

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

VITOR DE OLIVEIRA ARANTES

“Avaliação teórico experimental de aminoácidos como inibidores de corrosão para aço SAE 1020 em meio ácido.”

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Orientadores: Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira

Prof. Dra. Lilian Weitzel Coelho Paes

Volta Redonda

2019

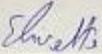
VITOR DE OLIVEIRA ARANTES

“Avaliação teórico experimental de aminoácidos como inibidores de corrosão para aço SAE 1020 em meio ácido.”

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

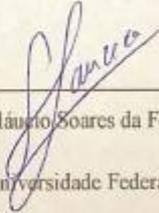
Banca Examinadora:



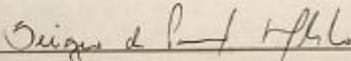
Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira - Orientador
EEIMVR-UFF – Universidade Federal Fluminense



Prof. Dra. Lilian Weitzel Coelho Paes – Co-Orientadora
EEIMVR-UFF – Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. Gláucio Soares da Fonseca
EEIMVR-UFF – Universidade Federal Fluminense



Prof. Dr. Dr. Sérgio de Paula Machado
UFRJ – Universidade Federal do Rio de Janeiro

Aprovada em 20/10/2019

Volta Redonda

2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado o dom da vida.

Agradeço á minha família. Em especial a minha mãe Shirley, pelo apoio e incentivo durante o curso de Mestrado.

Agradeço aos meu orientadores Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira e Prof. Dra. Lilian Weitzel Coelho Paes. Obrigado pela dedicação, paciência e disponibilidade.

Agradeço aos docentes do PPGEM da UFF. Muito obrigado pelos ensinamentos.

Agradeço aos membros da banca examinadora por terem aceito o convite

A CAPES pela concessão da bolsa de estudo.

A CSN pelo fornecimento do aço utilizado como substrato nos ensaios experimentais.

Finalmente, a todos aqueles que de alguma maneira contribuíram para conclusão deste trabalho.

RESUMO

Os problemas de corrosão são frequentes e ocorrem nas mais variadas atividades. Nos processos industriais, os equipamentos estão suscetíveis à corrosão afetando sua estrutura, durabilidade e desempenho, podendo torná-lo inadequado para o uso e assim causar prejuízo. Os inibidores de corrosão eliminam ou pelo menos reduzem significativamente o processo de corrosão. Porém a maioria dos compostos utilizados como inibidores de corrosão são produtos químicos sintéticos que são considerados tóxicos ao meio ambiente. Portanto frente a esse problema há o interesse por novos produtos ambientalmente seguros (*ecofriendly*), também conhecidos como inibidores orgânicos. Dentre os inibidores orgânicos os aminoácidos vêm ganhando espaço devido à combinação de bons resultados e baixo custo, o que o torna uma ótima alternativa para no uso industrial. Neste contexto este trabalho apresenta um estudo experimental e teórico, dos aminoácidos Cisteína e Alanina afim de lhes avaliar propriedades inibidoras utilizando-se das técnicas experimentais de medida do potencial de corrosão, impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica e da técnica teórica da teoria do funcional de densidade. Comparando os compostos, observou-se pelos resultados teóricos que ambos aminoácidos Cys e Ala apresentam potencial para inibição sendo a tendência Cys>Ala. A avaliação teórica dos aminoácidos corroborou a tendência observada experimentalmente, além de possibilitar avaliar o efeito da concentra na eficiência inibidora dos aminoácidos, sendo a eficiência da Cys 3,5 vezes melhor que a Ala.

Palavras-chave: Corrosão, Inibidores, Aminoácidos, Teoria do Funcional da Densidade.

ABSTRACT

Corrosion problems are frequent and occur in a variety of activities. In industrial processes, the equipment is susceptible to corrosion affecting its structure, durability and performance, which may render it unsuitable for use and thus cause injury. Corrosion inhibitors eliminate or at least significantly reduce the corrosion process. However, most of the compounds used as corrosion inhibitors are synthetic chemicals that are considered toxic to the environment. So, in the face of this problem there is an interest in new ecofriendly products, also known as organic inhibitors. Among the organic inhibitors amino acids have gained space due to the combination of good results and low cost, which makes it a great alternative for industrial use. In this context, this work presents an experimental and theoretical study of the amino acids Cysteine and Alanine in order to evaluate their inhibitory properties using the experimental techniques of measurement of corrosion potential, electrochemical impedance and potentiodynamic polarization and theoretical theory of density functional theory. Comparing the compounds, it was observed from the theoretical results that both Cys and Ala amino acids have potential for inhibition being the Cys > Ala tendency. The experimental evaluation of the amino acids corroborated the tendency observed theoretically, and made it possible to demonstrate the effect of the concentration on the inhibitory efficiency of the amino acids, with the efficiency of Cys being 3.5 times better than the Ala.

Key words: Corrosion, Inhibitors, Amino Acids, Density Functional Theory.

LISTA DE ABREVIATURAS, SÍMBOLOS E SIGLAS

A	Afinidade Eletrônica
Ala	Alanina
Ala_g	Alanina no estado gasos
Ala_{s_HCl}	Alanina no estado solvente HCL
Ag	Prata
β_a	Coefficiente de Tafel anódico
β_c	Coefficiente de Tafel catódico
C	Carbono
Cr	Cromo
Cys	Cisteina
Cys_g	Cisteina no estado gasos
C_{s_HCl}	Cisteina no estado solvente HCL
DFT	Teoria do Funcional de Densidade
eV	Eletrovolts
E₀	Energia do estado fundamental do sistema
E_{ADS}	Energia de adsorção
E_{aglom}	Energia absoluta do aglomerado
E_{inb}	Energia absoluta do inibidor
E_{cc}	Energia de repulsão intereletrônica
E_{LUMO}	Energia do orbital molecular desocupado
E_{HOMO}	Energia do orbital molecular ocupado
E_{ne}	Energia de atração elétron-núcleo
E_{corr}	Potencial de corrosão
f+	Sitio aceitadores de elétron
f-	Sitio doadores de elétron
FF	Função de Fukui
FMO	Orbitais moleculares de Fukui
H	Hidrogênio
<i>H</i>	Halmitoniano do Sistema
HCl	Ácido Clorídrico
I	Energia de Ionização

i_{corr}	Densidade de corrosão sem inibidor
i_c	Densidade de corrosão catódico
i_a	Densidade de corrosão anódica
IE(%)	Eficiência de Inibição de corrosão
J	Energia coulombiana
K	Energia de troca e correlação
KCl	Cloreto de Prata
KS	Kohn-Sham
LAP	Funcional Laplaciano
LDS ou LSDA	Método de densidade local
LUMO	Orbital molecular de menor energia desocupado
M	Molar
M	Multiplicidade
ml	Mililitro
Mg	Magnésio
Mn	Manganês
N	Nitrogênio
O	Oxigênio
pH	Potencial Hidrogeniônico
R_{tc}	Resistência a transferência de carga
S	Enxofre
SAM	Self Assembly Monolayer
SAE	Society American Engineers
T	Operador de energia cinética
UFF	Universidade Federal Fluminense
V_{cc}	Energia potencial de repulsão elétron-elétron
V_{ext}	Potencial elétron-núcleo
V_{Nc}	Energia potencial relativo à atração núcleo-elétron
V_{NN}	Energia potencial de repulsão núcleo-elétron
δE	Variação de energia total do sistema
δN	Variação do número de elétrons
ΔE	Variação de Energia de orbitais moleculares
ΔN	Fração de elétrons transferidos

λ	Potencial de interação intereletrônico
ρ	Densidade
$\rho(\mathbf{r})$	Densidade de estado eletrônico fundamental
ϕ_i	Conjunto de Orbitais
η	Dureza
η_{Fe}	Dureza do Ferro
η_{inb}	Dureza do inibidor
χ	Eletronegatividade
χ_{Fe}	Eletronegatividade do Ferro
χ_{inb}	Eletronegatividade do Inbidor

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do processo termodinâmico da corrosão.....	7
Figura 2: Esquema da corrosão eletrolítica no ferro.....	8
Figura 3: Produto do processo de corrosão no ferro.....	9
Figura 5: Tipos de interação entre o inibidor e a superfície metálica: (a)adsorção física e (b)adsorção química	17
Figura 6 : Estrutura geral dos aminoácidos.....	20
Figura 7: Arranjo esquemático para obtenção das curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência e CE = contra-eletrodo.....	28
Figura 8: Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão.....	29
Figura 9: Sistema típico para medidas de impedância em sistemas eletroquímicos.....	30
Figura 10: Representação do aglomerado de ferro.....	32
Figura 11: Aglomerado de ferro.....	32
Figura 12: Representação esquemática do método de lixamento com trabalho em sentido alternado.....	37
Figura 13: Equipamentos utilizados nos experimentos. a) Foto da cela eletroquímica utilizada. b) Foto do potenciostato.....	38
Figura 14: Estrutura otimizadas dos aminoácidos. (a) Estrutura otimizada da Cisteína. (b) Estrutura otimizada da Alanina.....	41
Figura 15: Orbitais moleculares HOMO/LUMO dos aminoácidos estudados. (a) Cys gasosa (b) Cys solvente ácido clorídrico, (c) Ala gasoso e (d) Ala solvente ácido clorídrico.....	44
Figura 16: Estrutura do substrato com inibidor. (a) $Cys_{pe\text{lo } S} + Fe$ (início); (b) $Cys_{pe\text{lo } S} + Fe$ (após adsorção); (c) $Ala_{pe\text{lo } N} + Fe$ (início); (d) $Ala_{pe\text{lo } N} + Fe$ (após adsorção).....	52
Figura 17: Evolução do potencial de circuito aberto com o tempo. a) Resultados obtidos para variação da concentração de Cys. b) Resultado obtidos para variação da concentração de Ala.....	53
Figura 18: Diagrama de Plano Complexo para o substrato metálico com variação do inibidor . a) Variação das concentrações de Cys. b) Variação das concentrações de Ala.....	55
Figura 19: Comparação da Impedância entre os inibidores Cys e Ala em função da concentração.....	56

Figura 20: Curvas de Polarização do substrato na solução de HCl 1 mol/L contendo inibidores em diferentes concentrações. a) Curvas com variação de concentração da Cys. b) Curvas com variação de concentração da Ala.....59

LISTA DE TABELAS E GRÁFICOS

Tabela 1: Composição Química do SAE 1020, conforme norma.....	21
Tabela 2: Solução de ensaio em função dos volumes de ácido clorídrico e inibidor.....	37
Tabela 3: Energias absolutas (hartree) das estruturas do Inibidor otimizadas para Ferro. Com base 6-311G(d,p).....	39
Tabela 4: Comprimento das ligações dos aminoácidos Cys e Ala. Com base 6-311G(d,p).....	40
Tabela 5: Parâmetros eletrônicos quânticos calculados (eV).Com base 6-311G(d,p) e BPW91.....	42
Tabela 6: Parâmetros eletrônicos quânticos calculados (eV). Com base 6-311G(d,p) e BPW91.....	42
Tabela 7: Parâmetro eletrônico quântico (fração de elétrons transferido - ΔN) calculado para interação substrato(ferro)/inibidor(aminoácido) em fase gasosa e solvente ácido clorídrico. Com base 6-311G(d,p) e BPW91.....	46
Tabela 8: Parâmetro eletrônico quântico back-donation em eletrovolts. Com base 6-311G(d,p) e BPW91.....	47
Tabela 9: Índices de Fukui calculados para Cisteína.....	48
Tabela 10: Índices de Fukui calculados para Alanina.....	49
Tabela 11: Energias de adsorção E_{Ads} (eV) para os inibidores Cys e Ala.....	50
Tabela 12: Valores das resistência e capacitância para os inibidores em função da concentração.....	51
Tabela 13: Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização.....	57
Tabela 14: Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização.....	60
Gráfico 1: Diferença de energia HOMO – LUMO em eletrovolts.....	45
Gráfico 2: Comparação da fração de elétrons transferidos entre a fase gasosa e solvente ácido clorídrico.....	47

SUMÁRIO

1 – INTRODUÇÃO.....	1
2 – JUSTIFICATIVA.....	4
3 – OBJETIVO.....	5
3.1 – Objetivo Geral.....	5
3.2 – Objetivos Específicos.....	5
4 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
4.1 – Corrosão.....	6
4.2 – Corrosão no Fe.....	7
4.3 – Inibidores de Corrosão.....	10
4.4 – Inibidores Orgânicos de Corrosão.....	12
4.4.1 – Mecanismo de Ação.....	16
4.5 – Aspectos moleculares de inibição – o estado da arte.....	18
4.6 – Aspectos estruturais dos aminoácidos.....	19
4.7 – Aspectos do substrato metálico.....	21
4.8 – Técnicas de estudo da atividade anticorrosiva.....	21
4.8.1 – Modelagem Molecular.....	22
4.8.1.1 – Teoria do funcional de densidade (TFD).....	22
4.8.1.2 – Cálculo com solvente.....	27
4.8.2 – Determinação do potencial de corrosão.....	28
4.8.3 – Polarização Potênciodinâmica.....	28
4.8.4 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	29
5 – MATERIAIS E MÉTODOS.....	31
5.1 – Metodologia Teórica.....	31
5.1.1 – Obtenção dos compostos orgânicos.....	31
5.1.2 – Cálculos Single Point.....	32
5.1.3 – Cálculo dos parâmetros quânticos	34
5.1.4 – Obtenção das energias de adsorção.....	35
5.1.5 – Cálculo do índice de Fukui.....	36
5.2 – Metodologia Experimental.....	36
5.2.1 – Preparação da amostra.....	36
5.2.2 – Obtenção das soluções.....	37
5.2.3 – Medidas do potencial de Corrosão.....	38

5.2.4 – Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....	38
5.2.5 – Curvas de Polarização potenciodinâmica.....	39
6 – RESULTADOS.....	40
6.1 – Resultados Teóricos.....	40
6.1.1 – Aglomerado de Ferro.....	40
6.1.2 – Inibidores orgânicos.....	40
6.1.3 – Caracterização Quântica.....	46
6.1.4 – Análise da Energia de Adsorção.....	48
6.2 – Resultados Experimentais.....	53
6.2.1 – Potencial de corrosão.....	53
6.2.2 – Impedância Eletroquímica.....	55
6.2.3 – Curvas de Polarização.....	58
7 – CONCLUSÃO.....	62
8 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	64

1 - INTRODUÇÃO

A corrosão é um processo químico que acarreta vários problemas ambientais e econômicos (COUTINHO,1992). A corrosão se tornou um problema de importância mundial que afeta direta ou indiretamente diversas atividades do setor petroquímico, aeronáutico, etc., podendo causar falhas no fornecimento de energia, perda de valiosos recursos, perda ou contaminação de produtos, diminuição da eficiência, além de um maior gasto em manutenção e material.

A corrosão pode incidir sobre diversos tipos de materiais, sejam ferrosos como as ligas de aços e não ferrosos com as ligas de cobre. Geralmente os processos reacionais que geram são espontâneos com caráter químico, eletroquímico ou eletrolítico e modificam as características físico-químicas de materiais metálicos e não metálicos. Estes processos interferem na estrutura, durabilidade e desempenho do material causando destruição superficial, parcial ou total. Dependendo do tipo de ação do meio corrosivo sobre o material, os processos corrosivos podem ser classificados em dois grandes grupos, abrangendo todos os casos de deterioração por corrosão: Corrosão Eletroquímica e Corrosão Química. Sendo na corrosão química, há interação direta entre o metal e o meio corrosivo, ausência de água líquida e temperaturas, em geral elevadas; já na corrosão eletroquímica, há formação de uma pilha, com circulação de elétrons na superfície metálica, necessariamente presença de água no estado líquido, e a grande maioria ocorre na temperatura ambiente (GENTIL, 2007).

A corrosão metálica é um tema tecnológico atual, uma vez que as perdas econômicas na reposição das peças corroídas são significativas. O custo gerado pelos processos corrosivos atinge, mesmo que indiretamente, grande parcela da população. Tendo como exemplo as estruturas metálicas de aplicação industrial geralmente são expostas a meios que facilitam os processos corrosivos, como água do mar e o solo outro caso é o da indústria petrolífera onde os ataques de agentes corrosivos causam prejuízos em toda a cadeia produtiva, desde a extração de petróleo até o refino, passando pelo escoamento de dutos. No caso específico dos poços de petróleo, os equipamentos instalados em seu interior estão submetidos a condições diversas de temperatura e pressão, estando inseridos em um ambiente corrosivo (SANTOS, 2008).

Assim é de fundamental importância o desenvolvimento de métodos cada vez mais eficazes de combate à corrosão com o objetivo de aumentar a vida útil dos materiais. Logo é essencial o conhecimento dos diferentes meios agressivos responsáveis pelas reações

químicas e eletroquímicas que provocam a deterioração dos materiais. A maioria das técnicas utilizadas promove o isolamento do metal de agentes corrosivos, diminuindo a possibilidade de haver corrosão. Estas técnicas são os revestimentos, a proteção anódica e catódica e os inibidores de corrosão (GENTIL, 2007). Existem diferentes mecanismos de atuação dos inibidores de corrosão, isso depende da natureza e do meio em que eles se encontram. O processo de inibição ocorre na maioria dos casos pela formação de uma película sobre a superfície metálica que isola o substrato do meio agressivo.

Dentre os inibidores de corrosão, têm se destacado o uso dos inibidores orgânicos (KUZNETSOV,1996; PRABHU, et al, 2008; F. ZUCCHI, et al, 1996) possuidores de insaturações e/ou grupamentos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre, cuja estrutura geralmente possui partes hidrofóbicas e hidrofílicas ionizáveis. Os inibidores orgânicos atuam formando um filme protetor na interface metal/meio corrosivo, cuja eficiência depende da qualidade do filme formado, o que torna de fundamental importância o conhecimento de propriedades físicas e químicas, como também, o mecanismo de ação dos inibidores e a natureza do meio e do metal a ser protegido, Deste modo, é possível relacionar eficiência do inibidor com parâmetros estruturais visando identificar e explicar quais são os responsáveis pela eficiência de um composto, tornando viável o desenho de estruturas com elevado potencial inibidor.

Os inibidores orgânicos, em geral, são classificados como inibidores de adsorção, pois tem como fator primordial a sua adsorção na superfície do material com o objetivo de protegê-lo da corrosão (BRESTON, 1952). Estes inibidores normalmente promovem a formação de um quelato na superfície do metal, ocorrendo à transferência de elétrons de um composto orgânico inibidor para a superfície metálica (processo de adsorção química). Estes compostos orgânicos apresentam pelo menos um grupo funcional que são os responsáveis pelo processo de adsorção entre o inibidor e a superfície metálica, sendo que a força de ligação depende da densidade eletrônica do átomo doador de elétrons e da polarizabilidade do grupo funcional.

Diversas abordagens teóricas têm sido estudadas com a finalidade de encontrar correlações entre a eficiência dos inibidores com suas propriedades estruturais e eletrônicas (MONTIEL, et al, 2011; F. KANDEMIRLI e S. SAGDINC, 2007; KHALED, 2008). Desta forma, vários autores têm correlacionado a eficiência dos inibidores obtidos por métodos experimentais (GECE, 2008) com os orbitais de fronteira HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), bem como a diferença de energia entre estes orbitais ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), cargas atômicas, momento de

dipolo, fatores estéricos, grupos funcionais e propriedades eletrônicas que podem influenciar na eficiência de um composto orgânico inibidor (BOUAYED, 1998).

Dentre os inibidores orgânicos, os aminoácidos vêm destacando-se devido, um conjunto de fatores; tais como constituírem uma classe de compostos atóxico que são completamente solúveis em meio aquoso, o que os torna um inibidor ambientalmente amigáveis (ecofriendly) e produzidos facilmente com alto grau de pureza e baixo custo (SALGUI, R., BAZZI, L., ADDI, E.A., HAMMOUTI, B, 2003; ZHAO, T., MU, G., 2003; ASHASSI-SORKHABI, H., MAJIDI, M.R., SEYYEDI, K., 2004; MATOS, J.B. et. al, 2004), além de estrutura molecular com grupamento lateral (radicais), que possibilitam o compartilhamento do par de elétrons livres dos átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio e também apresentarem caráter anfótero que, possibilita ao aminoácido encontra-se com diferentes estruturas, e assim proporcionar diferentes formas de inibição ao material (DEHDAB M. et al, 2015,• VOET,D.,VOET, J. PRATT,C.W, 2014).

2 – JUSTIFICATIVA

A corrosão é um fenômeno termodinâmico que ocorre na superfície dos metais, ocasionando perda de propriedades como, por exemplo, a resistência mecânica, elasticidade e ductilidade, que podem levar a destruição total ou parcial de elementos de máquinas e equipamento.

A corrosão é um processo espontâneo extremamente importante devido às inúmeras áreas atingidas por tal processo, ocasionando prejuízos sociais, ambientais e econômicos. No ponto de vista industrial, a corrosão é responsável por um grande aumento nos custos de produção e conseqüentemente leva a prejuízos financeiros (HACKERMAN, 1987).

Estudos ao redor do mundo confirmam que a corrosão é realmente um dos maiores problemas da indústria, sugerindo ainda que os países direcionem cerca de 1% a 3% de seu PIB (Produto Interno Bruto) na busca de alternativas para contenção e reposição de materiais danificados por esta reação química.

Devido aos grandes problemas que a corrosão gera é imperativo o estudo deste fenômeno de superfície para que se possam obter soluções cada vez mais eficazes para os problemas gerados. Sendo assim, o conhecimento dos tipos de corrosão existentes, compreender seus mecanismos de atuação e suas causas é importante para saber que medidas deveram tomar para prevenir sua ocorrência ou minimizar os impactos gerados.

Com o propósito de combater a corrosão eletroquímica o uso de tratamentos de superfície vem ganhando força no cenário industrial, com isso, o uso de inibidores torna-se uma prática eficaz para evitar esse fenômeno e assim garantir que não ocorra perda de propriedades que possam levar a deterioração de peça, estruturas e equipamentos minimizando gastos com a reposição dos mesmos.

Frente à necessidade de tratamentos superficiais mais eficazes no combate à corrosão e que possuam baixo impacto ao meio ambiente, este estudo para o desenvolvimento de um inibidor orgânico de corrosão, foi desenvolvido com o objetivo de avaliar o potencial inibidor de aminoácidos.

3 - OBJETIVOS

3.1 – Objetivo Geral

Este trabalho tem por objetivo o estudo experimental e teórico dos aminoácidos Cisteína, que possui em sua estrutura átomo de enxofre e Alanina que possui átomos combinado de nitrogênio e oxigênio avaliando seu potencial como inibidor de corrosão para substrato metálico de aço carbono SAE1020 em meio agressivo de cloretos por meio de estudo químico quântico e por meio de ensaios de corrosão, eletroquímicos e caracterização física.

3.2 – Objetivos Específicos

- Realizar o estudo químico quântico, através da Modelagem Molecular, utilizando a Teoria do Funcional da Densidade (TFD) para a os aminoácidos Cisteína e Alanina para a avaliação da eficiência de inibição de corrosão;
- Discursão entre a relação de parâmetros quânticos com os orbitais moleculares de fronteira HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), a diferença de energia entre estes orbitais ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$)
- Realizar o estudo da eficiência inibidora dos aminoácidos Cisteína e Alanina na inibição de corrosão do o aço carbono SAE 1020 através dos ensaios eletroquímicos de potencial de circuito aberto, impedância eletroquímica e polarização potênciodinâmica.

4 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

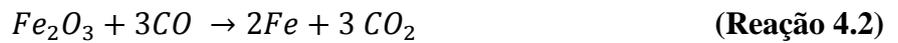
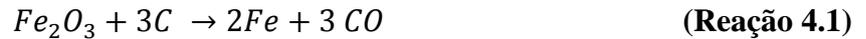
4.1 – Corrosão

Os processos de corrosão são considerados reações químicas heterogêneas ou reações eletroquímicas que se passam geralmente na superfície de separação entre o metal e o meio corrosivo. No mecanismo químico ocorrem reações químicas diretas entre o material metálico, ou não-metálico, com o meio corrosivo. Não há geração de corrente elétrica e resulta na formação de um produto de corrosão sobre a superfície metálica. (GENTIL, 2007). Na corrosão eletroquímica as reações que envolvem transferência de elétrons ocorrem através de uma interface ou eletrólito. Estes eletrólitos podem ser água do mar, ar atmosférico com umidade, solo, etc. Quando os mesmos entram em contato com o metal, promove a ocorrência de reações anódicas (oxidação) e catódicas (redução), gerando uma deterioração neste metal. A corrosão eletroquímica é a que mais prejudica o setor industrial, sendo a indústria petrolífera uma das mais afetadas. As etapas de extração de óleo e gás, transporte, operações de refino e estocagem dos produtos finais são diretamente prejudicadas (CARDOSO, et al., 2005).

Podem-se considerar os processos de corrosão como reação de oxidação dos metais, em que o metal age como redutor, cedendo elétrons que são recebidos pela substância oxidante, existente no meio corrosivo. Logo, a corrosão é um modo de destruição do metal, progredindo através de sua superfície (GENTIL, 2007).

Podemos entender a corrosão como sendo um processo termodinâmico, uma vez que os metais são geralmente encontrados na natureza na forma de compostos metálicos. Devido os compostos possuírem um conteúdo energético inferior ao dos metais são relativamente estáveis. Como processamento dos metais puros são obtidos via processo metalúrgico e absorvem uma quantidade considerável de energia permanecendo assim em estado metaestável, que ao contato com o ambiente liberam energia. Logo pode-se admitir a corrosão, então, como sendo o inverso do processo metalúrgico (PANNONI F.D, 2007).

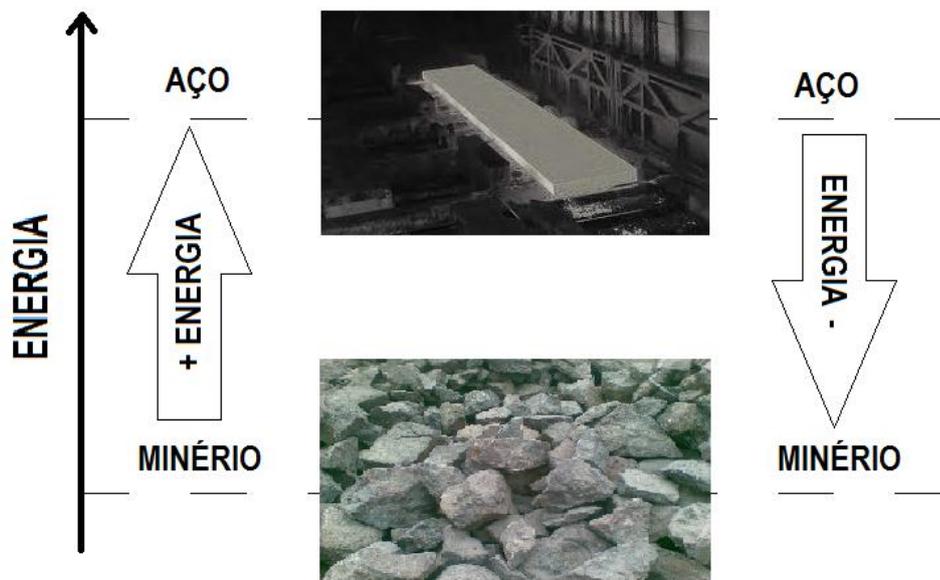
A exemplo do consumo energético na obtenção de alguns metais tem-se a redução térmica do ferro com coque para alcançar uma temperatura aproximada de 1600°C:



Como resultados destes processos, os metais, nas formas refinadas, encontram-se num nível energético superior ao do composto que lhe deu origem. Esta é a razão termodinâmica da espontaneidade das reações de corrosão.

Deste modo a corrosão pode ser definida, de modo simples, como sendo a tendência espontânea do metal produzido e conformado de reverter ao seu estado original, de mais baixa energia livre, podendo ser visto na figura 1.

Figura 1: Esquema do processo termodinâmico da corrosão

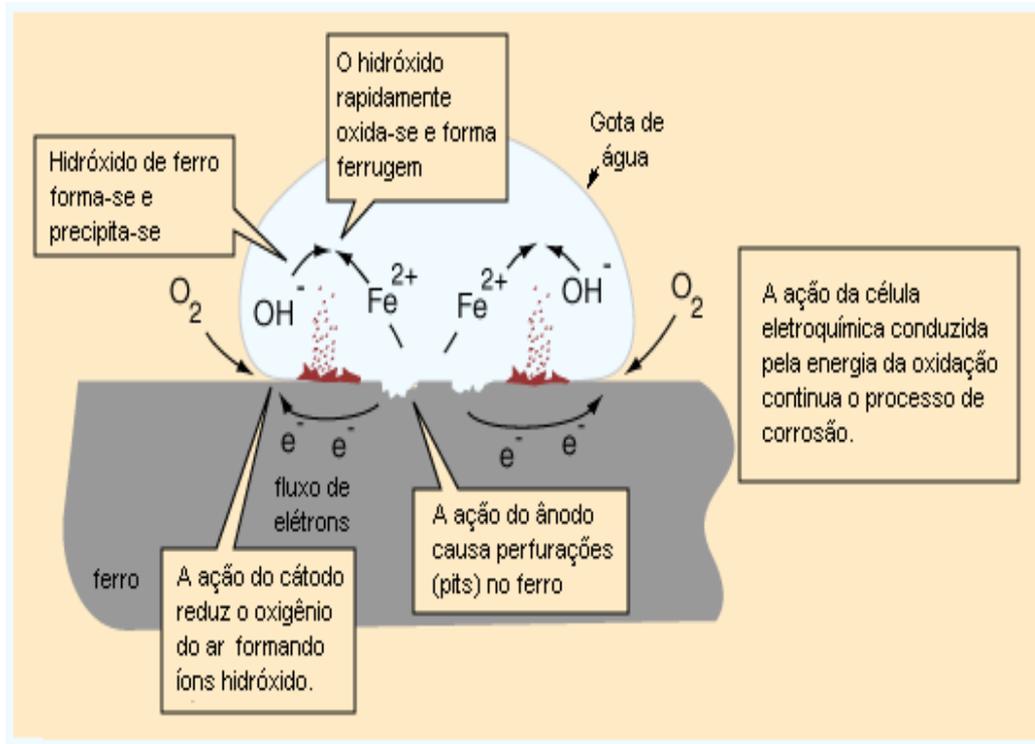


Fonte: Adaptado, Manual Corrosão, 4ª ed. 2007.

4.2 – Corrosão no Ferro

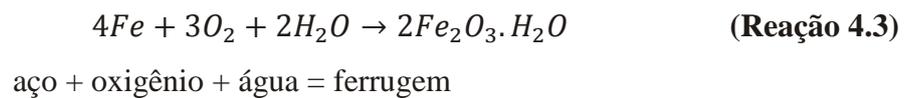
A corrosão no ferro se dá pelo mecanismo eletrolítico e na figura 2 é apresentado um esquema do processo.

Figura 2: Esquema da corrosão eletrolítica no ferro



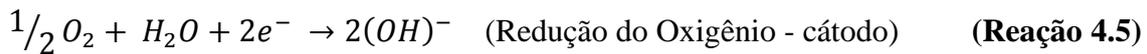
Fonte: Scientia; Disponível : < <https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/corrosao/corrosao-galvanica> > .Acessado em 10 de fevereiro de 2019.

A reação global que descreve o processo de enferrujamento do aço carbono ao ar é dada por



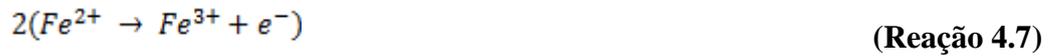
O processo ocorre em duas etapas:

1º Etapa:



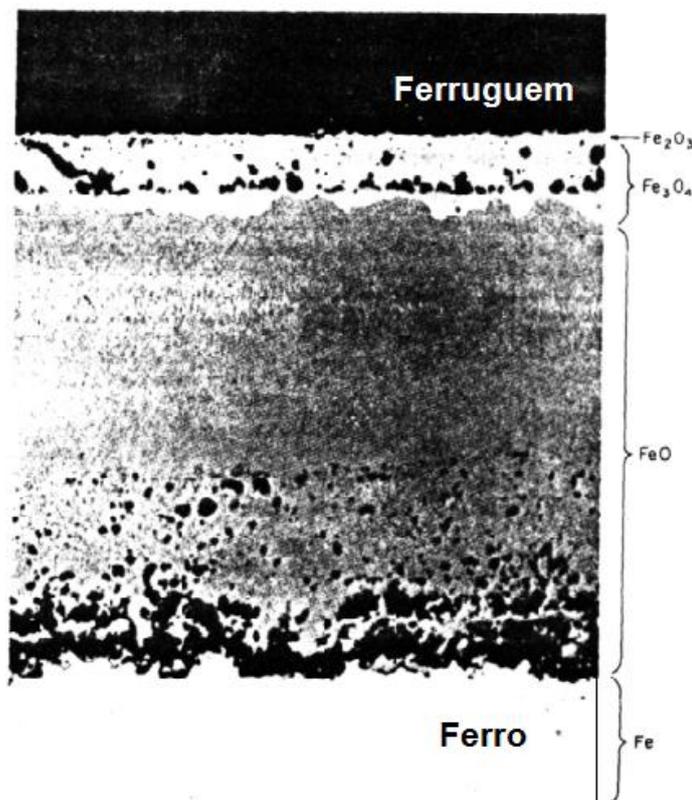
O produto é $Fe(OH)_2$ (hidróxido ferroso ou hidróxido de ferro II) que, em meio não areado, transforma-se em Fe_3O_4 de cor preta.

2º Etapa:



Como resultado, sem haver íons Fe^{2+} em solução para atingir o equilíbrio, tem-se o produto $2Fe(OH)_3$ (hidróxido férrico ou hidróxido de ferro III), a popular ferrugem, podendo também ser escrito como $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ de cor castanho-alaranjado, sendo apresentado na reação 4.3 essa transformação. Sendo que este processo é apresentado conforme figura 3 onde é exibido o produto do processo de corrosão

Figura 3: Produto do processo de corrosão no ferro.



Fonte: Gentil,2007.

A presença de íons dissolvidos na água facilita o fluxo de elétrons, favorecendo formação da ferrugem. Isto explica por que em regiões litorâneas a corrosão no ferro ocorre rapidamente o que leva a uma rápida formação da ferrugem.

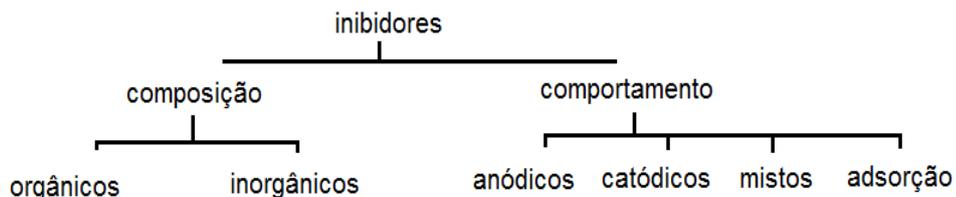
4.3 - Inibidores de Corrosão

Historicamente não há indicação do início do uso de inibidores de corrosão, mas na década de 30 observaram que revestimentos de calcário em tubulações de águas tratadas protegiam os tubos de aço (PARSONS, 1965).

Segundo definição proposta por (SHREIR, 1963), inibidores de corrosão são substâncias que, quando adicionadas em pequenas quantidades a um ambiente potencialmente corrosivo para um metal ou liga, efetivamente reduzem a velocidade de corrosão, diminuindo a tendência da reação do metal ou da liga com o meio. A diminuição na velocidade de corrosão está geralmente relacionada, à formação de um filme sobre a superfície metálica que impede a realização da reação anódica e/ou catódica.

Os inibidores podem ser avaliados quanto a sua estrutura química, isto é, os grupos funcionais com ações específicas podem melhorar a eficiência dos inibidores para determinados metais. Neste sentido, devem ser observados: estrutura molecular, tamanho, aromaticidade e/ou ligação conjugada, comprimento da cadeia carbônica, força de ligação com o substrato metálico, tipo e números de átomos ligantes, capacidade de aglutinação ou compactação dos inibidores e a solubilidade (NATHAN, 1994). Existem diferentes classificações para inibidores de corrosão, sendo as mais citadas, aquelas baseadas na composição química e aquelas baseadas no comportamento. Na Figura 4, é apresentado um fluxograma com classificação dos inibidores quanto a composição e comportamento.

Figura 4: Esquema da classificação dos inibidores de corrosão.



Fonte: Própria (2014).

Os inibidores anódicos são aqueles que atuam suprimindo as reações anódicas. A eficiência de inibidores anódicos (WEST, 1960; CARDOSO, 2005; GENTIL, 2007) depende da polarização nas regiões anódicas do metal. Eles, geralmente, reagem com produtos de corrosão inicialmente formados gerando um filme aderente e insolúvel, na superfície do metal, que eleva o potencial de corrosão para valores mais nobres. Há formação de filme aderente, pouco solúvel, contínuo, de elevada resistividade elétrica sobre a superfície metálica permite aumentar o potencial do metal. Há duas subclasses para os inibidores anódicos: agentes oxidantes que promovem a passivação do metal e os formadores de camada, que precipitam uma camada insolúvel formada na região anódica.

Inibidores catódicos são substâncias que atuam sobre as reações catódicas, reduzindo o fluxo de elétrons nessas regiões e levando o potencial do metal para valores mais negativos. Nas regiões catódicas em meio neutro ($\text{pH} \approx 7$) estes inibidores podem se aglutinar e formar um filme insolúvel sobre a superfície devido a reação entre a hidroxila formada na redução da água e íons metálicos provenientes do metal, ou pela precipitação de compostos insolúveis no ambiente alcalino do catodo, e isto impede ou minimiza a redução do oxigênio nestas regiões (CARDOSO, 2005)

Quando são misturados em um mesmo sistema inibidores anódicos e catódicos pode ser observado um efeito sinérgico com a formação de filme protetor tanto nas regiões catódicas quanto anódicas da superfície metálica, assim ocorrendo considera-se como inibidores mistos (CARDOSO, 2005).

Um inibidor de adsorção é assim denominado por formar filme protetor na superfície do metal nas regiões catódicas e anódicas, devido ao processo de adsorção do inibidor sobre o metal. Este processo de adsorção depende da concentração do inibidor, temperatura, velocidade e composição do fluido do sistema, da natureza da superfície metálica e do tempo de contato entre o inibidor e o metal. Isto está relacionado com a capacidade de formar e manter um filme estável sobre a superfície metálica. Os inibidores de adsorção são compostos orgânicos com insaturações e/ou grupamentos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre e sua estrutura geralmente possui partes hidrofóbicas e hidrofílicas ionizáveis. Devem ser solúveis ou facilmente dispersáveis no meio que envolve o metal (CACHET et al., 2001b).

4.4 - Inibidores Orgânicos de Corrosão

Alguns compostos orgânicos também se apresentaram eficientes inibidores de corrosão para muitos metais e suas ligas (ATEYA, B.G., EL-ANADOULI,, EL-NIZAMY, 1981; ÖZCAN, M., DEHRI, I., ERBIL, M, 2004]. Eles têm sido geralmente reconhecidos como inibidores orgânicos, pois usualmente promovem a formação de um quelato na superfície do metal, que inclui a transferência de elétrons dos compostos orgânicos para o metal, formando ligações covalentes coordenadas durante tais processos de adsorção química (AJMAL, M., MIDEEN, A.S., QUARAISHI, M.A, 1994; F, ZUCCHI, TRABANELLI, G., MONTICELLI, C, 1996). Deste modo, o metal age como um eletrófilo, uma vez que os centros nucleofílicos da molécula inibidora são normalmente heteroátomos com pares de elétrons livres que estão facilmente disponíveis para serem compartilhados, assim, formando uma ligação. As substâncias orgânicas mais utilizadas com essas características são aquelas que contêm átomos de oxigênio, nitrogênio e/ou enxofre em suas estruturas (STUPNISEK-LISAC, E., BRADA, A., MANCE, A, 2000; FANG, J., LI, JIE, 2002; AWAD, M. K., 2004). Assim, muitos desses inibidores orgânicos vêm sendo utilizados na inibição de corrosão metálica, em meio aquoso, principalmente em meio ácido.

Os inibidores orgânicos, em geral, são classificados como inibidores de adsorção, pois tem como fator primordial a sua adsorção na superfície do material com o objetivo de protegê-lo da corrosão (CRUZER, et al., 2011). Sua eficiência depende da qualidade do filme formado, sendo de fundamental importância o conhecimento de propriedades físicas e químicas, o mecanismo de ação dos inibidores e a natureza do meio e do metal a ser protegido (NETO, et al., 2004).

Os compostos orgânicos, avaliados como inibidores, possuem em sua estrutura heteroátomos como O, N e S presentes na estrutura dos compostos (Gerengi H, Solomon MM , Österrek S , Yıldırım A , GECE G , Kaya E, 2018).

Os inibidores que contêm N tendem a ser inibidores se tiver um alto peso molecular (contudo mantendo-se solúvel em água), contiver um grande número de átomos de nitrogênio e ligações NH (LI et al 1997). O mecanismo de inibição é consistente com adsorção ocorrendo devido a formação de ligação entre o hidrogênio da amina protonada com a superfície metálica. Os compostos orgânicos devem primeiramente substituir as moléculas da água sobre o metal (a energia de adsorção entre a água e o aço carbono é alta), com a ligação

ocorrendo em uma segunda etapa. Assim, se a concentração de amina for baixa, a velocidade de corrosão pode aumentar devido a não formação do produto intermediário, fato que reduz a eficiência do inibidor (DAMBORENEA et al, 1997).

Os inibidores que contém S se adsorvem em geral fortemente. Esta adsorção é por compartilhamento de elétrons, como é o caso da tiouréia, quando então se dá em toda a superfície. No processo de adsorção, o inibidor introduz carga negativa no metal que, segundo o princípio da eletroneutralidade, tenderá a manter seu estado de oxidação próximo de zero, através de dois processos: retrodoação de elétrons para o átomo de enxofre, ou redistribuição da carga para outras regiões do metal, como por exemplo, as regiões catódicas. No caso do enxofre, a retrodoação é favorecida visto que este elemento possui orbitais d compatíveis com os orbitais d do metal, reduzindo a carga residual positiva no enxofre e a carga residual negativa no ferro (DONNELLY et al, 1974).

Os inibidores que contem N ou O tendem a ser mais fracamente adsorvidos, de modo que são mais específicos em seu sítio de adsorção, em geral preferindo os sítios anódicos. Um fator que influi na adsorção é o tamanho da molécula, como exemplo, podem-se citar as aminas aromáticas, estas se adsorvem na superfície com uma fraca força de adsorção do próprio anel benzênico. Quanto maior a área ocupada pelos carbonos dos anéis, maior é a inibição.

Inibidores formados por moléculas auto-organizáveis, ou SAM (Self Assembly Monolayer), têm sido amplamente estudados, devido ao seu uso em pequena quantidade e melhor eficiência inibidora quanto à corrosão dos metais em meios agressivos, minimizando o impacto ambiental. A propriedade mais relevante das SAM's é a capacidade de organizar-se, resultando na formação de filmes uniformes na superfície de diferentes materiais. Esta molécula orgânica apresenta uma extremidade polar e outra apolar, o que permite a adsorção química em superfícies metálicas, bem como a interação com diferentes substâncias como aminoácidos. Os aminoácidos são empregados como inibidores de corrosão orgânicos por possuírem um heteroátomo e densidade eletrônica pi, que favorecem a adsorção na superfície metálica, além de ser de baixo custo e baixa toxicidade quando comparado ao cromo (VIOMAR, et al., 2009).

Muitas pesquisas têm apresentado aminoácidos como inibidores de corrosão em metais, devido a suas características estruturais favoráveis para atuarem como inibidor e baixo custo de produção.

SALEH et al 1972, estudou o efeito de compostos alifáticos, aromáticos e aminoácidos na dissolução do alumínio em meio de HCl 2 mol/l e NaOH 1,5 mol/l através de um método termométrico. Em ambos os meios os aditivos causaram um decréscimo na temperatura reacional máxima e uma correspondente redução no número de reações sendo que os aminoácidos mostraram-se melhores inibidores de corrosão do que os correspondentes compostos ácidos alifáticos, em meio de HCl, sugerindo que a adsorção ocorre através de ambos os grupos protonados $-\text{COOH}$ e $-\text{NH}_2$.

ABD-EL-NABEY et al 1985, e colaboradores fizeram um estudo eletroquímico do efeito de inibição da cisteína, cistina e metionina sobre a corrosão do aço carbono em 2 mol/l de H_2SO_4 . Uma inibição acima de 60% foi observada com uma concentração de aminoácido bem menor que 10^{-3} M. De acordo com esses pesquisadores, os aminoácidos agem como inibidores mistos e são adsorvidos na superfície do aço em 2 etapas, formando duas camadas da espécie adsorvida.

AKSÜT et al 1992, investigou o efeito inibidor de 13 aminoácidos com propriedades diferentes sobre a corrosão do níquel em meio de H_2SO_4 . Ele revelou que alguns aminoácidos inibiam a corrosão do níquel e outros aceleravam.

GOMMA et al 1994, utilizou aminoácidos para estudar potenciocineticamente, em diferentes temperaturas, o comportamento da corrosão do cobre em uma solução de 1 mol/l HCl. Foi observado que os aminoácidos causam uma mudança no potencial de corrosão na direção anódica e baixas densidades de corrente. Os resultados cinéticos mostraram que a temperatura e a estrutura molecular afetam a eficiência de inibição.

MORETTI et al 2002, estudou o triptofano como um inibidor de corrosão do cobre em meio aerado 0,5 mol/l H_2SO_4 e em uma faixa de temperatura de 20-50 °C por meio de polarização potenciodinâmica, espectrofotometria e gravimetria. Os resultados mostraram que o triptofano apesar de sofrer uma fotodegradação, durante seis meses de ensaio, a sua porcentagem de inibição de 80% não se altera.

ASHASSI-SORKHABI et al 2002, e colaboradores avaliaram o efeito de inibição da alanina, glicina e leucina contra a corrosão do aço em solução de 0,1 mol/l HCl através do método de polarização potenciodinâmica e as isotermas de adsorção foram investigadas por ensaio de perda de massa. Os aminoácidos apresentaram uma porcentagem de inibição em uma faixa que varia de 28 a 91 % e foi observado que o aumento da concentração a resistência a polarização aumentava diminuindo a taxa de corrosão e conseqüentemente a adsorção na superfície do metal foi maior dando uma maior proteção ao mesmo.

ZERFAOUI et al 2004, e colaboradores estudaram o efeito que a glicina, leucina, ácido aspártico, arginina e metionina no comportamento da corrosão do ferro puro em uma solução de ácido cítrico com pH 5 por meio de ensaio de perda de massa, polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica. Os resultados obtidos pelos pesquisadores mostraram que a metionina foi o melhor entre os aminoácidos estudados com uma eficiência de inibição de 96 % na concentração de 2.10^{-2} mol/l.

ZHANG et al 2005, e colaboradores fizeram um estudo comparativo do efeito de inibição sobre a corrosão do cobre em solução aerada de HCl entre o benzotriazol e dois aminoácidos, cisteína e alanina, utilizando medidas de perda de massa e técnicas eletroquímicas. Os resultados da polarização potenciodinâmica revelam que ambos os aminoácidos agiram como inibidores de corrosão anódicos, sendo que, a cisteína foi a mais eficiente. Os autores atribuíram isto a sua adsorção na superfície do cobre por meio do grupo mercapto que se encontra em sua estrutura.

BADAWY et al 2006, e colaboradores estudaram aminoácidos como inibidores de corrosão de uma liga Ni-Cu em meio aquoso de cloreto usando polarização e impedância eletroquímica para calcular a taxa de corrosão. Os resultados experimentais mostram que um simples aminoácido como a glicina pode ser usada como um eficiente inibidor de corrosão para ligas de Ni-Cu e a energia livre de adsorção da cisteína na liga de Cu-5Ni revela que uma adsorção física ocorre na superfície da liga.

SILVA et al 2006, e colaboradores estudaram o efeito da cisteína sobre a corrosão do aço inoxidável 304L em 1 mol/l de H_2SO_4 usando medidas de potencial de circuito aberto, curvas de polarização anódica, espectroscopia de impedância eletroquímica e microscopia eletrônica de varredura. Em altas concentrações de cisteína os potenciais de corrosão permanecem estabilizados em valores mais negativos. Uma região ativa foi observada nas curvas de polarização e os diagramas de impedância mostraram um arco indutivo em baixas frequências e uma menor resistência a polarização. Esses resultados indicam que a presença de altas concentrações de cisteína torna a superfície do aço inoxidável eletroquimicamente ativa, provavelmente dissolvendo a camada passiva e promovendo a dissolução anódica do aço.

GHASEMI et al 2006, avaliou o efeito da metionina, prolina e do triptofano na corrosão da liga quartenaria de Pb-Sb-Se-As em meio de H_2SO_4 através de medidas de perda de massa e polarização linear. O efeito da concentração e da temperatura foi investigado. A eficiência de inibição aumenta com o aumento da concentração. A prolina afeta a reação

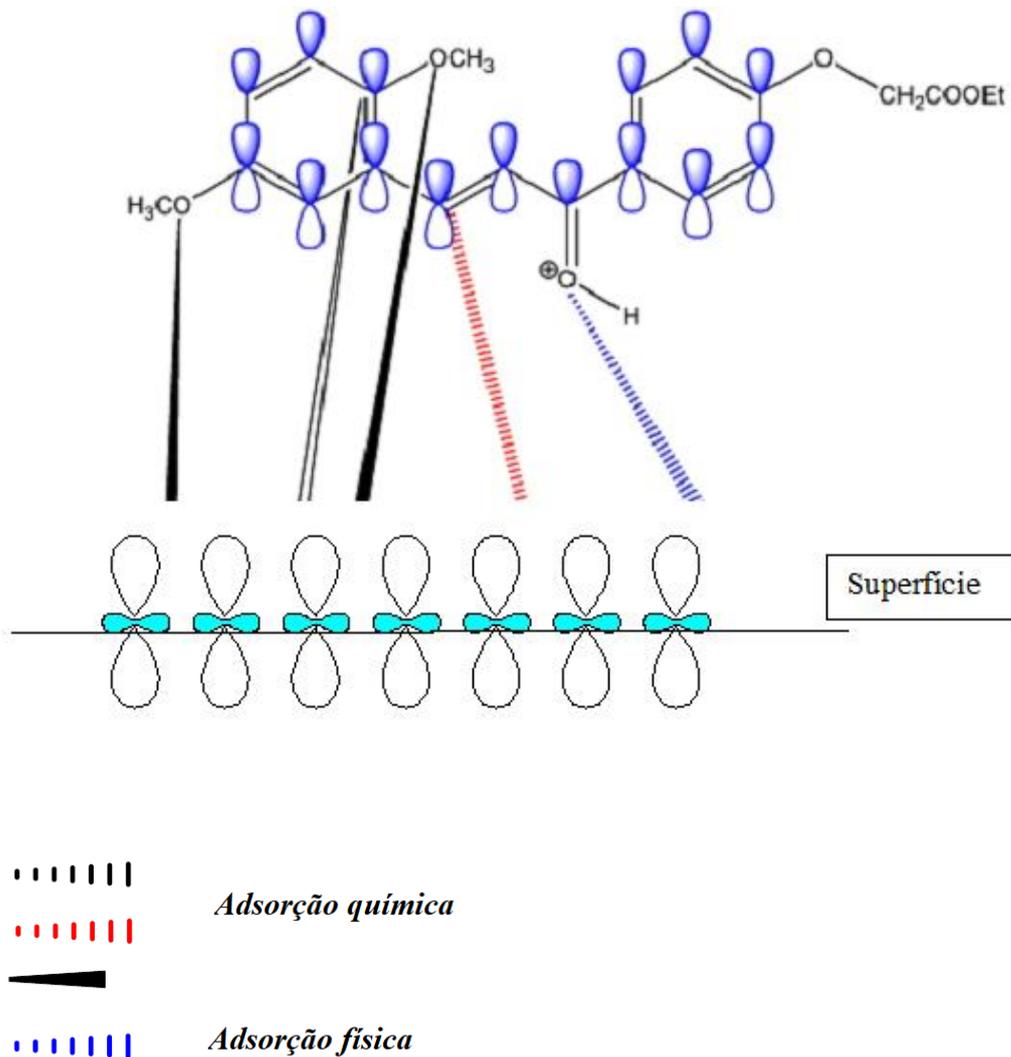
catódica, então age como inibidor catódico, enquanto o triptofano e a metionina afetam tanto a reação catódica como a anódica, portanto ambos atuam como inibidores misto.

4.4.1 - Mecanismo de ação

O mecanismo de ação dos inibidores orgânicos de corrosão é baseado na adsorção na superfície para formar película protetora que desloca a água da superfície metálica e protege contra a deterioração. Este processo não é de adsorção puramente física ou puramente química. A adsorção é influenciada pela estrutura química dos inibidores orgânicos, natureza e a distribuição de carga na molécula e tipo de meios agressivos (pH e / ou potencial do eletrodo). A adsorção física é baseada na interação eletrostática ou de Van der Waals entre o superfície de metal carregada e molécula inibidora carregada. Essas interações físicas ocorrem rapidamente, mas são facilmente rompidas por variações da energia ambiente. Adsorção química, ou quimiossorção, podem ser descritas como interações doador-receptor entre pares de elétrons livres do inibidor e o d-orbital do metal. Essas interações ocorrem lentamente por fortes ligações, com transferência ou compartilhamento de elétrons, com elevada energia de ativação (OLIVEIRA, et al., 2007).

O mecanismo de adsorção física pode ser observado na figura 5(a), enquanto que o de adsorção química na figura 5(b). A figura 5(b) apresenta um esquema que envolve a doação de elétrons livres do composto inibidor a orbitais *d* desocupados do metal, formando uma ligação covalente coordenada entre metal e inibidor, promovendo assim a adsorção na superfície metálica. Nessa descrição, somente os orbitais moleculares que apresentam maior sobreposição são considerados importantes. O orbital molecular de maior energia ocupado (HOMO, do inglês highest occupied molecular orbital) e o orbital molecular de menor energia vazio (LUMO, do inglês lowest unoccupied molecular orbital) (VAN SANTEN & NEUROCK, 1995).

Figura 5: Tipos de interação entre o inibidor e a superfície metálica.



Fonte: Adaptada de Hassane et al, 2017

Muitos compostos orgânicos são adsorvidos especificamente assumindo um mecanismo de orientação da adsorção. A densidade de elétrons dos compostos orgânicos tem fundamental importância no processo de adsorção do inibidor sobre a superfície metálica, tal que, compostos orgânicos contendo heteroátomos como nitrogênio (N), oxigênio (O), fósforo (P) e enxofre (S), bem como ligações triplas ou anéis aromáticos em sua estrutura molecular, são bastante difundidos como inibidores de corrosão (OLIVEIRA, et al., 2007).

4.5 - Aspectos moleculares de inibição - O estado da arte

A química quântica é uma ferramenta útil para a determinação de estrutura molecular e também elucidar sobre a estrutura eletrônica e reatividade dos compostos (GECE, 2008). Devido as análises que possibilita a química quântica tornou-se uma ferramenta importante para o estudo de inibidores de corrosão, pois através da avaliação de alguns parâmetros quânticos é possível avaliar a eficiência inibidora dos compostos.

A eficiência dos inibidores de adsorção está intimamente ligada à formação de um filme protetor sob a superfície metálica. A formação deste filme depende do tipo de interação que ocorre entre inibidor/metálica, que está fortemente ligado aos parâmetros estruturais do composto orgânico em estudo. Deste modo, é possível relacionar eficiência do inibidor com parâmetros estruturais visando identificar e explicar quais são os responsáveis pela eficiência de um composto. Os parâmetros estruturais (moleculares) são obtidos a partir de cálculos computacionais, com auxílio de programas, de modelagem molecular. Esta aplicabilidade é evidenciada na correlação existente entre a estrutura e a atividade dos compostos (BENTISS et al., 2003). Os parâmetros estruturais a serem considerados, pois influenciam na eficiência de um composto orgânico como inibidor de corrosão, são a densidade eletrônica que é um fator primordial, visto que é esta a região que está diretamente envolvida no processo de adsorção química. Quanto maior a densidade eletrônica no centro, mais fortemente ele se adsorverá na superfície metálica (EFIL; OBOT,2017). Assim um conjunto de compostos pode ser investigado por metodologia computacional, até mesmo antes dos procedimentos experimentais.

A escolha do cálculo computacional é devido a este apresentar vantagens sobre as técnicas experimentais, tais como menor custo e não serem afetado por quaisquer condições experimentais adversas. Além de fornecer informações sobre estado de transição e espécies instáveis, às vezes experimentalmente inacessíveis.

Os orbitais moleculares de fronteira são utilizados por vários pesquisadores para avaliar a eficiência de inibição (SASTRI et al., 1997; MACEDO et al., 2012 ;IBRAHIMI et al., 2017). As energias do *HOMO* (orbital molecular ocupado de mais alta energia) e *LUMO* (orbital molecular desocupado de mais baixa energia) influenciam no potencial de inibição, sendo que o *HOMO* é o orbital que poderia atuar como um doador de elétrons, uma vez que é o orbital mais externo (energia mais alta) com a presença de elétrons. O *LUMO* é o orbital que poderia agir como receptor de elétrons, uma vez que é o que tem menor energia dos orbitais livres, isso permitiria a acomodação de elétrons externos.

Logo a energia do HOMO mede o caráter elétron-doador de um composto e a energia do LUMO mede o caráter elétron-aceitador. Destas propriedades, duas características importantes podem ser observadas: quanto maior a energia do *HOMO*, maior a capacidade elétron-doadora (composto estudado como inibidor orgânico tem boa tendência em doar elétrons) e, quanto menor a energia do *LUMO* menor será a resistência para aceitar elétrons (o substrato tem maior facilidade em receber elétrons do inibidor orgânico) (CONTRERAS, et al., 1999).

Quanto mais elevada a energia do *HOMO* do inibidor, mais facilmente os elétrons podem ser doados aos orbitais desocupados do metal, promovendo a adsorção química. Assim, em geral, quanto menor for a diferença de energia entre o *HOMO* e o *LUMO*, maior será o potencial de inibição. A partir dessas informações se podem obter o potencial de ionização, afinidade eletrônica, dureza e polarizabilidade da molécula e então correlacionar com a eficiência de inibição (DEHDAB M. et al 2015).

Outro parâmetro importante é a quantificação do grau de interação entre a molécula do inibidor e a superfície metálica, denominada energia de adsorção, a qual é calculada como a diferença entre a energia do complexo metal-inibidor e a energia das moléculas em separação infinita, conforme mostrado na equação 4.9

$$E_{ADS} = E_{\text{inibidor/Aglomerado}} - (E_{\text{inibidor}} + E_{\text{Aglomerado}}) \quad \text{(Equação 4.9)}$$

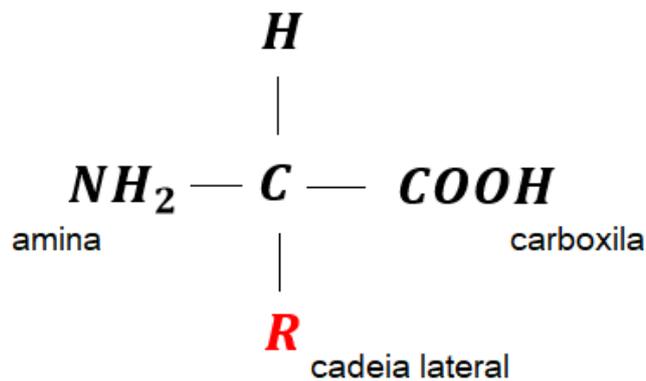
Sendo o termo E_{ADS} representa a energia de adsorção, $E_{\text{inibidor/Aglomerado}}$ é a energia do conjunto inibidor adsorvido no aglomerado metálico; E_{inibidor} e $E_{\text{Aglomerado}}$ são as energias do inibidor e do aglomerado separadamente.

4.6 - Aspectos estruturais dos Aminoácidos

Os aminoácidos formam uma importante classe de compostos orgânicos, que estão ganhando destaque na área dos inibidores orgânicos de corrosão, pois são uma classe de compostos atóxicos que são completamente solúveis em meio aquoso e produzidos facilmente com um alto grau de pureza a baixo custo (SALGUI, R., et al, 2003; ASHASSI-SORKHABI, H., MAJIDI, M.R., SEYYEDI, K., 2004; MATOS, J.B. et. al, 2004) e possuem grupos polares na estrutura molecular, que os tornam aptos a serem utilizados como inibidores de corrosão em meio aquoso substituintes dos íons cromatos.

Os aminoácidos são compostos quaternários constituídos de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio podendo as vezes conter enxofre. A estrutura geral é caracterizada por um carbono opticamente (carbono α) ativo que se liga a um grupamento amina, uma carboxila e a um átomo de hidrogênio. O carbono α é ligado a um hidrogênio e a uma cadeia lateral, que é representada pela letra R na figura 6 é apresentado a estrutura geral dos aminoácidos (CAMPBELL, Mary K., 2006).

Figura 6 : Estrutura geral dos aminoácidos.



Fonte : Próprio (2018).

O ligante genericamente chamado de R é a cadeia lateral dos aminoácidos e define uma série de características dos aminoácidos, tais como polaridade e solubilidade. O R também é responsável pela classificação dos aminoácidos, onde os mesmos são classificados quanto ao radical como:

- (a) apolares, apresentam grupos de hidrocarbonetos apolares ou modificados.
- (b) polares neutros, apresentam grupos que tendem a formar ponte de hidrogênio.
- (c) ácidos, apresentam grupos com carboxilas.
- (d) básicos, apresentam grupos com aminas.

O grupo substituinte contido na cadeia lateral é importante, pois as estruturas dos compostos a serem utilizados como inibidores de corrosão são fundamentais para a sua eficiência para tal função. Avaliando a estrutura dos aminoácidos, o grupo amina e carboxila presentes nas estruturas moleculares dos aminoácidos conferem aos mesmos um caráter básico e ácido, respectivamente. Por isso os aminoácidos apresentam um caráter anfótero, ou seja, reagem tanto com ácidos como com bases. Essa característica torna-se importante, pois

dependendo do meio na qual se encontra o aminoácido, ele pode encontrar-se com uma estrutura diferente e assim proporcionar formas diferentes de inibição ao material. (VOET, D., VOET, J., PRATT, C. W, 2014).

4.7 - Aspectos do Substrato Metálico

O aço SAE 1020 é um dos aços ao carbono mais comumente utilizado pois possui excelente relação custo-benefício comparado com aços ligados, que possuem em sua composição química elementos de liga tais como Mg, Cr, Mo entre outros que lhes conferem propriedades mecânicas e/ou químicas especiais. Mas essa melhoria da composição obtida com elemento de liga vem associado a um alto custo de produção (CALLISTER, W. D., 2002). Com relação ao SAE 1020, o mesmo possui excelente conformabilidade e soldabilidade, o que possibilita uma gama de aplicações como engrenagens, eixos, virabrequins, pinos guia, anéis de engrenagem, colunas, catracas, capas, tubos entre outros. Com relação a sua composição química é um aço carbono constituído basicamente de Ferro, Carbono (C) e Manganês (Mn). Outros elementos na composição química, como Enxofre (S) e Fósforo (P), são residuais do processo de fabricação. Na tabela 1 segue a composição do SAE 1020 conforme norma SAE J1397.

Tabela 1: Composição Química do SAE 1020, conforme norma

Elemento	Concentração
% C	0,18 – 0,23
% Mn	0,3 – 0,6
% P	0,03 (máx.)
% S	0,05 (máx.)

Fonte: SAE-J1397 Maio 92

4.8 – Técnicas de Estudo da Atividade Anticorrosiva

Várias técnicas são utilizadas para caracterizar a atividade de um determinado meio corrosivo, estudar o mecanismo do processo de corrosão e a eficiência dos inibidores de corrosão aplicados. As técnicas de ensaio de corrosão podem ser divididas em três grupos: Ensaios de Laboratório, Ensaio de Campo e Ensaio de Serviço. Entre estes, os ensaios de laboratório são os mais frequentemente usados e sua característica marcante é que amostras especialmente preparadas são testadas sob condições artificiais e controladas. Estas condições

são escolhidas para acelerar o processo de corrosão e obter resultados tão rapidamente quanto possível. Dentre estas técnicas destacam-se os ensaios de Perda de Massa, as Técnicas Eletroquímicas, a Microscopia Eletrônica de Varredura (*MEV*), a Determinação do Potencial Quelante e a Modelagem Molecular.

No presente estudo as técnicas utilizadas foram a Modelagem Molecular aliada a ensaios eletroquímicos. Na sequência será realizada uma abordagem geral sobre as técnicas que serão utilizadas no estudo.

4.8.1 – Modelagem Molecular

A Modelagem Molecular vem se destacando como ferramenta importante no estudo da correlação entre estrutura molecular e eficiência de inibição da corrosão (KHALED, 2008). Por meio desta técnica, vários cálculos relacionados a estrutura molecular e eletrônica podem ser realizados, originando um leque de informações, possibilitando a discussão e análise de diversos fenômenos sobre determinado sistema.

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

4.8.1.1 - Teoria do Funcional da Densidade (TFD)

O modelo do funcional da densidade fornece uma abordagem alternativa no tratamento das correlações em sistemas polieletrônicos. A Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory, TFD*) é uma alternativa para o problema da correlação eletrônica.

Teoria do Funcional de Densidade emergiu no século passado tornando-se uma alternativa ao método Hatree-Fock (ZIEGLER, 1991) correlacionando o modelo de orbital molecular à solução aproximada da equação de Schrödinger para sistemas multieletrônicos. Assim os métodos *ab-initio* e semi-empíricos dão lugar ao Método do Funcional da Densidade no estudo de propriedades do estado fundamental de sistemas moleculares, como estruturas moleculares, campo de força e frequências, atribuições de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), *Electron Paramagnetic Resonance* (Espectroscopia de ressonância

Paramagnética), espectro de Ultravioleta e estruturas de estado de transição. A grande vantagem da TFD (MAITLIS, 2004) sobre os métodos *ab initio* padrões está no ganho em velocidade computacional e espaço em memória.

Embora as origens da teoria do Funcional da densidade remontem aos trabalhos de Thomas, Fermi, Dirac e Wigner esta teoria só ganhou impulso após a publicação dos teoremas de Kohn e Hohenberg, onde provaram o teorema, que diz que a energia E_0 e todas as propriedades do estado fundamental de um sistema ficam univocamente determinadas pela densidade eletrônica do estado fundamental. Diz-se que a energia é um funcional da densidade, dada pela equação:

$$E_0 = E_0[\rho] \quad \text{(Equação 4.9)}$$

Conhecendo-se a densidade $\rho(r)$ do estado eletrônico fundamental, pode-se, em princípio, calcular todas as propriedades do sistema, inclusive sua energia. Entretanto, o teorema de Hohenberg e Kohn não nos diz como calcular E_0 a partir da densidade, e nem mesmo como achar a densidade sem primeiro calcularmos a função de onda. O objetivo dos métodos de TFD é o de elaborar um funcional que liguem a densidade eletrônica à energia do sistema. Para atingir tal objetivo, a energia do sistema é dividida em três partes (ZIEGLER, 1991; MAITLIS, 2004). Como descrito na equação

$$E_0[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad \text{(Equação 4.10)}$$

Onde T é a energia cinética, E_{ne} é a energia de atração elétron-núcleo e E_{ee} é a energia de repulsão intereletrônica (o termo de repulsão internuclear é uma constante na aproximação de Born-Oppenheimer).

A energia E_{ee} é dividida em duas partes, uma parte coulombiana $J[\rho]$ e uma parte de troca $K[\rho]$, incluindo-se correlações implicitamente nos dois termos.

As primeiras tentativas de dedução de funcionais para a energia cinética e a energia de troca consideraram um gás homogêneo de elétrons, sem interação, e de densidade ρ . Este é um sistema hipotético, eletricamente neutro, de volume infinito, e constituído de um número infinito de elétrons, movendo-se num espaço através do qual a carga positiva é distribuída de forma contínua e uniforme.

A chave para o uso dos métodos TFD em química computacional é a introdução de orbitais para expressar a densidade, como mostrado por Kohn-Sham (ZIEGLER, 1991; MAITLIS, 2004).

Kohn-Sham (KS) notaram que o problema do modelo TFD era a descrição bastante insatisfatória do funcional ligado à energia cinética T . A ideia deles (KS) foi a de dividir o funcional T em duas partes, uma que pode ser calculada exatamente, e um pequeno termo de correção. Para tanto, tem-se que supor que o hamiltoniano do sistema possa ser escrito na forma dada pela equação 4.11:

$$H = T + V_{\text{ext}}(\lambda) + \lambda V_{\text{ee}} \quad \text{(Equação 4.11)}$$

Onde $0 \leq \lambda \leq 1$, se $\lambda = 1$, $V_{\text{ext}} = V_{\text{ne}}$, se $\lambda \neq 1$, admite-se que $V_{\text{ext}}(\lambda)$ possa ser ajustado de forma que a mesma densidade seja obtida para o caso onde $\lambda = 1$ (sistema real) e para $\lambda = 0$ (sistema de elétrons que não interagem).

Para $\lambda = 0$, fazendo uso da aproximação de Born-Oppenheimer, a equação de Schrödinger, para um sistema de N elétrons, na ausência do potencial de interação intereletrônico, fornece um conjunto de orbitais $\{\phi_i\}$. Uma função antissimétrica pode então ser construída com esses orbitais. Neste caso, a energia exata é dada pela equação 4.12:

$$T_S[\rho] = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad \text{(Equação 4.12)}$$

No caso real, onde $\lambda = 1$, a equação acima é apenas uma aproximação. O principal ponto na teoria de Kohn-Sham é o cálculo da energia cinética num modelo de elétrons que não interagem. Os elétrons interagem uns com os outros, de forma que T_S seja pequena o suficiente para ser absorvida num termo de correção de troca-correlação, gerando uma equação geral para a energia, dada por:

$$E_{\text{TFD}}[\rho] = T_S[\rho] + E_{\text{ne}}[\rho] + J[\rho] + E_{\text{XC}}[\rho] \quad \text{(Equação 4.13)}$$

Se igualado a equação (4.13) à energia exata, tem-se a definição de energia de troca-correlação como sendo à parte que permanece após a subtração da energia cinética dos elétrons que não interagem e os termos de energia potencial E_{ne} e J :

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ce}[\rho] - J[\rho]) \quad \text{(Equação 4.13)}$$

Onde o primeiro termo entre parênteses é a energia cinética de correlação, enquanto o segundo é a energia potencial de correlação e troca. Vale a pena ressaltar que é a energia de troca a parcela que contribui mais para a E_{XC} . O problema da teoria do funcional de densidade consiste, então, de derivar formulas adequadas para o termo de correlação-troca.

Partindo da hipótese do conhecimento do funcional para E_{XC} e que este esteja disponível, a densidade pode ser descrita por um conjunto de orbitais ϕ_i , dada pela equação 4.14.

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N n_i |\phi_i|^2 \quad \text{(Equação 4.14)}$$

Deseja-se saber qual é o conjunto de orbitais ortogonais que minimiza a energia do sistema. Uma vez que $T[\rho]$ e $E_{XC}[\rho]$ dependem da densidade, e esta dos orbitais, a determinação dos orbitais ótimos requer um processo iterativo, que leva às equações de Kohn-Sham apresentado na equação 4.15.

$$h^{KS} \phi_i^{KS} = \varepsilon_i^{KS} \phi_i^{KS} \quad \text{(Equação 4.15)}$$

Onde $h^{KS} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{efet}$, com V_{efet} dado por:

$$V_{efet} = V_{ne}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}') d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} + V_{XC}(\vec{r}) \quad \text{(Equação 4.16)}$$

Os autovalores ε_i^{KS} do operador de KS podem ser associados com as energias dos orbitais ϕ_i^{KS} , da mesma forma que no método Hartree-Fock, e a energia do orbital de mais alta energia seria o primeiro potencial de ionização (com sinal trocado). Isto se a forma exata do funcional de troca-correlação fosse conhecida. Como este não é o caso nos cálculos reais, onde a expressão de E_{XC} é aproximada, as energias orbitais não têm exatamente o mesmo significado físico que as correspondentes obtidas pelo método Hartree-Fock.

Os orbitais KS podem ser obtidos numericamente ou representados numa base de funções matemáticas fixas, tal como no método HF. O esquema KS permite calcular a densidade eletrônica do estado fundamental. Todas as outras propriedades do sistema podem ser calculadas desde que os funcionais da densidade eletrônica apropriada sejam conhecidos.

A parte mais difícil para resolver às equações KS é determinar o funcional de troca-correlação (ZIEGLER, 1991; MAITLIS, 2004), uma vez que a forma analítica exata do potencial de troca-correlação não é conhecida. Muitos trabalhos têm sido devotados ao desenvolvimento e teste das diferentes aproximações dos funcionais de troca-correlação. A aproximação da densidade local baseada no modelo de gás homogêneo de elétrons, a aproximação do gradiente generalizado (GGA), o funcional LAP (Laplaciano), que usa a densidade de energia cinética e o Laplaciano da densidade eletrônica, são alguns dos funcionais de troca-correlação mais usados no cálculo de estrutura eletrônica.

Os funcionais híbridos que incluem parte da energia de troca exata (termo de troca do método de Hartree - Fock) têm sido amplamente utilizados principalmente no estudo de sistemas orgânicos.

A diferença entre os métodos de TDF reside, então, na escolha da forma funcional da energia de correlação-troca.

Existe pouca informação teórica sobre como escolher tais funcionais, de modo que diferentes potenciais têm sido propostos. As formas funcionais têm sido frequentemente descritas para exibirem certo comportamento limite, como por exemplo, o de incluir o limite do gás homogêneo, e para ajustarem parâmetros de forma a reproduzirem dados experimentais precisos. O melhor funcional deve ser estabelecido pela comparação com dados experimentais ou cálculos mecânicos-quânticos de elevado nível.

No método de densidade local (LDA ou LSDA) (ZIEGLER, 1991; MAITLIS, 2004), admite-se que a densidade pode ser localmente tratada como um gás homogêneo de elétrons, ou seja, que a densidade é uma função que varia muito suavemente. Neste modelo, os termos de troca e correlação funcional provêm da solução (numérica) exata de um gás polieletrônico de densidade uniforme. É uma representação simplificada do potencial de troca-correlação com caráter local, modelos mais simples e são referidos como modelos SVWN Slater, Vosko, Wilk, Nusair (SVWN).

No modelo LDA, o funcional apresenta alguns problemas quando aplicados a sistemas reais, e tentativas para melhorá-lo têm sido propostos introduzindo correlações não-locais, com a finalidade de diminuir a energia dada pela LDA para sistemas onde apresentam densidade eletrônica não homogênea.

Em casos mais gerais, onde as densidades ρ^α e ρ^β não são iguais, a aproximação LDA tem sido abandonada em favor da aproximação da densidade de spin local LSDA. Com as deficiências do LDA, o modelo pode ser melhorado introduzindo-se uma dependência explícita do gradiente da densidade eletrônica com a própria densidade, assim, a aplicação de correções não locais sobre os sistemas se faz necessária. As primeiras correções não locais foram baseadas em gradientes, como a aproximação generalizada por gradiente GGA ou métodos não locais.

A melhora nos modelos LSDA está em considerar o gás não homogêneo como modelo básico. Para tanto, deve-se fazer com que E_X e E_C dependam não somente da densidade, mas também do seu gradiente.

Dentro desta aproximação os potenciais de troca-correlação mais utilizados são:

- Potencial de troca de Becke-88
- Potencial de correlação de Lee, Yang e Parr
- Potencial de troca e correlação de Perdew-Wang.

Além destes, existem os métodos que incluem a energia de troca exata, e são frequentemente chamados de métodos híbridos. Os métodos híbridos apresentam uma combinação de densidade local (LSDA) e um termo de correção pelo gradiente, incluindo também o termo de troca de Hatree-Fock no cálculo do funcional.

4.8.1.2 – Calculo com solvente

Nos modelos contínuos de solvatação, o solvente é representado implicitamente por um contínuo infinito, definido por propriedades macroscópicas características do meio. Desta forma, não há estrutura do solvente definida (YU, 1988).

O modelo contínuo de solvatação mais popular é o PCM (“Polarizable Continuum Model”) ou modelo do contínuo polarizável desenvolvido no grupo de Jacopo Tomasi (CAMMI R e TOMASSI J, 1995 – TOMASI J e PERSICO M, 1995)) no início da década de 80, ele descreve o soluto de forma quântica, no qual se determina por diferenciação numérica o potencial da superfície, enquanto que de forma auto-consistente, se integra o solvente junto com o potencial da superfície. Assim, o soluto é representado por uma distribuição de cargas (calculada quanto-mecanicamente) e o solvente continua representado por um dielétrico contínuo. A distribuição de cargas do soluto polariza o dielétrico ao seu redor e induz novas cargas aparentes sobre a superfície da cavidade que envolve o soluto. Essas cargas induzidas geram o campo de reação que é introduzido no hamiltoniano

molecular do soluto como uma perturbação. A diversificação deste modelo com várias modificações ao longo dos anos, fez com que ele se tornasse conhecido como PCMs, no plural. Estes modelos contemplam, além dos efeitos eletrostáticos, as contribuições de cavitação, dispersão e repulsão. Além disso, permitem a criação de cavidades mais flexíveis à simetria da molécula o que aumenta a aplicabilidade destes métodos. Existem outros métodos de solvatação implícita, se diferenciam pela criação da cavidade e pela descrição do potencial eletrostático de interação soluto-solvente.

O modelo CPCM é utilizado para melhorar a energia livre de solvatação e a geometria das moléculas envolvidas em mecanismos de reações e interações químicas.

4.8.2 - Determinação do potencial de corrosão

O potencial de corrosão, E_{corr} , corresponde ao potencial de eletrodo desenvolvido naturalmente quando a amostra está imersa na solução eletrolítica. Para fazer a medida direta deste potencial, com relação a um eletrodo de referência, é necessário utilizar um multímetro de alta impedância acoplado a um registrador, que geralmente é um computador (MENNUCCI, 2006).

O eletrodo de trabalho é constituído do metal cujo potencial de corrosão será medido. O conhecimento do valor do potencial de corrosão pode fornecer informações importantes tanto em aplicações práticas de técnicas de proteção contra a corrosão, como em investigações de processos corrosivos (WOLYNEC, 2003).

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

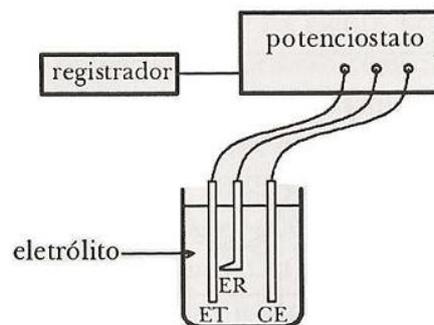
4.8.3 - Polarização Potenciodinâmica

O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal, em um potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão, é de interesse tanto prático quanto teórico. Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial diferente do potencial de corrosão é necessário fazer uso de um equipamento eletrônico denominado potenciostato, em que é possível medir a corrente (i) resultante da polarização e registrá-la em função do potencial,

por meio de um computador. Assim, podem-se obter as curvas de polarização experimentais, que representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a corrente correspondente medida no potenciostato (WOLYNEC, 2003).

A técnica de polarização consiste na aplicação de sobretensões em relação ao E_{corr} , exercendo-se assim uma polarização nesse metal. Na polarização potenciodinâmica varia-se continuamente o potencial de eletrodo E e registra-se a variação de ΔI (WOLYNEC, 2003). A figura 7 mostra o arranjo esquemático para obtenção das curvas de polarização.

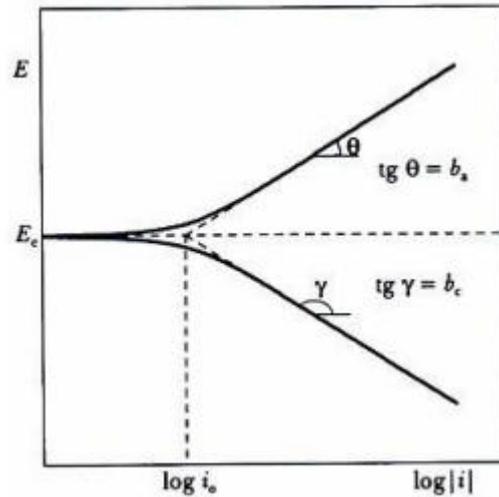
Figura 7: Arranjo esquemático para obtenção das curvas de polarização. ET = eletrodo de trabalho, ER = eletrodo de referência e CE = contra-eletrodo.



Fonte: WOLYNEC, 2003

As curvas de polarização fornecem informações importantes a respeito do mecanismo do eletrodo no eletrólito, tais como os coeficientes anódicos (b_a) e catódicos (b_c) de Tafel e as densidades de corrente de corrosão (i_{corr}), sendo i_a a densidade de corrente anódica e i_c a densidade de corrente catódica. Como a equação de Tafel é de natureza logarítmica, as curvas de polarização devem ser representadas em um gráfico E vs. $\log |Ai|$, para facilitar a obtenção de i_{corr} , determinado através da extrapolação da reta de Tafel até o E_{corr} (MENNUCCI, 2006), como mostra a figura 8.

Figura 8: Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão.



Fonte: WOLYNEC,2003.

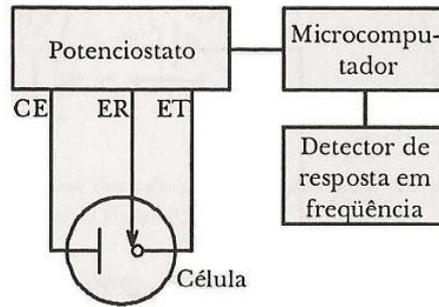
4.8.4 - Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

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

A Espectroscopia de Impedância Eletroquímica consiste em aplicar um potencial de corrente alternada com diferentes valores de frequência ao material de análise e medir a resposta de corrente ao potencial aplicado (WOLYNEC, 2003). Através do uso desta técnica os processos que acontecem na interface metal/eletrólito, como a adsorção e a resistência à transferência de carga podem ser identificados, permitindo assim a estimação da eficiência de um inibidor.

As medidas de impedância em sistemas eletroquímicos são feitas de acordo com o sistema mostrado na figura 9.

Figura 9: Sistema típico para medidas de impedância em sistemas eletroquímicos



Fonte: WOLYNEC, 2003.

Neste sistema, a aplicação da corrente alternada à célula eletroquímica é feita através de um potenciostato. A corrente alternada, com uma dada frequência, é programada pelo microcomputador e aplicada ao eletrodo de trabalho através do potenciostato. A resposta do eletrodo é recebida pelo detector de resposta em frequência, que encaminha os dados ao microcomputador.

O método de impedância eletroquímica apresenta algumas vantagens em relação às técnicas de corrente contínua, como a possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade.

Esta técnica também permite calcular a eficiência do inibidor de corrosão, que é dada por:

$$\% \text{ eficiência do inibidor} = 100 \left(1 - \frac{\frac{1}{R_{tc}}}{\frac{1}{R_{tc0}}} \right) \quad \text{(Equação 4.17)}$$

No modelo, a resistência á transferência de carga, R_{tc} e a resistência da solução, R_s são representados como resistores.

5 – Materiais e Métodos

Nesta seção será tratado os métodos e materiais aplicados ou utilizados para a obtenção dos dados necessários para avaliação da eficiência inibidora de aminoácidos para corrosão do Fe em meio ácido HCl 1 mol/l.

No presente trabalho foi utilizado método teórico do cálculo computacional utilizado o método da Teoria do Funcional de Densidade (TFD) com os funcionais B3LYP e BPW91 com um conjunto de base 6-311G, através dos programas *Gaussian 09 W* (FORESMAN,1996) e *GausView 5.0.9* (FORESMAN,1996) para sistemas Windows, visando caracterizar quanticamente os aminoácidos Cys e Ala em suas formas gasosas e com solvente (ácido clorídrico) com finalidade de associar lhes propriedades anticorrosivas. Os cálculos realizados com solvente utilizou-se o método CPCM (método contínuo de solvente). Aliado a metodologia teórica foram utilizado as metodologias experimentais dos ensaios de Potencial de Circuito Aberto, Impedância Eletroquímica e Polarização Potenciodinâmica avaliando a eficiência da Cys e Ala em diferentes concentrações (0,1, 0,01 e 0,001 mol/L) para o substrato metálico de aço SAE 1020 em meio ácido HCl 1 mol/l.

5.1 – Metodologia Teórica

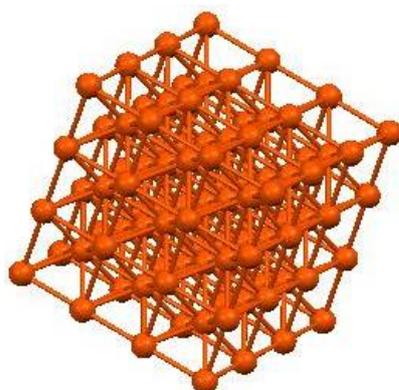
5.1.1 - Obtenção dos compostos

Os modelos de aglomerados são frequentemente usados para o estudo das interações entre átomos ou moléculas e superfícies de metais de transição. A quimissorção pode ser considerada como um fenômeno local e interações de escala longa podem ser desprezados, desta forma, pequenos aglomerados podem ser modelados.

5.1.1.1 – Aglomerado de Ferro

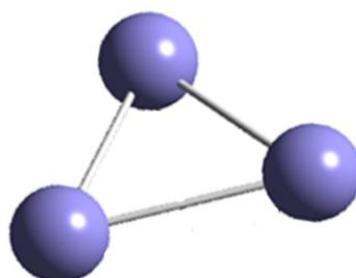
Na primeira parte deste trabalho, foi realizado a construção do aglomerado de Ferro, que foi tratado neste estudo como substrato, a partir de suas estruturas cristalinas, apresentada na figura 10, da qual se retirou a estrutura de uma célula cristalina CCC de onde extraiu-se um aglomerado com três átomos de Ferro o qual pode ser visto na figura 11:

Figura 10: Representação do aglomerado de ferro.



Fonte: Próprio (2014) .

Figura 11: Aglomerado de Ferro



Fonte: Próprio (2014)

Em seguida foi realizada a construção das estruturas dos aminoácidos e aminoácidos com substrato com programa *GausView 5.0.9* e posteriormente foi realizado os cálculos para ambos os modelos, aminoácidos e aminoácido com substrato, como o programa *Gaussian 09 W*, afim de se obter os parâmetros quântico HOMO e LUMO.

5.1.2 - Cálculos Single Point

A partir das geometrias construídas para o substrato e para os compostos orgânicos, variou-se para os funcionais de densidade a multiplicidades de spins ($2S+1$), através de cálculos *Single Point*. Os cálculos foram realizados com os funcionais B3LYP e BPW91. O cálculo de multiplicidades de spin foi realizado utilizando o programa *Gaussian 09 W* (FORESMAN, 1996)

O objetivo dessa etapa consistiu na identificação da multiplicidade de spin com maior estabilidade, que está relacionada à menor energia obtida em escolher qual a melhor

para o cálculo da estrutura do substrato. Onde estudou-se as multiplicidades 1,3,5,7,9,11,13,15,17,19 e 21 com ambos os funcionais afim de identificar a menor associada a cada funcional.

5.1.3 - Cálculos de parâmetros eletrônicos quânticos

Teoria do funcional de densidade (TFD) tem sido amplamente usado na descrição do mecanismo entre a superfície metálica e o inibidor e também é recomendada para o estudo da reatividade química e seletividade das moléculas (SENET P,1997). De acordo com o teorema de (KOOPTMAN,1933), o potencial de ionização (I) e de afinidade eletrônica (A) dos inibidores serão calculados usando as equações 5.1 e 5.2:

$$I = -E_{HOMO} \quad \text{(Equação 5.1)}$$

$$A = -E_{LUMO} \quad \text{(Equação 5.2)}$$

A energia *HOMO* elevada corresponde à molécula mais reativa nas reações com eletrófilos (espécie que possui afinidade com a outra espécie doadora, receptor), enquanto menor energia do *LUMO* é essencial para reações moleculares com nucleófilos (possui par de elétrons disponível para a doação, doador) (CONTRERAS, et al 1999)

A diferença de energia *HOMO* - *LUMO*, também chamado de *GAP*, indica que quanto menor a diferença energética do *HOMO/LUMO*, maior a eficiência de inibição de corrosão. Com base no *HOMO*, *LUMO* e *GAP* também será possível determinar qual dos funcionais será mais indicado para o estudo.

Eletronegatividade (χ) será estimada usando a equação 5.3:

$$\chi = \frac{I+A}{2} \quad \text{(Equação 5.3)}$$

Dureza química (η), é definido por Ralph Person (PEARSON 1988), como sendo uma espécie menos polarizável que poderá ser obtida a partir da equação 5.4:

$$\eta = \frac{I-A}{2} \quad \text{(Equação 5.4)}$$

A fração de elétrons transferidos (ΔN) a partir da molécula de inibidor para o átomo metálico pode ser calculada de acordo com a teoria de Pearson (PEARSON 1988).

Para uma reação de dois sistemas com diferentes eletronegatividades (como uma superfície metálica e uma molécula inibidora) o seguinte mecanismo acontecerá: o fluxo eletrônico ocorrerá a partir da molécula com a eletronegatividade menor para a de maior

valor, até que os potenciais químicos sejam os mesmos. Para este cálculo será utilizada a equação 5.5 (SASTRI e PERUMAREDDI, 1997):

$$\Delta N = \frac{\chi_{Fe} - \chi_{inh}}{2(\eta_{Fe} + \eta_{inh})} \quad \text{(Equação 5.5)}$$

Onde χ_{Fe} e χ_{inh} denotam a eletronegatividade absoluta do ferro e da molécula inibidora, respectivamente. η_{Fe} e η_{inh} denotam a dureza absoluta do ferro e da molécula inibidora, respectivamente. De modo a calcular a fração de elétrons transferidos, o valor teórico para a eletronegatividade da massa de ferro e de $\chi_{Fe} = 7,0$ eV (SASTRI e PERUMAREDDI, 1997) e uma dureza global de $\eta_{Fe} = 0$, assumindo, para um volume metálico, $I = A$ (DEWAR e THIE, 1977). A diferença de eletronegatividade dirige a transferência de elétrons e a soma dos parâmetros de dureza atua como uma resistência (PEARSON, 1988).

De acordo com o modelo de transferência de carga simples para doação e retro doação de cargas proposto recentemente por Olivares et al. (Olivares, 2006), um processo de retro doação eletrônica pode estar ocorrendo e rege a interação entre a molécula inibidora e a superfície do metal. O conceito estabelece que, se ocorrerem ambos os processos, ou seja, transferência de carga para a molécula e retro doação da molécula, a variação de energia é diretamente proporcional ao grau de dureza da molécula, tal como indicado na equação 5.6:

$$\Delta E_{retrodoação} = -\frac{\eta}{4} \quad \text{(Equação 5.6)}$$

O $\Delta E_{retrodoação}$ implica que quando $\eta > 0$ e $\Delta E_{retrodoação} < 0$ a transferência de carga para uma molécula, seguido de uma retro doação da molécula, é favorecida energeticamente. Neste contexto, é possível comparar a estabilização entre as moléculas inibidoras, uma vez que haverá uma interação com o mesmo metal. É esperado que irá diminuir à medida que a dureza aumenta.

Eletronegatividade, dureza e maciez têm provado ser muito úteis quantitativamente na teoria de reatividade química.

5.1.4 - Obtenção da Energia de Adsorção

A energia de adsorção será calculada através da diferença entre a energia do complexo, e a energia das moléculas em separação (ARANDA, 2001), conforme equação:

$$E_{ADS} = E_{inibidor/substrato} - (E_{inibidor} + E_{Aglomerado}) \quad \text{(Equação 5.7)}$$

Vale ressaltar que os cálculos foram realizados sem erro de correção de base.

5.1.5 - Cálculo do índice de Fukui

Baseado nos teoremas de Hohenberg e Kohn (P. Hohenberg and W. Kohn, 1964) esta teoria tem como ponto central a função de densidade de eletrônica $\rho(r)$, contendo todas as informações sobre propriedades do estado fundamental e molecular. A função de Fukui está relacionada ao conceito de orbitais moleculares de fronteira de Fukui (FMO). A função de Fukui (FF) fornece informações sobre a reatividade local da molécula e, como tal, fornece um sistema para a compreensão de reações químicas. Estes valores correspondem aos descritores qualitativos de reatividade de diferentes átomos na molécula.

Na realidade, a função de Fukui pode ser usada para medir a reatividade em relação a um ataque nucleofílico, eletrofílico ou mesmo frente a um reagente radicalar. O método de Fukui prevê que o local da reação eletrofílica, no caso, em uma molécula onde a densidade relativa do HOMO é elevada, e para uma reação nucleofílica a densidade a densidade relativa do LUMO é elevada. Ou seja, elevados valores de f_k^+ indicam o sítio onde se contém átomos aceitadores de elétrons e para altos valores de f_k^- são indicados sítios formados por átomos doadores de elétrons. As cargas que serão utilizadas para este cálculos foram às cargas de Hirshfeld.

$$f_k^+ = q_k(N+1) - q_k(N) \quad \text{Equação (5.8)}$$

$$f_k^- = q_k(N) - q_k(N-1) \quad \text{Equação (5.9)}$$

Onde: $q(N)$ = carga calculada no átomo k na molécula neutra

$q(N+1)$ = carga calculada no átomo k na molécula aniônica

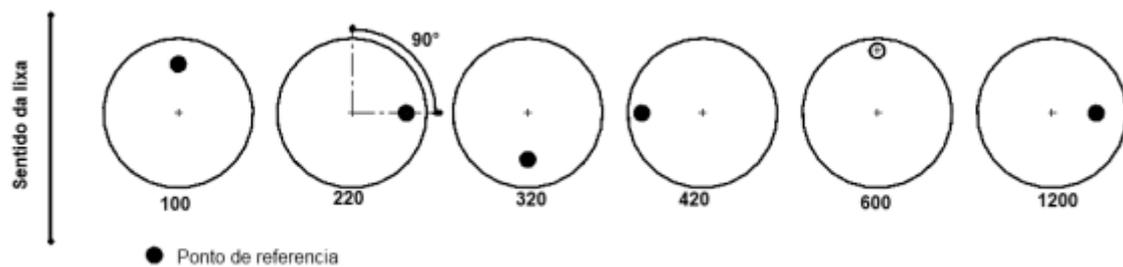
$q(N-1)$ = carga calculada no átomo k na molécula catiônica

5.2 – Metodologia Experimental

5.2.1 – Preparação de amostra

A preparação da amostra iniciou-se com o processo de lixamento devido ao grau de perfeição requerida no acabamento. A operação tem por objetivo eliminar riscos, marcas mais profundas e a camadas de óxidos da superfície dando um acabamento, preparando-a para o polimento. A técnica de lixamento consiste em se lixar a amostra sucessivamente com lixas de granulometria cada vez menor, mudando-se de direção (90°) em cada lixa subsequente até desaparecerem os traços da lixa anterior, conforme apresentado na figura 12. A sequência de lixas utilizada no processo de preparação foi 80,100,180, 220, 320, 400, 600, 800, 1000 e 1200. Após lixamento realizou-se o polimento com alumina $0,05 \mu\text{m}$ (Rohde R.A, 2010; COLPAERT, 1974).

Figura 12: Representação esquemática do método de lixamento com trabalho em sentido alternado.



Fonte: Metalografia preparação de amostras, Autor: Rohde R.A, 2010 .

5.2.2 – Obtenção das soluções

As soluções inibidoras foram obtidas pela diluição dos aminoácidos em água destilada. Para cada inibidor preparou-se um volume de 100 mililitros de solução, com a concentração de 1 molar.

As soluções de ensaio, soluções utilizadas na célula eletrolítica, foram obtidas pela adição de volume de ácido clorídrico e um volume da solução inibidora, na tabela 2 são apresentados os volumes utilizados de cada componente da solução de ensaio em função da concentração molar de inibidor desejada para cada solução.

Tabela 2: Solução de ensaio em função dos volumes de ácido clorídrico e inibidor.

Concentração molar da solução de ensaio	Volume (ml) de HCl 1mol/l	Volume (ml) Solução inibidora 1 mol/l
0,1	45	5
0,01	49,5	0,5
0,001	49,95	0,05

Fonte: Próprio (2018).

5.2.3 – Medida de Potencial de Corrosão

Foi utilizado o potenciostato da marca Solatron Analytical ModuLab, uma célula eletroquímica convencional, de capacidade de 50 ml e composta por um sistema de três eletrodos, foi utilizada para o experimento. O eletrodo de trabalho foi o aço carbono SAE 1020 com área de 0,636 cm² de área exposta e densidade 7,86 g/cm³. O contra-eletrodo foi uma placa de platina e, como referência, foi usado o eletrodo de prata cloreto de prata (Ag|AgCl|KCl_{saturado}), na figura 13 é apresentado os equipamentos utilizados no experimento sendo 13a uma foto da célula eletrolítica utilizada e na figura 13b o potenciostato.

Para todas as técnicas empregadas, o eletrodo de trabalho foi mantido estático, o meio naturalmente aerado e a temperatura ambiente. Em todas as técnicas estudadas os corpos de prova foram tratados da mesma maneira, lixamento seguido de polimento.

Figura 13: Equipamentos utilizados nos experimentos. a) Foto da cela eletroquímica utilizada. b) Foto do potenciostato



(a)



(b)

Fonte: Próprio (2019)

As medidas de potencial de corrosão, E_{corr} , foram registradas em função do tempo. O tempo de estabilização considerado foi de 30 minutos para Cys e Ala.

5.2.4. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica

Os espectros de impedância eletroquímica foram obtidos após a estabilização do potencial de corrosão. A faixa de frequência estudada foi de 100 kHz a 100 mHz e foram feitas dez leituras por década de frequência. Foi usada uma amplitude de perturbação de 10 mV.

5.2.5 Curvas de Polarização Potenciodinâmica (CP)

As curvas de polarização potenciodinâmicas anódicas e catódicas foram obtidas após finalizada a obtenção dos diagramas de impedância eletroquímica. A faixa de potenciais estudada foi de -150 mV a +150 mV em relação ao potencial de corrosão, com velocidade de varredura de 0,166 mV.s⁻¹.

6 – Resultados

6.1 – Resultado Teórico

6.1.1 – Aglomerado de Ferro

Os primeiros resultados obtidos foram realizados através do cálculo *single point*, o qual, após uma varredura da multiplicidade, possibilitou relacionar a multiplicidade de spin com maior estabilidade do aglomerado metálico, ou seja, a menor energia.

Com base nos resultados obtidos do cálculo *single point* a tabela 3, apresenta os valores otimizados da menor energia absoluta, obtida para os funcionais no aglomerado de Ferro. Sendo observado para ambos funcionais a mesma tendência, optou-se pelo funcional BPW91 por descrever melhor o aglomerado de Fe.

Tabela 3: Energia absoluta (hartree) otimizadas para os aglomerados de Ferro. Com base 6-311G(d,p)

Funcional	Multiplicidade	Energia
BPW91	15	-493,986
B3LYP		-493,609

6.1.2 - Inibidores Orgânicos

Analisando as moléculas orgânicas, com base nos aglomerados construídos, nesta etapa foi calculado a energia absoluta já otimizada. A tabela 4 apresenta as energias absolutas calculadas para as estruturas otimizadas dos inibidores (aminoácidos) Cisteína (Cys) e Alanina (Ala) em suas formas gasosa (*Cys_g* e *Ala_g*) e solvente ácido clorídrico (*Cys_{s,HCl}* e *Ala_{s,HCl}*) utilizando os funcionais B3LYP e BPW91.

Tabela 4: Energias absolutas (hartree) das estruturas do Inibidor otimizadas. Com base 6-311G(d,p)

Inibidor	B3LYP	BPW91
<i>Cys_g</i>	-722,05	-722,01
<i>Cys_{s,HCl}</i>	-722,06	-722,03
<i>Ala_g</i>	-323,84	-323,80
<i>Ala_{s,HCl}</i>	-323,85	-323,85

Observa-se que não existem diferenças significativas quando se compara as energias dos todos os funcionais, quando avaliamos os compostos em suas fases gasosas e com solvente ácido clorídrico.

A figura 14 apresenta as estruturas otimizadas dos aminoácidos Cisteína e Alanina. Os parâmetros estruturais calculados apresentam boa concordância com os resultados experimentais e teóricos (RAJI HEYROVSKA,2008), sendo apresentado na tabela 5 os valores dos comprimentos das ligações que compõe a estrutura geral dos aminoácidos e dos radicais da Cisteína ($CH_2 - SH$) e da Alanina (CH_3).

Figura 14: Estrutura otimizadas dos aminoácidos. (a) Estrutura otimizada da Cisteína. (b) Estrutura otimizada da Alanina.

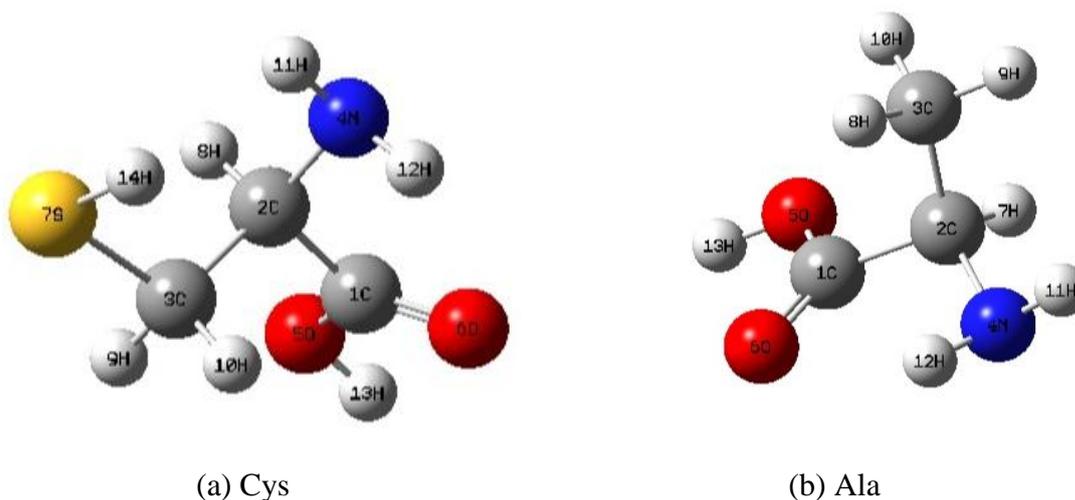


Tabela 5: Comprimento das ligações dos aminoácidos Cys e Ala. Com BPW91/6-311 G(d,p)

Cys			Ala		
Ligações	Comprimento (Å)		Ligações	Comprimento (Å)	
Estrutura Geral	Experimental	Calculado	Estrutura Geral	Experimental	Calculado
4N – 2C	1,47	1,45	4N – 2C	1,47	1,46
2C – 1C	1,44	1,53	2C – 1C	1,44	1,52
1C – 5°	1,34	1,35	1C – 5O	1,34	1,36
1C – 6°	1,27	1,20	1C – 6O	1,27	1,22
2C – 3C	1,54	1,56	3C – 8H	1,14	1,10
3C – 7S	1,81	1,84	3C – 9H	1,44	1,10
7S – 14H	1,41	1,36	3C – 10H	1,44	1,10

A reatividade de um inibidor está relacionada com os orbitais de fronteira *HOMO* e *LUMO*, onde que uma elevada energia do *HOMO* faz com que o composto apresente elevada habilidade de doação de densidade eletrônica, enquanto que uma baixa energia do *LUMO* é indicativo de uma boa habilidade em aceitar densidade eletrônica. Na tabela 6 são apresentadas as energias do *HOMO*, *LUMO* e a diferença de energia *HOMO-LUMO* (ΔE) calculado para os inibidores Cisteína e Alanina em suas fases gasosa e solvente HCl. Os cálculos foram realizados utilizando os funcionais B3LYP e BPW91.

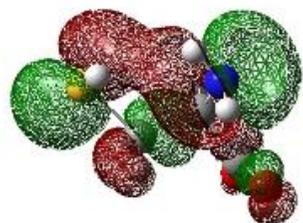
Tabela 6: Parâmetros eletrônicos quânticos calculados (eV)

Inibidor	B3LYP / 6-311 G(d,p)			BPW91/ 6-311 G(d,p)		
	HOMO	LUMO	ΔE	HOMO	LUMO	ΔE
<i>Cys_g</i>	-6,76	-0,50	6,26	-5,63	-1,40	4,23
<i>Cys_{s_HCl}</i>	-6,80	-0,45	6,35	-5,71	-1,36	4,35
<i>Ala_g</i>	-6,66	-0,03	6,63	-5,43	-1,01	4,42
<i>Ala_{s_HCl}</i>	-6,87	-0,07	6,80	-6,87	-0,07	6,80

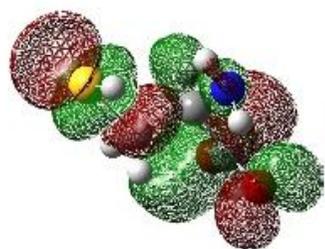
Analisando a tabela 6 observa-se que o funcional BPW91 apresenta as energias do *HOMO* mais positivas quando comparada ao outro funcional o B3LYP. Sabe-se que um elevado valor da energia do *HOMO* está associado à capacidade dos inibidores doarem elétrons para uma molécula que tende a receber elétrons, em um orbital molecular desocupado e de baixa energia LUMO do metal (GUNASEKARANC, et al., 2012). Ou seja, mais positivo o *HOMO* maior será a facilidade de transferência de carga do aminoácido para o metal, o que facilita a adsorção e, portanto, aumenta a eficiência de inibição. Frente aos resultados apresentados na tabela 5 é possível perceber que para o inibidor Cys o comportamento é similar em ambos estados gasoso e solvente HCl em quanto que para Ala percebe-se que em fase gasosa possui um valor ligeiramente mais positivo. Porém como a corrosão ocorre predominantemente em fase aquosa e ácida, comparando os resultados obtidos para os inibidores na fase solvente HCl é possível identificar que ambos compostos apresentam potencial para inibição sendo a tendência Cys>Ala. Na figura 15 estão representados o *HOMO* e o *LUMO* para os aminoácidos estudados.

Figura 15: Orbitais de fronteira de Kohn-Sham. (a) Cys gasosa (b) Cys solvente ácido clorídrico, (c) Ala gasoso e (d) Ala solvente ácido clorídrico com método BPW91/6-311 G(d,p)

(a)

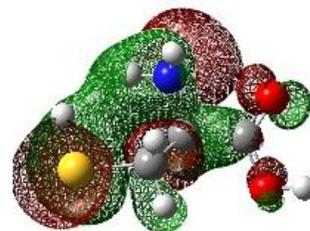


HOMO

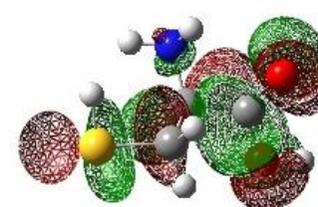


LUMO

(b)

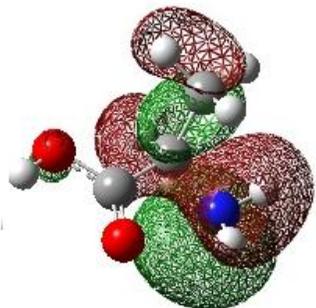


HOMO

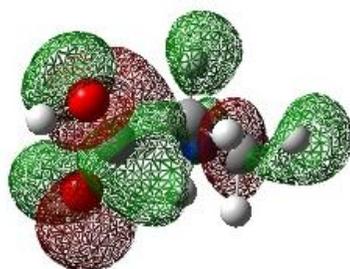


LUMO

(c)

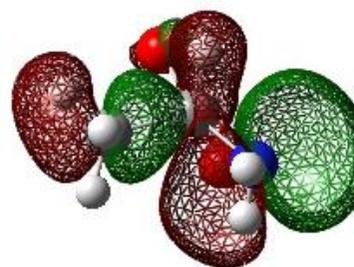


HOMO

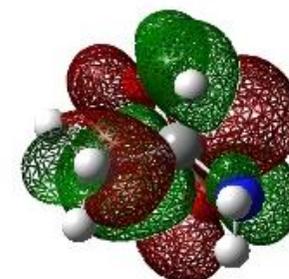


LUMO

(d)



HOMO



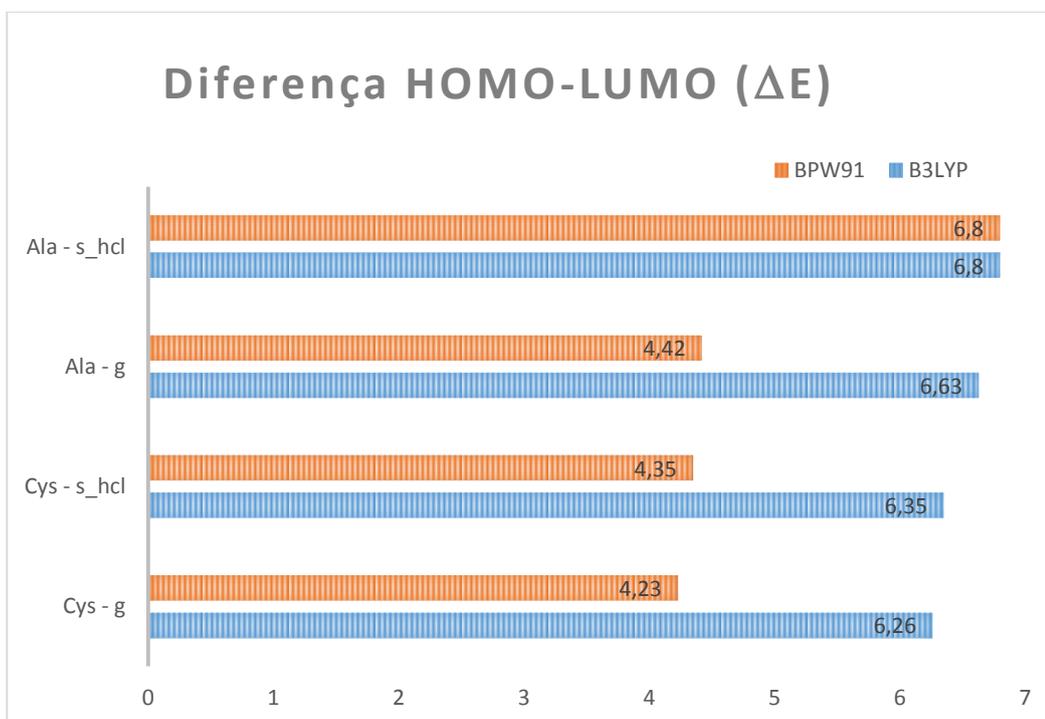
LUMO

Os átomos da figura 15, estão representados pelas cores cinza escuro (carbono), branco (hidrogênio), vermelho (oxigênio), amarela (enxofre) e azul (nitrogênio).

Analisando a figura 15-a e figura 15-b que referem-se a Cys, há uma contribuição no HOMO do orbital p do átomo de enxofre, sendo este o sítio preferencial para adsorção junto ao substrato metálico, em quanto que para Ala analisando a figuras 15 – c e figura 15 – d também se percebe se um contribuição no HOMO do orbital p do átomo de nitrogênio, pois este é o sítio preferencial para adsorção junto ao substrato metálico. E para ambos inibidores, há uma contribuição tanto do HOMO quanto do LUMO dos outros átomos da estrutura.

No gráfico 1 é apresentado a diferença de energia *HOMO-LUMO* (ΔE). Onde é possível observa que o menor ΔE encontrada foi com o funcional BPW91 para ambos inibidores estudados.

Gráfico 1: Diferença de energia HOMO – LUMO em eletrovolts.



A diferença de energia HOMO/LUMO (ΔE) também é um fator vital na determinação das tendências de reatividade das moléculas inibidoras orgânicas. A reatividade das moléculas aumenta à medida que a ΔE diminui porque a energia necessária para tirar um elétron orbitário oriundo do HOMO será menor. A menor diferença de energia HOMO/LUMO (ΔE) leva a uma molécula mais polarizável, e desta forma, será melhor o transporte de elétrons. Analisando a tabela 5 tem-se que a ordem obtida de reatividade é Cys>Ala.

Com base nos resultados obtidos, apresentados no gráfico 1, pode-se perceber que ambos os funcionais BPW91 e B3LYP apresentam a mesma tendência, para os dois aminoácidos estudados. Frente a esses resultados optou-se pelo uso do funcional BPW91 para análise da caracterização quântica dos inibidores e interação do substrato metálico com inibidor.

6.1.3 – Caracterização Quântica dos inibidores orgânicos

Visando avaliar os inibidores (aminoácidos) Cisteína e Alanina associando a eles propriedades inibidoras, nesta etapa foi realizado mais cálculos afim de caracterizar quanticamente cada aminoácido. Os cálculos foram realizados utilizando o funcional BPW91, pois como discutido anteriormente ambos funcionais apresentam a mesma tendência e por descreverem satisfatoriamente os metais de transição. Os parâmetros quânticos avaliados para os inibidores e para o substrato metálico foram os parâmetros Potencial de Ionização (I) e de Afinidade Eletrônica (A) usando as equações 5.1 e 5.2, em seguida foi estimado a eletronegatividade (χ) usando a equação 5.3 e a dureza química (η) obtida pela equação 5.4. Na tabela 7 são apresentados os resultados obtidos para os inibidores (Cys e Ala), que foram caracterizados em suas formas gasosas e com solvente ácido clorídrico.

Tabela 7: Parâmetros eletrônicos quânticos calculados (eV). Com método BPW91/6-311 G(d,p)

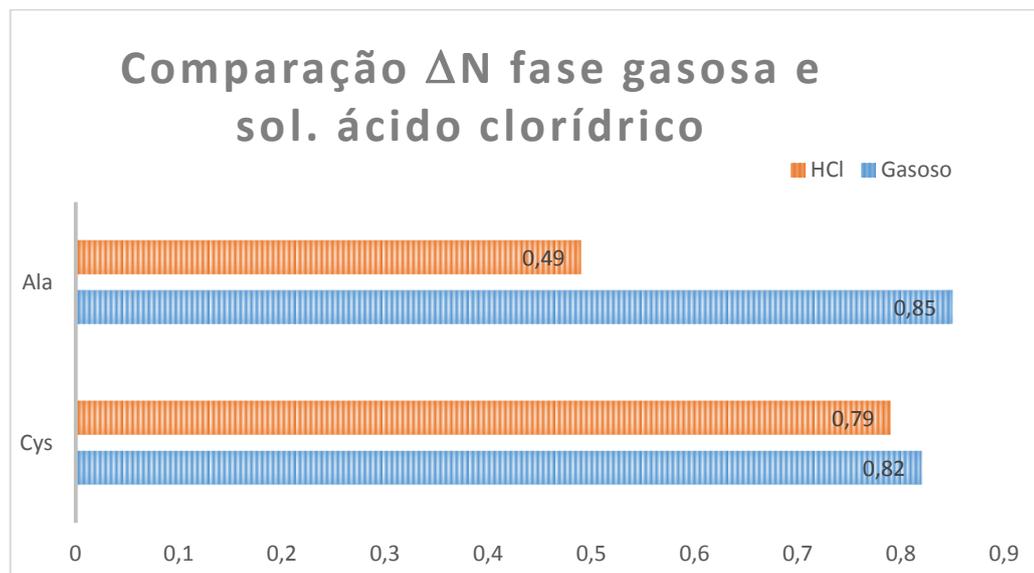
Inibidor (Aminoácido)	I	A	X	η
<i>Cys_g</i>	5,63	1,40	3,51	2,12
<i>Cys_{s,HCl}</i>	5,71	1,36	3,35	2,17
<i>Ala_g</i>	5,43	1,01	3,22	2,21
<i>Ala_{s,HCl}</i>	6,87	0,07	3,47	3,40

Com base nos resultados apresentados na tabela 7 foi possível estima a fração de elétrons transferido (ΔN), usando a equação 5.5. Este índice mede o fluxo eletrônico, quando o sistema adquire uma carga eletrônica adicional a partir do meio. Sendo que quanto maior este índice, melhor o potencial de inibição do aminoácido(inibidor). Na tabela 8 e no gráfico 2 é apresentado o resultado do ΔN obtido para a interação entre substrato(ferro)/inibidor(aminoácido) nos estados gasoso e solvente ácido clorídrico.

Tabela 8: Parâmetro eletrônico quântico (fração de elétrons transferido - ΔN) calculado para interação substrato(ferro)/inibidor(aminoácido) em fase gasosa e solvente ácido clorídrico. Com métodos BPW91/6-311 G(d,p)

Aminoácidos (Inibidor)	$\chi_{Fe} - \chi_{inb}$	$2(\eta_{Fe} - \eta_{inb})$	ΔN
<i>Cys_g</i>	3,49	4,24	0,82
<i>Cys_{s_HCl}</i>	3,47	4,34	0,79
<i>Ala_g</i>	3,78	4,42	0,85
<i>Ala_{s_HCl}</i>	3,53	6,80	0,49

Gráfico 2: Comparação da fração de elétrons transferidos entre a fase gasosa e solvente ácido clorídrico.



Avaliando os resultados apresentados na tabela 8 e no gráfico 2 é possível perceber que na fase gasosa os valores são superestimados, sendo mais explícito para o inibidor Alanina. Porém uma vez que o processo de corrosão não ocorre em fase gasosa, o valor usado como base para avaliação do potencial de inibição foi o valor obtido em fase solvente ácido clorídrico.

Analisando os valores obtidos para fase solvente ácido clorídrico é perceptível que ambos aminoácidos apresentam características inibidora, uma vez que fração de elétrons transferido (ΔN) concorda com os estudos de LUKOVITS, et al. (2001), onde que se (ΔN) for menor que 3,6 a capacidade dos inibidores doarem elétrons para substrato metálico aumenta, acarretando um aumento na eficiência de inibição. Os resultados indicam que e a Cys apresenta maior (ΔN), o que a torna melhor inibidor quando comparado a Ala.

Após determinação da fração de elétrons transferido (ΔN) outro parâmetro importante, que foi analisado foi a retrodoação (back-donation), calculado pela equação 5.6 cujo os resultados estão apresentados na tabela 9, que auxilia a avaliar a estabilidade da interação aminoácido e substrato metálico

Tabela 9: Parâmetro eletrônico quântico back-donation em eletovolts. Com BPW91/6-311G (d,p)

Inibidor (Aminoácido)	$\Delta E_{Back-donation}$
<i>Cys_g</i>	-0,53
<i>Cys_{s_HCl}</i>	-0,54
<i>Ala_g</i>	-0,55
<i>Ala_{s_HCl}</i>	-0,85

Analisando os resultados obtidos na tabela 9, é possível perceber que em fase gasosa ambos aminoácidos Cys e Ala apresentam a mesma tendência, quanto ao comportamento da retrodoação. Porém ao se avaliar os aminoácidos em fase solvente ácido clorídrico, é possível perceber que a Cys apresenta uma melhor estabilidade quando comparado a Ala o que confere uma melhor ação inibidora.

6.1.4 - Análise da energia adsorção

Nesta etapa foi avaliado a energia de adsorção entre o inibidor (aminoácido) e o substrato metálico (Fe). Porém inicialmente foi avaliado a reatividade local em cada aminoácido estudado, para avaliar em qual parte tem se tem o comportamento eletrofilíco e nucleofílico. Para avaliar a reatividade local foi calculado o índice de Fukui para cada

aminoácido, utilizando programa UCA (J. SÁNCHEZ-MÁRQUEZ, D. ZORRILLA, A. SÁNCHEZ-CORONILLA, D. M. de los SANTOS, J. NAVAS, C. FERNÁNDEZ-LORENZO, R. ALCÁNTARA, J. MARTÍN-CALLEJA, 2014) com o funcional BPW91. Na figura 15-b e apresentado os orbitais HOMO/LUMO e na tabela 10 os resultados obtidos para o índice de Fukui para Cisteína e na figura 15-d e apresentado os orbitais HOMO/LUMO e na tabela 11 os resultados obtidos para o índice de Fukui para Alanina.

Tabela 10: Índices de Fukui calculados para Cisteína.

Elementos	f -	f+
1C	0,0299	0,1183
2C	0,0361	0,0273
3C	0,0391	0,0546
4N	0,1540	0,0286
6O	0,0497	0,0716
7O	0,0989	0,1262
7S	0,3114	0,2928
8H	0,0319	0,0400
9H	0,0379	0,0372
10H	0,0345	0,0426
11H	0,0485	0,0245
12H	0,0464	0,0207
13H	0,0345	0,0440
14H	0,0477	0,0719

Analisando os resultados obtidos na tabela 10 é possível perceber que o comportamento eletrofílico e nucleofílico para o aminoácido Cisteína, conforme previsto na literatura, ocorre pelo heteroátomo de enxofre (S) que se encontra na estrutura do radical do aminoácido. A transferência de carga da Cys para o substrato metálico tende a ocorrer pelo

enxofre. Analisando a figura 15-b é possível perceber as configurações dos orbitais HOMO/LUMO entorno do átomo de Enxofre (S), representado na cor amarela.

Tabela 11: Índices de Fukui calculados para Alanina.

Elementos	f -	f+
1C	0,0414	0,1417
2C	0,0497	0,0415
3C	0,0569	0,0753
4N	0,2728	0,0370
5O	0,0757	0,0895
6O	0,1426	0,1440
7H	0,0475	0,0672
8H	0,0321	0,0495
9H	0,0395	0,1538
10H	0,0494	0,0492
11H	0,0806	0,0586
12H	0,0689	0,0281
13H	0,0429	0,0646

Analisando os resultados obtidos na tabela 11 é possível perceber que o comportamento eletrofílico e nucleofílico para o inibidor Alanina, conforme previsto na literatura, ocorre pelo heteroátomo, sendo comportamento eletrofílico pelo átomo de nitrogênio (N) localizado na estrutura geral do aminoácido e o comportamento nucleofílico pelo átomo de hidrogênio (H), localizado na estrutura geral do aminoácido liga ao oxigênio (O). A transferência de carga da Ala para o substrato metálico tende a ocorrer pelo nitrogênio. Analisando a figura 15-d é possível perceber as configurações dos orbitais HOMO/LUMO entorno dos átomos de nitrogênio (N), representado na cor amarela e do hidrogênio (H), representado na cor branca.

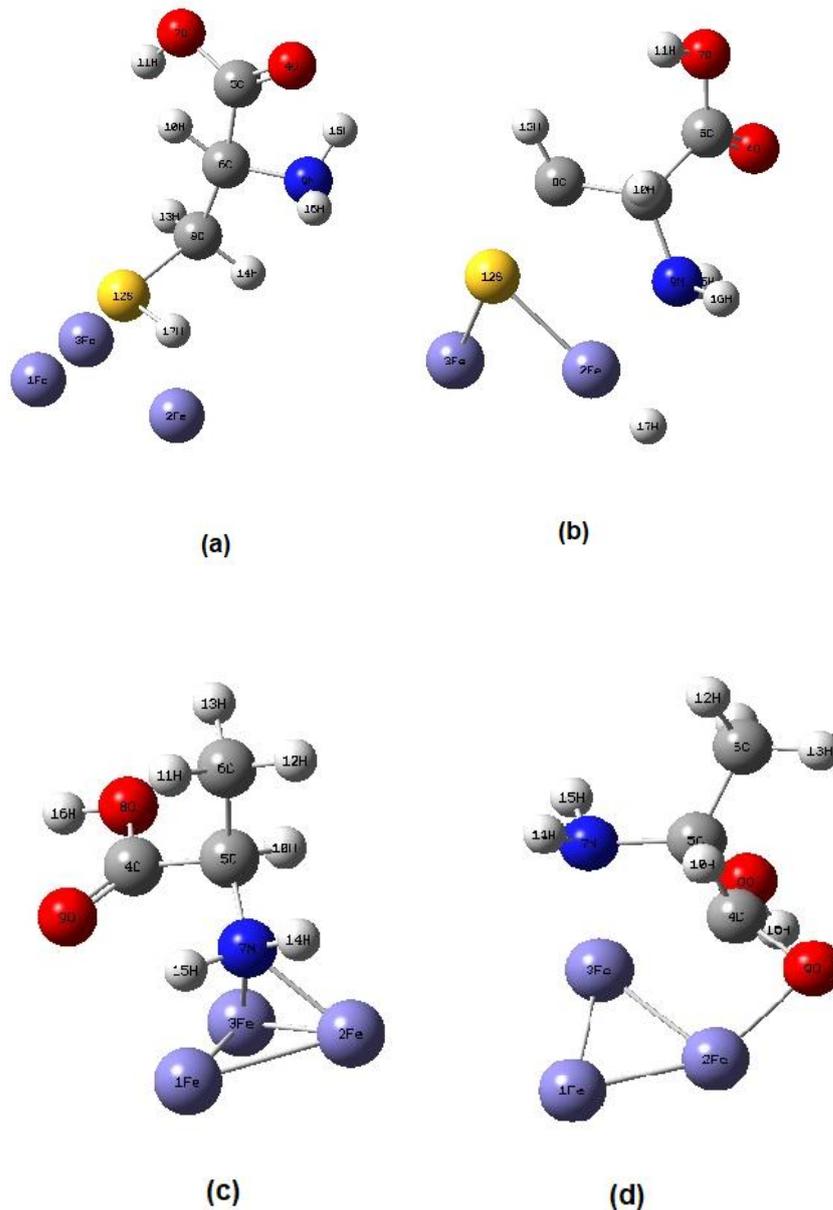
O cálculo da Energia de adsorção (E_{Ads}) foi realizado utilizando a equação 5.7, vale ressaltar que o cálculo foi realizado sem correção de base. O cálculo foi realizado para ambos inibidores Cys e Ala, avaliando para cada inibidor dois sítios preferenciais na estrutura dos aminoácidos, sendo esses sítios os átomos de oxigênio e enxofre para Cys e átomos de oxigênio e nitrogênio para Ala. Na tabela 12 é apresentado os resultados obtidos para energia de adsorção (E_{Ads}).

Tabela 12: Energias de adsorção E_{Ads} (eV) para os inibidores Cys e Ala

Inibidor/sítio	$E_{Cys}(HF)$	$E_{Fe}(HF)$	$E_{Fe+Inb}(HF)$	E_{Ads} (eV)
<i>Cys</i> _{peleto S}	-722,02	-370,21	-1092,35	-3,26
<i>Cys</i> _{peleto O}	-722,02	-370,21	-1092,25	-0,54
<i>Ala</i> _{peleto N}	-323,80	-370,21	-694,17	-4,35
<i>Ala</i> _{peleto O}	-323,80	-370,21	-694,11	-2,72

Analisando os resultados apresentados na tabela 12 é possível perceber que cada inibidor possui um sítio preferencial para adsorção, ou seja, um sítio que apresenta a menor energia de adsorção E_{Ads} . Para o inibidor Cys nota-se que o sítio preferencial é o átomo de enxofre (S) que apresenta $E_{Ads} = -3,26$ eV, em quanto que para o inibidor Ala nota-se que o sítio preferencial é o átomo de nitrogênio (N) que apresenta $E_{Ads} = -4,35$. Os sítios preferenciais determinados pela energia de adsorção estão em concordância com os resultados obtidos com o índice de Fukui apresentado na tabela 9 para a Cys e na tabela 10 para Ala. Na figura 16 é apresentado as estruturas do substrato e inibidor antes e depois da adsorção para os sítios preferenciais.

Figura 16: Estrutura do substrato com inibidor. (a) $Cys_{pe\text{lo}S} + Fe$ (início); (b) $Cys_{pe\text{lo}S} + Fe$ (após adsorção); (c) $Ala_{pe\text{lo}N} + Fe$ (início); (d) $Ala_{pe\text{lo}N} + Fe$ (após adsorção);



Pode-se concluir que o melhor sítio de adsorção é através do átomo de enxofre na estrutura da Cys, apresentando uma maior estabilidade quando comparado ao outro sítio estudado, em quanto que para Ala tanto o átomo de oxigênio, como o de nitrogênio, apresentam valores significativos, porém dentre os dois átomos, o átomo de nitrogênio teria

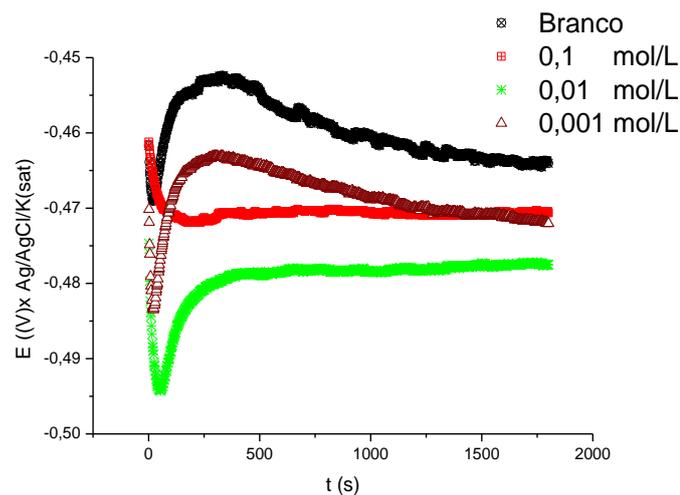
uma preferência frente ao átomo de oxigênio. Desta forma, pode-se concluir que não há um átomo liderando efetivamente o processo, e com isso esse inibidor (aminoácido) tem sua ação inibidora reduzida.

6.2 – Resultado Experimental

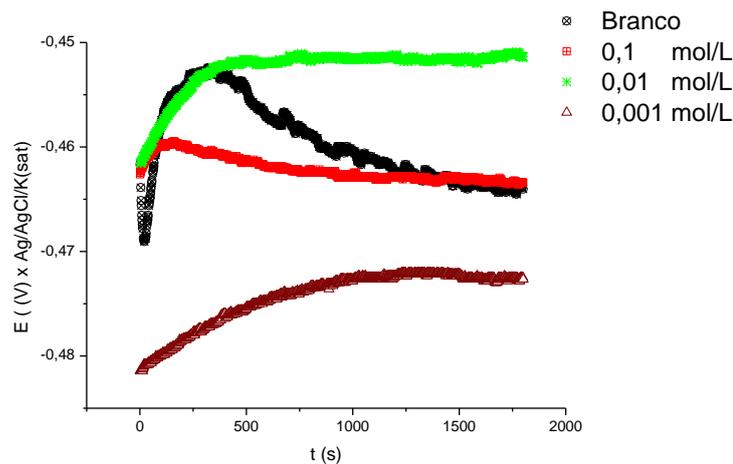
6.2.1 – Potencial de corrosão

A figura 17 é apresentado a evolução do potencial de circuito aberto (E_{oc}) com o tempo de imersão, sendo apresentado na figura 17-a a variação das concentrações do inibidor Cisteína (Cys) e na figura 17-b a variação das concentrações do inibidor Alanina (Ala) ambos em seus gráficos comparados ao branco, sem a presença de inibidor.

Figura 17: Evolução do potencial de circuito aberto com o tempo. a) Resultados obtidos para variação da concentração de Cys. b) Resultado obtidos para variação da concentração de Ala.



(a)



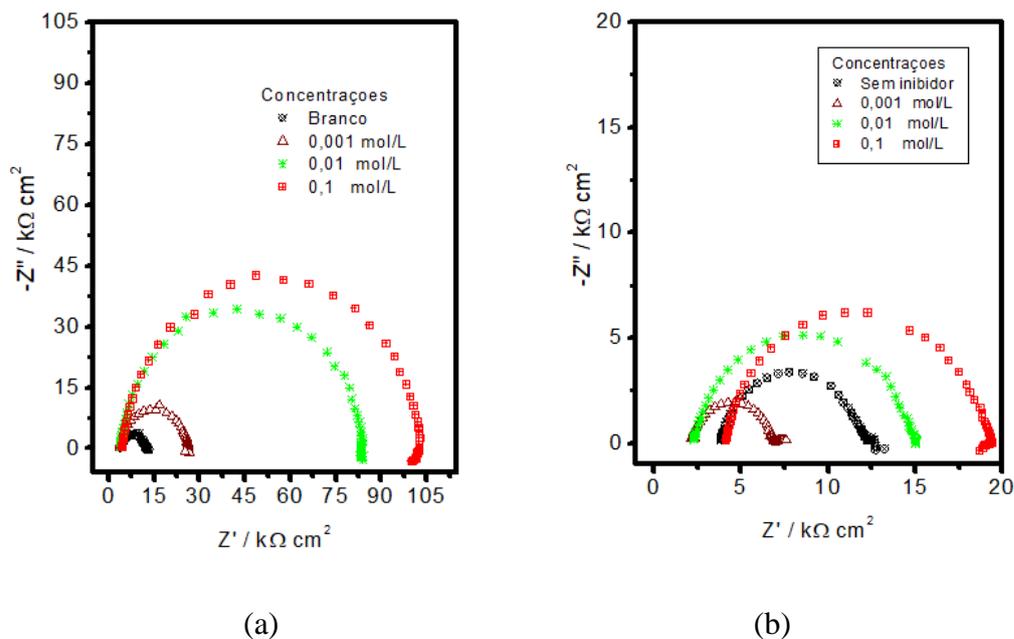
(b)

Avaliando o figura **17-a** é possível perceber que há uma redução do potencial para valores mais negativos comparado ao branco (sem a presença de inibidor) o que indica que há corrosão do substrato metálico, estabilizando rapidamente para as concentrações 0,1 e 0,01 molar em quanto que para a concentração de 0,001 molar a estabilização só é atingida após 16,6 minutos e para o branco e após 30 minutos de imersão. Os resultados da figura **17-a** revelam que devido a redução do potencial de corrosão o inibidor Cys é catódico (MENNUCCI, 2006), ou seja, atuam inibindo o processo catódico, impedindo a difusão do oxigênio e a condução de elétrons. Pela análise da figura **17-b** é possível perceber que para cada concentração tem-se um comportamento. Para a concentração 0,1 e 0,01 temos um aumento do potencial para valores mais positivos comparados ao branco, o que indica que ocorre adsorção do inibidor Ala sobre o substrato metálico e este inibidor atua como inibidor anódico (MENNUCCI, 2006), ou seja, atuam no ânodo retardando ou impedindo as reações que causam a corrosão. Para a concentração 0,001 perceber que há uma redução do potencial para valores mais negativos comparado ao branco o que indica que há corrosão do substrato metálico, estabilizando apenas 21 minutos após imersão e atua como inibidor catódico, devido a redução do potencial de corrosão (MENNUCCI, 2006).

6.2.2 – Impedância Eletroquímica

Os inibidores foram avaliados pela técnica de impedância eletroquímica, que é um método eficaz para avaliar a eficiência dos inibidores. Cada inibidor foi avaliado em três concentrações diferentes em meio de HCl 1 molar. Na figura 18 é apresentado os diagramas de Plano Complexo de cada inibidor.

Figura 18: Diagrama de Plano Complexo para o substrato metálico com variação do inibidor . a) Variação das concentrações de Cys. b) Variação das concentrações de Ala.



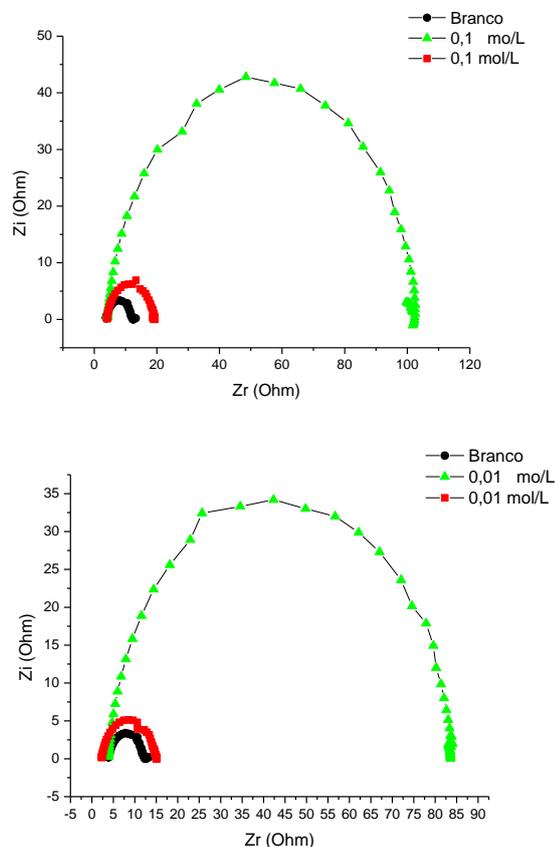
Analisando qualitativamente a figura 18a e 18b é possível perceber que há apenas um arco capacitivo-resistivo, indicando que na interface metal/inibidor ocorre somente um processo de transferência de carga. Nota-se também a presença de uma distorção no arco capacitivo-resistivo que é uma característica de eletrodos sólidos devido à presença da rugosidade e a heterogeneidade da superfície (BRUG et al, 1984). Observa-se na figura 18a, variação das concentrações de Cys, que o diâmetro dos semicírculos para todas as concentrações contendo inibidor é superior ao sem inibidor (branco), o que revela uma maior resistência a transferência de carga na interface do inibidor, ou seja, há inibição do processo

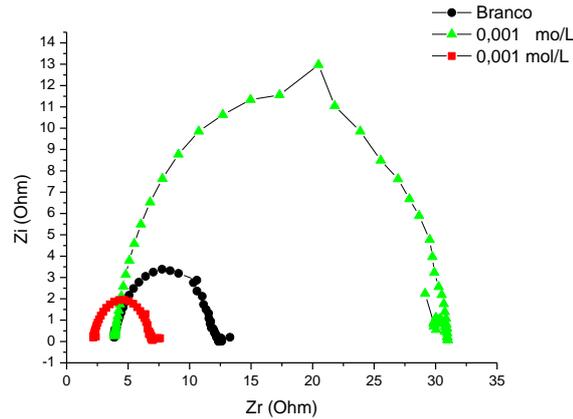
de corrosão. Ao avaliar a figura 18b, variação das concentrações Ala, nota-se que para as concentrações 0,1 e 0,01 o diâmetro do semicírculo é superior ao branco, indicando que há inibição do processo de corrosão; em quanto que para a concentração de 0,001 tem-se o diâmetro do semicírculo inferior ao branco indicando que não ocorre o processo de inibição, mas uma intensificação no processo de corrosão devido a degradação do aminoácido no meio.

A degradação da Ala, leva a formação de produtos que atuam sinergicamente com os íons de cloreto intensificando o processo de corrosão. Vale ressaltar que esse resultado obtido para concentração 0,001 de Ala está em concordância com os resultados teórico apresentados na tabela 8, que mostra a tendência desse composto para retro doação. Ala receber o elétron do ferro, e com o resultado experimental do potencial de corrosão que mostra que há corrosão do metal sem estabilização, indicando que não ocorre o processo de inibição.

Analisando a figura 19 percebe-se que o inibidor Cys apresenta melhor performance inibidora quando comparado a Ala, uma vez que para todas as concentrações da Cys os diâmetros dos semicírculos são maiores quando comparado a Ala.

Figura 19: Comparação da Impedância entre os inibidores Cys e Ala em função da concentração. Cor verde é Cys e cor vermelha e Ala





Analisando quantitativamente os resultados obtidos, partir dos diagramas de plano complexo, Na tabela 13 foi obtido parâmetro experimental muito importantes para a compreensão do fenômeno que ocorre na interface metal/inibidor, um vez que, a resistência a transferência de carga (R_{tc}) está relacionada com o desempenho desses compostos como inibidores do processo corrosivos do aço carbono. Os valores de resistência a transferência de carga (R_{tc}) foram determinados pela extrapolação do arco no ponto de maior frequência do eixo real.

Na tabela 13 são apresentados os valores de resistência de transferência de carga R_{tc} , obtidos pelo diagrama de plano complexo e a eficiência de inibição calculado pela equação 4.21.

Tabela 13: Valores das resistência e capacitância para os inibidores em função da concentração.

Inibidor	Concentração (mol/L)	R_{tc}	E.I
		($\Omega \text{ cm}^2$)	(%)
Branco	0	8,48	--
	0,1	97,84	91,33
Cys	0,01	79,84	89,38
	0,001	22,44	62,21
Ala	0,1	15,12	43,91

0,01	11,42	25,74
0,001	4,92	-72,36

Analisando os resultados da tabela 13, observa-se que a concentração exerce influência na inibição uma vez que, aumentando a concentração tem-se uma melhor atuação inibidora. Observando os valores para capacitância tem-se para o branco o maior valor, devido ao maior fluxo de carga proporcionado pela baixa resistência. Em quanto que para outras concentrações é percebido um decréscimo à medida que esta aumenta. Esse decréscimo está associado a um aumento na espessura da dupla camada, isto ocorre devido à adsorção das moléculas na interface substrato/solução (KISSI,M. et. al, 2006 – LARABI,L. et. al, 2005 – POPOVA,A et. al, 2003). Esse processo de adsorção provoca uma diminuição do fluxo de carga que ocorre na interface do substrato.

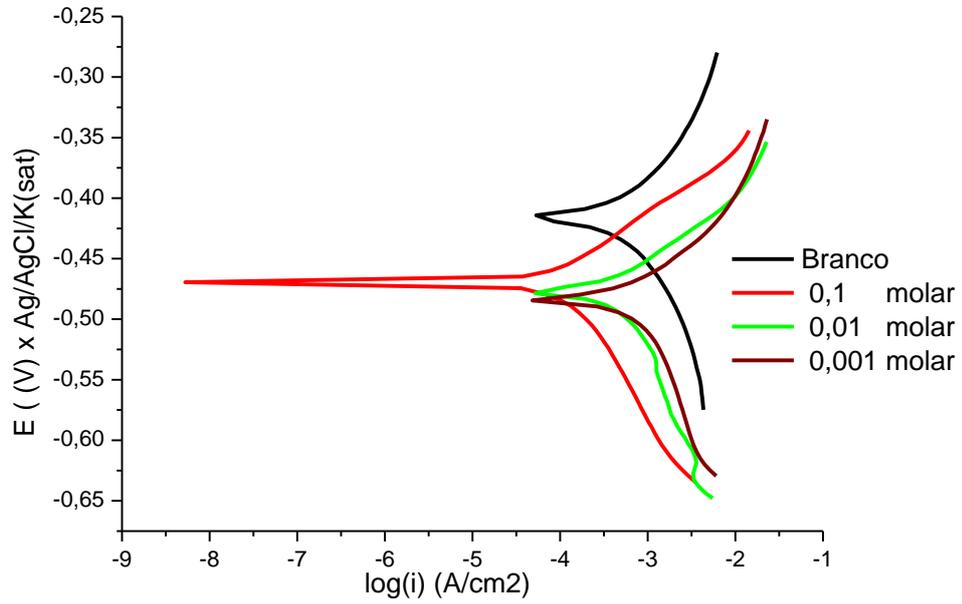
Avaliando individualmente cada inibidor, tem-se para Cys um comportamento conforme esperado, sendo a maior eficiência de 91,33 % para maior concentração de inibidor 0,1 mol/L e um decréscimo da capacitância com aumento da concentração. Em quanto que para Ala para as concentrações de 0,1 e 0,01 tem-se o comportamento esperado, sendo maior eficiência de 43,91% para maior concentração e um decréscimo da capacitância com aumento da concentração. Para a concentração de 0,001 da Ala tem-se eficiência “negativa” e um aumento da capacitância sendo o valor superior ao branco, indicando que nessa concentração há intensificação do processo de corrosão, devido a degradação do inibidor.

Com base nos resultados apresentado na tabela 13 tem-se que a Cys é melhor inibidor que Ala apresentando uma eficiência aproximadamente 2 vezes maior para a concentração 0,1 mol/L e aproximadamente 3,5 vezes maior para a concentração de 0,01 mol/L, evidenciando a tendência da Ala a se degradar em baixas concentrações diminuindo sua eficiência.

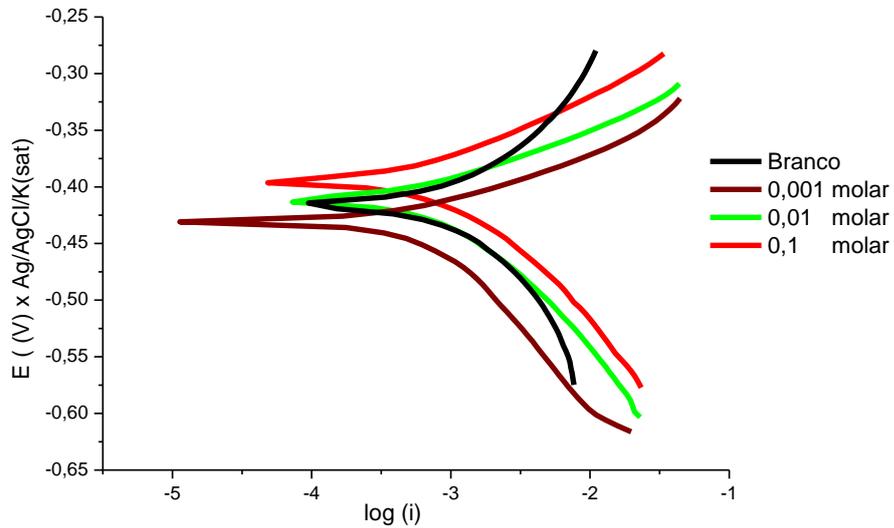
6.2.3 – Curvas de Polarização

Na figura 20 é apresentada as curvas de polarização do substrato em solução de HCl contendo inibidor em concentrações diferentes. Na tabela 14 é mostrado os parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização, como potencial de corrosão (E_{corr}), densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), coeficiente de Tafel anódico (β_a) e catódico (β_c).

Figura 20: Curvas de Polarização do substrato na solução de HCl 1 mol/L contendo inibidores em diferentes concentrações. a) Curvas com variação de concentração da Cys. b) Curvas com variação de concentração da Ala.



(a)



(b)

Avaliando figura 20, observa-se que nas curvas de polarização que a presença dos inibidores diminui as densidades de corrente anódica e catódica. Pela figura 20(a) observa-se que a presença da Cys diminui os valores de i_{cat} e o E_{corr} se desloca para valores mais negativos, indicando que esse inibidor é do tipo catódico, ou seja, diminui a cinética da geração do hidrogênio. Pela figura 20(b) observa-se para Ala nas concentrações 0,1 e 0,01 mol/L tem-se um aumento E_{corr} para valores mais positivos e a diminuição da densidade de corrente anódica, indicam que este inibidor é do tipo anódico, isto é, reduz a dissolução anódica do metal. Em quanto que para a concentração de 0,001 de Ala não se percebe tendência inibidora.

Tabela 14: Parâmetros eletroquímicos obtidos das curvas de polarização.

Inibidor	Concentração (mol/L)	E_{corr} (V)	i_{corr} (10^{-4} A/cm ²)	β_a (V/déc)	$-\beta_c$ (V/déc)
Branco	0	-0,414	3,84	0,62	0,12
	0,1	-0,469	0,96	0,21	0,12
Cys	0,01	-0,478	3,18	0,16	0,11
	0,001	-0,484	3,42	0,12	0,08
	0,1	-0,396	2,29	0,26	0,08
Ala	0,01	-0,413	2,86	0,17	0,12
	0,001	-0,426	4,00	0,17	0,16

Com base nos resultados apresentados na tabela 14 observa-se que para os aminoácidos Cys e Ala a medida que a concentração aumenta a corrente de corrosão diminui, exceto para a concentração de 0,001 mol/L da Ala que devida a degradação do meio

intensifica o processo de corrosão aumentando a corrente de corrosão. Com relação ao coeficiente anódico de Tafel tem-se a redução deste, indicando que o inibidor diminui a cinética de dissolução do metal. Com relação ao coeficiente catódico de Tafel, não varia significativamente, indicando que as moléculas dos inibidores adsorvidos não afeta a geração de hidrogênio.

7 – Conclusão

Com o presente estudo foi possível relacionar as técnicas teórica da simulação computacional (Teoria do Funcional de Densidade) com as experimentais da eletroquímica. O desenvolvimento deste estudo demonstrou-se que ambas as técnicas aliadas constituem ferramenta útil para o estudo de inibidores de corrosão, uma vez que permite avaliar os compostos caracterizando-os quanticamente afim de lhes associar propriedades anticorrosivas.

A capacidade de inibição dos aminoácidos Cys e Ala, foi estudada teoricamente utilizando o funcional de densidade, BPW91, sendo estudados em meio gasoso e solvente HCl. Onde foi possível determinar pelo cálculo que os aminoácidos apresentam potencial para inibição, sendo percebido a tendência inibidora Cys>Ala. Com o estudo teórico da adsorção, pode-se concluir que devido a presença do enxofre na Cys a adsorção ocorre de um modo mais eficiente que na Ala, corroborando a tendência já observada.

Com os resultados experimentais obtidos, foi possível perceber que a uma relação entre o efeito inibidor é concentração, sendo observado para a maior concentração estudada 0,1 mol/L a 91% de eficiência para Cys e 44% de eficiência para Ala. Para Ala para a menor concentração estudada 0,001 mol/L, foi possível perceber um comportamento reverso, ou seja, intensificação do processo corrosivo ao invés de inibição, desse comportamento concluiu-se que devido em baixa concentração ocorre a degradação da Ala. Devido ao íons de H^+ , presentes em solução, ocorre a protonação dos produtos formados da degradação da Ala, intensificando o processo corrosivo.

Com o estudo experimental também foi possível perceber que em presença do aminoácidos (inibidores) há redução da densidade de corrente (i_{corr}), e há deslocamento no valor do potencial de corrosão (E_{corr}) comparado ao branco (sem inibidor), concluindo-se que devido a redução do i_{corr} há inibição e que devido a Cys deslocar o E_{corr} para valores mais negativos atua como inibidor catódico em quanto a Ala deslocar o E_{corr} para valores mais positivos atuando como inibidor anódico.

Com o estudo experimental, os resultados obtidos apresentaram a mesma tendência do estudo teórico Cys>Ala, o que permitiu validar a metodologia teórica.

Após avaliação dos resultados obtidos com as metodologias teóricas e experimentais foi possível concluir que há uma relação entre as técnicas possibilitando validar a eficácia da metodologia teórica que foi comprovada pela experimental.

Com o estudo foi possível concluir que ambos aminoácidos estudados apresentam características inibidoras, sendo a Cys mais eficiente ao apresentas o dobro da eficiência da Ala em solução de 1 M de HCl.

8 - Referências Bibliográficas

ABD-EL-NABEY, B.a.; KHALIL, N.; MOHAMED, A.. Inhibition by amino acids of the corrosion of steel in acid. **Surface Technology**, [s.l.], v. 24, n. 4, p.383-389, abr. 1985. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0376-4583\(85\)90056-1](http://dx.doi.org/10.1016/0376-4583(85)90056-1).

AJMAL, M.; MIDEEN, A.s.; QURAIISHI, M.a.. 2-hydrazino-6-methyl-benzothiazole as an effective inhibitor for the corrosion of mild steel in acidic solutions. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 36, n. 1, p.79-84, jan. 1994. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938x\(94\)90110-4](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938x(94)90110-4).

AKSÜT, A.a.; BILGIÇ, S.. The effect of amino acids on the corrosion of nickel in H₂SO₄. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 33, n. 3, p.379-387, mar. 1992. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938x\(92\)90067-d](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938x(92)90067-d).

ARANDA, DAG et al. Um estudo semiempírico do comportamento conformacional da cinchonidina e sua interação com piruvato de metila . *Braz. J. Chem. Eng.*. 2001, vol.18, n.3, pp.287-298. ISSN 0104-6632. <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322001000300008>.

ASHASSI-SORKHABI, H.; NABAVI-AMRI, S.a.. Polarization and impedance methods in corrosion inhibition study of carbon steel by amines in petroleum–water mixtures. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 47, n. 13-14, p.2239-2244, maio 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686\(02\)00062-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686(02)00062-2).

ASHASSI-SORKHABI, H; MAJIDI, M.r; SEYYEDI, K. Investigation of inhibition effect of some amino acids against steel corrosion in HCl solution. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 225, n. 1-4, p.176-185, mar. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2003.10.007>

ATEYA, Badr G.; EL-ANADOULI, B. E.; EL-NIZAMY, F. M. A.. Corrosion Inhibition and Adsorption Behavior of Some Thioamides on Mild Steel in Sulfuric Acid. **Bulletin Of The Chemical Society Of Japan**, [s.l.], v. 54, n. 10, p.3157-3161, out. 1981. The Chemical Society of Japan. <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.54.3157>.

AWAD, Mohamed K.. Semiempirical investigation of the inhibition efficiency of thiourea derivatives as corrosion inhibitors. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 567, n. 2, p.219-225, jun. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2003.12.028>.

BADAWY, Waheed A.; ISMAIL, Khaled M.; FATHI, Ahlam M.. Corrosion control of Cu–Ni alloys in neutral chloride solutions by amino acids. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 51, n. 20, p.4182-4189, maio 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2005.11.037>

BENTISS, F. et al. Linear resistance model of the inhibition mechanism of steel in HCl by triazole and oxadiazole derivatives: structure–activity correlations. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 45, n. 2, p.371-380, fev. 2003. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x\(02\)00102-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x(02)00102-6).

BEREKET, G; HÜR, e; ÖĞRETİR, C. Quantum chemical studies on some imidazole derivatives as corrosion inhibitors for iron in acidic medium. **Journal Of Molecular Structure: THEOCHEM**, [s.l.], v. 578, n. 1-3, p.79-88, fev. 2002. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0166-1280\(01\)00684-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0166-1280(01)00684-4).

BOUAYED, M. et al. Experimental and theoretical study of organic corrosion inhibitors on iron in acidic medium. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 41, n. 3, p.501-517, mar. 1998. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x\(98\)00133-4](http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x(98)00133-4).

BRESTON, J. N.. Corrosion Control with Organic Inhibitors. **Industrial & Engineering Chemistry**, [s.l.], v. 44, n. 8, p.1755-1761, ago. 1952. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ie50512a021>.

BROWNT, L et al, Quimica a ciência central, 9ª ed.,Person, SP, 2005

CACHET, C CACHET, C. et al. EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulfate medium. Part I: bulk zinc. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 47, n. 3, p.509-518, out. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686\(01\)00740-x](http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686(01)00740-x). et al. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 3, p. 509-518, 2001.

CALLISTER, W. D., *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma. Introdução*. John Wiley & Sons, Inc., 2002

CAMMI, R.; TOMASI, J.. Remarks on the use of the apparent surface charges (ASC) methods in solvation problems: Iterative versus matrix-inversion procedures and the renormalization of the apparent charges. **Journal Of Computational Chemistry**, [s.l.], v. 16, n. 12, p.1449-1458, dez. 1995. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/jcc.540161202>.

CAMPBELL, Mary K. **Bioquímica**. 3º edição, Artmed, 2000

CARDOSO, Sheila Pressentin et al. Avaliação de indicadores de uso diversos como inibidores de corrosão. **Química Nova**, [s.l.], v. 28, n. 5, p.756-760, out. 2005. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422005000500004>.

CONTRERAS, Renato et al. Nonlocal (Pair Site) Reactivity from Second-Order Static Density Response Function: Gas- and Solution-Phase Reactivity of the Acetaldehyde Enolate as a Test Case. **The Journal Of Physical Chemistry A**, [s.l.], v. 103, n. 10, p.1367-1375, mar. 1999. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp982801i>.

COUTINHO, C. Bottrel. **Materiais Metálicos para Engenharia**. Belo Horizonte: Fundação Christiano Ottoni, 1992.

CRUZER, K.; BERTRANDA, L.; SCHUBERT, L.; SARCINELLI, R. ; SOUZA, S. ; PRUDÊNCIO, V. Inibidores de corrosão, 8-9, 2011.

DAMBORENEA, J. de; BASTIDAS, J.m.; VÁZQUEZ, A.j.. Adsorption and inhibitive properties of four primary aliphatic amines on mild steel in 2 M hydrochloric acid. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 42, n. 3, p.455-459, jan. 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686\(96\)00250-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0013-4686(96)00250-2).

DEHDAB M., SHAHRAKII M., KHORASSANIL S.M.H., Theoretical study of inhibition efficiencies of some amino acids on corrosion of carbon steel in acidic media: green corrosion inhibitors , **Springer**, v 39, pp 311-324 ; 2015 ; DOI: 10.22099 / IJSTS.2015.3156

DEWAR, Michael J. S.; THIEL, Walter. Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. **Journal Of The American Chemical Society**, [s.l.], v. 99, n. 15, p.4899-4907, jun. 1977. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ja00457a004>.

DONNELLY, B. et al. A study of the inhibiting properties of some derivatives of thiourea. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 14, n. 10, p.597-606, jan. 1974. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x\(74\)80024-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x(74)80024-7).

EFIL, Kürşat; OBOT, I. B.. Quantum Chemical Investigation of the Relationship Between Molecular Structure and Corrosion Inhibition Efficiency of Benzotriazole and its Alkyl-Derivatives on Iron. **Protection Of Metals And Physical Chemistry Of Surfaces**, [s.l.], v. 53, n. 6, p.1139-1149, nov. 2017. Pleiades Publishing Ltd. <http://dx.doi.org/10.1134/s2070205118010215>.

FANG, Jian; LI, Jie. Quantum chemistry study on the relationship between molecular structure and corrosion inhibition efficiency of amides. **Journal Of Molecular Structure: THEOCHEM**, [s.l.], v. 593, n. 1-3, p.179-185, set. 2002. Elsevier BV. Doi :[http://dx.doi.org/10.1016/s0166-1280\(02\)00316-0](http://dx.doi.org/10.1016/s0166-1280(02)00316-0).

F. KANDEMIRLI e S. SAGDINC, "Estudo Teórico da Inibição da Corrosão de Amidas e Tiossemicarbazonas", **Corrosion Science**, vol. 49, n ° 5, maio de 2007, págs. 2118-2130. doi: 10.1016 / j.corsci.2006.10.026

F. Zucchi, G. Trabanelli e M. Fonsati, "Derivados de tetrazol como inibidores de corrosão para cobre em soluções de cloreto", **Corrosion Science**, vol. 38, n 11, 1996, pp. 2019-2029. doi: 10.1016 / S0010-938X (96) 00094-7.

Gaussian 09, Revisão A.02, MJ Frisch, GW Caminhões, HB Schlegel, GE Scuseria, Robb MA, JR Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, GA Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, Caricato M., A. Marenich, J. Bloino, BG Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, HP Hatchenian, JV Ortiz, AF Izmaylov, JL Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, VG Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, JA Montgomery Jr., JE Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, JJ Heyd, E. Irmãos, KN Kudin, VN Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, JC Burant, SS Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, JM Millam, M. Klene, C .Adamo, R. Cammi, JW Ochterski, Martin RL, K. Morokuma, O. Farkas, JB Foresman e DJ Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.

GECE, Gökhan. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 50, n. 11, p.2981-2992, nov. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2008.08.043>.

GENTIL, Vicente. **Corrosão**. 3. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2007. 383 p.

GERENGI, Hüsnü et al. Evaluation of the corrosion inhibiting efficacy of a newly synthesized nitron against St37 steel corrosion in acidic medium: Experimental and theoretical approaches. **Materials Science And Engineering: C**, [s.l.], v. 93, p.539-553, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2018.08.031>.

GHASEMI, Z.; TIZPAR, A.. The inhibition effect of some amino acids towards Pb–Sb–Se–As alloy corrosion in sulfuric acid solution. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 252, n. 10, p.3667-3672, mar. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.05.043>..

GÓMEZ, Badhin et al. Quantum Chemical Study of the Inhibitive Properties of 2-Pyridyl-Azoles. **The Journal Of Physical Chemistry B**, [s.l.], v. 110, n. 18, p.8928-8934, maio 2006. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jp057143y>.

GOMMA, Gamal K.; WAHDAN, Mostaf H.. Effect of temperature on the acidic dissolution of copper in the presence of amino acids. **Materials Chemistry And Physics**, [s.l.], v. 39, n. 2, p.142-148, dez. 1994. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0254-0584\(94\)90191-0](http://dx.doi.org/10.1016/0254-0584(94)90191-0).

GUNASEKARANC, S.; UDHAYAKALAA, P.; RAJENDIRANB, T.V.; *J Adv.Scient. Res.*, v. 3,71 (2012).

HACKERMAN, Norman.. The theory and practice of corrosion and its control in industry. **Langmuir**, [s.l.], v. 3, n. 6, p.922-924, nov. 1987. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/la00078a009>.

HAMADI, Latifa et al. The use of amino acids as corrosion inhibitors for metals: A review. **Egyptian Journal Of Petroleum**, [s.l.], v. 27, n. 4, p.1157-1165, dez. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ejpe.2018.04.004>.

HONÓRIO, K. M.; Garratt, R. C.; Polikarpov, I.; Andricopulo, A. D.; *J. Mol. Graph. Model.* **2007**, 25, 921..

IBRAHIMI, B.E, JAMIAL, A., BAZZI, L. ISSAMI, S.E, ARAB J. CHEM, 2017, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.07.013>

I.B. OBOT, IKENNA.B, ONYEACHU NUHA WAZZAN AESHAH,H. AL-AMRI, Investigação teórica e experimental de dois alquil-carboxilatos como inibidores de corrosão para o aço em meio ácido , **Jornal de líquidos moleculares**, Volume 279 , p. 190-2071, 2019 ,

J. SÁNCHEZ-MÁRQUEZ, D. ZORRILLA, A. SÁNCHEZ-CORONILLA, D. M. de los SANTOS, J. NAVAS, C. FERNÁNDEZ-LORENZO, R. ALCÁNTARA, J. MARTÍN-CALLEJA, Introducing “UCA-FUKUP” software: reactivity-index calculations. *J. Mol. Model.* 20, 2492 (2014)

KHALED, K.f.. Molecular simulation, quantum chemical calculations and electrochemical studies for inhibition of mild steel by triazoles. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 53, n. 9, p.3484-3492, mar. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2007.12.030>.

KOOPMANS, T et al. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. **Physica**, [s.l.], v. 1, n. 1-6, p.104-113, jan. 1934. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0031-8914\(34\)90011-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0031-8914(34)90011-2).

KUZNETSOV, Yurii I. **Organic Inhibitors of Corrosion of Metals**. New York: Plenum Press, 1996

LUKOVITS, I.; KALMAN, E.; ZUCCHI, F. *Corrosion*, v. 57, 3-8 (2001)

MACEDO, M. C. S. S. et al. **Journal Electrochemistry Society**, v. 159, n. 4, p. C160-C169, 2012.

MAITLIS, P. M.; *J. of Organometallic Chemistry*, 689, 4366, **2004**.

MATOS, J.b et al. Effect of cysteine on the anodic dissolution of copper in sulfuric acid medium. **Journal Of Electroanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 570, n. 1, p.91-94, ago. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.03.020>.

MENUCCI M.M. Avaliação da potencialidade de aditivos como inibidores de corrosão do aço carbono CA50 usado como armadura de estruturas de concreto. 2006. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Miertus S, Scrocco E, Tomasi J (1981) *Chem Phys* 55:117

MONTIEL, E. et al. Fe_n Clusters (n = 2–7) Interaction with Furan Ring: DFT Studies over Iron Surface Suitability for Furan Adsorption. **Journal Of Cluster Science**, [s.l.], v. 22, n. 3, p.459-471, 13 jul. 2011. Springer Nature. <http://dx.doi.org/10.1007/s10876-011-0394-2>.

MORETTI, G., GUIDI, F., **Corros. Sci.** vol. 44 p.1995, 2002.

NATHAN, C. C. **Corrosion inhibitors**. Michigan: National Association of Corrosion Engineers, 1994. 260 p.

NETO, A.O.W.; VALE, T.Y.F; DANTAS, T.N.C.; MOURA, E.V.; NETO, A.A.D. Novo inibidor de corrosão para aplicação em oleodutos, 2 ,2004.

NOOR, E. A. *Corrosion Science*, 47, 33-55, 2005.

OLIVEIRA, A.; NETO W.; DANTAS, T.N.M.C.; MOURA, E.F.; JÚNIOR, H.S.; NETO, A.A.D.N. Síntese e aplicação de um tensoativo com função epóxi na exibição da corrosão em oleodutos, 2-3 ,2007.

OLIVARES, O. et al. Electrochemical and XPS studies of decylamides of α -amino acids adsorption on carbon steel in acidic environment. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 252, n. 8, p.2894-2909, fev. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.04.040>.

ÖZCAN, M; DEHRI, İ; ERBIL, M. Organic sulphur-containing compounds as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media: correlation between inhibition efficiency and chemical structure. **Applied Surface Science**, [s.l.], v. 236, n. 1-4, p.155-164, set. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.04.017>..

P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136, 864(1964).

PANNONI, F.D. Manual corrosão, 4ª ed, GERDAU, 2007

PEARSON, R. G. Absolute electronegativity and hardness: application to inorganic chemistry. **Inorganic Chemistry**, v. 27, n. 4, p. 734-740, 1988. **DOI:** 10.1021 / ic00277a030

Prabhu RA, Venkatesha TELEVISÃO, Shanbhag AV, Kulkarni GM, Kalkhambkar RG. *Corros Sci*. 2008, 50, 3356-3362.

RAJI HEYROVSKA , Atomic Structures of all the Twenty Essential Amino Acids and a Tripeptide, with Bond Lengths as Sums of Atomic Covalent Radii, **arXiv: 0804.2488** , 2008

ROHDE, R.A. Metalografia preparação de amostras, 3ªed, 2010

SALGUI, R., BAZZI, L., ADDI, E.A., HAMMOUTI, B, **Trans. SAEST** , vol. 38, p. 127, 2003. <https://doi.org/10.1023/A:1022308925322>

SANTOS, Anderson Oliveira. **Estudo da resistência a corrosão em aço e revestimentos visando aplicação em hastes de bombeio de Petróleo**. 2008. 120 f. Tese (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Unit-se/engenharia de Processos, Universidade Tiradentes - Unit, Aracaju, 2008..

SASTRI, V. S. et al. Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion Inhibitors. **Corrosion**, [s.l.], v. 53, n. 8, p.617-622, ago. 1997. NACE International. <http://dx.doi.org/10.5006/1.3290294>

Scientia; Disponível : <
<https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/corrosao/corrosao-galvanica>> .Acessado em 10 de fevereiro de 2019

SENET, P.. Chemical hardnesses of atoms and molecules from frontier orbitals. **Chemical Physics Letters**, [s.l.], v. 275, n. 5-6, p.527-532, set. 1997. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2614\(97\)00799-9](http://dx.doi.org/10.1016/s0009-2614(97)00799-9).

SHREIR, L. L., **Corrosion. Vol. 2**, New York, John Wiley & Sons, 1963.

SILVA, A.b. et al. The effect of cysteine on the corrosion of 304L stainless steel in sulphuric acid. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 48, n. 11, p.3668-3674, nov. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2006.02.003>.

SILVA, M.V.F , PEREIRA, M.C, CODARO, E.N, ACCIARI, H.A, *Quim. Nova*, vol. 38, no. 2, 293-296, 2015

STUPNIŠEK-LISAC, e; A BRNADA,; MANCE, A.d. Secondary amines as copper corrosion inhibitors in acid media. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 42, n. 2, p.243-257, fev. 2000. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x\(99\)00065-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x(99)00065-7).

Tomasi J, Persico M (1995) *Chem Rev* 94:2027

VAN SANTEN, R.A.; NEUROCK, M. **Catalysis Review – Science Engineering**, v.37, n.4, 557-698 (1995).

VOET, Donald; VOET, Judith; PRATT, Charlotte W. Fundamentos de bioquímica : a vida em nível molecular. 4. ed. Porto Alegre: Artmed, 2014.

VIOMAR, A.; LIMA, E.S.; RODRIGUES, P.R.P. Efeito Sinérgico da Cisteína + SAM da Inibição da Corrosão do Aço 304 em meio ácido, 1-2 ,2009.

WEST, J. M. **Journal Application Chemistry**, 10, 250, 1960.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*; Editora da Universidade de São Paulo: São Paulo, 1ª Ed.,2003.

YAN, Ying et al. Electrochemical and quantum chemical study of purines as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution. **Electrochimica Acta**, [s.l.], v. 53, n. 20, p.5953-5960, ago. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2008.03.065>.

Yu, H. A.; Karplus, M. *The Journal of Chemical Physics* 1988, 89, 2366-2379.

ZERFAOUI, M. et. al., **Prog. Org. Coat.** vol. 51, p.134, 2004.

ZIEGLER, T., **Chem. Rev.**;91,651, 1991.

ZHAO, TIANPEI; MU, GUANNAN. The adsorption and corrosion inhibition of anion surfactants on aluminium surface in hydrochloric acid. **Corrosion Science**, [s.l.], v. 41, n. 10, p.1937-1944, out. 1999. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x\(99\)00029-3](http://dx.doi.org/10.1016/s0010-938x(99)00029-3).

ZHANG, D., GAO, L., ZHOU, G., **J. Appl. Electrochem.** vol. 35, p.1081, 2005.