

Avaliação teórica e experimental da atividade anticorrosiva de enaminóésteres frente ao aço-carbono em meio ácido

Theoretical and experimental evaluation of the anticorrosive activity of enaminoesters against carbon steel in acid medium

DOI:10.34117/bjdv7n2-409

Recebimento dos originais: 22/01/2021

Aceitação para publicação: 20/02/2021

Mariana Falcão Lopes Princisval Carlos

Doutoranda em Química

Instituição: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Endereço: BR 465, km 7 - CEP 23.890-000 - Seropédica – Rio de Janeiro

E-mail: marianafalcao1@hotmail.com

Arthur Valbon

Doutor em Química

Instituição: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Endereço: BR 465, km 7 - CEP 23.890-000 - Seropédica – Rio de Janeiro

E-mail: arthurvalbon@gmail.com

Neubi Francisco Xavier Junior

Doutorando em Química

Instituição: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Endereço: BR 465, km 7 - CEP 23.890-000 - Seropédica – Rio de Janeiro

E-mail: neubijr@gmail.com

Margareth Rose L. Santos

Doutora em Química

Instituição: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Endereço: BR 465, km 7 - CEP 23.890-000 - Seropédica – Rio de Janeiro

E-mail: megrose.rosa@gmail.com

Glauco Favilla Bauerfeldt

Doutor em Química

Instituição: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Endereço: BR 465, km 7 - CEP 23.890-000 - Seropédica – Rio de Janeiro

E-mail: bauerfeldt@ufrj.br

Aurea Echevarria

Doutora em Química

Instituição: Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro

Endereço: BR 465, km 7 - CEP 23.890-000 - Seropédica – Rio de Janeiro

E-mail: echevarr@ufrj.br

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). Cálculos teóricos foram utilizados para calcular a energia do orbital de fronteira HOMO (E_{HOMO}), LUMO (E_{LUMO}), a diferença de energia entre os orbitais ($\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$) e momento de dipolo (μ). O derivado da fenetilamina apresentou melhor eficiência de inibição da corrosão com 90 e 92% pelas técnicas de EIE e RPL, respectivamente, correlacionado com o estudo de modelagem molecular que mostrou o menor valor de $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ e maior momento de dipolo.

Palavras Chaves: Corrosão, enaminoésteres, aço carbono, modelagem molecular

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). Theoretical calculations were used to calculate the energy of the HOMO (E_{HOMO}), LUMO (E_{LUMO}) boundary orbital, the energy difference between the orbitals ($\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$) and dipole moment (μ). The phenethylamine derivative showed the better corrosion inhibition efficiency with 90% and 92% by the EIS and LPR techniques, respectively, correlated with the molecular modeling study that showed the lowest $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ value and the highest dipole moment.

Key words: Corrosion, enaminoesters, carbon steel, molecular modeling

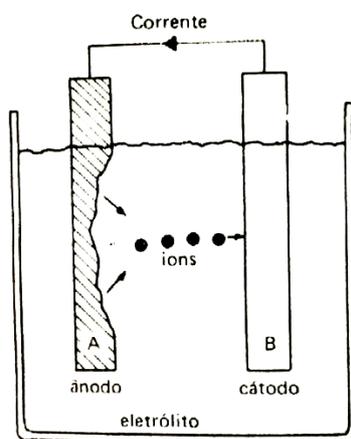
1 INTRODUÇÃO

Corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação física, química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e seu desempenho deixam de satisfazer os fins a que se destinam. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o meio em que se encontra leva a alterações prejudiciais e indesejáveis, sofridas pelo material, tais como: desgaste, transformações

químicas ou modificações estruturais, tornando o material inadequado para o uso (GENTIL, 2012).

Atualmente, assume-se que, em praticamente todos os casos de corrosão de metais em contato com solução ácida aquosa, a reação é essencialmente de natureza eletroquímica, isso significa que há fluxo de elétrons de uma região metálica para outra, com concomitante fluxo de íons através da solução aquosa. A Figura 1 mostra esquematicamente dois metais, A e B, onde o metal A é o anodo e o B o catodo, o anodo refere-se ao metal que sofre corrosão, ou a região onde a corrente de elétrons deixa o metal e o catodo é o metal para onde a corrente de elétrons se dirige (RAMANATHAN, 2016).

Figura 1: Ilustração esquemática de dois metais A e B imersos em uma solução



(fonte: adaptada de RAMATHAN, 2016).

Quando ocorre a corrosão aquosa, há a formação de íons metálicos e liberação de elétrons na região do anodo, onde se dá a oxidação ou corrosão ou deterioração do metal. Simultaneamente, na região do catodo, há o consumo de todos os elétrons e redução dos íons do eletrólito, isto é, a neutralização dos íons hidrogênicos ou formação dos íons carregados negativamente (RAMATHAN, 2016).

O estudo dos processos de corrosão tem crescido bastante, pois cerca de metade das falhas dos materiais tem sido atribuída a esse fenômeno. A maior parte do processo de corrosão dos metais é resultante de reações eletroquímicas entre o meio e a sua superfície. O conhecimento tanto dos princípios da corrosão quanto da proteção anticorrosiva apresenta-se como um desafio no campo da engenharia de equipamentos (PANNONI, 2007).

Existem três principais motivos para que ocorra o estudo da corrosão: economia, segurança e conservação. Os resultados mais desastrosos se encontram nas falhas prematuras de pontes ou estruturas devido à corrosão, resultando, assim, em acidentes que causam ferimentos ou até mesmo mortes (SCHWEITZER, 2010; COSTA *et al.*, 2020).

Dentre os diversos materiais que podem sofrer a corrosão o aço carbono é o mais usado na indústria de maneira geral e, cerca de 20% do aço produzido destina-se a reposição de partes de equipamentos, peças ou instalações corroídas. As indústrias de petróleo e petroquímicas são as que mais sofrem ataque de agentes corrosivos que causam prejuízos em toda a cadeia produtiva, desde sua extração até o refino (REIS, 2011).

No mundo atual, mesmo em meio a grande busca por novos materiais com propriedades distintas, o aço carbono continua sendo o mais importante, devido as suas boas propriedades mecânicas e seu baixo custo (SILVA, 2006).

O aço carbono é muito utilizado em diversos segmentos industriais, por ser de fácil manuseio e de custo atraente, quando comparado a materiais mais nobres. Na indústria petrolífera ele não é menos importante, pois está presente em refinarias, plataformas e navios. Porém, é um material susceptível a corrosão, quando exposto a um ambiente favorável como: ambientes úmidos, aerados, ácidos e/ou salinos. Com isso, muitas medidas são tomadas para que a corrosão seja inibida e, uma delas é a utilização de inibidores de corrosão (LI, 2012).

Atualmente, as inovações nesta área estão associadas ao desenvolvimento de novos materiais, tais como o desenvolvimento de novas ligas que sejam mais resistentes a corrosão e de baixo custo, desenvolvimentos de tintas impermeáveis e inteligentes e desenvolvimento de inibidores de corrosão sintéticos e de origem natural (DELFIORIAN, *et al.*, 2014; JESUS *et al.*, 2020).

Técnicas para a Avaliação da atividade anticorrosiva

Existem diversas técnicas que se mostram eficientes para caracterizar a atividade anticorrosiva, e para o estudo do mecanismo do processo anticorrosivo. Dentre elas, destacam-se as técnicas eletroquímicas como a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Polarização Potenciodinâmica (PP) e a Resistência de Polarização Linear (RPL), além das técnicas de perda de massa e modelagem molecular entre outras.

Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

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

Polarização Potenciodinâmica (PP)

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

Resistência a Polarização Linear (RPL)

Esse método determina a resistência efetiva na interface metal-solução, em frequências baixas, nas quais a capacitância da dupla camada não contribui significativamente para a corrente. A RPL está relacionada com taxa de corrosão generalizada dos metais no potencial de corrosão, ou próximo dele. Ela tem como base a equação de *Stern & Geary* para determinação da taxa de corrosão, que resulta na Equação 1 (adaptada de WOLYNEC, 2003).

$$R_p = \left(\frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \quad (1)$$

onde: R_p é a resistência de polarização, R_p é a tangente à curva experimental traçada pelo gráfico E vs Δi .

Perda de Massa

A determinação da velocidade de corrosão é muito útil para verificar a resistência dos materiais metálicos em determinados ambientes. A escolha do material mais adequado pode ser feita com o auxílio da técnica de Perda de Massa, comparando a velocidade de corrosão de vários materiais após imersão em determinado meio corrosivo (GOULART, *et al.*, 2013).

O experimento de Perda de Massa consiste na verificação da quantidade de massa perdida após a imersão do material metálico em um meio corrosivo (por exemplo, uma solução ácida) por um determinado tempo. Antes da imersão a amostra é pesada em uma balança de precisão analítica e medida com o auxílio de um paquímetro, para cálculo da área exposta. Após a imersão a amostra é novamente pesada. Assim, pode-se determinar a perda de massa do material subtraindo-se de sua massa original a massa após o ensaio (GENTIL, 2012).

A técnica de Perda de Massa também é útil para determinar a eficiência de inibidores de corrosão. Neste caso, as amostras são imersas em meio corrosivo (em geral, solução ácida ou básica) na presença e na ausência dos compostos inibidores, verificando-se a massa perdida nas duas condições. Para o cálculo da eficiência de inibição é utilizada a Equação 2 (adaptada de YAN, *et al.*, 2008).

$$\eta \% = \frac{m_0 - m}{m_0} \quad (2)$$

onde m_0 e m são as massas perdidas por unidade de área na ausência e na presença dos inibidores, respectivamente.

Modelagem Molecular

A modelagem molecular é uma técnica utilizada para, dentre outras finalidades, predição da atividade anticorrosiva e correlacionar a eficiência da inibição de corrosão de determinado composto com sua estrutura molecular.

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

Neste trabalho, três compostos da classe dos enaminoésteres foram sintetizados, derivados da anilina, benzilamina e fenetilamina, e sua atividade anticorrosiva avaliada através de experimentos eletroquímicos: Polarização Potenciodinâmica, Resistência à Polarização Linear e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica. O estudo das propriedades que podem interferir na atividade anticorrosiva foi realizado através de cálculos teóricos para determinar as energias dos orbitais de fronteira HOMO (E_{LUMO}), LUMO (E_{HOMO}), a diferença de energia entre os orbitais ($\Delta E_{LUMO-HOMO}$) e os momentos de dipolo (μ).

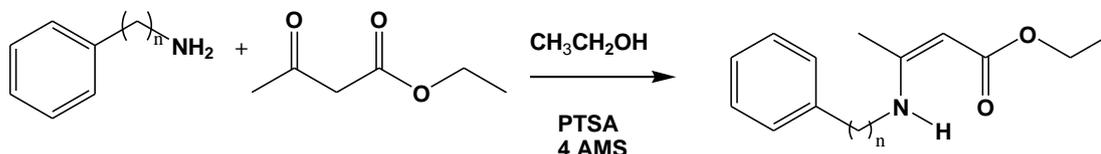
2 METODOLOGIA

2.1 SÍNTESE

Em balão de fundo redondo, adicionou-se acetoacetato de etila (38,46 mmol), ácido *p*-toluenossulfônico (3,85 mmol) e etanol (80 mL), como solvente (Figura 2), a mistura foi mantida sob agitação magnética durante 10 min a temperatura ambiente. Posteriormente, adicionou-se a amina substituída (46,15 mmol), seguida de peneira molecular 4AMS (ponta de espátula). A mistura reacional foi deixada sob agitação magnética à temperatura ambiente durante um período de 20-24 horas, sendo acompanhada por cromatografia de camada fina (CCF) com eluente acetato de etila/hexano (15%).

Posteriormente, a solução foi filtrada, para retirada da peneira molecular e o solvente evaporado através de rotaevaporador. Dissolveu-se o resíduo em diclorometano (50 mL) e adicionou-se com solução aquosa de bicarbonato de sódio 5%, até pH neutro, finalizando o tratamento com água, 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 2. Esquema da síntese dos enaminoésteres.



Onde $n = 0$ (EN4), 1 (EN7) e 2 (EN1)

2.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Realizou-se os ensaios em célula eletroquímica, utilizando três eletrodos: o eletrodo de referência em Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial de $0,8\text{ cm}^2$ e densidade de $7,86\text{ g.cm}^{-3}$.

Lixou-se o eletrodo de trabalho com três lixas de granulometrias diferentes (400, 600 e 1200), desgordurado 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.

Utilizou-se temperatura aproximada de 25 °C e inicialmente a solução do branco foi analisada, ou seja, apenas solvente etanol / água MilliQ (70 mL de etanol e 30 mL de água MilliQ) e solução de HCl 0,5 mol L⁻¹. Posteriormente, as soluções contendo os inibidores a serem testados foram avaliadas e, as análises de cada inibidor ocorreram em quatro diferentes concentrações 1,0x10⁻², 1,0x10⁻³, 1,0x10⁻⁴ e 1,0x10⁻⁵ mol L⁻¹.

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.

2.3 MODELAGEM MOLECULAR

Para o estudo das propriedades moleculares que influenciam a eficiência de inibição da corrosão, cálculos teóricos, incluindo os procedimentos de otimização de geometria e cálculos de frequências vibracionais, foram realizados em nível M06-2X/6-31G(d,p) com o pacote ORCA (NEESE, 2018). Efeitos de solvatação foram incluídos adotando o formalismo C-PCM, implementado no programa.

Os valores de energia dos orbitais HOMO-LUMO foram obtidos através de cálculos single-point em nível RHF/6-311++G(2d,2p). Valores de energia do HOMO (E_{HOMO}) são relacionados à capacidade de doação de elétrons à banda de condução do metal. Além disso, valores de energia do LUMO (E_{LUMO}) sugerem a capacidade da molécula receber um elétron. Portanto, quanto maior o valor de E_{HOMO} e menor o valor da diferença de energia entre HOMO e LUMO ($\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$), maior a tendência à alta eficiência de inibição. Assim, E_{HOMO} e $\Delta E_{\text{HOMO-LUMO}}$ mostram-se importantes descritores quânticos para avaliar a inibição da corrosão.

Outro descritor quântico adotado neste trabalho, e largamente utilizado para a avaliação da eficiência na inibição de corrosão, foi o momento de dipolo (μ), que quantifica a polaridade global da molécula, resultante de uma distribuição não uniforme de cargas. Valores mais altos de momento de dipolo estão relacionados à intensa adsorção do inibidor e conseqüente inibição da corrosão mais eficiente. Para a avaliação do momento de dipolo, cálculos CCSD(T)/6-31G(d,p)// M06-2X/6-31G(d,p) foram realizados.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 SÍNTESE

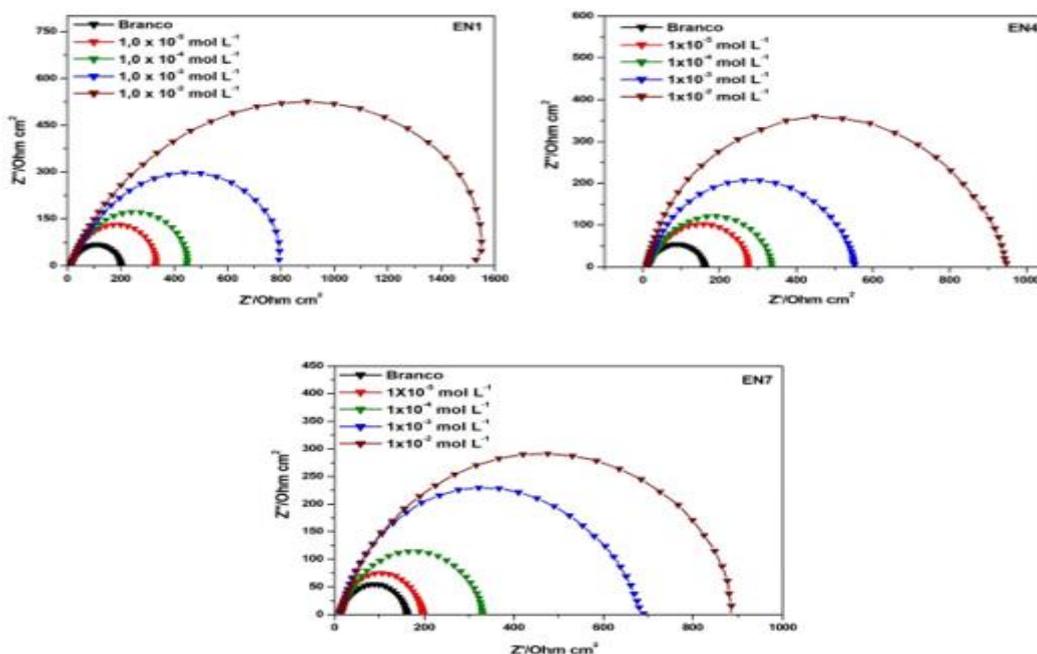
A síntese dos compostos se deu de forma satisfatória, tendo o rendimento na faixa de 74-87%, assim como a purificação dos produtos. Foram realizadas análises espectroscópicas para confirmação da formação dos produtos, que confirmaram as estruturas proposta, sendo que os β -enaminoésteres obtidos já são conhecidos na literatura (DU *et al.*, 2020; PRAKASHAM *et al.*, 2019).

3.2 ENSAIOS ELETROQUÍMICOS

Os β -enaminoésteres foram avaliados quanto aos efeitos anticorrosivos frente ao aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L⁻¹. Os diagramas obtidos através da técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) para os enaminoésteres sintetizados foram construídos através dos valores de E_{corr} nas diferentes concentrações, já citadas na Metodologia, na ausência e na presença dos compostos. Os resultados obtidos foram avaliados através dos gráficos de Nyquist, apresentados na Figura 3.

Os diagramas de Nyquist mostraram um semicírculo único que mudou ao longo do eixo da impedância real (Z'), indicando que a corrosão do aço carbono em HCl 0,5 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 3: Diagramas de Nyquist para os enaminoésteres sintetizados frente ao aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L⁻¹.



É possível observar (Figura 3) que a eficiência máxima se deu na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$, maior concentração estudada, e o aumento do R_{ct} pode estar indicando a formação de um filme protetor na interface metal/solução. O EN1, derivado da fenetilamina, apresentou-se como o composto mais eficiente avaliado por essa técnica, sendo sua eficiência de 90%. Na Tabela 1 é possível observar os resultados de EIE para os inibidores sintetizados.

Tabela 1. Parâmetros eletroquímicos obtidos através dos ensaios de EIE para os enaminoésteres sintetizados em meio de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ em aço carbono AISI 1020.

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

Nos experimentos de Resistência a Polarização Linear (RPL), foi observado um aumento da eficiência com o aumento da concentração do inibidor, indicando a maior inibição em $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ para os enaminoésteres, onde mais uma vez o composto EN1 se mostrou o mais eficiente dentre os três avaliados. A eficiência de inibição se caracteriza pela diferença entre a resistência de polarização (R_p) do experimento na presença e ausência de inibidor. Na Tabela 2 é possível observar os resultados da técnica de RPL para os inibidores.

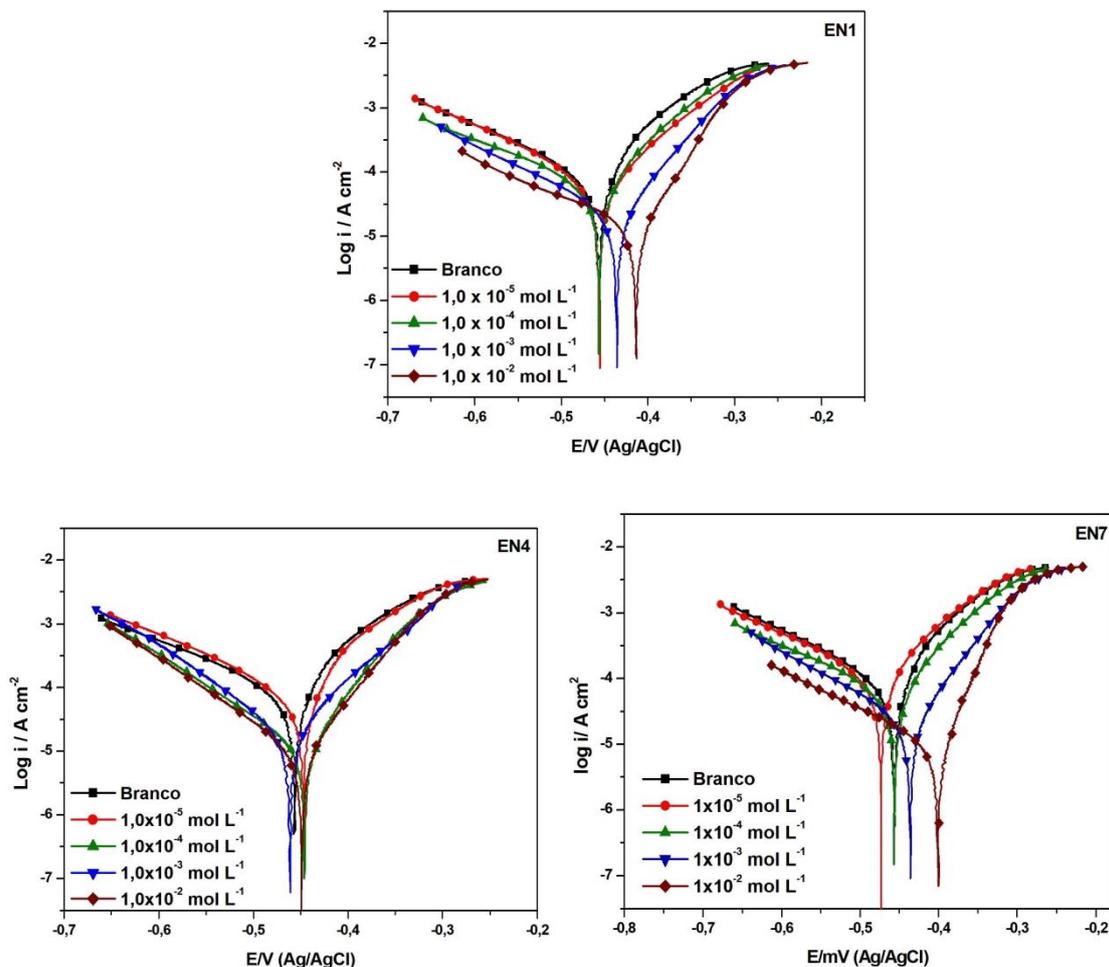
Tabela 2: Resultados dos ensaios de RPL para os enaminoésteres EN1, EN4 e EN7 em aço carbono AISI 1020 em meio de HCl 0,5 mol L⁻¹.

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

Nos experimentos de Polarização Potenciodinâmica (PP), devido a não linearidade das regiões anódicas e catódicas das curvas de Tafel obtidas, não foi possível calcular os parâmetros de corrosão, como densidade de corrente e eficiência de inibição. As curvas de PP obtidas foram utilizadas para a indicação da natureza do comportamento dos inibidores, que poderiam ser anódicos, catódicos ou mistos, observando-se a diminuição da densidade de corrente na presença e ausência de inibidor.

Pode-se observar pelas curvas de polarização (Figura 4) que os valores da densidade de corrente da corrosão (i_{corr}) diminuíram com adição dos compostos dissolvidos em etanol/água, quando comparados com o branco. A diminuição na densidade de corrente de corrosão na presença dos inibidores é atribuída à adsorção de moléculas dos enaminoésteres sobre a superfície do metal.

Figura 4: Curvas de polarização para os enaminoésteres sintetizados frente ao aço carbono AISI 1020 em HCl 1 mol L⁻¹.



As curvas de polarização para EN1 sofreram um leve deslocamento da E_{corr} na direção anódica, indicando que a adição dos compostos 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 mistos com tendência anódica, em meio ácido. Para o EN4 observou-se 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 as curvas de polarização apresentaram um leve deslocamento para a direita, que é a região anódica, assim como EN1, podendo então ser considerado como um inibidor misto com tendência anódica.

3.3 MODELAGEM MOLECULAR

Para o estudo de propriedades estruturais que influenciam a eficiência de inibição da corrosão, alguns cálculos teóricos foram realizados visando a determinação de descritores quânticos para a avaliação da eficiência de inibição da corrosão. Foram

calculadas as energias dos orbitais moleculares de fronteira HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) e LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia), a $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ e o momento de dipolo dos enaminoésteres sintetizados. Os resultados podem ser vistos na Tabela 3.

Tabela 3: 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 maior valor de E_{HOMO} , menor valor de $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ e o maior valor de momento dipolar. Além disso, as tendências apresentadas pelos descritores quânticos E_{HOMO} , $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ e momento de dipolo sugerem $EN1 > EN4 > EN7$. Estes valores sugerem que EN1 apresenta a maior eficiência na inibição da corrosão, correlacionado, assim, com resultados dos ensaios experimentais.

4 CONCLUSÕES

Os resultados obtidos na avaliação dos efeitos anticorrosivos permitiram concluir que a utilização dos enaminoésteres estudados neste trabalho se apresentam como alternativa promissora na inibição da corrosão de aço carbono AISI 1020 em solução ácida, uma vez que, todos os compostos atuaram como inibidores mistos de corrosão.

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 $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ 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 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 do método teórico corroboraram os dos métodos experimentais, mostrando sua importância para a prospecção para descobrir novos agentes de inibição da corrosão.

AGRADECIMENTOS

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

REFERÊNCIAS

- COSTA, N. S.; AZEVEDO, P. G. F.; OLIVEIRA, D. C. S.; MACEDO, L. T.; CAVALCANTE, L. A. P.; SILVA, I. C.; FARIAS, C. T. T. Detecção e dimensionamento de corrosão em aço carbono revestido utilizando termografia ativa. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, p. 74595-74612, 2020.
- DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDEL, M.; ECOOA, L. G.; PAGANICA, R.; BASTAROLO, M. Study of the effect of corrosion inhibitors on powder coatings applied on steel. **Progress in Organic Coatings**, v. 77, p. 2133-2139, 2014.
- DU, F.; ZHOU, Q.; SUN, W.; YANG, C.; WU, C.; WANG, L.; CHEN, G. 5-Hydroxyindole-Based EZH2 Inhibitors Assembled via TCCA-Catalyzed Condensation and Nenitzescu Reactions. **Molecules**, v. 25, p. 2059-2083, 2020.
- GENTIL, V.; **Corrosão**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos Editora, 2012.
- GOULART, C.M. Síntese de (tio)semicarbazonas e avaliação experimental e teórica da atividade anticorrosão. Dissertação de mestrado, UFRRJ, 2010.
- GOULART, C. M.; ESTEVES-SOUZA, A.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGUES, C. J. F.; MACIEL, M. A. M.; ECHEVARRIA, A. Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. **Corrosion Science**, v. 67, p. 281-291, 2013.
- JESUS, M. E. S.; SANTOS, A. M.; TOKUMOTO, M. S.; COTTING, F.; AQUINO, I. P.; CAPELOSSI, V. R. Avaliação da eficácia da semente de abacate em pó (Persea americana) como inibidor de corrosão em aço carbono SAE 1008 em meio ácido. **Brazilian Journal of Development**, v. 6, p. 77197-77215, 2020.
- LI, X.; DENG, S.; FU, H. Inhibition effect of methyl violet on the corrosion of cold rolled steel in 1.0 M HCl solution. **Corrosion Science**, v. 52, p. 3413-3420, 2010.
- NEESE, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. **Wiley Computational Molecular Science**, v. 8, p. e1327, 2018.
- PANNONI, F. D.; GASPAR, C.; VICENTIN, A. **Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio (Coletânea do Uso do Aço)**, São Paulo: 4a. ed. Perfis GERDAU Açominas, 2007.
- 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. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 17, p. 295-313, 2019.
- RAMANATHAN, V. L. **Corrosão e seu controle**, São Paulo: Ed. Hemus, 2004.
- REIS, M. I. P.; da SILVA, F. C.; ROMEIRO, G. A.; ROCHA, A. A.; FERREIRA, V. F. Deposição mineral em superfícies: problemas e oportunidades na indústria do petróleo. **Revista Virtual de Química**, v. 3, p. 2-13, 2011.

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

SCHWEITZER, PHILIP A. **Fundamentals of Corrosion**, 2010, Ed. CRC Press.

SILVA, A. L. C.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. 2ªed., São Paulo: Edgard Blucher, 2006.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo - EdUSP, 2003.

YAN, Y.; LI, W.; CAI, L.; HOU, B. Electrochemical and quantum chemical study of purines as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution. **Electrochimica Acta**, v. 53, p. 5953-5960, 2008.