

ENAMINOÉSTERES COMO AGENTES ANTICORROSIVOS PARA AÇO-CARBONO EM MEIO ÁCIDO

Mariana Falcão Lopes Princisval Carlos¹, Arthur Valbon Rodrigues², Neubi Francisco Xavier Junior¹, Margareth Rose Lima Santos¹, Glauco Favilla Bauerfeldt³ e Aurea Echevarria³

1. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Instituto de Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Seropédica, Rio de Janeiro, Brasil;
2. Soul Stone Solutions, Vargem Alta, Espírito Santo, Brasil;
3. Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), Professor do Instituto de Química, Seropédica, Rio de Janeiro, Brasil.

RESUMO

Corrosão pode ser definida como a deterioração de materiais, geralmente metálicos, por ação física, química ou eletroquímica do meio. Dentre os diversos materiais que podem sofrer corrosão, o aço carbono é o mais utilizado na indústria. Enaminoésteres são compostos considerados potenciais inibidores de corrosão devido a presença de grupos acila, amino e ligação dupla. Neste trabalho, três enaminoésteres foram sintetizados, derivados da anilina, benzilamina e fenetilamina, e sua atividade anticorrosiva avaliada através de experimentos eletroquímicos: Polarização Potenciodinâmica (PP), Resistência à Polarização Linear (RPL) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE). O enaminoéster derivado da fenetilamina mostrou a melhor eficiência anticorrosiva com 90% e 92% pelas técnicas de EIE e RPL, respectivamente. Cálculos teóricos foram utilizados para calcular a energia do orbital de fronteira HOMO (E_{LUMO}), LUMO (E_{HOMO}), a diferença de energia entre os orbitais ($\Delta E_{LUMO-HOMO}$) e momento de dipolo (μ). Os parâmetros teóricos foram correlacionados com os resultados experimentais mostrando significativa correlação. É importante destacar que parte destes resultados foram publicados na revista Brazilian Journal of Development, conforme citação no corpo de manuscrito.

Palavras-chave: Corrosão, Enaminoésteres e Cálculos teóricos.

ABSTRACT

Corrosion can be defined as the deterioration of materials, usually metallic, by physical, chemical or electrochemical action of the environment. Among the various materials that can suffer corrosion, carbon steel is the most used in the industry. Enaminoesters are compounds considered to be potential corrosion inhibitors due to the presence of acyl, amino and double bond groups. In this work, three enaminoesters were synthesized, derived from aniline, benzylamine and phenethylamine, and their anticorrosive activity was evaluated through electrochemical experiments: Potentiodynamic Polarization (PP), Linear Polarization

Resistance (LPR) and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The enaminoester derived from phenethylamine showed the best anticorrosive efficiency with 90% and 92% by the EIE and RPL techniques, respectively. Theoretical calculations were used to calculate the energy of the HOMO (E_{LUMO}), LUMO (E_{HOMO}) boundary orbital, the energy difference between the orbitals ($\Delta E_{LUMO-HOMO}$) and dipole moment (μ). The theoretical parameters were correlated with the experimental results showing a significant correlation. It is important to highlight that part of these results were published in the Brazilian Journal of Development, as cited in the manuscript body.

Keywords: Corrosion, Enaminoesters and Theoretical calculations.

1. INTRODUÇÃO

Corrosão é um processo espontâneo que pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente podendo estar ou associada a esforços mecânicos. Encontram-se deteriorações em variados seguimentos, desde a indústria química e setor automobilístico, até na medicina e odontologia (GENTIL, 2014).

Como Nunes (2007) discorre, dependendo do tipo de ação do meio sobre o material, os processos corrosivos podem ser classificados em dois grupos, abrangendo quase todos os casos de deterioração por corrosão:

- Corrosão Eletroquímica – processo de corrosão mais frequente na natureza (Figura 1). Estes processos eletroquímicos se realizam na presença de água líquida devido à formação de pilhas ou células de corrosão em temperaturas abaixo do ponto de orvalho.

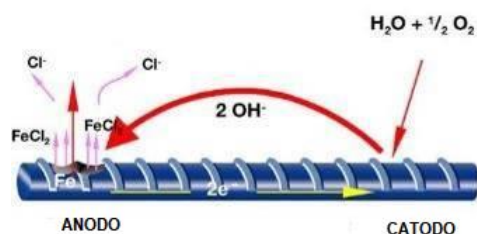


Figura 1. Exemplo de corrosão eletroquímica em uma barra de ferro.
Fonte: Adaptado de Nunes (2007).

- Corrosão Química – processo que se realiza na ausência de água (Figura 2), em temperaturas acima do ponto de orvalho da água devido à interação direta entre o metal e o meio corrosivo.

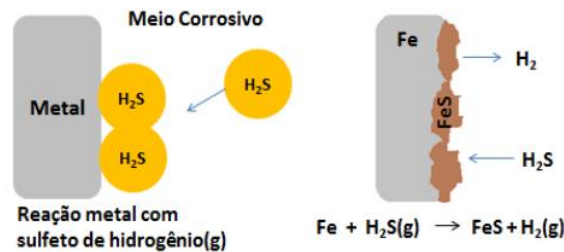


Figura 2. Exemplo de mecanismo de corrosão química.
Fonte: Adaptado de Almeida (2017).

Metais são materiais muito susceptíveis a corrosão, dentre eles pode-se citar os aços carbonos que são ligas metálicas muito empregadas no setor industrial, em sua maioria, na indústria do petróleo. Estas ligas são constituídas principalmente de ferro, carbono, silício e manganês, podendo apresentar em percentuais controlados e outros elementos inerentes ao processo de fabricação como: fósforo e enxofre (Figura 3) (LIENGEN et al., 2014).

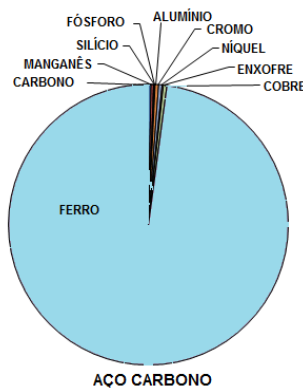


Figura 3. Composição do aço carbono.
Fonte: Adaptado de Gerdau (2017).

Um dos tipos de aço é o aço carbono AISI 1020, e é um dos aços mais utilizados devido a sua baixa temperabilidade, excelentes forjabilidade e soldabilidade. Essa liga possui baixo teor de carbono e uma excelente relação custo-benefício comparado aos aços utilizados para os mesmos propósitos. Sua aplicabilidade é diversa e muito utilizada nas

formas estruturais (viga, canaletas e ferros angulados) e chapas para tubulações, confecções de tanques de armazenamento, edificações, pontes, entre outros (GERDAU, 2017).

Encontrar soluções técnicas, econômicas e ambientais viáveis para mitigação dos processos corrosivos é um desafio diário de engenheiros e técnicos. Um dos principais gargalos científicos é desenvolver melhores formas de monitorar e controlar a corrosão e, portanto, minimizar o uso de recursos naturais escassos e que não agredem ao meio ambiente.

Uma opção para prevenir este problema é a utilização de inibidores de corrosão, que são adicionados ao meio agressivo com o intuito de minimizar ou parar o processo de corrosão. Pesquisas mostram que um grande número de compostos inorgânicos e orgânicos têm sido sintetizados e empregados como inibidores de corrosão e sugerem que a corrosão no aço deve ser controlada pelo uso de substâncias contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre no sistema (GOVINDASAMY et al., 2015). Ou seja, quaisquer fatores que bloqueiam o contato entre a fase aquosa e a superfície metálica contribuem para minimização dos processos corrosivos (POMINI, 2013).

A eficiência dos inibidores orgânicos de corrosão está associada à natureza dos grupos funcionais contidos em sua estrutura, além de depender das taxas de adsorção e capacidade de cobertura sobre as superfícies metálicas. A adsorção do inibidor depende de vários fatores como: estrutura molecular, carga da superfície do metal e do tipo de eletrólito. Uma grande quantidade de compostos orgânicos possui algumas características estruturais para atuarem como inibidores de corrosão, principalmente aqueles que contêm em sua estrutura heteroátomos, uma vez que esses elementos permitirão uma adsorção na superfície do metal devido a presença de pares de elétrons livres, e ou elétrons π presentes nessas moléculas. Os inibidores devem ter propriedades de solubilidade ou de dispersão para prevenir a corrosão na presença de água, caso contrário não será efetivo, mesmo se possuírem as características mencionadas acima (GUTIÉRRES et al., 2016).

Neste trabalho estudou-se a classe dos enaminoésteres, uma vez que contém um sistema conjugado $N-C=C-C=O$, combinando a nucleofilicidade de enaminas com a eletrofilicidade de enonas e são considerados como intermediários bastante versáteis em processos de síntese orgânica de outras moléculas. Este padrão estrutural determina sua reatividade devido à distribuição eletrônica através dos centros reativos e também, da distância interatômica entre eles (FERRAZ; PEREIRA, 2004; ORIQUES, 2005).

A figura 4 representa o esqueleto básico de um β -enamino composto, que possui reatividade devido ao grupo amino na posição β , a um carbono carbonílico e à insaturação α a este carbono.

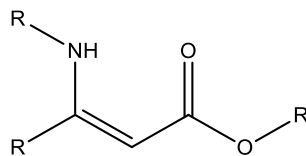


Figura 4. Estrutura básica de um β -enamino composto.

Dessa forma, no presente capítulo apresentamos a síntese e caracterização de três β -enaminoésteres e suas respectivas eficiências como agentes inibidores de corrosão, através de técnicas eletroquímicas. Destacamos que parte desses resultados foram publicados no Brazilian Journal of Development (CARLOS et al., 2021) e, neste capítulo realizamos uma releitura com maior aprofundamento das técnicas e ampliando nossos resultados com a apresentação de novos dados obtidos.

2. MATERIAIS E MÉTODO

2.1. MATERIAIS E REAGENTES

Os reagentes utilizados na síntese não necessitaram de pré-tratamento e, o acompanhamento das reações se deu através de cromatografia de camada fina (CCF) com sílica gel 60 da marca Merck revelada através de luz ultravioleta nos comprimentos de onda de 254 e 365 nm. Nos ensaios eletroquímicos foi utilizada água ultrapura MilliQ. A caracterização espectroscópica dos compostos sintetizados foi realizada através de técnicas espectroscópicas de ressonância magnética nuclear de hidrogênio e carbono-13 (RMN de ^1H e ^{13}C) e infravermelho. Os espectros de RMN foram obtidos em equipamento Bruker NMR Ultrashield 500 MHz e os de infravermelho através do espectrofotômetro Vertex 70 da Bruker.

2.2. SÍNTESE

A síntese dos três enaminoésteres foi realizada em balão de fundo redondo, sendo adicionado acetoacetato de etila, o ácido *p*-toluenossulfônico e etanol (80 mL), como solvente (Figura 5). A mistura foi mantida sob agitação magnética durante 10 minutos a temperatura ambiente e, após, adicionou-se a amina substituída, seguida de peneira molecular 4AMS. Deixando a mistura sob agitação magnética à temperatura ambiente durante um período de 20-24 horas, sendo acompanhada por CCF e utilizando com eluente acetato de etila:hexano (15% v/v, em acetato de etila).

Após o tempo reacional, a solução foi filtrada e o solvente evaporado através de rotaevaporador. Dissolveu-se o resíduo em diclorometano (50 mL) e adicionou-se solução aquosa de bicarbonato de sódio 5% (p/v), até pH neutro, finalizando o tratamento com água destilada, para realizar uma extração líquido-líquido. As fases orgânicas reunidas foram secas com sulfato de sódio anidro, filtradas, e o solvente evaporado à pressão reduzida, onde obteve-se os produtos em forma de óleo.

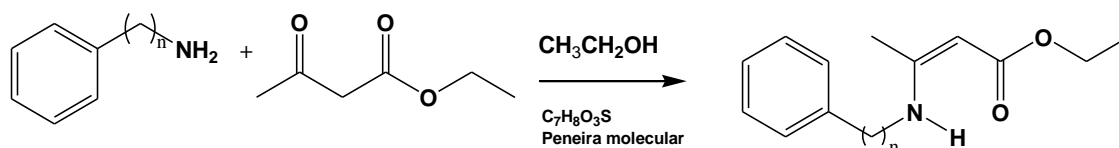
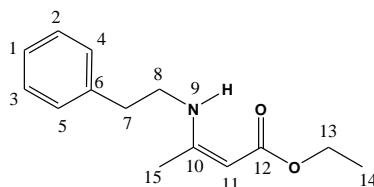
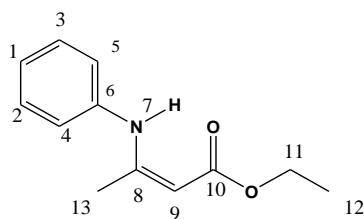


Figura 5. Reação utilizada para a obtenção dos enaminoésteres.

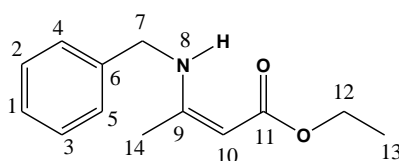
Caracterização espectroscópica



EN1. Óleo amarelo claro; rendimento: 74%; $\eta_p = 1,549$ (KALSHETTY et al., 2012); IV (KBr; ν cm^{-1}) 3284 (ν N-H), 3027 (ν C-H_{Ar}), 1647 (ν C=O), 1600 (ν C=C), 1498 (δ N-H), 1058 (ν C-N), 1164/ 1105 (ν C-O); RMN ^1H (CDCl_3) δ 8,67 (s, 1H, H-9), 7,33 (m, 2H, H-3, H-2), 7,23 (m, 2H, H-4, H-5), 4,45 (s, 1H, H-11), 4,10 (q, $J = 8$ Hz, 2H, H-13), 3,45 (m, 2H, H-8), 2,87 (t, $J = 5$ Hz, 2H, H-7), 1,84 (s, 3H, H-15), 1,27 (t, $J = 8$ Hz, 3H, H-14); RMN ^{13}C DEPTQ 135 (CDCl_3) δ 170,6 (C-12), 161,6 (C-10), 138,6 (C-6), 128,8 (C-2, C-3), 128,6 (C-4, C-5), 126,6 (C-1), 82,3 (C-11), 58,3 (C-13), 44,8(C-8), 37,3 (C-7), 19,3 (C-15), 14,7 (C-14).



EN4. Óleo amarelo; rendimento: 92%; $\eta_p = 1,582$ (GHOLAP et al., 2006) ; IV (KBr; $\nu \text{ cm}^{-1}$) 3261 (ν N-H), 1650 (ν C=O), 1694 (ν C=C), 1494 (δ N-H), 1267 (ν C-N), 1161/ 1060 (ν C-O); RMN ^1H (CDCl_3) δ 10,42 (s, 1H, H-7), 7,35 (m, 1H, H-1), 7,12 (m, 2H, H-2, H-3), 6,73 (m, 2H, H-4, H-5), 4,72 (s, 1H, H-9), 4,19 (q, $J=8$ Hz, 2H, H-11), 2,02 (s, 1H, H-13), 1,32 (t, $J=8$ Hz, 3H, H-12); RMN ^{13}C DEPTQ 135 (CDCl_3) δ 170,4 (C-10), 159,0 (C-8), 139,3 (C-6), 129 (C-2, C-3), 124,4 (C-4, C-5), 118,6 (C-6), 86 (C-9), 58,8 (C-11), 20,3 (C-13), 14,6 (C-12).



EN7. Óleo amarelo; rendimento: 93%; $\eta_p = 1,554$ (GHOLAP et al., 2006); IV (KBr; $\nu \text{ cm}^{-1}$) 3287 (ν N-H), 3029 (ν C-H_{Ar}), 1648 (ν C=O), 1599 (ν C=C), 1496 (δ N-H), 1231 (ν C-N), 1167 / 1113 (ν C-O); RMN ^1H (CDCl_3) δ 8,97 (s, 1H, H-8), 7,37 (m, 2H, H-3, H-2), 7,29 (m, 1H, H-1), 7,27 (m, 2H, H-4, H-5), 4,55 (s, 2H, H-7), 4,45 (s, 1H, H-10), 4,13 (q, $J=8$ Hz, 2H, H-12), 1,93 (s, 3H, H-14), 1,28 (t, $J=8$ Hz, 3H, H-13); RMN ^{13}C DEPTQ 135 (CDCl_3) δ 170,6 (C-11), 161,5 (C-9), 138,7 (C-6), 128,8 (C-2, C-3), 127,3 (C-4, C-5), 126,7 (C-1), 83,2 (C-10), 58,4 (C-12), 46,8 (C-7), 19,4 (C-14), 14,6 (C-13).

2.3. TESTES ELETROQUÍMICOS

Foram realizados três testes eletroquímicos, sendo eles: espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), resistência a polarização linear (RPL) e polarização potenciodinâmica (PP). Os quais, foram realizados em célula eletroquímica, utilizando o eletrodo de referência em Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial de 0,8 cm² e densidade de 7,86 g.cm⁻³.

Para a preparação dos ensaios, lixou-se o eletrodo de trabalho com três lixas de granulometrias diferentes (400, 600 e 1200), desgordurando com etanol e seco com papel toalha. Todos os experimentos ocorreram em sistema aberto, utilizando potencial de circuito aberto (OCP) de 30 minutos na presença de inibidor e, foram realizados no Autolab Potentiostat/Galvanostat modelo PGSTAT 302N, sendo posteriormente, analisados no software NOVA 1.9.

Primeiramente a solução do branco foi analisada, solução essa que continua apenas etanol/água MilliQ (70 mL de etanol e 30 mL de água MilliQ) e solução de HCl 0,5 mol L⁻¹, posteriormente a solução contendo os inibidores foi analisada, em quatro concentrações diferentes de 1,0x10⁻², 1,0x10⁻³, 1,0x10⁻⁴ e 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹. Os ensaios eletroquímicos foram realizados na temperatura de 25 °C.

As curvas de polarização potenciodinâmica, os diagramas de impedância eletroquímica e de resistência de polarização linear foram obtidas através do uso do potenciostato acoplado a um microcomputador equipado com o software NOVA 1.9. Os experimentos foram realizados no mínimo em triplicata.

2.4. MÉTODOS COMPUTACIONAIS

Alguns dos descritores teóricos amplamente utilizados para estabelecer correlações com a eficiência de inibição de corrosão referem-se à Teoria dos Orbitais Moleculares de Fronteira (FMO) e ao momento dipolo (OBOT; MACDONALD; GASEM, 2015). Com respeito à FMO, a energia do orbital HOMO pode ser associada com a capacidade que a molécula tem de doar elétrons para a superfície metálica, enquanto a energia do orbital LUMO se refere a suscetibilidade da molécula de receber elétrons. Por isso, o valor do gap de energia HOMO-LUMO é uma poderosa ferramenta para avaliar a eficiência de inibição de corrosão (OBOT; MACDONALD; GASEM, 2015).

O momento dipolo (μ) é o descritor mais utilizado para descrever a polaridade de uma molécula e correlacionar com sua eficiência de inibição. É a medida da polaridade de uma ligação covalente e é definido como o produto de cargas de átomos e a distância entre os dois átomos ligantes (OBOT; MACDONALD; GASEM, 2015), como visto na Equação 1.

$$\mu = qR \quad 1)$$

onde q se refere à carga e R à distância. A eficiência de inibição aumenta de acordo com valores altos de momento dipolo de inibidores de corrosão (ISSA; AWAD; ATLAM, 2008). Isso acontece devido às interações eletrostáticas entre os centros de carga das moléculas e a superfície metálica carregada, resultando em uma interação dipolo entre o inibidor e a

superfície (TANG et al., 2008). Altos valores de momento dipolo aumentam a intensidade da adsorção entre o inibidor sobre a superfície metálica (OBOT; MACDONALD; GASEM, 2015).

De forma a obter valores de momento dipolo (μ) e de energia dos orbitais de fronteira (E_{HOMO} e E_{LUMO}), cálculos foram realizados utilizando a teoria do funcional de densidade (DFT) (HOHENBERG; KOHN, 1964; KOHN; SHAM, 1965) como implementado no programa ORCA (NEESE, 2018), adotando o funcional M06-2X (ZHAO; TRUHLAR, 2008) e base 6-31G(d,p) (HARIHARAN; POPLE, 1973). Funcionais híbridos permitem a determinação de momentos de dipolo com um erro menor que 6%, em relação à cálculos mais refinados, como *coupled-cluster*, com um menor custo computacional (HAIT; HEAD-GORDON, 2018). Almejando uma melhor descrição das energias dos orbitais HOMO-LUMO, cálculos single-point foram realizados em nível RHF/6-311++G(2d,2p).

Em todos os cálculos, o efeito do solvente foi incorporado pelo modelo de solvente implícito CPCM (*Conductor-Like Polarizable Continuum Model*) (BARONE; COSSI, 1998), no qual o solvente é descrito pela polarização na superfície da cavidade aplicada a cada molécula, em um meio polarizável descrito por uma constante dielétrica. O procedimento SCF no cálculo CPCM garante uma minimização variacional da energia livre do soluto. A energia livre de solvatação é aproximada por (TRUONG; STEFANOVICH, 1995) como visto na Equação 2:

$$\Delta G_{\text{solvente}} = E + (\Delta G_{\text{cavidade}} + \Delta G_{\text{dispersão}}) - E^0 \quad (2)$$

onde E^0 é a energia total da molécula no vácuo, $\Delta G_{\text{cavidade}}$ representa a energia associada com a formação de um buraco no meio contínuo, $\Delta G_{\text{dispersão}}$ representa a dispersão que estabiliza as interações entre solvente e soluto. De forma a melhor descrever o meio reacional experimental, a constante dielétrica média, ε_m , foi adotada, através da equação: $\varepsilon_m = \phi_1 \varepsilon_1 + \phi_2 \varepsilon_2$, onde ϕ_1 e ϕ_2 se referem às frações volumétricas e ε_1 e ε_2 referem-se às constantes dielétricas dos solventes 1 e 2, respectivamente, de acordo com o modelo proposto por Jouyban, Soltanpour e Chan, (JOUYBAN; SOLTANPOUR; CHAN, 2004). Finalmente, foi obtido um valor de $\varepsilon_m = 35,52$, considerando uma mistura contendo 70% de etanol e 30% de água.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. SÍNTESE

A síntese dos β -enaminoésteres foi realizada com sucesso, apresentando bons rendimentos, como pode ser observado na tabela 1. As análises espectroscópicas foram realizadas para confirmação da formação dos enaminoésteres EN1, EN4 e EN7, uma vez que esses compostos já são descritos na literatura (PRAKASHAM et al., 2019; DU et al., 2020), mas sua aplicação como agentes anticorrosivos é inédita.

Tabela 1. Rendimentos e índice de refração da luz dos β -enaminoésteres sintetizados.

Composto	Rendimento bruto (%)	Índice de refração (η_p)
EN1	74	1,549
EN4	92	1,582
EN7	93	1,554

3.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Com o intuito de estudar o efeito anticorrosivo dos β -enaminoésteres sintetizados eles foram avaliados pelas técnicas eletroquímicas de EIE, RPL e PP, em meio de ácido clorídrico com concentração de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ frente ao aço carbono AISI 1020.

Através da técnica de EIE, foram obtidos os gráficos de Nyquist (Figura 6) construídos através dos valores de E_{corr} nas quatro diferentes concentrações contendo os enaminoésteres, e na solução do branco.

A partir dos diagramas é possível observar um semicírculo único que mudou ao longo do eixo da impedância real (Z), indicando que a corrosão do aço carbono em HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi controlada por um processo de transferência de carga. Os valores da resistência de transferência de carga (R_{ct}) foram obtidos a partir do Z . O semicírculo corresponde a um arco capacitivo obtido a partir dos diagramas de impedância eletroquímica.

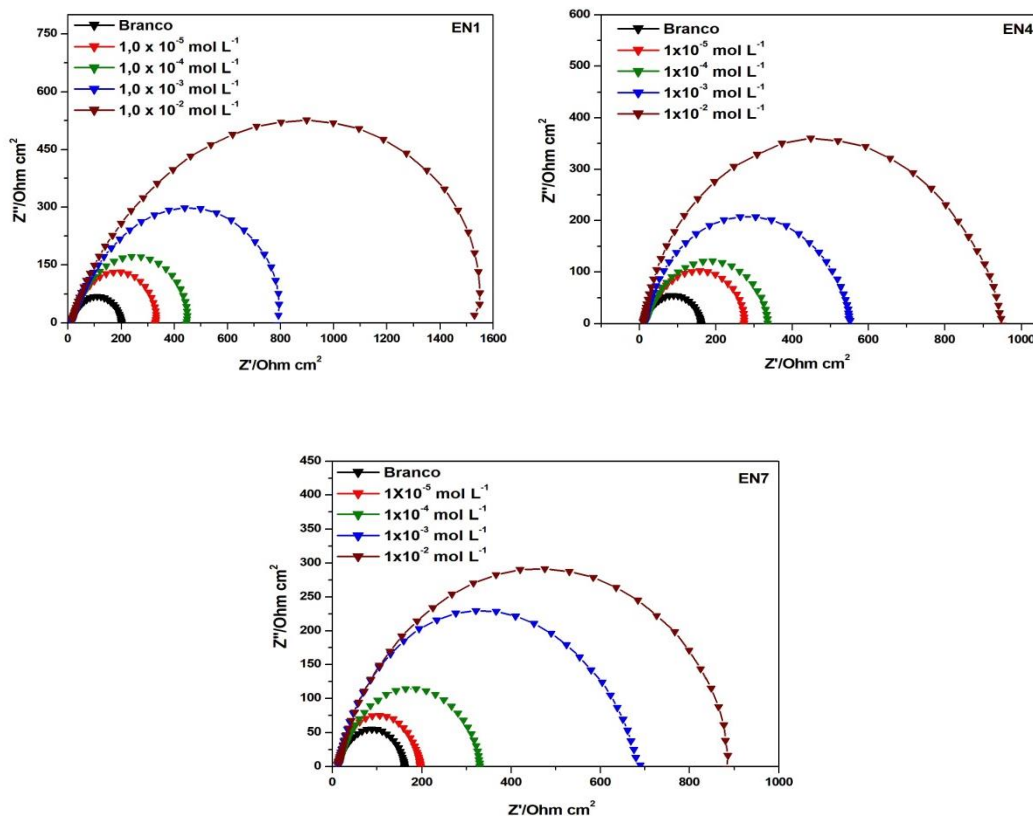


Figura 6. Diagramas de Nyquist para os β -enaminoésteres, EN1, EN4 e EN7, frente ao aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L⁻¹.

Outro ponto importante é que a eficiência máxima se deu na concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹, maior concentração estudada, a formação de uma camada protetora na interface do metal/superfície pode ser confirmada pelo aumento do R_{ct} .

De acordo com a técnica de EIE o composto que apresentou a maior eficiência de inibição da corrosão foi o EN1, derivado da fenetilamina, sendo de 90%. Na tabela 2 é possível observar os resultados de EIE para os inibidores sintetizados.

Tabela 2. Parâmetros eletroquímicos obtidos através dos ensaios de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE) para os β -enaminoésteres sintetizados em meio de HCl

0,5 mol L⁻¹ em aço carbono AISI 1020.

Inibidor	Conc. (mol L ⁻¹)	OCP/Ag/AgCl (mV)	R _{ct} (Ω cm ²)	θ	C _{dl} (μ F cm ²)	η_{EIE} (%)
Branco	-	- 461	149,95	-	96,62	-
	1,0 x 10 ⁻⁵	- 454	257,17	0,4269	90,13	42
	1,0 x 10 ⁻⁴	- 456	347,44	0,5684	84,38	57
EN1	1,0 x 10 ⁻³	- 442	597,84	0,7492	78,45	75
	1,0 x 10 ⁻²	- 409	1545,04	0,9029	48,56	90
	1,0 x 10 ⁻⁵	- 452	337,75	0,4115	125,35	41
EN4	1,0 x 10 ⁻⁴	- 479	388,45	0,5189	100,26	52
	1,0 x 10 ⁻³	- 466	679,17	0,7080	29,73	70
	1,0 x 10 ⁻²	- 457	1181,20	0,8306	19,27	83
	1,0 x 10 ⁻⁵	- 471	288,48	0,3480	100,48	35
EN7	1,0 x 10 ⁻⁴	-467	445,79	0,5570	90,36	56
	1,0 x 10 ⁻³	- 438	665,63	0,6827	65,80	68
	1,0 x 10 ⁻²	- 488	1002,70	0,8019	27,30	80

^aR²: coeficiente de correlação linear

Os diagramas de Bode para os β -enaminoésteres encontram-se na figura 7 e confirmaram o aumento da impedância total (Z) com a frequência, de maneira consistente com os resultados obtidos com os diagramas de Nyquist, já que em baixas frequências a resistência aumentou com a concentração dos compostos. No gráfico, frequência *versus* ângulo de fase observou-se que o aumento do tempo de contato do aço carbono com a solução contendo os enaminoésteres, levou ao ângulo de fase máximo que indicou, também, um aumento de capacitância.

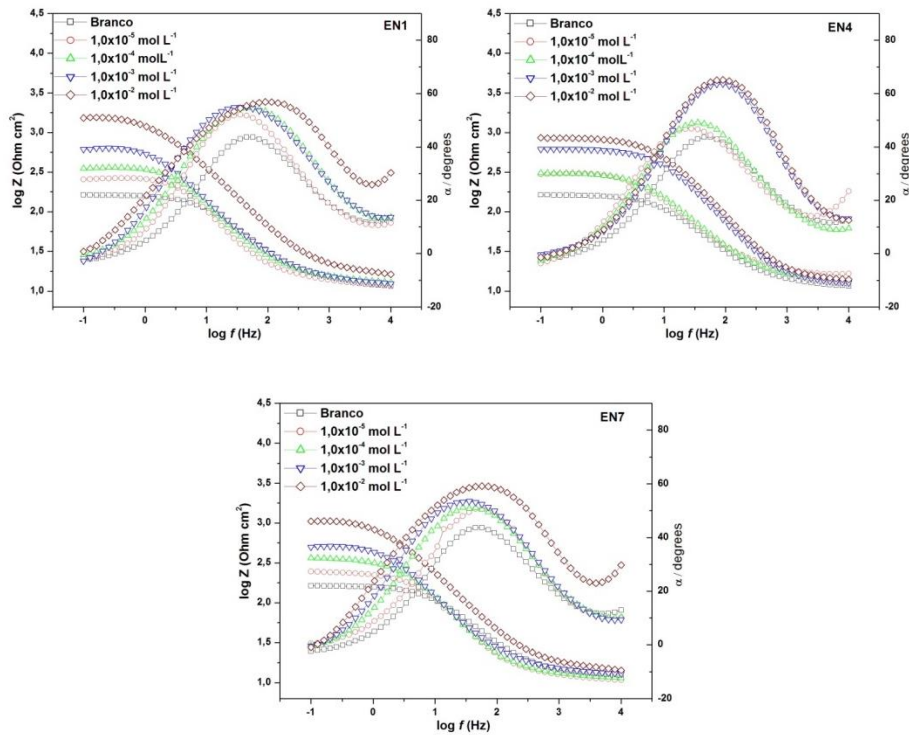


Figura 7. Diagramas de Bode obtidos na ausência e presença dos β -enaminoésteres, frente ao aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L⁻¹.

O circuito equivalente, mostrado na figura 8, se ajustou as curvas de impedância eletroquímica sendo do tipo R(RC). Os gráficos foram gerados a partir do circuito equivalente básico, que é uma mistura paralela de resistência de transferência de carga (R_{ct}) e capacitância de camada dupla (C_{dl}), ambos em série com a resistência de solução (R_s).

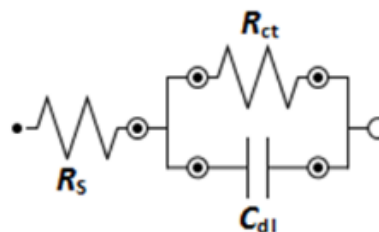


Figura 8. Circuito equivalente utilizado para o ajuste das curvas de EIE dos β -enaminoésteres.

O segundo ensaio eletroquímico realizado foi o de Resistência a Polarização Linear, através do qual também se observou um aumento da eficiência de inibição da corrosão com o aumento da concentração utilizada do inibidor, indicando a maior inibição na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para os enaminoésteres estudados. Mais uma vez o composto EN1 se mostrou o mais eficiente dentre os três avaliados. A eficiência de inibição da corrosão se caracteriza pela diferença entre a resistência de polarização (R_p) do experimento na presença e ausência de inibidor. Na tabela 3 é possível observar os resultados obtidos através da técnica de RPL para os inibidores estudados.

Tabela 3. Resultados dos ensaios de RPL para os β -enaminoésteres EN1, EN4 e EN7 em aço carbono AISI 1020 em meio de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Inibidor	Conc. (mol L^{-1})	r^{2a}	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	θ	η_{RPL} (%)
Branco	-	0,9599	180,22	-	-
EN1	$1,0 \times 10^{-5}$	0,9791	268,31	0,3283	33
	$1,0 \times 10^{-4}$	0,9376	358,01	0,4966	50
	$1,0 \times 10^{-3}$	0,9286	598,67	0,6990	70
	$1,0 \times 10^{-2}$	0,9401	2208,86	0,9184	92
EN4	$1,0 \times 10^{-5}$	0,8594	445,55	0,4944	49
	$1,0 \times 10^{-4}$	0,8318	772,96	0,7085	71
	$1,0 \times 10^{-3}$	0,8642	1268,8	0,8224	82
	$1,0 \times 10^{-2}$	0,8383	2467,6	0,9087	91
EN7	$1,0 \times 10^{-5}$	0,9133	336,74	0,3310	33
	$1,0 \times 10^{-4}$	0,9522	475,07	0,5258	53
	$1,0 \times 10^{-3}$	0,9033	727,89	0,6905	69
	$1,0 \times 10^{-2}$	0,9083	1018,3	0,7788	78

O terceiro, e último ensaio eletroquímico realizado, foi a Polarização Potenciodinâmica (PP), nessa técnica não foi possível calcular os parâmetros de corrosão, como densidade de corrente e eficiência de inibição, isso porque não se observou linearidade das regiões anódicas e catódicas das curvas de Tafel obtidas. Dessa forma, as curvas obtidas foram utilizadas para indicar da natureza do comportamento dos inibidores, podendo ser: i) anódicos: caso inibam as reações de oxidação, ii) catódicos: caso as reações de redução sejam inibidas ou iii) mistos: se ambas as reações forem inibidas.

Os resultados da polarização potenciodinâmica podem ser observados através das curvas de polarização conforme a figura 9. Esses resultados mostraram que os valores da densidade de corrente da corrosão (i_{corr}) diminuíram com adição dos β -enaminoésteres quando comparados com o branco. A diminuição na densidade de corrente de corrosão na presença dos inibidores é atribuída à adsorção de moléculas dos compostos sobre a superfície do metal.

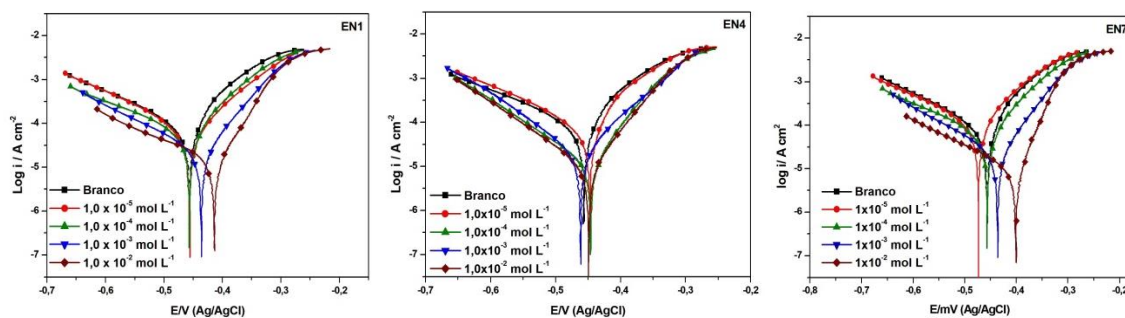


Figura 9. Curvas de polarização para os β -enaminoésteres sintetizados frente ao aço carbono AISI 1020 em HCl 1 mol L⁻¹.

Pode-se observar que as curvas de polarização para EN1 sofreram um leve deslocamento da E_{corr} na direção anódica, indicando que a adição do composto na solução diminuiu a oxidação do aço e retardou a evolução catódica de hidrogênio. Sendo assim, o EN1 pode ser classificado como inibidor de corrosão misto, pois provocou uma diminuição das curvas tanto na região catódica como anódica e, com tendência anódica, naquele meio. Para o EN4 também ocorreu a diminuição de corrente em ambos os lados das curvas, tanto no lado catódico quanto no lado anódico, sendo ele classificado como inibidor misto de corrosão. Para o composto derivado da benzilamina EN7 houve um leve deslocamento para

a direita, que é a região anódica, podendo então ser considerado como um inibidor misto com tendência anódica.

3.3. PROPRIEDADES MOLECULARES DOS INIBIDORES DE CORROSÃO

As geometrias obtidas em nível CPCM-M06-2X/6-31G(d,p), dos inibidores EN1, EN4 e EN7, estão sendo mostradas na figura 10.

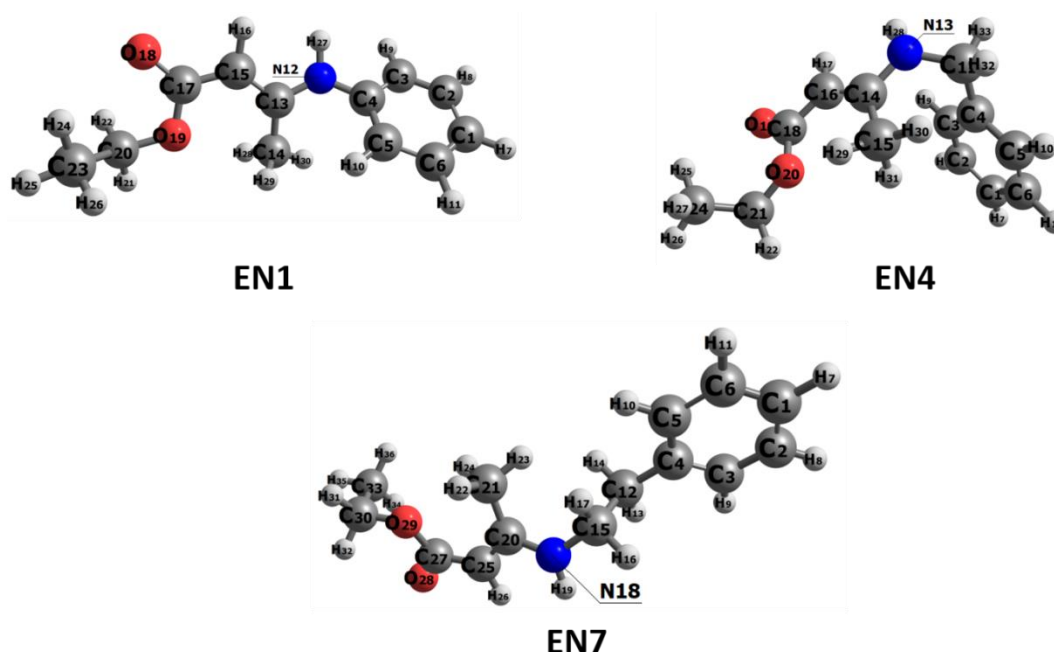


Figura 10. Estruturas dos três inibidores de corrosão estudados neste trabalho, obtidos em nível CPCM-M06-2X/6-31G(d,p).

Altos valores de E_{HOMO} indicam uma maior tendência a interagir com as bandas de condução da superfície metálica, facilitando a adsorção e aumentando a eficiência de inibição. Baixos valores de energia do orbital LUMO indicam uma maior suscetibilidade da molécula de receber elétrons, rendendo boa eficiência de inibição. Baixos valores do gap HOMO-LUMO ($\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$) indicam maior reatividade da espécie química. Isso acontece porque a energia necessária para remover um elétron do último orbital ocupado doador para o orbital d do metal será pequena. Os orbitais HOMO e LUMO para os inibidores EN1, EN4 e EN7 estão reportados na Figura 11. Nos três inibidores, os carbonos presentes entre o

grupo funcional éster e o nitrogênio possuem maior densidade de orbitais HOMO, indicando as áreas que mais participam da doação de elétrons. Há uma densidade de orbitais LUMO presentes na mesma região e também nos anéis aromáticos, dos três inibidores, indicando uma tendência para a doação de elétrons e adsorção na superfície metálica.

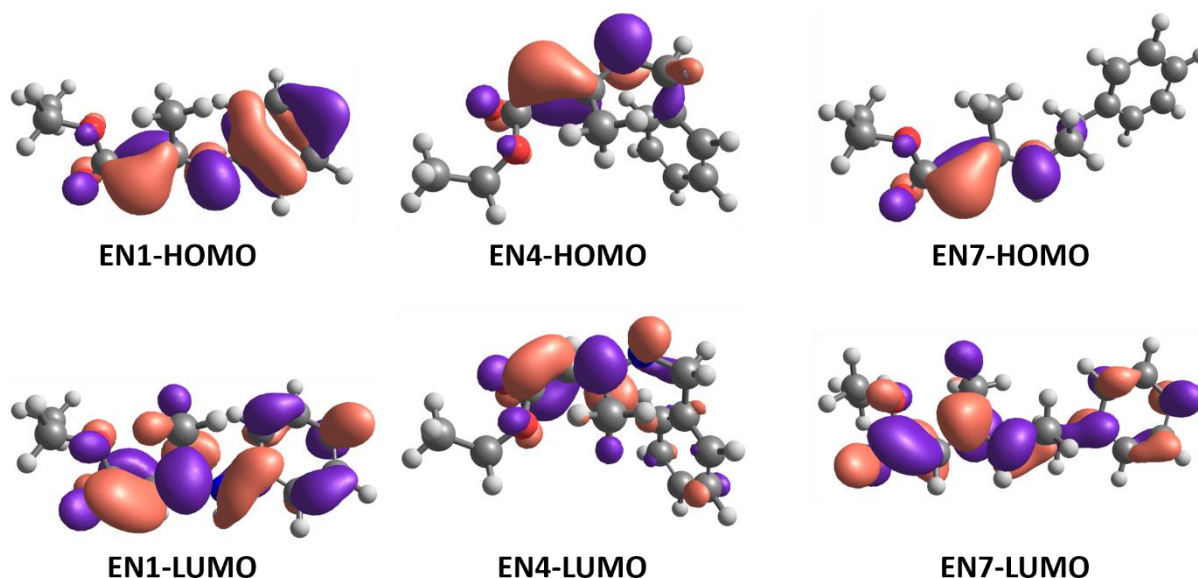


Figura 11. Orbitais HOMO e LUMO para os inibidores EN1, EN4 e EN7, obtidos em nível CPCM-M06-2X/6-31G(d,p).

Através dos valores de energia dos orbitais HOMO e LUMO, obtidos através de cálculos single-point em nível CPCM-RHF/6-311++G(2d,2p) e reportados na Tabela 4, pode-se inferir que EN1 possui a melhor eficiência de inibição de corrosão dentre os três inibidores estudados. Uma maior eficiência de inibição também foi observada nos resultados de momento dipolo, onde EN1 possui o maior valor e, conseqüentemente, uma maior distribuição uniforme de cargas entre os átomos, geralmente relacionada com uma forte adsorção na superfície metálica, se correlacionando assim, com os resultados experimentais.

Tabela 4. Parâmetros teóricos calculados pelo método DFT para os enaminoésteres.

Inibidor	E (eV)		$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (eV)	μ (D)
	HOMO	LUMO		
EN1	-7,1309	-0,0584	7,0725	6,84537
EN4	-8,1332	1,1267	9,2599	6,11221
EN7	-8,7036	1,1123	9,8159	5,33433

Os resultados obtidos permitiram observar que o composto EN1 apresentou menor valor de $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ e o maior valor de momento dipolar correlacionado, assim, com a maior eficiência nos ensaios experimentais.

4. CONCLUSÃO

Considerando-se os resultados obtidos, pode-se concluir que a utilização dos β -enaminoésteres estudados neste trabalho, são uma alternativa promissora para inibição da corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução ácida, uma vez que, todos os compostos atuaram como inibidores mistos de corrosão.

A síntese desses compostos foi eficiente com bons rendimentos.

O composto EN1 apresentou a melhor eficiência como inibidor de corrosão para aço carbono em meio de ácido clorídrico, dentre os enaminoésteres sintetizados, pois na concentração de $1,0 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹ apresentou 92% e 90% de inibição da corrosão pelas técnicas de RPL e EIE, respectivamente, concluindo-se que essas técnicas mostraram-se adequadas e com resultados coerentes na avaliação dos β -enaminoésteres sintetizados como inibidores de corrosão.

A eficiência de inibição dessa classe de moléculas estudadas pode estar relacionada à presença do anel aromático, aos pares de elétrons livres disponíveis no nitrogênio e oxigênio e, também, a presença de dupla ligação alifática, favorecendo a adsorção dos compostos na superfície do metal, inibindo o processo corrosivo.

Por fim, os resultados dos cálculos teóricos corroboraram com os dos métodos experimentais, mostrando sua importância para a prospecção e descoberta de novos agentes de inibição da corrosão.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Apoio ao Pessoal de Ensino Superior (CAPES – Código de Financiamento 001), ao Petróleo Brasileiro (PETROBRAS) e a Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, pelas bolsas de estudo e financiamento concedidos.

6. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, M.A. **Investigação da resistência à corrosão do aço AISI 1020 em meio ácido na presença de tiossemicarbazonas, extratos vegetais e suas formulações.** (Tese) Doutorado em Química – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Brasil, 2017.

BARONE, V.; COSSI, M. Quantum calculation of molecular energies and energy gradients in solution by a conductor solvent model. **J Phys Chem A**, v. 102, n. 11, p. 1995–2001, 1998.

CARLOS, M.F.L.P.; VALBON, A.; XAVIER JUNIOR, N.F.; SANTOS, M.R.L.; BAUERFELDT, G.F.; ECHEVARRIA, A. Theoretical and experimental evaluation of the anticorrosive activity of enaminoesters against carbon steel in acid medium. **Braz J Develop**, v. 7, n. 2, p. 17518-17533, 2021.

DU, F.; ZHOU, Q.; SUN, W.; YANG, C.; WU, C.; WANG, L.; et al. 5-Hydroxyindole-Based EZH2 inhibitors assembled via TCCA-catalyzed condensation and Nenitzescu reactions. **Molecules**, v. 25, n. 9, p. 2059-2083, 2020.

FERRAZ, H.M.C.; PEREIRA, F.L.C. Synthesis of enaminoes. **Quím Nova**, v. 27, n. 1, p. 89-95, 2004.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª ed, LTC Editora, 2014.

GERDAU. **Manual de especificações Técnicas**. Disponível em: <<http://www.comercialgerdau.com.br>>. Acessado em: 20/04/2021.

GOVINDASAMY, R.; AYAPPAN, S. Study of corrosion inhibition properties of novel semicarbazonas on mild steel in acidic solutions. **J Chilean Chem Soc**, v. 60, n. 1, p.2786-2798, 2015.

GUTIÉRREZ, E.; RODRÍGUEZ, J.A.; CRUZ-BORBOLLA, J.; ALVARADORODRÍGUEZ, J.G.; THANGARASU, P. Development of a predictive model for corrosion inhibition of carbon steel by imidazole and benzimidazole derivatives. **Corros Sci**, v.108, p. 23–35, 2016.

HAIT, D.; HEAD-GORDON, M. how accurate is density functional theory at predicting dipole moments? An assessment using a new database of 200 benchmark values. **J Chem Theory Comp**, v. 14, n. 4, p. 1969–1981, 2018.

HARIHARAN, P.C.; POPLE, J.A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies. **Theor Chim Acta**, v. 28, n. 3, p. 213–222, 1973.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Phys Rev**, v. 136, n. 3B, p. B864–B871, 1964.

ISSA, R.M.; AWAD, M.K.; ATLAM, F.M. Quantum chemical studies on the inhibition of corrosion of copper surface by substituted uracils. **Appl Surf Sci**, v. 255, n. 5 part 1, p. 2433–2441, 2008.

JOUYBAN, A.; SOLTANPOUR, S.; CHAN, H.K.. A simple relationship between dielectric constant of mixed solvents with solvent composition and temperature. **Int J Pharm**, v. 269, n. 2, p. 353–360, 2004.

KHALIL, N. Quantum chemical approach of corrosion inhibition. **Electrochim Acta**, v. 48, n. 18, p. 2635–2640, 2003.

KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Phys Rev**, v. 140, n. 4A, p. A1133–A1138, 1965.

LIENGEN, T.; FÉRON, D.; BASSÉGUY, R.; BEECH, I. B. **Understanding biocorrosion – Fundamentals and applications. European federation of corrosion.** Publication number 66. Published for the European federation of corrosion by Woodhead publishing limited. Cambridge, CB223HJ, UK 225 Wyman Street, Waltham, MA 02451, USA.

NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 8, n. 1, p. e1327, 2018.

NUNES, L.P. **Fundamentos de Resistência à Corrosão.** Interciência Editora, 2007.

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

ORIQUEZ, D.A. **Síntese, reatividade e atividade antimicrobiana de β -enamino ésteres α -clorados utilizando K-10 e irradiação de micro-ondas.** (Dissertação) Mestrado em Química Orgânica - Universidade Federal de Santa Maria, Rio Grande do Sul, 2005.

POMINI, A.M. **A química na produção de petróleo.** Interciência LTDA Editora, 2013.

PRAKASHAM, A.P.; GANGWAR, M.K.; GHOSH, P. β -Enaminone synthesis from 1,3-dicarbonyl compounds and aliphatic and aromatic amines catalyzed by iron complexes of fused bicyclic imidazo[1,5-a]pyridine derived n-heterocyclic carbenes. **Eur J Inorg Chem**, v. 17, n. 2, p. 295 – 313, 2019.

TANG, Y.-M.; CHEN, Y.; YANG, W.-Z.; LIU, Y.; YING, X.-S.; WANG, J.-T. Electrochemical and theoretical studies of thienyl-substituted amino triazoles on corrosion inhibition of copper in 0.5 M H₂SO₄. **J Appl Electrochem**, v. 38, n. 11, p. 1553–1559, 2008.

TRUONG, T.N.; STEFANOVICH, E.V. A new method for incorporating solvent effect into the classical, ab initio molecular orbital and density functional theory frameworks for arbitrary shape cavity. **Chem Phys Lett**, v. 240, n. 4, p. 253–260, 1995.

ZHAO, Y.; TRUHLAR, D.G. The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other function. **Theor Chem Acc**, v. 120, n. 1–3, p. 215–241, 2008.