026093	-0,025929
45	F	-0,04116	-0,051761	-0,0464605

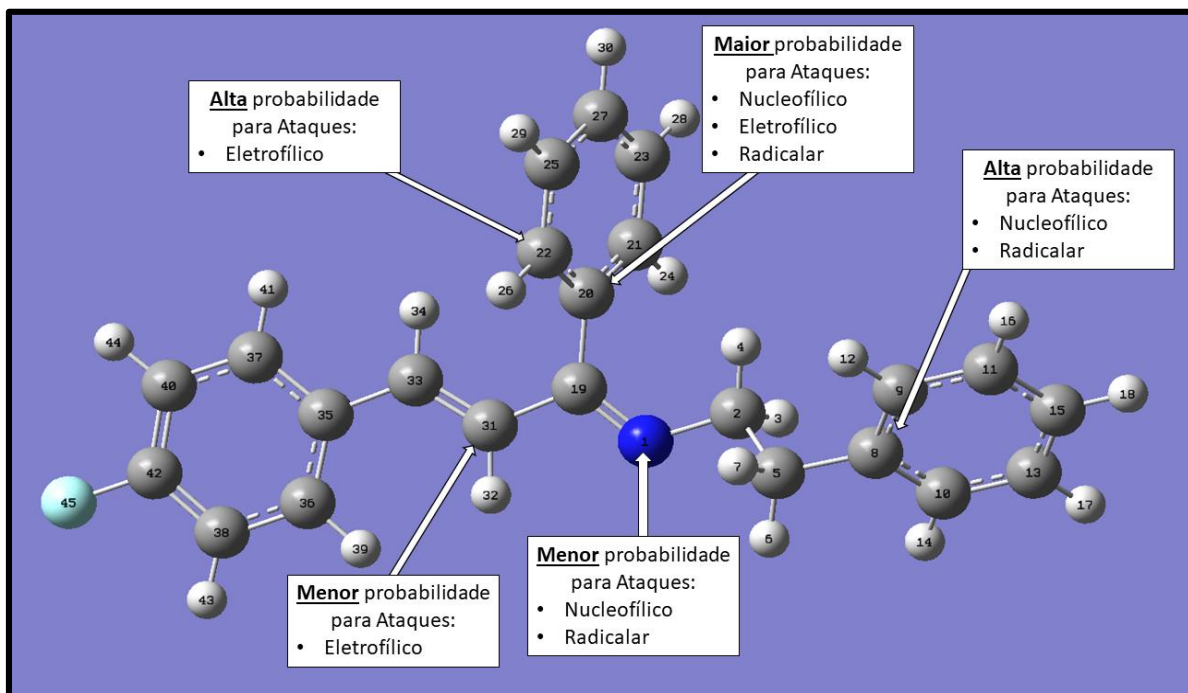
Fonte: O autor

Tabela 11 - Funções de Fukui para Reatividade de cada átomo da estrutura do IM-FH.

ÁTOMO		ATAQUE NUCLEOFÍLICO	ATAQUE ELETROFÍLICO	ATAQUE RADICAL
1	N	-0,052586	-0,077256	-0,064921
2	C	-0,009831	-0,009632	-0,0097315
3	H	-0,018012	-0,020333	-0,0191725
4	H	-0,01156	-0,012443	-0,0120015
5	C	-0,005439	-0,005	-0,0052195
6	H	-0,007652	-0,007566	-0,007609
7	H	-0,005131	-0,005305	-0,005218
8	C	0,005558	0,006997	0,0062775
9	C	0,000828	0,000826	0,000827
10	C	-0,002903	-0,001934	-0,0024185
11	C	-0,008471	-0,008526	-0,0084985
12	H	0,000625	0,000835	0,00073
13	C	-0,00971	-0,010186	-0,009948
14	H	-0,002523	-0,002027	-0,002275
15	C	-0,013611	-0,014282	-0,0139465
16	H	-0,007261	-0,007565	-0,007413
17	H	-0,008447	-0,008785	-0,008616
18	H	-0,009851	-0,010159	-0,010005
19	C	-0,076992	-0,106427	-0,0917095
20	C	-0,005893	0,006818	0,0004625
21	C	-0,029114	-0,021738	-0,025426
22	C	-0,014979	-0,01464	-0,0148095
23	C	-0,027181	-0,026418	-0,0267995
24	H	-0,016712	-0,012859	-0,0147855
25	C	-0,027635	-0,023687	-0,025661
26	H	-0,009814	-0,008745	-0,0092795
27	C	-0,050846	-0,043512	-0,047179
28	H	-0,021562	-0,020869	-0,0212155
29	H	-0,020228	-0,019003	-0,0196155
30	H	-0,028083	-0,02453	-0,0263065
31	C	-0,025893	-0,024594	-0,0252435
32	H	-0,019444	-0,020378	-0,019911
33	C	-0,088853	-0,106464	-0,0976585
34	H	-0,024194	-0,028715	-0,0264545
35	C	-0,016149	-0,002348	-0,0092485
36	C	-0,037584	-0,032171	-0,0348775
37	C	-0,034077	-0,033991	-0,034034
38	C	-0,028391	-0,026213	-0,027302
39	H	-0,017907	-0,014332	-0,0161195
40	C	-0,030038	-0,026435	-0,0282365
41	H	-0,017848	-0,01612	-0,016984
42	C	-0,05494	-0,048242	-0,051591
43	H	-0,021731	-0,020188	-0,0209595
44	H	-0,022494	-0,020675	-0,0215845
45	F	-0,036835	-0,036859	-0,036847
46	H	-0,0286	-0,034317	-0,0314585

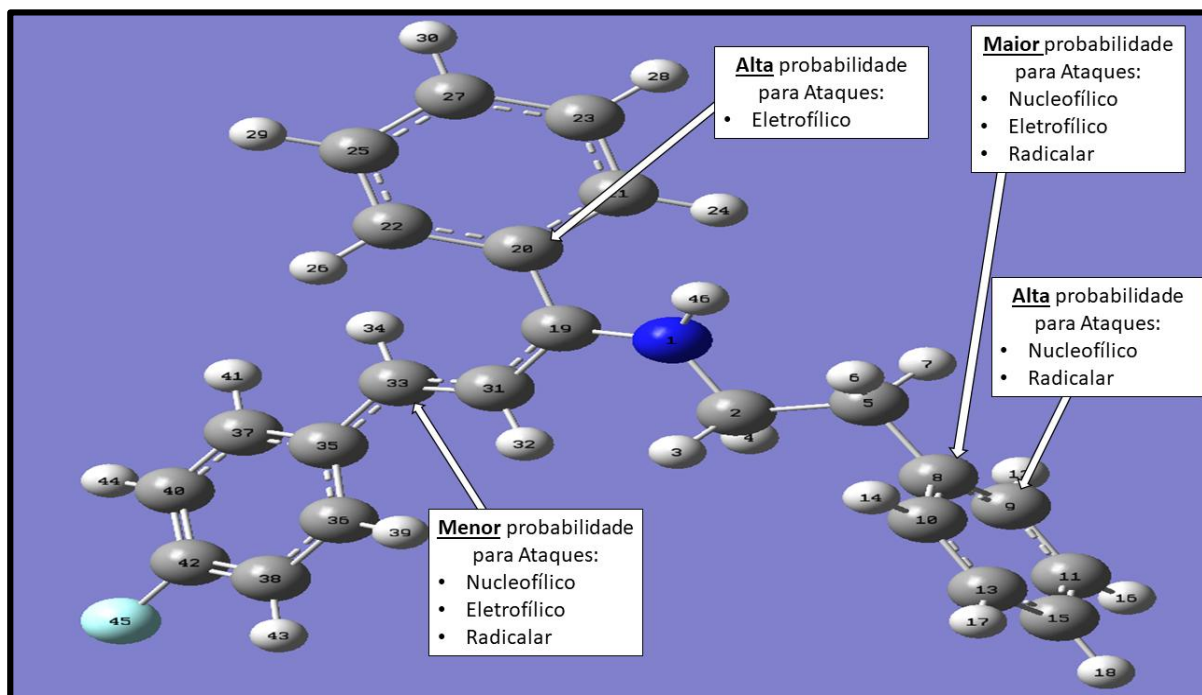
Fonte: O autor

Figura 58 - Identificação dos átomos da molécula de inibidor, por meio de números, indicando, com o apoio da tabela a seguir, quais os átomos mais reativos da estrutura de IM-F.



Fonte: O autor

Figura 59 - Identificação dos átomos da molécula de inibidor, por meio de números, indicando, com o apoio da tabela a anterior, quais os átomos mais reativos da estrutura de IM-FH.



Fonte: O autor

Por fim, analisando os resultados das funções de Fukui para moléculas de IM-F e IM-FH, é possível concluir que os sítios de adsorção das moléculas substituídas por flúor são basicamente os mesmos das moléculas substituídas por bromo e cloro. Ou seja, os sítios reativos se concentram nos átomos C20 e C8.

Na sua forma desprotonada, IM-F, em complemento aos átomos C20 e C8, temos o C22 que possui alta probabilidade de doar elétrons para superfície metálica, no processo de doação direta, juntamente com o C20. Em contrapartida, o C8 na IM-F é o mais propenso a sofrer ataque nucleofílico, ou seja, receber elétrons da superfície metálica no processo chamado de retrodoação. Ademais, o N é o menos propenso a receber elétrons da superfície. Esse comportamento do heteroátomo já era esperado, uma vez que a sua função na estrutura do inibidor é doar elétrons para superfície e, assim, favorecer a adsorção química. No que tange os sítios C20 e C8, é possível observar um padrão nas moléculas analisadas de fenitil-iminochalconas halogenadas. Nesse sentido, a justificativa que pode ser utilizada é que os anéis aromáticos juntamente com as ligações duplas conjugadas podem doar elétrons para superfície metálica e, assim, favorecer a adsorção química.

No caso da versão protonada, IM-FH, a adição do próton influenciou nos sítios reativos. Uma vez que o átomo C20 era o mais propenso a reagir na forma desprotonada e, após a protonação, o átomo C8 torna-se o principal centro reativo da molécula.

Em suma, em todas as moléculas de inibidores, protonados ou desprotonados, é possível observar um padrão no que tange a reatividade definida pelas funções de Fukui, concentrando-se nos átomos de carbono C20 e C8.

5.6 Propriedades Eletrônicas e Parâmetros Globais de reatividade:

A **Tabela 12** apresenta os resultados obtidos para momento dipolo (μ), energias HOMO (Orbital molecular ocupado de mais alta energia) e LUMO (Orbital desocupado de mais baixa energia), $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$, potencial de ionização (EI), afinidade eletrônica (EA), dureza absoluta (η), maciez absoluta (δ), eletronegatividade absoluta (χ) e, por fim, polarizabilidade (α). Destacando, em **negrito**, os melhores valores obtidos de cada propriedade no comparativo de moléculas desprotonadas e protonadas. De acordo com os dados obtidos, é possível concluir que, entre as IM-X desprotonadas, o maior valor de momento dipolo é a IM-Cl, porém a estrutura de IM-Br possui a maior maciez absoluta, o menor valor de dureza absoluta, a menor diferença $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$, além do mais alto valor de polarizabilidade. Diante disso, entre as estruturas desprotonadas, a IM-Br é a que mais apresenta características de um bom inibidor anticorrosivo, sendo, portanto, a mais promissora. No caso das estruturas protonadas, a IM-BrH possui os maiores valores de momento dipolo, polarizabilidade e maciez absoluta, além de possuir o menor valor de $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$, e o menor valor de dureza absoluta. Logo, pode-se concluir que a IM-BrH, dentre as estruturas protonadas, é a que possui mais características desejáveis para um bom inibidor anticorrosivo, sendo, portanto, a mais promissora dentre as moléculas protonadas.

Tabela 12 - Propriedades eletrônicas e parâmetros de reatividade das estruturas de IM-Br, IM-Cl e IM-F e suas versões protonadas IM-BrH, IM-ClH e IM-FH, respectivamente, obtidas com o funcional M06-2X e conjunto de bases DEF2-TZVP.

INIBIDOR	μ (Debye)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	EI (eV)	EA (eV)	η (eV)	δ (eV ⁻¹)	χ (eV)	Polarizabilidade α (a.u)
IM-Br	4,170	-7,621	-1,116	6,505	7,621	1,116	3,252	0,154	4,368	390,265
IM-Cl	4,485	-7,683	-1,108	6,576	7,683	1,108	3,288	0,152	4,395	379,972
IM-F	4,311	-7,677	-1,032	6,645	7,677	1,032	3,323	0,150	4,354	361,693
IM-BrH	11,526	-8,341	-2,600	5,741	8,341	2,600	2,870	0,174	5,470	400,921
IM-ClH	3,971	-8,378	-2,504	5,874	8,378	2,504	2,937	0,170	5,441	391,241
IM-FH	7,972	-8,479	-2,562	5,917	8,479	2,562	2,958	0,169	5,520	369,376

Fonte: O autor

No comparativo entre as estruturas neutras e suas versões protonadas, na **Tabela 13**, a adição do próton aumentou o momento dipolo das moléculas, com exceção da IM-Cl. Em relação aos outros parâmetros: a protonação aumentou a polarizabilidade, maciez absoluta e a eletronegatividade absoluta, enquanto que diminuiu a dureza absoluta e o valor da $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$. Esses resultados sugerem que a adição do H^+ acentuou todas as características desejáveis para um bom inibidor, contribuindo, com isso, para um bom processo de adsorção na superfície,

indicando que o inibidor, quando exposto ao ambiente ácido, pode ter sua eficiência inibitória aumentada.

Tabela 13 - Propriedades eletrônicas e parâmetros de reatividades das estruturas: comparativo das estruturas de inibidores em suas versões desprotonadas e protonadas, obtidas com o funcional M06-2X e o conjunto de bases DEF2-TZVP.

INIBIDOR	μ (Debye)	Polarizabilidade α (a.u.)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	EI (eV)	EA (eV)	η (eV)	δ (eV-1)	χ (eV)
IM-Br	4,170	390,265	-7,621	-1,116	6,505	7,621	1,116	3,252	0,154	4,368
IM-BrH	11,526	400,921	-8,341	-2,600	5,741	8,341	2,600	2,870	0,174	5,470
IM-Cl	4,485	379,972	-7,683	-1,108	6,576	7,683	1,108	3,288	0,152	4,395
IM-ClH	3,971	391,241	-8,378	-2,504	5,874	8,378	2,504	2,937	0,170	5,441
IM-F	4,311	361,693	-7,677	-1,032	6,645	7,677	1,032	3,323	0,150	4,354
IM-FH	7,972	369,376	-8,479	-2,562	5,917	8,479	2,562	2,958	0,169	5,520

Fonte: O autor

Na **Tabela 14**, no comparativo entre todos os inibidores, o inibidor IM-BrH é o mais promissor, tendo alto valor de momento dipolo, em comparação com os outros; possuindo também os maiores valores de polarizabilidade e maciez absoluta; além da alta eletronegatividade absoluta que é comparável com os valores da estrutura substituída com flúor. Já em relação aos outros parâmetros, a estrutura substituída com bromo e protonada também possui os menores valores de dureza absoluta e de $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$. Diante disso, de acordo com os descritores de reatividade global e com as propriedades eletrônicas das moléculas envolvidas, é possível afirmar que a iminocalcona halogenada protonada substituída com Bromo – IM-BrH - é o inibidor de corrosão mais promissor dentre as seis moléculas estudadas, tendo as características mais propícias para um processo de adsorção, e, além disso, para um processo de inibição da corrosão de uma superfície metálica.

Tabela 14 - Propriedades eletrônicas e parâmetros de reatividade das estruturas: comparativo geral das estruturas de inibidores de iminocalconas halogenadas, obtidas com o funcional M06-2X e o conjunto de bases DEF2-TZVP.

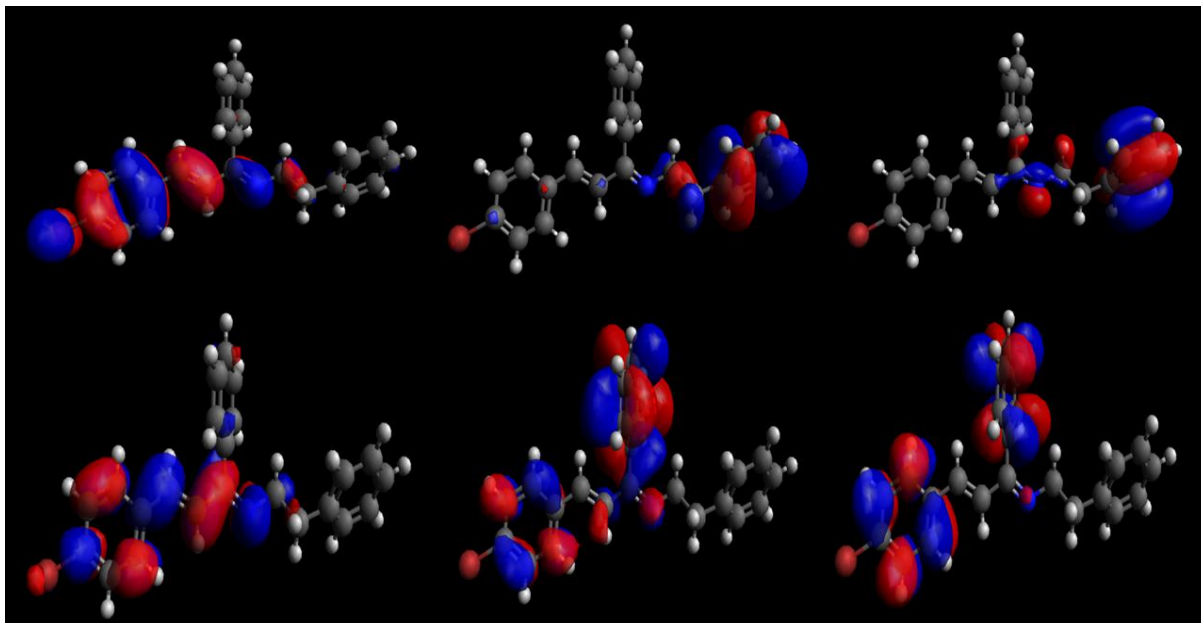
INIBIDOR	μ (Debye)	Polarizabilidade α (a.u.)	HOMO (eV)	LUMO (eV)	$\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ (eV)	EI (eV)	EA (eV)	η (eV)	δ (eV-1)	χ (eV)
IM-BrH	11,526	400,921	-8,341	-2,600	5,741	8,341	2,600	2,870	0,174	5,470
IM-ClH	3,971	391,241	-8,378	-2,504	5,874	8,378	2,504	2,937	0,170	5,441
IM-FH	7,972	369,376	-8,479	-2,562	5,917	8,479	2,562	2,958	0,169	5,520
IM-Br	4,170	390,265	-7,621	-1,116	6,505	7,621	1,116	3,252	0,154	4,368
IM-Cl	4,485	379,972	-7,683	-1,108	6,576	7,683	1,108	3,288	0,152	4,395
IM-F	4,311	361,693	-7,677	-1,032	6,645	7,677	1,032	3,323	0,150	4,354

Fonte: O autor

5.7 Orbitais Moleculares HOMO e LUMO e os efeitos da protonação do inibidor.

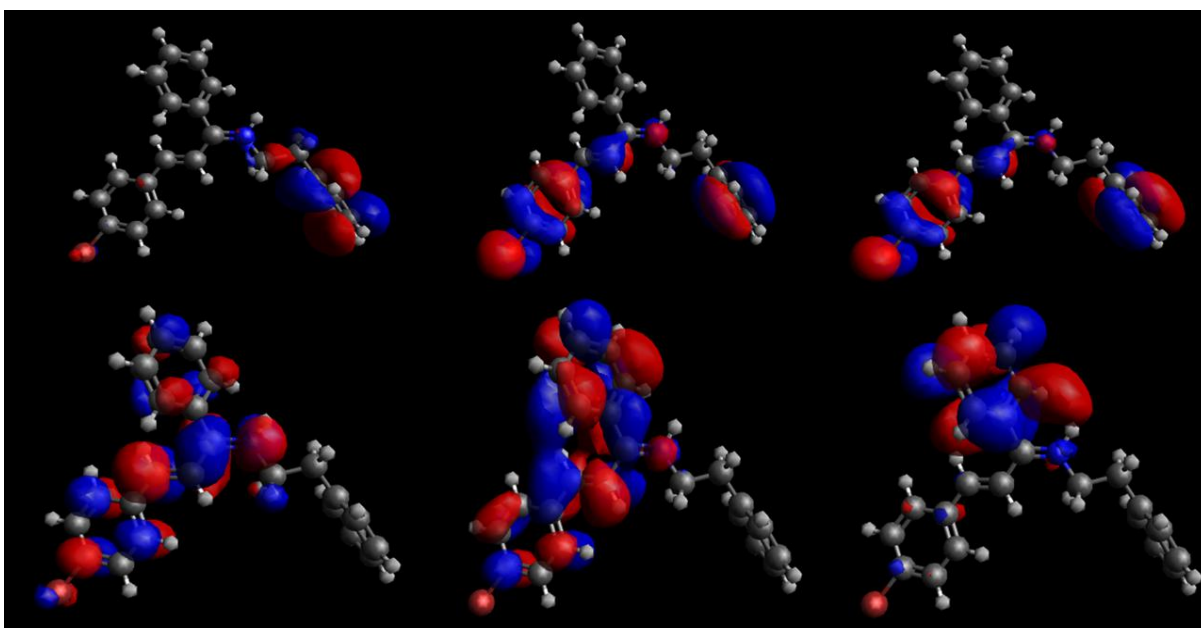
Em relação ao orbitais de fronteira das estruturas obteve-se as seguintes superfícies para os orbitais HOMO e LUMO nas moléculas, a seguir na **Figura 60 e 61** os orbitais da molécula IM-Br neutra e protonada respectivamente.

Figura 60 - Orbitais HOMO e LUMO da molécula IM-Br: sendo, acima, os orbitais HOMO, HOMO -1, HOMO -2, e logo abaixo LUMO, LUMO +1e LUMO +2.



Fonte: O autor

Figura 61 - Orbitais HOMO e LUMO da molécula IM-BrH: sendo, acima, os orbitais HOMO, HOMO -1, HOMO -2, e logo abaixo LUMO, LUMO +1e LUMO +2.



Fonte: O autor

Na **Figura 60**, na molécula de IM-Br, a estrutura apresenta múltiplos orbitais de fronteira relevantes indicando que diferentes orbitais podem participar do processo de transferência eletrônica durante a interação do inibidor com a superfície metálica, além de apresentar uma distribuição espacial favorável para que ocorra essa interação.

Além disso, é possível concluir que as regiões mais importantes de doação de elétrons – inibidor para superfície – é praticamente a mesma região que ocorre a retrodoação – superfície para inibidor, sendo o anel 1, ligado a halogênio, a região mais importante para que haja a adsorção química. Ou seja, observa-se que o HOMO está predominantemente localizado na extremidade esquerda da molécula, envolvendo o sistema π do anel aromático e os heteroátomos presentes nessa região. Essa distribuição indica que essa extremidade apresenta maior disponibilidade eletrônica e constitui o principal sítio doador de elétrons. Do ponto de vista da adsorção sobre ferro, essa região tende a ser a primeira candidata à formação de ligações coordenadas com orbitais vazios do metal.

Nesse sentido, o orbital HOMO-1 apresenta uma distribuição mais concentrada na região direita da molécula, envolvendo principalmente os grupos contendo nitrogênio e o anel aromático. Isso indica que a capacidade doadora da molécula não está restrita ao anel aromático 1, mas também envolve os heteroátomos localizados na porção central e principalmente o anel aromático da extremidade direita. Essa observação sugere a possibilidade de adsorção multipontual, devido à disponibilidade eletrônica em diferentes regiões da molécula.

Para HOMO-2, é possível observar que HOMO-1 e HOMO-2 possuem posições aproximadas indicando que podem participar conjuntamente no processo de doação de elétrons para superfície, por estarem basicamente na mesma região da molécula. Em conjunto, HOMO, HOMO-1 e HOMO-2 cobrem praticamente toda a extensão molecular demonstrando uma distribuição multifocal da densidade eletrônica, além de sugerir que existem múltiplos locais que podem se tornar sítios potenciais de doação eletrônica.

Em relação aos orbitais LUMO, eles se concentram basicamente no anel 1 e 2, indicando que essa região é a mais propensa a receber elétrons da superfície metálica, no processo denominado retrodoação. Sendo o anel aromático 1 o candidato mais promissor a receber elétrons da superfície metálica. E o anel 2, a região com múltiplos orbitais disponíveis para interação com a superfície do metal.

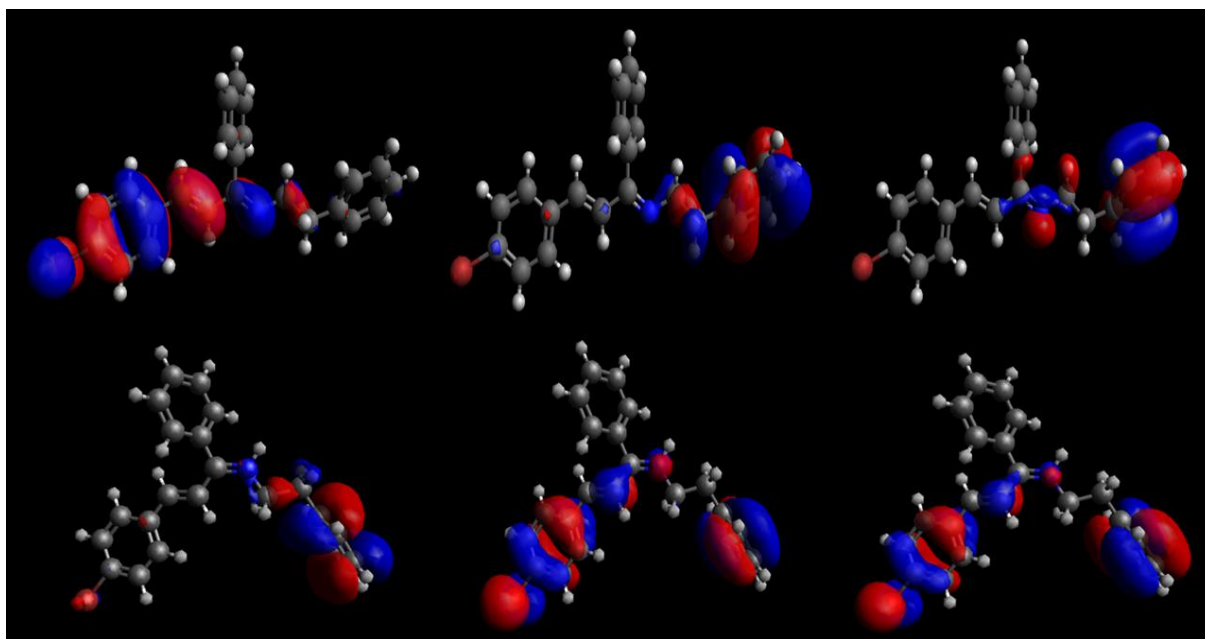
Para o orbital LUMO+1, concentrado na região central – contendo o N, podemos concluir que o heteroátomo possui papel importante tanto na doação e principalmente na

aceitação de carga eletrônica da molécula. E por fim, o orbital LUMO+2 apresenta basicamente a mesma distribuição do LUMO+1 na estrutura, indicando múltiplos orbitais podem participar da transferência de elétrons.

Na **Figura 61**, no inibidor IM-BrH, os orbitais HOMO se concentram nos anéis 1 e 3, novamente indicando que os múltiplos orbitais podem agir em conjunto para doação de densidade eletrônica para superfície. Destacando o anel 3 como a região mais propícia para doação de elétrons para os orbitais d desocupados do metal. Em relação ao orbitais LUMO, é possível observar que a protonação pouco influenciou nas regiões mais propensas para a retrodoação, concentrando-se nos anéis 1 e 2, tanto na forma neutra quanto na forma protonada.

Nas **Figuras 62**, temos o comparativo da mudança dos orbitais de fronteira HOMO, na molécula de IM-Br e IM-BrH, respectivamente, explicitando que a adição do próton carregado positivamente influenciará substancialmente nas regiões que irão participar da doação de elétrons da molécula de inibidor para superfície metálica.

Figura 62 - Comparativo do Orbitais Homo da molécula IM-Br e IM-BrH, sendo os orbitais da forma neutra HOMO, HOMO-1, HOMO-2, acima, e HOMO, HOMO-1, HOMO-2, da forma protonada, abaixo.

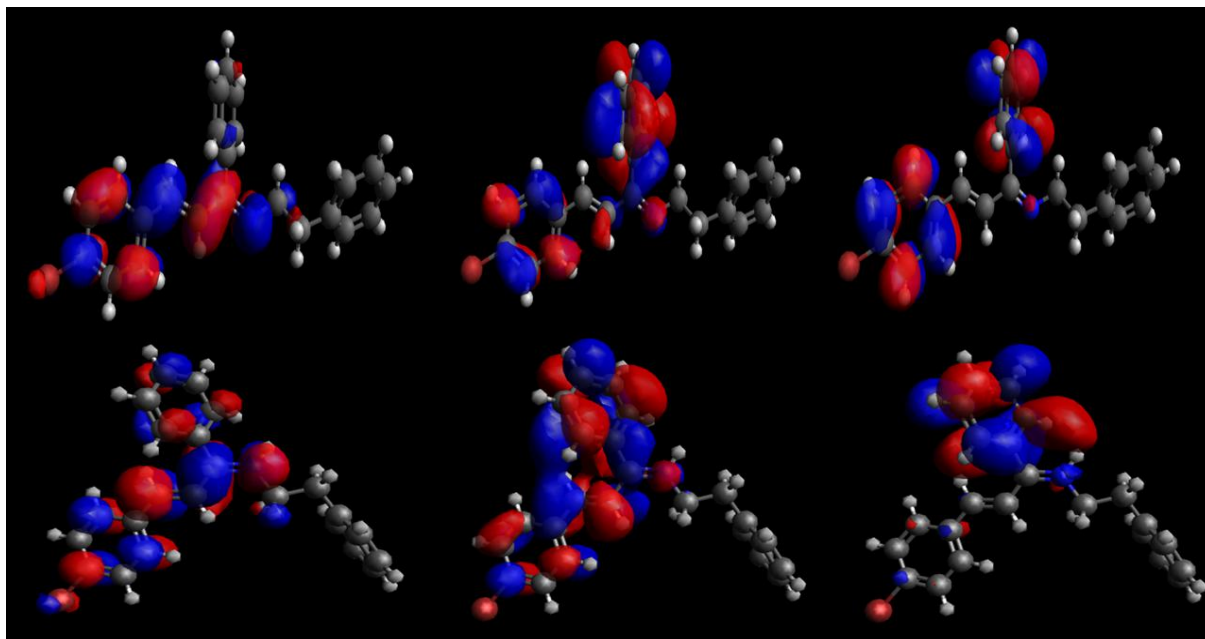


Fonte: O autor

Na **Figura 63**, temos a ilustração dos orbitais de fronteira LUMO das regiões de retrodoação, ou seja, nas partes da estrutura que irão receber os elétrons que serão doados pela superfície do metal. É possível concluir que, embora a adição de próton carregado mude substancialmente os orbitais HOMO, no caso dos orbitais LUMO as regiões de retrodoação

basicamente são mantidas, sendo o anel 1, ligado ao halogênio, o principal centro de aceitação de elétrons da superfície metálica, em seguida o anel aromático 2, mesmo após a protonação, se mantém como uma potencial rota de aceitação de elétrons doados pelo metal, configurando assim múltiplos orbitais de fronteira que podem participar da adsorção química.

Figura 63 - Comparativo do Orbitais LUMO da molécula IM-Br e IM-BrH, sendo os orbitais da forma neutra LUMO, LUMO +1, LUMO +2, acima e LUMO, LUMO +1, LUMO +2, da forma protonada, abaixo.



Fonte: O autor

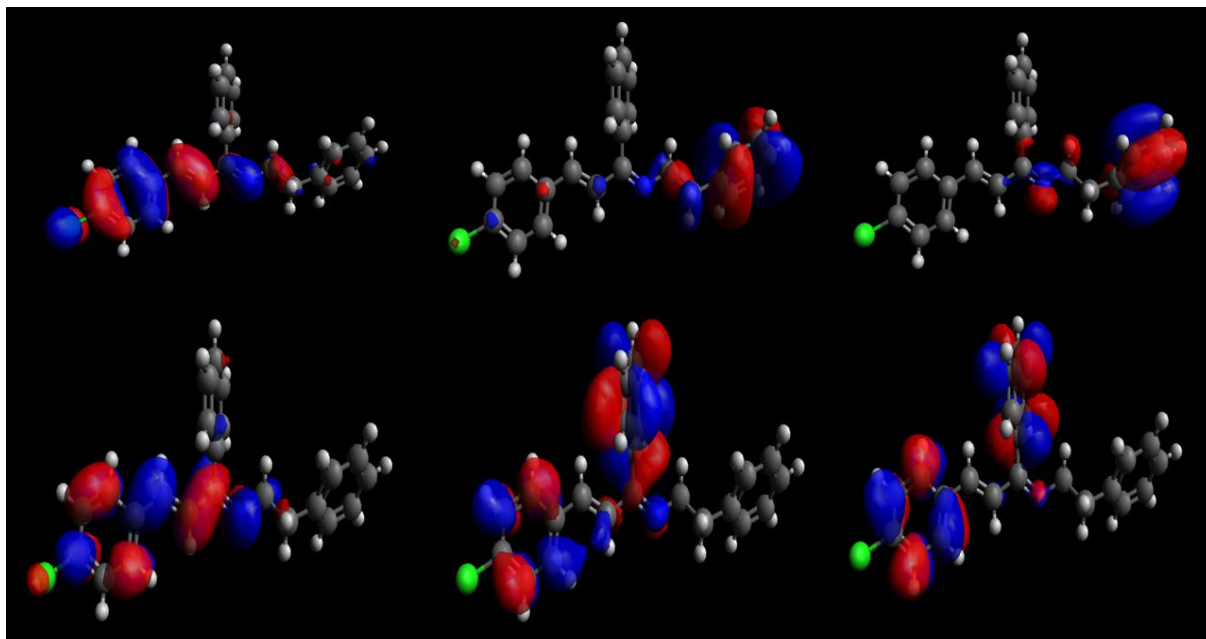
Na **Figura 64** temos os orbitais moleculares, HOMO e LUMO, da IM-Cl. E é possível concluir que a mudança do halogênio – bromo para cloro - não influenciou nas regiões de doação dos elétrons para superfície metálica – orbital HOMO, HOMO-1 e HOMO-2, tampouco a adição do cloro influenciou nas regiões de retrodoação – LUMO, LUMO+1 e LUMO+2. Sendo essas regiões basicamente idênticas nos dois inibidores.

Na **Figura 65**, temos os orbitais da molécula IM-ClH, com os orbitais HOMO e HOMO-1 concentrados no anel 3 e a HOMO -2 localizada no anel 1. Diferentemente da IM-BrH que possui o orbital HOMO -2 localizado nos 1 e 2, ou seja, apresentando múltiplas regiões de doação de elétrons. Enquanto que os orbitais LUMO e LUMO +1 estão concentrados nos anéis 1 e 2, e LUMO +2 está localizado na região do anel 2, seguindo a mesma tendência da IM-BrH.

E na **Figura 66**, o comparativo da versão neutra e protonada dos orbitais de fronteira HOMO. Nessa figura é possível concluir que a protonação tem forte influência nos sítios de doação de elétrons do inibidor para a superfície metálica, mudando substancialmente a

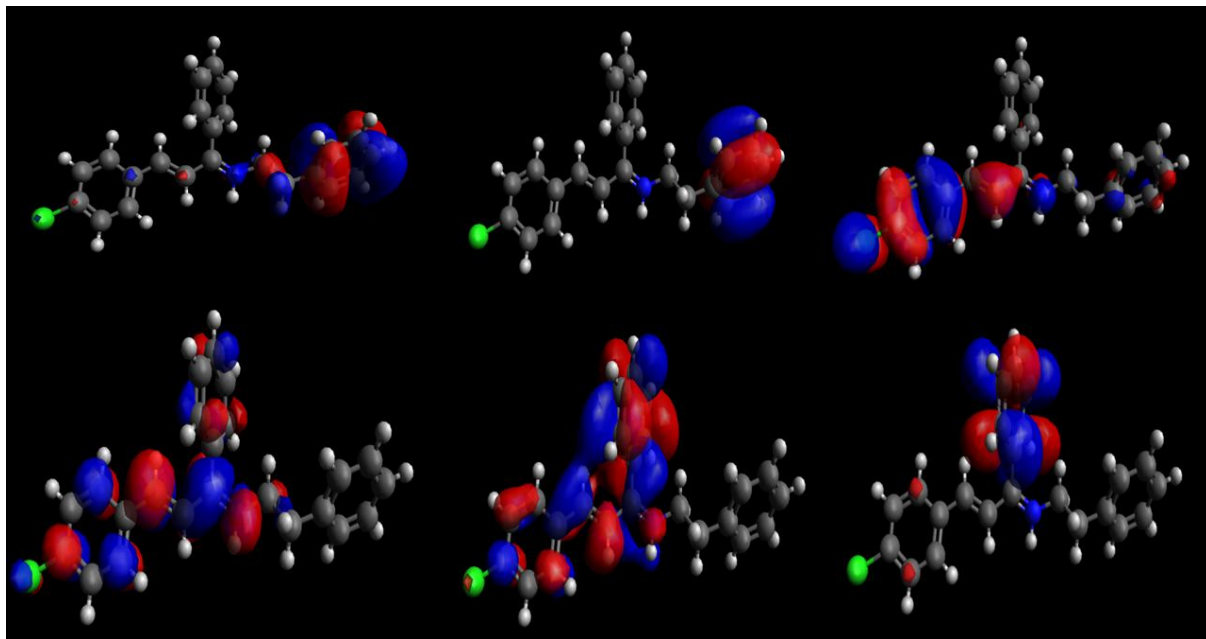
localização desses possíveis sítios de adsorção. Já na **Figura 67**, vemos que no caso da energia LUMO os orbitais indicam uma mesma localização, portanto a protonação teve pouca influência nesses sítios de retrodoação.

Figura 64 - Orbitais HOMO e LUMO da molécula IM-Cl: sendo, acima, os orbitais HOMO, HOMO -1, HOMO -2, e logo abaixo LUMO, LUMO +1e LUMO +2.



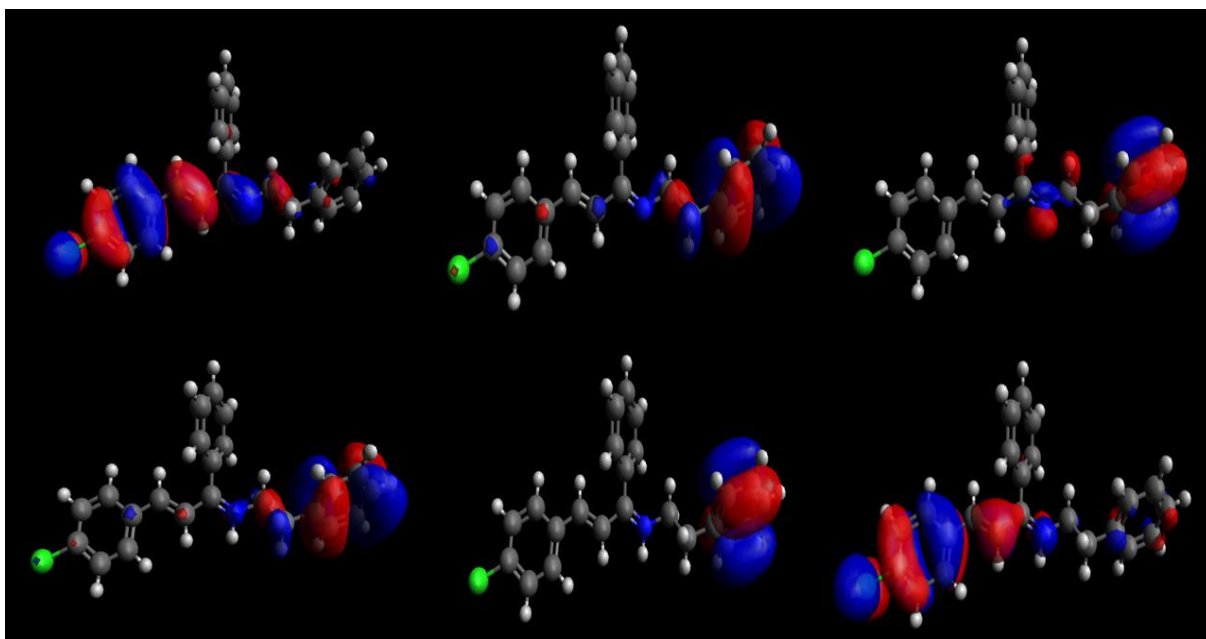
Fonte: O autor

Figura 65 - Orbitais HOMO e LUMO da molécula IM-ClH: sendo, acima, os orbitais HOMO, HOMO -1, HOMO -2, e logo abaixo LUMO, LUMO +1e LUMO +2.



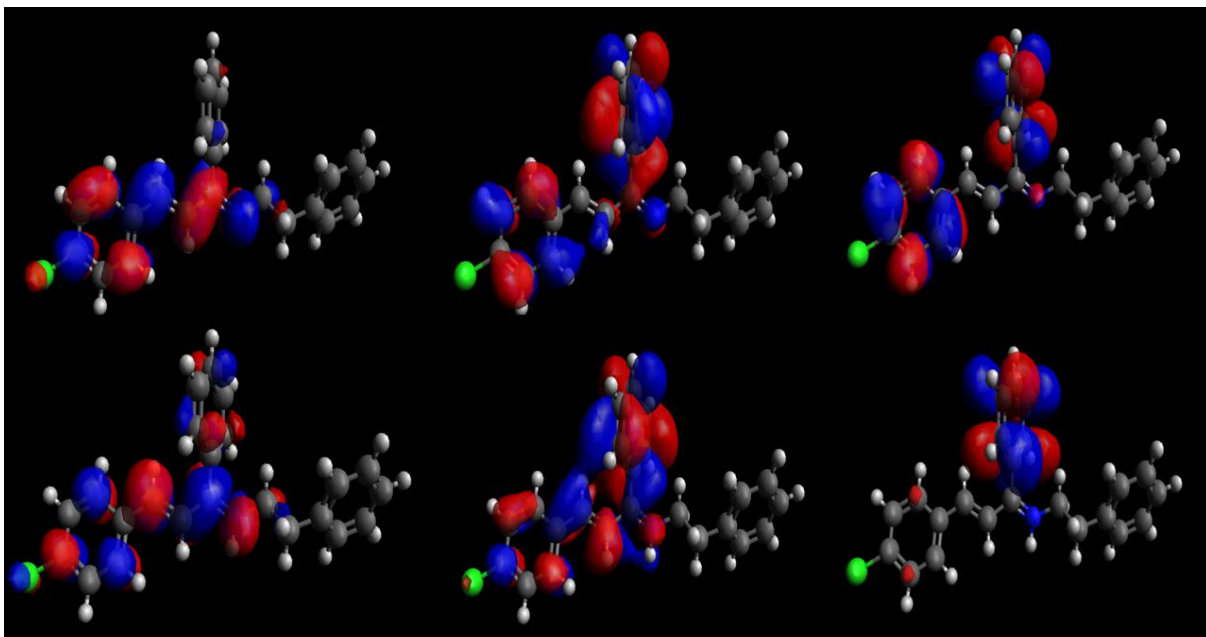
Fonte: O autor

Figura 66 - Comparativo do Orbitais HOMO da molécula IM-Cl e IM-ClH, sendo os orbitais da forma neutra HOMO, HOMO -1, HOMO -2, acima, e logo abaixo HOMO, HOMO -1, HOMO -2, da forma protonada.



Fonte: O autor

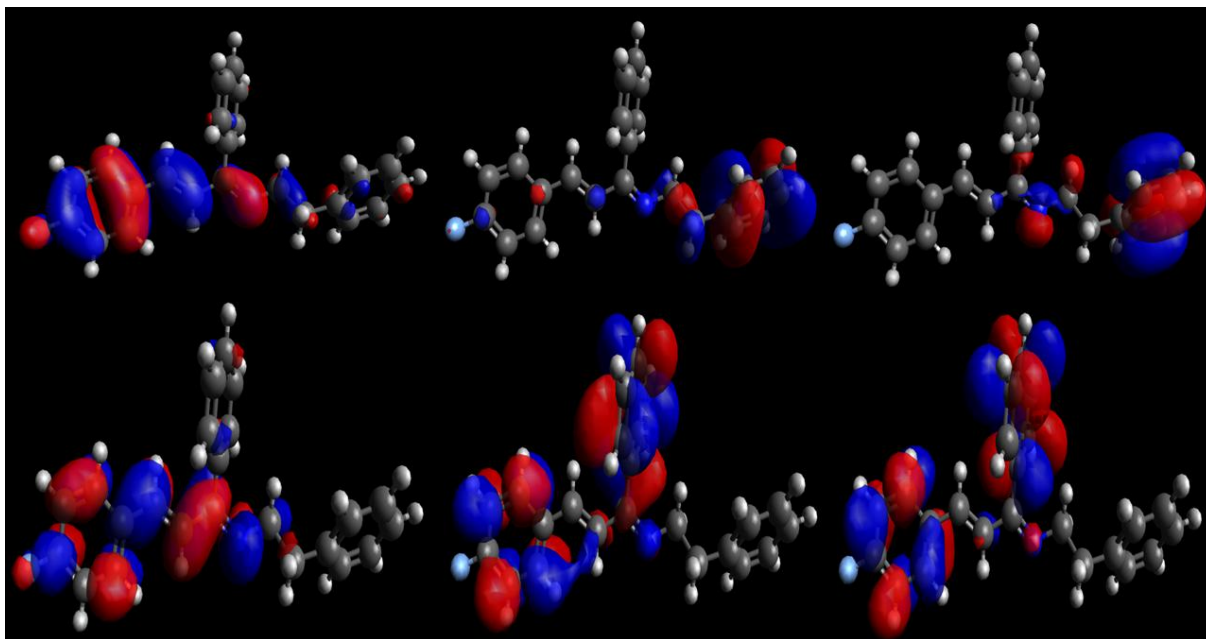
Figura 67 - Comparativo do Orbitais LUMO da molécula IM-Cl e IM-ClH, sendo os orbitais da forma neutra LUMO, LUMO +1, LUMO +2, acima, e logo abaixo LUMO, LUMO +1, LUMO +2, da forma protonada.



Fonte: O autor

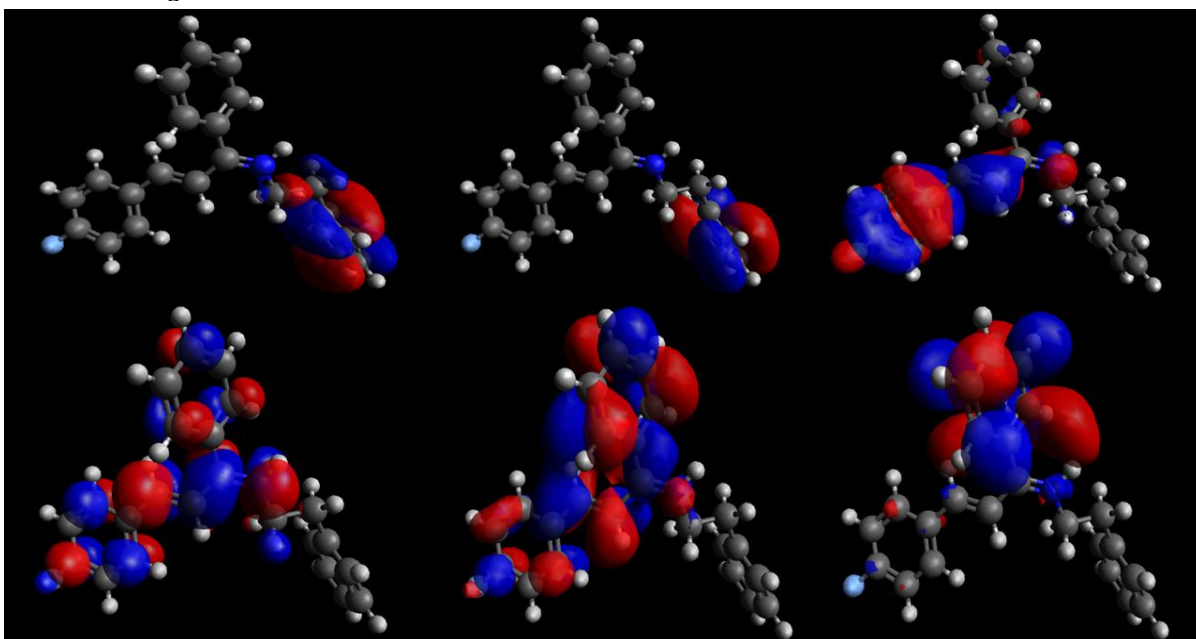
E na **Figura 68**, os orbitais HOMO e LUMO da IM-F. Na **Figura 69**, temos os orbitais de HOMO e LUMO da IM-FH, seguindo a mesma tendência observada nas moléculas IM-BrH e IM-ClH. No caso da **Figura 70**, temos a comparação dos orbitais HOMO da IM-F e IM-FX, que também segue as tendências observadas nas moléculas anteriores.

Figura 68 - Orbitais HOMO e LUMO da molécula IM-F: sendo, acima, os orbitais HOMO, HOMO -1, HOMO -2, e logo abaixo LUMO, LUMO +1e LUMO +2.



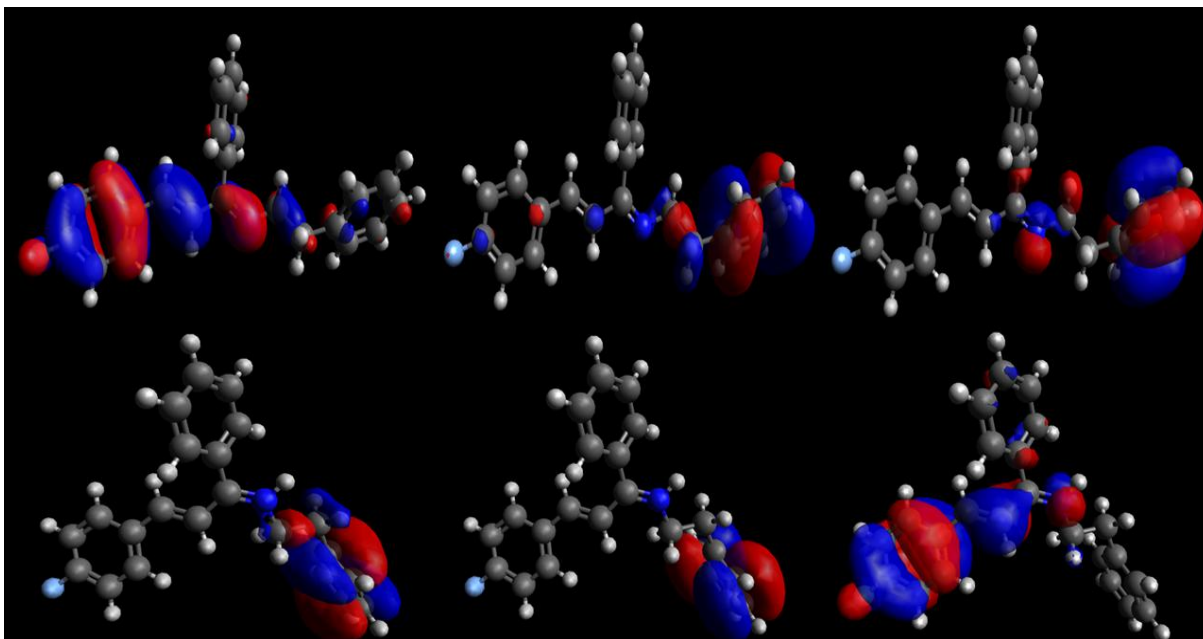
Fonte: O autor

Figura 69 - Orbitais HOMO e LUMO da molécula IM-FH: sendo, acima, os orbitais HOMO, HOMO -1, HOMO -2, e logo abaixo LUMO, LUMO +1e LUMO +2.



Fonte: O autor

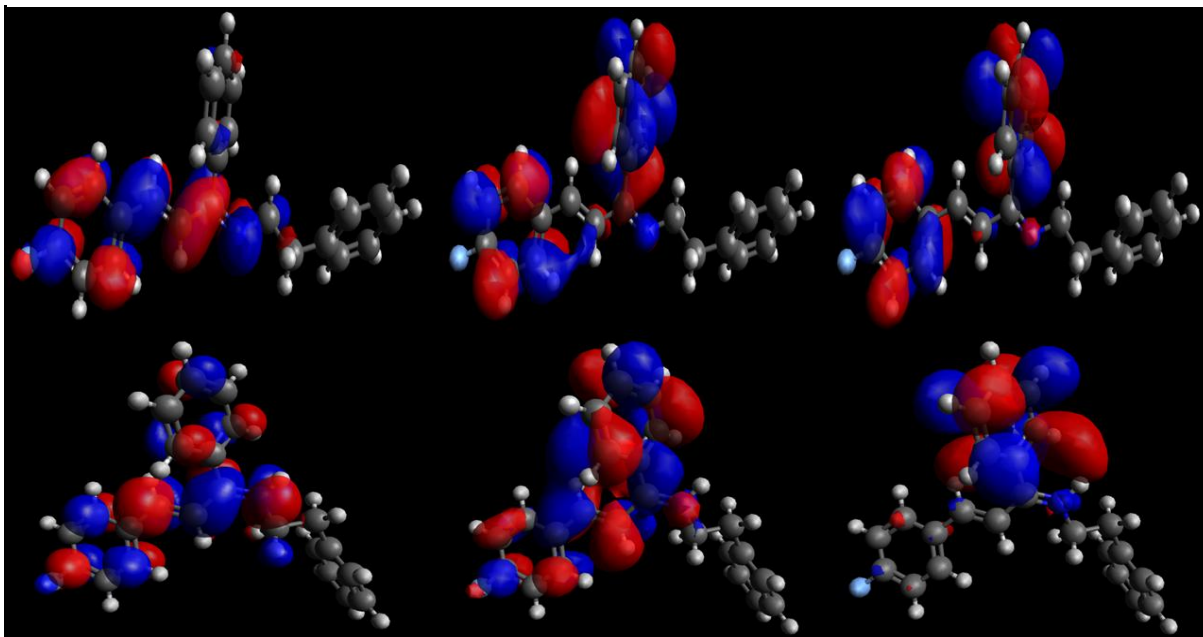
Figura 70 - Comparativo do Orbitais HOMO da molécula IM-F e IM-FH, sendo os orbitais da forma neutra HOMO, HOMO -1, HOMO -2, acima, e logo abaixo HOMO, HOMO -1, HOMO -2, da forma protonada.



Fonte: O autor

Na **Figura 71**, os orbitais LUMO das moléculas de IM-F e IM-FH, mostram que a protonação teve pouca influência nos orbitais de fronteira, não influenciando significativamente nos locais em que haverá possíveis retrodoação. Na **Figura 72**, temos a comparação geral dos orbitais de fronteira HOMO das moléculas analisadas em sua forma neutra e protonada. Nesse sentido é possível concluir que os locais de adsorção, onde haverá doação de elétrons do inibidor para superfície, são basicamente os mesmos nas moléculas de inibidores neutros, localizando-se no anel 1 no que tange o orbital HOMO, principalmente. E em relação ao HOMO -1 e -2, os principais sítios de adsorção se localizam no anel 3 que está ligado ao nitrogênio da ligação imínica. Para as moléculas protonadas, o orbital HOMO se concentra na região do anel 3, logo é o mais propenso para doação de elétrons em todas as espécies analisadas. Em contrapartida nos locais de energia HOMO-1, os sítios de adsorção se diferem um pouco entre as espécies .

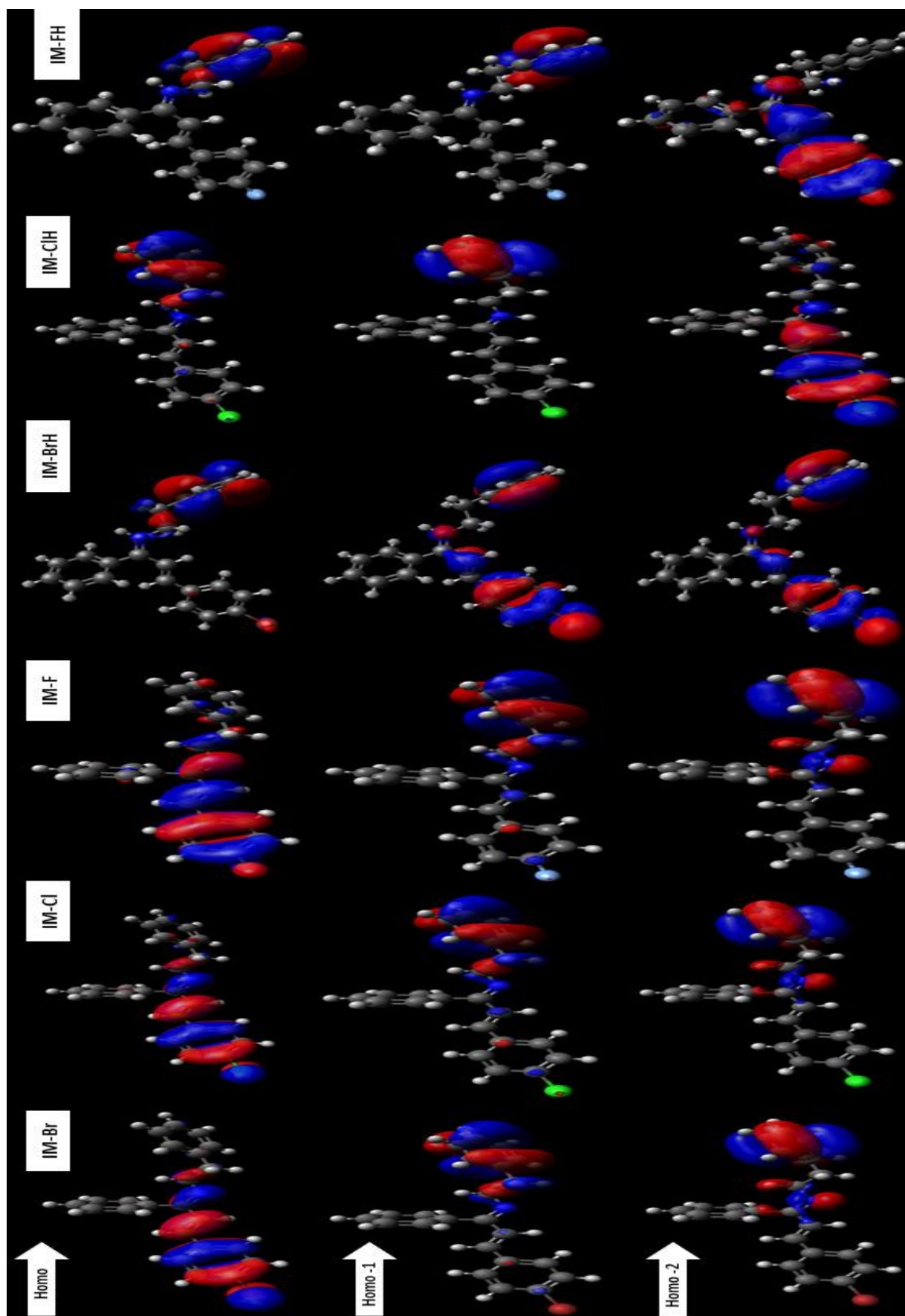
Figura 71 - Comparativo do Orbitais LUMO da molécula IM-F e IM-FH, sendo os orbitais da forma neutra LUMO, LUMO +1, LUMO +2, acima, e logo abaixo LUMO, LUMO +1, LUMO +2, da forma protonada.



Fonte: O autor

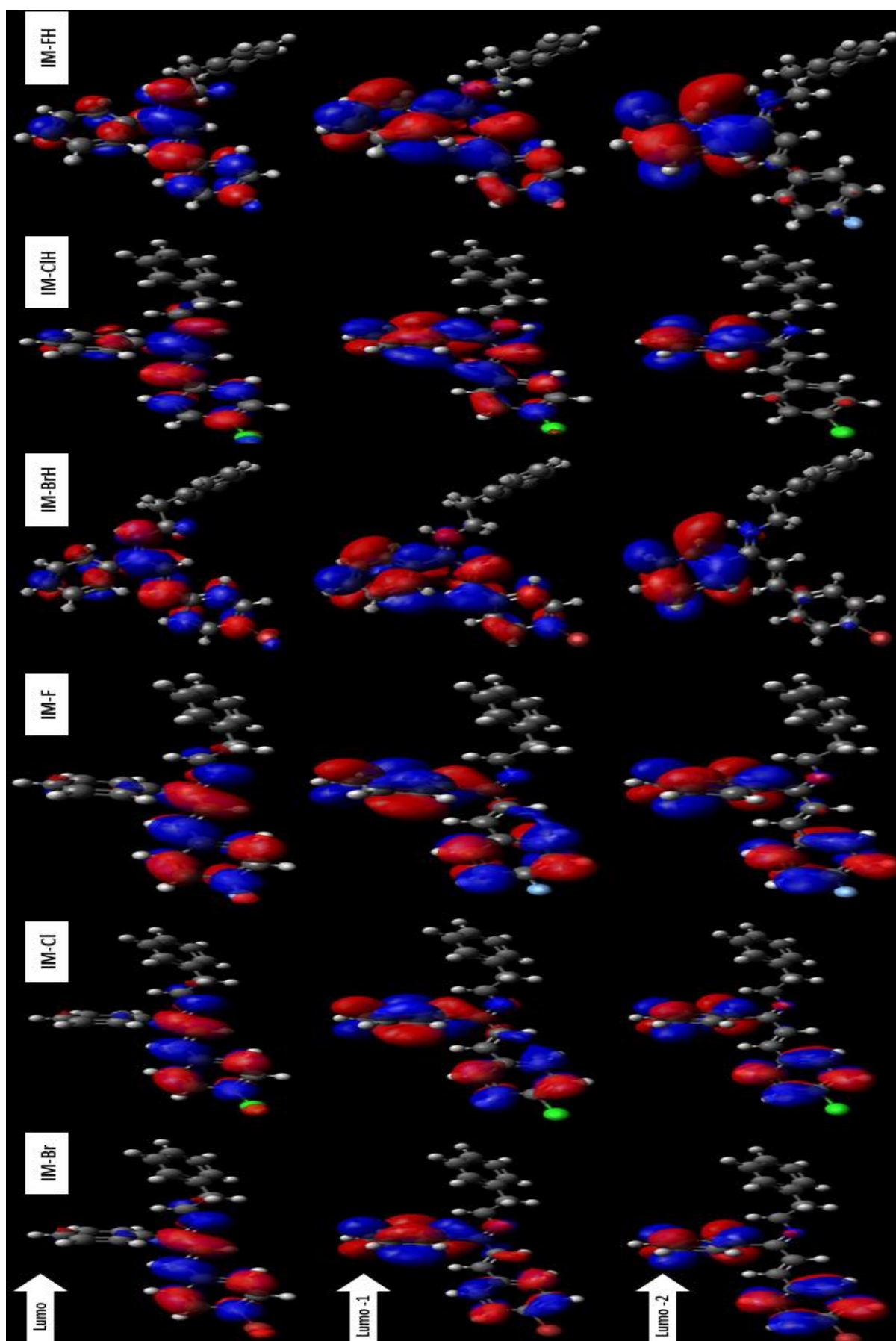
Na **Figura 73**, na análise geral dos orbitais Lumo, temos que os orbital Lumo, consequentemente a região de retrodoação, se concentra no anel 1 em todas as espécies, e na forma protonada temos o anel 2 como um sítio adicional para receber elétrons da superfície metálica. No orbital LUMO-1, em todas as espécies os sítios de adsorção se concentram nos anéis 1 e 2. E, por fim, no orbital LUMO-2, nas formas neutras o anel 1 e 2 agem em conjuntos como possíveis sítios de retrodoação, enquanto que nas formas protonadas os sítios de retrodoação se concentram no anel 2.

Figura 72 - Comparação Geral dos Orbitais HOMO das moléculas neutras e protonadas.



Fonte: O autor

Figura 73 - Comparação Geral dos Orbitais LUMO das moléculas neutras e protonadas.



Fonte: O autor

6. CONCLUSÕES

Os cálculos de geometria e frequências vibracionais, em fase condensada, utilizando o funcional M06-2x e conjunto de bases DEF2-TZVP sugerem que as versões desprotonadas possuem geometria mais plana, essencial para uma bom acoplamento e adsorção na superfície metálica, além de um anel aromático (hidrofóbico) na direção perpendicular à ligação dupla do nitrogênio. Por outro lado, a adição de H^+ provoca uma mudança significativa nas geometrias da estruturas, podendo prejudicar o processo de adsorção entre o inibidor e o metal do ponto de vista geométrico e espacial, porém deve-se levar em consideração também que o inibidor irá mudar sua conformação geométrica quando ocorrer a adsorção na superfície, sendo desejável que permaneça sua parte hidrofóbica em direção à fase aquosa e também que as estruturas laterais formem um filme coeso, sem espaços vazios, protegendo a superfície do metal contra agentes corrosivos.

Além disso, as versões desprotonadas das iminochalconas com bromo e flúor quando sofrem a adição do próton mudam completamente suas conformações. Antes, sem H^+ , o confômero 1 era o de maior estabilidade e, conseqüentemente, maior fração molar e após a protonação a molécula sofre um processo de relaxação, rotacionando a extremidade direita – que faz ligação com o anel aromático 3 – ao redor do Nitrogênio. A consequência desse processo de rotação é a mudança do confômero de menor energia, sendo o confômero 2 o mais estável nas duas moléculas IM-BrH e IM-FH.

No que tange as moléculas em fase gasosa, a frequência vibracional negativa da IM-F pode influenciar fortemente os valores de energia livre Gibbs do sistema, mesmo pequenos erros podem gerar resultados em cadeia nos cálculos, subestimados ou superestimados. Porém, cabe-se salientar que os métodos de integração numérica, utilizados pelo pacote de programas Gaussian G09, possuem limitações para os cálculos da Hessiana em DFT, podendo apresentar pequenos oscilações espúrias ou ruídos nos resultados.

Na análise de estabilidade, em diferentes temperaturas, todos os inibidores em suas versões neutras e o inibidor a base de cloro na sua versão protonada apresentaram o confômero 1 como a forma mais estável e com maior fração molar e, portanto, o mais populoso em toda a faixa de temperatura analisada, -20 a 500 °C. No caso das versões com H^+ , os confômeros 2 de flúor e bromo – IM-FH e IM-BrH, em todas as temperatura analisadas são os mais estáveis e, portanto, os mais populosos.

No que tange os parâmetros de reatividade local, os índices de Fukui, para o inibidor substituído com bromo, mostram que a adição de H^+ provoca mudanças nos sítios com maior probabilidade para ataques nucleofílicos – sítios de retrodoação - e radicalares, mantendo a mesma tendência em relação ao ataque eletrofílico – sítios de doação de elétrons do inibidor para superfície metálica.

Para as moléculas substituídas por cloro, a adição de H^+ influenciou os sítios nucleofílicos e radicalares da estrutura, mas mantendo, também, o átomo com maior probabilidade de ataque eletrofílico.

E, por fim, na molécula substituída por flúor, o átomo que possuía a maior tendência a ataques nucleofílicos, eletrofílicos e radicalares mudou completamente.

Em resumo, as tendências foram praticamente as mesmas nas estruturas de Br, Cl e F. Inicialmente o átomo C20, que faz a ligação do anel aromático 2 com a estrutura, é o mais propenso a reagir. E após adição do H^+ essa tendência muda, em parte, para o átomo C8, que faz a ligação do anel aromático 3 com a estrutura. A princípio, esperava-se que a ligação imínica fosse a responsável por doar elétrons para superfície metálica, ou seja, sofrer ataque eletrofílico do metal. Entretanto essa característica não foi a observada. Nesse sentido, é possível atribuir esse comportamento à extensa conjugação das ligações duplas da molécula, além da presença de elétrons π da nuvem eletrônica dos anéis aromáticos. Dessa forma, a densidade eletrônica fornecida à superfície metálica será oriunda dos anéis aromáticos juntamente com ligações duplas conjugadas, presentes na estrutura molecular do inibidor.

Das propriedades eletrônicas analisadas, pode-se concluir que o inibidor protonado possui características eletrônicas mais promissoras do que sua versão neutra, indicando que a presença de H^+ pode potencializar a ação de inibidor. Na comparação entre os inibidores, a estrutura a base de Bromo possui o maior conjunto de características desejáveis, sendo a sua versão protonada a que possui as melhores propriedades eletrônicas dentre as seis moléculas analisadas. E, portanto, a IM-BrH é a melhor candidata a um potente inibidor. Nesse sentido, essa característica já era prevista. Uma vez que a eficiência do inibidor é influenciada pela eletronegatividade do halogênio substituinte, aonde quanto menor a eletronegatividade, maior será a sua eficiência. E, além disso, a literatura já indica que os inibidores orgânicos possuem uma maior eficiência inibitória em ambientes ácidos, corroborando com os resultados dos parâmetros eletrônicos do presente trabalho.

Para os orbitais de fronteira HOMO, pode-se concluir que há uma tendência nas moléculas desprotonadas – a região de doação de elétrons se concentra no anel 1, mas a adição

do H^+ influencia diretamente nas regiões de doação, sendo que após a protonação a região mais propícia para compartilhar elétrons para superfície será a do anel aromático 3.

Para o orbital HOMO -1, inicialmente o sítio mais propício para doar elétrons para o metal, nas três estruturas, era o região do anel aromático 3. Porém, após a adição do H^+ , na molécula de Bromo, em especial, haverá o surgimento de um novo sítio de doação de elétrons para o metal – ao final os anéis aromáticos 1 e 3.

Já o orbital HOMO -2, na versão desprotonada, apresenta o anel aromático 3 como o mais susceptível a doar elétrons para a superfície, e após a protonação essa tendência muda para o anel 1, com exceção do IM-BrH que possui como sítios reativos os anéis 1 e 3.

No que tange o orbital de fronteira LUMO, a protonação deu origem mais um sítio de adsorção. Inicialmente a região de retrodoação se concentrava no anel 1, porém após a adição do H^+ , o anel 2 também se tornou um sítio de recebimento de elétrons da superfície, além da região central da molécula.

Para o orbital LUMO+1, a protonação pouco influenciou nos sítios de retrodoação, e para orbital LUMO+2 a protonação nas três estruturas diminuiu o local de recebimento de elétrons da superfície metálica. Inicialmente os anéis 1 e 2 participavam desse processo e após a protonação, apenas o anel 2.

Ao final do presente trabalho, pode-se concluir que, dentre as moléculas analisadas, a IM-BrH é a melhor candidata a um potente inibidor. Nesse sentido, sendo a mais indicada para o processo de síntese e experimentação para comprovação da sua capacidade inibitória.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASHBY, Michael F.; JONES, David R. H. **Engineering Materials - An Introduction to Microstructures, Processing and Design**. 3ª ed. Oxford: Elsevier, 2005.

ABDULAZEEZ, Ismail *et al.* 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, mar. 2019.

ALNAJJAR, Ahmed O.; ABD EL-LATEEF, Hany M. A novel approach to investigate the synergistic inhibition effect of nickel phosphate nanoparticles with quaternary ammonium surfactant on the Q235-mild steel corrosion: Surface morphology, electrochemical-computational modeling outlines. **Journal of Molecular Liquids**, v. 337, p. 116125, 1 set. 2021.

ATKINS, Peter; JONES, Loretta. **Princípios De Química - Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 3ª edição ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

ATKINS, Peter; SHRIVER, Duward. **Química Inorgânica**. 4ª edição ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

BARONE, Vincenzo; COSSI, Maurizio. Quantum Calculation of Molecular Energies and Energy Gradients in Solution by a Conductor Solvent Model. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 102, n. 11, p. 1995–2001, 1 mar. 1998.

BARROS, Haroldo L. C. **Química Inorgânica Uma introdução**. 1ª ed. Belo Horizonte: Editora UFMG, 1992.

BAUERFELDT, Glauco Favilla. **KINPRO**. : A Free Package of Programs for the Calculation of Rate Coefficients. SEROPÉDICA Laboratório de Cinética Química - Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, , mar. 2021.

BULTINCK, Patrick *et al.* Uniqueness and basis set dependence of iterative Hirshfeld charges. **Chemical Physics Letters**, v. 444, n. 1, p. 205–208, 17 ago. 2007.

BURSTEIN, G. T.; SHREIR, L. L.; JARMAN, R. A. **Corrosion 2 Volume Set, Third Edition**. 3rd edition ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1994.

CALLISTER JR, William D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. 5ª ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2002.

CALLISTER JR., William D.; RETHWISCH, David G. **Materials Science and Engineering: An Introduction, Wiley**. 10th. ed. Hoboken - New Jersey: John Wiley & Sons, 2018.

CARLOS, Mariana *et al.* Synergy between Experimental and Theoretical Investigations Reveals the Anti-Corrosion Efficiency of Imine-Chalcones. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, 2021.

CHATTARAJ, Pratim Kumar (ORG.). **Chemical reactivity theory: a density functional view**. Boca Raton/Londres/Nova Iorque: CRC Press/Taylor & Francis, 2009.

CHEN, Zheng *et al.* A DFT study on corrosion mechanism of steel bar under water-oxygen interaction. **Computational Materials Science**, v. 171, p. 109265, 1 jan. 2020.

CHIAVERINI, Vicente. **Aços e Ferros Fundidos - ABM**. 7ª ed. Sao Paulo: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005. v. 1º

COELHO, Pedro. Diferentes tipos e formas de corrosão. **Blog de Engenharia Química – EngQuímicaSantosSP**, 15 jun. 2015. Disponível em: <<https://www.engquimicasantosp.com.br/2015/06/diferentes-tipos-e-formas-de-corrosao.html>>. Acesso em: 03 jul. 2025.

COMITÊ DO MANUAL DA ASM. **Forming and Forging - ASM Metals Handbook**. 9. ed. Metals Park, Ohio, EUA: ASM International, 1988. v. 14

COPPER METAL. **Principais aplicações do aço carbono**, 2024. Disponível em: <https://www.coppermetal.com.br/blog/principais-aplicacoes-do-aco-carbono/>. Acesso em: 2 nov. 2024.

CRAMER, Christopher J. **Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models**. 2nd ed. edição ed. Chichester, West Sussex, England; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2004.

DADOU, Said *et al.* The impact of halogen substitution on the corrosion inhibition of imidazothiazole derivatives for mild steel in corrosive media (Part A). **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 687, p. 133451, abr. 2024.

DANAEE, I. *et al.* Effect of hydroxyl group position on adsorption behavior and corrosion inhibition of hydroxybenzaldehyde Schiff bases: Electrochemical and quantum calculations. **Journal of Molecular Structure**, v. 1035, p. 247–259, 13 mar. 2013.

DURING, D. D. Evert. **Corrosion Atlas - Third, Expanded and Revised Edition**. 3ª ed. Amsterdam - Netherlands: Elsevier, 2018.

EMT-PIPE. **Corrosion monitoring methods in refineries**. EMT-Pipe, 2025. Disponível em: <<https://emt-pipe.com/pt/corrosion-monitoring-methods-in-refineries/>>. Acesso em: 03 jul. 2025.

FOCK, V. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. **Zeitschrift für Physik**, v. 61, n. 1–2, p. 126–148, jan. 1930.

Gaussian 09, Revision C.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E.

Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2010.

Fouda, A., Elmorsi, M., & Elmekawy, A. (2013). Eco-friendly chalcones derivatives as corrosion inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution. *Afr. J. Pure Appl. Chem*, 7(10), 337–349.

FU, Shaopeng *et al.* Investigating the effect of pyridine substituent position on the corrosion inhibition performance of novel benzophenone derivatives: Experimental and theoretical study. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, v. 13, n. 3, p. 116909, 1 jun. 2025.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3ª Edição ed. Rio de Janeiro - RJ: Livros Técnicos e Científicos, 1996.

GENTIL, Vicente; CARVALHO, Ladimir José de. **Corrosão**. 7ª edição ed. RIO DE JANEIRO, RJ: LTC, 2022.

HAIT, Diptarka; HEAD-GORDON, Martin. How accurate is density functional theory at predicting dipole moments? An assessment using a new database of 200 benchmark values. *Journal of Chemical Theory and Computation*, v. 14, n. 4, p. 1969–1981, 10 abr. 2018.

HAMANI, Hanane *et al.* Electrochemical and quantum chemical studies of some azomethine compounds as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M hydrochloric acid. *Corrosion Science*, v. 88, p. 234–245, 1 nov. 2014.

HIRSHFELD, F. L. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theoretica chimica acta*, v. 44, n. 2, p. 129–138, 1 jun. 1977.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. *Physical Review*, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 9 nov. 1964.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Mercado Brasileiro do Aço**, 2024. Disponível em: https://www.acobrasil.org.br/site/wp-content/uploads/2022/08/MBA_Edi%C3%A7%C3%A3o_2022.pdf. Acesso em: 3 nov. 2024.

INSTITUTO AÇO BRASIL. **Mercado Brasileiro do Aço**, 2024. Disponível em: <https://www.acobrasil.org.br/site/dados-do-setor/>. Acesso em: 3 nov. 2024.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA. **IBGE**. Produto Interno Bruto – PIB do Brasil: resultados do ano de 2023, 2024. Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/explica/pib>. Acesso em: 18 nov. 2024.

ISHIDA, Shota *et al.* Comparison of theoretical methods for calculating Strecker degradation. *Chemistry Letters*, v. 54, n. 11, p. upaf202, 1 nov. 2025.

JOUYBAN, Abolghasem; SOLTANPOUR, Shahla; CHAN, Hak-Kim. A simple relationship between dielectric constant of mixed solvents with solvent composition and temperature. *International Journal of Pharmaceutics*, v. 269, n. 2, p. 353–360, jan. 2004.

KHARBACH, Y. *et al.* Anticorrosion performance of three newly synthesized isatin derivatives on carbon steel in hydrochloric acid pickling environment: Electrochemical, surface and theoretical studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 246, p. 302–316, 1 nov. 2017.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

KUZNETSOV, Yurii I.; MERCER, A. D.; THOMAS, J. G. N. **Organic Inhibitors of Corrosion of Metals**. Boston, MA: Springer US, 1996.

LANGMUIR, Irving. THE ADSORPTION OF GASES ON PLANE SURFACES OF GLASS, MICA AND PLATINUM. **Journal of the American Chemical Society**, v. 40, n. 9, p. 1361–1403, set. 1918.

LEE, J. D. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. 1ª edição ed. São Paulo: Blucher, 1999.

LI, SE. **Application of quantum mechanical computational techniques: the unsaturated binuclear chromium carbonyls and singlet excited electronic states of aluminum hydroxide**. 2004. 156 f. Tese (Doutorado em Química) – University of Georgia, Athens, Georgia, 2004. Disponível em: <https://openscholar.uga.edu/record/18640?ln=en&v=pdf>. Acesso em: 3 jul. 2026.

MARIANA P. CARLOS *et al.* Synergy between Experimental and Theoretical Investigations Reveals the Anti-Corrosion Efficiency of Imine-Chalcones. **Synergy between Experimental and Theoretical Investigations Reveals the Anti-Corrosion Efficiency of Imine-Chalcones**, p. 16, 3 mar. 2021.

MEHTA, Nisha; MARTIN, Jan M. L. On the sensitivity of computed partial charges toward basis set and (exchange-) correlation treatment. **Journal of Computational Chemistry**, v. 45, n. 13, p. 1017–1032, 2024.

MENEZES, Rachel Alveera *et al.* Focused review on applications of chalcone based compounds in material science. **Discover Applied Sciences**, v. 7, n. 8, p. 814, 22 jul. 2025.

MERT, Mehmet Erman; GÜNGÖR, Ceyla; DOĞRU MERT, Başak. Analytical study on mild steel corrosion inhibition in acidic environment: DFT modeling and RSM optimization. **Fuel**, v. 381, p. 133729, nov. 2024.

NACE INTERNATIONAL. The global cost of corrosion is estimated to be US\$2.5 trillion annually. **NACE International**, 2016. Disponível em: <http://impact.nace.org/economic-impact.aspx>. Acesso em: 02 jul. 2025.

NACE INTERNATIONAL. International Measures of Prevention, Application, and Economics of Corrosion Technologies (IMPACT). Houston, TX: **NACE International**, 2016. Disponível em: <http://impact.nace.org/documents/Nace-International-Report.pdf>. Acesso em: 03 jul. 2025.

NASA. **Solar System Temperatures**. Disponível em: <https://science.nasa.gov/resource/solar-system-temperatures/>. Acesso em: 22 nov. 2025.

NUNES, Laerce de Paula. **Fundamentos de Resistência à Corrosão**. Rio de Janeiro - RJ: Editora Interciência LTDA, 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, 1 out. 2015.

PAKIET, Marta *et al.* Influence of different counterions on gemini surfactants with polyamine platform as corrosion inhibitors for stainless steel AISI 304 in 3 M HCl. **Journal of Molecular Liquids**, v. 268, p. 824–831, out. 2018.

PG PACK. **O combate à corrosão**. *PG Pack*, 26 ago. 2022. Disponível em: <<https://www.pgpack.com.br/o-combate-a-corrosao/>>. Acesso em: 03 jul. 2025.

PIXABAY. **Ferrugem, metal, ferro enferrujado**. Pixabay, 9 abr. 2018. Imagem. Disponível em: <<https://pixabay.com/pt/photos/ferrugem-metal-ferro-enferrujado-3304682/>>. Acesso em: 03 jul. 2025.

QIANG, Yujie *et al.* Fabrication of environmentally friendly Losartan potassium film for corrosion inhibition of mild steel in HCl medium. **Chemical Engineering Journal**, v. 406, p. 126863, 15 fev. 2021.

QURAISHI, Mumtaz A.; CHAUHAN, Dheeraj Singh; SAJI, Viswanathan S. **Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors: Principles and Applications**. 1st edition ed. Amsterdam, Netherlands ; Cambridge, MA: Elsevier, 2020.

REED-HILL, Robert E. **Princípios de Metalurgia Física**. 2ª ed. Rio de Janeiro - RJ: Guanabara Dois S.A., 1982.

SEHRAWAT, Rashmi *et al.* Coordination bonding and corrosion inhibition characteristics of chalcone compounds for metals: An inclusive review based on experimental as well as theoretical perspectives. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 514, p. 215820, set. 2024.

SHEETAL *et al.* Coordination chemistry of chalcones and derivatives and their use as corrosion inhibitors: A comprehensive review. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 517, p. 215985, out. 2024.

SITKIEWICZ, Sebastian P. *et al.* How Reliable Are Modern Density Functional Approximations to Simulate Vibrational Spectroscopies? **The Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 13, n. 25, p. 5963–5968, 30 jun. 2022.

SPENCER, Michelle J. S. *et al.* Density functional theory study of the relaxation and energy of iron surfaces. **Surface Science**, 2002.

SPOERL, Joseph. A Brief History of Iron and Steel Production. **A Brief History of Iron and Steel Production**, 2004.

STUPNISEK-LISAC, E.; BRNADA, A.; MANCE, A. D. Secondary amines as copper corrosion inhibitors in acid media. **Corrosion Science**, v. 42, n. 2, p. 243–257, 1 fev. 2000.

TEWARI, Rakesh. The origins of iron working in India: new evidence from the Central Ganga Plain and the Eastern Vindhyas. **Antiquity**, v. 77, n. 297, p. 536–544, set. 2003.

UĞUZ, Özlem *et al.* Utilization of pyrazole-perimidine hybrids bearing different substituents as corrosion inhibitors for 304 stainless steel in acidic media. **Journal of Molecular Structure**, v. 1262, p. 133025, ago. 2022.

USMAN, A. M. *et al.* The effect of hydroxyl substituents' position on quinoline in the inhibition of aluminium corrosion in hydrochloric acid. Journal: **Acta Chemica Malaysia**, v.41, n. 10, p. 51-61 2024.

VERMA, Chandrabhan *et al.* Amines as Corrosion Inhibitors: A Review. In: VERMA, Chandrabhan; HUSSAIN, Chaudhery Mustansar; EBENSO, Eno E. (Orgs.). **Organic Corrosion Inhibitors**. 1. ed. [S.l.]: Wiley, 2021a. p. 75–94.

VERMA, Chandrabhan *et al.* Amines as Corrosion Inhibitors: A Review. In: VERMA, Chandrabhan; HUSSAIN, Chaudhery Mustansar; EBENSO, Eno E. (Orgs.). **Organic Corrosion Inhibitors**. 1. ed. [S.l.]: Wiley, 2021b. p. 75–94.

VERMA, C. B., Reddy, M. J., & Quraishi, M. A. (2014). Ultrasound assisted green synthesis of 3-(4 (dimethylamino) phenyl)-1-phenylprop-2-en-1-one and its heterocyclics derived from hydrazine, urea and thiourea as corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl. *Analytical and Bioanalytical Electrochemistry*, 6(5), 515-534.

VOSTA, J.; ELIÁSEK, J. Study on corrosion inhibition from aspect of quantum chemistry. **Corrosion Science**, v. 11, n. 4, p. 223–229, abr. 1971.

WANG, Hui-Long; LIU, Rui-Bin; XIN, Jian. Inhibiting effects of some mercapto-triazole derivatives on the corrosion of mild steel in 1.0 M HCl medium. **Corrosion Science**, v. 46, n. 10, p. 2455–2466, 1 out. 2004.

WEIGEND, Florian; AHLRICHS, Reinhart. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, p. 3297–3305, 2005.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **World Steel in Figures 2024: World Crude Steel Production 1950 to 2023**. Disponível em: <https://worldsteel.org/data/world-steel-in-figures%202024/#world-crude-steel-production-%3Cbr%3E1950-to-2023>. Acesso em: 2 nov. 2024.

WORLD STEEL ASSOCIATION. **Steel Data Viewer**. Disponível em: <https://worldsteel.org/data/steel-data-viewer/>. Acesso em: 2 nov. 2024.

ZHANG, Honghong *et al.* Inhibition performance of halogen-substituted benzaldehyde thiosemicarbazones as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. **RSC Advances**, v. 12, n. 47, p. 30611–30625, 2022.

ZHAO, Yan; TRUHLAR, Donald G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and

transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 120, n. 1, p. 215–241, 1 maio 2008.

ZHENG, Jingjing; XU, Xuefei; TRUHLAR, Donald G. Minimally augmented Karlsruhe basis sets. **Theoretical Chemistry Accounts**, v. 128, n. 3, p. 295–305, 1 fev. 2011.

8. ANEXOS

A seguir das **Tabelas 15 à 20**, as coordenadas das estruturas otimizadas e mais estáveis, desprotonadas - IM-Br, IM-Cl e IM-F, além das suas versões protonadas - IM-BrH, IM-ClH e IM-FH.

Tabela 15 - Coordenadas da IM-Br, com numeração, elemento, distância de ligação, ângulo formado entre o átomo e os dois átomos anteriores e o diedro formado entre o átomo e os 3 átomos anteriores.

Numeração	Elemento	Distância de Ligação (Å)	Ângulo (graus)	Diedro (graus)
1	N			
2	C	1,4685		
3	H	1,0935	108,0923	
4	H	1,0932	113,0639	119,0842
5	C	1,5360	109,3163	-118,1910
6	H	1,0900	108,4420	53,5093
7	H	1,0913	108,6371	-63,2141
8	C	1,5089	111,1281	175,1170
9	C	1,3982	120,6941	83,5350
10	C	1,3977	120,6262	-93,9435
11	C	1,3929	120,7737	-177,5280
12	H	1,0828	119,2998	2,7010
13	C	1,3933	120,7904	177,5873
14	H	1,0826	119,3019	-2,6358
15	C	1,3932	120,0837	-0,0770
16	H	1,0810	119,8845	-179,8514
17	H	1,0810	119,8675	179,7892
18	H	1,0807	120,1968	179,9473
19	C	1,2896	122,1333	138,2532
20	C	1,4970	124,6617	1,8127
21	C	1,3966	120,3069	66,0478
22	C	1,3971	120,1688	-113,7710
23	C	1,3926	120,2201	-179,8029
24	H	1,0821	119,6222	0,1279
25	C	1,3926	120,2106	179,3433
26	H	1,0819	119,6224	-0,4955
27	C	1,3933	120,0606	0,3068
28	H	1,0805	119,8247	-179,8302
29	H	1,0805	119,8015	-179,5662
30	H	1,0806	120,0099	179,8023
31	C	1,4724	116,8146	-178,6140

32	H	1,0827	113,2353	4,3249
33	C	1,3393	125,0426	-174,2629
34	H	1,0845	119,0143	-0,3331
35	C	1,4709	126,0870	178,8964
36	C	1,4024	122,9957	3,2426
37	C	1,4008	118,7583	-176,5690
38	C	1,3885	120,9906	-179,3797
39	H	1,0801	120,5054	0,6269
40	C	1,3915	121,3456	179,4132
41	H	1,0815	119,4236	-0,3679
42	C	1,3864	118,8605	0,1634
43	H	1,0794	120,3317	179,8883
44	H	1,0794	120,4306	-179,8041
45	Br	1,9232	119,4744	-179,7577

Tabela 16 - Coordenadas da IM-BrH, com numeração, elemento, distância de ligação, ângulo formado entre o átomo e os dois átomos anteriores e o diedro formado entre o átomo e os 3 átomos anteriores.

Numeração	Elemento	Distância de Ligação (Å)	Ângulo (graus)	Diedro (graus)
1	N			
2	C	1,4733		
3	H	1,0913	109,3077	
4	H	1,0897	108,6057	118,2730
5	C	1,5320	110,3359	120,6988
6	H	1,0911	109,5034	61,1476
7	H	1,0909	109,2256	-56,9797
8	C	1,5112	109,8282	-177,7995
9	C	1,3972	120,2788	87,3142
10	C	1,3969	120,6694	-90,4572
11	C	1,3926	120,5821	-177,9080
12	H	1,0826	119,4476	2,3803
13	C	1,3932	120,5248	177,9106
14	H	1,0825	119,5207	-2,3617
15	C	1,3932	120,0814	-0,0629
16	H	1,0808	119,8660	-179,7590
17	H	1,0808	119,8591	179,7731
18	H	1,0805	120,0985	179,8674
19	C	1,3121	125,9428	168,2616
20	C	1,4756	117,7790	-174,2201
21	C	1,4004	119,6587	44,1468
22	C	1,4002	120,3382	-134,7077
23	C	1,3891	119,8652	-179,0557
24	H	1,0816	120,1185	3,1741
25	C	1,3893	119,7524	178,4086

26	H	1,0805	120,0221	0,1545
27	C	1,3934	120,1458	0,7383
28	H	1,0797	119,7593	-178,9538
29	H	1,0797	119,7302	-179,1562
30	H	1,0802	119,9140	179,5457
31	C	1,4433	119,9034	5,8342
32	H	1,0794	117,0075	17,6087
33	C	1,3500	122,2497	-160,2870
34	H	1,0843	118,7684	0,8540
35	C	1,4581	126,1662	179,3866
36	C	1,4037	122,9229	2,5431
37	C	1,4025	118,3057	-177,8761
38	C	1,3858	120,6565	179,8451
39	H	1,0798	120,7907	-0,1919
40	C	1,3894	121,0096	-179,8696
41	H	1,0813	119,6262	0,2092
42	C	1,3876	118,8045	0,0677
43	H	1,0789	120,3890	179,8939
44	H	1,0790	120,5141	-179,8825
45	Br	1,9170	119,4996	-179,5852
46	H	1,0156	118,0070	-174,1515

Tabela 17 - Coordenadas da IM-Cl, com numeração, elemento, distância de ligação, ângulo formado entre o átomo e os dois átomos anteriores e o diedro formado entre o átomo e os 3 átomos anteriores.

Numeração	Elemento	Distância de Ligação (Å)	Ângulo (graus)	Diedro (graus)
1	N			
2	C	1,4685		
3	H	1,0935	107,9416	
4	H	1,0932	113,1361	119,0290
5	C	1,5359	109,4811	-118,1422
6	H	1,0901	108,4406	52,8354
7	H	1,0912	108,7192	-63,9781
8	C	1,5090	110,9780	174,3671
9	C	1,3980	120,7960	85,2551
10	C	1,3980	120,5165	-92,0653
11	C	1,3933	120,7646	-177,3938
12	H	1,0828	119,3140	2,8149
13	C	1,3932	120,7978	177,4495
14	H	1,0826	119,2938	-2,7661
15	C	1,3934	120,0792	-0,0756
16	H	1,0810	119,8746	-179,8725
17	H	1,0810	119,8686	179,8134
18	H	1,0807	120,1893	179,9586

19	C	1,2895	122,1020	137,7334
20	C	1,4973	124,6741	1,3677
21	C	1,3965	120,3607	66,1916
22	C	1,3971	120,1108	-113,7075
23	C	1,3925	120,2187	-179,8796
24	H	1,0821	119,6062	0,0335
25	C	1,3925	120,2090	179,4448
26	H	1,0819	119,6164	-0,4324
27	C	1,3934	120,0595	0,2978
28	H	1,0805	119,8282	-179,8209
29	H	1,0806	119,8033	-179,6115
30	H	1,0805	120,0138	179,8260
31	C	1,4728	116,9184	-179,1619
32	H	1,0829	113,4008	4,6344
33	C	1,3390	124,8335	-173,6244
34	H	1,0845	118,9333	-0,5375
35	C	1,4709	126,2642	178,5000
36	C	1,4025	123,0787	3,9564
37	C	1,4012	118,5535	-175,7494
38	C	1,3890	120,9658	-179,2540
39	H	1,0801	120,4811	0,8448
40	C	1,3913	121,3225	179,2752
41	H	1,0813	119,4582	-0,4705
42	C	1,3826	118,3957	0,1648
43	H	1,0792	120,7316	179,9541
44	H	1,0792	120,8641	-179,7113
45	Cl	1,8119	118,9198	-179,8561

Tabela 18 - Coordenadas da IM-CIH, com numeração, elemento, distância de ligação, ângulo formado entre o átomo e os dois átomos anteriores e o diedro formado entre o átomo e os 3 átomos anteriores.

Numeração	Elemento	Distância de Ligação (Å)	Ângulo (graus)	Diedro (graus)
1	N			
2	C	1,4714		
3	H	1,0903	108,6080	
4	H	1,0860	108,9803	118,0644
5	C	1,5363	110,0630	-120,7508
6	H	1,0911	109,6408	54,9764
7	H	1,0902	108,9793	-62,8778
8	C	1,5108	109,7838	175,7881
9	C	1,3970	120,6096	86,5072
10	C	1,3972	120,3783	-91,2114
11	C	1,3930	120,5582	-177,7749

12	H	1,0826	119,4915	2,4972
13	C	1,3928	120,5941	177,8253
14	H	1,0824	119,4770	-2,4874
15	C	1,3932	120,0615	-0,0785
16	H	1,0807	119,8478	-179,8224
17	H	1,0807	119,8599	179,7594
18	H	1,0806	120,1463	179,9408
19	C	1,3105	128,5131	129,4966
20	C	1,4778	120,4146	6,8184
21	C	1,3992	119,8517	56,2167
22	C	1,3986	119,8923	-124,9043
23	C	1,3892	119,7178	178,6448
24	H	1,0815	120,0089	-0,1458
25	C	1,3905	119,6473	-179,6408
26	H	1,0810	119,9853	1,3403
27	C	1,3931	120,0824	1,1103
28	H	1,0798	119,7613	-179,1718
29	H	1,0798	119,7228	-179,0798
30	H	1,0801	119,8971	179,4584
31	C	1,4469	118,1140	-173,9084
32	H	1,0819	116,0772	10,0969
33	C	1,3473	122,6305	-167,3909
34	H	1,0842	118,6701	-0,0740
35	C	1,4597	126,3415	178,5245
36	C	1,4036	123,0417	3,1345
37	C	1,4025	118,0932	-176,6948
38	C	1,3868	120,6465	-179,4452
39	H	1,0799	120,8042	0,6481
40	C	1,3893	121,0104	179,4608
41	H	1,0810	119,6448	-0,3381
42	C	1,3837	118,3451	0,1211
43	H	1,0789	120,7721	179,9516
44	H	1,0788	120,9092	-179,7646
45	Cl	1,8055	118,8507	-179,9091
46	H	1,0170	117,2741	3,3704

Tabela 19 - Coordenadas da IM-F, com numeração, elemento, distância de ligação, ângulo formado entre o átomo e os dois átomos anteriores e o diedro formado entre o átomo e os 3 átomos anteriores.

Numeração	Elemento	Distância de Ligação (Å)	Ângulo (graus)	Diedro (graus)
1	N			
2	C	1,4685		
3	H	1,0934	107,8716	

4	H	1,0931	113,2141	119,0799
5	C	1,5361	109,5266	-118,1066
6	H	1,0902	108,4406	52,4156
7	H	1,0912	108,7586	-64,4426
8	C	1,5091	110,9511	173,8908
9	C	1,3979	120,8992	86,8002
10	C	1,3981	120,4071	-90,5173
11	C	1,3935	120,7529	-177,4290
12	H	1,0828	119,3247	2,7719
13	C	1,3930	120,8026	177,4825
14	H	1,0827	119,2773	-2,7482
15	C	1,3935	120,0730	-0,0773
16	H	1,0811	119,8714	-179,8588
17	H	1,0810	119,8715	179,7843
18	H	1,0807	120,1776	179,9204
19	C	1,2896	122,1153	136,4114
20	C	1,4976	124,6286	1,3092
21	C	1,3965	120,3832	66,5619
22	C	1,3972	120,0877	-113,2707
23	C	1,3925	120,2225	-179,7714
24	H	1,0821	119,5857	0,0844
25	C	1,3925	120,2074	179,3617
26	H	1,0819	119,5989	-0,4832
27	C	1,3934	120,0560	0,2646
28	H	1,0806	119,8361	-179,8370
29	H	1,0806	119,8134	-179,6164
30	H	1,0805	120,0163	179,8223
31	C	1,4727	116,9664	-179,1186
32	H	1,0829	113,3978	4,5135
33	C	1,3390	124,7920	-174,1690
34	H	1,0846	118,8286	-0,8379
35	C	1,4709	126,4326	178,8729
36	C	1,4037	123,0256	-1,5245
37	C	1,4019	118,4803	178,6790
38	C	1,3884	120,8972	-179,8859
39	H	1,0799	120,4119	-0,0569
40	C	1,3910	121,2964	179,9113
41	H	1,0813	119,4027	-0,1058
42	C	1,3788	117,8937	-0,0476
43	H	1,0794	121,6059	179,9368
44	H	1,0791	121,7904	179,9316
45	F	1,3942	118,5496	179,9491

Tabela 20 - Coordenadas da IM-FH, com numeração, elemento, distância de ligação, ângulo formado entre o átomo e os dois átomos anteriores e o diedro formado entre o átomo e os 3 átomos anteriores.

Numeração	Elemento	Distância de Ligação (Å)	Ângulo (graus)	Diedro (graus)
1	N			
2	C	1,4724		
3	H	1,0910	109,5515	
4	H	1,0891	108,5889	118,5385
5	C	1,5329	109,6410	120,2386
6	H	1,0912	109,4874	61,4165
7	H	1,0910	108,9155	-56,4205
8	C	1,5108	110,3469	-177,3298
9	C	1,3973	120,2533	86,8166
10	C	1,3970	120,7158	-91,4381
11	C	1,3926	120,5846	-178,3592
12	H	1,0827	119,4772	1,9886
13	C	1,3933	120,5297	178,3645
14	H	1,0824	119,5490	-2,0008
15	C	1,3932	120,0833	-0,0315
16	H	1,0807	119,8360	-179,7332
17	H	1,0808	119,8376	179,7117
18	H	1,0805	120,1183	179,8333
19	C	1,3124	126,4950	160,1714
20	C	1,4760	117,3875	-171,7968
21	C	1,4012	119,1474	43,1923
22	C	1,4002	120,8738	-135,9345
23	C	1,3886	119,9295	-179,2891
24	H	1,0818	120,0990	2,9978
25	C	1,3896	119,7118	178,7052
26	H	1,0807	120,0605	0,3088
27	C	1,3934	119,9929	0,4716
28	H	1,0798	119,7492	-179,0604
29	H	1,0798	119,7291	-179,1997
30	H	1,0801	119,8726	179,8431
31	C	1,4430	120,0526	7,7081
32	H	1,0799	117,0018	18,5717
33	C	1,3503	121,9353	-159,2645
34	H	1,0845	118,5081	0,6265
35	C	1,4574	126,6105	178,9553
36	C	1,4051	122,9919	2,4050
37	C	1,4036	117,9882	-177,7878
38	C	1,3858	120,5569	-179,8582
39	H	1,0796	120,7436	-0,0897
40	C	1,3887	120,9784	179,8801

41	H	1,0809	119,5600	-0,0070
42	C	1,3800	117,7907	0,1405
43	H	1,0789	121,7029	179,8324
44	H	1,0787	121,8898	-179,9608
45	F	1,3877	118,4319	-179,9996
46	H	1,0154	117,7890	-173,5030