



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIAS DE**  
**MATERIAIS**

**STEFANE NUNES COSTA**

**COMPOSTOS DERIVADOS DO IMIDAZOL COMO INIBIDORES DA CORROSÃO**  
**DO AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO**

**FORTALEZA**

**2017**

**STEFANE NUNES COSTA**

**COMPOSTOS DERIVADOS DO IMIDAZOL COMO INIBIDORES DA CORROSÃO  
DO AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências de Materiais. Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais

**Orientador:** Prof. Dr. Pedro de Lima Neto

**FORTALEZA**

**2017**

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

C875c Costa, Stefane Nunes.  
Compostos derivados do imidazol como inibidores da corrosão do aço carbono em meio ácido / Stefane Nunes Costa. – 2017.  
69 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2017.  
Orientação: Prof. Dr. Pedro de Lima Neto.

1. Inibidores de corrosão. 2. Técnicas Eletroquímicas. 3. DFT. I. Título.

CDD 620.11

---

STEFANE NUNES COSTA

COMPOSTOS DERIVADOS DO IMIDAZOL COMO INIBIDORES DA CORROSÃO DO  
AÇO CARBONO EM MEIO ÁCIDO

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências de Materiais da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciências de Materiais. Área de concentração: Processos de Transformação e Degradação dos Materiais

Aprovada em 17/02/2017

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Pedro de Lima Neto(Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Walney Silva Araújo  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Marcelo Monteiro Valente Parente  
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

## AGRADECIMENTOS

A Deus pelas graças e bênçãos que tem me alcançado todos os dias.

Aos meus pais Antônio Arimateia Costa e Teresinha de Jesus Nunes Costa. Obrigadapelo amor, carinho e pelos sábios ensinamentos.

Ao meu namorado Tony Marly pelo amor, amizade e cuidado que sempre tem comigo.

Aos meus irmãos Mariane e Vinícius pelo carinho e companheirismos.

Ao Pe. Carlos por seus conselhos e sua amizade, sempre muito presente na minha família.

Ao Prof. Pedro de Lima Neto pela paciência, orientação, ensino e disponibilidade durante o curso de mestrado.

Ao Prof. Walney Silva Araújo por ter disponibilizado o laboratório para pesquisa e estudo.

Ao Prof. Valder Nogueira Freire por disponibilizar os computadores para realização dos cálculos computacionais.

A Universidade Federal do Ceará, ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e ao Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais pela oportunidade e credibilidade depositada no meu trabalho.

Aos meus amigos de laboratório Arquimedes, Uilson, Gilvane, Daniel, Roberta, Hillane, Úrsula, Daniele, Gleziane, Oflíio, Darley, Diego, Lincon, Luiza e Beatriz pelas ajudas, apoio, discussões e aprendizagem recíproca.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro concedido.

A todos que, mesmo não sendo citados, contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

*“Porque todo o que é nascido de Deus  
vence o mundo; e esta é a vitória  
que vence o mundo: a nossa fé”  
(1 João 5.4)*

## RESUMO

Este trabalho avaliou seguintes compostos orgânicos: Imidazol (I), 4-(1H-Imidazol-1-yl)benzaldeído (IB), [4-(1H-Imidazol-1-yl)-Fenil]Metanol (IFM), 4-(Imidazol-1-il)-Fenol (IF), Fenacilimidazol (FI) como inibidores de corrosão aço carbono 1020 em meio HCl  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>. Esse estudo foi feito usando ensaios de perda de massa e as técnicas eletroquímicas de monitoramento do potencial de circuito aberto, polarização linear potenciodinâmica (PLP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE). Adicionalmente, cálculos de modelagem molecular, utilizando o método quântico da teoria do funcional de densidade (DFT) e método clássico de Monte Carlo (MC), foram feitos com o propósito de avaliar que propriedades moleculares estão relacionadas à inibição da corrosão. A investigação mostrou que todos os compostos orgânicos estudados inibiram a corrosão do aço carbono 1020 em meio estudado e que apresentaram a seguinte ordem decrescente de eficiência de inibição: IB>FI>IFM>IF>I. Os cálculos de modelagem molecular mostram uma excelente correlação linear entre os cálculos de dureza da molécula, calculados por DFT, com a eficiência de inibição. Os cálculos obtidos usando o método MC mostram que o campo de força COMPASS foi o que melhor descreveu a interação dos inibidores de corrosão com a superfície metálica, obtendo-se uma correlação linear entre a energia de interação com a eficiência de inibição. Por fim, o estudo de modelagem molecular demonstrou que é necessário considerar a presença de moléculas de solventes no cálculo, pois nenhuma correlação linear entre a energia de interação e a eficiência dos inibidores foi observada para os cálculos feitos sem considerar a existência das moléculas do solvente.

**Palavras-chave:** Inibidores de corrosão, Técnicas Eletroquímicas, DFT.

## ABSTRACT

This work evaluated the following organic compounds: Imidazole (I), 4- (1H-Imidazole-1-yl) benzaldehyde (IB), [4- (1H-Imidazole-1-yl) -phenyl] (Imidazole-1-yl) -phenol (IF), Phenylimidazole (FI) as corrosion inhibitors 1020 carbon steel in  $10^{-1}\text{mol L}^{-1}\text{HCl}$  medium. This study was carried out using mass loss tests and electrochemical techniques for the monitoring of open circuit potential, linear potentiodynamic polarization (LPP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). In addition, molecular modeling calculations using the quantum density function theory (DFT) and classical Monte Carlo (MC) method were performed with the purpose of evaluating molecular properties related to inhibition of corrosion. The investigation showed that all the organic compounds studied inhibited the corrosion of 1020 carbon steel in the studied environment and presented the following decreasing order of inhibition efficiency: IB > FI > IFM > IF > I. Molecular modeling calculations show an excellent correlation linear relationship between the calculations of the hardness molecule, calculated by DFT, with the inhibition efficiency. The calculations obtained using the MC method, show the COMPASS force field best described the interaction of the corrosion inhibitors with the metallic surface, obtaining a linear correlation between the energy of interaction with the inhibition efficiency. Finally, the molecular modeling study demonstrated that it is necessary to consider the presence of solvent molecules in the calculation, because any linear correlation between the interaction energy and the efficiency of the inhibitors was observed for the calculations made without considering the existence of solvent molecules.

**Keywords:** Corrosion Inhibitors, Electrochemical Techniques, DFT.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Desenho bidimensional das estruturas químicas das moléculas orgânicas estudadas como inibidores de corrosão do aço carbono em HCl  $10^{-1}$  mol L $^{-1}$ : Imidazol (I), 4-(1H-Imidazol-1-il)benzaldeído (IB), [4-(1H-Imidazol-1-il)-Fenil]Metanol (IFM), 4-(Imidazol-1-il)-Fenol (IF), Fenacilimidazol (FM)..... 13
- Figura 2 - Foto dos corpos de provas usados nos ensaios da perda de massa ..... 29
- Figura 3 - Desenho ilustrativo do ensaio da perda de massa ..... 29
- Figura 4 - Desenho ilustrativo da célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos de corrosão ..... 30
- Figura 5 - Variação da perda de massa, por unidade de área, com o tempo de imersão do aço carbono 1020 em HCl  $10^{-1}$  mol L $^{-1}$ , na presença e na ausência das moléculas orgânicas estudadas como inibidores de corrosão. Todos os ensaios foram feitos à temperatura ambiente, aproximadamente de 25 °C..... 34
- Figura 6 - Potencial de circuito aberto para aço carbono em meio de HCl  $10^{-1}$  mol L $^{-1}$  na presença e na ausência dos compostos inibidores em função do tempo, a temperatura ambiente (~25°C) ..... 37
- Figura 7 - Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para o aço carbono 1020 em meio de HCl  $10^{-1}$  mol L $^{-1}$  na ausência e na presença de  $10^{-2}$  mol L $^{-1}$  dos compostos químicos à temperatura ambiente ..... 39
- Figura 8 - Diagramas de impedância para o aço carbono em meio de HCl  $10^{-1}$  mol L $^{-1}$  (a) na ausência e na presença do imidazol e (b) na presença dos compostos derivados do imidazol, na temperatura ambiente (~25°C). As linhas sólidas representam o ajuste das curvas obtidas pelo circuito equivalente, representados na Figura 10 ..... 41
- Figura 9 - Gráficos de Bode para o aço carbono em meio de HCl  $10^{-1}$  mol L $^{-1}$  na ausência e na presença dos compostos químicos. As linhas sólidas representam o ajuste das curvas obtidas pelo circuito equivalente, representados na Figura 10 ..... 42
- Figura 10 - Circuitos equivalentes utilizados para ajustar os dados de impedância experimental obtidos para o aço carbono (a) na ausência e I e (b) IF, IFM, FI e IB ..... 43
- Figura 11 - Distribuições das espécies em função do pH do: Imidazol (I), 4-(1H-Imidazol-1-yl)benzaldeído (IB), [4-(1H-Imidazol-1-yl)-Fenil]Metanol (IFM), 4-(Imidazol-1-yl)-Fenol (IF), Fenacilimidazol (FI)..... 45

Figura 12 - Distribuição dos orbitais HOMO e LUMO para os inibidores I, IB, IFM, IF e FI .....	47
Figura 13 - Relação entre a dureza global e a eficiência de inibição obtida a partir da: (a) perda de massa, (b) Curva de polarização e (c) Impedância eletroquímica para o aço carbono 1020.....	49
Figura 14 - Mapa de potencial eletrostático para os inibidores I, IB, IFM, IF e FI .....	52
Figura 15 - Distribuição da probabilidade da energia de adsorção dos compostos químicos com a superfície de ferro (a) COMPASS, (b) Dreiding e (c) Universal .....	55
Figura 16 - Valores das energias de adsorção máximas para cada composto químico contra os valores de eficiência de inibição determinadas pela perda de massa (a) COMPASS, (b) Dreiding e (c) Universal .....	57
Figura 17 - Distribuição da probabilidade da energia de adsorção dos compostos químicos com a superfície em presença de água (a) COMPASS, (b) Dreiding e (c) Universal.....	59
Figura 18 - Valores das energias de adsorção máximas para cada composto químico na presença de água contra os valores de eficiência de inibição determinadas pela perda de massa (a) COMPASS, (b) Dreiding e (c) Universal .....	61
Figura 19 - Valores das energias de adsorção máximas para cada composto químico na presença de água contra os valores de eficiência de inibição determinadas a partir da: (a) Curva de polarização, (b) Impedância eletroquímica para o aço carbono 1020.....	62
Figura 20 - Orientação preferencial das moléculas: I, IB, FI, IF e IFM sobre superfície de ferro na presença de moléculas de água .....	63

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Mostra as equações das retas, os valores de taxa de corrosão ( $v_{\text{corr}}$ ) e as eficiências de inibição ( $\epsilon$ ) determinadas para os inibidores de corrosão.....	36
Tabela 2-	Valores de $v_{\text{corr}}$ , $i_{\text{corr}}$ e $\epsilon$ calculados a partir das curvas de polarização.....	39
Tabela 3-	Valores de $R_s$ , $R_1$ , $R_2$ , $ECF_1$ , $ECF_2$ , $n_1$ , $n_2$ e $\epsilon$ obtidos a partir do diagrama de impedância .....	44
Tabela 4-	Valores de dureza global para compostos derivados do imidazol retirados da literatura e obtidos neste trabalho.....	50
Tabela 5-	Valores de carga de Mulliken calculados para os inibidores estudados.....	51
Tabela 6-	Energias de interações das moléculas dos derivados de imidazol .....	64

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>12</b>
<b>1.2</b>	<b>Definição de Corrosão.</b> .....	<b>15</b>
<b>1.3</b>	<b>Inibidores de Corrosão.</b> .....	<b>17</b>
<i>1.3.1</i>	<i>Inibidores inorgânicos</i> .....	<i>18</i>
<i>1.3.2</i>	<i>Inibidores orgânicos</i> .....	<i>18</i>
<b>2</b>	<b>MÉTODOS DE MODELAGEM MOLECULAR</b> .....	<b>20</b>
<b>2.1</b>	<b>Métodos Quânticos</b> .....	<b>22</b>
<b>2.2</b>	<b>Métodos Clássicos</b> .....	<b>24</b>
<i>2.2.1</i>	<i>Campo de força</i> .....	<i>25</i>
<b>3.</b>	<b>OBJETIVO</b> .....	<b>27</b>
<b>3.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>27</b>
<b>3.2</b>	<b>Objetivos Específicos</b> .....	<b>27</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E METODOLOGIA</b> .....	<b>28</b>
<b>4.1</b>	<b>Compostos Químicos Investigados</b> .....	<b>28</b>
<b>4.2</b>	<b>Ensaio Perda de Massa</b> .....	<b>29</b>
<b>4.3</b>	<b>Ensaio Eletroquímicos de Corrosão</b> .....	<b>30</b>
<b>4.4</b>	<b>Simulação Computacional</b> .....	<b>32</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>34</b>
<b>5.1</b>	<b>Testes Experimentais</b> .....	<b>34</b>
<i>5.1.1</i>	<i>Perda de massa</i> .....	<i>34</i>
<i>5.1.2</i>	<i>Monitoramento do potencial de circuito aberto</i> .....	<i>37</i>
<i>5.1.3</i>	<i>Polarização linear potenciodnâmica (PLP)</i> .....	<i>38</i>
<i>5.1.4</i>	<i>Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)</i> .....	<i>41</i>
<b>5.2</b>	<b>Cálculos Teóricos</b> .....	<b>45</b>
<i>5.2.1</i>	<i>Efeito do pH nas estruturas das moléculas</i> .....	<i>45</i>
<i>5.2.2</i>	<i>Propriedades moleculares</i> .....	<i>46</i>
<i>5.2.3</i>	<i>Estudos clássicos de interação das moléculas com as superfícies de ferro</i> .....	<i>54</i>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	<b>66</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>67</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Gentil, assim define corrosão: “corrosão é um processo resultante da ação do meio sobre um determinado material, causando sua deterioração”. Portanto, se são conhecidos os meios agressivos que interagem com o material metálico e os fatores físicos e químicos responsáveis pela deterioração destes materiais, métodos eficazes para combater à corrosão podem ser desenvolvidos. Entretanto, o método a ser escolhido dependerá da natureza do material a ser protegido e do meio. Por fim, o custo do método de proteção à corrosão, seu tempo de aplicação e sua eficiência, também são variáveis a serem consideradas na elaboração de um protocolo a vir a ser aplicado à prática industrial (GENTIL, 2011).

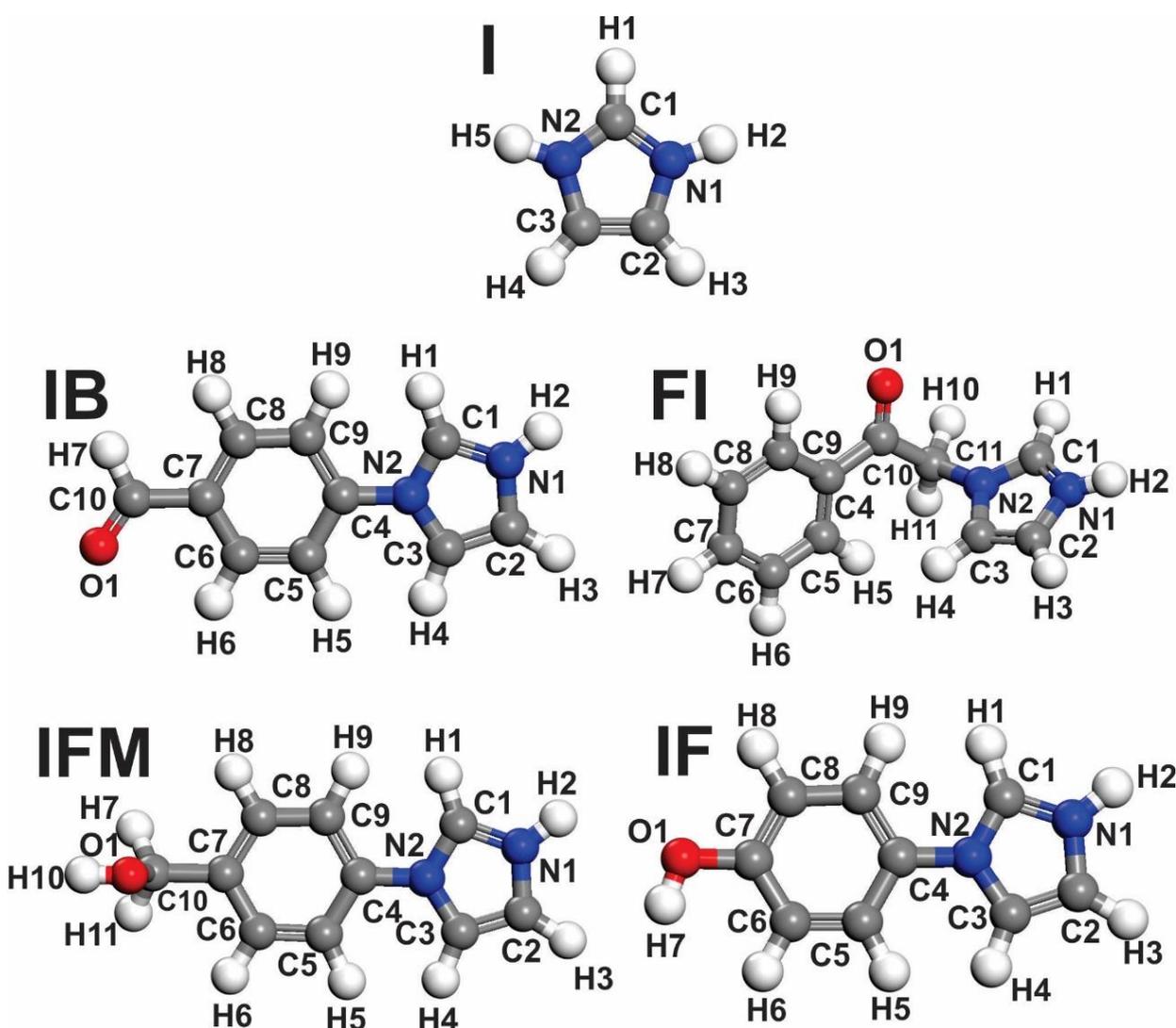
Nas indústrias do setor metal-mecânico, é comum o uso de soluções ácidas diluídas para a remoção de óxidos metálicos e de sais metálicos aderidos às superfícies das peças metálicas (carepas), sendo esse processo industrial denominado de decapagem ácida. No processo de decapagem, o uso de inibidores de corrosão é fundamental para minimizar a agressividade do ataque químico a ser sofrido pela peça metálica. Um exemplo de uso de ácidos diluídos para limpeza química de peças metálicas é o da limpeza química de caldeiras, que consiste da remoção de incrustações de cálcio e magnésio, formadas nas paredes internas das tubulações das caldeiras, feita por ácido clorídrico diluído e contendo inibidores orgânicos, a fim de minimizar a corrosão interna provocada pelo ácido às paredes das tubulações, para que, desde modo, apenas as incrustações sejam removidas.

Os compostos orgânicos que apresentam boa eficiência de inibição da corrosão são aqueles que possuem heteroátomos na cadeia carbônica, tais como N, O e S, pois estes átomos possuem pares de elétrons livres que podem ser doados para a superfície metálica durante o processo de adsorção da molécula orgânica à superfície metálica. Adicionalmente, quatro são os possíveis mecanismos de adsorção das moléculas inibidoras às superfícies metálicas (a) interação electrostática entre a superfície carregada de metal e a carga do inibidor, (b) interação de pares de elétrons não compartilhados na molécula inibidora com o metal, (c) a interação dos elétrons  $\pi$  com metal e (d) um combinação dos mecanismos (a-c) (BHAT; ALVA, 2011).

Neste trabalho as substâncias químicas que foram estudadas são derivados de imidazol, pois já se sabe que estes compostos da classe imidazol inibem a corrosão de metais e ligas metálicas em meio ácidos (ZHANG *et al.*, 2009), e que esta inibição está associada à boa solubilidade destes compostos em água e elevada estabilidade (YADAV *et al.*, 2013) e pares de elétrons não compartilhados sobre os átomos de nitrogênio, que podem interagir com

os orbitais vazios do metal, assim apresentando uma boa eficiência de inibição(THIRUMOOLAN *et al.*, 2015). A Figura 1 apresenta o desenho das moléculas que foram estudadas nesta investigação.

**Figura 1** - Desenho bidimensional das estruturas químicas das moléculas orgânicas estudadas como inibidores de corrosão do aço carbono em  $\text{HCl } 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ : Imidazol (I), 4-(1H-Imidazol-1-il)benzaldeído (IB), [4-(1H-Imidazol-1-il)-Fenil]Metanol (IFM), 4-(Imidazol-1-il)-Fenol (IF), Fenacilimidazol (FM)



Fonte: Autoria própria

A previsão do mecanismo de inibição é muito importante para o conhecimento da eficiência de inibição, assim, o tipo de interação entre o composto inibidor e a superfície do metal deve ser conhecida. Além disso, conhecer a carga, o tamanho, a orientação, e propriedades eletrônicas da molécula são necessários para determinar o grau de adsorção e, consequentemente, a eficiência de inibição (POORNIMA; NAYAK; SHETTY, 2011).

Com a melhoria de hardware e software, nos últimos tempos, métodos computacionais de modelagem molecular, como por exemplo, o método da teoria do funcional da densidade (DFT), tornaram-se ferramentas rápidas e poderosas para prever as eficiências de inibição da corrosão de moléculas complexas contra a corrosão de superfícies metálicas. A avaliação da eficiência de um inibidor utilizando métodos computacionais permite o desenvolvimento de modelos de forma que diferentes propriedades químicas calculadas (energia dos orbitais de fronteira, HOMO e LUMO, a dureza molecular e densidades eletrônica) possam ser relacionadas à eficiência inibição sem a necessidade de custos experimentais (OBOT *et al.*, 2015a).

Neste trabalho comparamos os resultados experimentais e teóricos obtidos para os derivados de imidazol, com a finalidade de desenvolver um protocolo computacional que possibilite a proposição de modificações moleculares para produzir moléculas orgânicas que sejam inibidoras de corrosão mais eficientes que as aqui estudadas.

## 1.1 Definição de Corrosão

Dentre as muitas definições apresentadas ao longo dos anos para o termo “corrosão”, encontra-se que “a corrosão é a deterioração espontânea de um material metálico ou não-metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente, aliada, ou não, a esforços mecânicos”(SHREIR; JARMAN; BURSTEIN, 2000).

Estudos sobre os processos corrosivos despertaram um grande interesse, tendo como objetivo principal estabelecer e caracterizar os diversos meios agressivos responsáveis pelas reações químicas e eletroquímicas causadas na superfície dos materiais, sendo de grande importância principalmente para as indústrias(GENTIL, 2011).

O processo corrosivo corresponde, a um conjunto de reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas, que se passam normalmente na interface entre o material e o meio corrosivo (MARTIN, 1993). O conhecimento tanto dos princípios da corrosão quanto da proteção anticorrosiva se apresenta como um desafio no campo da engenharia de equipamentos(PANNONI, 2015).

A corrosão causa grandes problemas nas mais variadas atividades, como por exemplo, nas indústrias química e petrolífera, nos meios de transportes aéreo, ferroviário, metroviário, marítimo, rodoviário e nos meios de comunicação, como sistemas de telecomunicações, na odontologia (restaurações metálicas, aparelhos de prótese), na medicina (ortopedia) e em obras de arte como monumentos e esculturas (GENTIL, 2011).

Admitindo de maneira simplificada que a corrosão é o inverso do processo metalúrgico, que por sua vez tem como objetivo principal extrair metal a partir de seus minérios ou de outros compostos. Como resultado, o metal refinado encontra-se em seu nível energético superior ao do composto que lhe deu origem. Já o produto da corrosão tende que o metal volte sua forma de origem na natureza, sendo esta forma a de mais baixa energia.

Na maioria dos meios em que a corrosão se manifesta, ela é de natureza eletroquímica. Essas reações são geralmente espontâneas e transformam constantemente as características físicas e químicas de materiais metálicos e não-metálicos, interferindo conseqüentemente, em sua estrutura, durabilidade e desempenho.

Os fenômenos de corrosão em metais envolvem uma grande variedade de mecanismos que resumidamente, podem ser reunidos em quatro grupos:

- a) corrosão em meios aquosos, com estimativa elevada de 90%;
- b) corrosão provocada por temperaturas elevadas (corrosão quente, 8%);

- c) corrosão em meios orgânicos (1,8%);
- d) corrosão por metais líquidos (0,2%)(PANNONI, 2015).

A corrosão em meios aquosos é a mais comum; isto é esperado, uma vez que a maioria dos fenômenos de corrosão ocorre no meio ambiente, no qual a água é o principal solvente. A própria corrosão atmosférica, que é uma daquelas de maior incidência, ocorre pela condensação da umidade na superfície do metal. No entanto, a natureza dos processos que ocorrem nos dois últimos grupos não se encontra definida, já que os seus mecanismos de ação não foram completamente estabelecidos (WOLYNEC, 2003).

## 1.1 Inibidores de Corrosão

Existem métodos específicos para reduzir ou inibir a corrosão dos metais, entre as quais pode-se enumerar:

- Métodos eletroquímicos (proteção catódica e anódica);
- Uso de revestimentos orgânicos inertes (tintas) ou de revestimentos com metais mais nobres (galvanização);
- Inibição da reação catódica e/ou da reação anódica por meio de agentes (chamados inibidores) que reagem com os produtos da corrosão e formam camadas impermeáveis nas superfícies dos eletrodos.

O foco deste trabalho foi o estudo do desempenho dos inibidores de corrosão, pois na indústria para prevenir ou minimizar a corrosão este é um dos principais métodos utilizados. Tais inibidores são substâncias orgânicas, ou inorgânicas, que quando adicionadas ao meio corrosivo evitam, ou diminuem, o desenvolvimento das reações de corrosão. Esses inibidores são adsorvidos, formando um filme protetor, o qual leva a uma diminuição na taxa de corrosão, devido ao abrandamento das reações anódicas, catódicas ou ambas (DURAN; YURT, 2012). Eles podem atuar tanto no período inicial do tratamento como no período de propagação, reduzindo a taxa de corrosão (ORMELLESE *et al.*, 2009).

Os inibidores devem ser solúveis ou dispersáveis para prevenir a corrosão na presença de água. Normalmente utilizados em pequenas concentrações, sempre que um metal se encontra em contato com um meio agressivo. A presença de tais compostos retarda o processo de corrosão, e mantém a sua taxa em um mínimo evitando perdas econômicas devido à corrosão metálica. Os compostos químicos que podem ser utilizados para esta finalidade devem apresentar alguns requisitos relativos à estrutura e comportamento químico.

Os critérios básicos para seleção de inibidores são:

- ✓ Deve ser compatível com o processo;
- ✓ Deve ser solúvel e estável (incluindo temperatura e pressão);
- ✓ Não devem formar resíduos ou espuma;
- ✓ Não deve ser poluente e tóxico;
- ✓ Custo baixo, inclusive de despejo.

### 1.3 Inibidores Inorgânicos

A grande maioria dos inibidores inorgânicos atua promovendo uma rápida oxidação do metal dando origem a uma camada de óxidos que passa a ocupar o local dos sítios ativos de oxidação, reduzindo consideravelmente os processos anódicos (EL-ETRE, 2007).

Como inibidores inorgânicos podem ser citados: o nitrito de sódio e cálcio, o cloreto estanhoso, o cromato de potássio, o molibdato de sódio e o fluorfosfato de sódio. O grande destaque dessa classe de inibidores é o cromato de sódio que foi muito utilizado na proteção anticorrosiva dos sistemas de água de refrigeração, nas águas com alta salinidade e os óxidos de arsênio que foram usados com excelentes resultados no processo de decapagem de aço carbono. Apesar de muito eficientes, os cromatos e sais de arsênio começaram a ter sua utilização questionada em meados dos anos 70, pois são compostos extremamente tóxicos e impactam o meio ambiente (SMITH; VIRMANI, 2000).

#### 1.3.1 Inibidores Orgânicos

A maioria dos inibidores utilizados na indústria são compostos orgânicos, principalmente compostos contendo átomos de nitrogênio, oxigênio e enxofre. Os inibidores contendo ligações múltiplas desempenham, também, um papel importante na facilitação da adsorção destes compostos em superfícies metálicas. Uma ligação pode ser formada entre o par de elétrons livres e/ou a nuvem eletrônica dos elétrons  $\pi$  dos átomos doadores e a superfície de metal, reduzindo assim o ataque corrosivo (TORRES *et al.*, 2011).

Esses inibidores são geralmente indicados para proteger os materiais metálicos em meio ácido; são inibidores de adsorção, os quais se adsorvem sobre as regiões catódicas e/ou anódicas do metal, protegendo-o. Como por exemplo, pode-se citar aminas, imidazóis, aldeídos, mercaptanas, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos (SOUZA; SPINELLI, 2009). A função polar é normalmente considerada o centro de reação no processo de adsorção química.

Estudos têm mostrado que moléculas orgânicas heterocíclicas que apresentam o nitrogênio tem sua eficiência de inibição à corrosão aumentada à medida que aumenta a quantidade de anéis aromáticos e átomos eletronegativos em sua estrutura, uma vez que facilita a adsorção dessas moléculas na superfície metálica, que quando adsorvidas formam

um filme que protege o metal contra ataques corrosivos como é caso dos imidazóis e seus derivados(ZHANG *et al.*, 2015a).

O imidazol é um composto orgânico planar, aromático heterocíclico de cinco membros que apresenta dois átomos de nitrogênio. O mecanismo de proteção dessa molécula pode ocorrer pela adsorção, devido a interação dos pares de elétrons do nitrogênio ou das ligações  $\pi$  do anel do imidazol na superfície do material metálico(TANG *et al.*, 2013).

Babic-Samardzija e colaboradores investigaram as propriedades inibidoras de grupos heterociclicos com dois átomos de nitrogênio para ferro em meio ácido. Eles concluíram que a posição dos dois átomos de nitrogênio fez uma diferença significativa no desempenho da inibição. Os derivados de imidazol foram melhores agentes de inibição em comparação com os derivados pirazol, sendo relatada uma baixa eficiência de inibição para os compostos que não apresentavam um átomo de carbono entre os átomos de nitrogênio. Verificando que os substituintes no átomo de carbono afetam as propriedades eletrônicas, conseqüentemente, a interação entre o composto e metal(BABIĆ-SAMARDŽIJA *et al.*, 2005).

Zhang e colaboradores estudaram o efeito da inibição do derivado de benzoimidazol (DBI) em cadeia longa para a corrosão do aço carbono em HCl. Eles puderam observar que em baixas concentrações esse inibidor apresentou uma boa eficiência de inibição para aço carbono em meio ácido. Nos estudos teóricos verificaram que DBI adsorve na superfície de ferro doando elétrons para os orbitais  $\pi$  vazios. A adsorção é atingida pela interação entre o fragmento da DBI e a superfície de ferro, resultando no estado horizontal do fragmento da DBI sobre a superfície de ferro. Enquanto isso, a cadeia longa não polar da DBI desempenha um papel importante na formação de uma barreira contra a solução agressiva(ZHANG *et al.*, 2015a).

Lei e colaboradores desenvolveram um novo derivado de imidazol o 1H-benzoimidazole-fenantrolina, para o estudo como inibidor de corrosão. Foram realizados estudos como a variação da concentração e temperatura, constatando que com o aumento dos dois parâmetros a um aumento significativo da eficiência de inibição. Também foi realizado ensaios na presença de KI, mostrando os benefícios do efeito sinérgico para a inibição da corrosão. A elevada eficiência de inibição implica que pode ser proveitosa a exploração de derivados 1H-benzo-imidazol com base em estruturas semelhantes para inibição de corrosão do aço carbono em meio ácido(LEI *et al.*, 2015).

## 2MÉTODOS DE MODELAGEM MOLECULAR

Os métodos de modelagem molecular têm sido amplamente utilizados para estudar propriedades de sistemas físico-químicos ao nível molecular. O ponto de partida neste estudo é a proposição de modelos para representar o sistema real.

Estes modelos, em linguagem matemática, são expressos por equações integrais e diferenciais cuja solução por métodos analíticos não é trivial. Em linguagem técnica, os modelos propostos utilizam métodos de Mecânica Quântica para formular a representação atomística e métodos de Mecânica Estatística Clássica para realizar a transposição para a Termodinâmica de sistemas macroscópicos. As equações matemáticas resultantes são, em geral, muito complexas e envolvem um grande número de variáveis e parâmetros. Portanto, a utilização de metodologias numéricas é imprescindível. (XIA *et al.*, 2008)

Em geral, nas abordagens numéricas são utilizados parâmetros, funções de base, etc., que caracterizam o grau de sofisticação pretendido para a solução do problema. Logo, em função da qualidade do modelo e da solução numérica das equações resultantes, pode-se obter informações qualitativas e quantitativas de grande relevância para a análise do sistema real. Denomina-se Simulação Computacional à proposição de modelos e a solução das equações resultantes, utilizando métodos numéricos implementados em programas computacionais. Com a evolução recente dos computadores e Algoritmos, a Simulação Computacional está sendo amplamente utilizada para estudar problemas básicos e aplicados em Química, Física, Biologia, etc(CUSTODIO; MORGON, 1995).

Detalhes moleculares de sistemas complexos que estão na interface destas ciências têm sido crescentemente abordados utilizando computadores. O desenvolvimento de recursos computacionais gráficos tem sido de grande valia para a observação dos processos ao nível molecular. Em linhas gerais, a Simulação Computacional possibilita a realização de estudos onde teoria e experimento são complementares para elucidar problemas ao nível molecular.

Em termos práticos, a utilização de metodologias de simulação computacional possibilita que sistemas físico-químicos de grande complexidade sejam explorados com ferramentas da Química Teórica. Assim, o desenvolvimento de métodos de Simulação Computacional possibilita o surgimento de novas oportunidades para a interação entre pesquisa básica e aplicada, viabilizando colaborações para o desenvolvimento de produtos com propriedades específicas. Com o desenvolvimento acelerado da Biologia Molecular e Bioquímica, cresce em importância a utilização de métodos de Química Teórica e Simulação Computacional para estudar processos envolvendo biomoléculas.

Cao e colaboradores estudaram a adsorção e o mecanismo de inibição do 2-aminometilbenzimidazole (ABI), Bis(2-benzimidazolilmetil)amina (BBIA) e tri-(2-benzimidazolilmetil)amina (TBIA) na superfície do ferro utilizando simulações quânticas e de dinâmica molecular (DM). Verificaram que as três moléculas apresentam a capacidade semelhante de doar elétrons, atribuindo a diferença no desempenho da inibição aos grupos doadores de elétrons. Mostrando que os resultados das simulações DM apresentaram um efeito estérico entre os segmentos de benzimidazol, afetando adsorvidade das moléculas na superfície de Fe(CAO *et al.*, 2014).

Obot e colaboradores avaliaram a reatividade e a adsorção dos seguintes derivados de triazóis: hexahidro-1,3,5-trifenil-s-triazina (Inh1), hexahidro-1,3,5-p-tolil-s-triazina (Inh2), hexahidro-1,3,5-p-metoxifenil-s-triazina (Inh3), hexahidro-1,3,5-p-aminofenil-s-triazina (Inh4), hexahidro-1,3,5-p-nitrofenil-S-triazina (Inh5) contra corrosão do aço, realizando simulações computacionais como: a teoria funcional da densidade (DFT) e o método Monte Carlo. Os resultados do DFT indicaram que os locais ativos das moléculas estavam principalmente localizados nos átomos de nitrogênio (N) do anel triazina e nos anéis aromáticos contendo grupos polares substituídos. As simulações de Monte Carlo foram realizadas para encontrar a configuração mais estável para a adsorção das moléculas inibidoras na superfície de Fe, tanto em vácuo quanto em solução aquosa. Em solução aquosa, todas as moléculas investigadas foram fortemente atraídas para a superfície de Fe deslocando as moléculas de água da superfície do material, verificando valores mais negativos energias de adsorção em relação aos valores de energias de adsorção do vácuo. Os resultados do DFT, bem como a energia de adsorção das moléculas estudadas sobre superfície de Fe em vácuo e na presença de água apresentaram a mesma tendência: Inh4 > Inh3 > Inh2 > Inh1 > Inh5(OBOT *et al.*, 2015a).

Xia e colaboradores avaliaram o desempenho de inibição de dois derivados de imidazolina para aço Q235 em solução da água do mar saturada de CO<sub>2</sub>, comparando os resultados experimentais com o teórico. Os resultados do DFT e dinâmica molecular comprovam que o anel de imidazolina e os heteroátomos são os sítios ativos da molécula que contribuem para adsorção das moléculas na superfície de Fe, doando elétrons para átomos de Fe e aceitando elétrons do orbital 3d dos átomos de Fe (XIA *et al.*, 2008).

Os métodos de Simulação Computacional podem ser divididos em Métodos Quânticos e Métodos Clássicos. Segue abaixo uma apresentação sucinta dos mesmos.

## 2.1 Métodos Quânticos

O formalismo da Teoria do Funcional da Densidade – DFT (*Density Functional Theory*) foi estabelecido a partir dos dois teoremas de Hohenberg & Kohn (1964). Eles demonstraram que em princípio a densidade eletrônica contém toda a informação que pode ser obtida da função de onda de muitos elétrons (CUSTODIO; MORGON, 1995).

O conhecimento da densidade do estado fundamental de um sistema de muitos elétrons permite deduzir, a menos de uma constante, o potencial externo no qual os elétrons residem (Hohenberg e Kohn, 1964). Utilizando este teorema sabendo-se que todos os outros termos do hamiltoniano que representa um sistema de muitos elétrons podem ser escritos, em princípio, como um funcional único da densidade eletrônica, conclui-se que o conhecimento da densidade eletrônica do estado fundamental determina completamente o problema de um sistema de muitos corpos.

A DFT é usada para estudar a estrutura eletrônica (principalmente o estado fundamental) de sistemas de muitos corpos, em particular átomos, moléculas e sólidos. Com esta teoria, as propriedades de um sistema de muitos elétrons podem ser determinadas usando-se funcionais, isto é, funções de outra função, a qual neste caso é a densidade eletrônica. A DFT está entre os mais populares e versáteis métodos disponíveis para estudos de química computacional e física do estado sólido (CUSTODIO; MORGON, 1995).

Para obter uma boa precisão nos cálculos, faz-se necessário aplicar uma metodologia conhecida como: *Self Consistent Field* (SCF) ou campo auto consistente, esta é uma técnica com cálculos sucessivos e iterativos, que se encerra apenas quando a diferença entre um passo de cálculo e seu anterior for inferior a um valor de energia ou deslocamento que tende a zero, ou seja, quando a energia converge a um valor, dada uma variação mínima.

O desenvolvimento de funcionais de troca-correlação mais precisos e algoritmos eficientes de integração numérica têm impulsionado o desenvolvimento deste método. A energia de troca-correlação é definida a partir de um funcional da densidade eletrônica e inclui no sistema os termos não clássicos. Dos funcionais de troca correlação existentes, destacam-se principalmente o *Local Density Approximation* (LDA) e o *Generalized Gradient Approximation* (GGA) (CUSTODIO; MORGON, 1995). O LDA trata a densidade eletrônica como uma nuvem homogênea de um gás eletrônico, implicando em seu uso restrito para moléculas com pequenas diferenças na estrutura eletrônica e sistemas no estado sólido, já o GGA inclui informações do gradiente de densidade eletrônica, isso para levar em conta a sua verdadeira forma não homogênea de algumas moléculas.

Funcionais Híbridos vêm sendo desenvolvidos para melhorar os resultados produzidos pelo DFT. Estes funcionais possuem como base o GGA e utilizam uma parte do método de Hartree-Fock para determinar a energia de troca. Os métodos híbridos mais utilizados são o B3LYP (que é presente em aproximadamente 80% dos trabalhos publicados em química teórica) e o PBE(CUSTODIO; MORGON, 1995).

## 2.2 Métodos Clássicos

Na Dinâmica Molecular Clássica (DMC), o método usualmente utilizado para integrar as equações de Newton em função do tempo e uma outra alternativa consiste em explorar o espaço de fases do sistema utilizando o Método de Monte Carlo (MMC), um método estocástico. Com MMC perde-se a evolução temporal do sistema, mas propriedades termodinâmicas de equilíbrio podem ser calculadas. Seja com Dinâmica Molecular ou métodos estocásticos, uma trajetória do sistema no espaço de fase pode ser obtida. A partir desta trajetória, propriedades termodinâmicas podem ser calculadas com o formalismo da Mecânica Estatística. Mesmo utilizando uma descrição do sistema, a trajetória obtida permite acessar informações que podem ser utilizadas para a análise de dados do sistema questões quânticas em sua natureza: correlações obtidas em espectros de ressonância nuclear magnética, solvente em espectros de infravermelho, etc (XIA *et al.*, 2008).

Nas aplicações em geral, detalhes do sistema ao nível atômico molecular são obtidos com Métodos Quânticos e utilizados para a proposição de modelos moleculares. Com este formalismo pode-se abordar sistemas modelo contendo dezenas a milhares de partículas. Em geral, o objetivo destas investigações é estabelecer relações entre estrutura, composição e atividade. Com a trajetória obtida por Dinâmica Molecular ou MMC, pode-se calcular várias funções de correlação (correlação de pares, por exemplo), as quais são extremamente úteis para a compreensão da estrutura molecular do sistema em estudo (MORGON N.; COUTINHO, 2007).

Com a evolução recente dos computadores, estas metodologias têm sido utilizadas em estudos diversos, entre os quais: dinâmica de proteínas, fenômenos de superfície, misturas de líquidos, catálise, polímeros, planejamentos racionais de fármacos, novos materiais, etc (MORGON N.; COUTINHO, 2007). A qualidade dos resultados obtidos em uma simulação computacional está relacionada com a adequação do modelo construído para representar o sistema real e com a precisão numérica da metodologia utilizada. Por mais perfeito que seja um campo de força clássico, este não pode representar integralmente as propriedades físico-químicas de um sistema e por uma razão forte e definitiva devemos usar a Mecânica Quântica para entender os fenômenos eletrônicos que não são adequadamente tratados com a Mecânica Clássica.

### 2.2.1 Campo de força

O modelo da mecânica molecular considera as moléculas como um conjunto de átomos ligados entre si por forças elásticas ou harmônicas. Estas forças são descritas pelas funções de energia potencial das contribuições estruturais, comprimentos de ligação ( $r$ ), ângulos de ligação ( $\theta$ ), ângulos diedros ( $\varphi$ ) e interações não ligadas ( $d$ ). O conjunto destas funções é conhecido como campo de força empírico. O campo de força representa a energia potencial molecular em relação a uma geometria de referência, em um determinado sistema de coordenadas (BERENDSEN, 2007):

$$U = \Sigma U(r) + \Sigma U(\theta) + \Sigma U(\varphi) + \Sigma U(d) + \dots (1)$$

A energia,  $U$ , de uma molécula, dentro do campo de força, é a soma de todas as contribuições de energia, onde  $U$  é, algumas vezes, conhecido como energia estérica da molécula e é considerada como a diferença entre a energia da molécula real e a energia da molécula hipotética. Todos os parâmetros estruturais são exatamente os valores ideais ou “naturais”, definidos para uma situação hipotética onde não existem quaisquer tensões entre as coordenadas internas do sistema molecular.  $U_r$  ação a seu valor ideal,  $U_\theta$  é a energia de deformação do ângulo de ligação em relação a seu valor ideal,  $U_\varphi$  é a energia devido à torção em torno de uma ligação e  $U_d$  é a energia da interação entre átomos não ligados. Outras interações intramoleculares que afetam a energia, como as interações eletrostáticas ou ligações hidrogênio, também podem ser adicionadas ao campo de força, assim como as interações cruzadas, as quais consideram um certo número de interações entre comprimentos de ligação, ângulos de ligação, ângulos diedros, interações carga-carga e interações dipolo-dipolo (SOLOMON, 2008).

#### Universal

Universal tem cobertura completa da tabela periódica, sendo moderadamente preciso para prever geometrias e diferenças de energia conformacional de moléculas orgânicas, inorgânicos de grupos principais e complexos metálicos. É recomendado para sistemas organometálicos e outros sistemas para os quais outros campos de força não possuem parâmetros. O campo de força Universal possui um gerador de parâmetros que calcula os parâmetros do campo de força combinando parâmetros atômicos em termos de ligação, ângulo, torção, interações de Van Der Waals e energia de Coulombic. Assim, os

parâmetros do campo de força para qualquer tipos de moléculas podem ser gerados conformenecessário(TKATCHENKO; SCHEFFLER, 2009).

### **Dreiding**

O campo de força de Dreiding é puramente diagonal com termos de valência harmônicos e um termo de torsão de expansão de coseno-Fourier. As interações eletrostáticas são descritas por monopolos atômicos e um termo Coulombic (dependente da distância) selecionado. As ligações de hidrogênio são descrita por um potencial Lennard-Jones(MAYO; OLAFSON; GODDARD, 1990).As constantes de força gerais e os parâmetros de geometria para o campo de força Dreiding baseiam-se em regras de hibridação simples em vez de em combinações específicas de átomos. O campo de força Dreiding tem boa cobertura para moléculas inorgânicas, orgânicas e biológicas. É apenas moderadamente preciso para geometrias, energias conformacionais, energias de ligação intermolecular e cristais.

### **COMPASS**

COMPASS (Potenciais Moleculares Otimizados em Fases Condensadas para Estudos de Simulação Atomística) representa um avanço tecnológico nos métodos de campo de força. É o primeiro campo de força *ab initio* que permite a previsão precisa e simultânea de propriedades de fase de gás (estruturais, conformacionais, vibracionais, etc.) e de fase condensada (equação de estado, energias coesivas, etc.) para uma ampla gama de moléculas e polímeros. É também o primeiro campo de força de alta qualidade para consolidar parâmetros de materiais orgânicos e inorgânicos(SHI *et al.*, 2003).

Em geral, o procedimento de parametrização pode ser dividido em duas fases: parametrização *ab initio* e otimização empírica.Na primeira fase, a parametrização foi focada em cargas parciais e parâmetros de valência. As cargas atômicas parciais foram derivadas usando potenciais eletrostáticos *ab initio*. Na segunda fase, a ênfase foi na otimização do campo de força para produzir um bom acordo com os dados experimentais. Alguns parâmetros críticos de valência foram ajustados com base nos dados experimentais em fase gasosa. Mais importante ainda, os parâmetros de van der Waals foram otimizados para se ajustarem às propriedades de fase condensada(TKATCHENKO; SCHEFFLER, 2009). Para sistemas moleculares covalentes, este refinamento foi obtido com base em simulações de dinâmica molecular de líquidos; Para sistemas inorgânicos, isto foi baseado em minimizações de energia de cristais(SHI *et al.*, 2003).

### 3 OBJETIVOS

#### 3.1 Objetivo Geral

Este trabalho tem como objetivo investigar quatro compostos químicos, derivados do imidazol, como inibidores da corrosão do aço carbono em meio de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> e, por meio de estudos de modelagem molecular, avaliar que propriedades moleculares estão relacionadas com a inibição da corrosão.

#### 3.2 Objetivos Específicos

- Investigar os seguintes compostos químicos como inibidores de corrosão do aço carbono em meio ácido: Imidazol (I), 4-(1H-Imidazol-1-yl)Benzaldeido (IB), [4-(1H-Imidazol-1-yl)-Fenil]Metanol (IFM), 4-(Imidazol-1-yl)-Fenol (IF), Fenacilimidazol (FI).
- Correlacionar propriedades moleculares, calculadas utilizando método DFT e Monte Carlo, com as eficiências de inibição obtidas experimentalmente.
- Propor um protocolo de cálculo usando métodos de modelagem molecular que permita classificar as moléculas orgânicas em relação às suas eficiências de inibição da corrosão para o aço carbono em meio ácido.

## 4 MATERIAS E MÉTODOS

### 4.1 Compostos Químicos Investigados

Os inibidores: Imidazol (I), 4-(1H-Imidazol-1-yl)benzaldeído (IB), [4-(1H-Imidazol-1-yl)-Fenil]Metanol (IFM), 4-(Imidazol-1-yl)-Fenol (IF) foram amostras comerciais, comprados da Sigma-Aldrich. Já o composto 1-fenacilimidazol (FI) foi sintetizado pelo aluno de doutorado Thiago Fonseca do LABS (Laboratório de Biotecnologia e Síntese Orgânica) da Universidade Federal do Ceará.

O composto FI foi sintetizado de acordo com o procedimento descrito a seguir. Em um balão de 10 mL, foi dissolvido 1,5 mmol (102 mg) do imidazol em 6 mL de acetona. Em seguida, foi adicionado 0,5 mmol (70  $\mu$ L) de trietilamina, deixando a reação sob agitação vigorosa por 10 minutos. Posteriormente, 0,5 mmol (100 mg) de 2-bromoacetofenona foi adicionado e a reação foi deixada em refluxo por 3 horas, seguido de evaporação do solvente à pressão reduzida. Após isso, foram adicionados 10 mL de água. A fase aquosa foi extraída com diclorometano (3x30 mL) e a fase orgânica resultante foi tratada com sulfato de sódio anidro e o diclorometano foi evaporado à pressão reduzida. Finalmente, o produto bruto foi purificado utilizando sílica gel como fase estacionária e como fase móvel a mistura: diclorometano/metanol 5%. O 1-fenacilimidazol foi obtida como um sólido laranja com fator de retenção (clorofórmio/metanol 5%) igual a 0,5 com rendimento de 75%.

Os espectros de RMN<sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C e DEPT foram obtidos para o composto 1-fenacilimidazol utilizando Espectrômetros Bruker modelo Avance DPX 300, operando a frequências de 300 MHz para o hidrogênio e frequências de 75 MHz para o carbono. Os desvios químicos são dados em valores delta ( $\delta$ ) e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz). Os dados espectrais encontram-se logo abaixo.

**RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz):**  $\delta$  (ppm) 5,4 (s, 2H<sub>d</sub>); 6,9 (s, 1H<sub>c</sub>); 7,1 (s, 1H<sub>b</sub>); 7,5 (m, 2H<sub>h</sub>); 7,5 (s, 1H<sub>a</sub>); 7,6 (m, 2H<sub>i</sub>); 7,9 (m, 2H<sub>gk</sub>)

**RMN <sup>13</sup>C-BB (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) 52,61 (C<sub>d</sub>); 120,49 (C<sub>c</sub>); 128,08 (C<sub>b</sub>); 129,22 (C<sub>h</sub>, C<sub>j</sub>); 129,47 (C<sub>g</sub>, C<sub>k</sub>); 134,28 (C<sub>f</sub>); 134,49 (C<sub>i</sub>); 138,27 (C<sub>a</sub>); 191,83 (C<sub>e</sub>)

**DEPT 135° (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>):**  $\delta$  (ppm) 52,61 (C<sub>d</sub>); 120,49 (C<sub>c</sub>); 128,08 (C<sub>b</sub>); 129,22 (C<sub>h</sub>, C<sub>j</sub>); 129,47 (C<sub>g</sub>, C<sub>k</sub>); 134,49 (C<sub>i</sub>); 138,27 (C<sub>a</sub>).

## 4.2 Ensaios de Perda de Massa

Os corpos de provas do aço carbono 1020 foram adquiridos da Aço Estrutural, com uma geometria retangular, com dimensões de 0,3cm x 3,4cm x 2,4 cm e uma área de aproximadamente 19,80 cm<sup>2</sup>, como mostra a Figura 2.

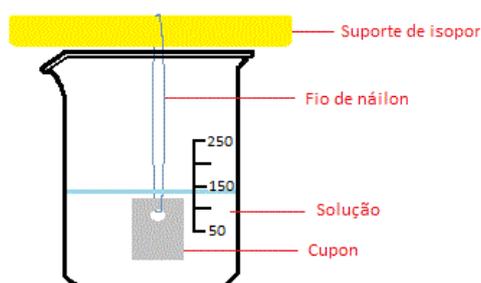
**Figura 2** - Foto dos corpos de provas usados nos ensaios da perda de massa



Fonte: Autoria própria

Seguindo a Norma ABNT NBR 6210(2008), foi realizado, inicialmente, o desengraxamento das peças com Tolueno, seguido de limpeza mecânica da superfície dos cupons com jato abrasivo fazendo uso de granalha de aço até obtenção de uma superfície metálica livre de carepas. Em seguida, os cupons foram pesados e colocados em um béquer de 250mL contendo aproximadamente 150mL de HCl 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>, na ausência e na presença de 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> dos compostos orgânicos estudados como inibidores de corrosão. Os corpos de prova foram imersos e suspensos na solução por meio de um suporte de isopor e um fio de náilon, usado para amarrar os corpos de prova por meio de um furo existente na parte superior dos corpos de prova, como mostrado na Figura 3. Todos os ensaios foram feitos na temperatura ambiente do laboratório (~25°C) e por um período de 4 horas. A cada hora de ensaio, os corpos de prova eram retirados, lavados com bastante água deionizada, imersos em acetona PA e, finalmente, secados com jato de ar quente. Por fim, os corpos de prova eram pesados e imersos novamente na solução de trabalho. Este procedimento foi realizado em triplicatas.

**Figura 3** - Desenho ilustrativo do ensaio da perda de massa



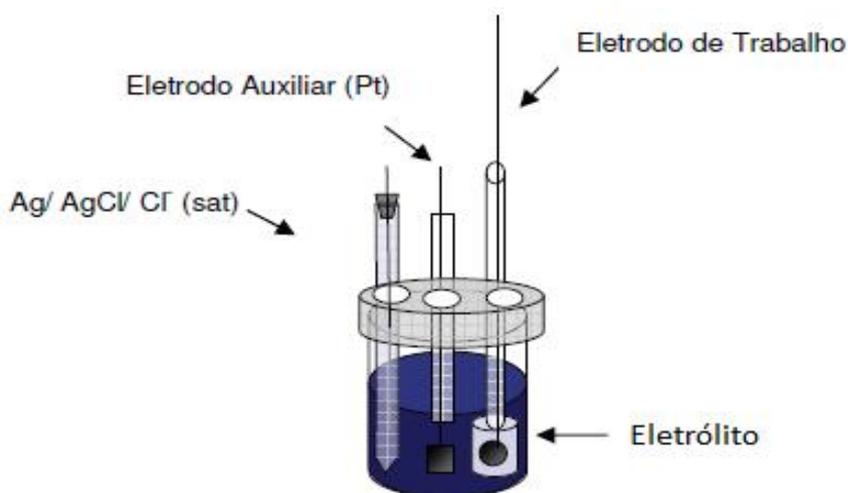
Fonte: Autoria própria

### 4.3 Ensaios de Eletroquímicos de Corrosão

Todas as medidas eletroquímicas foram feitas utilizando um potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT 302N da Metrohm®, controlado pelo programa NOVA® para aquisição e tratamento dos dados. Foram utilizadas as técnicas eletroquímicas de Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto, Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) e Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP). Foi utilizada uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos, sendo que o eletrodo de trabalho será um disco de aço carbono 1020, embutido em resina epóxi e expondo área circular de aproximadamente  $0,71 \text{ cm}^2$ , o contra eletrodo era uma rede de platina com área geométrica quadrangular de  $3,62 \text{ cm}^2$  e o eletrodo de referência era o  $\text{Ag}_{(s)}/\text{AgCl}_{(s)}/\text{Cl}^{-}_{(aq)}$  (KCl saturado). Um desenho ilustrativo da célula eletroquímica utilizada está mostrado na Figura 4.

Antes das medidas eletroquímicas, os corpos de prova foram lixados com lixas de carvão de silício (SiC) com granulação 100, 220, 400, 600 mesh, seguido, em sequência, de lavagem com água destilada, de lavagem com etanol para desengordurar e uso de jato de ar quente para secar a superfície. Por fim, as amostras foram imersas em solução de  $\text{HCl } 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência e na presença de  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  dos derivados de imidazol. Os desenhos da estrutura molecular dos derivados de imidazol que foram investigadas neste trabalho estão representadas na Figura 1. Todos os experimentos eletroquímicos foram feitos na temperatura ambiente do laboratório ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ). Este procedimento foi realizado em duplicatas.

**Figura 4** - Desenho ilustrativo da célula eletroquímica utilizada nos ensaios eletroquímicos de corrosão



Fonte: (MENDONÇA, G. L., 2011)

As curvas de polarização foram obtidas após 1 hora do tempo de imersão, em uma faixa de potencial de  $\pm 100$  mV em torno do potencial de circuito aberto e a velocidade de varredura utilizada foi de  $1 \text{ mVs}^{-1}$ . Os diagramas de impedância também foram obtidos após 1 hora do tempo de imersão, sob condição de potencial de circuito aberto, com variação de frequência de 20 kHz e 6mHz e amplitude de potencial de 10 mV. Estes procedimentos foram realizados em duplicatas.

#### 4.4 Simulação Computacional

Para o estudo inicial da simulação computacional foi feito um estudo da distribuição da espécie com variação do pH, utilizando o software Marvin Sketch 6.0.2, analisando que tipo de estrutura estes inibidores apresentariam no meio estudo. As curvas foram estimadas a uma temperatura de 298 K, o solvente foi simulado por meio da constante dielétrica da água em um intervalo entre 0 e 14.

Nos cálculos teóricos de modelagem molecular foram feitos utilizando os programas Forcite, para a determinação das estruturas iniciais para os cálculos com DFT (DMOL3), contido no pacote *Materials Studio 8.0*. Nas imagens contendo estruturas tridimensionais, os átomos de cor branca são referentes ao Hidrogênio, Cinza ao Carbono, Azul ao Nitrogênio, Vermelho ao Oxigênio e Azul claro ao Ferro.

Nos cálculos dos conformeros utilizando o *Forcite* (ALLEN, M. P.; TILDESLEY, 1987), foram usados 100 ciclos de *anneal* cada um com 100 passos dinâmicos, onde cada ciclo forneceu uma estrutura que foi pré-geometrizada utilizando o algoritmo *smart*. O campo de força usado foi o COMPASS (SUN, 1998), sendo este responsável pela atribuição das cargas atômicas utilizadas. Este campo foi parametrizado a partir de cálculos *ab initio* puros, sendo que as interações eletrostáticas e as forças de Van der Waals foram calculadas átomo a átomo.

Foi utilizado o *DMOL3* (DELLEY, 2000) para o cálculo de relaxamento de geometria, energia dos orbitais de fronteira, análise populacional e densidade de estados eletrônicos. O teorema do funcional densidade (DFT) foi usado no cálculo, utilizando a aproximação de gradiente generalizada (GGA) e os funcionais de gradiente corrigidos específicos BLYP (BECKE, 1988), (LEE; YANG; PARR, 1988). Os seguintes parâmetros foram ajustados para a convergência energética:  $1 \times 10^{-7}$  Ha de variação energética, 0,002 Ha/Å de variação de força máxima e 0,005 Å de deslocamento máximo nas coordenadas cartesianas, com a finalidade de obter maior precisão nos cálculos. Foi utilizada a base numérica dupla polarizada (DNP) 4.4 (comparável com a base Gaussiana 6-31G\*\*, entretanto com a maior precisão das bases numéricas) (ORITA; ITOH, 2004).

O programa *Adsorption Locator* foi utilizado para calcular as energias de interação de cada molécula inibidora com a superfície de ferro. Para esse cálculo, foi usado o método de Monte Carlo, que permitiu calcular a posição e orientação de uma molécula sobre um substrato fixo, assim como determinar a energia de interação do mesmo. Foram utilizados 10 ciclos de aquecimento com 10000 passos de interação cada. A temperatura foi variada entre 298 e 300 K. A qualidade ultrafina foi utilizada nos cálculos, implicando que os parâmetros

utilizados foram  $2 \times 10^{-5}$  kcal mol<sup>-1</sup> de variação energética,  $10^{-3}$  kcal/molÅ de variação de força máxima e  $1 \times 10^{-5}$  Å de deslocamento máximo nas coordenadas cartesianas. Os campos de força utilizados foi o COMPASS, Universal e Dreiding para avaliar qual deles descreve melhor o sistema estudado.

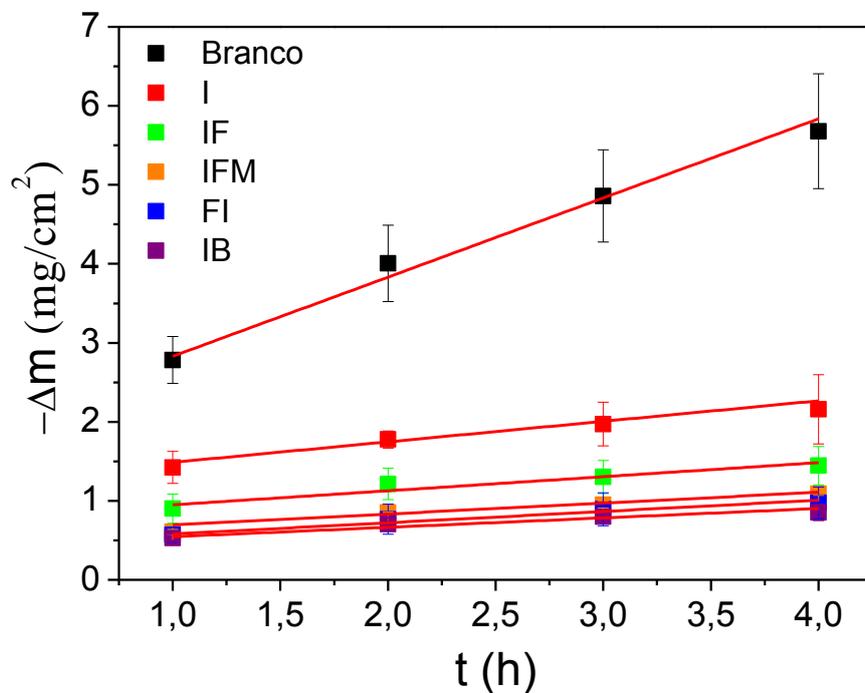
## **5 RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## 5.1 Testes Experimentais

### 5.1.1 Perda de Massa

A Figura 5 mostra as variações da perda de massa, por unidade de área geométrica, com o tempo de imersão para o aço carbono em  $\text{HCl } 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , na ausência (branco) e na presença dos inibidores de corrosão estudados. Essa figura mostra que, em todos os testes de perda de massa, há um aumento linear da perda de massa ( $\Delta m$ ) por unidade de área ( $A$ ) com o tempo de imersão ( $t$ ). Pode-se observar ainda, que na presença dos compostos químicos estudados, a perda de massa é sempre menor quando comparada com a variação de massa obtida na ausência dos compostos orgânicos estudados.

**Figura 5** - Variação da perda de massa, por unidade de área, com o tempo de imersão do aço carbono 1020 em  $\text{HCl } 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ , na presença e na ausência das moléculas orgânicas estudadas como inibidores de corrosão. Todos os ensaios foram feitos à temperatura ambiente, aproximadamente de  $25^\circ\text{C}$



Fonte: Autoria própria

Por definição, a velocidade de corrosão ( $v_{\text{corr}}$ ), ou taxa de corrosão, é dada pela equação 2 (KHADIRI et al., 2016). Portanto, como  $v_{\text{corr}}$  está associada ao coeficiente angular

da curva da variação da perda de massa por unidade de área com o tempo, as relações lineares mostradas na Figura 5 indicam que no período de tempo de quatro horas, a cinética da corrosão do aço carbono em meio ácido, na presença e na ausência dos inibidores de corrosão, aconteceu sob condição de estado estacionário.

$$v_{corr} = -\frac{1}{A} \frac{d(\Delta m)}{dt} \quad (2)$$

Na prática industrial, é mais comum apresentar a taxa de corrosão em termos da perda de espessura do material por ano. Assim, a equação 3 foi utilizada para calcular a taxa de corrosão em  $\text{mm ano}^{-1}$ . Nesta equação,  $k$  é uma constante igual a  $8,76 \times 10^4$ ,  $\Delta m$  é a perda de massa do aço carbono em gramas,  $A$  é área geométrica do corpo de prova em  $\text{cm}^2$ ,  $t$  é o tempo de exposição em horas e  $\rho$  é massa específica do material metálico em  $\text{g cm}^{-3}$  ( $\rho_{\text{aço carbono}} = 7,86 \text{ g/cm}^3$ ).

$$v_{corr} = \left( \frac{k \cdot \Delta m}{A \cdot t \cdot \rho} \right) \quad (3)$$

Na Tabela 1 estão listadas as equações das retas, os valores de taxas de corrosão calculados e os valores das eficiências de inibição ( $\varepsilon$ ) que foram calculados usando equação 4, sendo  $v_{corr}$  a taxa de corrosão na presença dos inibidores e  $v_{corr}^0$  a taxa de corrosão na ausência dos inibidores. Essa tabela mostra que todos os inibidores estudados inibiram a corrosão do aço carbono em meio ácido e a ordem crescente de classificação dos inibidores de corrosão é: I < IF < IFM < FI < IB. Por fim, estes resultados revelam que as modificações moleculares com a adição dos grupos aromáticos, carbonila e hidroxilas à estrutura química do imidazol melhoram a eficiência de inibição da corrosão (HAQUE *et al.*, 2017; YADAV *et al.*, 2016; ZHANG *et al.*, 2015b).

$$\varepsilon = \left( 1 - \frac{v_{corr}}{v_{corr}^0} \right) \quad (4)$$

**Tabela 1** - Mostra as equações das retas, os valores de taxa de corrosão ( $v_{\text{corr}}$ ) e as eficiências de inibição ( $\epsilon$ ) determinadas para os inibidores de corrosão

Inibidor	Equação da reta $-\Delta m/A = a + b \cdot t$	$v_{\text{corr}}$ (mm/ano)	$\epsilon$
branco	$-\Delta m/A = 2,74 \cdot 10^{-3} + 1,34 \cdot 10^{-3}t$	14,93	-
I	$-\Delta m/A = 1,73 \cdot 10^{-3} + 3,39 \cdot 10^{-4}t$	3,78	74,70
IF	$-\Delta m/A = 1,11 \cdot 10^{-3} + 2,42 \cdot 10^{-4}t$	2,70	81,94
IFM	$-\Delta m/A = 6,86 \cdot 10^{-4} + 2,18 \cdot 10^{-4}t$	2,43	83,73
FI	$-\Delta m/A = 6,56 \cdot 10^{-4} + 1,89 \cdot 10^{-4}t$	2,11	85,90
IB	$-\Delta m/A = 6,39 \cdot 10^{-4} + 1,51 \cdot 10^{-4}t$	1,67	88,81

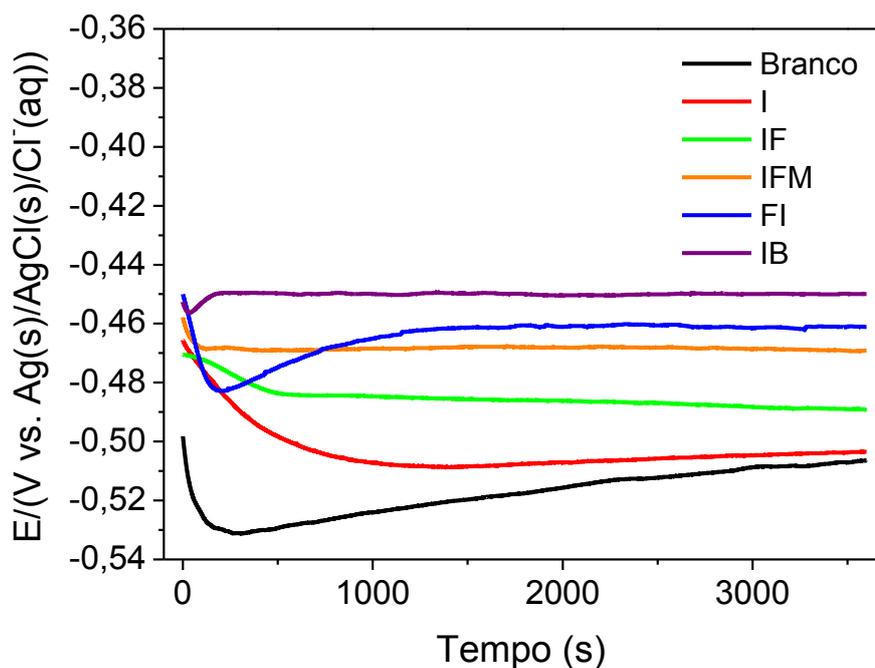
**Fonte:** Autoria própria

Estes resultados estão em concordância com trabalho observado por Tang e colaboradores. Estes autores fizeram o estudo de derivados do imidazol, são eles: 2-aminometil-benzimidazole (ABI), bi-(2-benzimidazolilmetil)-amina (BBIA) e tri-(2-benzimidazolilmetil)-amina (TBIA), e constataram pelos ensaios de perda de massa que taxa de corrosão diminui devido à adsorção das moléculas na superfície do material, de modo que os compostos que apresentaram mais grupos doadores de elétrons tiveram o melhor desempenho (TANG *et al.*, 2013). Assim, esses resultados sugerem que a maior da inibição da corrosão do aço carbono em  $\text{HCl } 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  observada para os compostos derivados do imidazol, em relação ao imidazol, está associada a presença dos grupos doadores de elétrons, aromáticos e carbonila, resultando numa adsorção mais efetiva dos compostos na superfície do aço carbono. Portanto, para avaliar a adsorção destes compostos na superfície metálicas, curvas de polarização potenciodinâmica, a  $1 \text{ mV s}^{-1}$  e à temperatura ambiente, foram obtidas.

### 5.1.2 Monitoramento do Potencial de Circuito Aberto

As curvas de potencial de circuito aberto para aço carbono em meio de HCl  $10^{-1}$  mol  $L^{-1}$  na presença e na ausência dos compostos inibidores em função do tempo são mostradas na Figura 6. Foi verificado um decaimento das curvas nos tempos iniciais indicando que o material está sofrendo corrosão, logo em seguida nota-se que o potencial de circuito aberto tornou-se estável com o tempo, isso porque o filme forma uma camada protetora sobre o metal, diminuindo o número de sítios ativos na superfície do mesmo. Para os compostos IB e FI observa-se que após o decaimento as curvas tenderam a valores positivos indicando uma maior resistência do material na presença destes compostos. No entanto, apenas o valor do potencial de circuito aberto não permite avaliar a resistência do metal na presença dos inibidores. Portanto, o resultado obtido não é definitivo e precisa ser confirmado pelas técnicas de Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE).

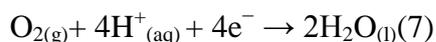
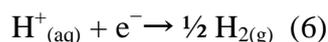
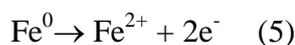
**Figura 6** - Potencial de circuito aberto para aço carbono em meio de HCl  $10^{-1}$  mol  $L^{-1}$  na presença e na ausência dos compostos inibidores em função do tempo, a temperatura ambiente ( $\sim 25^{\circ}C$ )



Fonte: Autoria própria

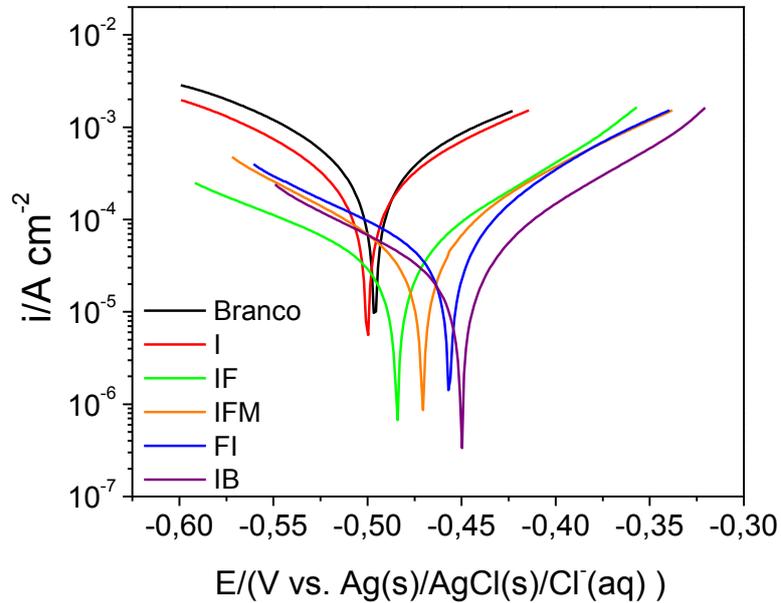
### 5.1.3 Polarização Linear Potenciodinâmica (PLP)

As curvas de polarização potenciodinâmicas para o aço cabono 1020 em meio de HCl  $10^{-1}$  mol L $^{-1}$  a  $1$  mV s $^{-1}$  foram obtidas na ausência e na presença dos compostos químicos na concentração de  $10^{-2}$  mol L $^{-1}$ , investigados como inibidores de corrosão, à temperatura ambiente ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ), estão representados na Figura 7. Foi observado que a curva obtida para o imidazol apresentou um comportamento semelhante à curva na ausência dos inibidores, havendo uma ligeira diminuição no ramo catódico, isto significa que este composto adsorve nos sítios catódicos do metal. Nas curvas para os compostos derivados do imidazol verificou-se uma diminuição da dissolução do ferro no ramo anódico (Eq.5) e uma redução da reação de liberação do hidrogênio no ramo catódico (Eq.6), uma vez que tanto as correntes catódicas quanto as correntes anódicas foram inferiores às aquelas observadas na ausência dos inibidores (DÖNER *et al.*, 2011). Embora o procedimento tenha sido feito em meio aerado tendo presente também a reação de redução do oxigênio, como mostra a equação 7, a reação de liberação do hidrogênio foi a predominante no ramo catódica, uma vez que a cinética da reação de redução não foi controlada por transporte de massa (difusão), pois nas curvas obtidas não verifica-se valores de corrente constante.



Na Figura 7 foi analisado também um deslocamento das curvas de polarização obtidas para os inibidores de valores positivos, em uma faixa de 20 mV a 50 mV em relação à curva obtida na ausência dos compostos. Para a literatura “a classificação dos compostos como inibidores anódicos ou catódicos só pode ser determinada quando o deslocamento do potencial de corrosão for de pelo menos 85 mV em relação ao medido na ausência do inibidor”, portanto os compostos derivados do imidazol apresentam características de inibidores mistos (ABD EL-LATEEF; ABU-DIEF; MOHAMED, 2017; HAQUE *et al.*, 2017; YESUDASS *et al.*, 2016). Estes resultados mostram que os compostos derivados do imidazol adsorvem na superfície do metal, dificultando o ataque da solução corrosiva ao metal.

**Figura 7** -Curvas de polarização potenciodinâmicas obtidas para o aço cabono 1020 em meio de HCl  $10^{-1}$  mol L $^{-1}$  na ausência e na presença de  $10^{-2}$  mol L $^{-1}$  dos compostos químicos à temperatura ambiente



Fonte: Autoria própria

Os valores dos parâmetros eletroquímicos como: taxa de corrosão ( $v_{\text{corr}}$ ), densidade de corrente ( $i_{\text{corr}}$ ) e eficiência de inibição ( $\epsilon$ ) foram calculados a partir das curvas de polarização e encontram-se na Tabela 2. A eficiência de inibição foi calculada a partir da equação 8, sendo  $i_{\text{corr}}^0$  densidade de corrente na ausência do inibidor e  $i_{\text{corr}}$  densidade de corrente na presença do inibidor.

$$\epsilon = \frac{i_{\text{corr}}^0 - i_{\text{corr}}}{i_{\text{corr}}^0} \times 100 \quad (8)$$

**Tabela 2** - Valores de  $v_{\text{corr}}$ ,  $i_{\text{corr}}$  e  $\epsilon$  calculados a partir das curvas de polarização

	$i_{\text{corr}}$ ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	$v_{\text{corr}}$ (mm/ano)	$\epsilon$
Branco	664,90	7,73	-
I	340,54	3,95	48,78
IF	94,57	1,10	82,02
IFM	78,80	0,92	84,26
FI	68,90	0,80	90,19
IB	46,83	0,54	90,36

Fonte: Autoria própria

Na Tabela 2 percebe-se um decréscimo na densidade da corrente de corrosão na presença dos compostos químicos, sendo decorrente da redução da área ativa do material, evidenciando a formação de uma barreira ou filme protetor na superfície do metal que comprova a diminuição da taxa de corrosão para os compostos inibidores. A proteção contra a solução corrosiva é influenciada pela taxa de cobertura das moléculas do composto na superfície do metal (ZHANG *et al.*, 2015b). Deste modo, a eficiência de inibição obtida para os compostos derivados do imidazol a partir dos dados PLP foi superior a 80%, apresentando a seguinte ordem crescente:  $I < IF < IFM < FI < IB$ , tendo o mesmo comportamento para eficiência de inibição obtida para perda de massa. O composto imidazol apresentou uma eficiência de inibição inferior a 50%, isto se deve ao fato de que o imidazol é o único composto que não apresenta um anel aromático e um grupo hidroxila ou carbonila na sua estrutura, que facilite a adsorção da molécula na superfície do metal.

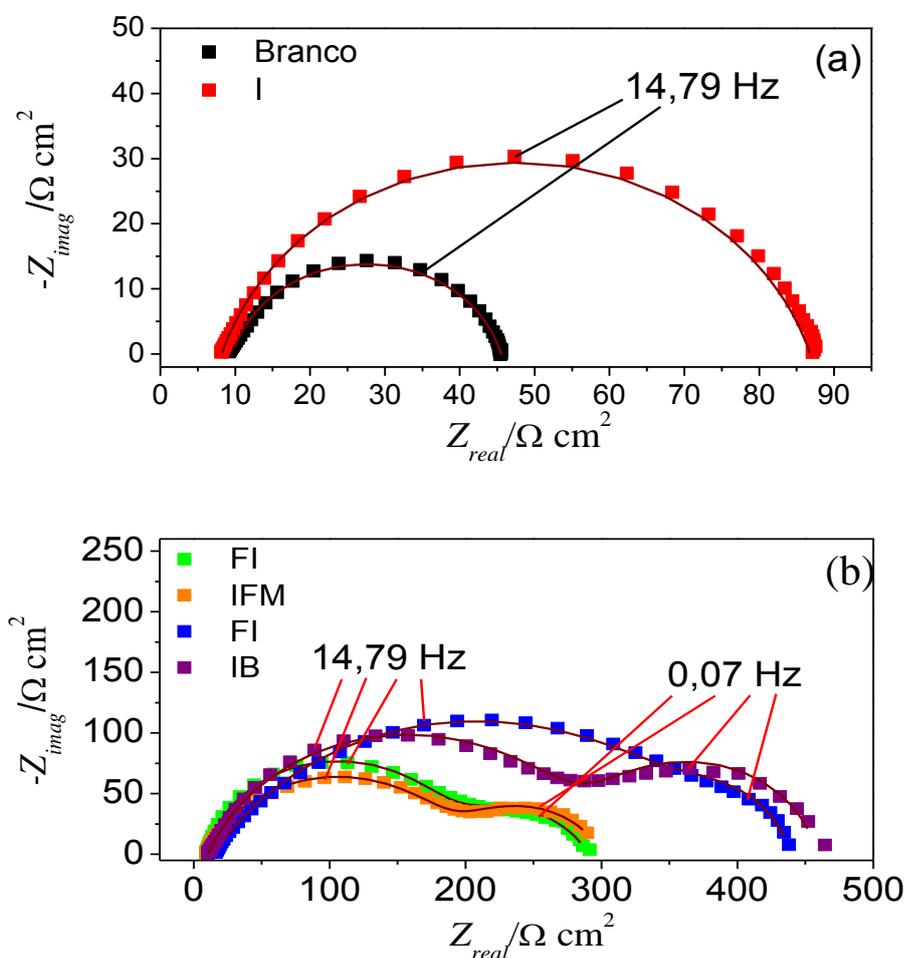
Babic-Samardžija e colaboradores investigaram as propriedades inibidoras de compostos heterocíclicos com dois átomos de nitrogênio para ferro em meio ácido, sendo um deles o imidazol. Eles determinaram que o composto imidazol apresentou característica de inibidor catódico devido ao comportamento da curva de polarização, uma vez que foi visto somente uma diminuição do ramo catódico. Este resultado apresenta semelhança ao observado neste trabalho (BABIĆ-SAMARDŽIJA *et al.*, 2005).

Na literatura existem vários trabalhos que utilizam as curvas de polarização para investigar a ação inibitória de vários compostos orgânicos, destacando os compostos que apresentam na sua estrutura o anel imidazol, sendo observado uma diminuição da densidade de corrente que os caracterizam como inibidores mistos, resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho (GARCIA-OCHOA *et al.*, 2016; HAQUE *et al.*, 2017; OBOT; EBENSO; KABANDA, 2013; XU *et al.*, 2015; YADAV *et al.*, 2016).

### 5.1.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Para uma investigação mais detalhada dos compostos como substâncias inibidoras de corrosão, foram obtidos os diagramas de impedância eletroquímica obtidos na ausência (Branco) e na presença dos compostos químicos na concentração de  $10^{-2}$  mol L $^{-1}$  em meio de HCl  $10^{-1}$  mol L $^{-1}$ , como mostra as Figuras 8 e 9. Os diagramas de Nyquist da Figura 8 (a) exibem apenas um único arco capacitivo, o que indica que a corrosão do aço é controlada pelo processo de transferência de carga (MURALISANKAR *et al.*, 2017). Já nos diagramas da Figura 8 (b), onde encontram-se os resultados dos compostos derivados de imidazol, há a formação de dois arcos capacitivos. O primeiro arco está relacionado ao processo de transferência de carga e o segundo arco é decorrente da resistência de barreira protetora formada pelos compostos adsorvidos na superfície do metal (ZHANG *et al.*, 2016).

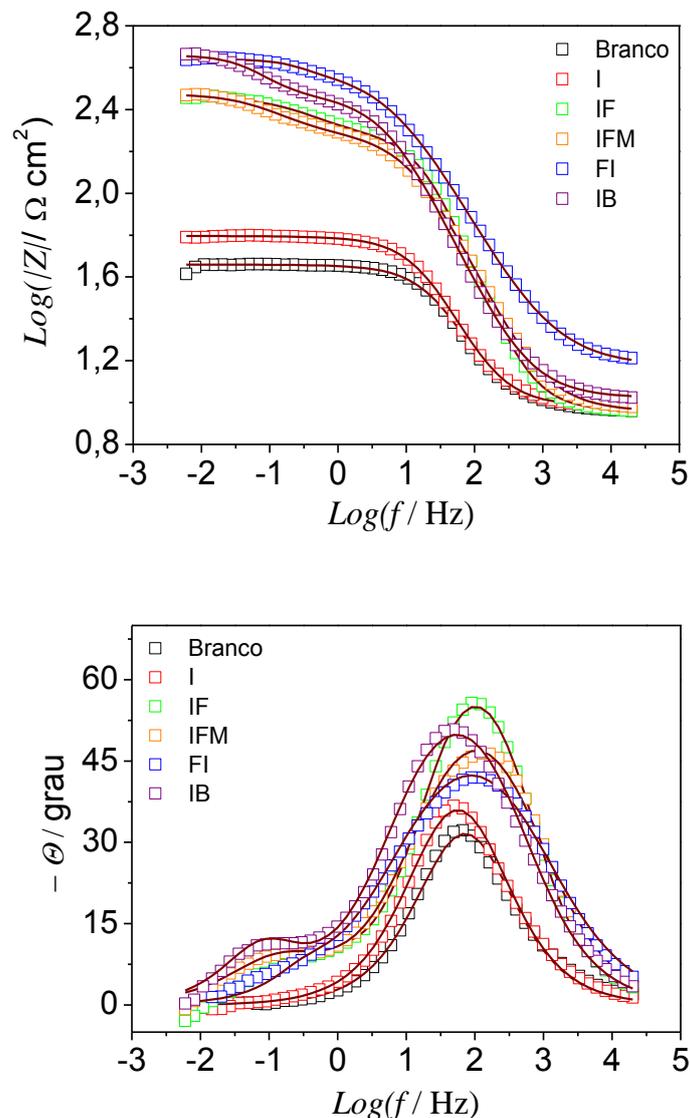
**Figura 8** - Diagramas de impedância para o aço carbono em meio de HCl  $10^{-1}$  mol L $^{-1}$  (a) na ausência e na presença do imidazol e (b) na presença dos compostos derivados do imidazol, na temperatura ambiente ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ). As linhas sólidas representam o ajuste das curvas obtidas pelo circuito equivalente, representados na Figura 10



Fonte: Autoria própria

Para uma melhor avaliação dos processos obtidos pelos diagramas de Nyquist foram obtidos os gráficos de Bode representados na Figura 9, apresentando para compostos derivados do imidazol duas constantes de tempo, sendo uma controlada principalmente pelo processo de transferência de carga e a outra referente formação da barreira protetora devido à adsorção dos compostos na superfície do metal (FARAG; ISMAIL; MIGAHED, 2015). Os gráficos de bode para as medidas na ausência e na presença do imidazol apresentam somente uma constante de tempo referente ao processo de transferência de carga.

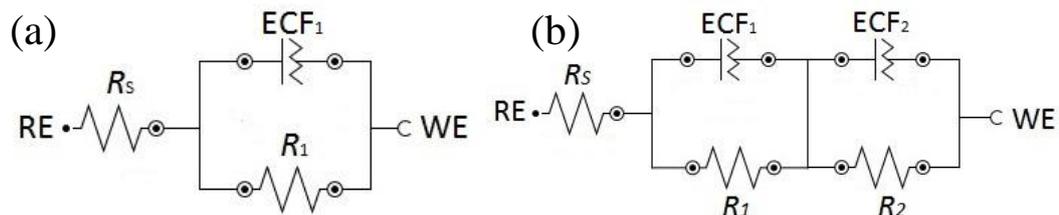
**Figura 9** - Gráficos de Bode para o aço carbono em meio de HCl  $10^{-1}$  mol L $^{-1}$  na ausência e na presença dos compostos químicos. As linhas sólidas representam o ajuste das curvas obtidas pelo circuito equivalente, representados na Figura 10



Fonte: Autoria própria

Os diagramas de EIE podem ser representados por meio de um circuito equivalente. A Figura 10 é uma representação esquemática dos elementos de circuito presentes no sistema estudado. Os parâmetros de circuitos equivalentes foram ajustados nas Figuras 6 e 7 apresentando uma boa correlação com os dados experimentais. Nestes circuitos,  $R_s$  é a resistência à solução,  $R_1$  e  $R_2$  são as resistências para os arcos capacitivos,  $ECF_1$  e  $ECF_2$  são elementos constante de fase que estão relacionados com a capacitância da camada dupla e  $n_1$  e  $n_2$  são o valores do expoente do elemento constante de fase. De acordo com Mendonça e pesquisadores “o uso de ECF em vez de um capacitor permite compensar o desvio do comportamento dielétrico ideal na superfície não homogênea do eletrodo. O desvio do capacitor ideal está relacionado a diferentes fenômenos físicos, tais como: rugosidade superficial, adsorção do inibidor”(MENDONÇA *et al.*, 2017).

**Figura 10** - Circuitos equivalentes utilizados para ajustar os dados de impedância experimental obtidos para o aço carbono (a) na ausência e (b) IF, IFM, FI e IB



**Fonte:** Autoria própria

Para uma avaliação dos dados obtidos pela EIE, a Tabela 3 apresenta os valores dos elementos de circuito presentes nos diagramas de Nyquist. A eficiência de inibição ( $\epsilon$ ) foi calculada a partir das resistências de polarização, de acordo com a equação 9, sendo  $R_0$  a resistência de polarização na ausência do inibidor e  $R_p$  a resistência de polarização na presença do inibidor. Os valores das resistências dos sistemas, que possibilitam a determinação do valor da resistência de polarização, obtendo eficiência de inibição para todos os inibidores a partir da equação 9. Podendo determinar que os inibidores IB e FI apresentaram, respectivamente, uma eficiência de inibição 92,21% e 91,87%, seguidos do IFM (87,59%) e FI (87,13%), enquanto o I apresentou uma eficiência de 54,66%, isto se deve ao fato de que todos os derivados além de apresentarem na sua estrutura o imidazol, possuem também, um anel aromático com ligações  $\pi$  e um grupo com oxigênio (carbonila ou hidroxila) que é átomo eletronegativo, facilitando a adsorção dessas moléculas na superfície metálica, que quando adsorvidas formam filme que inibe a ação corrosiva.

$$\varepsilon = \frac{R_0 - R_p}{R_p} \times 100 \quad (9)$$

**Tabela 3** -Valores de  $R_s$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $ECF_1$ ,  $ECF_2$ ,  $n_1$ ,  $n_2$  e  $\varepsilon$  obtidos a partir do diagrama de impedância

Inibidor	$R_s / \Omega \text{ cm}^2$	$R_1 / \Omega \text{ cm}^2$	$R_2 / \Omega \text{ cm}^2$	$ECF_1 / \text{mF} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{a-1}$	$n_1$	$ECF_2 / \text{mF} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{a-1}$	$n_2$	$\varepsilon$
Branco	$9,76 \pm 0,64$	$35,87 \pm 0,74$	-	$0,49 \pm 1,12$	$0,81 \pm 0,02$	-	-	-
I	$9,98 \pm 0,54$	$79,44 \pm 0,26$	-	$0,22 \pm 0,06$	$0,82 \pm 0,01$	-	-	$54,66 \pm 1,06$
IF	$9,45 \pm 0,49$	$169,43 \pm 4,98$	$106,65 \pm 1,12$	$4,31 \pm 1,77$	$0,65 \pm 0,08$	$4,03 \pm 1,58$	$0,88 \pm 0,01$	$87,30 \pm 0,31$
IFM	$9,03 \pm 0,01$	$183,99 \pm 0,86$	$105,14 \pm 2,51$	$6,58 \pm 8,96$	$0,75 \pm 0,01$	$5,84 \pm 7,99$	$0,63 \pm 0,01$	$87,96 \pm 0,20$
FI	$17,60 \pm 1,46$	$389,81 \pm 1,03$	$51,51 \pm 4,25$	$0,12 \pm 0,01$	$0,68 \pm 0,05$	$4,20 \pm 8,17$	$0,99 \pm 0,01$	$91,87 \pm 0,26$
IB	$9,62 \pm 1,26$	$299,94 \pm 2,60$	$160,56 \pm 4,26$	$0,26 \pm 0,06$	$0,74 \pm 0,03$	$13,29 \pm 0,52$	$0,87 \pm 0,01$	$92,21 \pm 0,19$

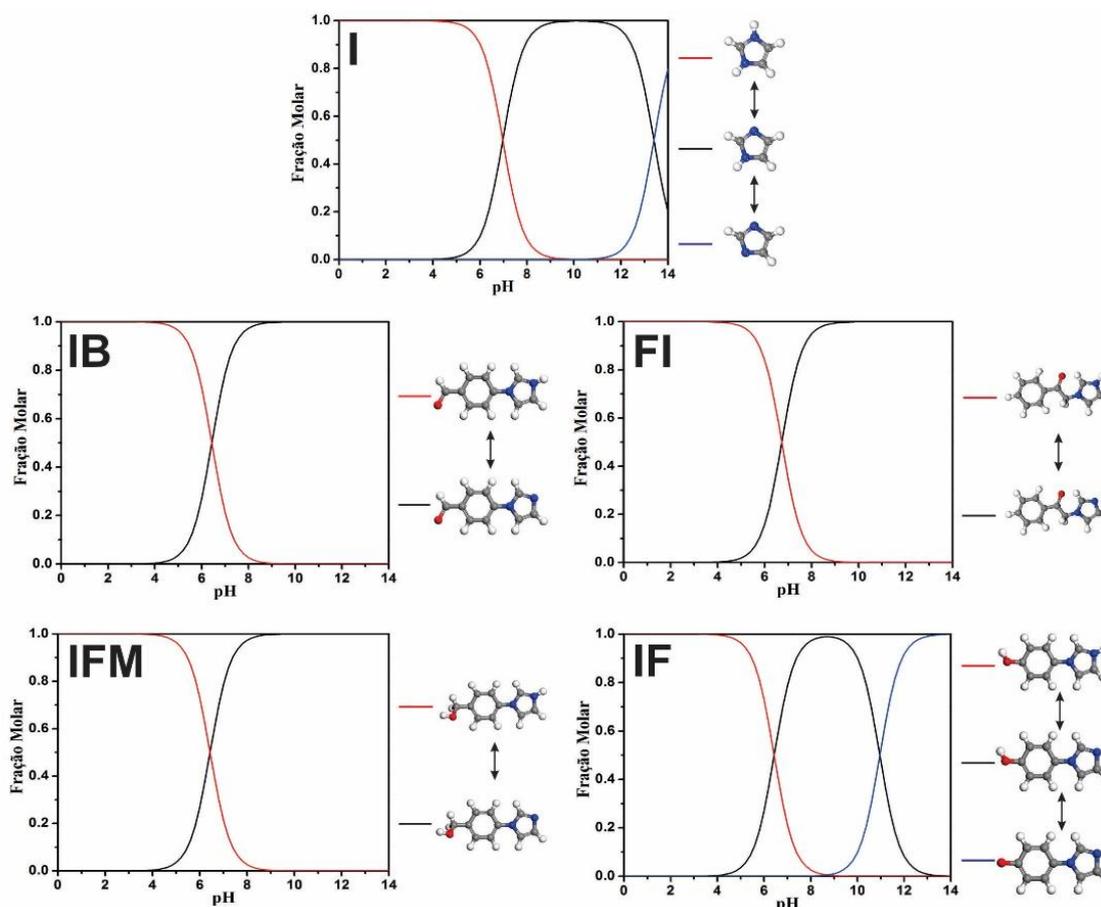
**Fonte:** Autoria própria

## 5.2 Cálculos Teóricos

### 5.2.1 Efeito do pH nas Estruturas das Moléculas

Inicialmente, foram obtidas as curvas de distribuição da espécie em função do pH, apresentando as diferentes formas estruturais destes inibidores com a variação do pH do meio, sendo ilustrados na Figura 11. Para o meio em estudo, as moléculas dos inibidores encontram-se no estado de mais alta protonação, na qual o átomo de nitrogênio (N) no anel de imidazol recebe um hidrogênio, configurando a melhor representação para o sistema proposto. A partir destas estruturas foram executados os cálculos teóricos, a fim de obter a estrutura de menor energia e suas propriedades.

**Figura 11** - Distribuições das espécies em função do pH do: Imidazol (**I**), 4-(1H-Imidazol-1-yl)benzaldeído (**IB**), [4-(1H-Imidazol-1-yl)-Fenil]Metanol (**IFM**), 4-(Imidazol-1-yl)-Fenol (**IF**), Fenacilimidazol (**FI**).



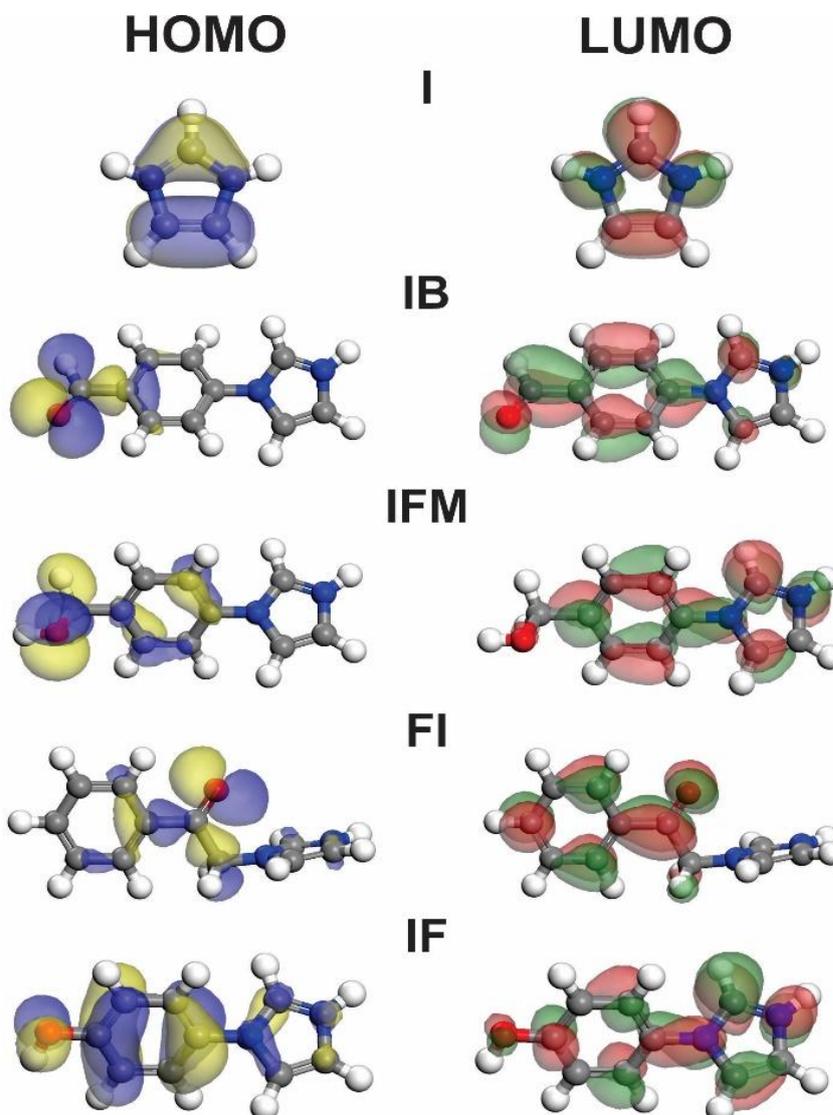
Fonte: Autoria própria

### 5.2.2 Propriedades Moleculares

Utilizando o *software Forcite* foi possível analisar os confôrmeros deste grupo de inibidores, para posteriormente realizar os cálculos de minimização energética utilizando métodos quânticos. Esta plataforma permite a execução de uma vasta série de cálculos mecânicos moleculares em sistemas periódicos e moleculares. Ela promove torções nas moléculas para obter a estrutura mais provável e estável dos inibidores. Para os inibidores I, IB, IFM, IF e FI foram obtidos apenas um confôrmero de menor energia. Os confôrmeros estão ilustrados na Figura 1.

De acordo com a teoria orbital molecular, a reatividade molecular deve-se a uma interação entre HOMO (orbital molecular mais alto ocupado) e LUMO (menor orbital molecular desocupado) das espécies que reagem. A energia do HOMO está diretamente relacionada ao potencial de ionização e a susceptibilidade da molécula doar elétrons. A energia do LUMO está diretamente relacionada à afinidade eletrônica e a susceptibilidade da molécula de aceitar elétrons (XIA et al., 2008). Sendo o processo de adsorção dos inibidores dependente da capacidade de transferência eletrônica da molécula para a superfície na interface metal-solução, fez-se necessário o estudo deste parâmetro para a formulação de um modelo. A Figura 12 mostra a distribuição do HOMO e LUMO nos compostos químicos. Observou-se que o deslocamento da distribuição do HOMO, com exceção do I, se localiza principalmente no grupo carbonila para os compostos IB e FI, para os compostos IFM e IF, esta distribuição se localiza tanto na hidroxila, quanto no anel benzeno mostrando, assim, a importância do átomo de oxigênio no deslocamento do HOMO e promovendo uma adsorção mais efetiva destes compostos. Em relação ao LUMO, pode ser analisada uma distribuição homogênea nas moléculas dos inibidores I, IFM e IF. Para IB e FI que se localizam principalmente no anel benzeno e na carbonila. Bereket e colaboradores mostram que também é necessário o estudo destes orbitais no processo de adsorção da molécula com a superfície, uma vez que existe a capacidade de interação dos elétrons do orbital *d* do metal com os orbitais anti-ligantes do inibidor, favorecendo a formação de uma interação de retrodoação (BEREKET; HÜR; ÖGRETIR, 2002).

**Figura 12** - Distribuição dos orbitais HOMO e LUMO para os inibidores I, IB, IFM, IF e FI



**Fonte:** Autoria própria

A diferença energética entre os orbitais HOMO e LUMO está diretamente relacionada a reatividade, polarizabilidade e a “dureza” da molécula. O conceito de dureza global pode ser quantificado como expressa na equação 10 (ZHAO *et al.*, 2014):

$$\eta = \frac{(I-A)}{2} \quad (10)$$

Onde  $\eta$  é a dureza global da molécula,  $I$  é o potencial de ionização e  $A$  a afinidade eletrônica. Segundo Koopman (JENSEN, 2007):

$$I = -E_{\text{HOMO}} \quad (11)$$

$$A = -E_{\text{LUMO}} \quad (12)$$

$$\eta = \frac{(E_{\text{LUMO}} - E_{\text{HOMO}})}{2} \quad (13)$$

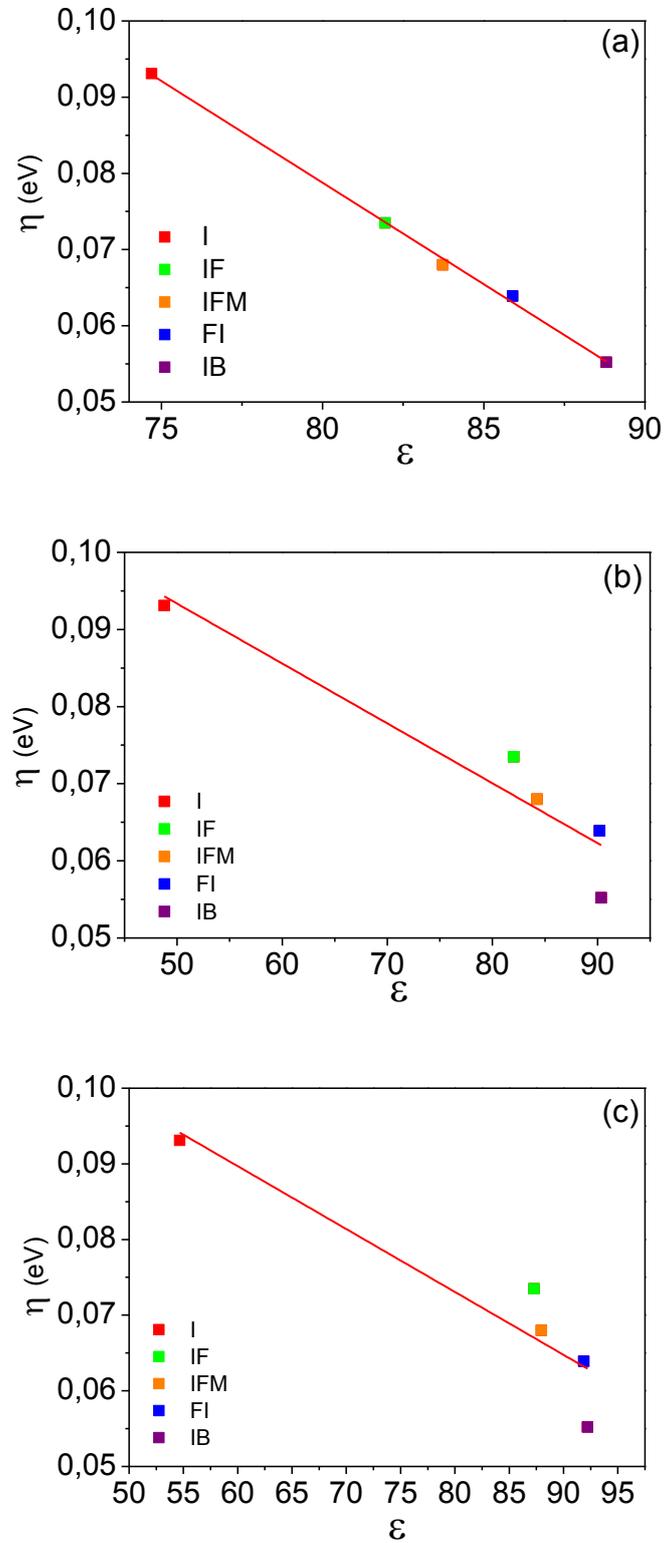
A partir destes conceitos, foi possível considerar que as moléculas macias são mais polarizáveis, intensificando assim as interações covalentes, enquanto as moléculas mais duras interagem predominantemente por efeitos eletrostáticos. Como as superfícies metálicas são “macias”, devido sua extensa nuvem eletrônica, têm-se que moléculas mais “duras” não são consideradas como bons inibidores (OBOT *et al.*, 2015b).

A Figura 13 (a) apresenta a relação da dureza global para os compostos químicos com eficiência de inibição obtida pelas medidas de perda de massa, demonstrando uma correlação dos dados teóricos com o experimental, uma vez que as moléculas menos rígidas foram as que apresentaram uma melhor eficiência de inibição. Esta correlação linear gera uma equação matemática, como mostra equação 14, capaz de determinar valores de eficiência de inibição para outros compostos derivados do imidazol que apresentem estrutura semelhante. Verifica-se também, que esta correlação não foi observada para medidas eletroquímicas, apresentadas nas Figuras (b) e (c), isto deve ao fato das técnicas eletroquímicas apresentarem contribuições aproximadas para os valores de eficiência de inibição.

No trabalho de Mendonça e colaboradores, também foram realizados os estudos da dureza da molécula com a eficiência de inibição para aminoácidos, obtendo somente uma correlação linear quando as moléculas que apresentavam estruturas semelhantes, mesmo comportamento observado neste trabalho (MENDONÇA *et al.*, 2017).

$$\eta = 0,292 - 0,00267 \varepsilon \quad (14)$$

**Figura 13** -Relação entre a dureza global e a eficiência de inibição obtida a partir da: (a) perda de massa, (b) Curva de polarização e (c) Impedância eletroquímica para o aço carbono 1020



Fonte: Autoria própria

A Tabela 4 compara os resultados obtidos de dureza molecular deste trabalho com a literatura, verificando que na literatura a maioria dos autores não leva em consideração o estado de protonação das moléculas, apresentam valores dureza molecular superior a este trabalho. Analisando os compostos de mesma estrutura, percebe-se que a adição de átomos eletronegativos e grupos doadores de elétrons afetam diretamente os valores de dureza global, tornando estas moléculas mais macias. Este mesmo comportamento foi observado neste trabalho para os derivados de imidazol estudados(GARCIA-OCHOA *et al.*, 2016; XU *et al.*, 2015; YADAV *et al.*, 2016).

**Tabela 4** -Valores de dureza global para compostos derivados do imidazol retirados da literatura e obtidos neste trabalho

Inibidor	$E_{\text{HOMO}}$ (eV)	$E_{\text{LUMO}}$ (eV)	$(E_{\text{HOMO}} - E_{\text{LUMO}})/2$ (eV)	Fonte
IB	-0,23	-0,12	0,055	Autor
FI	-0,24	-0,11	0,064	Autor
IFM	-0,21	-0,08	0,068	Autor
IF	-0,23	-0,09	0,074	Autor
I	-0,25	-0,07	0,093	Autor
1-Butyl-2-(4-methylphenyl)benzimidazole	-5,35	-1,85	1,749	Bin Xuet al.
Benzimidazole	-5,58	-1,42	2,081	Bin Xuet al.
N,N-bis (benzimidazole-2-yl-methyl) hydroxyethylamine	-4,78	-0,84	1,970	E. Garcia-Ochoa et al.
N,N-bis(benzimidazole-2-yl-methyl)amine	-4,75	-0,76	1,995	E. Garcia-Ochoa et al.
2-(1-(piperazine)-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenol	-5,23	-1,38	1,924	M. Yadav et al.
2-(1-(morpholinomethyl)-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenol	-5,47	-1,34	2,066	M. Yadav et al.
2-(1-(piperidine)-1H-benzo[d]imidazol-2-yl)phenol	-5,63	-1,31	2,157	M. Yadav et al.

**Fonte:** Autoria própria

No processo de adsorção das moléculas na superfície, o metal atua como um eletrófilo, enquanto que o inibidor age como uma base de Lewis(OBOT *et al.*, 2015a). Para verificar a capacidade de doação eletrônica dos átomos dos compostos derivados do imidazol estudados, foram calculadas as cargas de Mulliken, como mostra a Tabela 5.

**Tabela 5** -Valores de carga de Mulliken calculados para os inibidores estudados

	I	IB	IF	IFM	FI
C1	0,2	0,17	0,16	0,17	0,19
C2	0,06	0,07	0,06	0,06	0,06
C3	0,06	0,04	0,03	0,04	0,05
C4	-	0,25	0,21	0,23	0,06
C5	-	-0,07	-0,08	-0,08	-0,05
C6	-	-0,04	-0,11	-0,06	-0,03
C7	-	0,08	0,37	0,11	-0,03
C8	-	-0,05	-0,1	-0,06	-0,05
C9	-	-0,08	-0,08	-0,08	-0,07
C10	-	0,26	-	0,11	-0,1
C11	-	-	-	-	0,37
N1	-0,09	-0,08	-0,08	-0,08	-0,09
N2	-0,09	-0,12	-0,11	-0,11	-0,09
N3	-	-	-	-	-
O1	-	-0,45	-0,48	-0,56	-0,46
H1	0,29	0,14	0,13	0,14	0,14
H2	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
H3	0,11	0,12	0,11	0,11	0,11
H4	0,11	0,12	0,11	0,11	0,11
H5	0,11	0,09	0,08	0,08	0,07
H6	-	0,08	0,08	0,07	0,06
H7	-	0,04	0,3	0,06	0,06
H8	-	0,08	0,07	0,07	0,06
H9	-	0,09	0,08	0,08	0,07
H10	-	-	-	0,06	0,15
H11	-	-	-	0,28	0,15

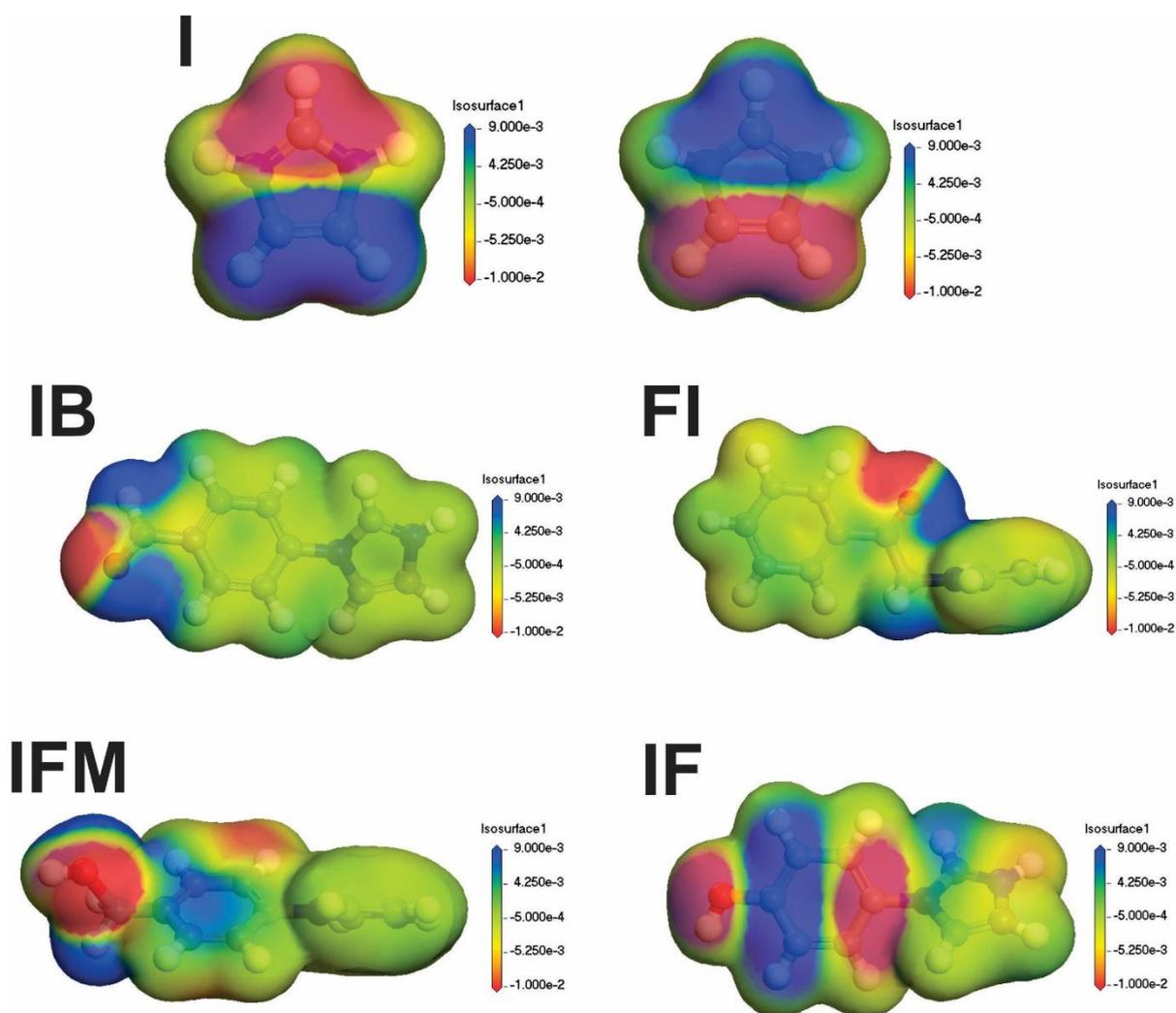
Fonte: Autoria própria

Analisando os resultados obtidos na Tabela 5 é possível verificar que em todos os compostos derivados do imidazol a carga negativa está predominantemente localizada no átomo de oxigênio, proporcionando a este, uma maior capacidade de doar elétrons. Fazendo uma análise dos orbitais de fronteira e das cargas de Mulliken dos aminoácidos, é possível propor que as moléculas interagem com a superfície metálica de forma que os compostos derivados do imidazol apresentam uma transferência eletrônica para o metal através do grupo carbonila (IB e FI) e hidroxila (IF e IFM), enquanto que o anel benzeno (0,15 a 0,82u.a.) e o grupo imidazol (0,73 a 0,58u.a.) interagem como um ligante, onde a “backbond” é o fenômeno predominante, já que a soma das cargas para estes grupos apresentam valores positivos. No caso do imidazol, ele interage com uma orientação na qual todos os átomos

voltam-se para a superfície, ao mesmo tempo em que ocorre a doação eletrônica e a ligação de retorno, implicando que não existe um sítio preferencial, enfraquecendo, assim, a interação.

Os mapas de potencial eletrostático referentes às moléculas estudadas fornecem um método visual para entender as partes nas quais a densidade eletrônica é maior que outras partes da molécula e para determinar o centro reativo de molécula (OBOT *et al.*, 2015b). Na Figura 14 apresenta os mapas de potenciais eletrostático para os compostos químicos.

**Figura 14** - Mapa de potencial eletrostático para os inibidores I, IB, IFM, IF e FI



**Fonte:** Autoria própria

Os parâmetros eletrônicos são um dos principais fatores que governam a interação molécula - receptor. Neste sentido, o mapa de potencial eletrostático (MPE) molecular pode ser uma abordagem alternativa com o intuito de compreender a contribuição eletrostática destes derivados. O MPE é um dos descritores mais utilizados nos estudos e mostra a localização dos potenciais eletrostáticos na molécula (GARCIA-OCHOA *et al.*, 2016). As superfícies tridimensionais dos mapas de potenciais eletrostáticos moleculares (MPEs) são geradas após a sobreposição na molécula de uma partícula carregada positivamente que sob a superfície de contato de van der Waals da molécula, revela uma região de repulsão, representando o potencial positivo, de coloração azulada e a região na molécula de potencial negativo, sendo regiões preferenciais para aderência da molécula na superfície do metal, representadas pela coloração vermelha, como mostra na Figura 14. Observa-se que a região das moléculas de potencial negativo é justamente a localização dos átomos que apresentaram uma carga mais negativa obtida pela distribuição das cargas de Mulliken. Assim, a área contendo oxigênio é provavelmente o sítio ativo da adsorção para os compostos derivados do imidazol. Já para o composto imidazol, verifica-se que ele não tem sítio ativo definido, dificultando a adsorção da molécula na superfície do metal.

Morsi e pesquisadores avaliaram o MPE para polianilina e polianilina dopada grupos sulfatos, verificando que átomos como nitrogênio, oxigênio e os sulfatos que têm maior densidade de carga, apresentaram-se como sítios ativos das moléculas, gerando regiões preferenciais para adsorção na superfície metálica. (MORSI; KHAMIS; AL-SABAGH, 2016)

### 5.2.3 Estudos Clássicos de Interação das Moléculas com a Superfície de Ferro

A superfície de ferro foi modelada a partir de uma célula unitária, obtidos no site *Mineralogydatabase* cujos índices de Miller para o ferro é (1 0 0). A célula unitária foi multiplicada de forma que a superfície tivesse uma estrutura atômica da ordem 8x8x2 células unitárias e uma caixa de vácuo de 30 Å acima da superfície.

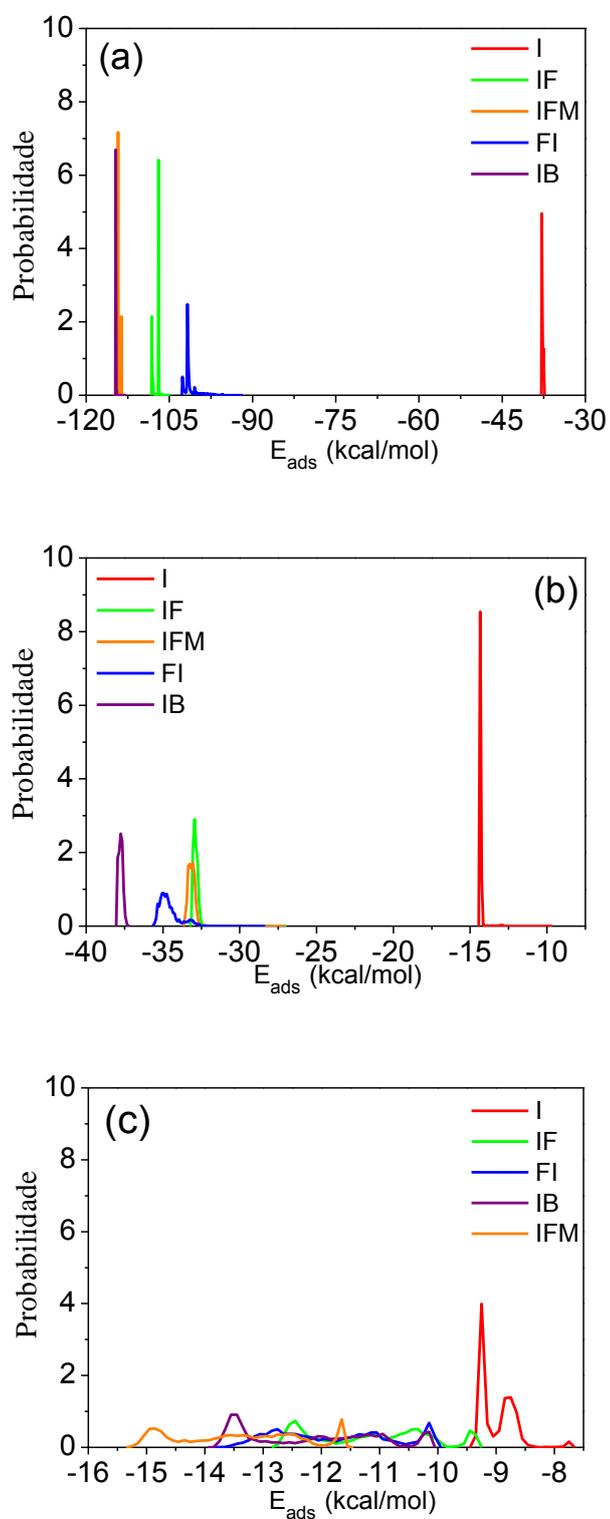
A distribuição de probabilidade de energia de adsorção foi calculada utilizando o método de Monte Carlo, por tratar o sistema com modelos estatísticos. A Figura 15 apresenta a distribuição para os compostos químicos e sua interação com as superfícies metálicas, obtida para três tipos de campo de força, sendo eles o COMPASS, Dreiding e Universal.

As energias de interação das moléculas com a superfície de ferro obtida para campo de força COMPASS está representada na Figura 15 (a), a molécula IB apresentou o melhor valor de energia de interação com a superfície do metal com uma grande probabilidade em -114,7 kcal/mol. As moléculas IFM e IF apresentaram duas regiões energéticas preferenciais de adsorção, as energias observadas que melhor representam os sistemas são encontradas em -114,2 e -106,9 kcal/mol de maior probabilidade e as energias -113,5 e -108,2 kcal/mol de menor probabilidade, respectivamente. Estas diferenças energéticas são provenientes de diferentes sítios de adsorção existente no inibidor, exibidas pelos MPE. O resultado obtido para a FI apresenta uma maior probabilidade na energia de interação em 101,9 kcal/mol. Já a molécula de I apresentou uma energia pequena de -37,9 kcal/mol, isso deve ao fato que a molécula de imidazol não apresenta um sítio ativo definido.

Para o campo de força Dreiding, representado na Figura 15 (b), todos os derivados de imidazol apresentam uma única energia de maior probabilidade com exceção da molécula do FI que apresentou duas regiões preferenciais com as energias de -35 e -33,2 kcal/mol. Também foi possível observar que para este campo de força, embora com uma energia -14,7 kcal/mol, a molécula do I apresentou uma maior probabilidade em adsorver na superfície do metal.

Na Figura 15 (c) foram apresentados os resultados obtidos para o campo de força Universal, determinando para todos os compostos químicos uma distribuição da probabilidade bem homogênea que se estende por uma faixa de energia de adsorção que vai de -15,4 até -9,3 kcal/mol, exceto o I que apresentou duas energias de adsorção relativamente baixas, mas com grande probabilidade de adsorção. São elas: 9,3 e 8,8 kcal/mol.

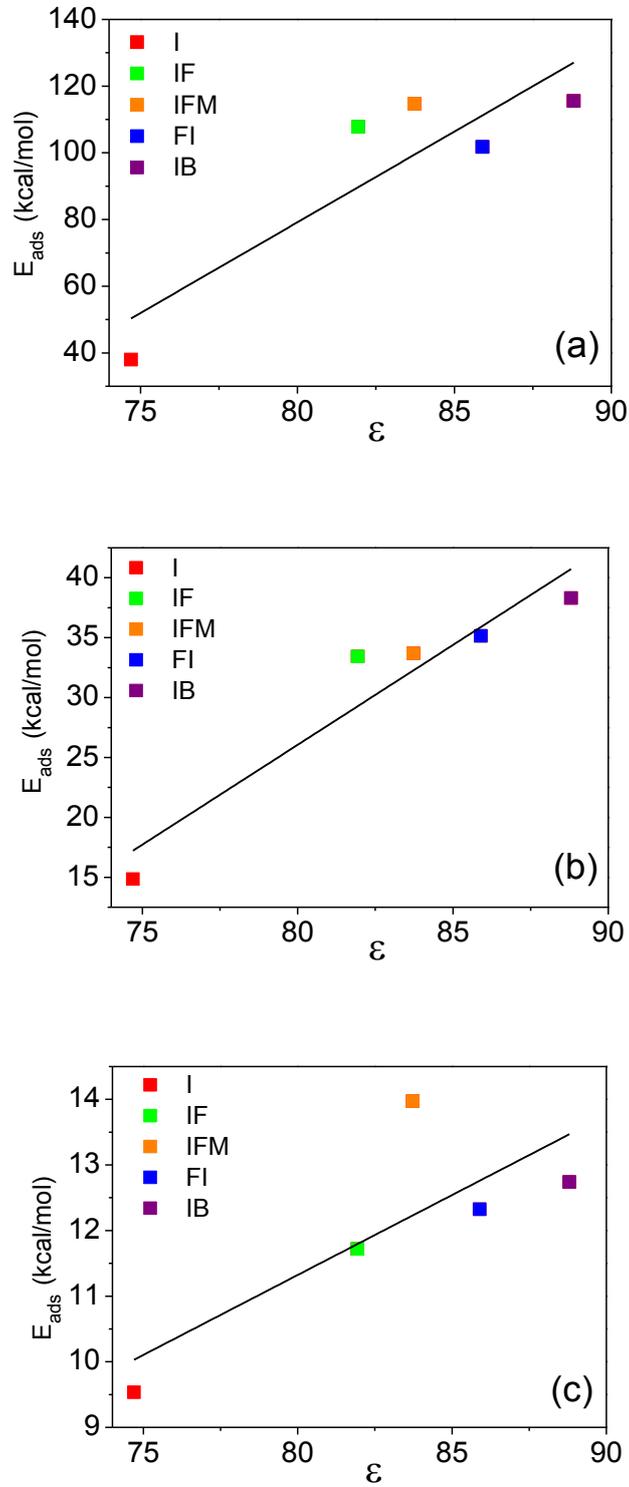
**Figura 15** - Distribuição da probabilidade da energia de adsorção dos compostos químicos com a superfície de ferro (a) COMPASS, (b) Dreiding e (c) Universal



**Fonte:** Autoria própria

Para avaliar melhor os resultados teóricos com os resultados experimentais foram grafados os valores das energias de adsorção máximas para cada composto químico contra os valores de eficiência de inibição determinadas pela perda de massa, como mostra a Figura 16. Foi verificado que até presente momento os campos de força COMPASS e Dreiding apresentaram a mesma ordem de interação com superfície de ferro que é:  $I < IF < IFM < FI < IB$ , a mesma obtida para os resultados experimentais, porém existe pouca correlação dos valores eficiência de inibição com os valores das energias de adsorção máximas. Para o campo de força Universal a ordem de interação com a superfície foi:  $I < IF < FI < IB < IFM$ , não apresentando concordância nenhuma com os resultados experimentais. Com intuito de avaliar ainda melhor os campos de forças utilizados, fez-se necessário o estudo da influência do solvente na adsorção dos compostos químicos na superfície metálica.

**Figura 16** - Valores das energias de adsorção máximas para cada composto químico contra os valores de eficiência de inibição determinadas pela perda de massa(a) COMPASS, (b) Dreiding e (c) Universal



Fonte: Autoria própria

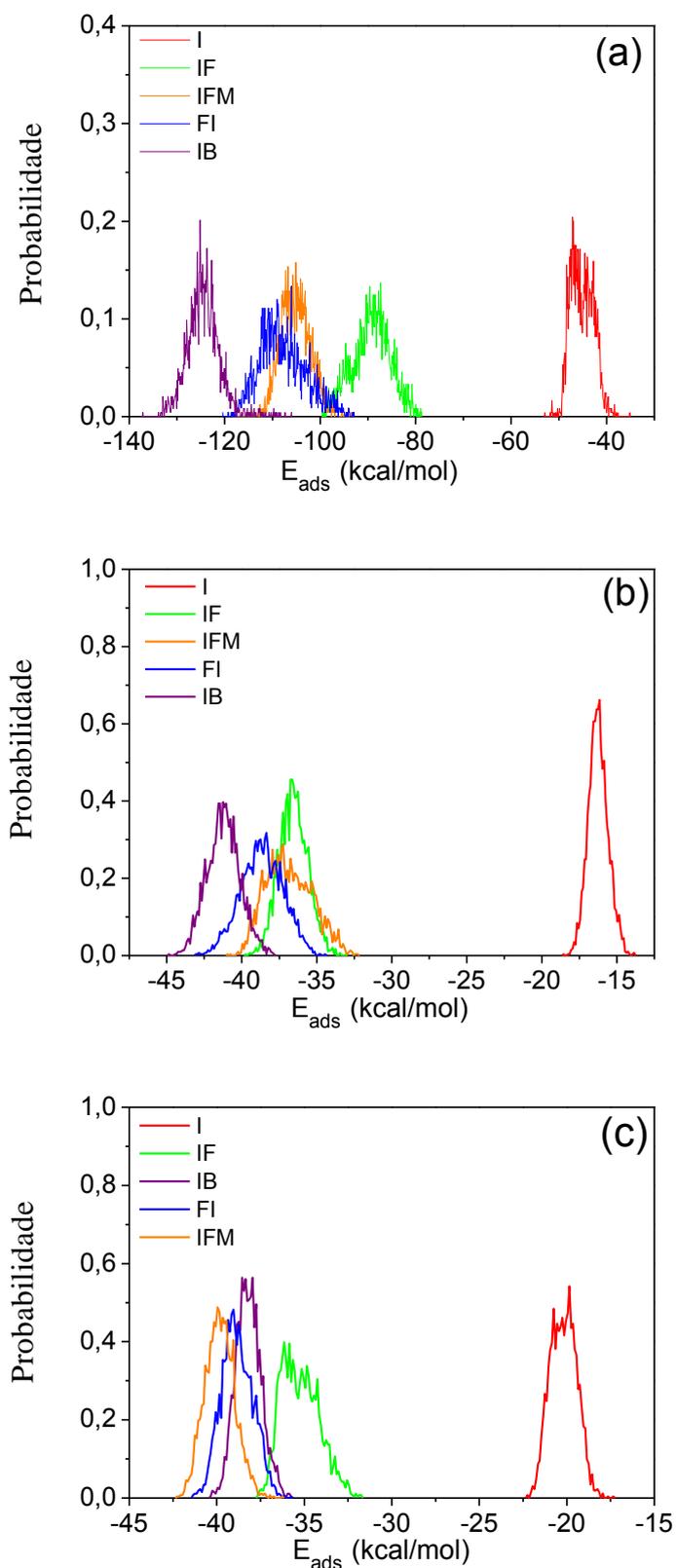
Foram feitas simulações na presença de moléculas explícitas de água para cada campo de força, a caixa de simulação possuiu a quantidade máxima possível de solvente, esta quantidade foi definida por meio do volume disponível na supercélula juntamente com o volume molecular dos compostos químicos. Para COMPASS, Dreiding e Universal, respectivamente, foram utilizadas 720, 320 e 320 moléculas de água para o sistema na superfície de ferro. A Figura 17 apresenta a distribuição da probabilidade da energia de adsorção dos compostos química com a superfície, em presença de água para os campos de força COMPASS, Dreiding e Universal.

Pode-se observar que na presença explícita de moléculas de água, ocorre um deslocamento da energia de adsorção para valores mais negativos, mostrando que o solvente influencia de forma favorável na adsorção dos inibidores na superfície metálica, como pode ser visto na Figura 17, comparando com a Figura 13.

Também é possível ver que as distinções entre as regiões de probabilidade energética não se apresentam mais tão bem definidas como na ausência do solvente. As distribuições de probabilidade apresentam agora um perfil de gaussiana, esta mudança de comportamento acontece devido a maior quantidade de formas com que a molécula dos compostos interage com a superfície e com a água ao mesmo tempo.

Nas Figuras 17 (b) e (c) estão os resultados obtidos para os campos de força Dreiding e Universal apresentando uma faixa de valores das energias interação para os inibidores bem próximos, contudo estes resultados foram inferiores aos obtidos para o campo de força COMPASS que apresentou valores de energias de adsorção para os inibidores na superfície de ferro com a adição das moléculas de água mais negativos, como pode ser visto na Figura 15 (a).

**Figura 17** - Distribuição da probabilidade da energia de adsorção dos compostos químicos com a superfície em presença de água (a) COMPASS, (b) Dreiding e (c) Universal



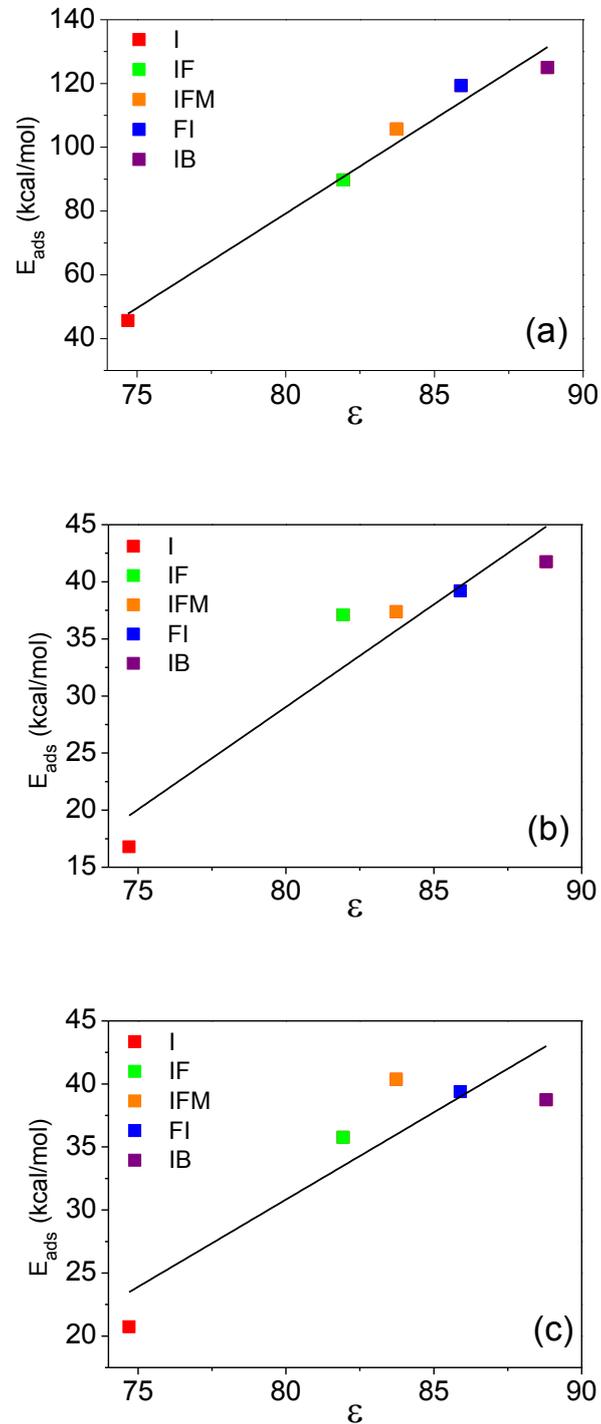
**Fonte:** Autoria própria

A Figura 18 apresenta a correlação entre a energia máxima de adsorção dos inibidores na presença explícita da água com as eficiências de inibição determinadas pela perda de massa. Para os campos de força COMPASS e Dreiding os novos resultados apresentaram a seguinte sequência:  $I < IF < IFM < FI < IB$  a mesma obtida anteriormente pelos resultados experimentais. Já o campo de força Universal continuou apresentando uma sequência incoerente com os dados experimentais que é  $I < IF < IB < FI < IFM$  que demonstra não ter parâmetros suficientes ou adequados para a descrição do sistema aqui proposto.

Observa-se que a metodologia proposta é válida para o campo de força COMPASS, uma vez que os resultados apresentaram uma correlação praticamente linear com os dados experimentais gerando uma equação matemática, como mostra equação 15, capaz de determinar valores de eficiência de inibição para outros compostos derivados do imidazol que apresentem estrutura semelhante, tornando a utilização deste método indispensável para avaliação da eficiência de inibição dos compostos químicos, pois leva em consideração a interação com a superfície, efeitos de temperatura, pressão e do solvente. Além disso, o campo de força COMPASS é o único que possui parâmetros que foram obtidos a partir de cálculos *ab initio*, o que tornou seus resultados mais precisos.

$$E_{\text{ads}} = -394,93 + 5,926 \varepsilon \quad (15)$$

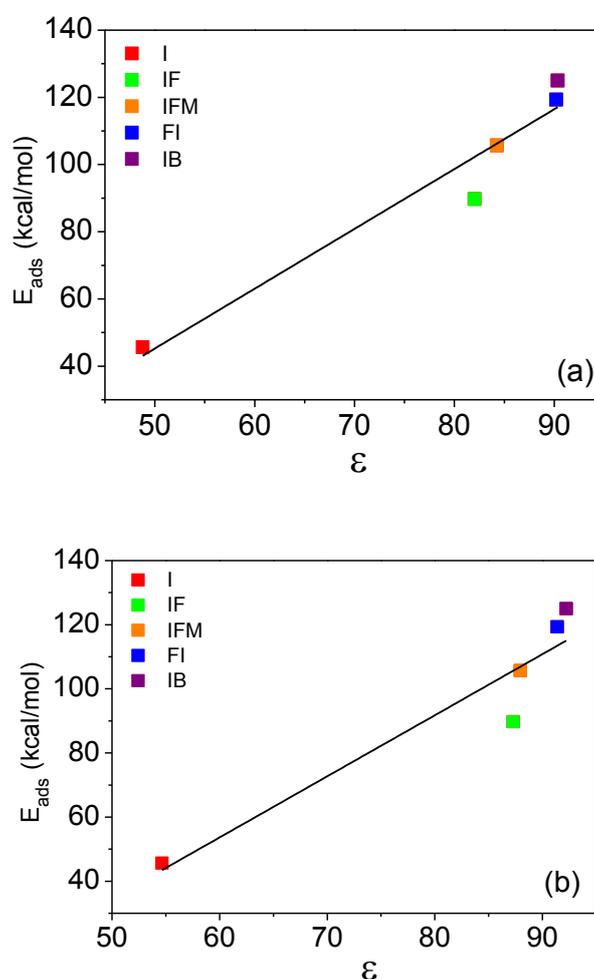
**Figura 18** -Valores das energias de adsorção máximas para cada composto químico na presença de água contra os valores de eficiência de inibição determinadas pela perda de massa(a) COMPASS, (b) Dreding e (c) Universal



**Fonte:** Autoria própria

A fim de avaliar também os valores das energias de adsorção máximas para cada composto químico na presença de água contra os valores de eficiência de inibição determinadas pelas curvas de polarização e impedância eletroquímica, como mostra a Figura 19, foi verificado que os resultados não apresentaram uma correlação linear, assim como foi visto para dureza molécula.

**Figura 19** - Valores das energias de adsorção máximas para cada composto químico na presença de água contra os valores de eficiência de inibição determinadas a partir da: (a) Curva de polarização, (b) Impedância eletroquímica para o aço carbono 1020

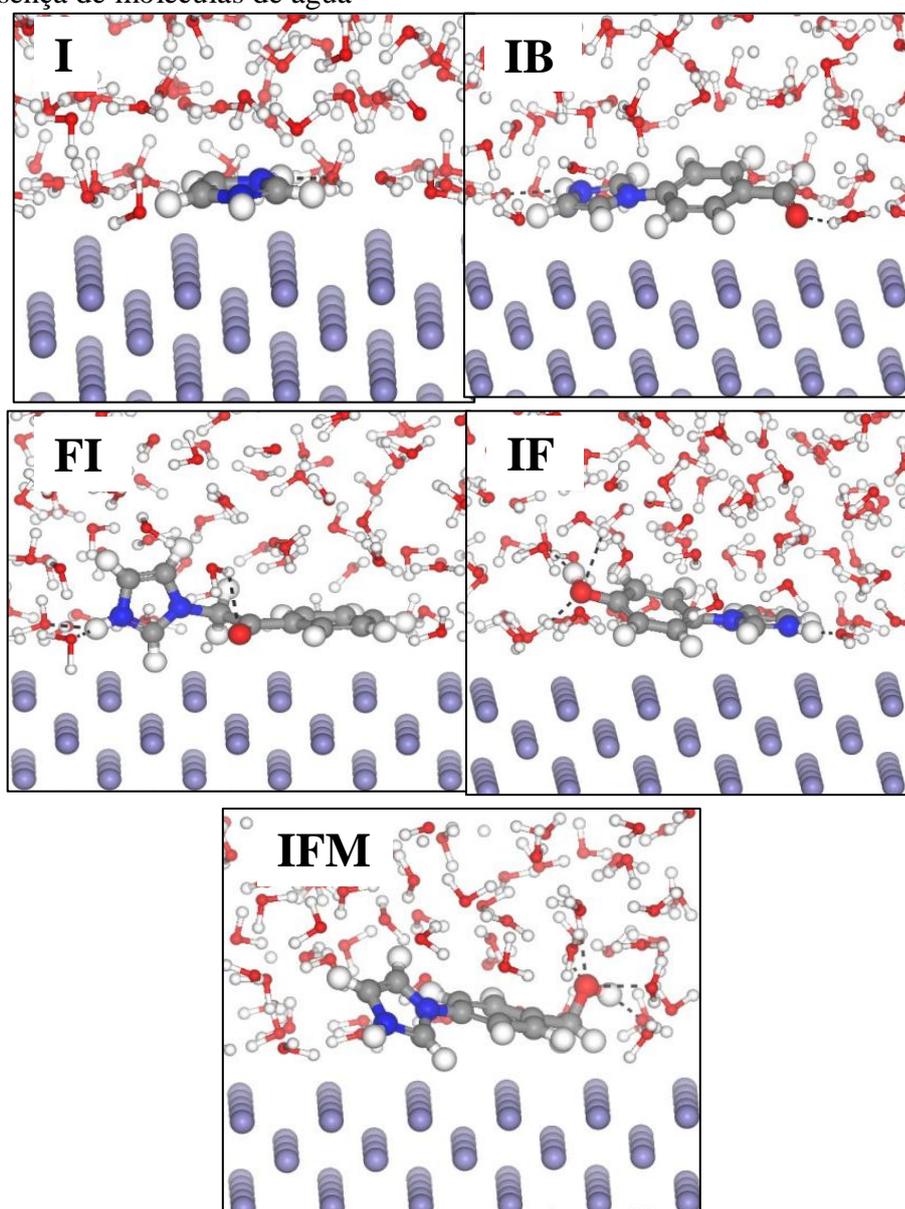


Fonte: Autoria própria

A orientação das moléculas na superfície metálica e sua hidrofobia foram obtidas para campo de força COMPASS, uma vez que este campo demonstrou uma melhor concordância com os resultados experimentais na presença do solvente. Na Figura 20 encontra-se a orientação preferencial dos inibidores de corrosão sobre a superfície de ferro na presença de moléculas de água. Observa-se que na superfície estudada para todos os inibidores não há

uma camada de água intermediando a molécula com a superfície, indicando que as moléculas dos inibidores interagem diretamente com a superfície metálica. As configurações das moléculas IB e FI na presença de água apresentam o grupo carbonila direcionado para superfície do metal, uma vez que este grupo tem pares de elétrons livres que podem ser doados para a superfície do ferro. Para as moléculas do IF e IFM, o grupo hidroxila destas moléculas formaram ligações de hidrogênio com o solvente, mostrando que os resultados das propriedades moleculares não conseguem por si só avaliar a eficiência de inibição dos compostos. Estes resultados mostram a importância do estudo da interação da molécula com a superfície e solvente, justificando os valores de eficiência de inibição menores quando comparados com IB e FI.

**Figura 20** - Orientação preferencial das moléculas: I, IB, FI, IF e IFM sobre superfície de ferro na presença de moléculas de água



Fonte: Autoria própria

De forma geral, espécies mais hidrofóbicas tendem a migrar mais facilmente do seio da solução à superfície metálica, formando um filme adsorvido mais espontaneamente. Utilizando dinâmica molecular foi possível avaliar o comportamento dos compostos químicos em solução, uma vez que as interações das moléculas com a água podem alterar diretamente a ação inibidora. Para que seja formada uma camada da molécula na superfície, é de grande importância que a molécula esteja livre no meio, apresentando o mínimo possível de interação com as moléculas de água, pois se a interação com água for maior do que com a superfície, é possível que estas moléculas encontrem-se em solução. A tabela 6 mostra os valores das energias de interação entre as moléculas dos compostos químicos adsorvidas no ferro e as energias das moléculas de água ( $E_{mol\_sol}$ ) a partir da equação 16.

$$E_{mol\_sol} = E_t - [E_{mol} + E_{sup} + E_{sup\_mol} + E_{sup\_sol} + E_{sol} + Nx E_{sol}] \quad (16)$$

onde,

$E_{mol\_sol}$  → é a energia de interação da molécula de água com o inibidor

$E_t$  → é a energia total do sistema

$E_{mol}$  → é a energia da molécula

$E_{sup}$  → é a energia de superfície do metal

$E_{sup\_mol}$  → é a energia de interação entre a molécula de água e a superfície do metal

$E_{sol}$  → é a energia da molécula de água

$Nx$  → é o número de moléculas de água

**Tabela 6** - Energias de interações das moléculas dos derivados de imidazol

Inibidor	$E_t$ (kcal/mol)	$E_{sup} + E_{mol} + E_{sup\_mol}$ (kcal/mol)	$NxE_{sol} + E_{sol} +$ $E_{sup\_sol}$ (kcal/mol)	$E_{mol\_sol}$ (kcal/ mol)
IB	-48.376,77	-39.727,93	-8.643,32	-5,52
FI	-48.538,39	-39.865,61	-8.665,98	-6,80
IFM	-48.387,71	-39.690,92	-8.689,03	-7,77
IF	-48.415,87	-39.684,45	-8.723,06	-8,36
I	-48.582,67	-39.844,63	-8.725,30	-12,74

Fonte: Autoria própria

A energia de interação entre a molécula IB e a água apresentou o menor valor, -5,52 kcal/mol, justificando, assim, os resultados obtidos, já que foi a molécula que apresentou a melhor eficiência de inibição, seguida do FI, IFM e IF com uma energia de -6,80 kcal/mol, -7,77 kcal/mol, -8,36 kcal/mol, respectivamente. O inibidor I foi a que apresentou o menor resultado de eficiência de inibição, apresentando uma maior energia de interação com a água de -12,74 kcal/mol, mostrando que as interações das moléculas com as moléculas de água podem afetar a atuação dos inibidores na adsorção da superfície do material.

## 6 CONCLUSÃO

Todos os compostos orgânicos estudados inibiram a corrosão do aço carbono em meio de HCl  $10^{-1}$  mol L<sup>-1</sup>, apresentando a seguinte ordem crescente de eficiência de inibição: I < IF < IFM < FI < IB.

Ficou demonstrado que há uma ótima correlação linear dureza molecular com a eficiência de inibição obtida pelo ensaio clássico da perda de massa. Embora a ordenação crescente dos inibidores de corrosão obtida pelos ensaios eletroquímicos seja a mesma que a obtida a partir dos ensaios da perda de massa, uma boa correlação linear não foi observada entre a dureza molecular e eficiência de inibição obtida a partir das curvas de polarização e impedância eletroquímica.

Por sua vez, os cálculos feitos usando o Método de Monte Carlo demonstraram que o campo de força COMPASS é o que melhor descreveu a interação da molécula com a superfície de ferro, na presença do solvente, apresentando uma correlação linear com a eficiência de inibição obtida pela perda de massa. A partir destas correlações lineares é possível propor novas moléculas com estruturas semelhantes as aqui estudadas, obtendo levantamento de quais moléculas apresentaram melhores valores de eficiência de inibição para serem sintetizadas e aplicadas nas indústrias.

Por fim, o estudo de modelagem molecular demonstrou que o protocolo a ser seguido é primeiramente a obtenção da estrutura molecular, bem como seu estado de protonação de acordo com meio, a obtenção das propriedades moleculares pelo método DFT e por fim a utilização do método Monte Carlo para avaliação das moléculas na superfície do material na presença do solvente.

## REFERÊNCIAS

ABD EL-LATEEF, H. M.; ABU-DIEF, A. M.; MOHAMED, M. A. A. Corrosion inhibition of carbon steel pipelines by some novel Schiff base compounds during acidizing treatment of oil wells studied by electrochemical and quantum chemical methods. **Journal of Molecular Structure**, v. 1130, p. 522–542, 2017.

ALLEN, M. P.; TILDESLEY, D. J. **Computer Simulation of Liquids**. Science Publications, 1987.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS - ABNT. **NBR 6210**. Rio de Janeiro, 2008.

BABIĆ-SAMARDŽIJA, K. et al. Inhibitive properties and surface morphology of a group of heterocyclic diazoles as inhibitors for acidic iron corrosion. **Langmuir**, v. 21, n. 26, p. 12187–12196, 2005.

BECKE, A. D. A multicenter numerical integration scheme for polyatomic molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 88, n. 4, p. 2547, 1988.

BEREKET, G.; HÜR, E.; ÖGRETIR, C. Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 578, p. 79–88, 2002.

BERENDSEN, H. J. C. **Simulating the Physical World. Hierarchical Modeling from Quantum Mechanics to Fluid Dynamics**. Cambridge, p 626, 2007.

BHAT, J. I.; ALVA, V. D. P. Inhibition effect of miconazole nitrate on the corrosion of mild steel in hydrochloric acid medium. **International Journal Of Electrochemistry**, v. 2011, n. Figure 1, p. Article ID: 157576, 2011.

CAO, Z. et al. Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part II: Theoretical studies. **Corrosion Science**, v. 83, n. May, p. 292–298, 2014.

CUSTODIO, R.; MORGON, N. H. **The Density-Functional Theory** *Quimica Nova*, 1995.

DELLEY, B. From molecules to solids with the DMol3 approach. **The Journal of Chemical Physics**, v. 113, n. 18, p. 7756, 2000.

DÖNER, A. et al. Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution. **Corrosion Science**, v. 53, n. 9, p. 2902–2913, 2011.

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

EL-ETRE, A. Y. Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 314, n. 2, p. 578–583, 2007.

FARAG, A. A.; ISMAIL, A. S.; MIGAHED, M. A. Inhibition of carbon steel corrosion in

acidic solution using some newly polyester derivatives. **Journal of Molecular Liquids**, v. 211, p. 915–923, 2015.

GARCIA-OCHOA, E. et al. Benzimidazole ligands in the corrosion inhibition for carbon steel in acid medium: DFT study of its interaction on Fe<sub>30</sub> surface. **Journal of Molecular Structure**, v. 1119, p. 314–324, 2016.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro, 2011.

HAQUE, J. et al. Experimental and quantum chemical analysis of 2-amino-3-((4-((S)-2-amino-2-carboxyethyl)-1H-imidazol-2-yl)thio) propionic acid as new and green corrosion inhibitor for mild steel in 1M hydrochloric acid solution. **Journal of Molecular Liquids**, v. 225, p. 848–855, jan. 2017.

JENSEN, F. **Introduction to Computational Chemistry**. 2007.

KHADIRI, A. et al. Gravimetric, electrochemical and quantum chemical studies of some pyridazine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1 M HCl solution. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 552–564, jan. 2016.

LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, n. 2, p. 785–789, jan. 1988.

LEI, X. et al. Synthesis, evaluation and thermodynamics of a 1H-benzo-imidazole phenanthroline derivative as a novel inhibitor for mild steel against acidic corrosion. **RSC Advances**, v. 5, p. 99084–99094, 2015.

MARTIN, R. L. Inhibition of Hydrogen Permeation in Steels Corroding in Sour Fluids. **Corrosion**, v. 49, n. 8, p. 694–701, ago. 1993.

MAYO, S. L.; OLAFSON, B. D.; GODDARD, W. A. III “DREIDING: A generic forcefield”. **J. Phys. Chem.**, v. 94, p. 8897–8909, 1990.

MENDONÇA, G. L. F. et al. Understanding the corrosion inhibition of carbon steel and copper in sulphuric acid medium by amino acids using electrochemical techniques allied to molecular modelling methods. **Corrosion Science**, v. 115, p. 41–55, 2017.

MENDONÇA, G. L. F. Estudo Computacional E Eletroquímico De Aminoácidos Como Inibidores. 2011.

MORGON N., H.; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. 1. ed. São Paulo, 2007.

MORSI, R. E.; KHAMIS, E. A.; AL-SABAGH, A. M. Polyaniline nanotubes: Facile synthesis, electrochemical, quantum chemical characteristics and corrosion inhibition efficiency. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 60, p. 573–581, 2016.

MURALISANKAR, M. et al. N(1)-pentyl isatin-N(4)-methyl-N(4)-phenyl thiosemicarbazone (PITSc) as a corrosion inhibitor on mild steel in HCl. **Journal of Alloys and Compounds**, v.

695, p. 171–182, 2017.

OBOT, I. B. et al. Theoretical evaluation of triazine derivatives as steel corrosion inhibitors: DFT and Monte Carlo simulation approaches. **Research on Chemical Intermediates**, p. 4963–4983, 2015a.

OBOT, I. B. et al. Theoretical prediction and electrochemical evaluation of vinylimidazole and allylimidazole as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 1328–1339, 2015b.

OBOT, I. B.; EBENSO, E. E.; KABANDA, M. M. Metronidazole as environmentally safe corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M HCl: Experimental and theoretical investigation. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 1, n. 3, p. 431–439, 2013.

ORITA, H.; ITOH, N. Adsorption of thiophene on Ni(100), Cu(100), and Pd(100) surfaces: *ab initio* periodic density functional study. **Surface Science**, v. 550, n. 1–3, p. 177–184, fev. 2004.

ORMELLESE, M. et al. A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete. **Corrosion Science**, v. 51, n. 12, p. 2959–2968, 2009.

PANNONI, F. D. Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio. **Perfis Gerdau Açominas**, p. 100, 2015.

POORNIMA, T.; NAYAK, J.; SHETTY, A. N. Effect of 4-(N,N-diethylamino)benzaldehyde thiosemicarbazone on the corrosion of aged 18 Ni 250 grade maraging steel in phosphoric acid solution. **Corrosion Science**, v. 53, n. 11, p. 3688–3696, 2011.

SHI, S. et al. An extensible and systematic force field, ESFF, for molecular modeling of organic, inorganic, and organometallic systems. **Journal of Computational Chemistry**, v. 24, n. 9, p. 1059–1076, 15 jul. 2003.

SHREIR, L.; JARMAN, R.; BURSTEIN, G. T. **Corrosion: Volume 2 Corrosion Control**. p. 1–1478, 2000.

SMITH, J. L.; VIRMANI, Y. P. Materials and Methods for Corrosion Control of Reinforced and Prestressed Concrete Structures in New Construction. **Federal Highway Administration**, n. 0, 2000.

SOUZA, F. S.; SPINELLI, A. Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel. **Corrosion Science**, v. 51, n. 3, p. 642–649, 2009.

SOLOMON, K A. **Molecular Modelling and Drug Design**. Chennai, p. 55, 2008.

SUN, H. COMPASS: An *ab Initio* Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 38, p. 7338–7364, set. 1998.

TANG, Y. et al. Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part I: Gravimetric, electrochemical, SEM and XPS studies. **Corrosion science**, v. 74, p. 271–282, 2013.

THIRUMOOLAN, D. et al. Corrosion resistant performance of hydrophobic poly(N-vinyl imidazole-co-ethyl methacrylate) coating on mild steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 89, p. 181–191, 2015.

TKATCHENKO, A.; SCHEFFLER, M. Accurate Molecular Van Der Waals Interactions from Ground-State Electron Density and Free-Atom Reference Data. **Physical Review Letters**, v. 102, n. 7, p. 73005, 20 fev. 2009.

TORRES, V. V. et al. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 53, n. 7, p. 2385–2392, 2011.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**. São Paulo, 2003.

XIA, S. et al. Molecular dynamics and density functional theory study on relationship between structure of imidazoline derivatives and inhibition performance. **Corrosion Science**, v. 50, p. 2021–2029, 2008.

XU, B. et al. Experimental and theoretical evaluation of N, N-Bis(2-pyridylmethyl)aniline as a novel corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 51, p. 193–200, 2015.

YADAV, M. et al. Experimental and Quantum Studies on Adsorption and Corrosion Inhibition Effect of Imidazole Derivatives on N80 Steel in Hydrochloric Acid. **Surface Review and Letters**, v. 20, n. 6, p. 1350057, 2013.

YADAV, M. et al. Electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies of synthesized benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors for N80 steel in hydrochloric acid. **Journal of Molecular Liquids**, v. 213, p. 122–138, jan. 2016.

YESUDASS, S. et al. Experimental and theoretical studies on some selected ionic liquids with different cations/anions as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 64, p. 252–268, 2016.

ZHANG, D. et al. The inhibition performance of long-chain alkyl-substituted benzimidazole derivatives for corrosion of mild steel in HCl. **Corrosion Science**, v. 102, p. 517–522, 2015a.

ZHANG, L. et al. A novel imidazoline derivative as corrosion inhibitor for P110 carbon steel in hydrochloric acid environment. **Petroleum**, v. 1, p. 1–7, 2015b.

ZHANG, Y. et al. TiO<sub>2</sub> coated multi-wall carbon nanotube as a corrosion inhibitor for improving the corrosion resistance of BTESPT coatings. **Materials Chemistry and Physics**, v. 179, p. 80–91, ago. 2016.

ZHANG, Z. et al. A study of the inhibition of iron corrosion by imidazole and its derivatives self-assembled films. **Corrosion Science**, v. 51, n. 2, p. 291–300, 2009.

ZHAO, H. et al. Quantitative structure-activity relationship model for amino acids as corrosion inhibitors based on the support vector machine and molecular design. **Corrosion Science**, v. 83, p. 261–271, 2014.