

UFRRJ
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE

Síntese de bases de Schiff, polivinilpirrolidona e obtenção de extrato vegetal como inibidores verdes de corrosão do aço carbono em meio ácido

ARTHUR VALBON RODRIGUES

2019



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO

INSTITUTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Síntese de bases de Schiff, polivinilpirrolidona e obtenção de extrato vegetal como inibidores verdes de corrosão do aço carbono em meio ácido

ARTHUR VALBON RODRIGUES

Sob orientação da Professora

Aurea Echevarria Aznar Neves Lima

e Co-orientação do Professor

Cláudio Eduardo Rodrigues Santos

Tese submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Doutor em Química**, no Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração em Química.

Seropédica - RJ

Dezembro de 2019

R696s Rodrigues, Arthur Valbon , 1990-
Síntese de bases de Schiff, polivinilpirrolidona e
obtenção de extrato vegetal como inibidores verdes de
corrosão do aço carbono em meio ácido / Arthur Valbon
Rodrigues. - Jerônimo Monteiro, 2019.
154 f.

Orientador: Aurea Echevarria Aznar Neves Lima.
Coorientador: Claudio Eduardo Rodrigues Santos.
Tese(Doutorado). -- Universidade Federal Rural do
Rio de Janeiro, Programa de Pós-Graduação em Química ,
2019.


1. Corrosão. 2. Inibidores de corrosão. 3. Bases
de Schiff. 4. Extrato vegetal. 5.
Polivinilpirrolidona. I. Lima, Aurea Echevarria Aznar
Neves , 1950-, orient. II. Santos, Claudio Eduardo
Rodrigues , 1978-, coorient. III Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro. Programa de Pós-Graduação em
Química . IV. Título.

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

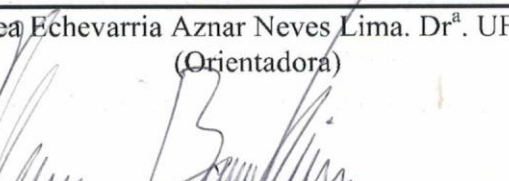
ARTHUR VALBON RODRIGUES

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

TESE APROVADA EM 16/12/2019



Aurea Echevarria Aznar Neves Lima. Dr^a. UFRRJ
(Orientadora)



Cleber Bornfim Barreto Junior. Dr. IFRJ



Dari Cesarin Sobrinho. Dr. UFRRJ



Guilherme Pereira Guedes. Dr. UFRRJ/UFF



Sheila Pressentin Cardoso. Dr^a. IFRJ

Seropédica - RJ
Dezembro de 2019

Dedicatória

*À todos que sempre verdadeiramente confiaram,
acreditaram e vibraram nas minhas vitórias.*

AGRADECIMENTOS

À Deus.

Aos meus próximos pelo apoio, em especial ao meu pai Valmir, mãe Jucilene, avô Nilton, tia Janete e minha prima Maria Eduarda.

Um agradecimento especial a minha avó Marli, por ser simplesmente perfeita.

À Maria Calvi, por ser uma ótima namorada em todos os momentos, sem ela nada teria sido igual.

Aos meus amigos do ES e RJ, por sempre estarem presentes em todos os momentos.

À Professora Aurea Echevarria por ter se tornado minha família nesses 10 anos de UFRRJ, sempre paciente, compreensiva e companheira.

Ao professor Claudio, pela amizade e orientação.

Ao professor Evelton e o Técnico Fábio por sempre terem auxiliado no desenvolvimento dos mais diversos equipamentos.

Aos professores Glauco Bauerfeldt do IQ-UFRRJ e Pedro Lima Neto do IQ-UFC e seus respectivos alunos Neubi Xavier e Francisco Wagner pela colaboração nos cálculos teóricos.

Ao Técnico Maurício pela disponibilidade e atenção.

A todos os professores do IQ pelos ensinamentos e formação acadêmica e pessoal.

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

SUMÁRIO

RESUMO	11
ABSTRACT	12
CAPÍTULO I: A Corrosão e os inibidores	13
RESUMO	14
ABSTRACT	14
1 CORROSÃO	15
1.1 Meios corrosivos	15
1.2 Proteção catódica.....	15
1.3 Proteção anódica.....	16
1.4 Inibidores de Corrosão	16
1.5 Métodos eletroquímicos	17
1.6 Método gravimétrico	18
1.7 Avaliação do processo corrosivo por microscopia eletrônica de varredura	19
1.8 Fenômenos de adsorção.....	19
1.9 A modelagem molecular.....	19
2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	21
CAPÍTULO II: Bases de Schiff como inibidores de corrosão	23
RESUMO	24
ABSTRACT	24
1 INTRODUÇÃO	25
1.1 Bases de Schiff	25
1.1.1 Síntese das bases de Schiff	25
1.2 <i>Bis</i> -bases de Schiff	25
1.2.1 Síntese e atividade anticorrosiva das <i>bis</i> -bases de Schiff.....	26
2 OBJETIVO GERAL	30
2.1 Objetivos específicos.....	30
3 MATERIAIS E MÉTODOS	31
3.1 Equipamentos	31
3.2 Solventes e reagentes.....	31
3.3 Sínteses	31
3.3.1 Sínteses das mono-bases de Schiff	31
3.3.1.1 Síntese da 2- <i>N</i> -amina-3- <i>N</i> -(2-hidroxi-fenilmetileno)-5-bromo-piridina (BR).....	31

3.3.1.1.1 Metodologia A: Irradiação de micro-ondas.....	31
3.3.1.1.2 Metodologia B: Refluxo convencional.....	32
3.3.1.1.3 Metodologia C: Irradiação de ultrassom.	32
3.3.1.2 <i>N</i> -(fenilmetileno)-1-butanoamina (BSBZ4C)	33
3.3.1.3 <i>N</i> -(3-fenil-2-propen-1-ilideno)-1-butanoamina (BSCN4C)	33
3.3.2 Síntese das bis-bases de Schiff	34
3.3.2.1 <i>N, N'</i> -bis-(fenilmetileno)-1,4-butanodiamina (BSBZ4)	34
3.3.2.2 <i>N, N'</i> -bis[(4-clorofenil)metileno]-1,4-butanodiamina (BSBZ4Cl).....	35
3.3.2.3 Síntese da <i>N,N'</i> -bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,2-etanodiamina (BSCN2), <i>N,N'</i> -bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,4-butanodiamina (BSCN4), <i>N,N'</i> -bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,6-hexanodiamina (BSCN6) e <i>N,N'</i> -bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,8-octanodiamina (BSCN8).....	35
3.4 Avaliação da atividade anticorrosiva.....	37
3.4.1 Perdas de Massa	37
3.4.2 Ensaio Eletroquímico	37
3.4.2.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)	38
3.4.2.2 Resistência à polarização linear (RPL).....	38
3.4.2.3 Polarização potenciodinâmica (PP)	38
3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	38
3.5 Cálculos teóricos	39
3.5.1 Estudo dos descritores moleculares das <i>bis</i> -bases de Schiff	39
3.5.2 Estudo de adsorção da BSCN2 e BSCN4 na superfície de Fe (110).....	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1 Síntese.....	41
4.1.1 Síntese e caracterização das <i>mono</i> -bases de Schiff	42
4.1.1.1 Estudo da metodologia para a obtenção das bases de Schiff.....	42
Figura 12: Mecanismo geral proposto para as mono bases de Schiff.	42
4.1.1.2 Síntese e caracterização da <i>N</i> -(fenilmetileno)-1-butanoamina (BSBZ4C) e <i>N</i> -(3-fenil-2-propen-1-ilideno)-1-butanoamina (BSCN4C).....	44
4.1.2 Síntese das <i>bis</i> -bases de Schiff	46
4.1.2.1 Síntese e caracterização da <i>N,N'</i> -bis-(fenilmetileno)-1,4-butanodiamina (BSBZ4) e da <i>N,N'</i> -bis[(4-clorofenil)metileno]-1,4-butanodiamina (BSBZ4Cl)	46
4.1.2.2 Síntese e caracterização da <i>N,N'</i> -bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,2-etanodiamina (BSCN2), <i>N,N'</i> -bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,4-butanodiamina (BSCN4), <i>N,N'</i> -bis-(3-	

fenil-2-propenilidieno)-1,6-hexanodiamina (BSCN6) e <i>N,N'</i> -bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,8-octanodiamina (BSCN8)	48
4.2 Avaliação da atividade anticorrosiva.....	53
4.2.1 Perda de massa das mono-bases de Schiff	53
4.2.1.1 Efeito da temperatura na atividade das mono-bases de Schiff	54
4.2.2 Perdas de massa <i>das</i> bis-bases de Schiff	55
4.2.2.1 <i>N,N'</i> -bis-(fenilmetileno)-1,4-butanodiamina (BSBZ4) e <i>N,N'</i> -bis[(4-clorofenil)metileno]-1,4-butanodiamina (BSBZ4Cl)	55
4.2.2.1.1 Efeito da temperatura na atividade da <i>N,N'</i> -bis-(fenilmetileno)-1,4-butanodiamina (BSBZ4) e <i>N,N'</i> -bis[(4-clorofenil)metileno]-1,4-butanodiamina (BSBZ4Cl)	56
4.2.2.2 <i>N,N'</i> -bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,2-etanodiamina (BSCN2), <i>N,N'</i> -bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,4-butanodiamina (BSCN4), <i>N,N'</i> -bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,6-hexanodiamina (BSCN6) e <i>N,N'</i> -bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,8-octanodiamina (BSCN8).	57
4.2.2.2.1 Efeito da temperatura na atividade anticorrosiva da <i>N,N'</i> -bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,2-etanodiamina (BSCN2), <i>N,N'</i> -bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,4-butanodiamina (BSCN4), <i>N,N'</i> -bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,6-hexanodiamina (BSCN6) e <i>N,N'</i> -bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,8-octanodiamina (BSCN8).	58
4.4.2 Resistência à polarização linear (RPL).....	65
4.4.3 Polarização potenciodinâmica (PP)	65
4.5 Isotermas de Adsorção.....	67
4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	71
4.7 Cálculos teóricos	72
4.7.1 Estudo dos descritores moleculares da BSCN2, BSCN4, BSCN6 e BSCN8.	72
4.7.2 Estudo de adsorção da BSCN2 e BSCN4 na superfície de Fe (110).....	76
5 CONCLUSÕES	78
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
7 PRODUÇÃO CIENTÍFICA	86
7.1 Artigo publicado	86
7.2 Comunicação em congresso	86
CAPÍTULO III: O PVP como Inibidor da Corrosão do Aço Carbono em Meio Ácido ..	87
RESUMO	88
ABSTRACT	88
1 INTRODUÇÃO	89
1.1 Polivinilpirrolidona (PVP).....	89

1.2 Polivinilpirrolidona (PVP) como inibidor de corrosão.....	89
2 OBJETIVO GERAL	90
2.1 Objetivos específicos	90
3 MATERIAIS E MÉTODOS	90
3.1 Equipamentos	90
3.2 Solventes e reagentes.....	90
3.3 Preparo de soluções	91
3.4 Avaliação anticorrosiva	91
3.4.1 Ensaio Eletroquímico	91
3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	91
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
4.1 Potencial de circuito aberto (OCP).....	91
4.2 Polarização potenciodinâmica (PP).....	92
4.3 Resistência de polarização linear (RPL).....	93
4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE).....	93
4.5 Fenômeno de adsorção	96
4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	97
4.7 Comparação com a literatura.....	98
5 CONCLUSÕES.....	99
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100
7 PRODUÇÃO CIENTÍFICA	103
7.1 Artigo publicado	103
CAPÍTULO IV: O Hibisco-colibri como Inibidor Verde da Corrosão do Aço Carbono em Meio Ácido	104
RESUMO.....	105
ABSTRACT	105
1. INTRODUÇÃO	106
1.1 Extratos vegetais.....	106
1.2 Extratos vegetais como inibidores de corrosão	106
2 OBJETIVO GERAL	109
2.1 Objetivos específicos.....	109
3 MATERIAIS E MÉTODOS	110
3.1 Coleta e identificação do material vegetal.....	110

3.2 Preparação do extrato vegetal.....	110
3.3 Prospecção por Infravermelho, RMN de ^1H e ^{13}C	110
3.4 Avaliação anticorrosiva	110
3.5 Análise de microscopia eletrônica de varredura.....	111
4.1 Prospecção por Infravermelho, RMN de ^1H e ^{13}C	111
4.2 Atividade Anticorrosiva	112
4.2.1 Avaliação do efeito anticorrosivo com o tempo de imersão	113
4.2.2 Avaliação do efeito anticorrosivo com temperatura.....	114
4.3 Análise do efeito corrosivo por microscopia eletrônica de varredura.....	116
5 CONCLUSÕES.....	118
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	119
7 PRODUÇÃO CIENTÍFICA	123
7.1 Artigo publicado	123
7.2 Comunicação em congresso	123
ANEXOS	124

RESUMO

Corrosão é prejudicial às indústrias, aos edifícios, as pontes rodoviárias, ferroviárias, residências entre outros. Devido aos inúmeros prejuízos causados pela corrosão, o desenvolvimento de métodos cada vez mais eficazes de proteção torna-se necessário. O uso de agentes inibidores tem sido uma alternativa bastante promissora e, os inibidores orgânicos mostram importante eficiência. Os agentes inibidores são substâncias que, quando adicionadas ao meio corrosivo, evitam ou diminuem o desenvolvimento das reações de corrosão. Neste trabalho de tese foram sintetizadas e caracterizadas nove bases schiff, BR, BSBZ4C, BSCN4C, BSBZ4, BSBZ4Cl, BSCN2, BSCN4, BSCN6 e BSCN8. Seus efeitos anticorrosivos para aço carbono 1020 do Instituto Americano de Ferro e Aço (AISI) em 1,0 mol L⁻¹ HCl foram investigados usando métodos gravimétricos e eletroquímicos. Os resultados revelaram que todos os compostos atuam como inibidores da corrosão. Boas correlações foram observadas entre os resultados obtidos pelos métodos gravimétrico, eletroquímico e estudo de modelagem molecular. O BSCN8 exibiu maior eficiência (de 98%) após 24 h de imersão em solução de HCl. A polivinilpirrolidona (PVP) foi estudada devido à sua aplicabilidade, solubilidade, toxicidade muito baixa, custo e eficiência na inibição de corrosão contra metais, como zinco, alumínio, aço inoxidável e outros. A atividade anticorrosiva do PVP com 40000 g/mol foi testada contra aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L⁻¹ e avaliada por técnicas eletroquímicas e a eficiência máxima foi de 90% e 89% no EIS e LPR, respectivamente, na concentração de 1,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹. O extrato hidroalcoólico foi preparado das partes aéreas da espécie *Malvaviscus arboreus* (*Malvaceae*), popularmente conhecidas como hibisco-colibri no Brasil, para a investigação de seu efeito anticorrosivo o extrato de *M. arboreus* foi examinado como um inibidor de corrosão para o aço carbono AISI 1020 em solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, utilizando a técnica de perda de massa (gravimétrica). Os resultados mostraram boa eficiência de inibição da corrosão, tanto com a variação do tempo quanto da temperatura. A eficiência máxima observada a 500 ppm foi de 97,5%, nos tempos de 3 h, 24 h 48 h

Palavras chaves: corrosão, inibidor de corrosão, bases de Schiff, PVP, hibisco-colibri.

ABSTRACT

Corrosion is harmful to industries, buildings, road bridges, railroads, residences and others. Due to the numerous damage caused by corrosion, the development of increasingly effective methods of protection becomes necessary. The use of inhibitory agents has been a very promising alternative and organic inhibitors show important efficiency. Inhibiting agents are substances which, when added to the corrosive medium, prevent or slow the development of corrosion reactions. In this work nine Schiff bases, BR, BSBZ4C, BSCN4C, BSBZ4, BSBZ4Cl, BSCN2, BSCN4, BSCN6 and BSCN8, were synthesized, characterized and their anticorrosion effects on American Iron and Steel Institute (AISI) 1020 carbon steel in 1.0 mol L⁻¹ HCl were investigated using gravimetric and electrochemical methods. The results revealed that both compounds inhibit corrosion. Good correlations were observed between results obtained for gravimetric, electrochemical methods and molecular modeling. BSCN8 exhibited highest efficiency of 98% after 24 h of immersion in HCl solution. Polyvinylpyrrolidone (PVP) has been studied due to its applicability, solubility, very low toxicity, cost and efficiency in corrosion inhibition against metals, such as zinc, aluminum, stainless steel, and others. Its anti-corrosion activity with 40000 g mol⁻¹ was tested against AISI 1020 carbon steel in 0.5 mol L⁻¹ HCl, and evaluated by electrochemical techniques and the maximum efficiency was 90% and 89% in EIS and LPR, respectively, at concentration of 1.0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹. The hydroalcoholic extract was prepared from the aerial parts of the *Malvaviscus arboreus* (Malvaceae) species, popularly known as *hibisco-colibri* in Brazil, for the *M. arboreus* extract was examined as a corrosion inhibitor for AISI 1020 carbon steel in H₂SO₄ 1 mol L⁻¹, using a mass loss (gravimetric) technique. Results showed good corrosion inhibition efficiency, at both time and temperature variation. The maximum efficiency observed at 500 ppm was 97.5%, at 3 h, 24 h and 48 h.

Keywords: corrosion, corrosion inhibitor, Schiff bases, PVP, hibisco-colibri.

CAPÍTULO I: A Corrosão e os inibidores

RESUMO

Processos corrosivos são espontâneos e acontecem pela ação química ou eletroquímica do meio ambiente promovendo, geralmente, a degradação de materiais metálicos ou não, que podem ser intensificados por esforços mecânicos. Corrosão é prejudicial às indústrias, aos edifícios, as pontes rodoviárias, ferroviárias, residências entre outros. Devido aos inúmeros prejuízos causados pela corrosão, o desenvolvimento de métodos cada vez mais eficazes de proteção torna-se necessário. O uso de agentes inibidores tem sido uma alternativa bastante promissora e, os inibidores orgânicos mostram importante eficiência. Os agentes inibidores são substâncias que, quando adicionadas ao meio corrosivo, evitam ou diminuem o desenvolvimento das reações de corrosão. Para avaliar a eficiência de inibição além da técnica gravimétrica de perda de massa, são utilizadas técnicas eletroquímicas como espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), resistência de polarização linear (RPL), polarização potenciodinâmica (PP). A microscopia eletrônica de varredura e a modelagem molecular, também, são utilizadas para auxiliar no entendimento do processo de inibição da corrosão.

Palavras chaves: corrosão, Inibidor de corrosão

ABSTRACT

Corrosive processes are spontaneous and occur by the chemical or electrochemical action of the environment, generally promoting the degradation of metallic materials or not, which may be intensified by mechanical efforts. Corrosion is harmful to industries, buildings, road bridges, railroads, residences and others. Due to the numerous damage caused by corrosion, the development of increasingly effective methods of protection becomes necessary. The use of inhibitory agents has been a very promising alternative and organic inhibitors show important efficiency. Inhibiting agents are substances which, when added to the corrosive medium, prevent or slow the development of corrosion reactions. To evaluate the inhibition efficiency in addition to the gravimetric mass loss technique, electrochemical techniques such as electrochemical impedance spectroscopy (EIS), linear polarization resistance (LPR), potentiodynamic polarization (PP) are used. Scanning electron microscopy and molecular modeling are also used to help understand the corrosion inhibition process.

Keywords: corrosion, corrosion inhibitor.

1 CORROSÃO

A corrosão metálica pode ser definida como deterioração causada a um metal por ação química ou eletroquímica do ambiente que pode ser, ou não, associada a esforços mecânicos (GENTIL, 2011).

Apesar de existirem diversos registros históricos relacionados à observação da corrosão feita por escritores, filósofos e cientistas, o primeiro trabalho que tratou do estudo do mecanismo da corrosão foi o publicado por Robert Boyle em 1675, que tinha como título “*Origem mecânica da corrosividade*” (AHMAD, 2006).

Em 1837 os estudos sobre corrosão começaram a ser financiados pela *British Association for the Advancement of Science*, onde peças ferrosas eram submetidas à atmosferas úmidas e salinas, e a partir daí, serem desenvolvidas alternativas para minimizar os altos prejuízos tanto financeiros, quanto ao meio ambiente, causados pela deterioração desses metais.

Estima-se que no Brasil os prejuízos causados pela corrosão ultrapassam 30 bilhões de dólares anuais, o que corresponde a aproximadamente 3,5% do PIB. No que diz respeito à manutenção das peças metálicas estima-se que, pelo menos, 30% do aço produzido mundialmente sejam utilizados para reparos de peças e estruturas danificadas (ROCHA, 2010).

Segundo Schweitzer 2010, os três principais motivos para que ocorra desenvolvimento de métodos para o controle da corrosão são: economia, segurança e conservação. Contudo, para desenvolver metodologias para o combate e prevenção da corrosão, deve-se entender o meio corrosivo ao qual os materiais metálicos serão submetidos.

1.1 Meios corrosivos

Os materiais metálicos são utilizados em diversos meios corrosivos e os mais comuns são a atmosfera, a água do mar, produtos químicos, solo e solventes orgânicos (GENTIL, 2011).

Segundo Wolynech 2003, a corrosão em meios aquosos ácidos, básicos e neutros corresponde a 90% do total observado, o que justifica os inúmeros processos de corrosão que acontecem no meio ambiente, no qual a água é o solvente principal.

Para minimizar esses impactos, a modificação da superfície metálica ou do meio pode levar a proteção desse material. Tal proteção pode ser obtida de diversas formas, como seleção adequada do metal, proteções catódicas e anódicas e utilização de inibidores de corrosão, que podem ser orgânicos e inorgânicos (SASTRI et al, 2007).

1.2 Proteção catódica

Esse método de proteção consiste em aplicar uma corrente impressa ou utilizar um anodo de sacrifício. A utilização deste método de combate à corrosão pode apresentar algumas vantagens e desvantagens, entre as vantagens estão: saída ajustável, disponibilidade de grande corrente, aplicabilidade em estruturas “nuas” ou mal revestidas e aplicabilidade em estruturas não isoladas. Entre as desvantagens destaca-se a necessidade de potência constante, realização frequente de inspeções e manutenções, possíveis interferências catódicas e necessidade de técnicos experientes (SASTRI et al, 2007).

O sistema do anodo de sacrifício nada mais é que uma célula galvânica em que o anodo é feito de um material mais ativo que a estrutura que se deseja proteger. No caso do aço, magnésio e zinco são anodos comumente utilizados em operações subterrâneas e, zinco e alumínio em operações em água do mar. Algumas vantagens da utilização de anodos de

sacrifício é que não se necessita de corrente externa, baixa manutenção, fácil instalação, pequena interferência catódica e inspeções menos frequentes que a técnica anterior (SASTRI et al, 2007).

Em grandes navios, por exemplo, onde não se podem utilizar materiais nobres e caros utiliza-se o aço, que é atacado pela água do mar. Também não é possível utilizar inibidores de corrosão em toda água do mar, a pintura (efeito barreira) pode ser prejudicada pela ação de choques mecânicos e envelhecimento. Como solução para todos esses inconvenientes é utilizada a proteção catódica (JAMBO & FÓFANO, 2009).

1.3 Proteção anódica

A proteção anódica é um dos métodos de proteção anticorrosiva que consiste em aplicar um potencial anódico na estrutura a proteger, onde é possível levar o metal a regiões de passivação, reduzindo a taxa de corrosão. Porém, para que a taxa de corrosão seja reduzida o filme passivante deve ser isolante e resistir a falhas mecânicas, para isso o potencial de passivação deve ser mantido, pois um desvio resultaria em corrosão severa do metal (SASTRI et al, 2007).

A proteção anódica é muito utilizada para Fe, Ni, Al, Ti, Mo, Zr, Hf, e Nb e suas ligas. Os ambientes utilizados podem variar de altamente ácidos a altamente alcalinos. Algumas vantagens dessa técnica é o baixo custo de operação e condições controladas. A falha na alimentação elétrica pode ser prejudicial e a inaplicabilidade a líquidos orgânicos é uma desvantagem (SASTRI et al, 2007).

1.4 Inibidores de Corrosão

Os inibidores de corrosão têm ampla aplicação em setores industriais como óleo e gás, siderurgia e sistemas de arrefecimento de água em geral. Em 2015 foi relatado que o mercado de inibidores de corrosão movimentou 5,2 bilhões de dólares e previa atingir 74 bilhões até 2019.

A utilização de águas tanto do lençol freático, lagos e rios ou até mesmo do mar, requerer um tratamento prévio, onde ocorre a adição de biocidas e outros agentes, assim como a utilização de inibidores de corrosão. No tratamento dessas águas são utilizados, geralmente, inibidores inorgânicos que podem ser silicatos, molibdatos, fosfatos, nitratos e cromatos. Assim, sabido da toxidez desses compostos inorgânicos, os inibidores orgânicos que possam apresentar um menor impacto ambiental são requeridos com urgência.

As substâncias que podem atuar como inibidores orgânicos de corrosão devem conter em suas estruturas heteroátomos como oxigênio, enxofre e nitrogênio, anéis aromáticos e ligações π , que contribuam para sua adsorção na superfície metálica. Os inibidores orgânicos têm sido objeto de estudo há muitos anos.

Atualmente, a busca por novos inibidores orgânicos de corrosão inclui os chamados inibidores “verdes”, de origem sintética ou vegetal (os extratos, biomassa proveniente da indústria de alimentos, entre outros) tem apresentado destaque, principalmente, quando envolvem baixo custo de produção (ROCHA, 2010; HART, 2017).

Independentemente da origem, sintética ou natural, antes de serem considerados inibidores de corrosão, esses materiais devem ser avaliados quanto sua eficiência em inibir um processo corrosivo. Estas avaliações podem ser gravimétricas e eletroquímicas.

1.5 Métodos eletroquímicos

Quando um metal é mergulhado numa solução eletrolítica inicia-se de forma rápida uma troca de íons metálicos entre a fase aquosa e a fase metálica. A velocidade de troca não é a mesma em ambas as direções. Quando o eletrodo metálico está em equilíbrio ou atinge um estado estacionário, as reações de oxidação e redução ocorrem com a mesma velocidade, com a formação de uma dupla camada elétrica através da qual é obtido um potencial de equilíbrio ou, comumente chamado nesse caso, potencial de corrosão (ALBERTI, 2004). Este potencial pode ser medido utilizando o potenciostato composto por uma cela e três eletrodos (Figura 1): eletrodo de referência (ER), eletrodo de trabalho (ET) e o contra eletrodo (CE).

A Figura 1 mostra o arranjo esquemático de um sistema contendo o potenciostato e demais itens para a realização das três técnicas eletroquímicas.

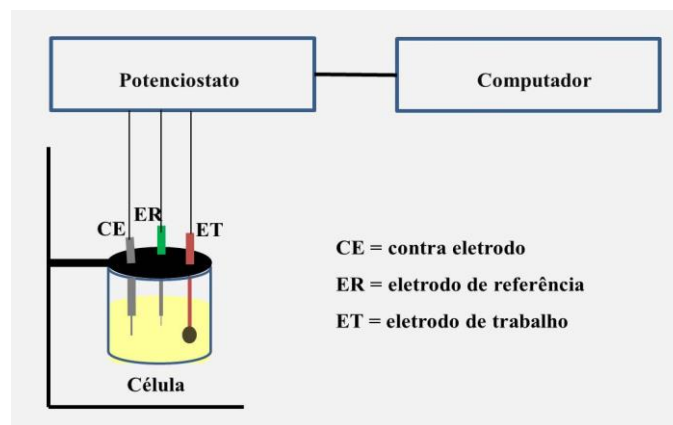


Figura 1: Arranjo esquemático para a realização das técnicas eletroquímicas (MARINS, 2015).

Após a medida do potencial de corrosão pode ser realizada a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), que é uma técnica não destrutiva e consiste em aplicar um potencial de corrente alternada, com diferentes valores de frequências. A EIE tem como objetivo estudar fenômenos que envolvem transporte de massa e efeito capacitivo da dupla camada elétrica, além da obtenção de valores de resistência de polarização (WOLYNEC, 2003). Depois de realizado o experimento de EIE o diagrama de Nyquist (Figura 2) é plotado, onde é observado o componente imaginário da impedância (Z'') contra o componente real da impedância (Z'), tendo as frequências (ω) como parâmetros.

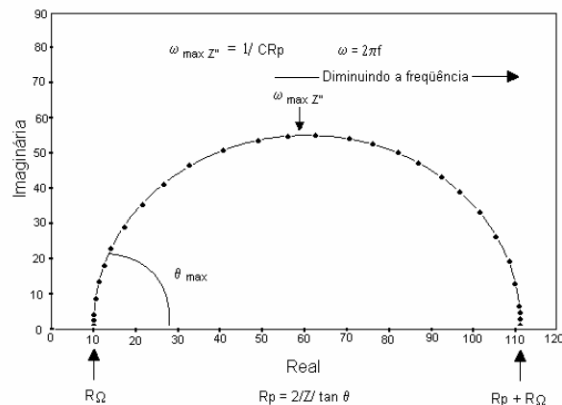


Figura 2: Representação de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo (SANTOS, 2013).

O método de resistência de polarização linear (RPL) possibilita determinar 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. O método de polarização linear apresenta uma grande vantagem quando comparada ao método de extrapolação de Tafel (polarização potenciodinâmica), pois não é necessário aplicar potenciais muito afastados do potencial de corrosão. Valores de ΔE (em módulo) até 50 mV, ou menores, são suficientes (FERREIRA, 2012).

Na polarização potenciodinâmica (PP) são aplicados valores de ΔE de até 250 mV em torno do potencial de corrosão. As curvas de polarização potenciodinâmica são muito úteis para o estudo da corrosão, principalmente quando se quer avaliar o desempenho de um inibidor. Fornecem, também, outros dados relativos ao mecanismo de ação eletroquímica sob o eletrodo no eletrólito, dentre eles a densidade de corrente anódica e a densidade de corrente catódica (MENNUCCI, 2006). Para esse estudo utiliza-se a equação de Tafel, que é de natureza logarítmica, assim, as curvas de polarização devem ser representadas em um gráfico $E \times \log |i|$, para facilitar a obtenção da densidade de corrente de corrosão (i_{corr}), determinada através da extrapolação da reta de Tafel até o potencial de corrosão (E_{corr}) como mostra a Figura 3 (MENNUCCI, 2006).

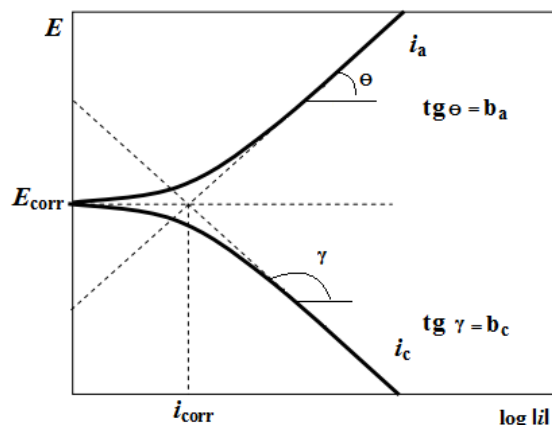


Figura 3: Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão (MENNUCCI, 2006).

1.6 Método gravimétrico

A determinação da velocidade de corrosão é muito útil para verificar a eficiência de inibidores de corrosão e resistência dos materiais metálicos a serem utilizados. Assim, o estudo de um inibidor pode começar pelo auxílio do ensaio gravimétrico de perda de massa, onde é possível comparar a velocidade de corrosão de utilizando diferentes inibidores, após imersão em determinado meio corrosivo. 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 um determinado tempo, no qual é feita uma medida da diferença entre a massa original de um corpo de prova e sua massa após a exposição à corrosão (GENTIL, 2011).

1.7 Avaliação do processo corrosivo por microscopia eletrônica de varredura

O equipamento que trouxe uma nova dimensão ao estudo da morfologia da corrosão, que produz imagens de alta resolução e ampliação foi microscópio eletrônico de varredura (MEV). Através da análise por MEV pode-se fazer o estudo do desgaste de uma superfície metálica após imersão em um meio corrosivo na presença e na ausência de um inibidor de corrosão, mostrando visualmente o quanto o inibidor interferiu no processo corrosivo (VALBON; NEVES; ECHEVARRIA, 2017).

1.8 Fenômenos de adsorção

A adsorção de um inibidor à superfície metálica pode ser descrita através de mecanismos físicos ou químicos. Tal adsorção é comumente definida pelo grau de cobertura (θ). O grau de cobertura (θ) pode ser obtido por diversas técnicas, entre elas a variação na resistência de polarização de uma superfície na presença e na ausência de inibidor medido pela técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e pela técnica gravimétrica de perda de massa.

Alguns parâmetros básicos sobre a interação entre um inibidor e a superfície metálica podem ser fornecidos pela isoterma de adsorção que, por exemplo, podem ser a isoterma de Frumkin, Langmuir, Temkin, Freundlich, Bockris-Swinkels e Flory-Huggins, El-Awady, dependendo da característica de cada inibidor (LI; DENG; FU, 2010). As isotermas de Frumkin, Langmuir e Temkin constituem os modelos mais comuns nos processos de corrosão envolvendo a interação entre o inibidor e a superfície metálica.

A isoterma de Langmuir é o modelo mais simples utilizado para representar a adsorção em monocamada. A adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente, e cada sítio é responsável pela adsorção de apenas uma molécula do inibidor, não podendo ocorrer nenhuma adsorção adicional (DOTTO et al., 2011; KICIR et al., 2016).

A isoterma de Frumkin constitui um modelo que otimizou o de Langmuir, reduzindo alguns parâmetros. Ela correlaciona à densidade superficial adsorvida com a concentração da espécie química investigada na solução. A cobertura de monocamada é considerada não-ideal, permitindo interações atrativas entre cadeias ou interações repulsivas entre grupos polares, que devem ocorrer somente entre moléculas vizinhas (DOTTO *et al.*, 2011).

A isoterma de Temkin considera que os efeitos do calor de adsorção diminuem linearmente com a cobertura das interações entre o adsorbato e adsorvente e é caracterizada por uma diminuição uniforme das energias de ligação (DOTTO *et al.*, 2011).

1.9 A modelagem molecular

A modelagem molecular é uma técnica utilizada para a predição e entendimento do mecanismo da atividade anticorrosiva e, também correlacionar a eficiência da inibição de corrosão experimental 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 ($\Delta E_{LUMO-HOMO}$), momento de dipolo (μ) entre outros (RODRIGUES, 2015).

Neste trabalho de tese o estudo de modelagem molecular foi realizado utilizando duas abordagens distintas. O primeiro estudo envolveu o cálculo das energias dos orbitais de fronteira e outros parâmetros físico-químicos para cada composto sintetizado e avaliado quanto ao efeito anticorrosivo.

O segundo estudo teórico envolveu as energias de interação entre cada molécula de inibidor de corrosão adsorvido na superfície de ferro.

Estes dois estudos tiveram como objetivo correlacionar às propriedades moleculares calculadas com as eficiências de inibição da corrosão, em busca de informações que explicassem a diferença na atividade inibitória apresentada por cada molécula (MENDONÇA, et al., 2019).

2 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHMAD, Z. **Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control**, 2006 Ed. Elsevier Science & Technology Books.

DOTTO, G.L.; VIEIRA, M.L. G; GONÇALVES, J.O.; PINTO, L.A.A. Remoção dos corantes azul brilhante, amarelo crepúsculo e amarelo tartrazina de soluções aquosas utilizando carvão ativado, terra ativada, terra diatomácea, quitina e quitosana: estudos de equilíbrio e termodinâmica; **Química Nova**, v. 34, p. 1193-1199, 2011.

FERREIRA, L.R.M; **Avaliação da Corrosão por Fluxo do Aço AISI 1020 em Solução de NaHCO₃ Saturada de CO₂**. Tese de Doutorado, UFPR, 2012.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6 Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

GOULART, C. M., **Síntese e avaliação da atividade anticorrosiva de tiossemicarbazonas, chalconas-tiossemicarbazonas e 1-tiocarbamoil-4,5-diidro-1H-pirazóis**. Tese de Doutorado, UFRRJ, 2015.

HART, E (Ed). **Corrosion inhibitors, principles, mechanisms and applications**, 2017, Ed. Nova Publichers.

KICIR, N.; TANSUĞ, G.; ERBİL, M.; TÜKEN, T. Investigation of ammonium (2,4-dimethylphenyl)-dithiocarbamate as a new, effective corrosion inhibitor for mild steel. **Corrosion Science**, v. 105, p. 88–99, 2016.

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.

MENDONÇA, G. L. F.; COSTA, S. N.; FREIRE, V. N.; CASCIANO, P. N. L.; CORREIA, A. N.; LIMA-NETO, P. Understanding the corrosion inhibition of carbon steel and copper in sulphuric acid medium by amino acids using electrochemical techniques allied to molecular modelling methods. **Corrosion Science**, v. 115, p. 41–55, 2017.

MENNUCCI, M.M. **Avaliação da potencialidade de aditivos como inibidores de corrosão do aço carbono CA-50 usado como armadura de estruturas de concreto**. Dissertação de Mestrado, IPEN – USP, 2006.

SANTOS, C.F.; **Síntese, avaliação experimental e teórica da atividade anticorrosiva de cloridratos de 4-fenil-5-(x-fenil)-1,3,4-tiadiazólio-2-fenilaminas**. Dissertação de Mestrado, UFRRJ, 2013.

SASTRI, V.S; GHALI. E; ELBOUJDAINI. M.; **Corrosion Prevention and Protection**, 2007, Ed. John Wiley & Sons Ltd.

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

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.

WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão**, 2003 Ed. USP.

CAPÍTULO II: Bases de Schiff como inibidores de corrosão

RESUMO

Neste capítulo foram sintetizadas e caracterizadas nove bases schiff, BR, BSBZ4C, BSCN4C, BSBZ4, BSBZ4Cl, BSCN2, BSCN4, BSCN6 e BSCN8. Seus efeitos anticorrosivos para aço carbono 1020 do Instituto Americano de Ferro e Aço (AISI) em $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ HCl foram investigados usando métodos gravimétricos e eletroquímicos. Os resultados revelaram que todos os compostos atuam como inibidores da corrosão. Boas correlações foram observadas entre os resultados obtidos pelos métodos gravimétrico, eletroquímico e estudo de modelagem molecular. O BSCN8 exibiu maior eficiência (de 98%) após 24 h de imersão em solução de HCl. A adsorção de compostos na superfície do aço seguiu a isoterma de adsorção El-Awady. A morfologia da superfície do aço carbono foi examinada usando microscopia eletrônica de varredura, mostrando que a superfície do metal foi protegida por BSCN8 como inibidor de corrosão.

Palavras-chave: corrosão, bases de Schiff, EIE, RPL, perda de massa

ABSTRACT

In this chapter nine Schiff bases, BR, BSBZ4C, BSCN4C, BSBZ4, BSBZ4Cl, BSCN2, BSCN4, BSCN6 and BSCN8, were synthesized, characterized and their anticorrosion effects on American Iron and Steel Institute (AISI) 1020 carbon steel in 1.0 mol L^{-1} HCl were investigated using gravimetric and electrochemical methods. The results revealed that both compounds inhibit corrosion. Good correlations were observed between results obtained for gravimetric, electrochemical methods and molecular modeling. BSCN8 exhibited highest efficiency of 98% after 24 h of immersion in HCl solution. The adsorption of compounds on steel surface followed the El-Awady adsorption isotherm. Surface morphology of carbon steel was examined using scanning electron microscopy showing that the metal surface was protected by BSCN8 as inhibitor of corrosion.

Keywords: corrosion, Schiff bases, EIS, LRP, mass loss

1 INTRODUÇÃO

1.1 Bases de Schiff

As bases de Schiff são uma classe de compostos que contêm a porção $-C=N-$ em sua estrutura, e se destacam devido a sua diversificada relevância em atividades biológicas, como antifúngicas, antivirais e antibacterianas, além da sua capacidade de inibição da enzima DNA-topoisomerase I, tornando uma importante ferramenta na pesquisa de novos agentes para o tratamento do câncer (GANGULY, et al., 2014; JHAUMEER-LAULLOO, et al., 2012; LEE, et al., 2014; QIN, et al., 2013; DA SILVA, et al., 2011). No campo de novos materiais, as bases de Schiff estão presentes na formação de polímeros termoestáveis, catalisadores de alto desempenho e inibidores de corrosão (CHEN; XIANG; FENG, 2012; COULTHARD; UNSWORTH; TAYLOR, 2015; DOGAN & KAYA, 2013; KIELLAND, et al., 2013; SEIFZDEH; BASHARNAVAZ; BEZAATPOUR, 2014; ZAREI, 2014).

1.1.1 Síntese das bases de Schiff

O primeiro relato de síntese da base de Schiff foi descrito por SCHIFF, em 1864 e a partir de então diversos trabalhos foram publicados na literatura. A síntese clássica envolve a condensação de aldeídos ou cetonas com aminas primárias, na presença de solventes orgânicos, como o tolueno ou benzeno, e utilizando destilação azeotrópica via Dean-Stark ou peneiras moleculares, para remover a água formada durante a reação (SCHIFF, 1864; MOFFETT & RABJOHN, 1963; TAGUCHI & WESTHEIMER, 1971; KUEHNE, 1959; ECHEVARRIA, et al., 1999).

A utilização de catalisadores inorgânicos, como ácidos de Lewis, representou uma evolução importante na obtenção das bases de Schiff, pois além de ativar o grupo carbonílico, desidratam o meio reacional. Ainda na década de 90, em busca de métodos mais eficientes os pesquisadores começaram a utilizar irradiação de micro-ondas e ultrassom como fonte de energia para as reações e, com isso, obtiveram maiores rendimentos em um menor tempo de reação, em comparação a metodologia clássica (DA SILVA, et al., 2011; ESTEVES-SOUZA et al., 2001; CHAKRABORTI; BHAGAT; RUDRAWAR, 2004; VARMA; DAHIYA; KUMAR, 1997; VASS. DUDA'S; VARMA, 1999).

Tanaka & Shiraishi, 2000, relataram uma metodologia de síntese que utilizava aldeído e amina em suspensão em água, procedimento que, até então, tinha sido realizado apenas por Cordes e colaboradores. (1962), quando publicaram um trabalho sugerindo que as moléculas de água participavam da formação da imina (TANAKA & SHIRAISHI, 2000; CORDES & JENCKS, 1962).

Neste contexto, outros autores também relatam a importância da utilização da água, pois é um solvente barato, não tóxico, não inflamável, e aliado à irradiação por micro-ondas e ultrassom minimiza a problemática ambiental, pois evita o uso excessivo de solventes orgânicos aromáticos e a utilização do aparelho Dean-Stark para remoção azeotrópica da água e, além disso, os produtos geralmente são isolados por filtração (ESTEVES-SOUSA et al., 2012; PANDA & JAIN, 2012; RAMOS, et al., 2016).

1.2 Bis-bases de Schiff

Bis-bases de Schiff são compostos que contêm duas porções imina ($-C=N$) em sua estrutura e suas sínteses são realizadas com a intenção de potencializar a atividade da base de Schiff convencional (mono). Assim, como as bases de Schiff mono, as *bis*-bases de Schiff

apresentam ótimos resultados relatados na literatura na área da química biológica e de novos materiais, tais como inibidores de corrosão.

1.2.1 Síntese e atividade anticorrosiva das *bis*-bases de Schiff

Diversos estudos publicados envolvendo as *bis*-bases de Schiff mostraram que elas apresentam excelente desempenho na adsorção em superfícies metálicas, impedindo a deterioração dos materiais.

Desai e colaboradores em 1986 relataram o primeiro estudo de *bis*-bases de Schiff como inibidores de corrosão do aço carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹. A *N,N'*-*bis*-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,2-etanodiamina (Figura 4) foi testada na concentração de 2,78 x 10⁻³ mol L⁻¹ e apresentou 83% de eficiência de inibição utilizando a técnica de perda de massa (DESAI et al., 1986).

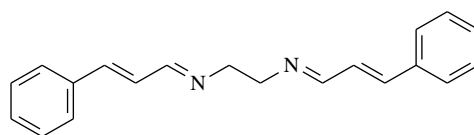


Figura 4: Estrutura química da *N,N'*-*bis*-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,2-etanodiamina

Li e colaboradores estudaram a corrosão do cobre frente a solução NaCl 1 mol L⁻¹ utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. Nesse estudo foi possível comparar a eficiência de inibição da corrosão entre uma *bis* e uma mono base de Schiff, na concentração de 1,0 x 10⁻⁴ mol L⁻¹. A *N,N'*-*o*-fenilen-*bis*-(3-metoxi-salicilidenimina) (Figura 5A) apresentou 87% de eficiência de inibição ao passo que a *N*-2-hidroxifenil-(3-metoxi-salicilidenimina) (Figura 5B) alcançou apenas 66% (LI, et al., 1999).

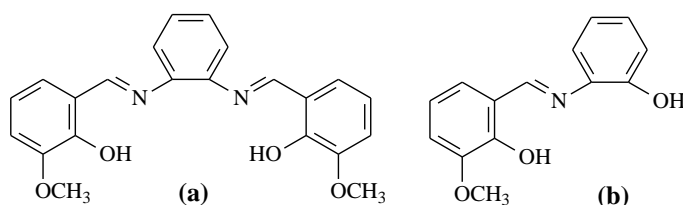


Figura 5: Estrutura química da (a) *N,N'*-*o*-fenilen-*bis*-(3-metoxi-salicilidenimina) e da (b) *N*-2-hidroxifenil-(3-metoxi-salicilidenimina).

Emergul e colaboradores (2006) realizaram um estudo importante de atividade anticorrosiva (aço carbono, 1M de HCl) envolvendo 3 bases de Schiff (concentração 1,0 x 10⁻² mol L⁻¹). Neste estudo foi possível observar o aumento da atividade anticorrosiva da *bis*-base de Schiff, 88 % (Figura 6B), quando comparado a *mono* base de Schiff, 77% (Figura 6A). Além disso, obteve-se um aumento expressivo na atividade (94%) quando adicionou a *bis*-base de Schiff mais um grupo: -NH-CH₂-CH₂-NH- (Figura 6C). Este aumento pode ser justificado pelo aumento do número de átomos de carbonos e nitrogênios, que atribui com uma maior liberdade rotacional à molécula, além de conter mais pares de elétrons não ligantes disponíveis para auxiliar na adsorção do inibidor na superfície (EMREGÜ; DÜZGÜN; ATAKOL, 2006).

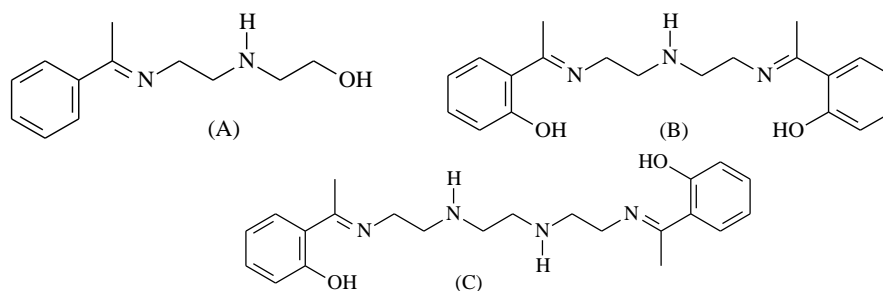


Figura 6: Estrutura química das bases de Schiff (A), (B) e (C).

Em Bayol et al. (2008) sintetizaram a *N,N'*-bis-(saliciliden)-1,2-etilenodiamina através da mistura entre 2-hidróxibenzaldeído e etilenodiamina solubilizados em metanol e com agitação por 3 horas. A *bis*-base de Schiff foi testada como inibidor de corrosão em aço carbono frente solução HCl 1 mol L⁻¹, onde a eficiência máxima de 87% foi obtida na concentração de 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica. A estrutura química é mostrada na Figura 7 (BAYOL, et al., 2008).

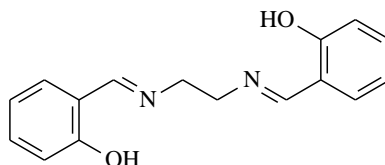


Figura 7: Estrutura química da *N,N'*-bis-(saliciliden)-1,2-etilenodiamina.

A *N,N'*-bis-(saliciliden)-1,2-etilenodiamina também foi estudada por Abdel-Gaber, et al. (2009), como inibidor de corrosão de aço carbono em solução de H₂SO₄ 1 mol L⁻¹. Os ensaios foram realizados utilizando a técnica de espectroscopia de impedância eletroquímica e a eficiência máxima obtida foi de 84% na concentração de 3,5 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ da base de Schiff (ABDEL-GABER, et al., 2009).

Da Silva et al. em 2010, relataram em seu trabalho que a *N,N'*-bis-(saliciliden)-1,2-etilenodiamina atingiu uma eficiência de 69% de inibição da corrosão em aço carbono em HCl 1 mol L⁻¹. Nesse estudo foi utilizada a técnica de polarização potenciodinâmica e *bis*-base de Schiff na concentração de 5,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ (DA SILVA; D'ELIA; GOMES, 2010).

Farag et al. (2015), utilizou a 1,7-heptanodiamina e o 2-hidróxi-benzaldeído para sintetizar a 2,2'-(heptano-1,7-dilbis-(azanililidene)-bis-(metanililidene))difenol Figura 8. O ensaio da corrosão foi realizado em solução de H₂SO₄ 0,5 mol L⁻¹ utilizando aço carbono como corpo de prova e a eficiência máxima obtida pela técnica de impedância eletroquímica foi de 93%, na concentração de 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹ da base de Schiff (FARAG; MIGAHED; AL-SABAGH, 2015).

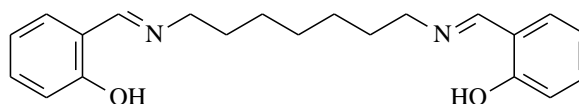


Figura 8: Estrutura química da 2,2'-(heptano-1,7-dilbis-(azanililidene)-bis-(metanililidene))difenol.

Singh & Quraishi em 2016 prepararam a *N¹,N^{1'}-(1,4-fenilene)-bis(N⁴-(4-metoxibenzilideno)-benzeno-1,4-diamino)* (Figura 9) utilizando irradiação de micro-ondas e etanol como solvente. O composto foi avaliado pelas técnicas de perda de massa, impedância eletroquímica e polarização potenciodinâmica mostrando um bom desempenho, com

eficiência de inibição de 96%, 97% e 96%, respectivamente, para a concentração de 250 mg L⁻¹ (SINGH; QURAIISHI, 2019).

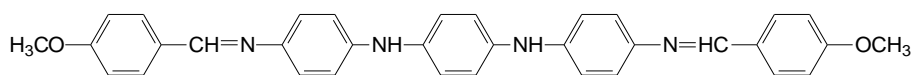


Figura 9: Estrutura química da $N^1,N^{1'}$ -(1,4-fenilene)-bis(N^4 -(4-metoxibenzilideno)-benzeno-1,4-diamino).

Liang et al. em 2019 estudaram três *bis*-bases de Schiff derivadas da 2-aminofluoreno e glicoxal (Figura 10A), 4,4'-difenilcarboxaldeído (Figura 10B) e 4-ftalaldeído (Figura 10C) utilizando etanol absoluto como solvente e atmosfera inerte. Os compostos foram avaliados como inibidores de corrosão para aço carbono em meio de HCl 1 mol L⁻¹ e as eficiências aumentaram proporcionalmente ao aumento da conjugação eletrônica, obtendo de 58,5% para 76,8% de eficiência de inibição da corrosão na concentração de 1 mol L⁻¹, pela técnica de perda de massa na temperatura de 25 °C. Esses compostos possuem deslocalização eletrônica estendida que favorece a adsorção do inibidor na superfície do metal (LIANG et al., 2019).

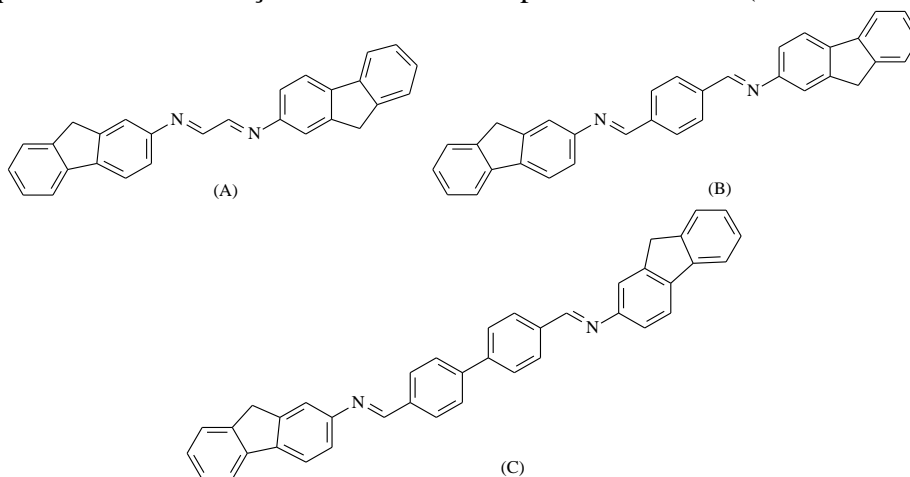


Figura 10: *Bis*-bases de Schiff derivadas da 2-aminofluoreno e glicoxal (A), 4,4'-difenilcarboxaldeído (B) e 4-ftalaldeído (C).

Recentemente, Murmu et al. (2019) relatam em seu trabalho a comparação entre duas *bis*-bases de Schiff, 4-(4-((piridina-2-il)-metilenoamino)-fenoxi)-*N*-((piridina-2-il)metileno)-benzenamina (Figura 11A) e 4-(4-((piridina-2-il)-metilenoamino)-fenoxi)-fenoxi)-*N*-piridina-2-il)-metileno)-benzenamina (Figura 11B) que foram estudadas pela técnica de impedância e eletroquímica e apresentaram 89% e 93% de eficiência de inibição da corrosão, respectivamente. Os ensaios foram realizados utilizando aço carbono em solução de HCl 1 mol L⁻¹. O aumento da eficiência de inibição foi proporcional à flexibilidade da molécula, ou seja, quanto mais flexível, maior a eficiência de inibição da corrosão. Os autores justificaram esse fato devido à facilidade da molécula de adsorver a superfície metálica (MURMU et al., 2019).

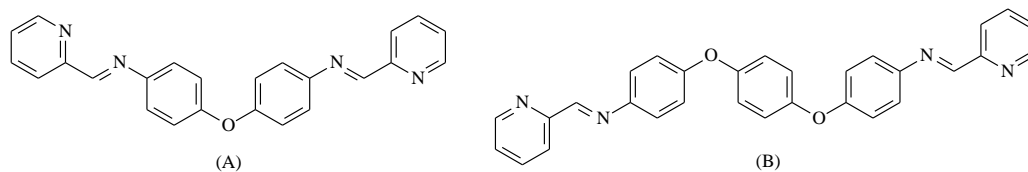


Figura 11: Estrutura química da 4-(4-((piridina-2-il)-metilenoamino)-fenoxi)-*N*-((piridin-2-il)metileno)-benzenamina (A) e 4-(4-((piridina-2-il)-metilenoamino)-fenoxi)-fenoxi)-*N*-piridin-2-il)-metileno)-benzamina (B).

De acordo com os trabalhos descritos acima constata-se que, em geral, as *bis*-bases de Schiff são mais eficientes na inibição da corrosão do que as *mono*-bases de Schiff. Esta propriedade é atribuída ao fato de terem uma maior deslocalização eletrônica, quando presentes anéis aromáticos, proporcionando mais centros de adsorção, facilitando a interação com a superfície metálica.

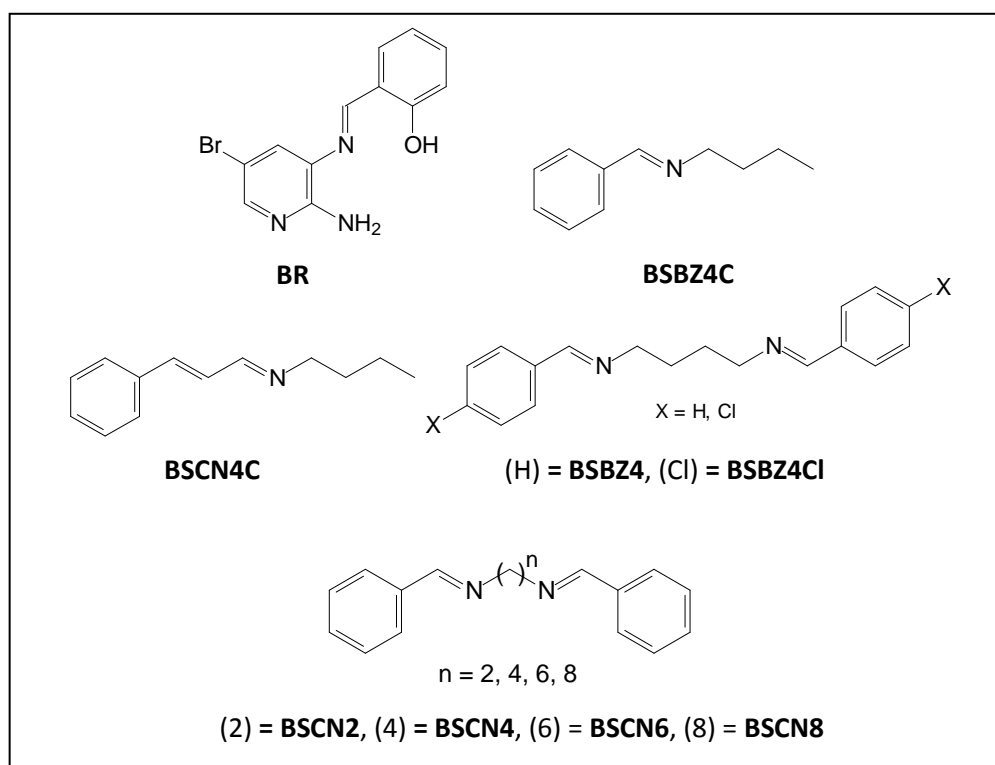
Ademais, o aumento das cadeias espaçadoras, presentes entre as funções iminas, também se mostrou como um fator importante no aumento da eficiência de inibição, pois nessas estruturas pode ocorrer o aumento da planaridade ou da flexibilidade, favorecendo a aproximação dos centros de adsorção à superfície metálica.

2 OBJETIVO GERAL

- Sintetizar potenciais inibidores de corrosão para avaliação em aço carbono AISI 1020 em meio ácido.

2.1 Objetivos específicos

- Sintetizar mono e *bis*-bases de Schiff através de métodos de síntese eco-amigáveis para posterior avaliação do potencial anticorrosivo frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 1mol L⁻¹.



- Avaliar a atividade anticorrosiva dos compostos sintetizados através da técnica gravimétrica de perda de massa e das técnicas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica, resistência de polarização linear e polarização potenciodinâmica.
- Calcular descritores teóricos de reatividade moleculares das bases de Schiff propostas e sua interação com a superfície metálica via modelagem molecular, para correlacionar com a atividade anticorrosiva experimental e entender o mecanismo dos efeitos anticorrosivos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos

- Espectrômetro de Ressonância Magnética Nuclear da marca Bruker, modelo AVANCE – 500 MHz
- Espectrofotômetro de Infravermelho da marca Bruker, modelo VERTEX 70
- Balança analítica da marca Ohaus
- Banho de ultrassom da marca Ultra Cleaner, 1400.
- Reator de micro-ondas da marca CEM, modelo Discover
- Potenciostato Autolab PGSTAT 302N potenciostat/galvanostat
- Microscópio eletrônico de varredura da marca HITACHI, modelo TM 3000

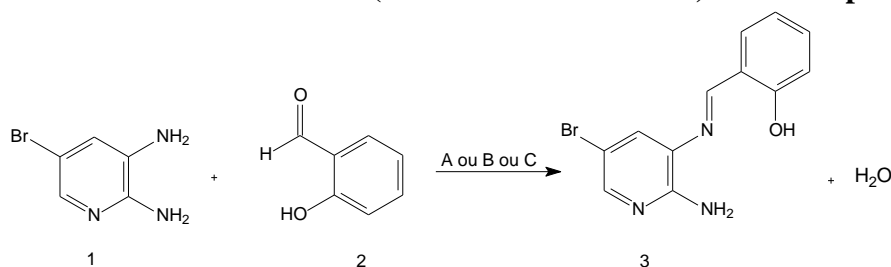
3.2 Solventes e reagentes

- Os solventes utilizados foram obtidos junto a Vetec e Neon, são eles: etanol, diclorometano e hexano, todos em grau P.A. O ácido clorídrico utilizado foi da marca Neon e os reagentes precursores (benzaldeído, 4-cloro-benzaldeído, cinamaldeído, 1-aminobutano, 1,2-etilenodiamina, 1,4-butanodiamina, 1,6-hexanodiamina e 1,8-octanodiamina) das bases de Schiff foram da marca Sigma Aldrich.

3.3 Sínteses

3.3.1 Sínteses das mono-bases de Schiff

3.3.1.1 Síntese da 2-*N*-amina-3-*N*-(2-hidroxi-fenilmetileno)-5-bromo-piridina (BR)



Em um balão de fundo redondo de 50 mL, foram adicionados 5 mL de solvente (água ou tolueno), 2,66 mmol de 2,3-diaminopiridina (**1**) e 2,66 mmol de 4-hidroxibenzaldeído (**2**). As sínteses foram realizadas utilizando irradiação de micro-ondas (A), refluxo convencional (B), irradiação de ultrassom (C). Também foram feitas variações de tempo e solvente, conforme detalho a seguir.

3.3.1.1.1 Metodologia A: Irradiação de micro-ondas.

A mistura reacional foi submetida à irradiação de micro-ondas por 10, 20 ou 60 minutos em uma potência de 0-300 W, pressão ambiente e temperatura de 100 °C (Tabela 1). Após o término da reação, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente, o sólido formado filtrado, lavado com água gelada e recristalizado com etanol.

Tabela 1: Solvente, tempo de reação e rendimento para a síntese da 2-*N*-amina-3-*N*-(2-hidroxi-fenilmetileno)-5-bromo-piridina realizada pela metodologia de irradiação de micro-ondas.

Solvente	Tempo (min)	Rendimento (%)
Tolueno	60	62
Água	60	90
Água	20	98
Água	10	95

3.3.1.1.2 Metodologia B: Refluxo convencional.

A mistura reacional foi submetida a refluxo por 60 minutos em pressão ambiente e temperatura de 100 °C (Tabela 2). Após o término da reação, o sólido formado filtrado, lavado com água gelada e recristalizado com etanol.

Tabela 2: Solvente, tempo de reação e rendimento para a síntese da 2-*N*-amina-3-*N*-(2-hidroxi-fenilmetileno)-5-bromo-piridina realizada pela metodologia de refluxo.

Solvente	Tempo (min)	Rendimento (%)
Tolueno	60	52
Água	60	98

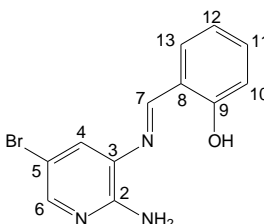
3.3.1.1.3 Metodologia C: Irradiação de ultrassom.

A mistura reacional foi colocada em banho de ultrassom por 60 minutos a temperatura de 40 °C (Tabela 3). Após o término da reação, o sólido formado filtrado, lavado com água gelada e recristalizado com etanol.

Tabela 3: Solvente, tempo de reação e rendimento para a síntese da 2-*N*-amina-3-*N*-(2-hidroxi-fenilmetileno)-5-bromo-piridina realizada pela metodologia de irradiação em banho de ultrassom.

Solvente	Tempo (min)	Rendimento (%)
Tolueno	60	58
Água	60	96

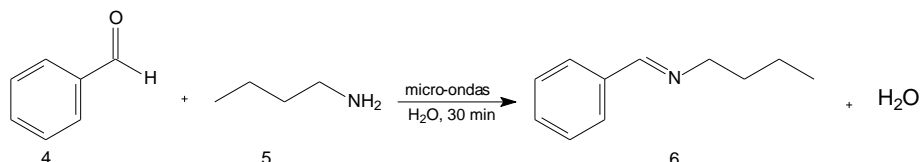
Caracterização espectroscópica da 2-*N*-amina-3-*N*-(2-hidroxi-fenilmetileno)-5-bromo-piridina (BR)



Rendimento 98%; PF 171 °C; IV (ν/cm^{-1}); 3449, 3266, 31333, 2906, 1617, 1588, 1482, 1439, 1383, 1240, 1203, 1098, 1027, 803, 549; RMN de ^1H (400 MHz, DMSO- d_6) δ 6,18 (s, 2H,

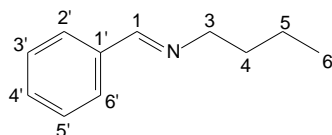
NH₂), 6,97 (m, 2H, H-10, 12), 7,4 (t, 1H, *J* = 10,0, H-11), 7,61 (s, 1H, H-4), 7,73 (d, 1H, *J* = 10,0, H-13), 7,93 (s, 1H, H-6), 8,87 (s, 1H, H-7), 11,81 (s, 1H, OH); RMN de ¹³C (100 MHz, DMSO-d₆) δ 105,5 (C-5), 116,5 (C-10), 119,3 (C-12), 120,1 (C-8), 127,0 (C-4), 131,5 (C-13), 132,0 (C-11), 133,5 (C-3), 145,8 (C-6), 153,4 (C-2), 159,6 (C-9), 163,4 (C-7).

3.3.1.2 *N*-(fenilmetileno)-1-butanoamina (BSBZ4C)



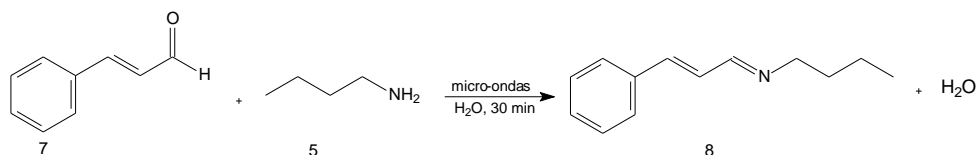
Em um balão de fundo redondo de 50 mL, foram adicionados 10 mL de água, 5,6 mmol de benzaldeído (**4**) e 7,6 mmol de 1-aminobutano (**5**). A mistura reacional foi submetida à irradiação de micro-ondas por 30 minutos em uma frequência de 0-100 W, pressão ambiente e temperatura de 100 °C. Após o término da reação, em funil de separação, o produto foi extraído com diclorometano, e o excesso de amina extraído com 3 x 15 mL de água. A fração orgânica foi levada ao evaporador rotatório para evaporação do solvente. O produto foi obtido em forma de óleo, com a coloração amarelo claro com 78% de rendimento. A caracterização espectroscópica foi realizada e comparada com a literatura (ZHONG, et al., 2017).

Caracterização espectroscópica da *N*-(fenilmetileno)-1-butanoamina (BSBZ4C)



Rendimento 78%; IV (v/cm⁻¹); 3062, 2929, 2835, 1635, 1450, 1309, 973, 752, 692, 487; RMN de ¹H (500MHz, CDCl₃); δH: 0,94 (t, 3H, *J* = 10, H-6), 1,38 (m, 2H, H-5), 1,67 (m, 2H, H-4), 3,58-3,63 (m, 2H, H-3'), 7,38-7,40 (m, 3H, H-3', 4', 5'), 7,70-7,72 (m, H-2', 6'), 8,26 (s, 1H, H-1). RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃); δC: 13,8 (C-6), 20,4 (C-5), 32,9 (C-4), 61,4 (C-3), 127,9 (C-2', 6'), 128,5 (C-3', 5'), 130,4 (C-4'), 136,30 (C-1'), 160,7 (C-1).

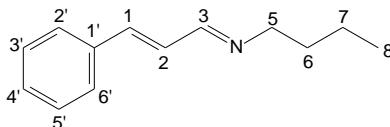
3.3.1.3 *N*-(3-fenil-2-propen-1-ilideno)-1-butanoamina (BSCN4C)



Em um balão de fundo redondo de 50 mL, foram adicionados 10 mL de água, 5,6 mmol de cinamalaldeído (**7**) e 7,6 mmol de 1-aminobutano (**5**). A mistura reacional foi submetida à irradiação de micro-ondas por 30 minutos em uma frequência de 0-100 W, pressão ambiente e temperatura de 100 °C. Após o término da reação, em funil de separação, o produto foi extraído com diclorometano, o excesso de amina foi extraído com 3 x 15 mL de água. A fração orgânica foi levada ao evaporador rotatório para evaporação do solvente. O

produto foi obtido em forma de óleo e coloração amarela com 83% de rendimento. A caracterização espectroscópica foi realizada e comparada com a literatura (YU, et al., 2014).

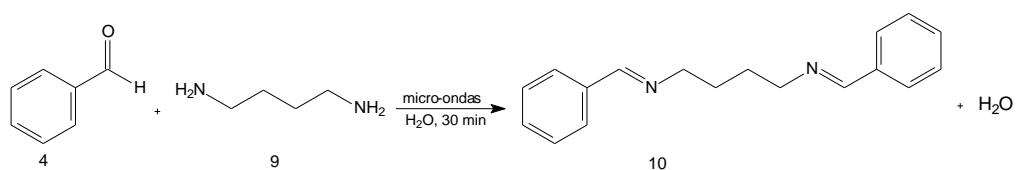
Caracterização espectroscópica da *N*-(3-fenil-2-propen-1-ilideno)-1-butanoamina (BSCN4C)



Rendimento 83%; IV (v/cm^{-1}); 3060, 2956, 2862, 1637, 1450, 750, 692, 489; RMN de ^1H (500MHz, CDCl_3), δH : 0,93 (t, 3H, $J = 7,25$, H-8), 1,35 (m, 2H, , H-7), 1,63 (m, 2H, , H-6), 3,50 (t, 2H, $J = 6,95$, H-5), 6,90 (m, 2H, H-1, 2), 7,27-7,36 (m, H-3', 4', 5'), 7,45 (d, 2H, $J = 6,95$, H-2', 6') 8,0 (d, 1H, $J = 7,9$, H-3). RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3), δC : 13,8 (C-8), 20,4 (C-7), 32,0 (C-6), 61,2 (C-5), 127,1 (C-2), 128,2 (C-2', 6'), 128,7 (C-3', 5'), 128,9 (C-4'), 135,7 (C-1'), 141,1 (C-1), 162,4 (C-3).

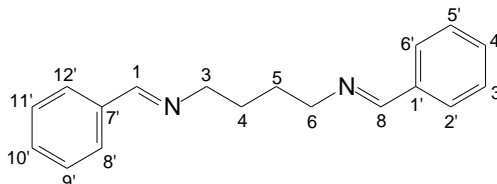
3.3.2 Síntese das bis-bases de Schiff

3.3.2.1 *N, N'*-bis-(fenilmetileno)-1,4-butanodiamina (BSBZ4)



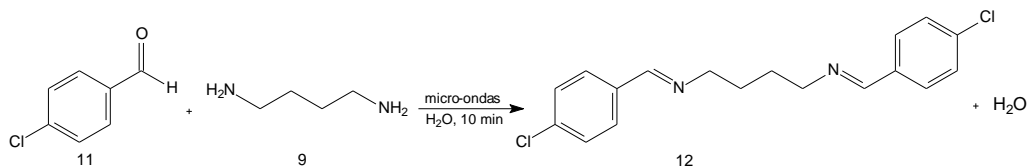
Em um balão de fundo redondo de 50 mL, foram adicionados 10 mL de água, 5,6 mmol de benzaldeído (4) e 7,6 mmol de 1,4-butanodiamina (9). A mistura reacional foi submetida à irradiação de micro-ondas por 10 minutos em uma frequência de 0-100 W, pressão ambiente e temperatura de 100 °C. Após o término da reação, o produto foi extraído com diclorometano, em funil de separação, e o excesso de amina foi extraído com 3 x 15 mL de água. A fração orgânica foi levada ao evaporador rotatório para evaporação do solvente. O produto foi obtido em forma de óleo incolor com 80% de rendimento. A caracterização espectroscópica foi realizada e comparada com a literatura (RAIS; FLÖRKE; WILHELM, 2016).

Caracterização espectroscópica da *N, N'*-bis-(fenilmetileno)-1,4-butanodiamina (BSBZ4)



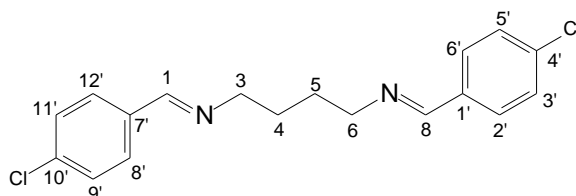
Rendimento 80%; IV (v/cm^{-1}); 3060, 2927, 2831, 1643, 1450, 1309, 752, 692, 489; RMN de ^1H (500MHz, $\text{DMSO}-d_6$); δH : 1,65 (m, 4H, H-4,5), 3,58 (m, 4H, H-3, 6), 7,40-7,43 (m, 6H, H-3', 4', 5', 9', 10', 11'), 7,70-7,72 (m, 4H, H-2', 6', 8', 12'), 8,32 (s, 2H, H-1, 8). RMN de ^{13}C (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$); δC : 28,3 (C-4, 5), 60,3 (C-3, 6), 127,7 (C-2', 6', 8', 12'), 128,6 (C-3', 5', 9', 11'), 130,49 (C-4', 10'), 136,1 (C-1', 7'), 160,58 (C-1, 8).

3.3.2.2 N, N'-bis[(4-clorofenil)metileno]-1,4-butanodiamina (BSBZ4Cl)



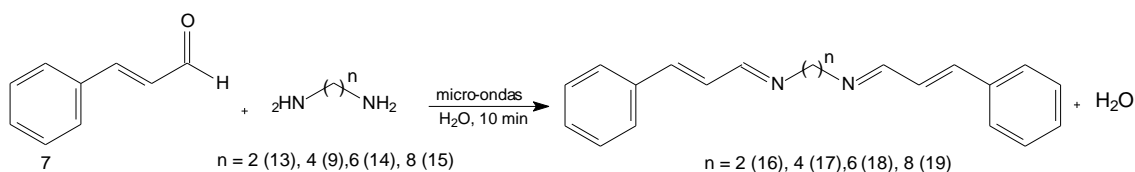
Em um balão de fundo redondo de 50 mL, foram adicionados 10 mL de água, 5,6 mmol de 4-clorobenzaldeído (**11**) e 7,6 mmol de 1,4-butanodiamina (**9**). A mistura reacional foi submetida à irradiação de micro-ondas por 10 minutos em uma frequência de 0-100 W, pressão ambiente e temperatura de 100 °C. Após o término da reação, a mistura foi resfriada à temperatura ambiente, o sólido filtrado, lavado com água gelada e, finalmente, recristalizado com uma mistura hexano/diclorometano. O produto apresentou coloração branca e o rendimento foi de 92%.

Caracterização espectroscópica da N,N'-bis[(4-clorofenil)metileno]-1,4-butanodiamina (BSBZ4Cl)



Rendimento 92%; PF 94 °C; IV (v/cm⁻¹); 2935, 2827, 1643, 1593, 1485, 1083, 821, 509; RMN de ¹H (500MHz, CDCl₃); δH: 1,76 (s, 4H, H-4, 5), 3,63 (s, 4H, H-3, 6), 7,35 (d, 4H, J = 8,2, H-3', 5', 9', 11') 7,63 (s, 4H, J = 8,2, H-2', 6', 8', 12'), 8,22 (s, 2H, H-1, 8). RMN de ¹³C (125 MHz, CDCl₃); δC: 28,8 (C-4, 5), 61,6 (C-3, 6), 129,0 (C-3', 5', 9', 11'), 129,4 (C-2', 6', 8', 12'), 134,4 (C-1', 7'), 136,6 (C-4', 10'), 159,8 (C-1, 8).

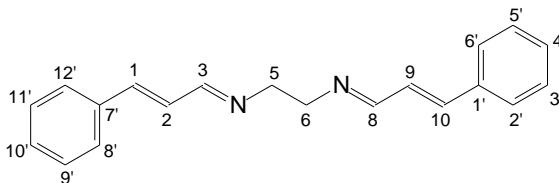
3.3.2.3 Síntese da N,N'-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,2-etanodiamina (BSCN2), N,N'-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,4-butanodiamina (BSCN4), N,N'-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,6-hexanodiamina (BSCN6) e N,N'-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,8-octanodiamina (BSCN8)



Em um balão de fundo redondo de 50 mL, foram adicionados 10 mL de água, 7,6 mmol da amina selecionada (1,2-etilenodiamina (**13**), 1,4-butanodiamina (**9**), 1,6-hexanodiamina (**14**) ou 1,8-octanodiamina (**15**) e 5,6 mmol de cinamaldeído (**7**). A mistura reacional foi submetida à irradiação de micro-ondas por 10 minutos em uma frequência de 0-100 W, pressão ambiente e temperatura de 100 °C. Após o término da reação, o sólido formado foi resfriado à temperatura ambiente, filtrado, lavado com água gelada e, finalmente, recristalizado com uma mistura hexano/diclorometano. Os produtos obtidos apresentaram

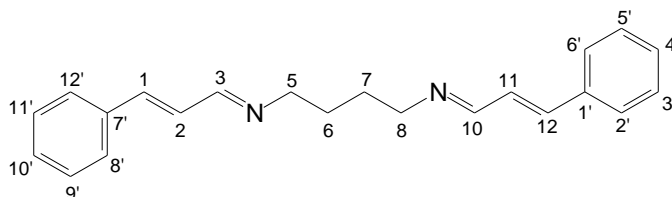
coloração amarela e rendimento que variou de 96-98%. A caracterização espectroscópica foi realizada e comparada com a literatura (DESAI et al., 1986).

Caracterização espectroscópica da *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,2-etanodiamina (BSCN2)



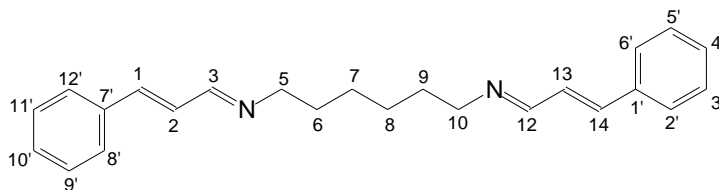
Rendimento: 98%, PF: 106 °C. IV (v/cm^{-1}); 3020, 2925, 2860, 1631, 1446, 1145, 989, 748, 689, 513; RMN de ^1H (500MHz, CDCl_3); δH : 3,83 (s, 4H, H-5,6), 6,85-6,94 (m, 4H, H-1, 2, 9, 10), 7,27-7,34 (m, 6H, H-3', 4', 5', 9', 10', 11'), 7,44 (d, 4H, $J = 7,25$, H-2', 6', 8', 12'), 8,03 (d, 2H, $J = 7,6$, H-3, 8). RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3); δC : 61,7 (C-5, 6), 127,2 (C-2', 6', 8', 12'), 127,9 (C-4',10'), 128,7 (C-2, 9), 129,0 (C-3', 5', 9', 11'), 135,6 (C-1', 7'), 141,8 (C-1, 10), 164,1 (C-3, 8).

Caracterização espectroscópica da *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,4-butanodiamina (BSCN4)



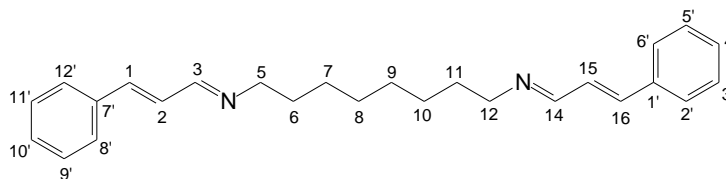
Rendimento: 96%. PF 93 °C. IV (v/cm^{-1}); 3035, 2919, 2836, 1633, 1442, 1145, 981, 750, 688, 513. RMN de ^1H (500MHz, CDCl_3); δH : 1,73 (s, 4H, H-6, 7), 3,56 (s, 4H, H-5,8), 6,85-6,96 (m, 4H, H-1, 2, 11, 12), 7,29-7,37 (m, 6H, H-3', 4', 5', 9', 10', 11'), 7,47 (d, 4H, $J = 8,8$, H-2', 6', 8', 12'), 8,03 (d, 2H, $J = 9,1$, H-3, 10). RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3); δC : 28,9 (C-6, 7), 61,6 (C-5, 8), 127,4 (C-2', 6', 8', 12'), 128,4 (C-4',10') 129,1 (C-2, 11), 129,3 (C-3', 5', 9', 11'), 136,0 (C-1', 7'), 141,7 (C-1, 12), 163,0 (C-3, 10).

Caracterização espectroscópica da *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,6-hexanodiamina (BSCN6)



Rendimento: 95%, PF 81 °C; IV (v/cm^{-1}); 3029, 2928, 2850, 1631, 1436, 1188, 978, 742, 691, 510; RMN de ^1H (500MHz, CDCl_3); δH : 1,38 (s, 4H, H-7, 8), 1,67 (s, 4H, H-6, 9), 3,50 (t, 4H, H-5, 10), 6,86-6,94 (m, 4H, H-1, 2, 13, 14), 7,28-7,36 (m, 6H, H-3', 4', 5', 9', 10', 11'), 7,46 (d, 2H, $J = 7,5$, H-2', 6', 8', 12'), 8,0 (d, 2H, $J = 6,6$, H-3, 12); RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3); δC : 27,1 (C-7, 8), 30,8 (C-6, 9), 61,5 (C-5, 10), 127,1 (C-2', 6', 8', 12'), 128,2 (C-4',10'), 128,7 (C-2, 13), 129,0 (C-3', 5', 9', 11'), 135,8 (C-1', 7'), 141,3 (C-1, 14), 162,5 (C-3, 12).

Caracterização espectroscópica da *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,8-octanodiamina (BSCN8).



Rendimento: 95%, PF 65 °C; IV (v/cm^{-1}); 3021, 2928, 2845, 1631, 1441, 1150, 970, 748, 691, 519; RMN de ^1H (500MHz, CDCl_3); δH : 1,33 (s, 8H, H-7, 8, 9, 10), 1,64 (s, 4H, H-6, 11), 3,49 (t, 4H, H-5, 12), 6,85-6,93 (m, 4H, H-1, 2, 15, 16), 7,28-7,36 (m, 6H, H-3', 4', 5', 9', 10', 11'), 7,46 (d, 2H, $J = 7,5$, H-2', 6', 8', 12'), 8,0 (d, 2H, $J = 6,6$, H-3, 14); RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3); δC : 27,3 (C-8, 9), 29,3 (C-7, 10), 30,8 (C-6, 11), 61,6 (C5, 12), 127,1 (C-2', 6', 8', 12'), 128,3 (C-4', 10'), 128,7 (C-2, 15), 130,0 (C-3', 5', 9', 11'), 135,8 (C-1', 7'), 141,1 (C-1, 16), 162,3 (C-3, 14).

3.4 Avaliação da atividade anticorrosiva

3.4.1 Perdas de Massa

As medidas de perda de massa foram realizadas com amostras de aço carbono AISI 1020 de 3,0 x 3,0 x 0,15 cm em solução de HCl 1 mol L^{-1} na ausência e presença dos inibidores na concentração de 1,0 x 10⁻³ mol L^{-1} , 1,0 x 10⁻⁴ mol L^{-1} , 1,0 x 10⁻⁶ mol L^{-1} , com tempo de imersão de 3, 24, 48 horas e naturalmente aerado na temperatura de 30 °C. O efeito da temperatura foi estudado utilizando 3 horas de imersão a 30, 40, 50, 60 °C. Antes de cada ensaio, as amostras foram lixadas com lixas 100, 400, 600, desengorduradas com álcool etílico, lavadas com água destilada e secas (VALBON et al., 2019; KRISHNAVENI; RAVICHANDRAN, 2014; SINGH & QURAIISHI 2016; TORRES et al., 2011). A eficiência (η_{WL}) da inibição foi calculada usando a Equação 1:

$$\eta_{\text{WL}}(\%) = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

onde W_0 e W são as taxas de corrosão na ausência e presença dos inibidores estudados, respectivamente.

3.4.2 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios foram realizados em cela com 3 eletrodos sendo o eletrodo de referência em Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial de 1. Os ensaios foram realizados a 25 °C. Inicialmente, foi testada a solução de HCl 1,0 mol L^{-1} (branco) e, em seguida, foram testadas os inibidores em diferentes concentrações (1,0 x 10⁻³ mol L^{-1} , 1,0 x 10⁻⁴ mol L^{-1} , 1,0 x 10⁻⁶ mol L^{-1}) solubilizados em solução aquosa ácida (HCl 1,0 mol L^{-1}) na presença de 35% de etanol. A água utilizada em todos os ensaios foi de qualidade Milli-Q.

Antes da imersão do eletrodo de trabalho na solução, a superfície do eletrodo foi preparada utilizando lixas com granulometria até 2000. Finalmente, foram desengordurados com etanol, lavados com água destilada e secos. Os testes foram realizados em meio aerado

utilizando o Autolab Potentiostat / Galvanostat modelo PGSTAT 302N e analisados com o software NOVA 2.1.

3.4.2.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

Após a estabilização do potencial de circuito aberto (OCP) por 60 minutos, a medição da impedância foi realizada em um intervalo de frequência de 10 kHz a 0,1 Hz com 10 mV de amplitude pico a pico (VALBON; NEVES; ECHEVARRIA, 2017; CARLOS, et al. 2018).

A eficiência (η_{EIS}) do inibidor foi calculada usando a Equação 2:

$$\eta_{EIS}(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \quad (2)$$

onde R_{ct} é a resistência de transferência de carga na presença do inibidor e R_{ct}^0 é a resistência de transferência de carga na ausência do inibidor.

3.4.2.2 Resistência à polarização linear (RPL)

Os ensaios de resistência à polarização linear foram realizados usando uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} na faixa de potencial de $\pm 10 \text{ mV}$ em torno do potencial de circuito aberto (E_{ocp}) (CARLOS, et al. 2018). A eficiência da inibição (η_{LPR}) foi calculada usando a Equação 3:

$$\eta_{LPR}(\%) = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100 \quad (3)$$

onde R_p é a resistência da polarização na presença de inibidor e R_p^0 é a resistência na ausência de inibidor.

3.4.2.3 Polarização potenciodinâmica (PP)

As medidas de polarização potenciodinâmica foram realizadas usando uma taxa de varredura de 1 mV s^{-1} na faixa de potencial de $\pm 200 \text{ mV}$ em torno do potencial de circuito aberto (E_{ocp}) (CARLOS, et al. 2018). A eficiência (η_{PP}) do inibidor foi calculada usando a Equação 4:

$$\eta_{PP}(\%) = \frac{i_{corr,0} - i_{corr}}{i_{corr,0}} \times 100 \quad (4)$$

onde $i_{corr,0}$ e i_{corr} são as densidades da corrente de corrosão na ausência e na presença de inibidor, respectivamente.

3.4.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de aço carbono de $3,0 \times 3,0 \times 0,15 \text{ cm}$ foram lixadas com lixa de 100, 400, 600, desengorduradas com álcool etílico, lavadas com água destilada, secas e imersas em $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl}$ na ausência (branco) e presença de BSCN2, BSCN4, BSCN6 e BSCN8 por 24 horas a $30 \text{ }^\circ\text{C}$. As amostras foram removidas, lavadas com água destilada e secas. As

medições foram realizadas usando o microscópio de mesa HITACHI TM 3000 (BISWAS; PAL; UDAYABHANU, 2015; VALBON; NEVES; ECHEVARRIA 2017).

3.5 Cálculos teóricos

3.5.1 Estudo dos descritores moleculares das *bis*-bases de Schiff

Para entender a inibição de corrosão dessa classe de moléculas foram realizados cálculos teóricos na forma protonada dos compostos em meio ácido, dentro do escopo do método da teoria funcional da densidade (DFT), usando o software Orca 4.1.0 (NESSE, 2012), realizados com a colaboração do Dr Pedro Lima-Neto e do aluno de doutorado Francisco Wagner de Queiroz do IQ-UFC. A otimização da geometria foi realizada empregando o funcional híbrido de três parâmetros de Becke (B3) com o termo de troca-correlação de Lee-Yang-Parr (LYP) suplementada com o conjunto de bases def2-QZVP (NESSE, 2012; BECKE, 1993).

O Modelo do Contínuo Polarizável do tipo Condutor (CPCM) (TAKANO & HOUK, 2005) foi usado para simular o ambiente dessas moléculas em solução, uma vez que o solvente exerce influência sob as propriedades reativas. O solvente implícito foi descrito por sua constante dielétrica ($\epsilon = 60,75$). A relação entre a eficiência da inibição da corrosão e as propriedades eletrônicas e estruturais foi estudada pelas quantidades denominadas descritores moleculares de reatividade: E_{HOMO} , E_{LUMO} , ΔE_{gap} , potencial de ionização (I), afinidade eletrônica (A), potencial químico (μ), eletronegatividade (χ), dureza global (η), maciez global (σ), índice global de eletrofilicidade (ω), índice de nucleofilicidade (ϵ) e fração de elétrons transferidos (ΔN).

De acordo com o teorema de Koopman o potencial de ionização (I) pode ser definido em função do E_{HOMO} (equação 5) e da afinidade de elétrons (A) em termos de E_{LUMO} (equação 6) (KOOPMANS, 1934).

$$I = -E_{HOMO} \quad (5)$$

$$A = -E_{LUMO} \quad (6)$$

Considerando um sistema N-elétrons, pode ser definido como potencial químico (μ) a derivada da energia eletrônica total do sistema (E) em relação ao número total de elétrons (N) com potencial externo constante (v), e a eletronegatividade (χ) é definida como o negativo do potencial químico (equação 7).

A partir do trabalho de Iczkowski e Margrave em 1961, tanto o potencial químico quanto a eletronegatividade podem ser expressos em função do potencial de ionização (I) e da afinidade eletrônica (A), como visto na equação 8 abaixo (ICZKOWSKI & MARGRAVE, 1961).

$$\chi = -\mu = -\left(\frac{\partial E}{\partial N}\right)_v \quad (7)$$

$$\chi = -\mu = \left(\frac{I + A}{2}\right) \quad (8)$$

A dureza absoluta ou dureza global (η) para um sistema de N-elétons com potencial externo v é definida na equação 9. De acordo com o teorema de Janak e o modelo parabólico de estado, a dureza absoluta pode ser expressa em função de o potencial de ionização e afinidade eletrônica (equação 10) (JANAK, 1978; VON SZENTPÁLY, 1991).

A maciez global (σ) é descrita como a recíproca da dureza absoluta (equação 11).

$$\eta = \left(\frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_v \quad (9)$$

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

$$\sigma = \left(\frac{1}{\eta} \right) \quad (11)$$

O trabalho de Parr et al., 2014 descreveu o índice global de eletrofilicidade como visto na equação 12. Pelo modelo parabólico, pode ser mostrado que ω pode ser expresso em termos de potencial de ionização e afinidade eletrônica (equação 13). A expressão matemática para o descritor de nucleofilicidade é mostrada na equação 14 (PARR; SVENTPALY; LIU, 1999).

$$\omega = \left(\frac{\mu^2}{4\eta} \right) \quad (12)$$

$$\omega = \left[\frac{(I + A)^2}{8(I - A)} \right] \quad (13)$$

$$\varepsilon = \left(\frac{1}{\omega} \right) \quad (14)$$

A fração de elétrons transferidos (ΔN) da molécula do inibidor para a superfície metálica é definida pela equação 15 (PEARSON, 1963).

$$\Delta N = \left[\frac{\chi_M - \chi_{inh}}{2(\eta_M + \eta_{inh})} \right] \quad (15)$$

Onde χ e η são respectivamente a eletronegatividade e a dureza global, e M é para a superfície metálica e o *inh* referente à molécula inibidora. A densidade eletrônica fluirá da molécula inibidora para a superfície metálica até o estado de equilíbrio, o que significa igualdade de ambos os potenciais químicos (OBOT; MACDONALD; GASEM, 2015).

Neste trabalho, foi estudada a eficiência da inibição da corrosão na superfície do ferro. Portanto, para calcular os elétrons transferidos da molécula para a superfície, foi utilizado o valor de 7 eV para a eletronegatividade do ferro. Normalmente, assume-se que o potencial de ionização refere-se à afinidade do elétron com o ferro, portanto, o valor da dureza global é zero ($\eta_{Fe} = 0$) (OBOT; MACDONALD; GASEM, 2015; SASTRI & PERUMAREDDI, 1997).

Lukovits e colaboradores, 2001 propuseram que se ΔN for menor que 3,6, a eficiência do inibidor aumenta com o aumento do caráter nucleófilo da molécula orgânica na superfície do ferro (LUKOVITS; KÁLMÁN; ZUCCHI, 2001).

3.5.2 Estudo de adsorção da BSCN2 e BSCN4 na superfície de Fe (110)

Cálculos periódicos usando a Teoria do Funcional de Densidade (DFT) e adsorção do inibidor na superfície de ferro foram realizados com a colaboração do Dr Glauco Bauerfeldt e do aluno de doutorado Neubi Xavier do IQ-UFRRJ. Os cálculos para a adsorção do inibidor na superfície do ferro foram realizados com o programa Quantum ESPRESSO, de acordo teoria funcional da densidade (DFT) (GIANNOZZI, et. al., 2009). O termo de troca-correlação foi adequadamente tratado usando a aproximação de gradiente generalizado (GGA) e as funções de Perdew, Burke e Ernzerhof (PBE) foram empregadas (PERDEW; ERNZERHOF; BURKE, 1996).

Os estados de valência foram expandidos em uma base de ondas plana definida com uma energia cinética de corte de 70 Ry, enquanto os pseudopotenciais ultrasoft de Vanderbilt (VANDERBILT, 1990) (USP) foram usados para descrever os elétrons do núcleo. A zona de Brillouin foi montada usando uma malha de pontos k de Monkhorst-Pack (MONKHORST & PACK, 1976) de (8 x 8 x 8) para a célula unitária, obtendo uma constante de rede para a célula unitária de Fe de 2,866 Å e momento magnético de 2,32 μ B, ambos em concordância com os valores experimentais (KITTEL, 1976).

De acordo com a literatura, o Fe (110) é a superfície de ferro mais estável (SPENCER, et al., 2002). Portanto, com o objetivo de estudar a interação do inibidor com a superfície de Fe (110), foi construída uma super célula de unidade (6 x 6) com três camadas de ferro, onde a camada superior de ferro e o inibidor adsorvido foram totalmente relaxados e as duas camadas inferiores da base foram fixadas. A malha de pontos k da superfície de 2 x 2 x 1 foi construída usando um esquema Monkhorst-Pack. Para minimizar a interação entre a superfície e as imagens periódicas, um equivalente a 20 Å de espessura de vácuo foi usado para separar as superfícies vizinhas.

A energia de adsorção (E_{ads}) do inibidor na superfície de Fe (110) foi definida pela Equação 16:

$$E_{ads} = E_{inibidor+superfície} - E_{inibidor\ em\ fase\ gasosa} - E_{superfície} \quad (16)$$

onde E_{ads} é a energia de adsorção, $E_{inibidor + superfície}$ é a energia do inibidor adsorvido na superfície de Fe (110), $E_{inibidor\ em\ fase\ gasosa}$ representa a energia da espécie na fase gasosa e $E_{superfície}$ é a energia da superfície crua.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese

Neste trabalho de tese foram sintetizadas 9 bases de Schiff, sendo 3 *mono*-iminas (**BR**, **BSBZ4C** e **BSCN4C**) e 6 *bis*-iminas (**BSBZ4** e **BSBZ4Cl** derivadas do benzaldeído e, **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8** derivadas do cinamalaldeído) sendo 5 inéditas na literatura (**BR**, **BSBZ4Cl**, **BSCN4**, **BSCN6**, **BSCN8**). Todos os compostos foram obtidos com metodologia eco-amigável, ou seja, utilizando irradiação de micro-ondas na presença de água como solvente, após estudo do melhor método.

4.1.1 Síntese e caracterização das *mono*-bases de Schiff

4.1.1.1 Estudo da metodologia para a obtenção das bases de Schiff

A 2-*N*-amina-3-*N*-(2-hidroxi-fenilmetileno)-5-bromo-piridina (**BR**), já descrita na literatura, foi sintetizada com finalidade de testar diversas condições, na busca de metodologia eco-amigável considerando a natureza do solvente, da energia utilizada e o menor tempo de reação, correlacionado com o melhor rendimento. Assim, a 2-*N*-amina-3-*N*-(2-hidroxi-fenilmetileno)-5-bromo-piridina foi obtida através de três metodologias de síntese: a) utilizando refluxo, b) irradiação em banho de ultrassom e c) irradiação em reator de micro-ondas, ora utilizando água ou tolueno como solvente, com tempo de reação que variou de 10 até 60 minutos. Os rendimentos obtidos utilizando a irradiação de micro-ondas e água como solvente foram os mais satisfatórios, chegando a 98% em apenas 20 minutos de reação.

A 2,3-diaminopiridina possui dois grupamentos amino com elétrons livres disponíveis para reagir com o centro carbonílico do 4-hidroxibenzaldeído. Contudo, após caracterização, foi identificado apenas um produto de reação. Este resultado foi observado devido ao efeito retirador de elétrons (por indução) do nitrogênio piridínico e do bromo sobre o grupo amino presente na posição 2 do anel, com isso diminuindo sua densidade eletrônica e, conseqüente, sua atividade como nucleófilo. Dessa forma, foi observado apenas o produto resultante da reação do grupo amino da posição 3 com o aldeído. O mecanismo geral proposto para essa reação utilizando água como solvente foi sugerido por CORDES & JENCKS (1962) e, pode ser observado na Figura 12.

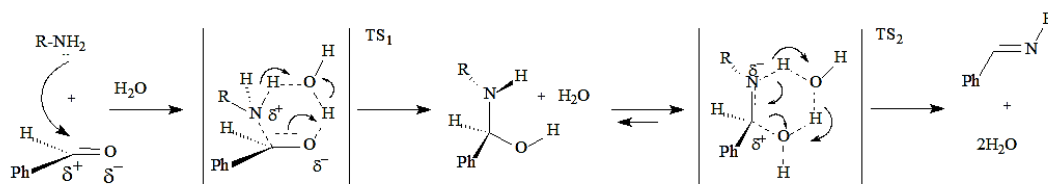


Figura 12: Mecanismo geral proposto para as *mono* bases de Schiff.

Após o término da reação a mistura foi resfriada a temperatura ambiente, o produto foi filtrado e lavado com água ou tolueno gelado, seco e recristalizado em etanol. Os rendimentos obtidos para as diferentes metodologias estão descritos na Tabela 4.

Tabela 4: Solventes, tempos de reação, rendimentos e métodos para a síntese da 2-*N*-amina-3-*N*-(2-hidroxi-fenilmetileno)-5-bromo-piridina.

Solvente	Tempo (min)	Método	Temp. (°C)	Rendimento (%)
Tolueno	60	Refluxo	100	52
Tolueno	60	Micro-ondas	100	62
Tolueno	60	Ultrassom	40	58
Água	60	Refluxo	100	98
Água	60	Micro-ondas	100	90
Água	60	Ultrassom	40	96
Água	20	Micro-ondas	100	98
Água	10	Micro-ondas	100	95

Na Tabela 4 é possível observar que os melhores rendimentos aliados a um menor tempo de reação foram obtidos com a utilização do reator de micro-ondas e água como solvente e, principalmente, no tempo de 20 ou 10 minutos. Vale ressaltar que a 2-*N*-amina-3-*N*-(2-hidroxi-fenilmetileno)-5-bromo-piridina não foi testada como inibidor de corrosão,

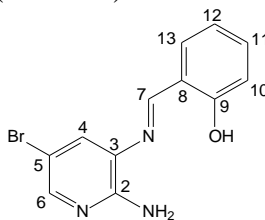
devido ao alto custo dos reagentes de partida, mas utilizada para selecionar o melhor método para a obtenção das demais bases de Schiff.

A caracterização da **BR** foi realizada utilizando as técnicas espectroscópicas de RMN de ^1H e de ^{13}C e infravermelho. No espectro de RMN de ^1H , foi observado um sinal em δ 8,87 atribuído ao deslocamento químico do hidrogênio imínico (H-7). Foi observado, também, apenas um sinal em δ 6,18 referente aos dois hidrogênios do único grupo amino presente na estrutura. Os sinais δ 7,61 e 7,93 foram atribuídos aos deslocamentos químicos dos hidrogênios 4 e 6, respectivamente. Na faixa de δ 6,95-6,98 foram observados os sinais referentes aos hidrogênios 10 e 12, e em δ 7,73 ao hidrogênio 13. O sinal correspondente ao deslocamento químico do hidrogênio 11 foi observado em δ 7,41. Finalmente, em δ 11,81 o sinal correspondente ao hidrogênio da hidroxila.

No espectro de RMN de ^{13}C , foram observados sinais correspondentes aos carbonos do anel piridínico em δ 105,5 (C-5), 127,0 (C-4), 133,5 (C-3), 145,8 (C-6) e 153,4 (C-2). Os sinais correspondentes aos demais carbonos aromáticos foram atribuídos em δ 116,5 (C-10), 119,3 (C-12), 120,1 (C-8), 131,5 (C-13), 132,0 (C-11), 159,6 (C-9). O carbono imínico foi assinalado em 163,4 (C-7).

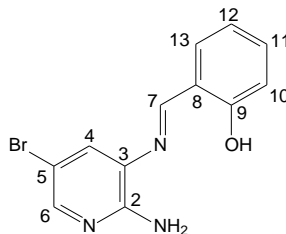
Os deslocamentos químicos obtidos de RMN de ^1H e de ^{13}C para a 2-*N*-amina-3-*N*-(2-hidroxi-fenilmetileno)-5-bromo-piridina podem ser observados na Tabela 5 e Tabela 6.

Tabela 5: Deslocamentos químicos (δ), feição do sinal e constante de acoplamento (J , Hz) para a 2-*N*-amina-3-*N*-(2-hidroxi-fenilmetileno)-5-bromo-piridina (**BR**) no espectro de RMN de ^1H obtido em DMSO- d_6 a 500 MHz (Anexo 2).



H	δ	H	δ
NH ₂	6,18 (s, 2H)	13	7,73 (d, 1H, $J = 10$ Hz)
10, 12	6,97 (m, 2H)	6	7,93 (s, 1H)
11	7,4(t, 1H, $J = 10$ Hz)	7	8,87 (s, 1H)
4	7,61 (s, 1H)	OH	11,81 (s, 1H)

Tabela 6: Deslocamentos químicos (δ) para a 2-*N*-amina-3-*N*-(2-hidroxi-fenilmetileno)-5-bromo-piridina (**BR**) no espectro de RMN de ^{13}C obtido em DMSO- d_6 a 100 MHz (Anexo 3).



C	δ	C	δ
5	105,5	3	133,5
10	116,5	6	145,8
12	119,3	2	153,4
8	120,1	9	159,6
4	127,0	7	163,4
13	131,5		

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos pela técnica de refletância total atenuada (ATR), e apresentaram bandas características de amina primária na faixa de 3449 cm^{-1} a 3260 cm^{-1} , bandas de estiramento C-H de carbono aromático em torno de 3133 cm^{-1} , estiramento C-H de carbono alifático em torno de 2906 cm^{-1} , e uma banda em torno de 1617 cm^{-1} que indicou a ligação imínica (C=N).

4.1.1.2 Síntese e caracterização da *N*-(fenilmetileno)-1-butanoamina (**BSBZ4C**) e *N*-(3-fenil-2-propen-1-ilideno)-1-butanoamina (**BSCN4C**)

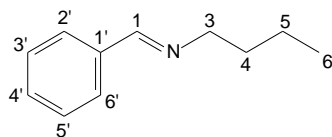
Após o estudo dos diferentes métodos para a síntese da 2-*N*-amina-3-*N*-(2-hidroxi-fenilmetileno)-5-bromo-piridina, a melhor metodologia foi selecionada e a síntese das bases de Schiff **BSBZ4C** e **BSCN4C** foi realizada. No entanto, foi considerada a utilização de reagentes de partida de baixo custo para que, posteriormente, possibilitassem uma aplicação industrial, após a realização dos ensaios para avaliação da atividade anticorrosiva, caso se apresentassem como inibidores de corrosão.

Assim, foram selecionados os aldeídos, benzaldeído ou cinamaldeído, e a amina (1-aminobutano) em excesso de 10% para garantir que todo aldeído adicionado fosse consumido, em água como solvente. A mistura da reação foi irradiada em micro-ondas por 30 minutos. Ao final da reação, em ambos os casos, os produtos foram extraídos com diclorometano. Os produtos foram obtidos em forma de óleo com coloração amarela, e o rendimento foi de 78% para o **BSBZ4C** e 83% para o **BSCN4C**. A caracterização dos compostos foi realizada por RMN de ^1H e ^{13}C e infravermelho.

No espectro de RMN de ^1H da *N*-(fenilmetileno)-1-butanoamina (**BSBZ4C**) foram observados sinais em δ 0,94 (3H, H-6), 1,38 (2H, H-5), 1,67 (2H, H-4), 3,58-3,63 (2H, H-3) referentes aos deslocamentos químicos dos hidrogênios 3, 4, 5 e 6. Na faixa de δ 7,38 a 7,72 foram atribuídos os sinais referentes aos hidrogênios aromáticos e, finalmente em δ 8,26 o deslocamento químico do hidrogênio imínico.

Nos espectros de RMN de ^{13}C da **BSBZ4C**, além dos sinais em δ 13,8 (C-6), 20,4 (C-5), 32,9 (C-4), 61,4 (C-3) referentes aos carbonos alifáticos, os sinais referentes aos carbonos aromáticos foram observados em δ 127,9 (C-2', 6'), 128,5 (C-3', 5'), 130,4 (C-4'), 136,30 (C-1'). O sinal referente ao carbono imínico foi atribuído em δ 160,7 (C-1). Os deslocamentos químicos obtidos de RMN de ^1H e RMN ^{13}C para a *N*-(fenilmetileno)-1-butanoamina (**BSBZ4C**) podem ser observados na Tabela 7.

Tabela 7: Deslocamentos químicos (δ), feição do sinal para a *N*-(fenilmetileno)-1-butanoamina (**BSBZ4C**) nos espectros de RMN de ^1H (Anexo 5) e ^{13}C (Anexo 6) obtidos em CDCl_3 a 500 e 100 MHz, respectivamente.



H	δ	C	δ
6	0,94 (t, 3H, $J = \text{XX Hz}$)	6	13,8
5	1,38 (m, 2H)	5	20,4
4	1,67 (m, 4H)	4	32,9
3	3,58-3,63 (m, 2H)	3	61,4
3',4',5'	7,38-7,40 (m, 3H)	1	127,9
2',6'	7,70-7,72 (m, 2H)	2', 6'	128,5
1	8,26 (s, 1H)	3', 5'	130,4
-	-	4'	136,3
-	-	1'	160,7

Os espectros de infravermelho (IV) foram obtidos pela técnica de refletância total atenuada (ATR). Bandas características de estiramento C-H de aromático foram observadas em torno de 3062 cm^{-1} , outras absorções na faixa de $2929\text{-}2835\text{ cm}^{-1}$ referentes aos estiramentos C-H de alifático. Uma banda em 1635 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C=N de imina e em 752 cm^{-1} o sinal referente à deformação angular dos cinco hidrogênios adjacentes no anel aromático monossustituído.

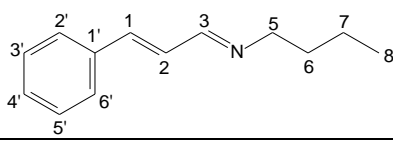
A *N*-(3-fenil-2-propen-1-ilideno)-1-butanoamina (**BSCN4C**) apresentou no espectro de RMN de ^1H sinais em δ 0,93 (3H, H-8), 1,35 (2H, H-7), 1,63 (2H, H-6), 3,5 (t, 2H, H-5) referentes aos deslocamentos químicos dos hidrogênios 5, 6, 7 e 8. Em δ 6,9 foi observado um multiplete referente aos hidrogênios 1 e 2. Na faixa de δ 7,27 a 7,36 foram atribuídos os deslocamentos químicos referentes aos hidrogênios aromáticos e, finalmente em δ 8,0 o deslocamento químico do hidrogênio imínico.

No espectro de RMN de ^{13}C da **BSCN4C**, além dos sinais em δ 13,8 (C-8), 20,4 (C-7), 32,0 (C-6), 61,2 (C-5) referentes aos carbonos alifáticos, o sinal atribuído ao carbono 2 foi observado em δ 127,1 e os referentes aos carbonos aromáticos em δ 128,2 (C-2', 6'), 128,7 (C-3', 5'), 128,9 (C-4'), 135,7 (C-1'), 141,1 (C-1). O sinal referente ao carbono imínico foi observado em δ 162,4 (C-3).

Os deslocamentos químicos obtidos de RMN de ^1H e RMN de ^{13}C para a *N*-(3-fenil-2-propen-1-ilideno)-1-butanoamina (**BSCN4C**) podem ser observados na Tabela 8:

O espectro de infravermelho (IV) apresentou bandas características de estiramento C-H de aromático em torno de 3060 cm^{-1} , e outras bandas foram observadas na faixa de $2956\text{-}2862\text{ cm}^{-1}$ referentes a estiramento C-H de alifático. Uma absorção em 1637 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C=N de imina. Em 750 cm^{-1} foi observado um sinal referente à deformação angular dos cinco hidrogênios adjacentes do anel monossustituído.

Tabela 8: Deslocamento químico (δ), feição do sinal e constante de acoplamento (J em Hz) para a *N*-(3-fenil-2-propen-1-ilideno)-1-butanamina (**BSCN4C**) nos espectros de RMN de ^1H (Anexo 8) e ^{13}C (Anexo 8) obtidos em CDCl_3 a 500 e 100 MHz, respectivamente.



H	δ	C	δ
8	0,93 (t, 3H, $J = 7,25$ Hz)	8	13,8
7	1,35 (m, 2H)	7	20,4
6	1,63 (m, 2H)	6	32,0
5	3,50 (t, 2H, $J = 6,95$ Hz)	5	61,2
1, 2	6,9 (m, 2H)	2	127,1
3', 4', 5'	7,27-7,36 (m, 3H)	2', 6'	128,2
2', 6'	7,45 (d, 2H, $J = 6,95$ Hz)	3', 5'	128,7
3	8,0 (d, 1H, $J = 7,9$ Hz)	4'	128,9
-	-	1'	135,7
-	-	1	141,1
-	-	3	162,4

4.1.2 Síntese das *bis*-bases de Schiff

4.1.2.1 Síntese e caracterização da *N,N'*-bis-(fenilmetileno)-1,4-butanodiamina (**BSBZ4**) e da *N,N'*-bis[(4-clorofenil)metileno]-1,4-butanodiamina (**BSBZ4Cl**)

Como relatado na introdução, as *bis*-bases de Schiff tendem a apresentar melhores eficiências de inibição da corrosão, quando comparadas com suas iminas análogas com apenas um grupo imina. Com isso, a **BSBZ4** foi sintetizada como alternativa às mono-bases de Schiff.

A inserção de halogênios à estrutura de um potencial inibidor de corrosão pode ser favorável ao aumento da eficiência de inibição (FRAUCHES-SANTOS; BAUERFELDT; ECHEVARRIA, 2018). Assim, a *N,N'*-bis[(4-clorofenil)metileno]-1,4-butanodiamina (**BSBZ4Cl**) foi sintetizada para que sua eficiência fosse comparada com a **BSBZ4** visando avaliar a influência do substituinte cloro.

A metodologia utilizada foi similar a usada para as mono bases de Schiff, ou seja, utilizou-se a irradiação de micro-ondas e água como solvente. No caso da **BSBZ4** a mistura da reação foi submetida à irradiação por 30 minutos e o produto foi obtido na forma de óleo de coloração amarela em 80% de rendimento e, para a **BSBZ4Cl** a irradiação foi de 10 minutos e o produto obtido na forma sólida (PF: 94 °C) em 92% de rendimento. Na Figura 13 é mostrado o mecanismo geral proposto para a obtenção das *bis*-bases de Schiff utilizando água como solvente.

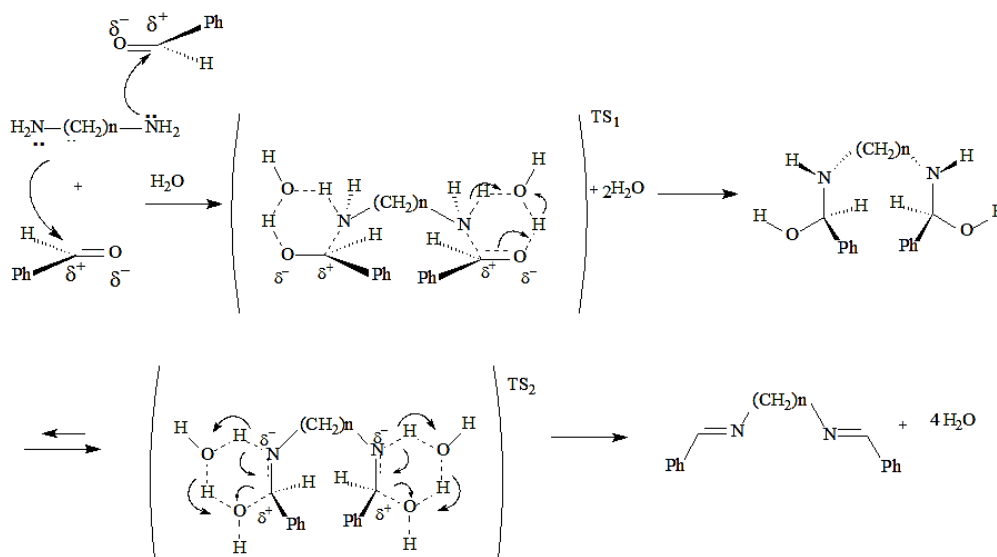
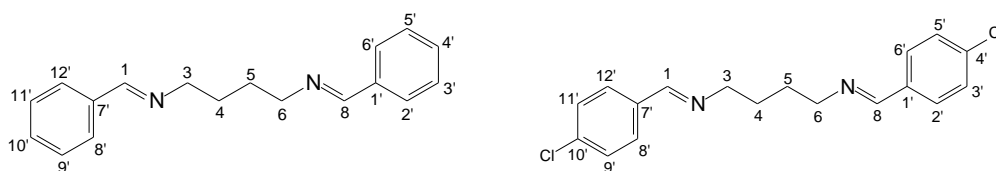


Figura 13: Mecanismo geral proposto para a formação das *bis*-bases de Schiff em água como solvente.

No espectro de RMN de ^1H da **BSBZ4** foram observados sinais em δ 1,65 (4H, H-4, 5), 3,59 (4H, H-3, 6) referentes aos deslocamentos químicos dos hidrogênios da porção saturada da estrutura. Na faixa de δ 7,40 a 7,43 observou-se os deslocamentos químicos referentes aos hidrogênios aromáticos 3', 4', 5', 9', 10', 11' e na faixa de δ 7,70-7,72 dos hidrogênios aromáticos 2', 6', 8', 12'. Finalmente, em δ 8,32 foi atribuído o deslocamento químico do hidrogênio imínico.

A **BSBZ4Cl** apresentou no espectro de RMN de ^1H sinais em δ 1,76 (4H, H-4, 5), 3,63 (4H, H-3, 6) referentes aos deslocamentos químicos dos hidrogênios da cadeia alifática. Em δ 7,35 (4H, H-3', 5', 9', 11') e 7,64 (4H, H-2', 6', 8', 12') foram observados os deslocamentos químicos referentes aos hidrogênios aromáticos que apresentaram padrão substituição de na posição *para* com $J = 8,2$ Hz nos dois casos. Em δ 8,22 observou-se o deslocamento químico atribuído ao hidrogênio imínico. A Tabela 9 mostra dos valores dos deslocamentos químicos de RMN de ^1H para as iminas **BSBZ4** e **BSBZ4Cl**.

Tabela 9: Deslocamento químico (δ), feição do sinal e constante de acoplamento (J em Hz) para *N, N'*-bis-(fenilmetileno)-1,4-butanodiamina (**BSBZ4**) nos espectros de RMN de ^1H obtidos (em $\text{DMSO-}d_6$) (Anexo 11) e *N, N'*-bis[(4-clorofenil)metileno]-1,4-butanodiamina (**BSBZ4Cl**) nos espectros de RMN de ^1H obtidos (em CDCl_3) (Anexo 14).



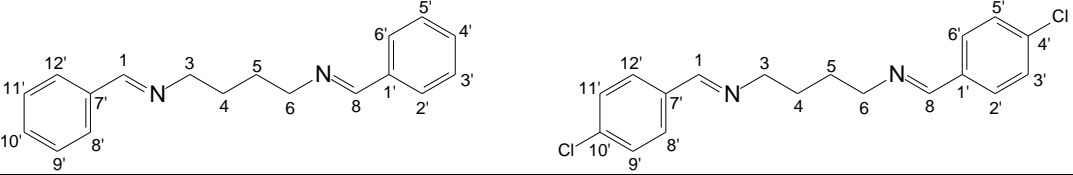
BSBZ4		BSBZ4Cl	
H	δ	H	δ
4, 5	1,65 (m, 4H)	4, 5	1,76 (s, 4H)
3, 6	3,58 (m, 4H)	3, 6	3,563 (s, 4H)
3', 4', 5', 9', 10', 11'	7,40-7,43 (m, 6H)	3', 5', 9', 11'	7,35 (d, 4H, $J = 8,2$)
2', 6', 8', 12'	7,70-7,72 (m, 4H)	2', 6', 8', 12'	7,63 (d, 4H, $J = 8,2$)
1, 8	8,32 (s, 2H)	1, 8	8,22 (s, 2H)

No espectro de RMN ^{13}C para a imina **BSBZ4**, foram observados sinais em δ 28,3 (C-4,5), 60,3 (C-3, 6), referentes aos carbonos alifáticos. Os deslocamentos químicos referentes aos hidrogênios aromáticos foram atribuídos em δ 127,7 (C-2', 6', 8', 12'), 128,6 (C-3', 5', 9', 11'), 128,9 (C-4'), 130,4 (C-4', 10'), 136,1 (C-1', 7') e, o sinal dos carbonos imínicos em δ 160,5 (C-1, 8).

Para a imina **BSBZ4Cl** o espectro de RMN de ^{13}C , apresentou sinais em δ 28,8 (C-4,5), 61,6 (C-3, 6), referentes aos carbonos alifáticos. Os deslocamentos químicos referentes aos carbonos aromáticos foram observados em δ 129,0 (C-3', 5', 9', 11'), 129,4 (C-2', 6', 8', 12'), 134,4 (C-1', 7'), 136,6 (C-4', 10'), e os carbonos imínicos em δ 159,8 (C-1, 8).

Os deslocamentos químicos obtidos de RMN de ^{13}C para as *bis*-iminas **BSBZ4** e **BSBZ4Cl** podem ser observados na Tabela 10.

Tabela 10: Deslocamento químico (δ), feição do sinal e constante de acoplamento (J em Hz) para *N, N'*-bis-(fenilmetileno)-1,4-butanodiamina (**BSBZ4**) nos espectros de RMN de ^{13}C obtidos (em $\text{DMSO-}d_6$) (Anexo 12) e *N, N'*-bis[(4-clorofenil)metileno]-1,4-butanodiamina (**BSBZ4Cl**) nos espectros de RMN de ^{13}C obtidos (em CDCl_3) (Anexo 15).



BSBZ4		BSBZ4Cl	
C	δ	C	δ
4, 5	28,3	4, 5	28,8
3, 6	60,3	3, 6	61,6
2', 6', 8', 12'	127,7	3', 5', 9', 11'	129,0
3', 5', 9', 11'	128,6	2', 6', 8', 12'	129,4
4', 10'	130,4	1', 7'	134,4
1', 7'	136,1	4', 10'	136,6
1, 8	160,5	1, 8	159,8

Os espectros de infravermelho para **BSBZ4** e **BSBZ4Cl** apresentaram bandas características de estiramento C-H de aromático em torno de 3060 cm^{-1} e de C-H de alifáticos na faixa de $2935\text{-}2827\text{ cm}^{-1}$. A banda em 1643 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C=N de imina. Em 821 cm^{-1} foi observado um sinal referente à deformação angular de dois hidrogênios adjacentes do anel aromático substituído em *para* (**BSBZ4Cl**) e, em 752 cm^{-1} um sinal referente à deformação angular dos cinco hidrogênios adjacentes do anel monossustituído (**BSBZ4**).

4.1.2.2 Síntese e caracterização da *N, N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,2-etanodiamina (**BSCN2**), *N, N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,4-butanodiamina (**BSCN4**), *N, N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,6-hexanodiamina (**BSCN6**) e *N, N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,8-octanodiamina (**BSCN8**)

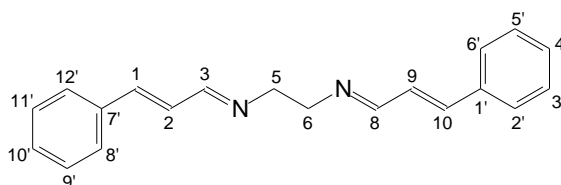
Conforme apresentado na introdução, a inserção de espaçadores entre as funções iminas das *bis*-bases de Schiff podem aumentar significativamente a eficiência de inibição da corrosão. Nesse intuito, foram sintetizadas quatro *bis*-bases de Schiff com cadeias alifáticas espaçadoras contendo 2, 4, 6 e 8 carbonos.

Assim, foi utilizado o cinamaldeído e as aminas 1,2-etilenodiamina (**13**), 1,4-butanodiamina (**9**), 1,6-hexanodiamina (**14**) ou 1,8-octanodiamina (**15**) com a metodologia similar as outras iminas, ou seja, usando irradiação de micro-ondas por 10 minutos e água como solvente. Os produtos foram obtidos em forma de sólidos amarelos, e o rendimento variou de 96 a 98%. Na Tabela 11 é possível observar o rendimento e o ponto de fusão para cada composto sintetizado. O mecanismo geral sugerido para a reação de obtenção das *bis*-iminas é o mesmo apresentado na Figura 13.

Tabela 11: Ponto de fusão (°C) e rendimento (%) para as *bis*-bases de Schiff **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8**.

Composto	Ponto de fusão (°C)	Rendimento (%)
BSCN2	106	98
BSCN4	93	96
BSCN6	81	95
BSCN8	65	95

Caracterização espectroscópica da *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,2-etanodiamina (**BSCN2**)

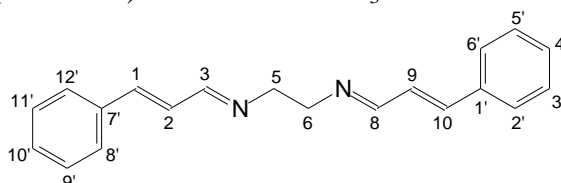


No espectro de RMN de ^1H foi observado um sinal em δ 3,83 (4H, H-5, 6), referente aos deslocamentos químicos dos hidrogênios da cadeia alifática. Na faixa de δ 6,85-6,94 (4H, H-1, 2, 9, 10) foram observados os sinais dos hidrogênios olefínicos. Em δ 7,27-7,34 (6H, H-3', 4', 5', 9', 10', 11') e δ 7,44 (4H, $J = 7,25$, H-2', 6', 8', 12') foram atribuídos os deslocamentos químicos dos hidrogênios aromáticos. Em δ 8,03 foi observado o sinal referente ao deslocamento químico do hidrogênio imínico.

No espectro de RMN ^{13}C , foi observado um sinal em δ 61,7 (C-5, 6), referentes aos carbonos alifáticos. Em δ 128,7 (C-2, 9) e 141,8 (C-1, 10) foram atribuídos os sinais referentes aos carbonos olefínicos. Os deslocamentos referentes aos hidrogênios aromáticos foram observados em δ 127,2 (C-2', 6', 8', 12'), δ 127,9 (C-4', 10'), δ 129,0 (C-3', 5', 9', 11'), δ 135,6 (C-1', 7'). O sinal referente ao carbono imínico é observado em δ 164,1 (C-3, 8).

Os deslocamentos químicos obtidos de RMN de ^1H e RMN ^{13}C para a *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,2-etanodiamina (**BSCN2**) podem ser observados na Tabela 12:

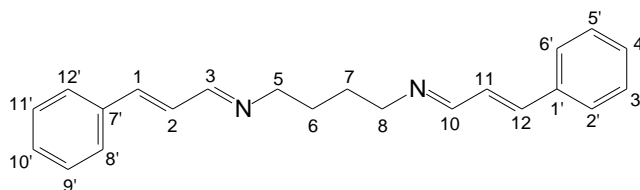
Tabela 12: Deslocamento químico (δ), feição do sinal e constante de acoplamento (J em Hz) para *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,2-etanodiamina (**BSCN2**) nos espectros de RMN de ^1H (Anexo 17) e ^{13}C (Anexo 18) obtidos em CDCl_3 a 500 e 100 MHz, respectivamente..



H	δ	C	δ
5,6	3,83 (s, 4H)	5, 6	61,7
1, 2, 9, 10	6,85-6,94 (m, 4H)	2', 6', 8', 12'	127,2
3', 4', 5', 9', 10', 11'	7,27-7,34 (m, 6H)	4', 10'	127,9
2', 6', 8', 12'	7,44 (d, 4H, $J = 7,25$)	2, 9	128,7
3, 8	8,03 (d, 2H, $J = 7,6$)	3', 5', 9', 11'	129,0
-	-	1', 7'	135,6
-	-	1, 10	141,8
-	-	3, 8	164,1

No espectro de infravermelho foram observadas bandas características de estiramento C-H de aromático em 3020 e alifáticos na faixa de 2925-2860 cm^{-1} . Uma banda em 1631 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=N de imina. Em 748 cm^{-1} é observado um sinal referente à deformação angular de cinco hidrogênios adjacentes do anel aromático.

Caracterização espectroscópica da *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,4-butanodiamina (**BSCN4**)

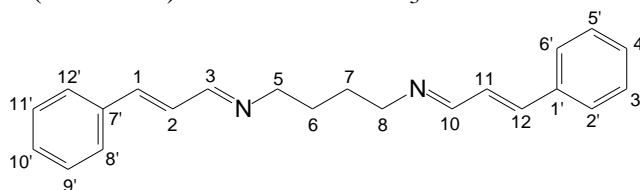


No espectro de RMN de ^1H foram observados sinais em δ 1,73 (4H, H-6, 7) e 3,56 (4H, H-5, 8), referentes aos deslocamentos químicos dos hidrogênios da cadeia alifática. Na faixa de δ 6,85-6,94 (4H, H-1, 2, 11, 12) foram observados os sinais dos hidrogênios olefínicos. Em δ 7,29-7,37 (6H, H-3', 4', 5', 9', 10', 11') e δ 7,47 (4H, $J = 8,8$, H-2', 6', 8', 12') foram atribuídos os deslocamentos químicos dos hidrogênios aromáticos. Em δ 8,03 foi observado o sinal referente ao deslocamento químico do hidrogênio imínico.

No espectro de RMN ^{13}C , foram observados sinais em δ 28,9 (C-6, 7) e 61,7 (C-5, 8), referentes aos carbonos alifáticos. Em δ 129,1 (C-2, 11) e δ 141,7 (C-1, 12) foram atribuídos os sinais referentes aos carbonos olefínicos. Os deslocamentos referentes aos hidrogênios aromáticos foram observados em δ 127,4 (C-2', 6', 8', 12'), δ 128,4 (C-4', 10'), δ 129,3 (C-3', 5', 9', 11'), δ 135,6 (C-1', 7'). O sinal referente ao carbono imínico é observado em δ 163,0 (C-3, 10).

Os deslocamentos químicos obtidos de RMN de ^1H e RMN ^{13}C para a *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,4-butanodiamina (**BSCN4**) podem ser observados na Tabela 13:

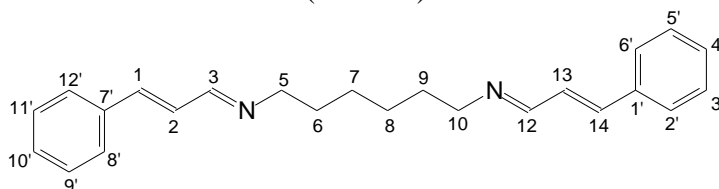
Tabela 13: Deslocamento químico (δ), feição do sinal e constante de acoplamento (J em Hz) para N,N' -bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,4-butanodiamina (**BSCN4**) nos espectros de RMN de ^1H (Anexo 20) e ^{13}C (Anexo 21) obtidos em CDCl_3 a 500 e 100 MHz, respectivamente.



H	δ	C	δ
6,7	1,73 (s, 4H)	6, 7	28,9
5,8	3,56 (s, 4H)	5, 8	61,6
1, 2, 11, 12	6,85-6,96 (m, 4H)	2', 6', 8', 12'	127,4
3', 4', 5', 9', 10', 11'	7,29-7,37 (m, 6H)	4', 10'	128,4
2', 6', 8', 12'	7,47 (d, 4H, $J = 8,8$)	2, 11	129,1
3, 10	8,03 (d, 2H, $J = 9,1$)	3', 5', 9', 11'	129,3
-	-	1', 7'	136,0
-	-	1, 12	141,7
-	-	3, 10	163,0

No espectro de infravermelho foram observadas bandas características de estiramento C-H de aromático em 3035 e alifáticos na faixa de 2919-2836 cm^{-1} . Uma banda em 1633 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=N de imina. Em 750 cm^{-1} é observado um sinal referente à deformação angular de cinco hidrogênios adjacentes do anel aromático.

Caracterização espectroscópica da N,N' -bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,6-hexanodiamina (**BSCN6**)

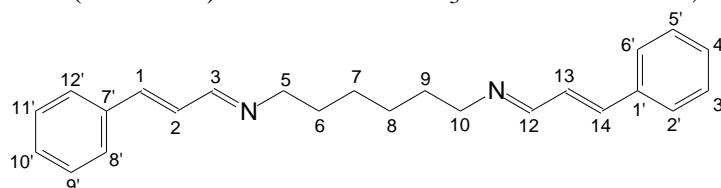


Foram observados no espectro de RMN de ^1H sinais em δ 1,38 (4H, 7, 8), δ 1,67 (4H, H-6, 9) e δ 3,50 (4H, H-5, 10), referentes aos deslocamentos químicos dos hidrogênios da cadeia alifática. Na faixa de δ 6,86-6,94 (4H, H-1, 2, 13, 14) foram atribuídos os sinais dos hidrogênios olefínicos. Em δ 7,28-7,36 (6H, H-3', 4', 5', 9', 10', 11') e δ 7,46 (4H, $J = 7,5$, H-2', 6', 8', 12') foram observados os deslocamentos químicos dos hidrogênios aromáticos. Em δ 8,0 foi atribuído o sinal referente ao deslocamento químico do hidrogênio imínico.

No espectro de RMN ^{13}C , foram observados sinais em δ 27,1 (C7, 8), δ 30,8 (C-6, 9) e δ 61,7 (C-5, 10), referentes aos carbonos alifáticos. Em δ 128,7 (C-2, 13) e δ 141,3 (C-1, 14) foram atribuídos os sinais referentes aos carbonos olefínicos. Os deslocamentos referentes aos hidrogênios aromáticos foram observados em δ 127,1 (C-2', 6', 8', 12'), δ 128,2 (C-4', 10'), δ 129,0 (C-3', 5', 9', 11') e δ 135,8 (C-1', 7'). O sinal referente ao carbono imínico foi observado em δ 162,5 (C-3, 10). Os deslocamentos químicos obtidos de RMN de ^1H e RMN ^{13}C para a N,N' -bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,6-hexanodiamina (**BSCN6**) podem ser observados na Tabela 14.

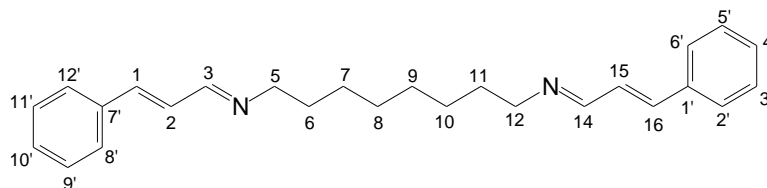
No espectro de infravermelho foram observadas bandas características de estiramento C-H de aromático em 3029 e alifáticos na faixa de 2928-2850 cm^{-1} . Uma banda em 1631 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=N de imina. Em 742 cm^{-1} é observado um sinal referente à deformação angular de cinco hidrogênios adjacentes do anel aromático.

Tabela 14: Deslocamento químico (δ), feição do sinal e constante de acoplamento (J em Hz) para *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,6-hexanodiamina (**BSCN6**) nos espectros de RMN de ^1H (Anexo 23) e ^{13}C (Anexo 24) obtidos em CDCl_3 a 500 e 100 MHz, respectivamente.



H	δ	C	δ
7,8	1,38 (s, 4H)	7,8	27,1
6,9	1,67 (s, 4H)	6,9	30,8
5,10	3,50 (s, 4H)	5, 10	61,5
1, 2, 13, 14	6,86-6,94 (m, 4H)	2', 6', 8', 12'	127,1
3', 4', 5', 9', 10', 11'	7,28-7,36 (m, 6H)	4', 10'	128,2
2', 6', 8', 12'	7,46 (d, 4H, $J = 7,5$)	2, 13	129,7
3, 12	8,0 (d, 2H, $J = 6,6$)	3', 5', 9', 11'	129,0
-	-	1', 7'	135,8
-	-	1, 14	141,3
-	-	3, 12	162,5

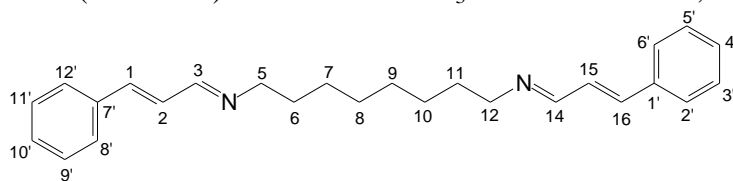
Caracterização espectroscópica da *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,8-octanodiamina (**BSCN8**).



Foram observados no espectro de RMN de ^1H sinais em δ 1,33 (8H, 7, 8, 9, 10), δ 1,64 (4H, H-6, 11) e δ 3,49 (4H, H-5, 12), referentes aos deslocamentos químicos dos hidrogênios da cadeia alifática e, na faixa de δ 6,85-6,93 (4H, H-1, 2, 15, 16) os sinais dos hidrogênios olefínicos. Em δ 7,28-7,36 (6H, H-3', 4', 5', 9', 10', 11') e δ 7,46 (4H, $J = 7,5$, H-2', 6', 8', 12') foram considerados os deslocamentos químicos dos hidrogênios aromáticos. Em δ 8,0 foi observado o sinal referente ao deslocamento químico do hidrogênio imínico.

No espectro de RMN ^{13}C , foram observados sinais em δ 27,3 (C-8, 9), δ 29,3 (C-7, 10), 30,8 (C-6, 11) e δ 61,6 (C-5, 12), referentes aos carbonos alifáticos. Em δ 128,7 (C-2, 15) e δ 141,1 (C-1, 16) os sinais referentes aos carbonos olefínicos foram atribuídos. Os deslocamentos referentes aos hidrogênios aromáticos foram observados em δ 127,1 (C-2', 6', 8', 12'), δ 128,3 (C-4', 10'), δ 130,0 (C-3', 5', 9', 11'), δ 135,8 (C-1', 7'). O sinal referente ao carbono imínico foi observado em δ 162,3 (C-3, 14). Os deslocamentos químicos obtidos de RMN de ^1H e RMN ^{13}C para a *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,8-octanodiamina (**BSCN8**) estão mostrados na Tabela 15.

Tabela 15: Deslocamento químico (δ), feição do sinal e constante de acoplamento (J em Hz) para *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,8-octanodiamina (**BSCN8**) nos espectros de RMN de ^1H (Anexo 26) e ^{13}C (Anexo 27) obtidos em CDCl_3 a 500 e 100 MHz, respectivamente.



H	δ	C	δ
7, 8, 9, 10	1,33 (s, 8H)	8, 9	27,3
6, 11	1,64 (s, 4H)	7, 10	29,3
5,12	3,49 (s, 4H)	6, 11	30,8
1, 2, 15, 16	6,85-6,93 (m, 4H)	5, 12	61,6
3', 4', 5', 9', 10', 11'	7,28-7,36 (m, 6H)	2', 6', 8', 12'	127,1
2', 6', 8', 12'	7,46 (d, 4H, $J = 7,5$)	4', 10'	128,3
3, 14	8,0 (d, 2H, $J = 6,6$)	2, 15	129,7
-	-	3', 5', 9', 11'	130,0
-	-	1', 7'	135,8
-	-	1, 16	141,1
-	-	3, 14	162,3

No espectro de infravermelho foram observadas bandas características de estiramento C-H de aromático em 3021 e alifáticos na faixa de 2928-2845 cm^{-1} . Uma banda em 1631 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=N de imina. Em 748 cm^{-1} é observado um sinal referente à deformação angular de cinco hidrogênios adjacentes do anel aromático.

4.2 Avaliação da atividade anticorrosiva

4.2.1 Perda de massa das mono-bases de Schiff

As medidas de perda de massa foram realizadas com aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1 mol L^{-1} na ausência e presença de **BSBZ4C** e **BSCN4C** na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$, $1,0 \times 10^{-4}$, $1,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} , com tempo de imersão de 3, 24 e 48 horas e, aerado naturalmente a 30 °C. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 16.

Tabela 16: Dados de perda de massa, taxa de corrosão e percentual de inibição da corrosão, obtidos para o aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L^{-1} na ausência e presença de **BSBZ4C** e **BSCN4C** nos tempos de 3, 24 e 48 horas na temperatura de 30 °C.

Inibidor (mol L^{-1})	3 horas		24 horas		48 horas	
	W_{corr} ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	η (%)	W_{corr} ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	η (%)	W_{corr} ($\text{mg cm}^{-2} \text{h}^{-1}$)	η (%)
Branco	-	1.358	-	1.116	-	1.004
BSBZ4C	$1,0 \times 10^{-5}$	0,912	33	0,535	52	0,681
	$1,0 \times 10^{-4}$	0,697	48	0,471	58	0,561
	$1,0 \times 10^{-3}$	0,596	56	0,343	69	0,333
BSCN4C	$1,0 \times 10^{-5}$	0,616	54	0,421	62	0,363
	$1,0 \times 10^{-4}$	0,365	73	0,105	90	0,107
	$1,0 \times 10^{-3}$	0,189	86	0,083	92	0,078

Na Tabela 16 é possível observar que a **BSCN4C** apresentou maior eficiência de inibição da corrosão em todos os tempos de imersão e concentrações estudadas, quando comparada com a **BSBZ4C**. Tal fato foi atribuído à inserção de uma ligação dupla entre a

função imina e o anel aromático, ao se substituir o benzaldeído pelo cinamaldeído. A eficiência máxima foi observada para a **BSCN4C** de 92% na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

4.2.1.1 Efeito da temperatura na atividade das mono-bases de Schiff

O efeito da temperatura é muito importante para observar o comportamento do inibidor e, assim, é possível calcular e analisar os parâmetros termodinâmicos e a estabilidade. No presente trabalho, os compostos **BSBZ4C** e **BSCN4C** foram estudados na temperatura de 30, 40, 50 e 60 °C, utilizando a concentração ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) que apresentou a melhor eficiência no estudo anterior. A Tabela 17 mostra os dados obtidos nos ensaios de perda de massa com a variação da temperatura.

Tabela 17: Dados de perda de massa para o aço carbono AISI 1020 em solução de HCl $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e presença de **BSBZ4C** e **BSCN4C** nas temperaturas de 30, 40, 50, e 60 °C.

Inibidor ($1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$)	30 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
	W_{corr} ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	η (%)	W_{corr} ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	η (%)	W_{corr} ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	η (%)	W_{corr} ($\text{mg cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$)	η (%)
Branco	1,358	-	2,285	-	3,485	-	4,942	-
BSBZ4C	0,596	56	1,581	30	2,94	15	4,612	7
BSCN4C	0,189	86	0,349	85	0,659	81	1,230	75

A Tabela 17 mostra as eficiências obtidas após os ensaios de perda de massa dos compostos em diferentes temperaturas. Uma boa estabilidade na eficiência anticorrosiva foi observada apenas para o **BSCN4C** nos ensaios de 30 °C (86%) para 40 °C (85%), e satisfatória nos ensaios de 50 °C (81%) para 60 °C (75%), mas ambos os compostos apresentaram decréscimo na eficiência de inibição, que pode ser devido à diminuição nas interações eletrostáticas entre o metal e o inibidor.

Parâmetros termodinâmicos são muito importantes para entender os diferentes valores de eficiência obtidos após os experimentos. Assim, utilizando os resultados dos ensaios de variação da temperatura foram calculados os valores de energia de ativação (E_a), entropia (ΔH^0) e entropia (ΔS^0) (ZHANG & HUA, 2010; TORRES, et al., 2014; SINGH & QURASHI, 2016). Os valores de E_a foram calculados pela equação de Arrhenius (Equação 17):

$$\ln W_{\text{corr}} = -\frac{E_a}{RT} + \ln A \quad (17)$$

onde W_{corr} é a taxa de corrosão, E_a é a energia de ativação, A é o fator de frequência, T é a temperatura absoluta e R é a constante molar dos gases.

Os gráficos de Arrhenius ($\ln W_{\text{corr}}$ vs. $1/T$) em ausência e presença de **BSBZ4C** e **BSCN4C** são mostrados na Figura 14.

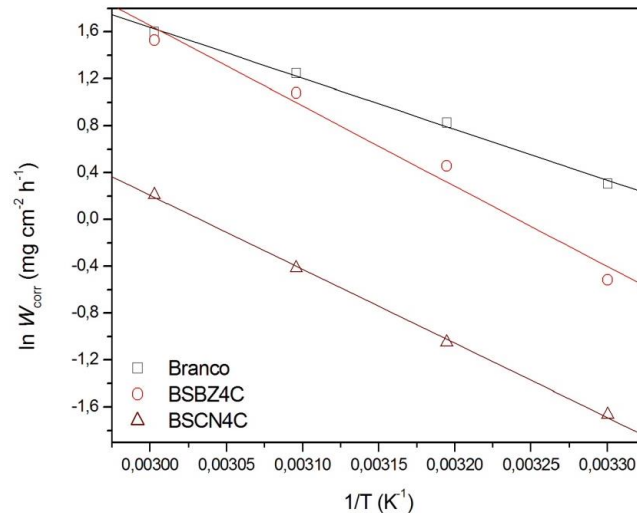


Figura 14: Gráfico de Arrhenius para o aço carbono em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ em ausência e presença de **BSBZ4C** e **BSCN4C**.

Os parâmetros cinéticos de ΔH^0 and ΔS^0 foram calculados de acordo com a equação de Eyring (Equação 18):

$$\ln \frac{W_{corr}}{T} = \ln \left[\frac{K_B}{h} e^{\frac{\Delta S^0}{R}} \right] - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (18)$$

onde W_{corr} é a taxa de corrosão, K_B é a constante de Boltzmann, h é a constante de Plank, ΔH^0 é a entalpia e ΔS^0 é a entropia.

Os valores de E_a , ΔH^0 and ΔS^0 em ausência e presença dos inibidores são mostrados na Tabela 18.

Na Tabela 18 é possível observar um aumento nos valores de E_a , e ΔH^0 na presença dos compostos orgânicos, ou seja, a barreira de energia a ser superada para iniciar o processo corrosivo é maior na presença dos inibidores quando comparada ao branco (DA ROCHA; GOMES; D'ELIA, 2014).

Tabela 18: Energia de ativação, entalpia e entropia associada ao processo corrosivo frente ao aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ em ausência e presença de **BSBZ4C** e **BSCN4C**.

Inibidor (1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Branco	36	33	-252
BSBZ4C	57	54	-190
BSCN4C	52	50	-215

4.2.2 Perdas de massa das bis-bases de Schiff

4.2.2.1 *N,N'*-bis-(fenilmetileno)-1,4-butanodiamina (**BSBZ4**) e *N,N'*-bis[(4-clorofenil)metileno]-1,4-butanodiamina (**BSBZ4Cl**)

As medidas de perda de massa também foram realizadas utilizando aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e agora na presença **BSBZ4** e **BSBZ4Cl** na concentração de 1,0 x 10⁻³, 1,0 x 10⁻⁴, 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, com tempo de imersão de 3, 24, 48

horas em sistema aerado naturalmente a 30 °C. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 19.

Tabela 19: Dados de perda de massa para o aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ na ausência e presença de **BSBZ4** e **BSBZ4Cl** nos tempos de imersão de 3, 24 e 48 horas na temperatura de 30 °C.

Inibidor (mol L ⁻¹)	3 horas		24 horas		48 horas		
	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	η (%)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	η (%)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	η (%)	
Branco	-	1,358	-	1,116	-	1,004	-
BSBZ4	1,0 x 10 ⁻⁵	0,931	31	0,577	48	0,784	21
	1,0 x 10 ⁻⁴	0,611	55	0,375	66	0,447	55
	1,0 x 10 ⁻³	0,489	64	0,222	80	0,236	76
BSBZ4Cl	1,0 x 10 ⁻⁵	0,756	32	0,478	57	0,564	44
	1,0 x 10 ⁻⁴	0,655	65	0,425	62	0,437	56
	1,0 x 10 ⁻³	0,316	77	0,222	80	0,189	81

Como mostrado na Tabela 19 o composto **BSBZ4** apresentou uma eficiência máxima de inibição de 76%, mostrando um aumento significativo em relação à eficiência máxima da **BSBZ4C**, que é a mono-base de Schiff correspondente, que apresentou eficiência máxima de 69% (Tabela 16). A inserção de dois átomos de cloro à estrutura (**BSBZ4Cl**) contribuiu para um ligeiro aumento na eficiência de inibição (81%), quando comparada com a mesma estrutura sem o cloro (**BSBZ4**), porém, nada que justificasse a utilização de um aldeído de maior custo para a continuidade dos estudos.

4.2.2.1.1 Efeito da temperatura na atividade da *N,N'*-bis-(fenilmetileno)-1,4-butanodiamina (**BSBZ4**) e *N,N'*-bis[(4-clorofenil)metileno]-1,4-butanodiamina (**BSBZ4Cl**)

A *N,N'*-bis-(fenilmetileno)-1,4-butanodiamina (**BSBZ4**) e *N,N'*-bis[(4-clorofenil)metileno]-1,4-butanodiamina (**BSBZ4Cl**) foram estudados nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 °C, utilizando a concentração mais eficiente na inibição da corrosão. A Tabela 20 mostra os dados obtidos nas medidas.

Tabela 20: Dados de perda de massa para o aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ na ausência e presença de **BSBZ4** e **BSBZ4Cl** na temperatura de 30, 40, 50, 60 °C.

Inibidor (1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹)	30 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	η (%)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	η (%)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	η (%)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	η (%)
Branco	1,358	-	2,285	-	3,485	-	4,942	-
BSBZ4	0,489	64	1,175	48	2,539	27	4,466	9
BSBZ4Cl	0,315	77	0,687	70	1,758	49	3,760	24

Como observado na Tabela 20 **BSBZ4Cl** foi mais eficiente que a **BSBZ4** em todas as temperaturas estudadas. Porém, em ambos os casos, não foi observada a estabilidade na eficiência de inibição, o que caracteriza essas moléculas como inibidores sensíveis à variação de temperatura, assim, limitando sua aplicação em muitos casos.

A partir do estudo de variação de temperatura foi construído um gráfico de Arrhenius (ln W_{corr} vs. 1/T) (Figura 15) e parâmetros termodinâmicos e cinéticos como energia de

ativação (E_a), entropia (ΔH^0) e entropia (ΔS^0) foram calculadas pelas equações pelas Equações 17 e 18, que são mostrados na Tabela 21.

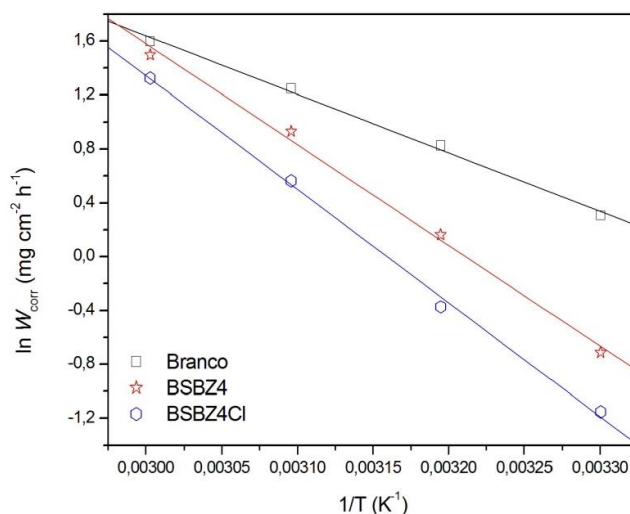


Figura 15: Gráfico de Arrhenius para o aço carbono em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ em ausência e presença de **BSBZ4** e **BSBZ4Cl**.

Tabela 21: Energia de ativação, entalpia e entropia associada ao processo corrosivo em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ em ausência e presença de **BSBZ4** e **BSBZ4Cl**.

Inibidor (1,0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Branco	36	33	-252
BSBZ4	62	60	-175
BZBZ4Cl	70	67	-153

Na Tabela 21 é observado um aumento nos valores de E_a e ΔH^0 na presença dos compostos orgânicos em comparação ao experimento branco. Isso mostra que as bases de Schiff diminuem o processo corrosão, o que significa uma maior barreira de energia a ser superada para iniciar a corrosão.

A partir dos mesmos parâmetros, também se pode constatar que o composto **BSBZ4Cl**, é mais eficiente que o **BSBZ4**.

4.2.2.2 *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,2-etanodiamina (**BSCN2**), *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,4-butanodiamina (**BSCN4**), *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,6-hexanodiamina (**BSCN6**) e *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,8-octanodiamina (**BSCN8**).

Considerando a eficiência obtida de 92% para a mono-imina derivada do cinamaldeído (**BSCN4C**) a continuidade dos estudos foi realizada avaliando-se as *bis*-bases de Schiff do cinamaldeído com di-aminas contendo 2, 4, 6 e 8 carbonos entre os grupos NH₂, visando o aumento da eficiência na inibição da corrosão.

As medidas de perda de massa foram realizadas utilizando aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e agora na presença **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8** na concentração de 1,0 x 10⁻³, 1,0 x 10⁻⁴, 1,0 x 10⁻⁵ mol L⁻¹, com tempo de imersão de 3, 24, 48 horas e aerado naturalmente a 30 °C. Os resultados obtidos são mostrados na Tabela 22.

Tabela 22: Dados de perda de massa para o aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ na ausência e presença de **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8** nos tempos de 3, 24 e 48 horas de imersão na temperatura de 30 °C.

Inibidor (mol L ⁻¹)	3 horas		24 horas		48 horas		
	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	η (%)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	η (%)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	η (%)	
Branco	-	1,358	-	1,116	-	1,004	-
BSCN2	1.0 x 10 ⁻⁵	0,377	72	0,340	69	0,350	65
	1.0 x 10 ⁻⁴	0,147	89	0,108	90	0,078	92
	1.0 x 10 ⁻³	0,129	90	0,088	92	0,036	96
BSCN4	1.0 x 10 ⁻⁵	0,223	83	0,200	82	0,186	81
	1.0 x 10 ⁻⁴	0,095	93	0,054	95	0,043	96
	1.0 x 10 ⁻³	0,045	97	0,030	97	0,032	97
BSCN6	1.0 x 10 ⁻⁵	0,353	74	0,191	83	0,170	83
	1.0 x 10 ⁻⁴	0,098	93	0,052	95	0,047	95
	1.0 x 10 ⁻³	0,043	97	0,023	98	0,022	98
BSCN8	1.0 x 10 ⁻⁵	0,261	81	0,150	86	0,176	82
	1.0 x 10 ⁻⁴	0,088	93	0,042	96	0,043	96
	1.0 x 10 ⁻³	0,038	97	0,023	98	0,020	98

Na Tabela 22 é possível observar que todos compostos apresentaram aumento na eficiência de inibição com aumento no tempo de imersão e na maior concentração estudada. Tal fato pode ser devido ao maior número de moléculas adsorvidas na superfície do metal. A eficiência máxima foi observada foi de 98% para a **BSCN6** e **BSCN8**, na concentração de 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹. Com os dados obtidos foi possível comprovar que o aumento da cadeia alquílica influenciou diretamente na eficiência de inibição da corrosão.

Como os compostos **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8** apresentaram resultados similares, outros estudos foram realizados para analisar a eficiência de inibição, iniciando pela variação de temperatura nos ensaios de perda de massa.

4.2.2.2.1 Efeito da temperatura na atividade anticorrosiva da *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,2-etanodiamina (**BSCN2**), *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,4-butanodiamina (**BSCN4**), *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,6-hexanodiamina (**BSCN6**) e *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,8-octanodiamina (**BSCN8**).

A *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,2-etanodiamina (**BSCN2**), *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,4-butanodiamina (**BSCN4**), *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,6-hexanodiamina (**BSCN6**) e *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,8-octanodiamina (**BSCN8**) foram estudadas nos ensaios de perda de massa de 3 horas de imersão nas temperaturas de 30, 40, 50, 60 °C, utilizando a concentração de (1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹). A Tabela 23 mostra os dados obtidos nas medidas.

Tabela 23: Dados de perda de massa para o aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ na ausência e presença de **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8** na temperatura de 30, 40, 50, 60 °C, após 3 horas de imersão.

Inibidor (1.0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹)	30 °C		40 °C		50 °C		60 °C	
	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	η (%)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	η (%)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	η (%)	W_{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	η (%)
Blank	1,358	-	2,285	-	3,485	-	4,942	-
BSCN2	0,121	90	0,228	90	0,361	89	0,647	87
BSCN4	0,045	97	0,091	96	0,187	95	0,360	93
BSCN6	0,044	97	0,076	97	0,165	95	0,336	93
BSCN8	0,038	97	0,080	96	0,150	96	0,310	94

A Tabela 23 mostra as eficiências obtidas após imersão por 3 horas dos compostos em diferentes temperaturas e a boa estabilidade da eficiência foi observada para todos os compostos. A maior variação (2%) foi observada nos ensaios a 60 °C, que pode ser devido à ligeira diminuição nas interações eletrostáticas metal / inibidor. O inibidor mais estável entre todos foi o **BSCN8**, porém, com uma diferença muito pequena (1%) quando comparada com a **BSCN6** e **BSCN4**.

A partir dos dados obtidos com a variação de temperatura, foi construído o gráfico de Arrhenius ($\ln W_{\text{corr}}$ vs. $1/T$) (Figura 16) e parâmetros termodinâmicos e cinéticos de energia de ativação (E_a), entropia (ΔH^0) e entropia (ΔS^0) foram calculados de acordo com as Equações 17 e 18, que são mostrados na Tabela 24:

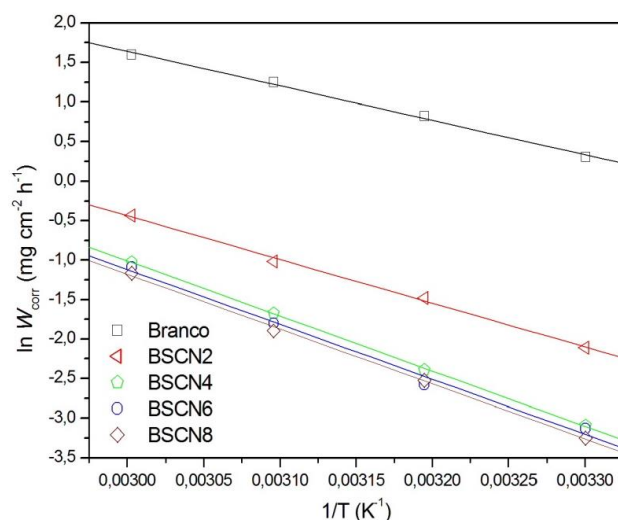


Figura 16: Gráfico de Arrhenius para o aço carbono em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ em ausência e presença de **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8**.

Tabela 24: Energia de ativação, entalpia e entropia associada ao processo corrosivo em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ em ausência e presença de **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8**.

Inibidor (1.0 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH^0 (kJ mol ⁻¹)	ΔS^0 (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Branco	36,13	33,45	-252,96
BSCN2	46,08	43,80	-239,13
BSCN4	58,03	55,32	-209,38
BSCN6	57,75	55,04	-211,12
BSCN8	57,50	54,99	-211,77

A Tabela 24 mostra o aumento dos valores de E_a e ΔH^0 na presença de todos os compostos em relação ao branco, ou seja, a barreira energética para iniciar o processo corrosivo para as *bis*-bases de Schiff aumentou, assim como nas *mono*-base de Schiff. Contudo, é observada uma proximidade entre os valores dos compostos **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8**, que, também, apresentaram valores muito próximos de eficiência de inibição de corrosão.

A alta eficiência e estabilidade destas *bis*-base de Schiff analisadas inspiraram maiores estudos acerca de suas atuações e comportamentos como inibidores de corrosão. Assim, ensaios eletroquímicos de EIE, RPL e PP foram realizados.

4.4 Ensaios eletroquímicos

4.4.1 Espectroscopia de impedância eletroquímica

A EIE é uma técnica não destrutiva usada para estudar o processo de corrosão, a eficiência do inibidor e o mecanismo de transferência de carga na interface metal/solução. Neste trabalho, o aço carbono AISI 1020 foi estudado, imerso solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8** na concentração de 1,0 x 10⁻³, 1,0 x 10⁻⁴, 1,0 x 10⁻⁵, 1,0 x 10⁻⁶ mol L⁻¹ a 30 °C. Antes de todos os testes de EIE, as medições do potencial de circuito aberto (OCP) foram realizadas por 60 minutos até que o potencial se estabilizasse. Os gráficos do OCP são mostrados na Figura 17.

Após a estabilização do OCP, os diagramas de Nyquist foram obtidos por medições de EIE. Os diâmetros dos semicírculos na presença dos inibidores **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8** se apresentaram maiores do que na ausência de inibidor e também foi observado um aumento no diâmetro do semicírculo com o aumento da concentração do inibidor.

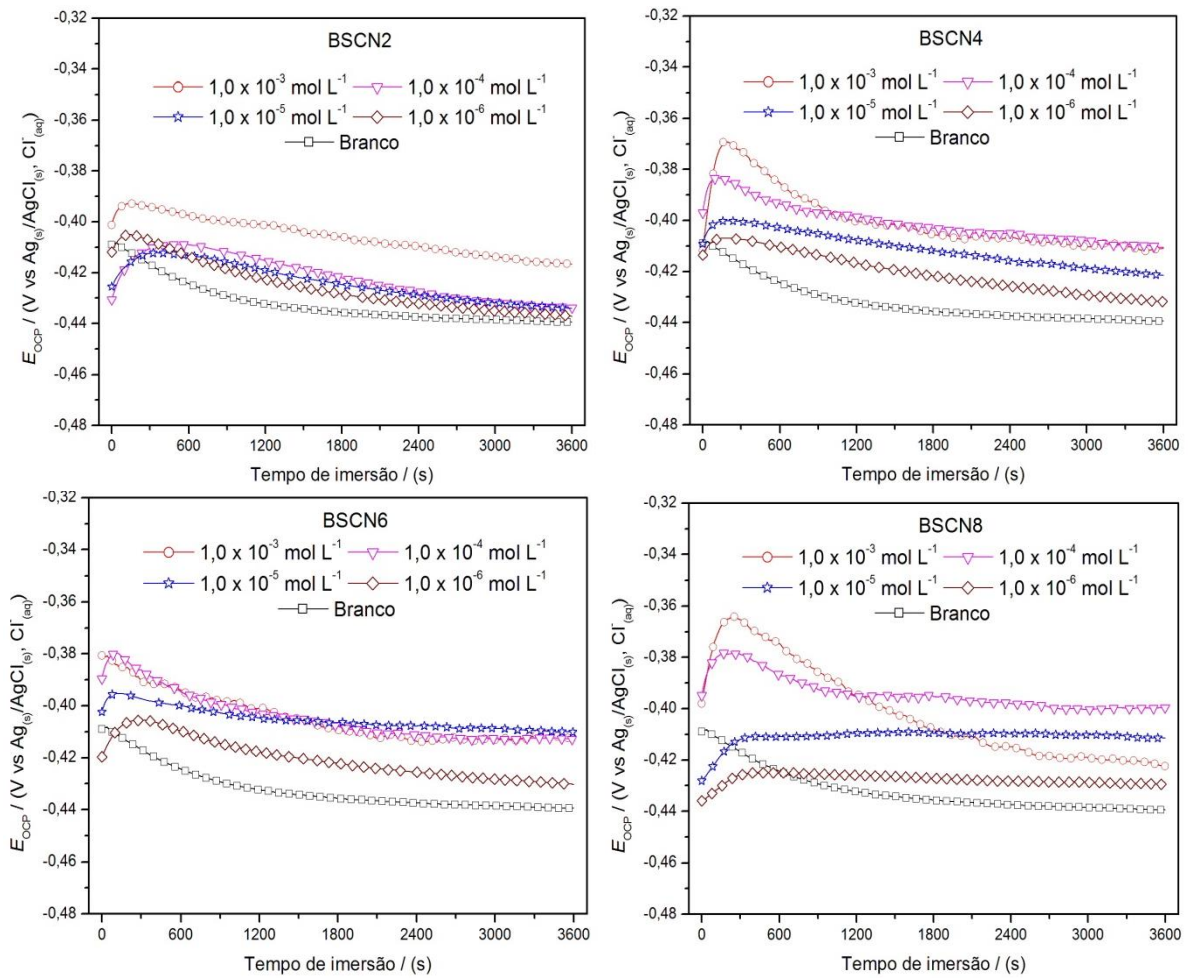


Figura 17: Gráficos de OCP obtidos para o Branco, **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8**.

A interseção desse semicírculo com o eixo Z_{real} em altas frequências fornece um valor para a resistência da solução (R_s); em baixas frequências, foi encontrada uma resistência de transferência de carga (R_{ct}) a partir da diferença nos valores de impedância nas frequências mais baixas e mais altas. A Figura 18 mostra o gráfico de Nyquist obtido na ausência dos inibidores e a

Figura 19 na presença de **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8**.

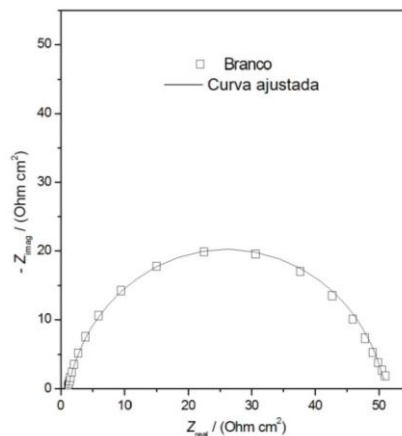


Figura 18: Gráficos de Nyquist obtidos para o aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ (Branco).

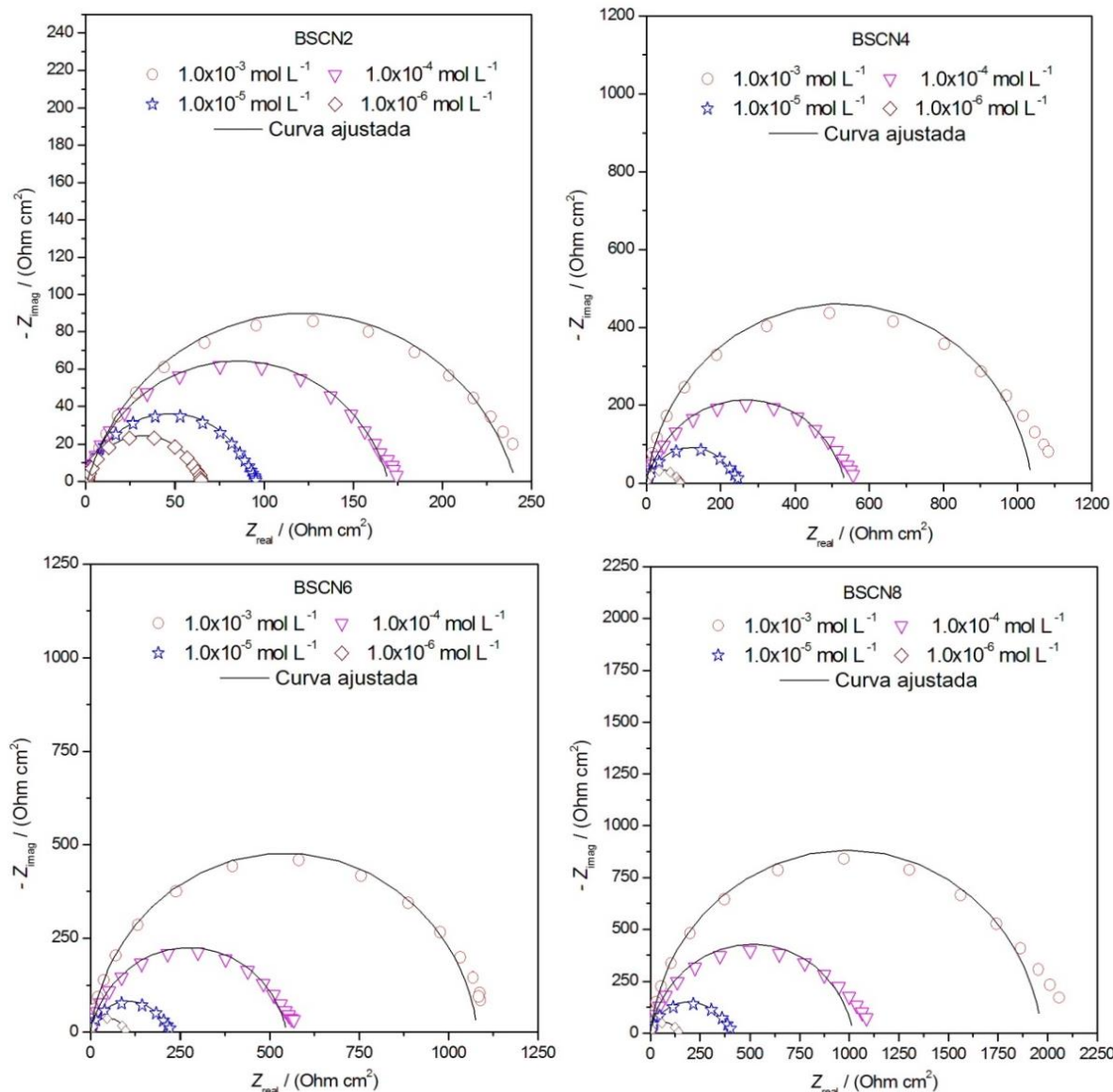


Figura 19: Gráficos de Nyquist obtidos na presença de **BSCN2**, **BSCN4** e **BSCN6** e **BSCN8**, para o aço carbono AISI 1020 em HCl 1 mol L⁻¹.

Os gráficos de Nyquist apresentaram um único loop capacitivo e, apenas uma constante de tempo no gráfico de Bode, indicando que o processo foi controlado pelo fenômeno da transferência de carga. A Figura 20 mostra os gráficos de Bode.

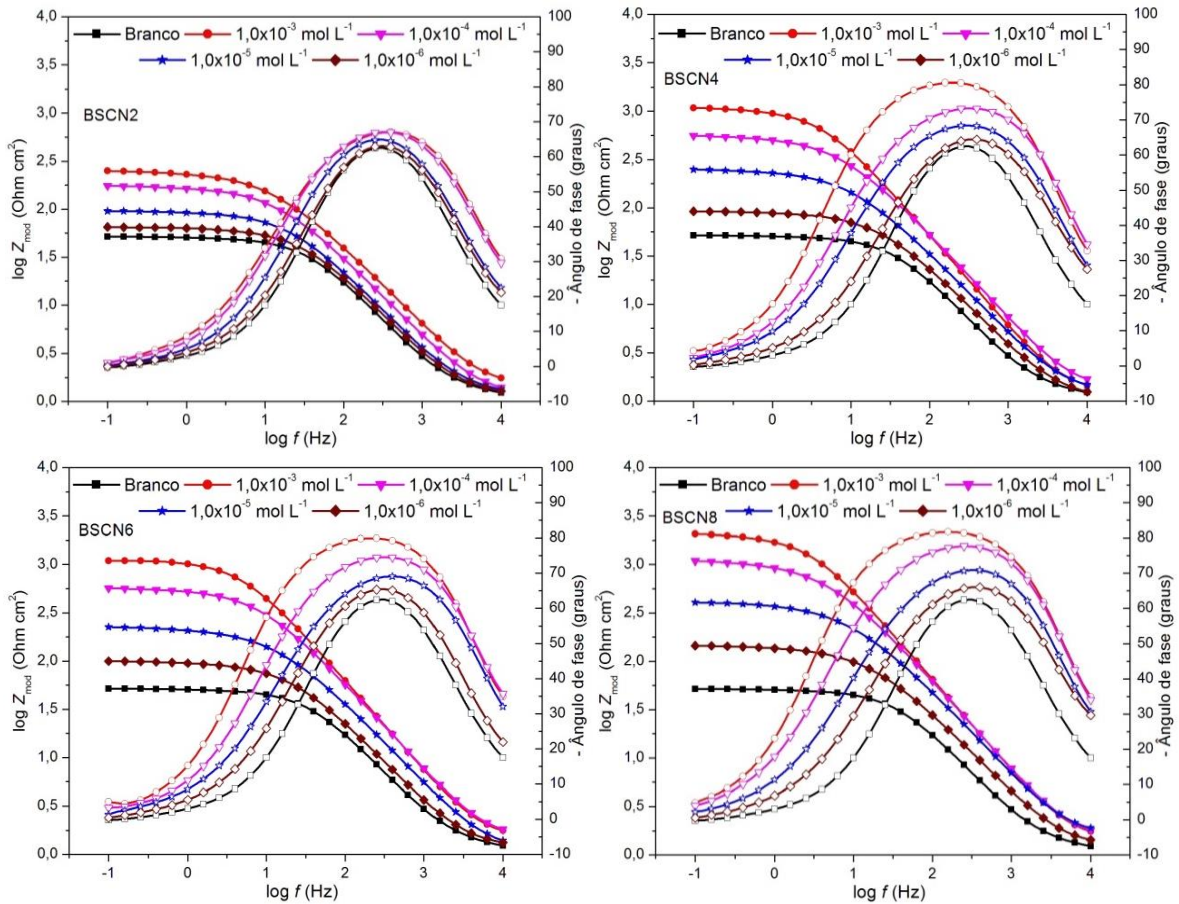


Figura 20: Gráficos de Bode obtidos na presença de **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8**, para o aço carbono AISI 1020 em HCl 1 mol L⁻¹.

O grau de superfície de cobertura (θ) é proporcional à eficiência de corrosão por inibição e é calculado usando os valores de R_{ct} que. O θ é obtido pela Equação 19:

$$\theta = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \quad (19)$$

onde R_{ct} e R_{ct}^0 são as resistências de transferência de carga na presença e na ausência do inibidor, respectivamente, obtidas pela EIE.

A imperfeição no semicírculo observada no eixo Z_{real} em baixas frequências foi atribuída à rugosidade e falta de homogeneidade da superfície do metal. Dessa forma, o CPE necessitava maior precisão de ajuste, que possui a combinação de R_{ct} , resistência à transferência de carga e o elemento de fase constante (CPE) da camada dupla em paralelo, ambos em série com a resistência da solução (R_s) (MURMU, et al., 2019).

De acordo com os resultados obtidos pela EIE, o semicírculo capacitivo mais adequado para essa medida, na presença e na ausência de inibidor, foi ajustado através do circuito equivalente [R (RQ)], mostrado na Figura 21:

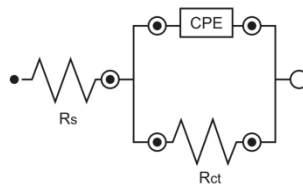


Figura 21: Modelo de circuito equivalente [R(RQ)] usado para ajustar os dados experimentais da EIE.

O elemento de fase constante (CPE) é representado pela Equação 20:

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1} (j \omega)^{-n} \quad (20)$$

onde Y_0 é a magnitude do CPE, n é a mudança de fase, j é a unidade imaginária e ω é a frequência angular.

A capacitância de camada dupla (C_{dl}) derivada dos parâmetros do CPE pode ser calculada pela Equação 21:

$$C_{dl} = Y_0 (2\pi f_{max})^{n-1} \quad (21)$$

onde f_{max} é a frequência na qual o componente imaginário da impedância é máximo.

Os parâmetros EIE obtidos são mostrados na Tabela 25.

Tabela 25: Parâmetros obtidos por EIE para aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8**.

Inibidores	C_{inib} (mol L ⁻¹)	OCP Ag/AgCl (mV)	R_{ct} (Ω cm ²)	n	Y_0 (μ Mho cm ⁻²)	f_{max} (Hz)	C_{dl} (μ F cm ⁻²)	θ	η_{EIE} (%)
Branco	-	- 436	50	0,869	200	31,6	99	-	-
BSCN2	$1,0 \times 10^{-6}$	- 437	63	0,847	205	31,6	91	0,206	21
	$1,0 \times 10^{-5}$	- 434	92	0,843	190	19,95	89	0,456	46
	$1,0 \times 10^{-4}$	- 434	169	0,829	152	12,58	72	0,704	70
BSCN4	$1,0 \times 10^{-3}$	- 417	239	0,819	127	10,0	60	0,790	79
	$1,0 \times 10^{-6}$	- 432	90	0,828	197	19,95	86	0,444	44
	$1,0 \times 10^{-5}$	- 422	245	0,831	142	10,00	70	0,796	79
BSCN6	$1,0 \times 10^{-4}$	- 411	549	0,858	77	6,30	45	0,908	91
	$1,0 \times 10^{-3}$	- 411	1043	0,924	51	3,98	40	0,952	95
	$1,0 \times 10^{-6}$	- 430	100	0,846	185	19,95	88	0,500	50
BSCN8	$1,0 \times 10^{-5}$	- 420	216	0,835	127	6,30	67	0,768	77
	$1,0 \times 10^{-4}$	- 413	558	0,875	63	6,30	39	0,910	91
	$1,0 \times 10^{-3}$	- 413	1068	0,922	42	3,98	33	0,953	95
BSCN8	$1,0 \times 10^{-6}$	- 422	138	0,823	174	15,84	77	0,637	64
	$1,0 \times 10^{-5}$	- 411	410	0,841	95	7,94	51	0,878	88
	$1,0 \times 10^{-4}$	- 411	1058	0,889	55	3,98	38	0,952	95
	$1,0 \times 10^{-3}$	- 422	2069	0,930	39	2,51	31	0,976	98

Na Tabela 25, observa-se que os valores de R_{ct} aumentam com o aumento da concentração do inibidor. Isso ocorre devido à adsorção de moléculas inibidoras na superfície do metal, ocupando sítios eletroativos, dificultando o início processo de corrosão. O composto **BSCN8** na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ apresentou o maior valor no eixo Z_{real} do

diagrama de Nyquist, que foi de 98% de eficiência na inibição da corrosão (FERNANDES, et al., 2019; QIANG, et al., 2016; BARREIRA et al. 2004)

Conforme mostrado na Tabela 25, foi observada uma diminuição dos valores de C_{dl} com o aumento da concentração de inibidor, refletindo a redução da constante dielétrica local, que é atribuída à adsorção de moléculas inibidoras na superfície do metal, substituindo as moléculas de água pré-adsorvidas (MURMU, et al., 2019). Corroborando com os valores de eficiência de inibição, o **BSCN8** apresentou a maior de eficiência e o menor valor de C_{dl} .

4.4.2 Resistência à polarização linear (RPL)

As medidas de RPL foram realizadas após ensaios de EIE, usando aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ na ausência e presença de **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8**. Os valores da eficiência de inibição da corrosão foram calculados pela equação 3. Os valores de resistência de polarização (R_p) obtidos são mostrados na Tabela 26.

Tabela 26: Parâmetros obtidos pelo método de LPR para aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ na ausência e presença de **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8**.

Inibidores	C_{inib} (mol L ⁻¹)	OCP/Ag/AgCl (mV)	R_p (Ω cm ²)	θ	η_{RPL} (%)
Branco	-	- 441	52	-	-
BSCN2	1,0x10 ⁻⁶	- 439	63	0,174	17
	1,0x10 ⁻⁵	- 436	97	0,464	46
	1,0x10 ⁻⁴	- 436	176	0,704	70
	1,0x10 ⁻³	- 420	244	0,786	79
BSCN4	1,0x10 ⁻⁶	- 435	93	0,440	44
	1,0x10 ⁻⁵	- 425	325	0,840	84
	1,0x10 ⁻⁴	- 413	557	0,906	91
	1,0x10 ⁻³	- 413	1155	0,955	95
BSCN6	1,0x10 ⁻⁶	- 431	102	0,490	49
	1,0x10 ⁻⁵	- 411	410	0,873	87
	1,0x10 ⁻⁴	- 414	780	0,933	93
	1,0x10 ⁻³	- 414	1036	0,949	95
BSCN8	1,0x10 ⁻⁶	- 424	149	0,651	64
	1,0x10 ⁻⁵	- 413	416	0,875	88
	1,0x10 ⁻⁴	- 401	1118	0,953	95
	1,0x10 ⁻³	- 414	1915	0,972	97

Na Tabela 26 foram observados aumentos nos valores de R_p com o aumento da concentração, sugerindo que as moléculas inibidoras adsorveram nos sítios ativos da superfície metálica formando uma camada protetora, em concordância com os valores de R_{ct} obtidos via EIE. Conforme mostrado na Tabela 26, o composto **BSCN8** apresentou a melhor eficiência de inibição da corrosão, com 97% na concentração de 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹.

4.4.3 Polarização potenciodinâmica (PP)

A Figura 22 mostra as curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹ na ausência e presença de **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8**. Em todas as medições foram observadas reduções na taxa de corrosão na corrente anódica e catódica e em concentrações mais elevadas um deslocamento do E_{corr} na direção anódica (VALBON; NEVES; ECHEVARRIA, 2017).

Estes resultados indicaram que esses compostos agiram como inibidores de corrosão do tipo misto, que retardam a dissolução do metal e as reações do catodo. Os melhores

resultados foram observados para o composto **BSCN8**, principalmente na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.

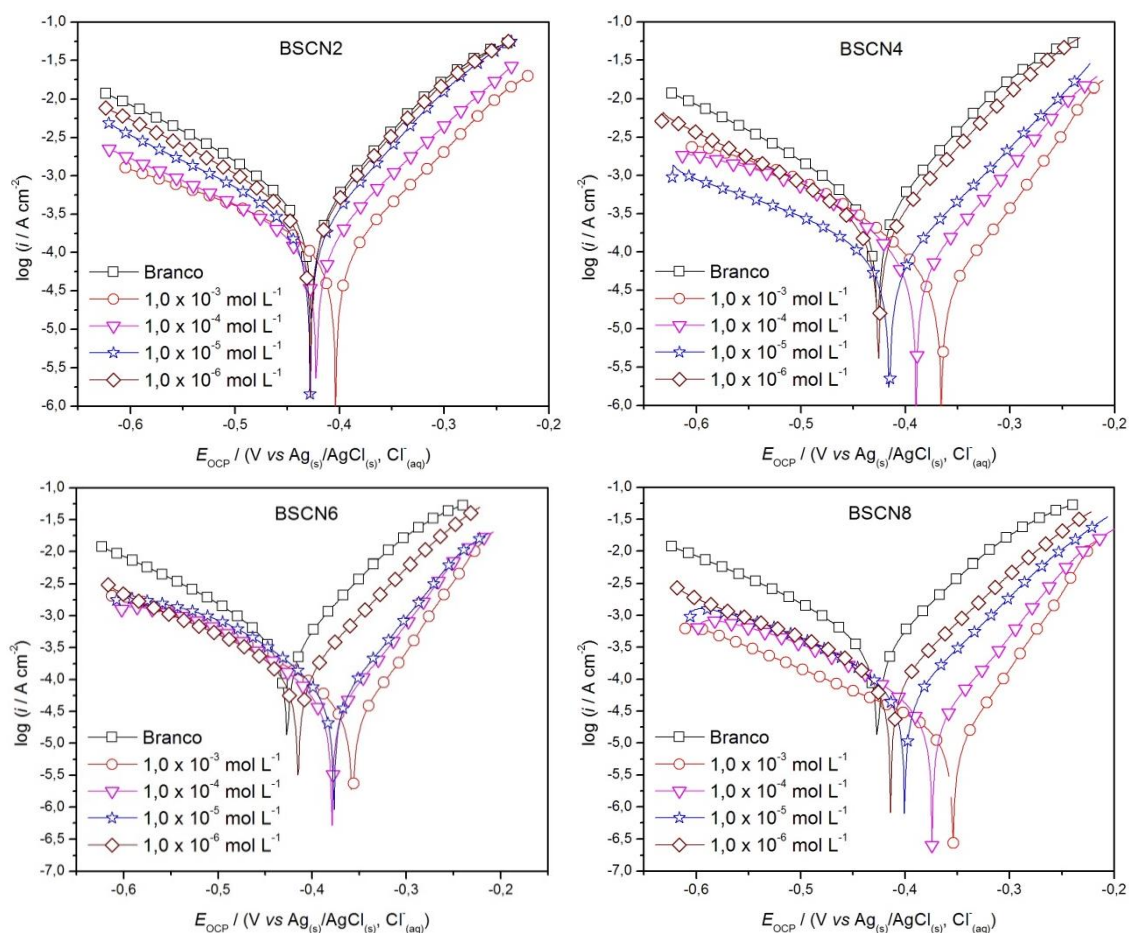


Figura 22: Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas na presença de **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8**, para o aço carbono AISI 1020 em $\text{HCl } 1 \text{ mol L}^{-1}$.

A Tabela 27 mostra os parâmetros obtidos pelas curvas de polarização.

Tabela 27: Parâmetros de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ na ausência e presença de **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8**.

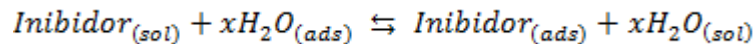
Inibidor	C_{inib} (mol L ⁻¹)	E_{corr} vs. Ag/AgCl (mV)	j_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	θ	η_{PP} (%)
Branco	-	- 427	0,314	71	101	-	-
BSCN2	1,0x10 ⁻⁶	- 427	0,255	69	110	0,188	19
	1,0x10 ⁻⁵	- 427	0,188	70	117	0,401	40
	1,0x10 ⁻⁴	- 422	0,145	82	161	0,538	54
BSCN4	1,0x10 ⁻³	- 402	0,102	85	133	0,675	67
	1,0x10 ⁻⁶	-425	0,203	71	118	0,354	35
	1,0x10 ⁻⁵	- 415	0,066	76	117	0,789	79
BSCN6	1,0x10 ⁻⁴	- 389	0,054	67	75	0,828	83
	1,0x10 ⁻³	- 365	0,032	61	69	0,898	90
	1,0x10 ⁻⁶	- 415	0,136	74	138	0,566	57
BSCN8	1,0x10 ⁻⁵	- 377	0,043	58	72	0,863	86
	1,0x10 ⁻⁴	- 379	0,028	56	66	0,910	91
	1,0x10 ⁻³	- 357	0,022	52	66	0,929	93
BSCN8	1,0x10 ⁻⁶	- 413	0,113	74	134	0,640	64
	1,0x10 ⁻⁵	- 400	0,052	64	90	0,834	83
	1,0x10 ⁻⁴	- 374	0,017	52	67	0,946	95
	1,0x10 ⁻³	- 354	0,008	43	80	0,974	97

As eficiências de inibição de corrosão foram calculadas pela equação 4 e de acordo com a Tabela 27, a **BSCN8** apresentou-se mais eficiente que as demais, atingindo 97% de inibição na concentração de 1,0 x 10⁻³ mol L⁻¹, corroborando com 98% e 97% obtidos nas medidas de perda de massa, EIE e LPR, respectivamente.

Sabe-se que as ligações π , anéis aromáticos e os grupos iminas são importantes na adsorção de compostos orgânicos na superfície do aço carbono. Assim, com os resultados obtidos até então, concluiu-se que os oito carbonos na cadeia alquílica da **BSCN8** favoreceu a aproximação destes centros de adsorção à superfície metálica, atribuindo maior estabilidade e eficiência ao processo de inibição. Para entender melhor o mecanismo de adsorção desses inibidores, várias isotermas foram estudadas.

4.5 Isotermas de Adsorção

O estudo das isotermas de adsorção é importante para entender o mecanismo de inibição metal/superfície que, em solução ácida, incluiu o deslocamento de moléculas de água por inibidor orgânico, conforme observado abaixo.



O $Inibidor_{(sol)}$ é a molécula de inibidor na solução, $Inibidor_{(ads)}$ é a molécula inibidora adsorvida na superfície do aço, $H_2O_{(sol)}$ representa moléculas de água na solução aquosa e x refere-se à proporção de moléculas de água efetivamente substituídas por uma molécula inibidora.

Como visto anteriormente, as eficiências de inibição aumentaram com o aumento da concentração, consequência do grau de cobertura da superfície (θ), obtidos nos experimentos de EIE à temperatura de 30 °C (Tabela 25). Assim, os valores de θ foram usados para calcular as isotermas de adsorção. No presente trabalho foram estudadas as isotermas de adsorção de

Langmuir (Equação 22), Temkin (Equação 23), Frumkin (Equação 24) e El-Awady (Equação 25) (CARLOS, et al., 2018; KARTHIKAISELVI & SUBHASHINI, 2017).

$$\text{Langmuir: } \frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (22)$$

$$\text{Temkin: } \theta = -\frac{\ln K_{ads}}{2a} - \frac{\ln C}{2a} \quad (23)$$

$$\text{Frumkin: } \ln \frac{\theta}{(1-\theta)} = \ln K_{ads} + 2a \quad (24)$$

$$\text{El-Awady: } \ln \frac{\theta}{(1-\theta)} = \ln K' + y \ln C \quad (25)$$

A Figura 23 mostra a linearização dos quatro modelos de isotermas estudadas.

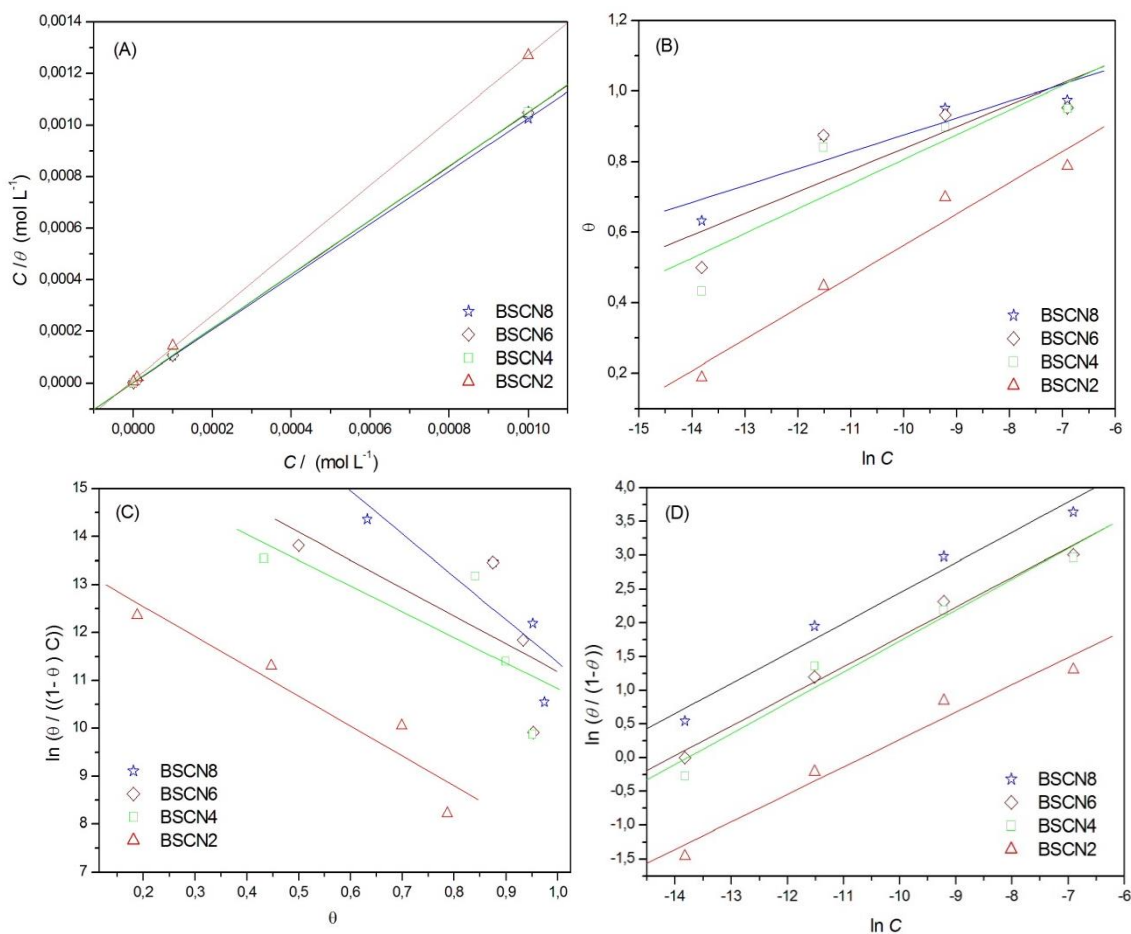


Figura 23: (A) isoterma de Langmuir, (B) isoterma de Temkin, (C) isoterma de Frumkin e (D) isoterma de El-Awady para **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8** em aço carbono em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹.

A Tabela 28 mostra os coeficientes de correlação (r) e das inclinações das retas (y) obtidos a partir das isotermas de adsorção de Langmuir, Temkin, Frumkin e El-Awady para **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8** nos ensaios em aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol L⁻¹.

Tabela 28: Valores dos parâmetros obtidos a partir das isotermas de adsorção de Langmuir, Temkin, Frumkin e El-Awady considerando os inibidores BSCN2, BSCN4, BSCN6 e BSCN8 em aço carbono AISI 1020 em HCl 1,0 mol L⁻¹.

Isoterma de adsorção	Inibidor	Coefficiente de correlação (r)	Slope (y)	1/y
Langmuir	BSCN2	0,999	1,02	-
	BSCN4	0,999	1,04	-
	BSCN6	0,999	1,04	-
	BSCN8	0,999	1,26	-
Temkin	BSCN2	0,980	0,08	-
	BSCN4	0,880	0,07	-
	BSCN6	0,859	0,06	-
	BSCN8	0,908	0,04	-
Frumkim	BSCN2	0,946	-6,25	-
	BSCN4	0,746	-5,36	-
	BSCN6	0,695	-5,82	-
	BSCN8	0,847	-8,96	-
El-Awady	BSCN2	0,982	0,41	2,43
	BSCN4	0,982	0,45	2,22
	BSCN6	0,993	0,44	2,27
	BSCN8	0,987	0,45	2,22

A Tabela 28 mostra os parâmetros obtidos pelas isotermas de adsorção estudadas e observando-se bons coeficientes de correlação (r) para as isotermas de Langmuir e El-Awady. No entanto, as inclinações observadas para a isoterma de Langmuir foram diferentes da unidade, indicando que a adsorção se desvia dos parâmetros de ajuste necessários para essa isoterma (MURTHY; VIJAYARAGAVAN, 2014; VILLAMIL, et al. 1999)

A isoterma de El-Away é uma versão modificada do modelo de Langmuir que estuda a capacidade do composto de interagir entre si e com uma superfície metálica. De acordo com a Tabela 28, os parâmetros de interação 1/y (número de sítios ativos do metal ocupado por uma molécula inibidora) apresentaram valores de 2,22 a 2,43, o que indica que cada molécula ocupa dois sítios ativos do metal (KARTHIKAISELVI & SUBHASHINI, 2017; ISHAK, et al., 2019; SINGH, et al., 2011).

A partir dos parâmetros K' obtidos pela equação de El-Awady, foi possível calcular os valores da constante de equilíbrio de adsorção (K_{ads}) para os compostos orgânicos utilizando a relação $K_{ads} = K'^{1/y}$ e a energia livre de adsorção (ΔG_{ads}^0) foi calculada pela Equação 26 (KARTHIKAISELVI & SUBHASHINI, 2017; ISHAK, et al., 2019; SINGH, et al., 2011):

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55,55 K_{ads}) \quad (26)$$

onde R é a constante universal de gás ($J K^{-1} mol^{-1}$), T é a temperatura (K) e 55,55 é a concentração molar ($mol L^{-1}$) de água na solução. A Tabela 29 mostra os K_{ads} e ΔG_{ads}^0 obtidos para **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8**.

Tabela 29: Parâmetros termodinâmicos de K_{ads} e ΔG^0_{ads} obtidos para **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8** em aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹.

Inibidor	K_{ads} (L mol ⁻¹)	ΔG (kJ mol ⁻¹)
BSCN2	$3,70 \times 10^4$	-36.02
BSCN4	$12,01 \times 10^5$	-44.63
BSCN6	$9,28 \times 10^5$	-44.01
BSCN8	$47,17 \times 10^5$	-48.03

Os altos valores de K_{ads} são indicativos de uma alta adsorção das moléculas inibidoras na superfície do metal, e os valores negativos de ΔG^0_{ads} indicam um processo de inibição espontânea para esses compostos. O composto **BSCN8** apresentou o maior valor de K_{ads} e o mais negativo para ΔG^0_{ads} , devido à melhor interação com a superfície do metal, justificando sua melhor eficiência.

4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens de MEV (Figura 24) foram realizadas para o aço carbono AISI 1020 antes e após a imersão de 24 horas em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹, na ausência (em branco) e na presença de **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8** (na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹).

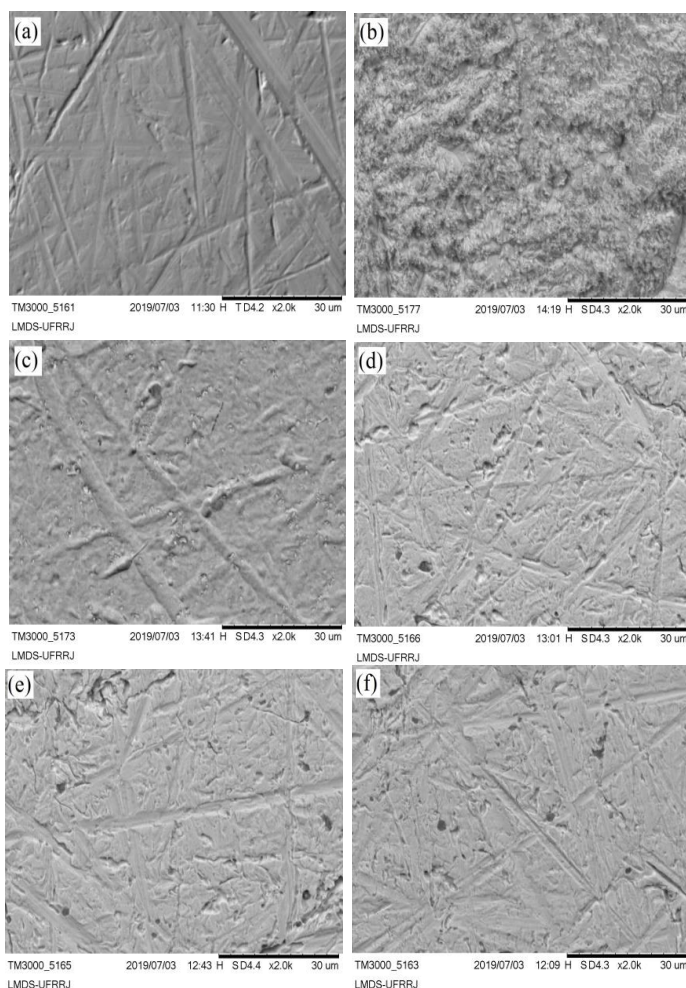


Figura 24: Imagens de MEV (2000x) do aço carbono polido antes da imersão (a) e após imersão de 24 horas em 1,0 mol L⁻¹ HCl, na ausência (b) e na presença de **BSCN2** (c), **BSCN4** (d), **BSCN6** (e) e **BSCN8** (f) (na concentração de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹).

Na Figura 24 (b) (amostra imersa em solução de HCl 1,0 mol L⁻¹ na ausência dos inibidores) foi observada uma rugosidade e uma superfície irregular, consequência da deterioração do metal causada pelo processo corrosivo. As Figura 24 (c), (d), (e) e (f) mostram a superfície homogênea semelhante à superfície polida antes da imersão (Figura 24 (a)) que confirma a ação inibitória das *bis*-bases de Schiff.

4.7 Cálculos teóricos

4.7.1 Estudo dos descritores moleculares da BSCN2, BSCN4, BSCN6 e BSCN8.

A adsorção de uma molécula inibidora sobre uma superfície metálica ocorre geralmente em concordância com a interação doador-receptor (OBOT, et al, 2015). Assim, orbitais moleculares que são altamente importantes para definir a reatividade química (FUKUI, 1982) são: o orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) e o orbital molecular desocupado de menor energia (LUMO), comumente denominados orbitais moleculares de fronteira. Espera-se que um valor mais alto da energia do orbital HOMO (E_{HOMO}) esteja relacionado à maior eficiência da inibição da corrosão, uma vez que os elétrons de valência são mais fracamente ligados e são doados mais facilmente. Enquanto o valor mais baixo da energia do orbital LUMO (E_{LUMO}) está provavelmente associado à aceitação da densidade eletrônica, uma vez que a carga negativa extra é mais estabilizada.

Se a diferença entre os orbitais moleculares de fronteira (ΔE_{gap}) é grande, implica em baixa reatividade química das espécies, e o baixo valor do gap de energia sugere alta reatividade, pois é mais fácil remover os elétrons do orbital HOMO e transferir para os orbitais *d* vazios da superfície metálica.

Os conceitos de dureza e maciez estão diretamente relacionados à teoria HSAB (ácidos e bases duros e macios) de Pearson que afirma que moléculas com um grande valor de gap de energia devem ser menos reativas e que se espera que sejam consideradas uma molécula dura, considerando, portanto, um baixo valor do gap de energia, as espécies devem ser mais reativas e classificadas como uma molécula mole (PEARSON, 1987)

O índice global de eletrofilicidade (ω) está relacionado à suscetibilidade da molécula receber elétrons, tendo uma maior tendência com valores mais altos. Portanto, um valor mais alto de ω implica que a espécie é classificada como um eletrófilo. Um bom nucleófilo é descrito para valores mais baixos de ω . Assim, a molécula é mais favorável para doar elétrons. O índice de nucleofilicidade (ϵ) definido como o inverso de ω é usado para mostrar a suscetibilidade da molécula a doar elétrons, portanto, um bom nucleófilo é caracterizado por valores mais altos de ϵ .

Na Figura 25 são mostradas as geometrias otimizadas para o (a) **BSCN2**, (b) **BSCN4**, (c) **BSCN6** e (d) **BSCN8**, obtidas utilizando a da Teoria do Funcional da Densidade (DFT), em nível da teoria B3LYP/def2-QZVP.

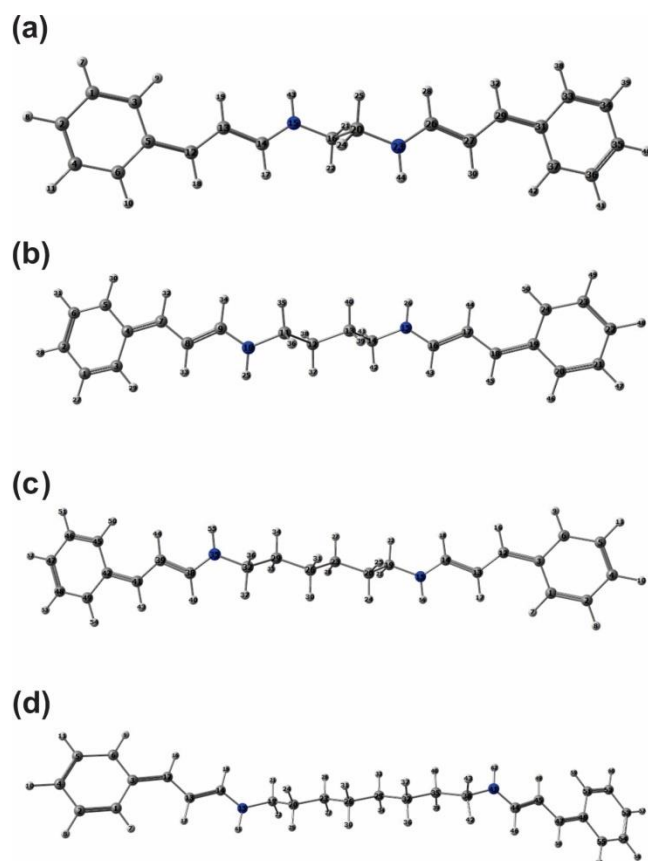


Figura 25: Geometrias otimizadas, utilizado o método DFT, para a (A) **BSCN2**, (B) **BSCN4**, (C) **BSCN6** e (D) **BSCN8**.

As estruturas otimizadas Figura 25 dos compostos não são lineares, como mostra a Figura 26, os anéis aromáticos são deslocados em planos paralelos separados pela cadeia alifática espaçadora de carbonos sp^3 .

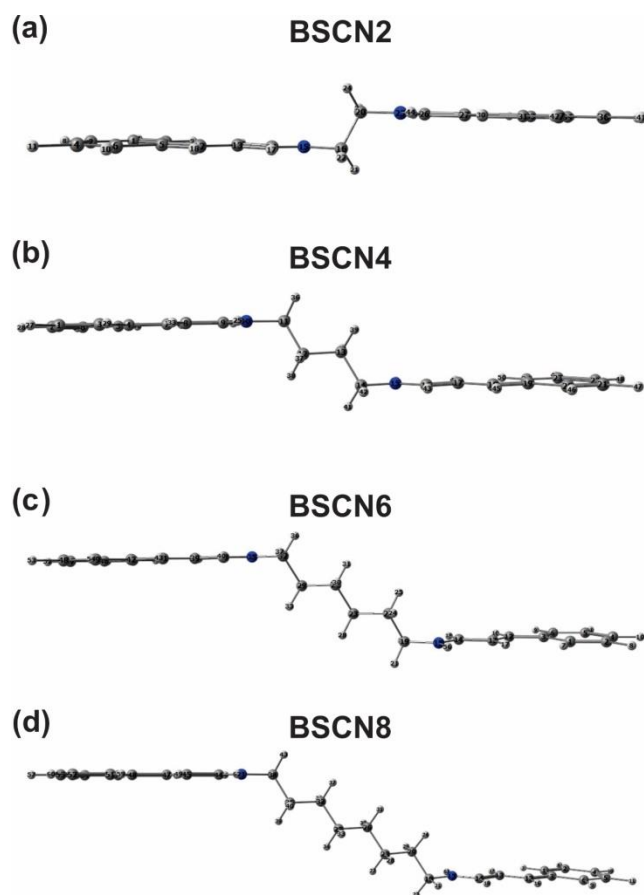


Figura 26: Representação das estruturas otimizadas dos compostos (A) **BSCN2**, (B) **BSCN4**, (C) **BSCN6** e (D) **BSCN8**.

Os orbitais moleculares de fronteira calculados para cada molécula são mostrados na Figura 27. Todas as moléculas mostraram orbitais moleculares de fronteira semelhantes. Os orbitais HOMO e LUMO estão distribuídos principalmente sobre os dois anéis aromáticos, as ligações duplas entre carbonos sp^2 e os átomos de nitrogênio.

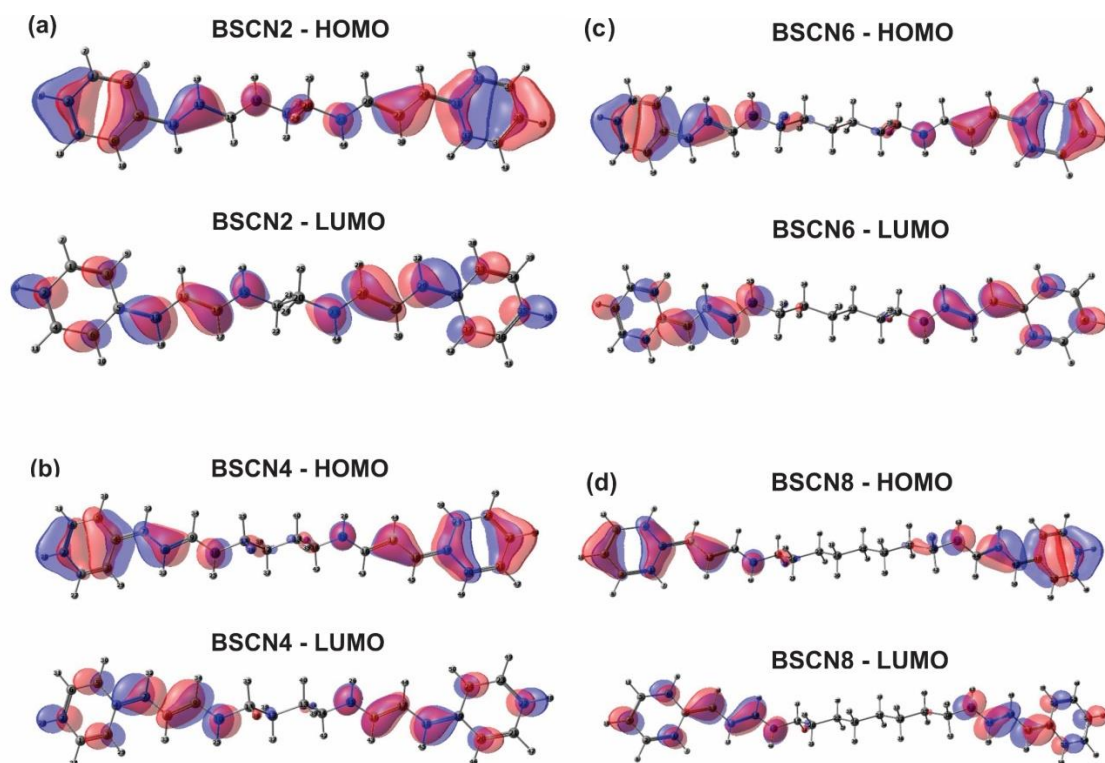


Figura 27: Orbitais moleculares de fronteira HOMO e LUMO calculados para os compostos (a) **BSCN2**, (b) **BSCN4**, (c) **BSCN6** e (d) **BSCN8**.

Os resultados dos descritores moleculares de reatividade calculados estão sendo mostrados na Tabela 30.

Tabela 30: Valores dos descritores moleculares calculados para os inibidores **BSCN2**, **BSCN4**, **BSCN6** e **BSCN8**, obtidos no nível B3LYP/def2-QZVP.

Descritores de reatividade	Inibidores			
	BSCN2	BSCN4	BSCN6	BSCN8
HOMO (eV)	-6.9596	-6.9261	-6.9107	-6.9104
LUMO (eV)	-3.2044	-3.0325	-2.9933	-2.9781
Lumo-Homo (eV)	3.7552	3.8936	3.9174	3.9323
Potencial de ionização (eV)	6.9596	6.9261	6.9107	6.9104
Afinidade eletrônica (eV)	3.2044	3.0325	2.9933	2.9781
Eletronegatividade (eV)	5.0820	4.9793	4.9520	4.9442
Potencial químico (eV)	-5.0820	-4.9793	-4.9520	-4.9442
Dureza global (eV)	1.8776	1.9468	1.9587	1.9661
Maciez global (eV ⁻¹)	0.5325	0.5136	0.5105	0.5086
Eletrofilicidade (eV)	3.4387	3.1838	3.1298	3.1083
Nucleofilicidade (eV ⁻¹)	0.2908	0.3141	0.3195	0.3217
Fração de eletr. Transferidos (ΔN)	0.5107	0.5189	0.5228	0.5228

De forma geral podemos afirmar que quanto maior o valor da energia do orbital HOMO, maior a eficiência de inibição da corrosão, porque a densidade eletrônica neste orbital molecular é mais facilmente doada para a superfície metálica, orbitais *d* desocupados do ferro na superfície metálica. A molécula **BSCN8** ($E_{\text{HOMO}} = -6,9104$ eV) apresentou o orbital HOMO mais energético e o **BSCN2** ($E_{\text{HOMO}} = -6,9596$ eV) o mais baixo, portanto,

esses elétrons são os mais estabilizados pelo arranjo nuclear da molécula e menos favorável a interagir com a superfície.

A maior diferença de energia dos orbitais HOMO é de apenas 0,0492 eV, e está entre **BSCN2** e **BSCN8**. Assim, estes parâmetros nos indica que todas as moléculas tem uma eficiência de inibição de corrosão semelhante. Na Figura 27, é visto que, para o **BSCN2**, uma parte do orbital HOMO é espalhada na ligação Csp^3-Csp^3 . Essa configuração dificulta o poder de doação de elétrons dessa molécula, enquanto o **BSCN8** possui apenas uma pequena parte do orbital HOMO espalhado entre os carbonos sp^3 .

A diferença de energia entre LUMO e HOMO mostrou que, o **BSCN8** possui o maior valor, indicando então que o mesmo tem melhor eficiência de inibição de corrosão do que o **BSCN2** e o **BSCN4**. A diferença entre as lacunas de energia do **BSCN2** e **BSCN8** é de 0,1771 eV, indicando que ambos possuem reatividade semelhantes.

Os potenciais de ionização de **BSCN8** ($I = 6,9104$ eV) e **BSCN6** ($I = 6,9107$ eV) são muito próximo, portanto, estes compostos doam elétrons mais facilmente para a superfície do ferro do que os inibidores **BSCN2** e **BSCN4**. Esta afirmação está de acordo com os resultados experimentais, que demonstraram que ambos possuem eficiência de inibição da corrosão semelhante.

O composto **BSCN2** e o **BSCN4** atraem elétrons melhor do que o **BSCN6** e o **BSCN8**, devido ao valor mais alto da afinidade eletrônica. Portanto, a capacidade de doar elétrons de **BSCN8** e **BSCN6** está correlacionada à maior eficiência de inibição de corrosão do que à estabilização da retro-doação vinda dos orbitais d da superfície do ferro.

A superfície do ferro é considerada macia dentro da teoria HSAB de Pearson, conseqüentemente, era esperado que a molécula mais macia tivesse a melhor interação com a superfície. Porém, a **BSCN2** é a molécula mais macia e o **BSCN8** é a mais dura, sendo a diferença de suavidade global de apenas 0,024 eV, não sendo possível correlacionar a eficiência com esses parâmetros.

De acordo com os resultados do índice de eletrofilicidade e do índice de nucleofilicidade, o **BSCN2** é o melhor eletrófilo e o pior nucleófilo, e o **BSCN8** é o melhor nucleófilo e o pior eletrófilo. O **BSCN6** possui caráter nucleófilo semelhante ao **BSCN8**, concluindo-se que ambos possuem uma eficiência de inibição de corrosão semelhante. Todas as moléculas têm a fração de elétrons transferida menor que 3,6. Esse resultado implica que a eficiência da inibição da corrosão depende da capacidade de doação de elétrons da molécula inibidora. Pode-se afirmar então que os compostos tem a seguinte eficiência de inibição: **BSCN2** < **BSCN4** < **BSCN6** < **BSCN8** corroborando os dados experimentais obtidos no trabalho.

4.7.2 Estudo de adsorção da **BSCN2** e **BSCN4** na superfície de Fe (110)

A adsorção das moléculas protonadas de **BSCN2** e **BSCN4** foi investigada para melhor entender o comportamento do mecanismo de inibição em função do aumento da cadeia alifática entre os nitrogênios. Para equilibrar a presença de uma carga nos inibidores protonados, um ânion de Cl^- (devido ao meio de HCl) foi usado como contra-íon nos cálculos. O modelo utilizado apresenta-se válido, uma vez que a literatura relata uma diminuição na taxa de corrosão quando altas concentrações dos inibidores estabilizados com ânions de Cl^- são utilizados (HO, et al., 2018). Até o momento, as moléculas de **BSCN2** e **BSCN4** obtidas através dos cálculos foram otimizadas, protonadas e solvatadas, no nível PBE-D3, do Quantum ESPRESSO, e sua geometria resultante foi otimizada na superfície de Fe (110).

A expansão mínima que permitiu a acomodação dos inibidores de **BSCN2** e **BSCN4**, evitando a interação física com moléculas próximas, foi de dimensão (6 x 6), compreendendo 108 átomos de ferro.

As interações van der Waals de longo alcance desenvolvidas por Grimme et al. 2010 foram considerados em todos os cálculos, uma vez que é importante na adsorção de grandes moléculas aromáticas em superfícies metálicas. Uma visão geral completa do assunto está disponível no trabalho de Jenkins (GRIMME, et al., 2010; JENKINS, 2009)

Os anéis aromáticos se encontram no mesmo plano em função das interações dos orbitais p e a superfície metálica (Figura 28), ou seja, houve uma doação de elétrons dos orbitais HOMO, interagindo com a banda de condução das superfícies e ocorrendo uma retrodoação aos LUMOs, que interagem com a banda de valência da superfície. Os carbonos sp^2 estavam mais próximos na superfície da molécula **BSCN4** devido ao aumento do tamanho da cadeia alifática entre os átomos de nitrogênio. A distância entre os átomos de carbono do anel aromático e átomos de Fe ficam em torno de 2,20 Å em ambas as moléculas, indicando que o carbono está ligado à superfície.

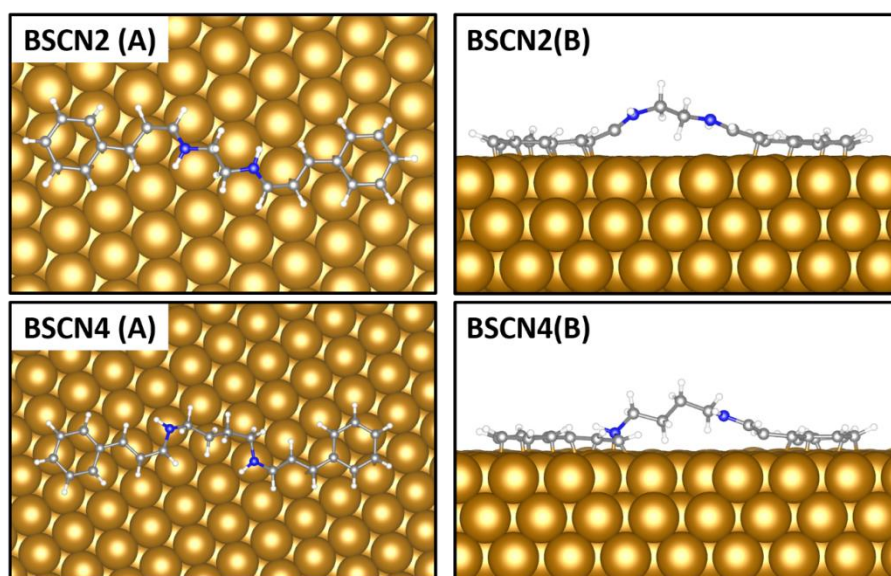


Figura 28: Geometria dos inibidores adsorvidos na superfície de Fe (110), visualizada pelo (A) eixo c e (B) eixo a, obtidos em cálculos periódicos PBE-D3.

A cadeia alifática entre os átomos de nitrogênio foi mantida a uma distância maior da superfície do ferro no **BSCN2**. Entretanto, na molécula **BSCN4**, o átomo de nitrogênio mais próximo da superfície mostrou uma distância N-Fe de 2,1 Å, contra 3,4 Å da **BSCN2**. Esses resultados podem ser confirmados pela análise de orbitais (vide Figura 27) que mostra pouca presença de HOMO e LUMO na cadeia alifática. A capacidade de adsorção pode ser confirmada pelos valores de energia de adsorção (E_{ads}).

Os valores obtidos de energia de adsorção para as moléculas **BSCN2** e **BSCN4** foram de -1,57 eV (-151,47 kJ/mol) e -1,83 eV (-175,64 kJ/mol), respectivamente. A espontaneidade da adsorção é confirmada por valores altamente negativos de energia de adsorção, concluindo-se que o inibidor do **BSCN4** possui maior capacidade de adsorção que a molécula do **BSCN2**, corroborando com os resultados experimentais. Também pode ser observada uma relação de espontaneidade da adsorção e com o aumento do tamanho da cadeia alifática, uma vez que a molécula com maior cadeia alifática (**BSCN4**) apresentou melhor capacidade de adsorção. Essa tendência indica que o inibidor **BSCN8** é o mais eficiente, devido ao à cadeia alifática maior entre as quatro moléculas estudadas, corroborando os resultados experimentais.

5 CONCLUSÕES

Todos inibidores estudados apresentaram atividade anticorrosiva para o aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 1 mol L⁻¹. Inicialmente, para as mono-bases de Schiff uma melhor eficiência foi observada para a **BSCN4C** (derivada do cinamaldeído), quando comparada a **BSBZ4C** (derivada do benzaldeído). Este aumento na eficiência está diretamente ligado à inserção de uma ligação π que proporciona uma melhor interação inibidor/superfície.

Para as *bis*-bases de Schiff, o aumento da eficiência foi proporcional ao aumento da cadeia alifática espaçadora presente entre os grupos imina da estrutura. Tal observação é devido a maior liberdade que os anéis aromáticos terão para se aproximar da superfície metálica para que adsorção aconteça. A **BSCN8** foi a mais eficiente entre os compostos estudados, apresentando eficiência máxima de 98% de inibição da corrosão. Os estudos dos descritores moleculares, assim como o estudo do fenômeno de adsorção do inibidor na superfície corroboraram com os resultados experimentais obtidos. Por fim, as imagens de MEV elucidaram morfologicamente a inibição da corrosão para o aço carbono, mostrando que em presença de inibidor o metal é mantido similar ao que não foi exposto ao meio corrosivo.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-GABER, A. M.; MASOUD, M. S.; KHALIL, E. A.; SHEHATA, E. E. Electrochemical study on the effect of Schiff base and its cobalt complex on the acid corrosion of steel. **Corrosion Science**, v. 51, p. 3021–3024, 2009.

BARREIRA, S. V. P.; GARCIA-MORALES, V.; PEREIRA, C. M.; MANZANARES, J. A.; SILVA, F. Electrochemical impedance spectroscopy of polyelectrolyte multilayer modified electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 17973–17982, 2004.

BAYOL, E. GURTEN, T.; GURTEN, A. A.; ERBIL, M. Interactions of some Schiff base compounds with mild steel surface in hydrochloric acid solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, n. 2, p. 624–630, 2008.

BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 5648–5652, 1993.

BISWAS, A.; PAL, S.; UDAYABHANU, G. Experimental and theoretical studies of xanthan gum and its graft co-polymer as corrosion inhibitor for mild steel in 15% HCl. **Applied Surface Science**, v. 353, p. 173–183, 2015.

CARLOS, M. F. L. P.; VALBON, A.; NEVES, M. A.; SANTOS, M. R. L.; ECHEVARRIA. B-enaminoesters as novel corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, p. 2542–2553, 2018.

CHAKRABORTI, A. K.; BHAGAT, S.; RUDRAWAR, S.; Magnesium perchlorate as an efficient catalyst for the synthesis of imines and phenylhydrazones. **Tetrahedron Letters**, v. 45, p. 7641–7644, 2004.

CHEN, L.; XIANG, Y.; FENG, T.; Hybrid compounds of Schiff base Cu, Fe, Co complexes with molybdovanadophoric heteropolyacids: Synthesis, characterization and their catalytic performance to hydroxylation of benzene with H₂O₂. **Applied Organometallic Chemistry**, v. 26, p. 108–113, 2012.

CORDES, E. H.; JENCKS, W. P. J. On the mechanism of Schiff base formation and hydrolysis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 84, p. 832–837, 1962.

COULTHARD, G.; UNSWORTH, W. P.; TAYLOR, R. J. K.; Propylphosphonic anhydride (T3P) mediated synthesis of β -lactams from imines and aryl-substituted acetic acids. **Tetrahedron Letters**, v. 56, p. 3113–3116, 2015.

DA ROCHA, J. C.; GOMES, J. A. C. P.; D'ELIA, E. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts. **Corrosion Science**, v. 52, p. 2341–2348, 2010.

DA SILVA, A. B.; D'ELIA, E.; GOMES, J. A. C. P. Carbon steel corrosion inhibition in hydrochloric acid solution using a reduced Schiff base of ethylenediamine. **Corrosion Science**, v. 52, p. 788–793, 2010.

DA SILVA, C. M.; DA SILVA, D. L.; MODOLO, L. V., ALVES, R. B.; RESENDE, M. A.; MARTINS, C. V. B.; FATIMA, A.; Schiff bases: A short review of their antimicrobial activities , **Journal of Advanced Research**, v. 2, p. 1–8, 2011.

DESAI, M. N.; DESAI, M. B.; SHAH, C.B.; DESAI, S. M. Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions. **Corrosion Science**, v. 26, n. 10, p. 827–837, 1986.

DOGAN, F.; KAYA, I. J. Thermal decomposition studies of Schiff-base-substitute polyphenol–metal complexes. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, p. 3354–3362, 2013.

ECHEVARRIA, A.; NASCIMENTO, M. G.; GIESBRECHT, A. M.; MILLER, J.; NMR Spectroscopy, Hammett Correlations And Biological Activity Of Some Schiff Bases Derived From Piperonal. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 10, p. 60-64, 1999.

EMREGÜL, K. C.; DÜZGÜN, E.; ATAKOL, O. The application of some polydentate Schiff base compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media. **Corrosion Science**, v. 48, n. 10, p. 3243–3260, 2006.

ESTEVEES-SOUSA, A.; RODRIGUES-SANTOS, C. E.; CISTIA, C. N. D.; SILVA, D. R.; SANT'ANNA, C. M. R.; ECHEVARRIA, A. Solvent-free synthesis, DNA-topoisomerase II activity and molecular docking study of new asymmetrically N,N'-substituted ureas. **Molecules**, v. 17, p. 12882–12894, 2012.

ESTEVEES-SOUSA, A.; ECHEVARRIA, A.; VENCATO, I.; JIMENO, M. L.; ELGUERO, J.; Unexpected formation of bis-pyrazolyl derivatives by solid support coupled with microwave irradiation, **Tetrahedron**, v.57, p. 6147-6153, 2001.

FARAG, A. A.; MIGAHED, M. A.; AL-SABAGH, A. M. Adsorption and inhibition behavior of a novel Schiff base on carbon steel corrosion in acid media. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 24, p. 307–315, 2015.

FERNANDES, C. M.; ALVAREZ, L. X.; SANTOS, N. E.; BARRIOS, A. C. M.; PONZIO, E. A. Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses. **Corrosion Science**, v. 149, p. 185–194, 2019.

FRAUCHES-SANTOS, C.; BAUERFELDT, G. F.; ECHEVARRIA, A. Corrosion Inhibition of Carbon Steel in HCl and H₂SO₄ Acids by Novel 1,3,4-Thiadiazolium-2-Phenylamine Salts. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 13, p. 6978-6995, 2018.

FUKUI, K. Role of Frontier Orbitals in Chemical Reactions. **Science**, v. 218, p. 747 – 754, 1982.

GANGULY, A.; CHAKRABORTY, P.; BANERJEE, K.; CHOUDHURI, S. K. The role of a Schiff base scaffold, N-(2-hydroxy acetophenone) glycinate-in overcoming multidrug resistance in cancer. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 51, p. 96–104, 2014.

GIANNOZZI, P.; BARONI, S.; BONINI, N.; CALANDRA, M.; CAR, R.; CAVAZZONI, C.; CERESOLI, D.; CHIAROTTI, G. L.; COCOCCIONI, M.; DABO, I.; CORSO, A. D.; DE GIRONCOLI, S.; FABRIS, S.; FRATESI, G.; GEBAUER, R.; GERSTMANN, U. GOUGOUSSIS, C.; KOKALJ, A.; LAZZERI, M.; MARTIN-SAMOS, L.; MARZARI, N.; MAURI, F.; MAZZARELLO, R.; PAOLINI, S.; PASQUARELLO, A.; PAULATTO, L.; SBRACCIA, C.; SCANDOLO, S.; SCLAUZERO, G.; SEITSONEN, A. P.; SMOGUNOV, A.; UMARI, P.; WENTZCOVITCH, R. M.; QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 21, p. 395502, 2009.

GRIMME, S.; ANTONY, J.; EHRLICH, S.; KRIEG, H.; A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. **Journal of Chemical Physics**, v. 132, 2010.

HO, M. Y.; GEDDES, J.; BARMATOV, E.; CRAWFORD, L.; HUGHES, T.; Effect of composition and microstructure of duplex stainless steel on adsorption behaviour and efficiency of corrosion inhibitors in 4 molar hydrochloric acid. Part I: Standard DSS 2205. **Corrosion Science**, v. 137, p. 43–52, 2018.

ICZKOWSKI, R. P.; MARGRAVE, J. L. Electronegativity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 83, n. 17, p. 3547–3551, 1961.

ISHAK, A.; ADAMS, F. V.; MADU, J. O.; JOSEPH, I. V.; OLUBAMBI, P. A. Corrosion inhibition of mild steel in 1M hydrochloric acid using *haematostaphis barteri* leaves extract. **Procedia Manufacturing**, [s. l.], v. 35, p. 1279–1285, 2019.

JANAK, J. F. Proof that $\partial E / \partial n_i = \epsilon_i$ in density-functional theory. **Physical Review B**, v. 18, n. 2, p. 7165–7168, 1978.

JENKINS, S. J. Aromatic adsorption on metals via first-principles density functional theory. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 465, p. 2949–2976, 2009.

JHAUMEER-LAULLOO, S.; GUPTA BHOWON, M. G.; MUNGUR, S.; FAWZI MAHOMOODALLY, M. F.; HUSSEIN SUBRATTY, A. H. In vitro anti-glycation and antioxidant properties of synthesized schiff bases. **Medicinal Chemistry**, v. 8, p. 409–414, 2012.

KARTHIKAISELVI, R.; SUBHASHINI, S. The water soluble composite poly(vinylpyrrolidone–methylaniline): A new class of corrosion inhibitors of mild steel in hydrochloric acid media. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 10, p. S627–S635, 2017.

KIELLAND, N.; ESCUDERO-ADÁN, E. C.; MARTÍNEZ BELMONTE, M. M.; KLEIJ, A. W. Unsymmetrical octanuclear Schiff base clusters: Synthesis, characterization and catalysis. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 1427–1436, 2013.

KITTEL, C. Introduction to solid state physics, **LTC**, 1976.

KOOPMANS, T. Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms. **Physica**, v. 1, p. 104–113, 1934

KRISHNAVENI, K.; RAVICHANDRAN, J. Effect of aqueous extract of leaves of *Morinda tinctoria* on corrosion inhibition of aluminium surface in HCl medium. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 24, p. 2704-2712, 2014.

KUEHNE, M.E. The Applications of Enamines to a New Synthesis of β -Ketonitriles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 81, p. 5400-5404, 1959.

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

LEE, S. K.; TAN, K. W.; NG, S. W.; OOI, K. K.; ANG, K. P.; ABDAL, M. A. Zinc (II) complex with a cationic Schiff base ligand: Synthesis, characterization, and biological studies. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, v. 121, p. 101-108, 2014.

LI, S. L.; WANG, S. H.; YU, R.; LEI, S. B.; MA, H. Y.; LIU, D. X. Some aspects of quantum chemical calculations for the study of Schiff base corrosion inhibitors on copper in NaCl solutions. **Corrosion Science**, v. 41, p. 1769-1782, 1999.

LIANG, C.; LIU, Z.; LIANG, Q.; HAN, G.; HAN, J.; ZHANG, S.; FENG, X.. Synthesis of 2-aminofluorene bis-Schiff base and corrosion inhibition performance for carbon steel in HCl. **Journal of Molecular Liquids**, v. 277, p. 330-340, 2019.

LUKOVITS, I.; KÁLMÁN, E.; ZUCCHI, F. Corrosion Inhibitors—Correlation between Electronic Structure and Efficiency. **Corrosion**, v. 57, p. 3-8, 2001.

MOFFETT, R. B.; AND RABJOHN, N.; *Organic Synthesis*, **John Wiley & Sons**, New York, v.4, p. 605, 1963.

MONKHORST, H. J.; PACK, J. D.; Special points for Brillouin-zone integrations. **Physical Review B**, v. 13, p. 5188-5192, 1976.

MURMU, M.; SAHA, S. K.; MURMU, N. C.; BANERJEE, P. Effect of stereochemical conformation into the corrosion inhibitive behaviour of double azomethine based Schiff bases on mild steel surface in 1 mol L⁻¹ HCl medium: An experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study. **Corrosion Science**, v. 146, n. August 2017, p. 134-151, 2019.

MURTHY, Z.V.P.; VIJAYARAGAVAN K. Mild steel corrosion inhibition by acid extract of leaves of *Hibiscus sabdariffa* as a green corrosion inhibitor and sorption behavior, **Green Chemistry Letters Review**. v. 7, p. 209-219, 2014.

NEESE, F. The ORCA program system. **Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science**, v. 2, p. 73-78, 2012.

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

PANDA, S. S.; JAIN, S. C. "On water" synthesis of spiro-indoles via Schiff bases. **Monatshefte für Chemie-Chemical Monthly**, v. 143, p. 1187-1194, 2012.

PARR, R.G.; SVENTPALY, L.; LIU, S. Electrophilicity Index. **Journal of the American Chemical Society**, v. 121, p. 1922-1924, 1999.

PEARSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, p. 3533–3539, 1963.

PEARSON, R.G. Recent Advances in the Concept of Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of Chemical Education**, v. 64, p. 561 – 567, 1987.

PERDEW, J. P.; ERNZERHOF, M.; BURKE, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. **Journal of Chemical Physics**, v. 105, n. 22, p. 9982–9985, 1996.

QIANG, Y.; ZHANG, S.; XU, S.; LI, W. Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of copper by two indazole derivatives in 3.0% NaCl solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 472, p. 52–59, 2016.

QIN, W.; LONG, S.; PANUNZIO, M.; BIONDI, S. Schiff bases: A short survey on an evergreen chemistry tool. **Molecules**, v. 18, p. 12264–12289, 2013.

RAIS, E.; FLÖRKE, U.; WILHELM, R. Synthesis and investigation of new cyclic haloamidinium salts. **Zeitschrift für Naturforschung - Section B Journal of Chemical Sciences**, v. 71, p. 667–676, 2016.

RAMOS, N. C.; ECHEVARRIA, A.; VALBON, A.; BORTOLUZZI, A. J.; GUEDES, G. P.; RODRIGUES-SANTOS, C. E. Regioselective synthesis of imines (2-N-amine-3-N-(phenylmethylene)-5-pyridine) in water under microwave irradiation. **Cogent Chemistry**, v. 2, p. 1207863, 2016.

SASTRI, V. S.; PERUMAREDDI, J. R. Molecular Orbital Theoretical Studies of Some Organic Corrosion Inhibitors. **Corrosion**, v. 53, p. 617–622, 1997.

SCHIFF, H. Mittheilungen Aus Dem Universität Slaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen. **Justus Liebigs Annalen der Chemie**, v. 131, p. 118-119, 1864.

SEIFZDEH, D.; BASHARNAVAZ, H.; BEZAATPOUR, A. A Schiff base compound as effective corrosion inhibitor for magnesium in acidic media. **Materials Chemistry and Physics**, v. 138, p. 794–802, 2014.

SINGH, A. K.; SHUKLA, S. K.; SINGH, M.; QURAIISHI, M. A. Inhibitive effect of ceftazidime on corrosion of mild steel in hydrochloric acid solution. **Materials Chemistry and Physics**, v. 129, p. 68–76, 2011.

SINGH, A.; QURAIISHI, M. A. Piper longum extract as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1584-S1589, 2016.

SINGH, P.; QURAIISHI, M. A. Corrosion inhibition of mild steel using Novel Bis Schiff's Bases as corrosion inhibitor: Electrochemical and Surface measurement. **Measurement**, v. 86, p. 114–124, 2016.

SPENCER, M. J. S.; HUNG, A.; SNOOK, I. K.; YAROVSKY, I. Density functional theory study of the relaxation and energy of iron surfaces. **Surface Science**, v. 513, p. 389–398, 2002.

TAGUCHI, K.; WESTHEIMER, F.H; Catalysis by Molecular Sieves in the Preparation of Ketimines and Enamines. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 36, p. 1570-1752, 1971.

TAKANO, Y.; HOUK, K.N. Benchmarking the Conductor-like Polarizable Continuum Model (CPCM) for Aqueous Solvation Free Energies of Neutral and Ionic Organic Molecules. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 1, p. 70 – 77, 2005.

TANAKA, K.; SHIRAIISHI, R. Clean and efficient condensation reactions of aldehydes and amines in a water suspension medium . **Green Chemistry**, v. 2, p. 272-273, 2000.

TORRES, V. V.; AMADO, R. S.; SÁ, C. F.; FERNANDEZ, T. L.; RIEHL, C. A. S.; TORRES, A. G.; D'ELIA, E. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v.53, p. 2385, 2011.

TORRES, V. V.; RAYOL, V. A.; MAGALHÃES, M.; VIANA, G. M.; AGUIAR, L. C. S.; MACHADO, S. P.; OROFINO, H.; D'ELIA, E. Study of thioureas derivatives synthesized from a green route as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v. 79, p. 108–118, 2014.

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.

VALBON, A.; RIBEIRO, B. F.; SOARES, M. A. F.; OLIVEIRA, M. C. C.; NEVES, M. A.; ECHEVARRIA, A. Extrato de hibisco-colibri como inibidor verde de corrosão do aço-carbono em ácido sulfúrico. **Química nova**. v. 42, p. 797-802, 2019.

VANDERBILT, D. Soft self-consistent pseudopotentials in generalized eigenvalue formalism. **Physical Review B**, v. 41, p.7892–7895, 1990.

VARMA RS, DAHIYA R, KUMAR S. Clay catalyzed synthesis of imines and enamines under solvent-free conditions using microwave irradiation. **Tetrahedron Letters**, v.38, p. 2039–42, 1997.

VASS, A.; DUDA'S, J.; VARMA, R. S. Solvent-free synthesis of *N*-sulfonylimines using microwave irradiation. **Tetrahedron Letters**, v. 40, p. 4951–4954, 1999.

VILLAMIL R. F. V.; CORIO, P.; RUBIM, J. C.; AGOSTINHO, S. M. L. Effect of sodium dodecylsulfate on copper corrosion in sulfuric acid media in the absence and presence of benzotriazole, **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 472, p. 112–119, 1999.

VON SZENTPÁLY, L. Studies on electronegativity equalization. Part 1. Consistent diatomic partial charges. **Journal of Molecular Structure: THEOCHEM**, v. 233, n. C, p. 71–81, 1991.

YU, S.; XIONG, M.; XIE, X.; LIU, Y.; Insertion of Nitriles into Zirconocene 1-aza-1,3-diene Complexes: Chemoselective Synthesis of N-H and N-Substituted Pyrroles. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 53, p. 11596–11599, 2014.

ZAREI, M. An efficient and green method for the synthesis of 2-azetidinones mediated by propylphosphonic anhydride. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, v. 145, p. 1495–1499, 2014.

ZHANG, Q.; HUA, Y.; Corrosion inhibition of aluminum in hydrochloric acid solution by alkylimidazolium ionic liquids. **Materials Chemistry and Physics**. v. 119, p. 57–64, 2010.

ZHONG, M.; LIU, X.; MA, X.; YANG, Z.; Synthesis of $[LAl(\mu-S)2AlL]$ (L = HC(CMeNAr)₂, Ar = 2,6-Et₂C₆H₃) with the insertion of sulfur into the Al–H bonds of $LAlH_2$ and its application in catalysis. **Inorganica Chimica Acta**, v. 464, p. 182–185, 2017.

7 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

7.1 Artigo publicado

RAMOS, N. C.; ECHEVARRIA, A.; VALBON, A.; BORTOLUZZI, A. J.; GUEDES, G. P.; RODRIGUES-SANTOS, C. E. Regioselective synthesis of imines (2-N-amine-3-N-(phenylmethylene)-5-pyridine) in water under microwave irradiation. **Cogent Chemistry**, v. 2, p. 1207863, 2016.

7.2 Comunicação em congresso

VALBON, A.; RODRIGUES-SANTOS, C. E. ; ECHEVARRIA, A. Síntese e Avaliação Teórica e Experimental da Atividade Anticorrosiva de Bis-Bases de Schiff Derivadas da 1,4 - Diaminobutano e Cinamaldeídos. **XI Fórum da Pós-Graduação da UFRRJ**, 2016.

VALNON, A.; RODRIGUES-SANTOS, C. E. ; ECHEVARRIA, A. Synthesis and the Investigation of Anticorrosive Activity of Bis-Schiff Bases on Carbon Steel in Acidic Medium. **XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica**, 2017.

VALBON, A.; RODRIGUES-SANTOS, C. E.; ECHEVARRIA, A. Bis-bases de Schiff como inibidores de corrosão em meio ácido. **42 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, 2019.

CAPÍTULO III: O PVP como Inibidor da **Corrosão do Aço Carbono em Meio Ácido**

RESUMO

Os polímeros têm recebido considerável atenção por substituir outros inibidores de corrosão sintéticos (corrosivos inorgânicos e orgânicos), uma vez que muitos não são tão tóxicos para o meio ambiente, além de serem mais baratos. A polivinilpirrolidona (PVP) foi estudada devido à sua aplicabilidade, solubilidade, toxicidade muito baixa, custo e eficiência na inibição de corrosão contra metais, como zinco, alumínio, aço inoxidável e outros. A atividade anticorrosiva do PVP com 40000 g/mol foi testada contra aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L⁻¹ e avaliada por técnicas eletroquímicas: Polarização Potenciodinâmica (PP), Resistência de Polarização Linear (LPR) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS). A eficiência máxima foi de 90% e 89% no EIS e LPR, respectivamente, na concentração de 1,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹. O mecanismo de adsorção foi coerente com o modelo da isoterma de Langmuir. A morfologia da superfície do aço carbono corroído, na presença e ausência do PVP, foi visualizada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) confirmando o efeito anticorrosivo.

Palavras-chave: Polivinilpirrolidona, EIE, Microscopia eletrônica de varredura.

ABSTRACT

Polymers have received considerable attention for replacing synthetic inorganic and organic anti-corrosion inhibitors since they are not as toxic for the environment, besides being cheaper. Polyvinylpyrrolidone (PVP) has been studied due to its applicability, solubility, very low toxicity, cost and efficiency in corrosion inhibition against metals, such as zinc, aluminum, stainless steel, and others. Its anti-corrosion activity with 40000 g mol⁻¹ was tested against AISI 1020 carbon steel in 0.5 mol L⁻¹ HCl, and evaluated by electrochemical techniques: Potentiodynamic Polarization (PP), Linear Polarization Resistance (LPR), and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). The maximum efficiency was 90% and 89% in EIS and LPR, respectively, at concentration of 1.0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹. The adsorption mechanism was coherent with Langmuir isotherm model. The morphology of the corroding carbon steel surface, in the presence and absence of the PVP, was visualized using Scanning Electron Microscopy (SEM).

Keywords: Polyvinylpyrrolidone, EIS, Scanning Electron Microscopy

1 INTRODUÇÃO

Inibidores de corrosão que não impactam negativamente o meio ambiente têm recebido atenção especial nos últimos anos, pois podem substituir várias substâncias orgânicas e inorgânicas que apresentam alta toxicidade ambiental e um custo muito alto.

Com isso, alguns polímeros têm sido amplamente estudados como inibidores de corrosão, devido ao seu baixo custo e boa eficiência de inibição (AL JUHAIMAN; MUSTAFA; MEKHAMER, 2012; BAN, et al., 2014; UMOREN, 2009; AL JUHAIMAN, 2016; UMOREN & EDUOK, 2016; KARTHIKAISELVI & SUBHASHINI, 2017).

1.1 Polivinilpirrolidona (PVP)

A polivinilpirrolidona (PVP) (Figura 29) é um polímero que foi patenteado em 1939 por W. Repp e desde então tem sido um composto muito estudado para diversos fins. Em condições normais de temperatura e pressão se apresenta na forma de pó branco e, quimicamente pertence a classe das lactamas poliméricas que pode ter o peso molecular variável de 2500 – 1200000 g/mol (JULINOVÁ; VANHAROVÁ; JURCA, 2018).

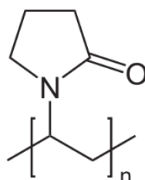


Figura 29: Estrutura química do PVP.

Inicialmente, o PVP foi utilizado na segunda guerra mundial como um substituto para plasma sanguíneo. Porém, após estudos comprovarem que dependendo do peso molecular o polímero não seria metabolizado pelo organismo e, conseqüentemente tornava-se tóxico para o corpo humano. Por esse motivo, após a guerra o PVP deixou de ser usado para esse fim. Atualmente, o PVP, de menor peso molecular, é largamente utilizado na indústria farmacêutica e alimentícia, pois sua toxicidade é extremamente baixa quando ingerido via oral (JULINOVÁ; VANHAROVÁ; JURCA, 2018).

No segmento da química de materiais o PVP também é objeto de estudo há muitos anos, devido à sua fácil aplicabilidade, solubilidade, toxicidade muito baixa, com destaque para utilização como inibidores de corrosão para metais como zinco, ferro, aço carbono e aço inoxidável (UMOREN, 2009).

1.2 Polivinilpirrolidona (PVP) como inibidor de corrosão

Mostafa et al. (1985) relataram em seus estudos com PVP 1000, PVP 24500, PVP 40000 como inibidores de corrosão do zinco em H_2SO_4 1 mol L^{-1} , que apresentaram eficiências de 91%, 86% e 84%. respectivamente, com o polímero na concentração de 0,1 mol L^{-1} (MOSTAFA; ABDEL-WAHAAB; MABROUCK, 1986).

Em 1995, Janguo & Schweinsberg estudaram o PVP 10000 para aço carbono em meio de ácido fosfórico 7 mol L^{-1} e observaram uma eficiência máxima de 89% na concentração de $5,0 \times 10^{-5}$ mol L^{-1} (JTANGUO; LIN; SCHWEINSBERG, 1995).

O PVP 1000 e PVP 40000 foram investigados por Khaled (2010) em aço inox 316L em água contendo 1 mg L^{-1} de FeCl_3 e gotas de H_2SO_4 e, estes apresentaram eficiência de 42% ($1,0 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}) e 96,7% ($5,0 \times 10^{-3}$ mol L^{-1}), respectivamente (KHALED, 2010).

Umoren (2011) estudou o PVP 44000 na concentração de $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ em aço carbono em solução de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e apresentou eficiência de 67% (UMOREN, 2011).

Al Juhaiman et al. (2012) reportaram a eficiência do PVP 8000 na concentração de $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para aço carbono em NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, que teve como eficiência máxima 44% (BAN, et al., 2014). Recentemente, Al Juhaiman (2016) relatou uma eficiência de 89,5% de para o PVP 8000 na concentração de $1,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ para o aço carbono em meio de HCl 2 mol L^{-1} (AL JUHAIMAN, 2016)

Dado o grande interesse no estudo da PVP como agente anticorrosivo e o escasso número de trabalhos utilizando ácido clorídrico, neste trabalho de tese estudou-se o efeito anticorrosivo do PVP 40000 frente ao aço carbono AISI 1020 em HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

2 OBJETIVO GERAL

- Avaliar o potencial anticorrosivo do PVP 40000 frente a aço carbono em meio de ácido clorídrico.

2.1 Objetivos específicos

- Avaliar a atividade anticorrosiva do PVP 40000 através das técnicas eletroquímicas de espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE), resistência de polarização linear (RPL) e polarização potenciodinâmica (PP) frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.
- Calcular os parâmetros termodinâmicos (constante de adsorção e energia livre de Gibbs).
- Avaliar usando a microscopia eletrônica de varredura o efeito anticorrosivo do PVP em aço carbono em meio de ácido clorídrico.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos

- Balança analítica da marca Ohaus
- Potenciostato Autolab modelo PGSTAT 302N Potenciostat/Galvanostat
- Microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca HITACHI, modelo TM 3000
- Equipamento para obtenção de água com qualidade Milli-Q foi da marca MILLI-Q ADVANTAGE A10.

3.2 Solventes e reagentes

- O etanol 95% utilizado foi obtido junto a Neon em grau P.A.
- O ácido clorídrico utilizado foi, também, da marca Neon.
- O PVP utilizado, de peso molecular 40000, foi da marca Sigma Aldrich.
- A água para o preparo das soluções foi de qualidade Milli-Q

3.3 Preparo de soluções

A solução sem a adição do PVP, branco foi preparada com HCl 0,5 mol L⁻¹ usando água Milli-Q. Cinco soluções de PVP foram preparadas com diferentes concentrações: 1,0 x 10⁻⁷, 5,0 x 10⁻⁸, 2,5 x 10⁻⁸, 5,0 x 10⁻⁹, 1,0 x 10⁻⁹ mol L⁻¹, na presença de HCl 0,5 mol L⁻¹.

3.4 Avaliação anticorrosiva

3.4.1 Ensaios Eletroquímicos

Os ensaios foram realizados em cela com 3 eletrodos sendo o eletrodo de referência em Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o contra eletrodo de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial de 0,8 cm². Os ensaios foram realizados a 25 °C. Inicialmente, foi testada a solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ (branco) e, em seguida, foram testadas as soluções contendo os inibidores em diferentes concentrações de PVP.

Antes da imersão do eletrodo de trabalho na solução, a superfície do eletrodo foi preparada utilizando lixas com granulometria até 1200. Finalmente, foram desengordurados com etanol, lavados com água destilada e secos. Os testes foram realizados em meio aerado utilizando o Autolab Potentiostat / Galvanostat modelo PGSTAT 302N e analisados com o software NOVA 1.9 (VALBON; NEVES; ECHEVARRIA, 2017).

Os parâmetros utilizados nos métodos eletroquímicos de EIE, RPL e PP, assim como as equações utilizadas para calcular as eficiências de inibição são idênticos aos relatados no CAPÍTULO II.

3.4.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As amostras de aço carbono de 4,0 x 4,0 x 0,1 cm foram lixadas com lixa de 280, 600, 1200 mesh, desengorduradas com álcool etílico, lavadas com água destilada, secas e imersas em 0,5 mol L⁻¹ de HCl na ausência (branco) e presença do PVP 40000 por 3 horas em temperatura ambiente. As amostras foram removidas, lavadas com água destilada, etanol e secas. As medições foram realizadas usando o microscópio de mesa HITACHI TM 3000 (VALBON; NEVES; ECHEVARRIA, 2017).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Potencial de circuito aberto (OCP)

Os valores do potencial de circuito aberto, OCP, foram estabilizados após 40 minutos, entretanto as medidas foram realizadas após 60 minutos, os gráficos podem ser observados na Figura 30. Após a estabilização do OCP, os testes de EIS, LPR e PP foram realizados contra aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L⁻¹ na presença e ausência de PVP 40000.

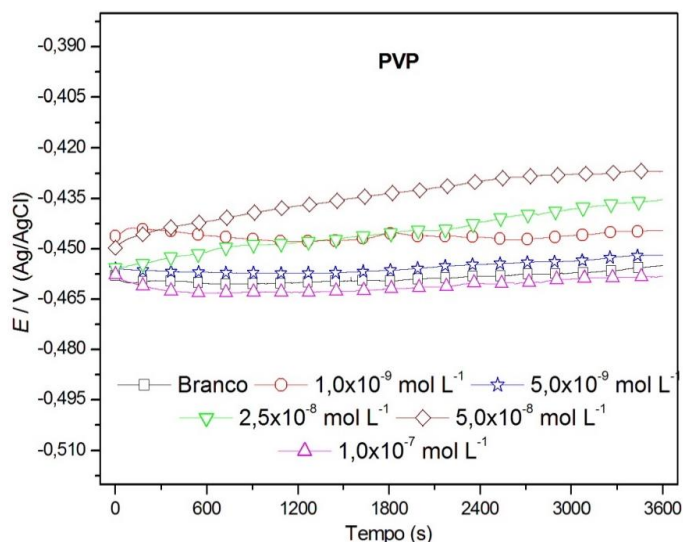


Figura 30: Gráficos de OCP obtidos para Branco e PVP.

4.2 Polarização potenciodinâmica (PP)

A Figura 31 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica do aço carbono em solução de HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ na ausência e na presença de PVP 40000, em cinco concentrações, $1,0 \times 10^{-9}$, $5,0 \times 10^{-9}$, $2,5 \times 10^{-8}$, $5,0 \times 10^{-8}$ e $1,0 \times 10^{-7}$. Os gráficos de $\log i$ (densidade de corrente) versus E (potencial de corrosão) podem ser observados na Figura 31.

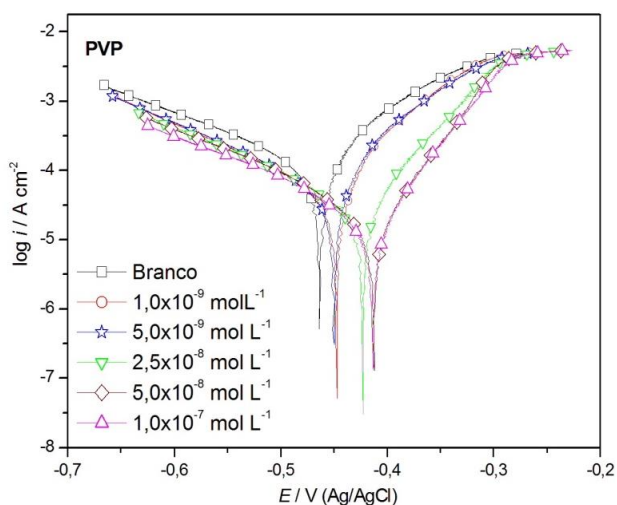


Figura 31: Curvas de polarização potenciodinâmica obtidas na ausência e presença do PVP 40000, para o aço carbono AISI 1020 em HCl $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Como observado na Figura 31, há uma diminuição na densidade de corrente (i) quando a concentração de PVP aumenta tanto na porção catódica como na anódica, com um notável deslocamento do E_{corr} na direção anódica. Esses resultados indicam que o PVP 40000 atuou como um inibidor de tipo misto com tendência anódica, o que retarda a dissolução do metal e o processo catódico (VALBON; NEVES; ECHEVARRIA, 2017). Os parâmetros eletroquímicos são mostrados na Tabela 31.

Tabela 31: Parâmetros de polarização potenciodinâmica do aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência e presença de PVP 40000.

Inibidor	C_{inib} (mol L ⁻¹)	E_{corr} vs. Ag/AgCl (mV)	j_{corr} (mA cm ⁻²)	β_a (mV dec ⁻¹)	$-\beta_c$ (mV dec ⁻¹)	Θ	EI_{PP} (%)
Branco	-	-464	0,165	205	76	-	-
	1,0x10 ⁻⁹	-449	0,069	147	47	0.58	58
	5,0x10 ⁻⁹	-451	0,061	147	51	0.63	63
PVP	2,5x10 ⁻⁸	-424	0,038	160	61	0.77	77
	5,0x10 ⁻⁸	-413	0,019	106	51	0.88	88
	1,0x10 ⁻⁷	-414	0,018	116	52	0.89	89

4.3 Resistência de polarização linear (RPL)

A resistência da polarização linear para ao aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ foi avaliada na presença e na ausência do PVP 40000. A Tabela 32 mostra os valores da resistência a polarização (R_p) e a eficiência de inibição da corrosão (EI_{RPL}), que aumentou com o aumento da concentração do inibidor, assim como no caso da polarização potenciodinâmica.

Tabela 32: Parâmetros de LPR para aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência e presença de PVP 40000.

Inibidor	C_{inib} (mol L ⁻¹)	R_p (Ω cm ²)	Θ	EI_{LPR} (%)
Branco	-	190,49	-	-
	1,0x10 ⁻⁹	452,94	0,5794	58
	5,0x10 ⁻⁹	450,00	0,5767	58
PVP	2,5x10 ⁻⁸	815,11	0,7663	77
	5,0x10 ⁻⁸	1533,50	0,8758	88
	1,0x10 ⁻⁷	1733,00	0,8901	89

4.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIE)

A Figura 32 mostra os gráficos de Nyquist relacionados às medições feitas para aço carbono em meio de HCl 0,5 mol L⁻¹, na presença e na ausência de PVP 40000 em diferentes concentrações. As curvas ajustadas obtidas pelo circuito [R (RQ)] também podem ser observadas na Figura 32. Os semicírculos obtidos aumentaram com o aumento da concentração, resultando assim, no aumento da eficiência da inibição da corrosão, pois quanto maior o semicírculo, maior a eficiência de inibição da corrosão.

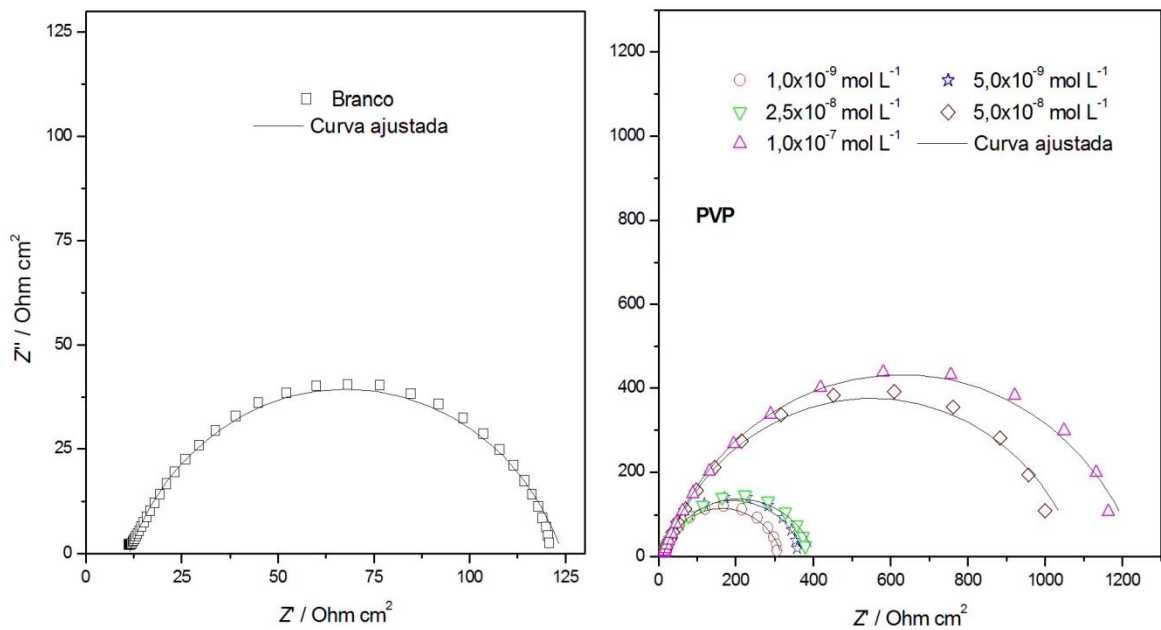


Figura 32: Gráficos de Nyquist obtidos na ausência e na presença PVP 40000 respectivamente, para o aço carbono AISI 1020 em HCl 1 mol L⁻¹.

A interseção desse semicírculo com o eixo Z_{real} em altas frequências fornece um valor para a resistência da solução (R_s), em baixas frequências, foi calculada uma resistência de transferência de carga (R_{ct}) a partir da diferença nos valores de impedância nas frequências mais baixas e mais altas. Os gráficos de Nyquist apresentaram um único loop capacitivo e, apenas uma constante de tempo no gráfico de Bode, indicando que o processo foi controlado pelo fenômeno da transferência de carga. A Figura 33 mostra os gráficos de Bode.

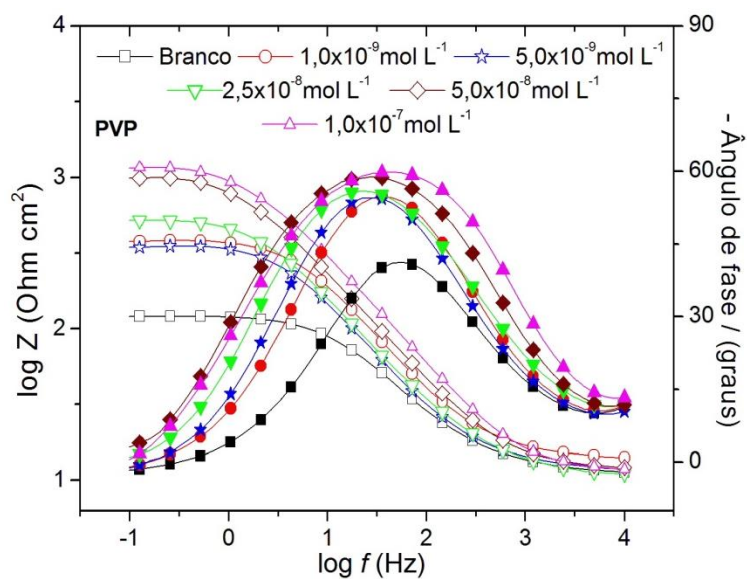


Figura 33: Gráficos de Bode obtidos na ausência e na presença de PVP 40000, para o aço carbono AISI 1020 em HCl 1 mol L⁻¹.

O grau de superfície de cobertura (θ) é proporcional à eficiência de inibição da corrosão e, é calculado usando os valores de R_{ct} (resistência de transferência de carga) que. A equação 1 possibilita o cálculo dos valores de θ :

$$\theta = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \quad (1)$$

onde R_{ct} e R_{ct}^0 são as resistências de transferência de carga na presença e na ausência do inibidor, respectivamente, obtidas pela EIE.

De acordo com os resultados obtidos pela EIE, o semicírculo capacitivo mais adequado para essa medida, na presença e na ausência de inibidor, foi ajustado através do circuito equivalente [R (RQ)], mostrado na Figura 34 (ITUEN, et al., 2016; MISHRAA, et al., 2015; ANSARI & QUARAISHI, 2014).

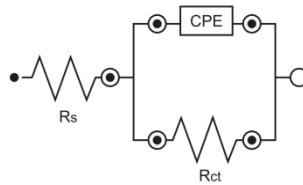


Figura 34: Modelo de circuito equivalente [R(RQ)] usado para ajustar os dados experimentais da EIE.

O elemento de fase constante (CPE) é representado pela equação 2:

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1} (jw)^{-n} \quad (2)$$

onde Y_0 é a magnitude do CPE, n é a mudança de fase, j é a unidade imaginária e w é a frequência angular.

A capacitância de camada dupla (C_{dl}) derivada dos parâmetros do CPE e, pode ser calculada pela equação 3:

$$C_{dl} = Y_0 (2\pi f_{max})^{n-1} \quad (3)$$

onde f_{max} é a frequência na qual o componente imaginário da impedância é máximo.

Os parâmetros obtidos pela técnica EIE são mostrados na Tabela 33.

Tabela 33: Parâmetros de EIE para aço carbono AISI 1020 em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹ na ausência e presença de PVP 40000.

Inibidor	C_{inh} (mol L ⁻¹)	OCP/ Ag/AgCl (mV)	R_{ct} (Ω cm ²)	n	Y_0 (μ Mho cm ⁻²)	f_{max} (Hz)	C_{dl} (μ F cm ⁻²)	θ	EI_{EIS} (%)
Branco	-	-460	120,65	0.776	221	13,89	81,21	-	-
	1,0x10 ⁻⁹	-463	304,24	0.819	143	5,42	75,49	0,6034	60
	5,0x10 ⁻⁹	-459	353,93	0.807	150	4,29	79,42	0,6591	66
PVP	2,5x10 ⁻⁸	-444	378,95	0.778	175	5,42	79,97	0,6816	68
	5,0x10 ⁻⁸	-423	999,08	0.777	126	1,67	74,54	0,8792	88
	1,0x10 ⁻⁷	-422	1156,46	0.781	93	1,67	55,54	0,8957	90

Na Tabela 33, observa-se que os valores de R_{ct} aumentam com o aumento da concentração do inibidor. Isso ocorre devido à maior adsorção das moléculas inibidoras na superfície do metal, ocupando sítios eletroativos, dificultando o início do processo de corrosão (FERNANDES, et al., 2019; QIANG, et al., 2016; BARREIRA et al. 2004).

Conforme mostrado na Tabela 33, foi observada uma diminuição dos valores de C_{dl} com o aumento da concentração de inibidor, refletindo a redução da constante dielétrica local. Este fato é atribuído à adsorção de moléculas inibidoras na superfície do metal, substituindo as moléculas de água previamente adsorvidas (MURMU, et al., 2019).

É importante destacar que os valores de eficiência de inibição obtidos pela técnica de PP e RPL apresentaram correlação com os valores obtidos nos ensaios de EIE, nos quais o aumento de eficiência foi observado com o aumento da concentração do PVP 40000. As eficiências observadas foram 89%, 89% e 90% na maior concentração (1,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹) para as técnicas de PP, RPL e EIE, respectivamente.

4.5 Fenômeno de adsorção

O mecanismo de adsorção do PVP 40000 sobre a superfície metálica foi investigado e modelado pela isoterma de Langmuir através da equação 4 (VALBON; NEVES; ECHEVARRIA, 2017; TORRES et al., 2014). A Figura 35 mostra o gráfico para isoterma de Langmuir.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (4)$$

onde C_{inh} é a concentração do inibidor, θ é o grau de cobertura da superfície e K_{ads} é a constante de equilíbrio de adsorção.

A energia livre padrão de adsorção (ΔG_{ads}^0) foi calculada pela equação 5 (VALBON; NEVES; ECHEVARRIA, 2017; TORRES et al., 2014).

$$\Delta G_{ads}^0 = -RT \ln(55.55 K_{ads}) \quad (5)$$

onde R é a constante universal dos gases (8,31 J K⁻¹ mol⁻¹), T é a temperatura (K) e 55,55 é a concentração molar (mol L⁻¹) da água na solução.

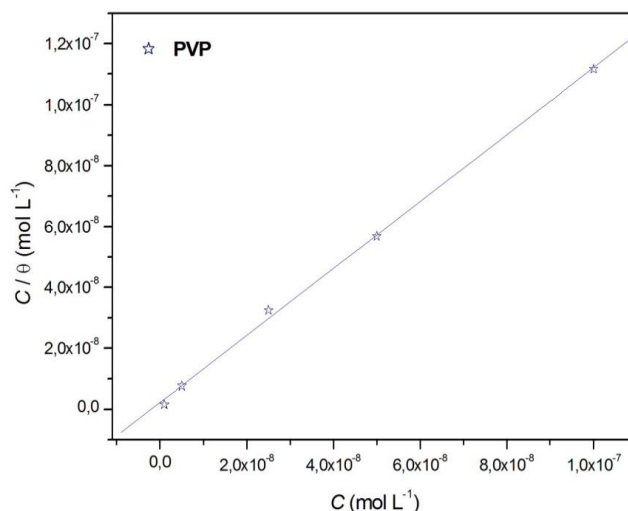


Figura 35: Gráfico da isoterma de Langmuir para o PVP 40000 adsorvido em aço carbono AISI 1020 em HCl 0.5 mol L⁻¹.

Os parâmetros termodinâmicos obtidos neste estudo indicaram $K_{ads} = 2,32 \times 10^{+9} \text{ L mol}^{-1}$ e o valor de $\Delta G_{ads}^0 = -59,18 \text{ kJ mol}^{-1}$. A inclinação (1,09) e o coeficiente de correlação linear (0,9993) foram próximos da unidade, caracterizando o modelo de isoterma de Langmuir adequado ao fenômeno da adsorção (VALBON; NEVES; ECHEVARRIA, 2017; TORRES et al., 2014; ALBUQUERQUE; DE OLIVEIRA; ECHEVARRIA, 2017; AHAMAD; PRASAD; QURAIISHI, 2010; BEHPOUR, et al., 2010; BISWAS; PAL; UDAUABHANU, 2015). O valor negativo da energia livre de adsorção revelou a espontaneidade de seu processo. Além disso, quanto maior a constante de equilíbrio de adsorção, mais estável a camada do inibidor adsorvida na superfície do aço (HEGAY & AIAD, 2015; TORRES, et al., 2014).

4.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As imagens que mostram os resultados obtidos utilizando a microscopia eletrônica de varredura para as amostras de aço carbono após imersão de 3 horas em HCl 0,5 mol L⁻¹, na presença e na ausência (em branco) do PVP 40000 na concentração de $1,0 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, podem ser observadas na Figura 36.

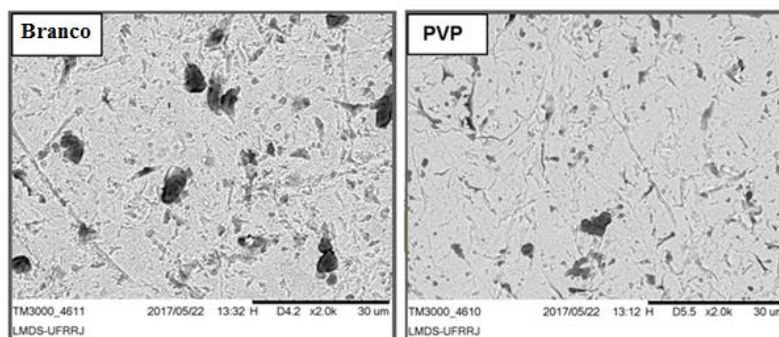


Figura 36: Imagens de MEV (2000x) para o aço carbono AISI 1020 em ausência (Branco) e presença de PVP 40000 após imersão de 3 horas em HCl 0,5 mol L⁻¹.

A formação de corrosão foi observada claramente na superfície do aço carbono nos dois casos, provavelmente devido à presença de íons cloreto (ANSARI; QURAIISHI; SINGH, 2014). No entanto, é possível observar que a corrosão foi atenuada na presença de PVP 40000, o que está relacionado à adsorção do inibidor orgânico na superfície que bloqueia os sítios metálicos, inibindo o processo corrosivo (VALBON; NEVES; ECHEVARRIA, 2017; BISWAS; PAL; UDAYABHANU, 2015)

4.7 Comparação com a literatura

Os resultados da eficiência de inibição do PVP 40000 obtidos neste estudo foram confrontados com os descritos na literatura para verificar sua relevância, embora em condições diferentes. Os dados da literatura foram compilados e podem ser observados na Tabela 34.

Tabela 34: Dados experimentais de eficiência de inibição, meio corrosivo, concentração, tipo de metal e técnica utilizada relatados na literatura sobre o polímero de PVP.

PVP	Agente corrosivo	C_{inib} (mol L ⁻¹)	Metal	Técnica	EI (%)	Referência
PVP 8000	0,1 mol L ⁻¹ NaCl	$2,5 \times 10^{-4}$	Aço carbono	EIE PP	36,5 44,0	[2]
PVP 8000	2 mol L ⁻¹ HCl	$1,0 \times 10^{-3}$	Aço carbono	EIE PP	86,5 89,5	[4]
PVP 10000	7 mol L ⁻¹ H ₃ PO ₄	$5,0 \times 10^{-5}$	Aço carbono	Perda de massa	89,0	[8]
PVP 10000	Água + 1mg L ⁻¹ FeCl ₃ + gotas de H ₂ SO ₄	$1,0 \times 10^{-2}$	Aço inox 316L	PP	42,7	[9]
PVP 45000	Água + 1mg L ⁻¹ FeCl ₃ + gotas de H ₂ SO ₄	$1,0 \times 10^{-2}$	Aço inox316L	PP	96,9	[9]
PVP 44000	0,5 mol L ⁻¹ H ₂ SO ₄	$1,0 \times 10^{-4}$	Aço carbono	Perda de massa	67,0	[10]
PVP 40000	0,5 mol L ⁻¹ HCl	$1,0 \times 10^{-7}$	Aço carbono AISI 1020	EIE RPL PP	90,0 89,0 89,0	Este estudo

O valor máximo de eficiência de inibição obtido neste trabalho foi de 90%, por EIS, usando a concentração de $1,0 \times 10^{-7}$ mol L⁻¹ de PVP 40000 em solução de HCl 0,5 mol L⁻¹. Nenhum estudo com condições experimentais idênticas foi encontrado na literatura, no entanto, é perceptível que, o PVP 40000 apresenta uma boa eficiência de inibição quando comparado com os resultados relatados na literatura, mesmo estando em condições experimentais distintas.

5 CONCLUSÕES

O PVP 40000 atuou como um bom inibidor de corrosão do aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L⁻¹, mostrando eficiências máximas de 90% e 89%, 89% em baixa concentração (1,0 x 10⁻⁷ mol L⁻¹), medidas por EIR e RPL e PP, respectivamente. Um aumento de semicírculo foi observado nos gráficos de Nyquist em função do aumento da concentração do inibidor. As curvas de PP mostraram que o PVP 40000 pode ser classificado como um inibidor misto com tendência para a região anódica. A adsorção na superfície do metal foi observada de acordo com a isoterma de adsorção de Langmuir. Finalmente, o alto valor da constante de adsorção e alto valor negativo da energia livre de Gibbs indicaram que o PVP 40000 adsorve fortemente sobre o aço carbono e que esse processo é favorável.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABD EL-LATEEF, H. M. Experimental and computational investigation on the corrosion inhibition characteristics of mild steel by some novel synthesized imines in hydrochloric acid solutions. **Corrosion Science**.v. 92, p. 104-117, 2015.

AHAMAD, I.; PRASAD, R.; QURAIISHI, M. A. Thermodynamic, electrochemical and quantum chemical investigation of some Schiff bases as corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solutions. **Corrosion Science**. v. 52, p. 933-942, 2010.

AL JUHAIMAN, L. A. Polyvinyl pyrrolidone as a corrosion inhibitor for carbon steel in HCl. **International Journal of Electrochemical Science**. v. 11, p. 2247-2262, 2016.

AL JUHAIMAN, L. A.; MUSTAFA, A. A.; MEKHAMER, W. K.; Polyvinyl pyrrolidone as a green corrosion inhibitor of carbon steel in alkaline solutions containing NaCl. **International Journal of Electrochemical Science**. v. 7, p. 8578-8596, 2012.

ALBUQUERQUE, M. A.; DE OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A.; Anticorrosive Activity of 2-Hydroxybenzaldehyde- thiosemicarbazone for AISI 1020 Carbon Steel in Acid Medium. **International Journal of Electrochemical Science**. v. 12, p. 852-860, 2017.

ANSARI, K. R.; QURAIISHI, M. A.; Bis-Schiff bases of isatin as new and environmentally benign corrosion inhibitor for mild steel. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v. 20, p. 2819-2829, 2014.

ANSARI, K. R.; QURAIISHI, M. A.; SINGH, A. Schiff's base of pyridyl substituted triazoles as new and effective corrosion inhibitors for mild steel in hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**. v. 79, p. 5-15, 2014.

BAN, C.; HE Y.; SHAO, X.; WANG, Z. Effects of polymer corrosion inhibitor on widening etch tunnels of aluminium foil for capacitor. **Corrosion Science**. v. 78, p. 7-12, 2014.

BARREIRA, S. V. P.; GARCIA-MORALES, V.; PEREIRA, C. M.; MANZANARES, J. A.; SILVA, F. Electrochemical impedance spectroscopy of polyelectrolyte multilayer modified electrodes. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 17973–17982, 2004.

BEHPOUR, M.; GHOREISHI, S. M.; MOHAMMADI, N.; SOLTANI, N.; SALAVATI-NIASARI, M. Investigation of some Schiff base compounds containing disulfide bond as HCl corrosion inhibitors for mild steel. **Corrosion Science**.v. 52, p. 4046-4057, 2010.

BIN, X.; YAN, J.; XUEQIONG, Z.; XIAODONG, J.; WENZHONG, Y.; YIZHONG, C.; Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition performance of 4-amino-N,N-di- (2-pyridylmethyl)aniline on mild steel in hydrochloric acid, **RSC Advance**. v.5, p. 56049, 2015.

BISWAS, A.; PAL, S.; UDAYABHANU, G. Experimental and theoretical studies of xanthan gum and its graft co-polymer as corrosion inhibitor for mild steel in 15% HCl. **Applied Surface Science**, v. 353, p. 173-183, 2015.

FERNANDES, C. M.; ALVAREZ, L. X.; SANTOS, N. E.; BARRIOS, A. C. M.; PONZIO, E. A. Green synthesis of 1-benzyl-4-phenyl-1H-1,2,3-triazole, its application as corrosion inhibitor for mild steel in acidic medium and new approach of classical electrochemical analyses. **Corrosion Science**, v. 149, p. 185–194, 2019.

GOULART, C. M.; ESTEVES-SOUZA, A.; MARTINEZ-HUITLE, C. A.; RODRIGUES CJF, MACIEL MAM, ECHEVARRIA A. Experimental and theoretical evaluation of semicarbazones and thiosemicarbazones as organic corrosion inhibitors. **Corrosion Science**. v. 67, p. 281-291, 2013.

HEGAZY, M. A.; AIAD, I. 1-Dodecyl-4-(((3-morpholinopropyl)imino) methyl)pyridine-1-ium bromide as a novel corrosion inhibitor for carbon steel during phosphoric acid production, **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**.v. 31, p. 91-99, 2015.

ITUEN, E.; JAMES, A.; AKARANTA, O.; SUN, S.; Eco-friendly corrosion inhibitor from Pennisetum purpureum biomass and synergistic intensifiers for mild steel. **Chinese Journal of Chemical Engineering**. v. 24, p.1442-1447, 2016.

JTANGUO, Y.; LIN, W.; SCHWEINSBERG, D. P. Polyvinylpyrrolidone and polyethylenimine as inhibitors for the corrosion of a low carbon steel in phosphoric acid. **Corrosion Science**. v. 37, p. 975-985, 1995.

KARTHIKAISELVI, R.; SUBHASHINI, S.; The water soluble composite poly(vinylpyrrolidone-methylaniline): A new class of corrosion inhibitors of mild steel in hydrochloric acid media. **Arabian Journal of Chemistry**. v. 10, p. S627-S635, 2017.

KHALED, M. M. The effect of molecular weight on the corrosion protection properties of polyvinylpyrrolidone polymers on stainless steel. **Arabian Journal for Science and Engineering**. v. 37, p. 29-39, 2010.

MISHRA, M.; TIWARI, K.; SINGH, A. K.; SINGH, V. P. Versatile coordination behaviour of a multi-dentate Schiff base with manganese(II), copper(II) and zinc(II) ions and their corrosion inhibition study. **Inorganica Chimica Acta**. v. 425, p. 36-45, 2015.

MOSTAFA, A. E. K. B.; ABDEL-WAHAAB, S. M.; MABROUK, E. S. M. The corrosion behaviour of zinc metal in acidic solutions of polyvinylpyrrolidones and polyvinylpyridines. **Surface Coatings Technology**. v. 27, p. 317-324, 1986.

MURMU, M.; SAHA, S. K.; MURMU, N. C.; BANERJEE, P. Effect of stereochemical conformation into the corrosion inhibitive behaviour of double azomethine based Schiff bases on mild steel surface in 1 mol L⁻¹ HCl medium: An experimental, density functional theory and molecular dynamics simulation study. **Corrosion Science**, v. 146, n. August 2017, p. 134–151, 2019.

QIANG, Y.; ZHANG, S.; XU, S.; LI, W. Experimental and theoretical studies on the corrosion inhibition of copper by two indazole derivatives in 3.0% NaCl solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 472, p. 52–59, 2016.

TORRES, V. V.; RAYOL, V. A.; MAGALHÃES, M.; VIANA, G. M.; AGUIAR, L. C. S.; MACHADO, S. P.; OROFINO, H.; D'ELIA, E.; Study of thioureas derivatives synthesized from a green route as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution. **Corrosion Science**. v. 79, p.108-118, 2014.

UMOREN, S. A. Corrosion inhibition of aluminum alloy 3SR in HCl by polyvinylpyrrolidone and polyacrylamide: Effect of molecular structure on inhibition efficiency. **Surface Review and Letter**. v. 16, p. 831-844, 2009.

UMOREN, S. A. Synergistic inhibition effect of polyethylene glycol–polyvinyl pyrrolidone blends for mild steel corrosion in sulphuric acid medium. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 119, p. 2072-2084, 2011.

UMOREN, S. A.; EDUOK, UM. Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: A review. **Carbohydrate Polymers**. v. 140, p. 314-341, 2016.

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.

7 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

7.1 Artigo publicado

VALBON, A.; NEVES, M. A.; ECHEVARRIA, A. Anticorrosive Effect of PVP 40000 Against AISI 1020 Carbon Steel in HCl. **Materials Research**, v. 21, p. e20170847, 2018.

**CAPÍTULO IV: O Hibisco-colibri como
**Inibidor Verde da Corrosão do Aço
Carbono em Meio Ácido****

RESUMO

O extrato hidroalcoólico foi preparado das partes aéreas da espécie *Malvaviscus arboreus* (*Malvaceae*), popularmente conhecidas como hibisco-colibri no Brasil, para a investigação de seu efeito anticorrosivo frente ao aço carbono em meio ácido. Inicialmente, o extrato foi investigado por espectroscopia no infravermelho e RMN para indicação das possíveis classes de metabólitos especiais presentes. A classe de produtos naturais contendo um esqueleto de porfirina e unidades de pirrol foram determinadas pelos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C , indicando assim, a capacidade de mostrar efeito anticorrosivo. Portanto, o extrato de *M. arboreus* foi examinado como um inibidor de corrosão para o aço carbono AISI 1020 em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , utilizando a técnica de perda de massa (gravimétrica). Os resultados mostraram boa eficiência de inibição da corrosão, tanto com a variação do tempo quanto da temperatura. A eficiência máxima observada a 500 ppm foi de 97,5%, nos tempos de 3 h, 24 h e 48 h. A morfologia da superfície foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV), através da qual foi observada maior homogeneidade na presença do extrato de *M. arboreus*. O extrato hidroalcoólico de hibisco-colibri pode ser considerado um agente verde eficiente na prevenção da corrosão.

Palavras-chave: *Malvaviscus arboreus*; inibidor de corrosão; inibidor ecofriendly.

ABSTRACT

For this work, a hydroalcoholic extract was prepared from the aerial parts of the *Malvaviscus arboreus* (*Malvaceae*) species, popularly known as *hibisco-colibri* in Brazil and then, investigated by infrared and NMR spectroscopy. A class of special metabolites containing a porphyrin skeleton and pyrrole units was determined by typical absorption spectra, mainly ^1H and ^{13}C NMR, thus indicating the capability of showing anti-corrosion effect. Therefore, the *M. arboreus* extract was examined as a corrosion inhibitor for AISI 1020 carbon steel in H_2SO_4 1 mol L^{-1} , using a mass loss (gravimetric) technique. Results showed good corrosion inhibition efficiency, at both time and temperature variation. The maximum efficiency observed at 500 ppm was 97.5%, at 3 h, 24 h and 48 h. The surface morphology was analyzed by scanning electron microscopy (SEM), through which a higher homogeneity was observed in the presence of the *M. arboreus* extract. The hydroalcoholic extract of *hibisco-colibri* can be considered an efficient green agent for preventing corrosion.

Keywords: *Malvaviscus arboreus*; corrosion inhibitor; ecofriendly inhibitor.

1. INTRODUÇÃO

1.1 Extratos vegetais

A pesquisa no campo de inibidores de corrosão tem levado em consideração a redução de custos de produção, o aumento da eficiência e a utilização de inibidores ecologicamente corretos (*eco-friendly*). Com isso, a investigação visando a utilização de extratos vegetais ou produtos naturais isolados na inibição da corrosão surgiu, no início deste século, como uma alternativa para minimizar o impacto ambiental causado pelas indústrias (GARAI, et al., 2012; UMOREN & EDUOK, 2016; HU, et al., 2016).

Diversas espécies vegetais são ricas em substâncias contendo anéis aromáticos, insaturações, átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre, capazes de interagir e até se complexar com metais possibilitando a redução dos processos corrosivos. As principais classes presentes nos extratos incluem os ácidos orgânicos, as quinonas, os flavonoides, as catequinas, terpenóides, alcaloides, além de aminoácidos, proteínas, polissacarídeos e vitaminas que não tem efeitos adversos significativos sobre os organismos vivos e o meio ambiente (COSTA, et al., 2015; MARI; BAUTISTA-BAÑOS; SIVAKUMAT, 2016).

1.2 Extratos vegetais como inibidores de corrosão

Devido ao baixo custo, natureza renovável, biodegradabilidade e facilidade de aplicação, vários extratos vegetais têm sido investigados quanto aos efeitos anticorrosivos.

O extrato aquoso da borra de café (Figura 37) descrito por Torres et al. (2011), apresentou eficiência máxima de 97% de inibição da corrosão, utilizando 400 ppm de extrato em meio de HCl 1 mol L⁻¹ frente ao aço-carbono (TORRES, et al., 2011).



Figura 37: Borra do café (Disponível em: <https://lar-natural.com.br/como-usar-borra-de-cafe-como-fertilizante/>).

Ostovari et al. (2009), obteve 92% de eficiência de inibição da corrosão utilizando extrato aquoso de henna (*Lawsonia inermis*) (Figura 38) na concentração de 1200 ppm, meio de HCl 1 mol L⁻¹ frente ao aço-carbono (OSVATORI, et al., 2009).



Figura 38: *Lawsonia inermis* (Disponível em: <https://www.worldseedsupply.com/product/lawsonia-inermis-henna-seeds/>)

O extrato das folhas de quebra-pedra (*Phyllanthus amarus*) (Figura 39) (preparado em solução aquosa básica) apresentou 76% de eficiência de inibição da corrosão na concentração de 20% em meio de NaOH 2 mol L⁻¹ (ABIOLA & OTAIGBE, 2009).



Figura 39: *Phyllanthus amarus* (Disponível em: <https://caminharnatural.com/?s=Phyllanthus>)

O extrato aquoso da pimenta-longa (*Piper longum*) (Figura 40) também foi estudado como potencial inibidor da corrosão de alumínio e a eficiência de inibição foi de 94% na concentração de 400 ppm em presença de NaOH 1 mol L (SINGH & QURASHI, 2016).



Figura 40: *Piper longum* (Disponível em: <https://www.exotic-plants.de/Samen/suchen.php>)

O extrato hidro-alcoolico das folhas de jasmim amarelo (*Jasminum nudiflorum*) (Figura 41) apresentou bom resultado na inibição da corrosão em alumínio em meio de HCl 1 mol L⁻¹, apresentando 93% na concentração de 1000 ppm (DENG & LI, 2012).



Figura 41: *Jasminum nudiflorum* (Disponível em: <https://nova.co.at/marsNova/searchresult/searchresult.xhtml?searchString=jasminium&searchId=0&searchType=detailed>)

O extrato aquoso de amora-da-índia (*Morinda tinctoria*) (Figura 42) foi estudado como inibidor de corrosão para o alumínio em meio de HCl 0,5 mol L⁻¹ e apresentou 97% de

eficiência de inibição da corrosão na concentração de 7% v/v (KRISHNAVENI, K; RAVICHANDRAN, 2014).



Figura 42: *Morinda tinctoria* (Disponível em: <https://www.exportersindia.com/aneesh-naturals/morinda-tinctoria-2726750.htm>)

Recentemente, algumas espécies da família Malvaceae e do gênero *Hibiscus*, também vulgarmente conhecidas como hibiscos, tiveram seus extratos avaliados quanto à atividade anticorrosiva. O extrato aquoso das folhas de *Hibiscus cannabinus* (Figura 43) foi avaliado em aço-carbono em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ apresentando uma eficiência de inibição da corrosão de 93% utilizando a concentração de 3000 ppm (SINGH & SINGH, 2012).



Figura 43: *Hibiscus cannabinus* (Disponível em: <https://davesgarden.com/sitewidesearch.php?q=Hibiscus+cannabinus+>)

A espécie *Hibiscus sabdariffa* (Figura 44) foi investigada através de seu extrato aquoso das folhas frente ao aço-carbono em ácido fosfórico 8 mol L^{-1} , apresentando 67% de inibição da corrosão na concentração de 250 ppm (ABEL-RAHMAN; HAFEZ; HELMY, 2015). O extrato da espécie *H. sabdariffa* foi, também, avaliado em aço carbono e ácido clorídrico 5 mol L^{-1} e mostrou eficiência anticorrosiva de ordem de 93%, na concentração de 40 ppm (AMMER & FERKY, 2015).

Em alumínio em meio de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, o extrato aquoso da espécie *H. sabdariffa*, apresentou eficiência máxima de 95%, na concentração de 2000 ppm (MOLINA-OCAMPO; VALLADARES-CISNEROS; GONZALES-RODRIGUES, 2015).



Figura 44: *Hibiscus sabdariffa* (Disponível em: <https://www.lgbotanicals.com/search.asp?keyword=Hibiscus+sabdariffa+>)

A espécie *Malvaviscus arbororeus* Cav., chamada vulgarmente de hibisco-colibri (Figura 45) pertence à família Malvaceae é nativa do México e norte da América do Sul, mas amplamente distribuída em toda América tropical sendo utilizada, principalmente, como planta ornamental em cercas-vivas ou isolada devido ao seu manejo simples e floração durante todo o ano. Diante desse contexto, neste trabalho de tese a investigação da eficiência anticorrosiva foi realizada com o extrato hidro-alcoólico de *Malvaviscus arbororeus* frente ao aço-carbono AISI 1020 em ácido sulfúrico.



Figura 45: *Malvaviscus arbororeus* (Disponível em: https://www.woodlanders.net/index.cfm?fuseaction=plants.plantDetail&plant_id=900)

2 OBJETIVO GERAL

- Avaliar o potencial anticorrosivo do extrato hidro-alcoólico de *Malvaviscus arbororeus* em aço carbono AISI 1020 em meio ácido sulfúrico.

2.1 Objetivos específicos

- Preparar extrato hidro-alcoólico das folhas da espécie *Malvaviscus arbororeus*
- Realizar a prospecção das principais classes de metabólitos especiais presentes no extrato de *Malvaviscus arbororeus* através dos espectros de infravermelho, RMN de ^1H e ^{13}C .
- Avaliar a atividade anticorrosiva do extrato através da técnica gravimétrica de perda de massa frente ao aço carbono AISI 1020 em meio de H_2SO_4 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.
- Calcular os parâmetros termodinâmicos (constante de adsorção, energia de ativação, entalpia e entropia) envolvidos no processo da corrosão.
- Avaliar por microscopia eletrônica de varredura (SEM – Scanning Electron Microscopy) o efeito anticorrosivo do extrato de *M. arbororeus*.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Coleta e identificação do material vegetal

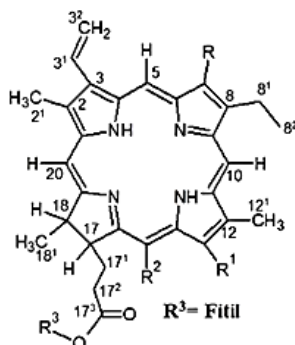
As folhas de *Malvaviscus arboreus* Cav. foram coletadas em outubro de 2016 no bairro Ecologia, localizado no Campus de Seropédica da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ), RJ. Uma amostra foi comparada com a exsiccata n° RBR 44958 e depositada no Herbário do Departamento de Botânica da UFRRJ, identificada por Thiago de Azevedo Amorim.

3.2 Preparação do extrato vegetal

O extrato foi preparado a partir de 627,6 g das folhas, *in natura*, de *M. arboreus* por maceração em etanol:água (9:1, v:v) durante 15 dias com troca semanal do solvente. Após esse período o extrato foi filtrado e concentrado em rotaevaporador, obtendo-se o extrato cru seco (24,85 g) com 4% de rendimento.

3.3 Prospecção por Infravermelho, RMN de ^1H e ^{13}C

O espectro de infravermelho, utilizando-se a técnica de ATR foi obtido em espectrofotômetro da Bruker modelo Vertex 70. Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C do extrato seco de *M. arboreus* foram obtidos em CDCl_3 em espectrômetro Bruker operando em 500 e 125 MHz, respectivamente. Os espectros realizados apresentaram sinais característicos de esqueleto cíclico tertrapirrólico, presente no sistema heterocíclico das porfirinas. A análise dos espectros foi realizada com a colaboração da Dra. Marcia Cristina Campos de Oliveira do IQ-UFRRJ.



IV: (v/cm^{-1}); 3315, 3010, 2925, 2854, 1737, 1629, 1583, 1259, 931, 900; RMN de ^1H (500MHz, CDCl_3); δH : 1,62 (t, H-8²), 1,72 (d, H-18¹), 3,27 (H-2¹), 3,43 (H-12¹), 3,71 (H-8¹), 3,9 (H-18), 4,4 (H-17), 6,20-6,30 (H-3²), 8,02 (H-3¹), 8,58-9,56 (H-5, 10, 20); RMN de ^{13}C (125 MHz, CDCl_3); δC : 11,29 (C-2¹), 12,13 (C-12¹), 17,45 (C-8²), 19,49 (C-8¹), 22,63 (C-18¹), 29,00 (C-17¹), 31,93 (C-17²), 50,90 (C-17), 50,91 (C-18), 93,15 (C-20), 97,57 (C-5), 104,48 (C-10), 122,85 (C-3²), 123,04 (C-3¹), 137,96 (C-3), 173,95 (C-17³).

3.4 Avaliação anticorrosiva

O potencial anticorrosivo do extrato de *M. arboreus* foi testado frente ao aço carbono AISI 1020, realizado em solução de H_2SO_4 1mol L^{-1} , na ausência (branco) e na presença de cinco concentrações do extrato, utilizando a técnica gravimétrica de perda de massa.

Os corpos de prova de dimensão de 3 cm x 3 cm x 0,15 cm, foram polidos com lixas d'água de diferentes granulometrias (150, 400, 800 mesh), em seguida as peças foram desengorduradas com etanol, secas com soprador de ar e finalmente pesadas.

Os ensaios gravimétricos foram realizados em diferentes temperaturas (308, 318, 328, 338 K) na concentração de 500 ppm, com 3 horas de imersão. A eficiência de inibição da corrosão também foi observada variando o tempo de imersão (3, 24 e 48 horas), nas concentrações de 500, 125, 50, 35, 15 ppm (TORRES, et al., 2011).

Cada medida foi realizada em triplicata. Após o tempo de imersão, os corpos de prova foram lavados com água destilada, submetidos a banho de ultrassom imersos em etanol, secos e, finalmente, pesados (TORRES, et al., 2011; SINGH & QURASHI, 2016; KRISHNAVENI & RAVICHANDRAN; 2014; MOLINA-OCAMPO; VALLADARES-CISNEROS; GONZALES-RODRIGUES, 2015).

A eficiência de inibição da corrosão EI_{PM} foi calculada de acordo com a Equação 1:

$$EI_{PM} = \frac{W_0 - W}{W_0} \times 100 \quad (1)$$

onde, W_0 e W , são as taxas de corrosão na ausência e presença de inibidor, respectivamente.

3.5 Análise de microscopia eletrônica de varredura

As amostras de aço carbono de $3,0 \times 3,0 \times 0,15$ cm foram lixadas e lavadas com etanol, secas e imersas em presença e ausência de 500 ppm de extrato frente a H_2SO_4 1 mol L^{-1} , durante 24 h a temperatura ambiente. Os corpos de prova foram removidos, lavados com água, etanol e secos. As medições foram feitas usando uma Hitachi Microscópio de mesa TM 3000 (CARLOS, et al., 2018; VALBON; NEVES; ECHEVARRIA, 2017; VALBON; NEVES; ECHEVARRIA, 2018).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Prospecção por Infravermelho, RMN de 1H e ^{13}C

O extrato hidroalcoólico das folhas de *M. arboreus* foi submetido à prospecção das principais classes de metabólitos especiais utilizando métodos espectroscópicos de rotina. A espectroscopia é fundamental na elucidação estrutural de substâncias naturais e contribui com a ampliação de um banco de dados, o qual facilita a identificação dessas substâncias, mesmo quando estas fazem parte de uma mistura.

O espectro de infravermelho (Anexo 28) informou bandas de absorção na região 3315, 3010, 2925 e 2854 cm^{-1} , as quais são associadas às vibrações de deformação axial que ocorrem nas ligações entre N-H, C-H (olefínico), CH_2 e CH_3 , respectivamente. As bandas associadas às vibrações de deformação axial de ligações duplas estão representadas no espectro em 1737 (C=O da função éster), 1629 e 1583 cm^{-1} (C=C). Bandas de confirmação de vibrações de ligação C-O de éster e $RCH=CH_2$ aparecem em 1259 cm^{-1} e 931-900 cm^{-1} , respectivamente.

A espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN) pode ser usada como ferramenta de rotina na análise do perfil de metabólitos presentes em extratos obtidos de plantas, pois cada núcleo de hidrogênio e carbono, quimicamente distinto em cada metabolito presente em uma amostra, exibirá um sinal de RMN com uma frequência de ressonância característica. Neste sentido, esta técnica foi usada para determinar a composição química do extrato hidroalcoólico das folhas de *M. arboreus*.

4.2.1 Avaliação do efeito anticorrosivo com o tempo de imersão

A variação do tempo de imersão é uma ferramenta importante para análise da estabilidade do inibidor e, conseqüentemente, do filme formado na superfície do metal (GUPTA, et al., 2016).

Na Tabela 35 é possível observar os resultados obtidos nos experimentos de perda de massa nos tempos de 3, 24 e 48 horas nas concentrações de 500, 125, 50, 35 e 15 ppm.

Tabela 35. Perda de massa do aço-carbono AISI 1020 em H₂SO₄ 1 mol L⁻¹ em ausência e presença de extrato hidro alcoólico de *M. arboreus* nos tempos de 3, 24 e 48 horas nas concentrações de 500, 125, 50 e 35 ppm.

Concentração (ppm)	3 horas		24 horas		48 horas	
	W _{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	EI (%)	W _{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	EI (%)	W _{corr} (mg cm ⁻² h ⁻¹)	EI (%)
Branco	6,364	-	2,89	-	2,622	-
35	0,806	87,5	1,865	35,7	1,938	26,1
50	0,315	95,0	0,461	84,1	1,826	30,3
125	0,249	96,0	0,138	95,2	0,131	95,0
500	0,158	97,5	0,070	97,5	0,063	97,5

Na Tabela 35 é possível observar um aumento da eficiência de inibição da corrosão com o aumento da concentração de extrato. Além disso, com o aumento do tempo de imersão, nas concentrações de 50 e 35 ppm a eficiência de inibição decai com o tempo. Porém, a eficiência se mantém estável nos tempos de 3, 24 e 48 horas, nas concentrações de 500 e 125 ppm. Tal comportamento deve ser atribuído à estabilidade do filme adsorvido na superfície metálica, possivelmente, devido à interação entre os pares de elétrons livres dos nitrogênios e ligações duplas dos anéis pirrólicos (presentes nos compostos identificados na prospecção espectroscópica) com a superfície metálica (SOLIMAN, et al., 2014; HAMANI, et al., 2017; TORRES, et al., 2016).

As interações entre o extrato de *M. arboreus* e a superfície metálica podem ser estudadas pela isoterma de adsorção correspondente, que é determinada pela relação entre a concentração de inibidor e o grau de cobertura da superfície.

O grau de cobertura (θ) é diretamente proporcional à eficiência de inibição da corrosão e pode ser calculado de acordo com a Equação 2 (TORRES, et al., 2011; VALBON; NEVES; ECHEVARRIA, 2017).

$$\theta = \frac{W_0 - W}{W_0} \quad (2)$$

onde, W_0 e W , são as taxas de corrosão na ausência e presença de inibidor, respectivamente.

No presente trabalho, a isoterma que melhor se adequou ao sistema de adsorção inibidor/superfície foi a de Langmuir. Esse ajuste foi verificado pelo coeficiente de correlação linear (r), obtido pela regressão linear do gráfico de C/θ versus C . A isoterma de Langmuir é representada pela Equação 3 (TORRES, et al., 2011; VALBON; NEVES; ECHEVARRIA, 2017; SOLIMAN et al., 2014)

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (3)$$

onde, C é a concentração do inibidor, K_{ads} é a constante de equilíbrio e θ é o grau de cobertura da superfície (obtido no tempo de 3 h, nas concentrações de 500, 125, 50 e 35 ppm).

Na Figura 47 é possível observar o gráfico obtido pela isoterma de Langmuir.

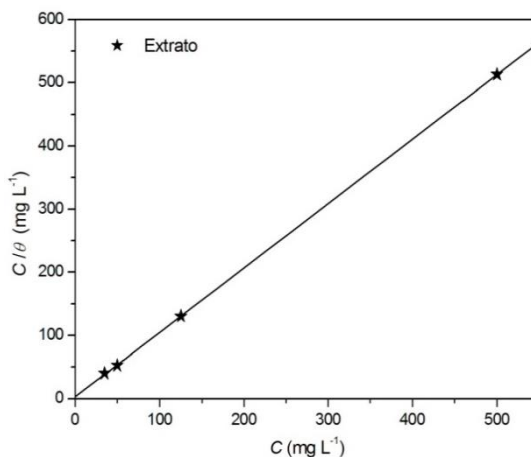


Figura 47: Isoterma de Langmuir para o extrato de *M. arboreus* em aço carbono AISI 1020 em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} .

Após a aplicação da regressão linear, foram obtidos bons valores de coeficiente de correlação e um coeficiente angular (slope), que são 0,9999 e 1,01, respectivamente. O valor de um coeficiente angular próximo da unidade indica que a adsorção do extrato obedece à isoterma de Langmuir. Tal isoterma assume que a adsorção ocorre em sítios específicos e homogêneos na superfície do adsorvente (TORRES, et al., 2016).

O valor de constante de adsorção K_{ads} foi de 0,330 $L\ mg^{-1}$. Na literatura, os valores de K_{ads} obtidos para extratos vegetais são comparáveis com o obtido neste trabalho, sendo para bons inibidores de corrosão em meio ácido, por exemplo, 0,1127 $L\ mg^{-1}$ para o extrato das sementes de mamão papaia, e 0,0580 $L\ mg^{-1}$ para o extrato da borra de café torrado, entre outros (TORRES, et al., 2011; LI; DENG; FU, 2010)

O valor de ΔG_{ads} é um parâmetro importante para a avaliação da interação entre o agente inibidor e a superfície do metal. No entanto, trata-se de um parâmetro que envolve a massa molecular e, no caso de extratos vegetais essas moléculas não são totalmente conhecidas não sendo possível, portanto, realizar sua determinação (TORRES, et al., 2011; TORRES, et al., 2016; LI; DENG; FU, 2010; FERREIRA, et al., 2016; ROCHA; GOMES; D'ELIA, 2012; SOUZA, et al., 2016; TRINDADE, et al., 2017).

4.2.2 Avaliação do efeito anticorrosivo com temperatura

A temperatura de trabalho pode influenciar a eficiência da inibição de corrosão e, geralmente, a taxa de corrosão aumenta com um aumento da temperatura. Esse fato se dá devido à evolução acelerada de H_2 que, conseqüentemente, aumenta a taxa de dissolução do metal.

Dessa forma, no presente trabalho, foi estudado o comportamento da eficiência de inibição da corrosão do extrato de *M. arboreus*, na concentração de 500 ppm para as temperaturas de 308, 318, 328 e 338 K, durante 3 horas de imersão.

Na Tabela 36 é possível observar os resultados obtidos nos experimentos com a variação de temperatura.

Tabela 36: Perda de massa do aço-carbono AISI 1020 em H_2SO_4 1 mol L^{-1} em ausência e presença de extrato hidro alcoólico de *M. arboreus* nas temperaturas de 308, 318, 328 e 338 K na concentração de 500 ppm por 3 horas.

Temperatura (K)	Branco		Extrato	
	W_{corr} (mg cm^{-2} h^{-1})		W_{corr} (mg cm^{-2} h^{-1})	EI(%)
308	6,36		0,158	97,5
318	10,74		0,382	96,5
328	17,20		0,717	96,0
338	23,23		1,540	93,5

Na Tabela 36 é possível observar o aumento da taxa de corrosão na ausência do inibidor (Branco). Porém, quando o ensaio é realizado na presença de 500 ppm de extrato de *M. arboreus* a eficiência de inibição se mantém praticamente constante, com exceção de 338 K, onde é observada uma eficiência de 93,5%. Apesar desse comportamento, é possível afirmar que o filme adsorvido é estável até 328 K, e que sua função inibidora não foi comprometida. A partir dos resultados mostrados na

Tabela 36 foi construído o gráfico de Arrhenius, onde $\ln W_{corr}$ versus $1/T$, que pode ser observado na Figura 48.

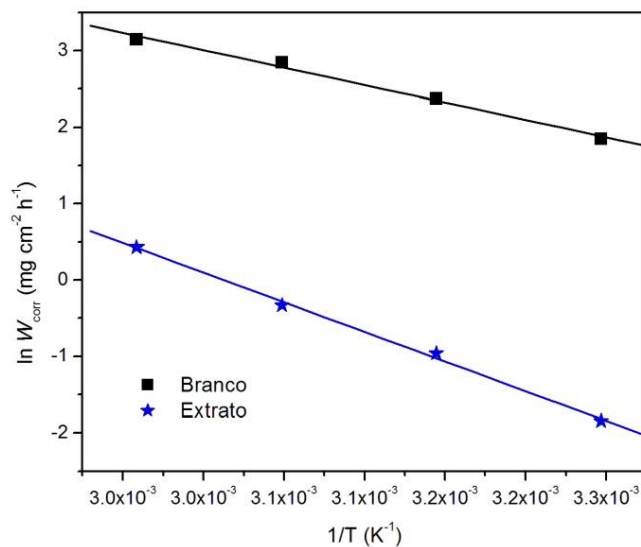


Figura 48: Gráfico de Arrhenius em função da taxa de corrosão e temperatura para o aço carbono AISI 1020 em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} na ausência (Branco) e na presença de 500 ppm do extrato hidro alcoólico de *M. arboreus*.

Após a linearização através de regressão linear, de acordo com a equação de Arrhenius (Equação 4), foi calculada a energia de ativação aparente (E_a).

$$\ln W_{corr} = \frac{-E_a}{RT} + \ln A \quad (4)$$

onde W_{corr} é a taxa de corrosão, E_a é a energia de ativação aparente, A é o fator de frequência, T é a temperatura absoluta e R é a constante molar dos gases.

Na regressão linear foram obtidos bons valores de coeficiente de correlação, que são 0,9958 e 0,9986, para o experimento na ausência e na presença de extrato, respectivamente.

De forma complementar a equação de Arrhenius, a entalpia de ativação aparente (ΔH^*) e a entropia de ativação aparente (ΔS^*), podem ser calculadas a partir da equação de Eyring, que é mostrada na Equação 5.

$$\ln \frac{W_{\text{corr}}}{T} = \ln \left[\frac{K_B}{h} e^{\Delta S^*/R} \right] - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (5)$$

onde W_{corr} é a taxa de corrosão, K_B é constante de Boltzmann, h é a constante de Planck, ΔH^* é a entalpia de ativação e ΔS^* é a entropia de ativação.

A E_a , ΔH^* e ΔS^* obtidas para o processo de corrosão, na solução ácida, na ausência e na presença de extrato podem ser observadas na Tabela 37.

Tabela 37. Energia de ativação, entalpia e entropia aparentes associados aos processos de corrosão do aço-carbono AISI 1020 em meio de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , em presença e ausência do extrato hidro alcoólico de *M. arboreus* na concentração de 500 ppm.

	E_a (kJ mol ⁻¹)	ΔH^* (kJ mol ⁻¹)	ΔS^* (J K ⁻¹ mol ⁻¹)
Branco	37,81	35,08	-236,71
500 ppm	64,61	61,85	-180,59

Na Tabela 37 é possível observar o aumento nos valores de E_a e ΔH^* na presença de extrato, isto é, a energia de barreira necessária para iniciar um processo corrosivo é maior, o que justifica a ação inibidora do extrato. Após aumento da temperatura, foi observada uma diminuição na eficiência de inibição da corrosão (Tabela 2), o que pode ser devido a diminuição das interações eletrostáticas entre o inibidor e a superfície (ROCHA; GOMES; D'ELIA, 2010; TEIXEIRA, et al., 2015; OGUZIE, 2008; SATAPATHY, et al., 2009; EL-ETRE, 2008; NATHIYA & RAJ, 2017).

Foram observados valores negativos de ΔS^* tanto na ausência quanto na presença de extrato, porém, um valor menos negativo na presença do extrato indicando um aumento da entropia devido a liberação de moléculas de água anteriormente adsorvidas na superfície do metal (BADRA; BEDAIRB; SHABANA, 2018)

4.3 Análise do efeito corrosivo por microscopia eletrônica de varredura

A Figura 6 apresenta as imagens dos resultados das análises de microscopia eletrônica de varredura para superfície metálica, após 24 horas de imersão em solução de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , na presença de 500 ppm de extrato (Figura 49A), na ausência de extrato (Figura 49B) e antes da imersão (Figura 49C). Na Figura 13B é possível observar a superfície rugosa e irregular, caracterizando a deterioração do metal, proveniente do processo corrosivo e formação dos produtos de corrosão. Na presença de extrato (Figura 13A), a superfície é homogênea e com menor rugosidade confirmando o caráter inibidor do extrato, observado nos ensaios gravimétricos (VALBON; NEVES; ECHEVARRIA, 2017; SILVA, et al., 2019).

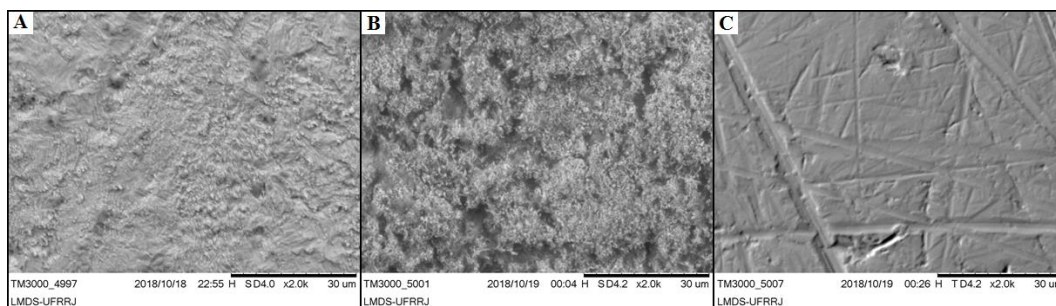


Figura 49: Imagem de microscopia eletrônica de varredura (2000 ×) do aço carbono AISI 1020 imerso em H_2SO_4 1 mol L^{-1} na presença de 500 ppm de extrato de *M. arboreus*. (A), ausência de extrato (B) e superfície antes da imersão (C).

5 CONCLUSÕES

O extrato de *M. arboreus* apresentou boa eficiência de inibição da corrosão frente ao aço-carbono AISI 1020 em meio de ácido sulfúrico 1 mol L⁻¹. Nos estudos de eficiência em função do tempo de imersão o extrato apresentou 97,5% de eficiência de inibição da corrosão, nos tempos de 3 h, 24 h e 48 h, na temperatura de 30 °C e concentração de 500 ppm. Nessa mesma concentração, bons valores de eficiência também foram observados nas temperaturas de 40 °C, 50 °C e 60 °C, 96,5%, 96% e 93,5%, respectivamente.

Os valores dos parâmetros termodinâmicos de E_a e ΔH^* corroboraram com a eficiência de inibição da corrosão, pois na presença de extrato ambos os valores foram maiores que em sua ausência, isto é, a energia de barreira necessária para iniciar um processo corrosivo é maior, o que justifica a ação inibidora do extrato.

De acordo com a prospecção realizada utilizando as técnicas espectroscópicas de infravermelho, RMN de ¹H e ¹³C, concluiu-se que a eficiência anticorrosiva observada foi compatível com a presença de metabólitos da classe das porfirinas pirrolícas, o que justifica a capacidade quelante do extrato de *M. arboreus*.

Dessa forma, pode-se dizer que o extrato de *M. arboreus* é um potencial inibidor de corrosão verde, eficiente e estável tanto na variação de tempo, quanto de temperatura.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABEL-RAHMAN, H. H.; HAFEZ, A. M.; HELMY, A. A. Physicochemical study on the effectiveness of eco-friendly anti-corrosion agent on the corrosion of steel in H₃PO₄ solution. **Electrochemistry**. v. 83, p. 440-444, 2012.

ABIOLA, O. K.; OTAIGBE, J. The effects of *Phyllanthus amarus* extract on corrosion and kinetics of corrosion process of aluminum in alkaline solution. **Corrosion Science**. v. 51, p. 2790-2793, 2009.

AMMER, M. A. M.; FERKY, A. M. Corrosion inhibition by naturally occurring *Hibiscus sabdariffa* plant extract on a mild steel alloy in HCl solution. **Turkish Journal of Chemistry**. v.39, p. 1078-1088, 2012.

AMORIM, A. P. O.; DE OLIVEIRA, M. C. C.; AMORIM, T. A.; ECHEVARRIA, A. Antioxidant, iron chelating and tyrosinase inhibitory activities of extracts from *Talinum triangulare* Leach Stem. **Antioxidants**. v. 2, p. 90-99, 2013.

AMORIM, A. P. O.; RIBEIRO, C., ALMIR, J.; LOPES, N. P., CASTRO, R. N.; OLIVEIRA, M. C. C. O.; CARVALHO, M. G. Chemical compounds isolated from *Talinum triangulare* (Portulacaceae). **Food Chemistry**. 160, 204-208, 2014.

BADRA, E. A.; BEDAIRB, M.A.; SHABANA, S. M. Adsorption and performance assessment of some imine derivatives as mild steel corrosion inhibitors in 1.0 M HCl solution by chemical, electrochemical and computational methods. **Materials Chemistry and Physics**. v. 219, p. 444-460, 2018.

CARLOS, M. F. L. P.; VALBON, A.; NEVES, M. A.; SANTOS, M. R. L.; ECHEVARRIA. B-enaminoesters as novel corrosion inhibitors for carbon steel in acidic medium. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 29, p. 2542–2553, 2018.

COSTA, D. C.; COSTA, H.; ALBUQUERQUE, T. G.; RAMOS, F.; CASTILHO, M. C.; SANCHES-SILVA, A. Advances in phenolic compounds analysis of aromatic plants and their potential applications. **Trends Food Science Technology**. v. 45, p. 336-354, 2015.

DE ALBUQUERQUE, M. A.; GOULART, C. M.; AMORIM, A. P. O.; DE OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. Novas formulações de tiossemicarbazonas e extrato vegetal de *Talinum triangulare* com potencial atividade anticorrosão. **Revista Virtual de Química**. v. 5, p. 734-745, 2013.

DENG, D.; LI, X. Inhibition by *Jasminum nudiflorum* Lindl. leaves extract of the corrosion of aluminium in HCl solution. **Corrosion Science**. v. 64, p. 253-262, 2012.

EL-ETRE, A.Y.; Inhibition of C-steel corrosion in acidic solution using the aqueous extract of zallouh root. **Materials Chemistry and Physics**, v. 108, p. 278-285, 2008.

FERREIRA, K. C. R.; CORDEIRO, R. F. B.; NUNES, J. C.; OROFINO, H.; MAGALHÃES, M.; TORRES, A. G.; D'ELIA, E. Corrosion inhibition of carbon steel in HCl solution by aqueous brown onion peel extract. **International Journal of Electrochemical Science**, v. 11, p. 406-418, 2016.

GARAI, S.; GARAI, S.; JAISANKAR, P.; SINGH, J. K.; ELANGO, A. A comprehensive study on crude methanolic extract of *Artemisia pallens* (Asteraceae) and its active component as effective corrosion inhibitors of mild steel in acid solution. **Corrosion Science**, v. 60, p. 193-204, 2012.

GUPTA, N. K.; VERMA, C.; QUHAISHI, M. A.; MUKHERJEE, A. K.; Schiff's bases derived from l-lysine and aromatic aldehydes as green corrosion inhibitors for mild steel: Experimental and theoretical studies **Journal of Molecular Liquids**. v. 215, p. 47 -57, 2016.

HAMANI, H.; DOUADI, T.; DAOUD, D.; AL-NOAIMI, M.; RIKKOUH, R. A.; CHAFAA, S.; 1-(4-Nitrophenyl-imino)-1-(phenylhydrazono)-propan-2-one as corrosion inhibitor for mild steel in 1M HCl solution: Weight loss, electrochemical, thermodynamic and quantum chemical studies. **Journal of Electroanalytical Chemistry**. v. 801, p. 425-438, 2017.

HU, K.; ZHUANG, J.; ZHENG, C.; MA, Z.; GU, H.; ZENG, X.; DING, J. Effect of novel cytosine-l-alanine derivative based corrosion inhibitor on steel surface in acidic solution. **Journal of Molecular Liquids**. v. 222, p. 109-117, 2016.

KRISHNAVENI, K.; RAVICHANDRAN, J. Effect of aqueous extract of leaves of *Morinda tinctoria* on corrosion inhibition of aluminium surface in HCl medium. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**. v. 24, p. 2704-2712, 2014.

LI, X. H.; DENG, S. D.; FU, H.; Inhibition by *Jasminum nudiflorum* Lindt. leaves extract of the corrosion of cold rolled steel in hydrochloric acid solution, **Journal of Applied Electrochemistry**. v. 40, p. 1641-1649, 2010.

MARI, M.; BAUTISTA-BAÑOS, S.; SIVAKUMAT, D. Decay control in the postharvest system: Role of microbial and plant volatile organic compounds. **Postharvest Biology and Technology**. v. 122, p. 70-81, 2016.

MOLINA-OCAMPO, L. B.; VALLADARES-CISNEROS, M. G.; GONZALEZ-RODRIGUES, J. G. Using *Hibiscus sabdariffa* as corrosion inhibitor for Al in 0.5 M H₂SO₄. **International Journal of Electrochemical Science**. v. 10, p. 388, 2012.

NATHIYA, R. S.; RAJ, V. Evaluation of *Dryopteris cochleata* leaf extracts as green inhibitor for corrosion of aluminium in 1M H₂SO₄. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, p. 313-323, 2017.

OGUZIE, E. E. Evaluation of the inhibitive effect of some plant extracts on the acid corrosion of mild steel. **Corrosion Science**. v. 50. p. 2993-2998, 2008.

OSTOVARI, A.; HOSEINIEH, S. M.; PEIKARI, M.; SHADIZADEH, S. R.; HASHEMI, S. J. Corrosion inhibition of mild steel in 1 M HCl solution by henna extract: A comparative study of the inhibition by henna and its constituents (Lawson, Gallic acid, α -D-Glucose and Tannic acid) **Corrosion Science**. v. 51, p. 1935-1949, 2009.

ROCHA, J. C.; GOMES, J. A. C. P.; D'ELIA, E. Aqueous extracts of mango and orange peel as green inhibitors for carbon steel in hydrochloric acid solution. **Materials Research**. v. 17, p. 1581-1587, 2014.

ROCHA, J. C.; GOMES, J. A. C. P.; D'ELIA, E. Corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid solution by fruit peel aqueous extracts. **Corrosion Science**. v. 52, p. 2341-2348, 2010.

SATAPATHY, A.K.; GUNASEKARAN G.; SAHOO, S.C.; AMIT, K.; RODRIGUES, P.V. Corrosion inhibition by *Justicia gendarussa* plant extract in hydrochloric acid solution. **Corrosion Science**. v. 51, p. 2848-2856, 2009.

SILVA, T. M. S.; CAMARA, C. A.; BARBOSA-FILHO, J. M.; GIULIETTI, A. M. Improvement of genistein content in solid genistein/ β - cyclodextrin complexes. **Química Nova**. v. 33, p. 571, 2010.

SINGH, A.; QURAIISHI, M. A. *Piper longum* extract as green corrosion inhibitor for aluminium in NaOH solution. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S1584-S1589, 2016.

SINGH, M. R.; SINGH, G. *Hibiscus cannabinus* extract as a potential green inhibitor for corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄ solution. **Journal of Materials and Environmental Science**, v. 3, p. 698-705, 2012.

SOLIMAN, S. A.; METWALLY, M. S.; SELIM, S. R.; BEDAIR, M. A.; ABBAS, M. A.; Corrosion inhibition and adsorption behavior of new Schiff base surfactant on steel in acidic environment: Experimental and theoretical studies. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 20, p. 4311-4320, 2014.

SOUZA, E. C. C. A.; RIPPER, B. A.; PERRONE, D.; D'ELIA, E. Roasted coffee extracts as corrosion inhibitors for mild steel in HCL solution. **Materials Research**. v.19, p. 1276-1285, 2014.

TEIXEIRA, V. M.; DOS SANTOS, E. C.; REZENDE, M. J. C.; D'ELIA, E. Estudo da ação inibidora do extrato de *Camellia sinensis* na corrosão do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹. **Revista Virtual de Química**. v. 7, p. 1780-1794, 2015.

TORRES, V. V.; AMADO, R. S.; SÁ, C. F.; FERNANDEZ, T. L.; RIEHL, C. A. S.; TORRES, A. G.; D'ELIA, E. Inhibitory action of aqueous coffee ground extracts on the corrosion of carbon steel in HCl solution. **Corrosion Science**, v.53, p. 2385-2392, 2011.

TORRES, V. V.; CABRAL, G. B.; SILVA, A. C. G.; FERREIRA, K. C. R.; D'ELIA, E; Ação inibidora de extratos da semente do mamão papaia na corrosão do aço-carbono 1020 em HCl 1 mol L⁻¹ **Química Nova**, v. 39, p. 423-430, 2016.

TRINDADE, R. S.; SANTOS, M. R.; CORDEIRO, R. F. B.; D'ELIA, E. A study of the gorse aqueous extract as a green corrosion inhibitor for mild steel in HCl aqueous solution. **Green Chemistry Letters and Reviews**. v. 10, p. 444-454, 2017.

UMOREN, S. A.; EDUOK, UM. Application of carbohydrate polymers as corrosion inhibitors for metal substrates in different media: A review. **Carbohydrate Polymers**. v. 140, p. 314-341, 2016.

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.

VALBON, A.; RIBEIRO, B. F.; SOARES, M. A. F.; OLIVEIRA, M. C. C.; NEVES, M. A.; ECHEVARRIA, A. Extrato de hibisco-colibri como inibidor verde de corrosão do aço-carbono em ácido sulfúrico. **Química Nova**. V. 42, p. 797-802, 2019.

7 PRODUÇÃO CIENTÍFICA

7.1 Artigo publicado

VALBON, A.; RIBEIRO, B. F.; SOARES, M. A.; VALBON, A.; OLIVEIRA, M. C. C.; NEVES, M. A.; ECHEVARRIA, A. Extrato de hibisco-colibri como inibidor verde de corrosão do aço-carbono em ácido sulfúrico, **Química Nova**, v. 42, p. 797-802, 2019.

7.2 Comunicação em congresso

VALBON, A.; RODRIGUES-SANTOS, C. E.; ECHEVARRIA, A. Bis-bases de Schiff como inibidores de corrosão em meio ácido. **42 Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química**, Bis-bases de Schiff como inibidores de corrosão em meio ácido, 2019.

RIBEIRO, B. F.; SOARES, M. A.; VALBON, A.; ECHEVARRIA, A. . Extrato de Hibiscus-Colibri como Agente Anti-Corrosivo Eco-Amigável. **VI Reunião Anual de Iniciação Científica – UFRRJ - Seropédica**. VI Semana de Pesquisa, Tecnologia e Inovação, 2018.

SOARES, M. A.; RIBEIRO, B. F.; VALBON, A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. Efeito da Atividade Anticorrosiva de Fração em Diclorometano de *Malvaviscus arboreus*. **VI Reunião Anual de Iniciação Científica – UFRRJ - Seropédica**. VI Semana de Pesquisa, Tecnologia e Inovação, 2018.

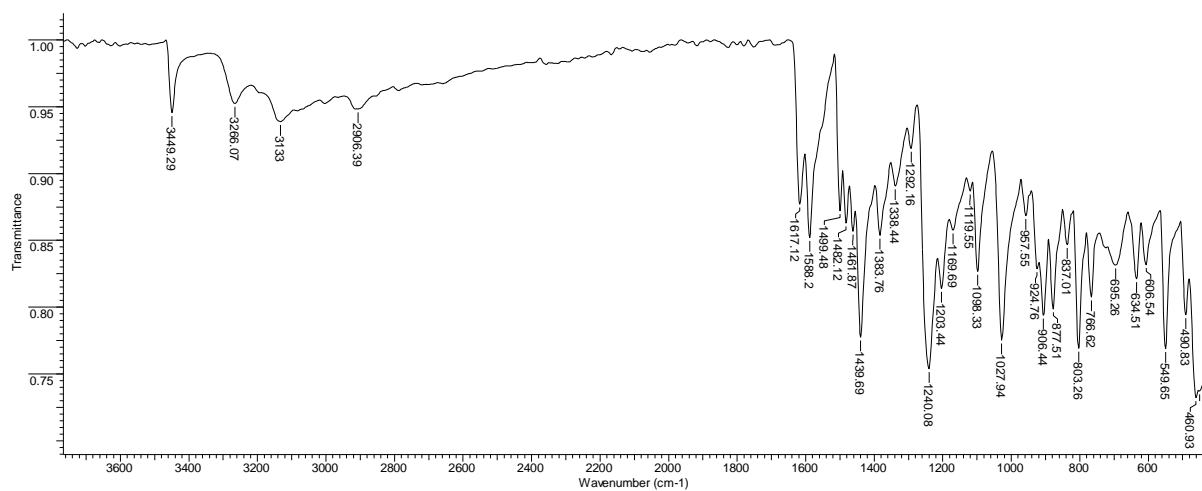
VALBON, A.; RIBEIRO, B. F.; SOARES, M. A. F.; ECHEVARRIA, A. *Malvaviscus arboreus* como Inibidor Verde de Corrosão para Aço Carbono AISI 1020 em Solução de Ácido Sulfúrico. **XXI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 2017**.

SOARES, M. A.; RIBEIRO, B. F.; VALBON, A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. Avaliação da atividade anticorrosiva da fração de extrato de *Malvaviscus arboreus* em diclorometano. **XVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - Rio de Janeiro, 2017**.

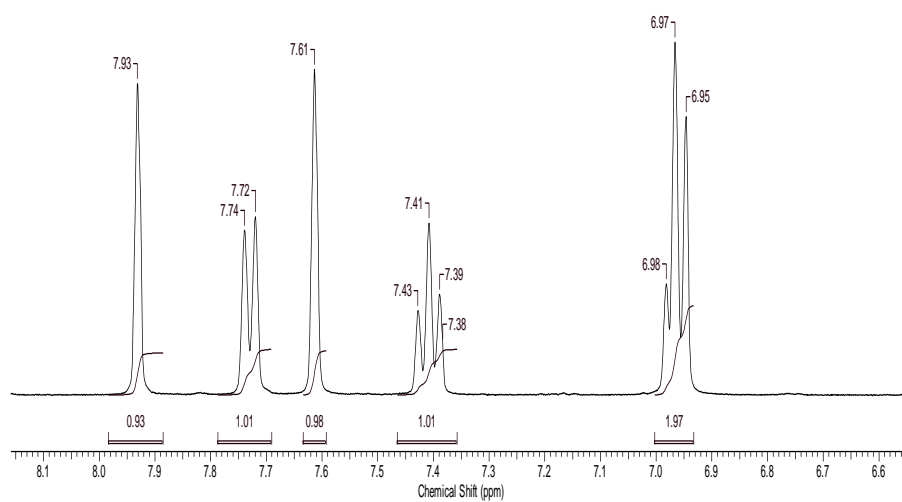
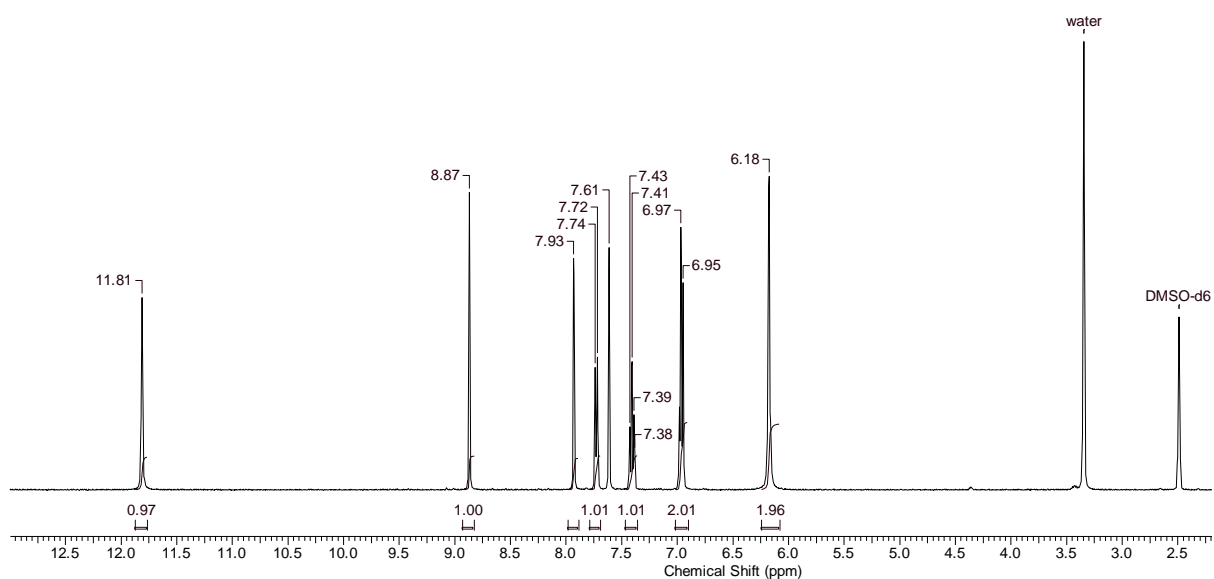
RIBEIRO, B. F.; SOARES, M. A.; VALBON, A.; OLIVEIRA, M. C. C.; ECHEVARRIA, A. Investigação da atividade anticorrosiva do extrato hidro alcoólico de Hibisco-Colibri em solução de H₂SO₄ 1 M. **XVI Encontro Regional da Sociedade Brasileira de Química - Rio de Janeiro, 2017**.

ANEXOS

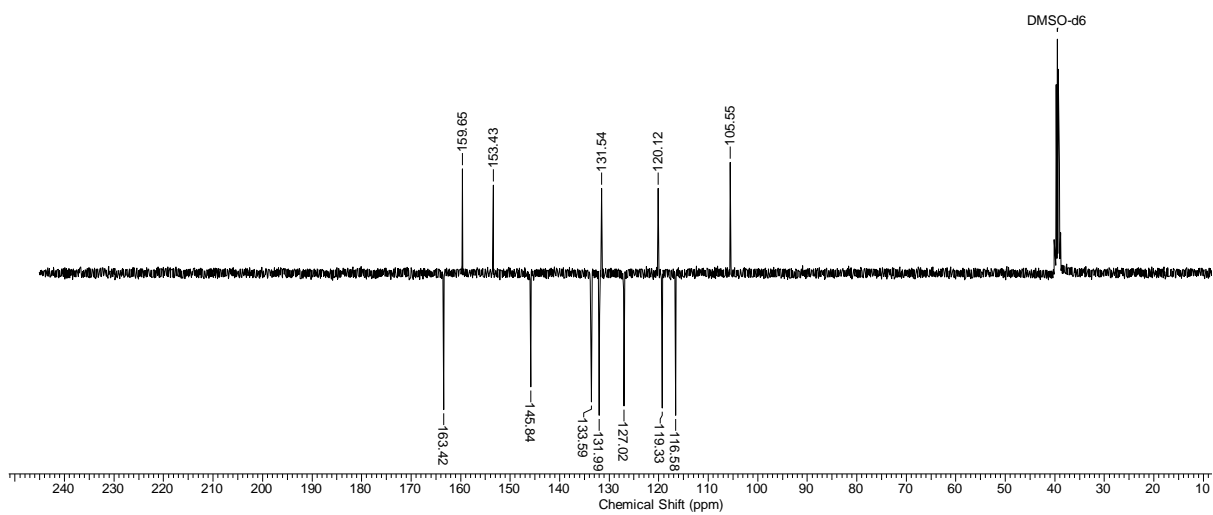
1 Espectro de Infravermelho da 2-N-amina-3-N-(2-hidroxi-fenilmetileno)-5-bromo-piridina (BR)



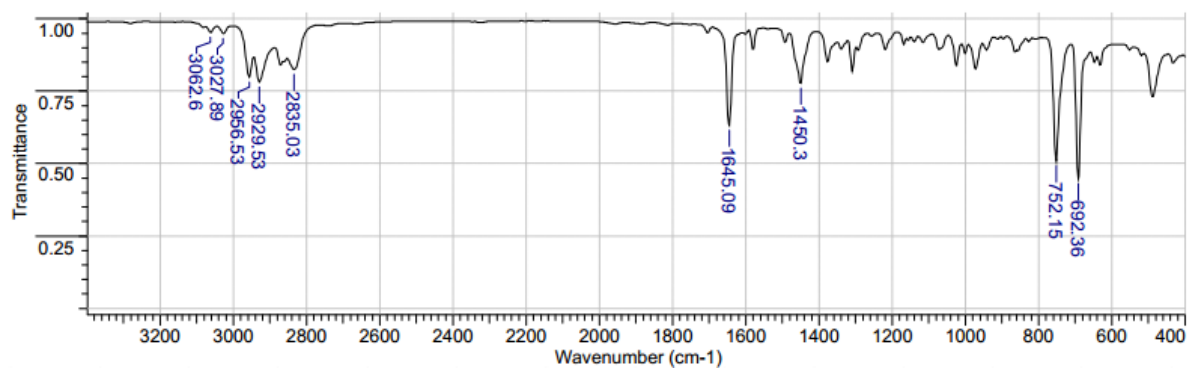
2 Espectro de RMN de ^1H da 2-N-amina-3-N-(2-hidroxi-fenilmetileno)-5-bromo-piridina (BR) feito em DMSO-d_6



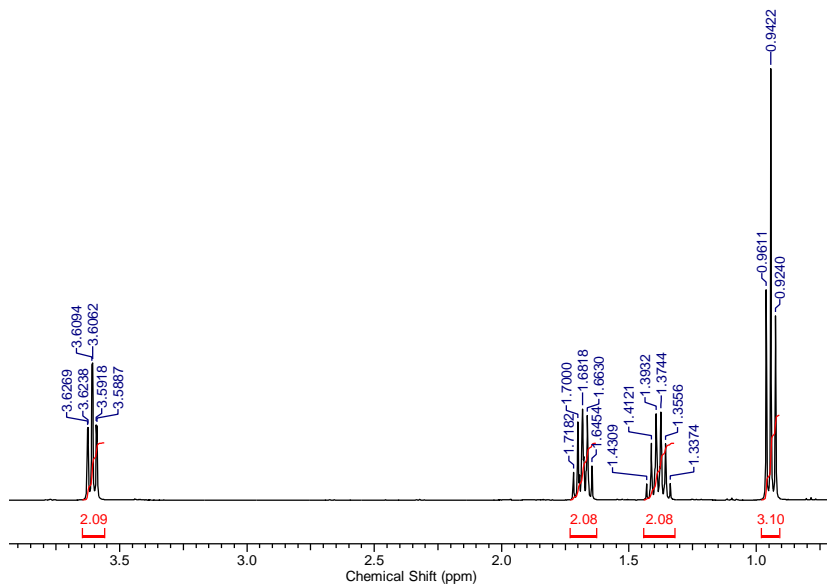
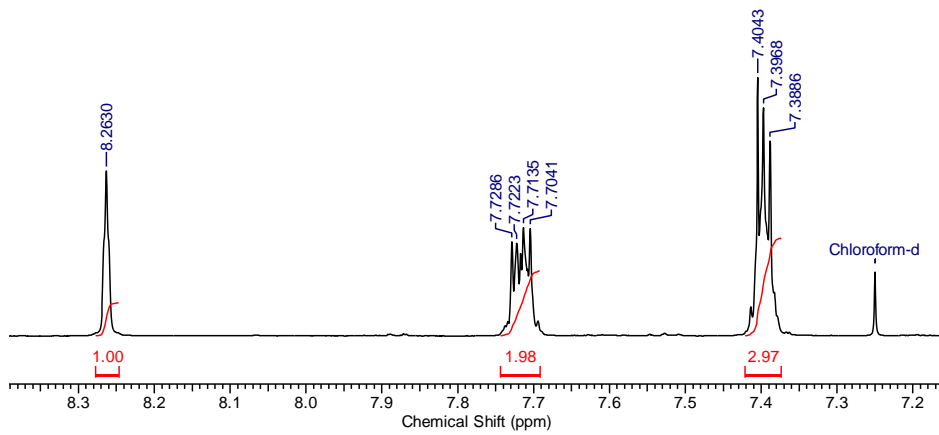
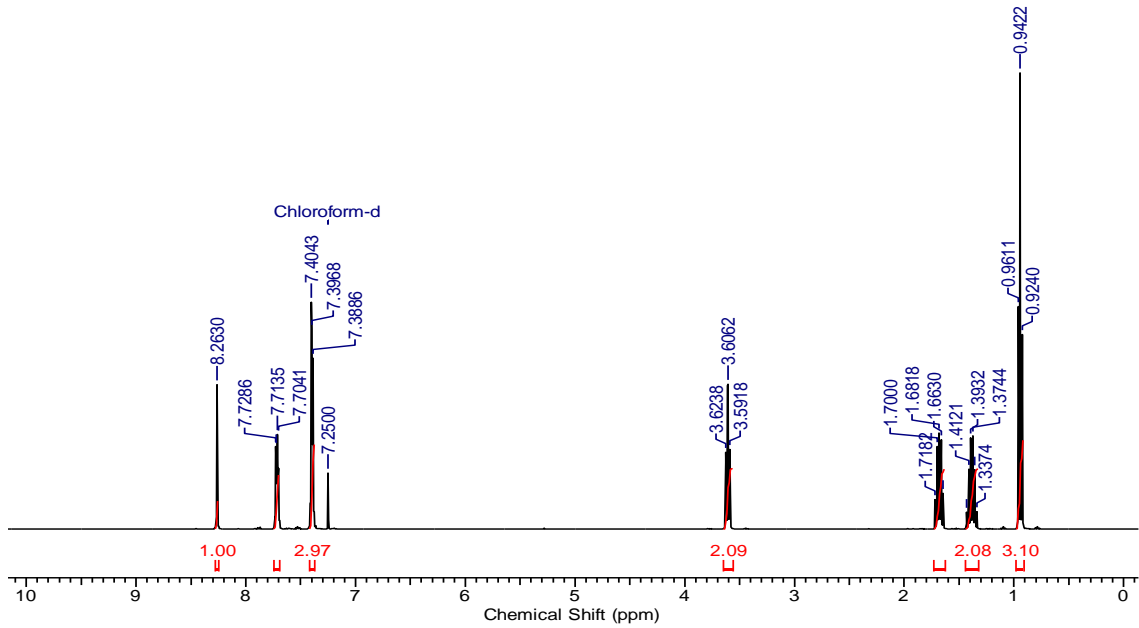
3 Espectro de RMN de ^{13}C da 2-N-amina-3-N-(2-hidroxi-fenilmetileno)-5-bromo-piridina (BR) feito em DMSO-d_6



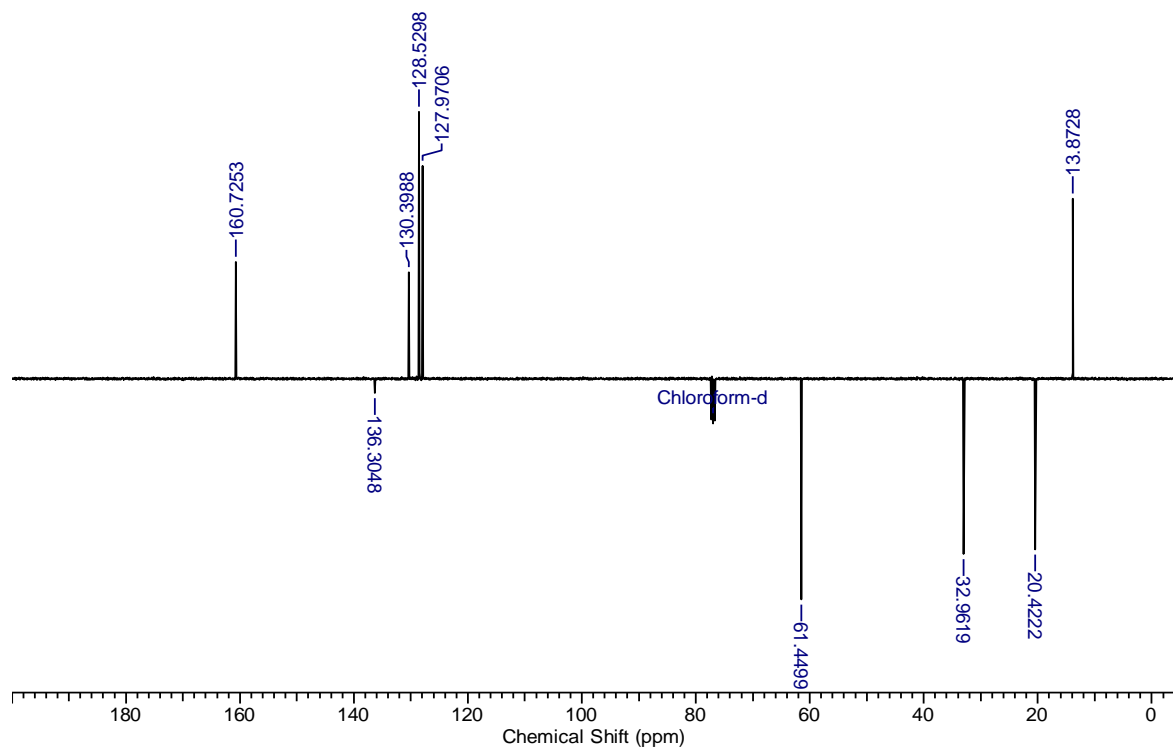
4 Espectro de Infravermelho da *N*-(fenilmetileno)-1-butanoamina (BSBZ4C)



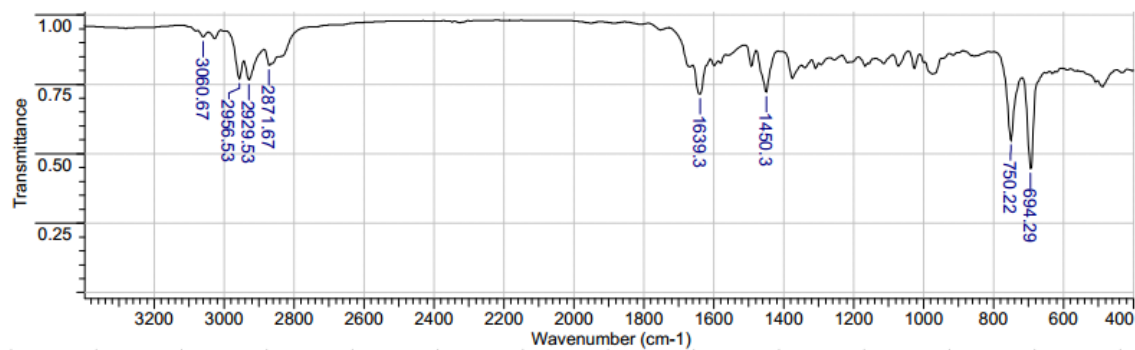
5 Espectro de RMN de 1H da N-(fenilmetileno)-1-butanoamina (BSBZ4C) feito em CDCl3.



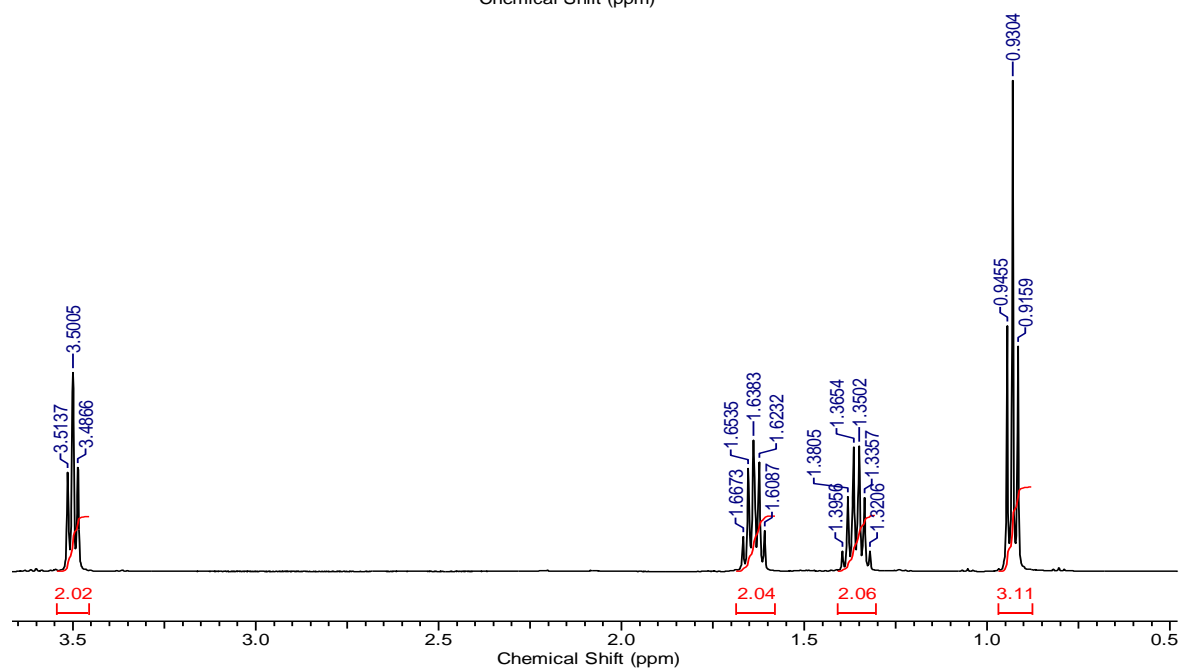
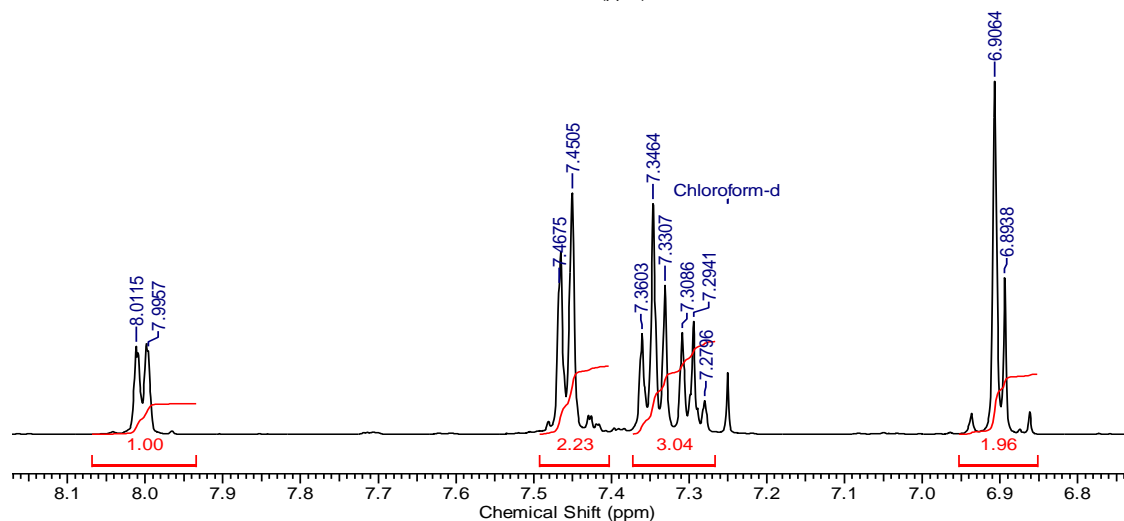
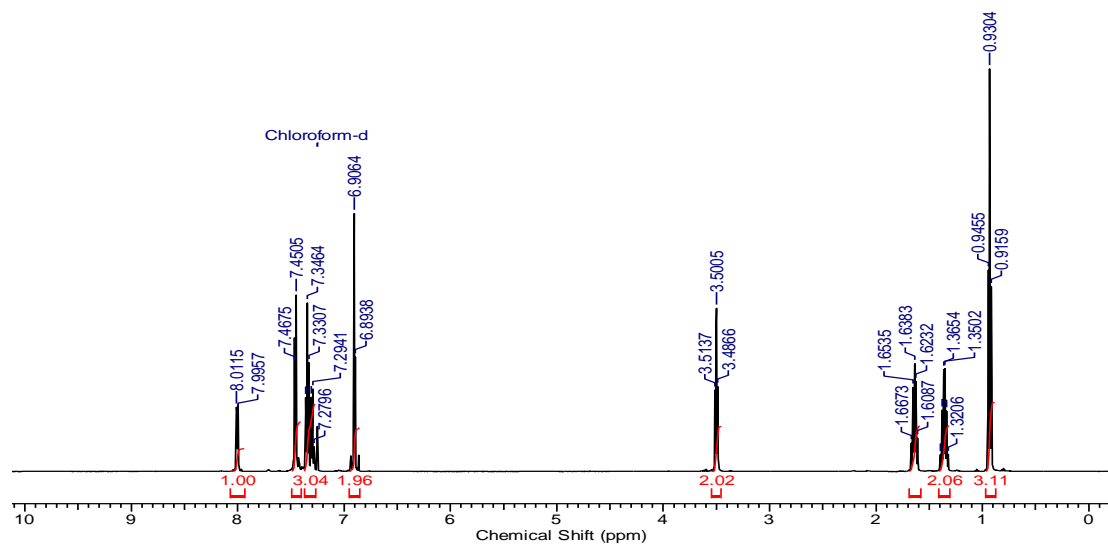
6 Espectro de RMN de ^{13}C da *N*-(fenilmetileno)-1-butanoamina (BSBZ4C) feito em CDCl_3 .



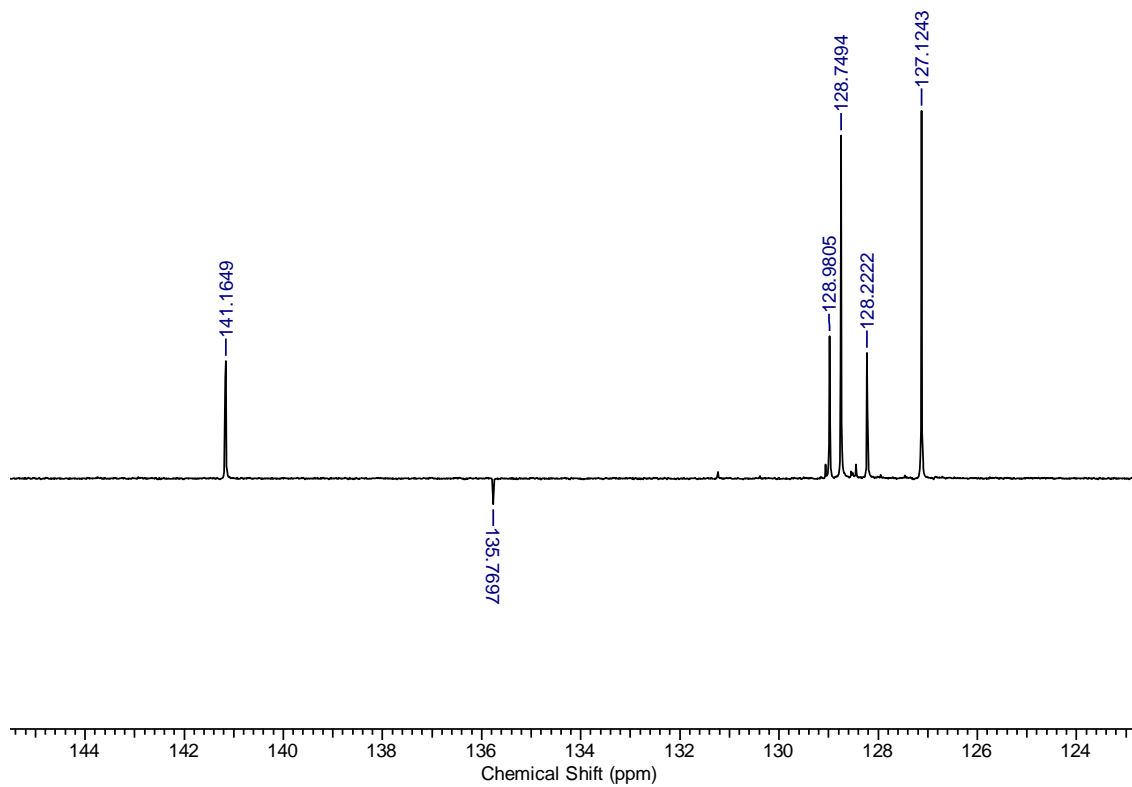
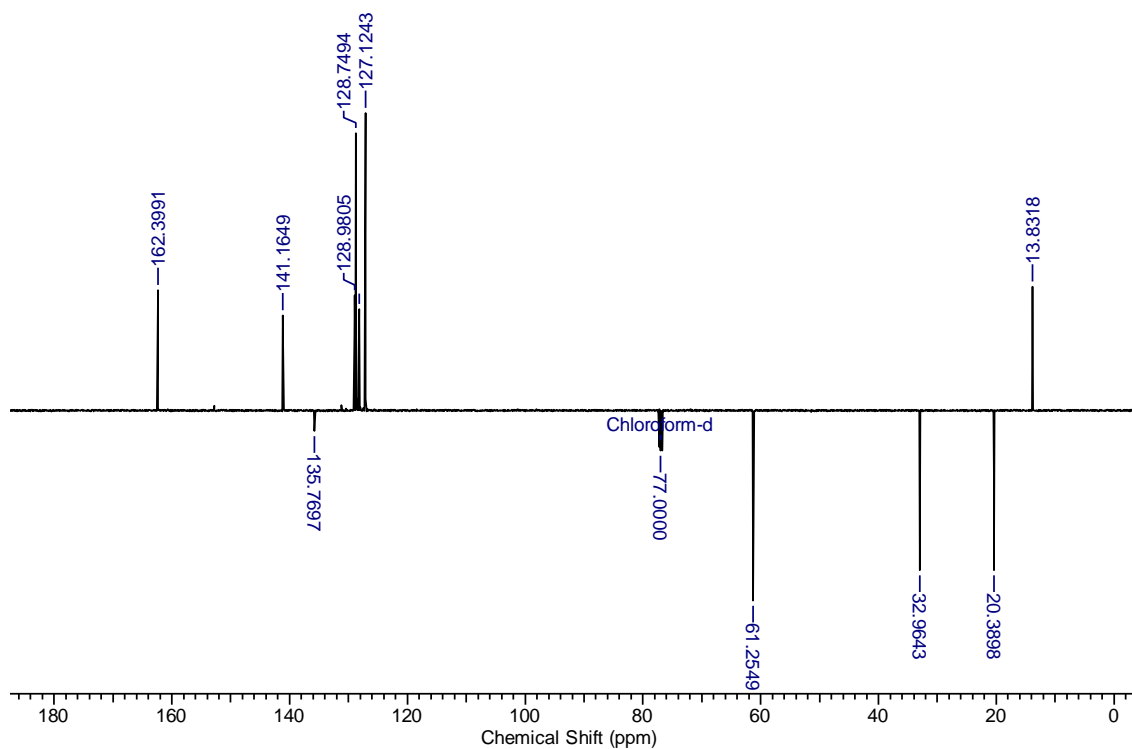
7 Espectro de Infravermelho da *N*-(3-fenil-2-propen-1-ilideno)-1-butanoamina (BSCN4C)



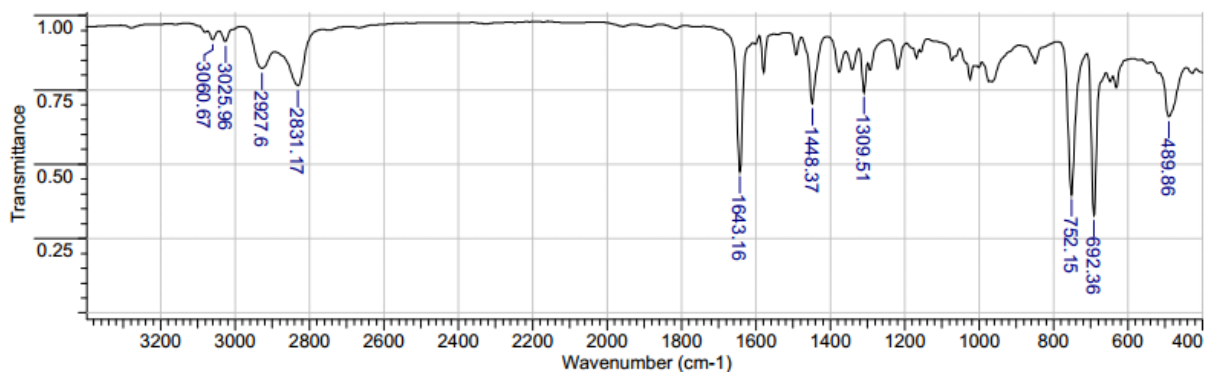
8 Espectro de RMN de ^1H da *N*-(3-fenil-2-propen-1-ilideno)-1-butanoamina (BSCN4C) feito em CDCl_3 .



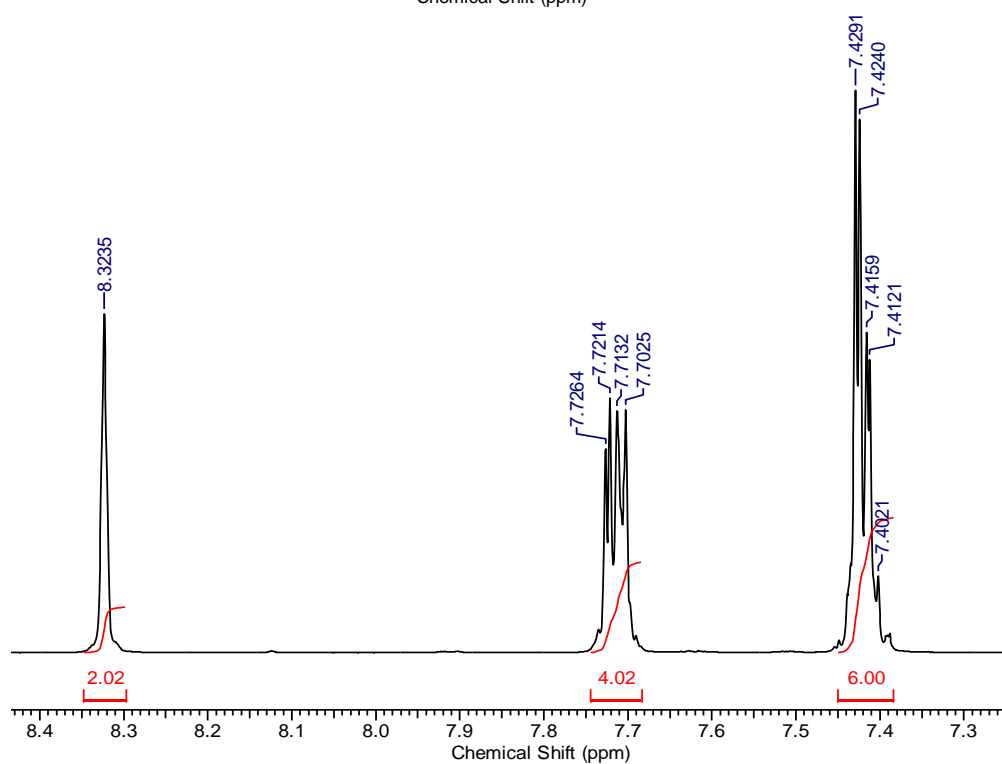
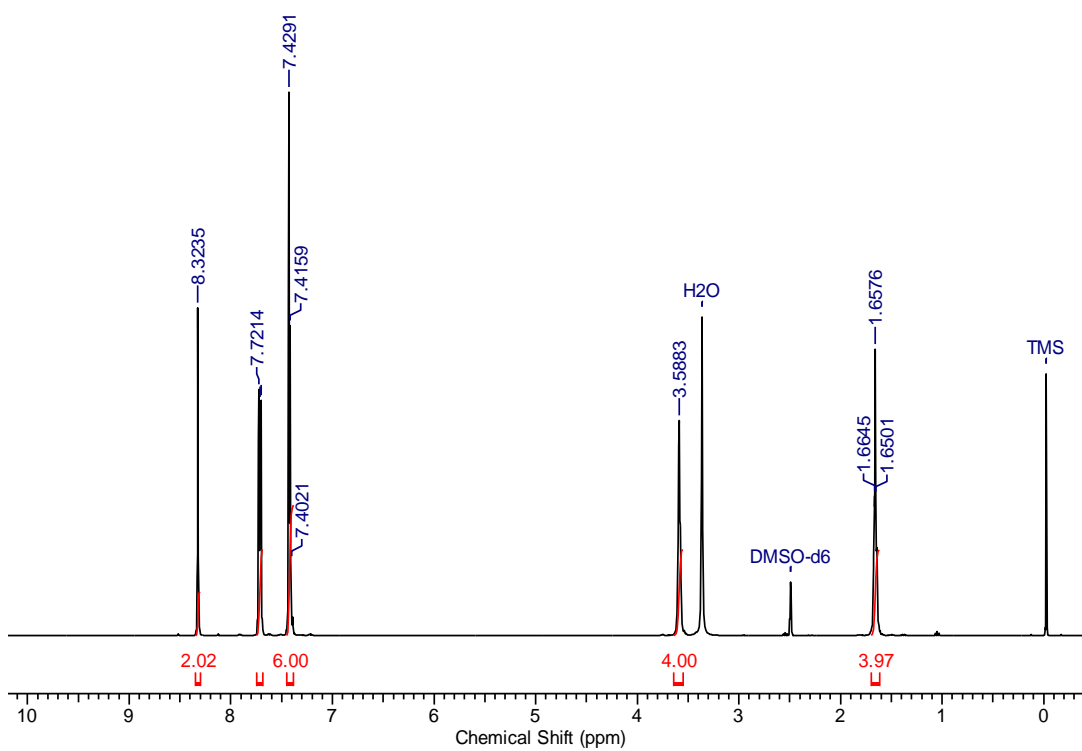
9 Espectro de RMN de ^{13}C da *N*-(3-fenil-2-propen-1-ilideno)-1-butanoamina (BSCN4C) feito em CDCl_3 .



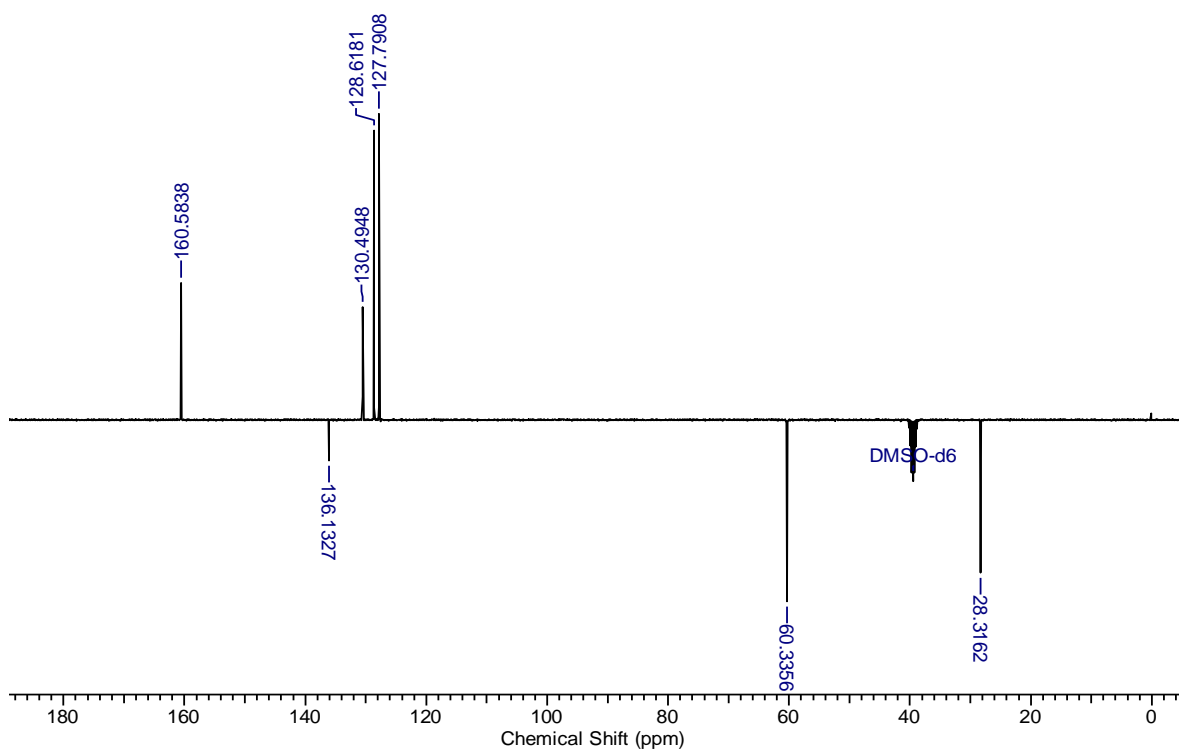
10 Espectro de Infravermelho da *N, N'*-bis-(fenilmetileno)-1,4-butanodiamina (BSBZ4)



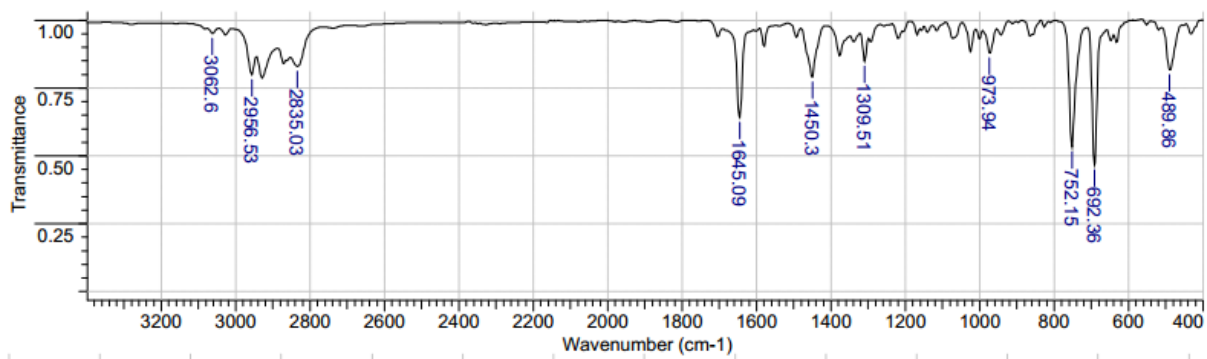
11 Espectro de RMN ^1H de *N, N'*-bis-(fenilmetileno)-1,4-butanodiamina (BSBZ4) feito em $\text{DMSO-}d_6$.



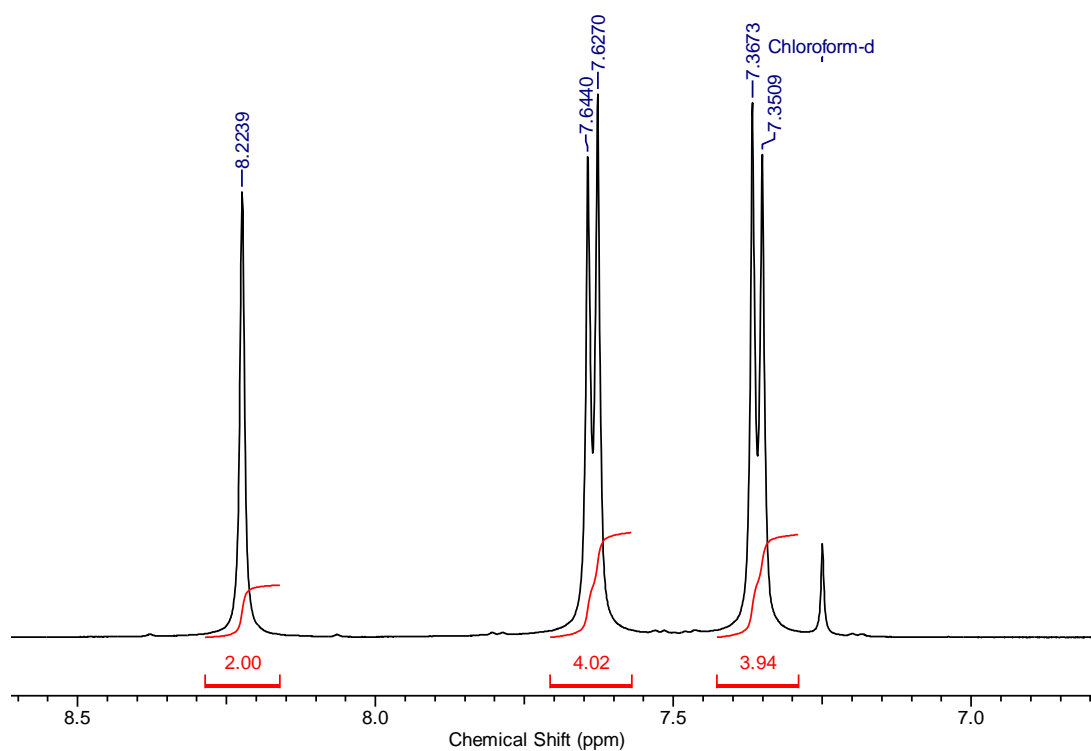
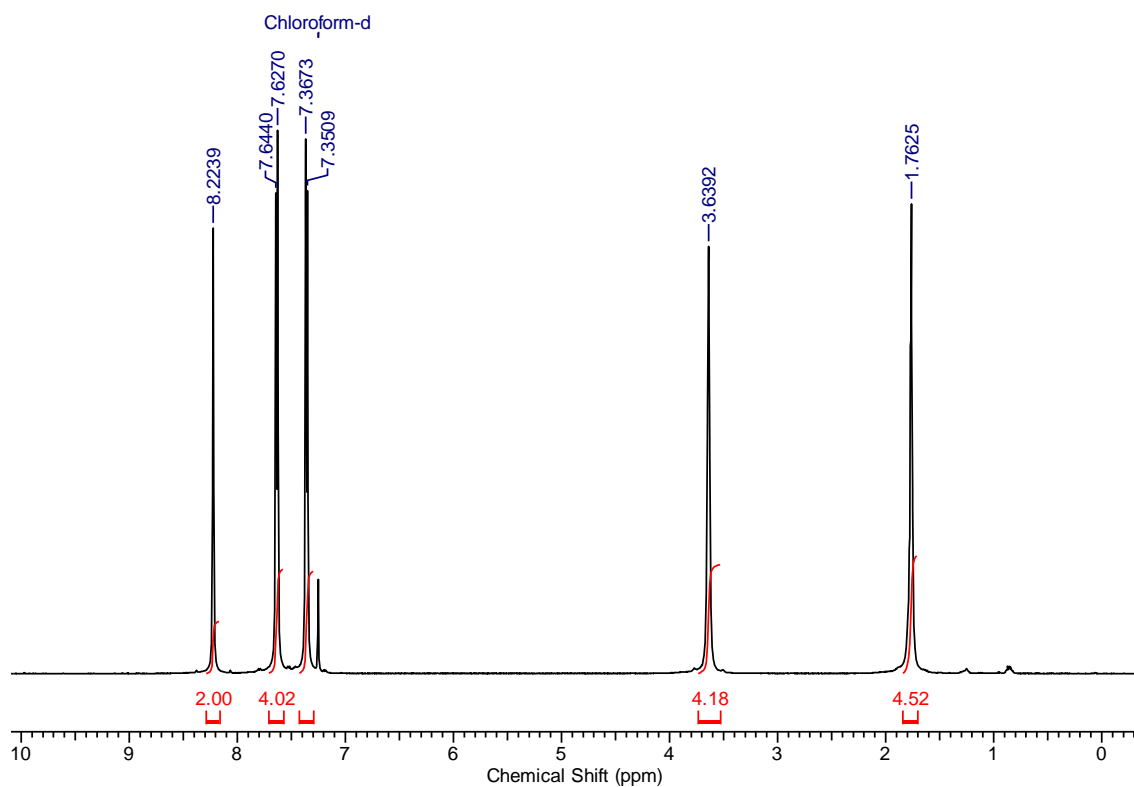
12 Espectro de RMN de ^{13}C ^1H de *N, N'*-bis-(fenilmetileno)-1,4-butanodiamina (BSBZ4) feito em DMSO- d_6 .



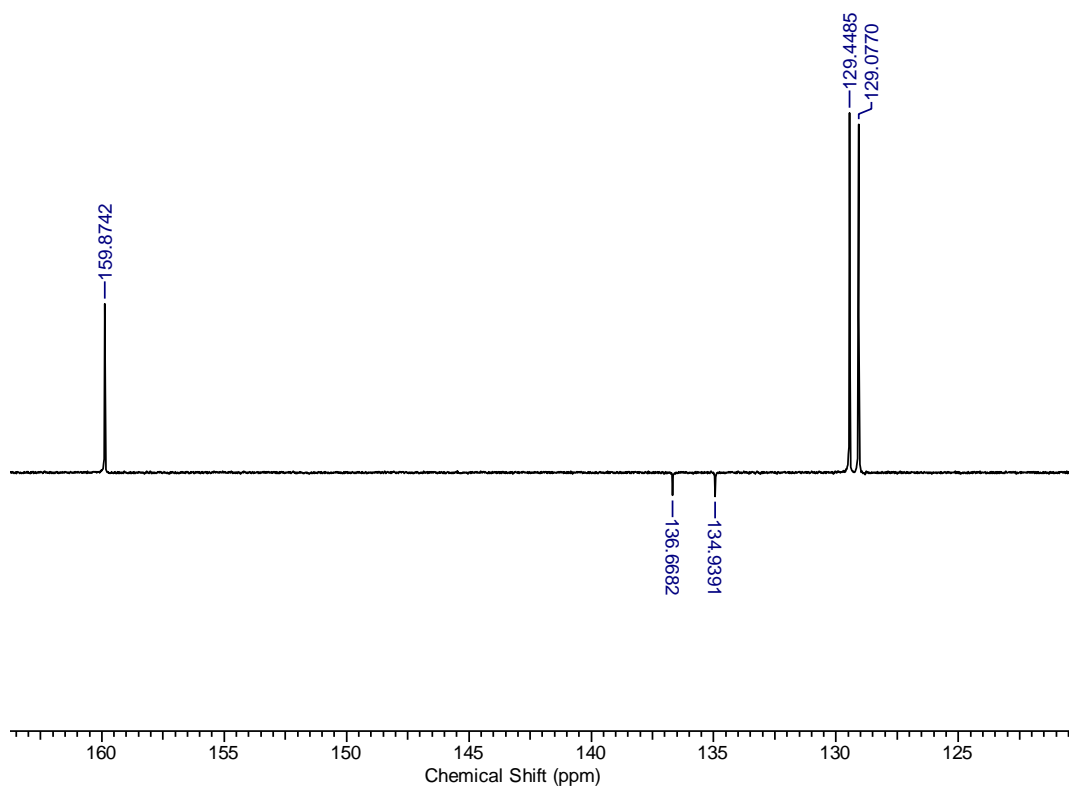
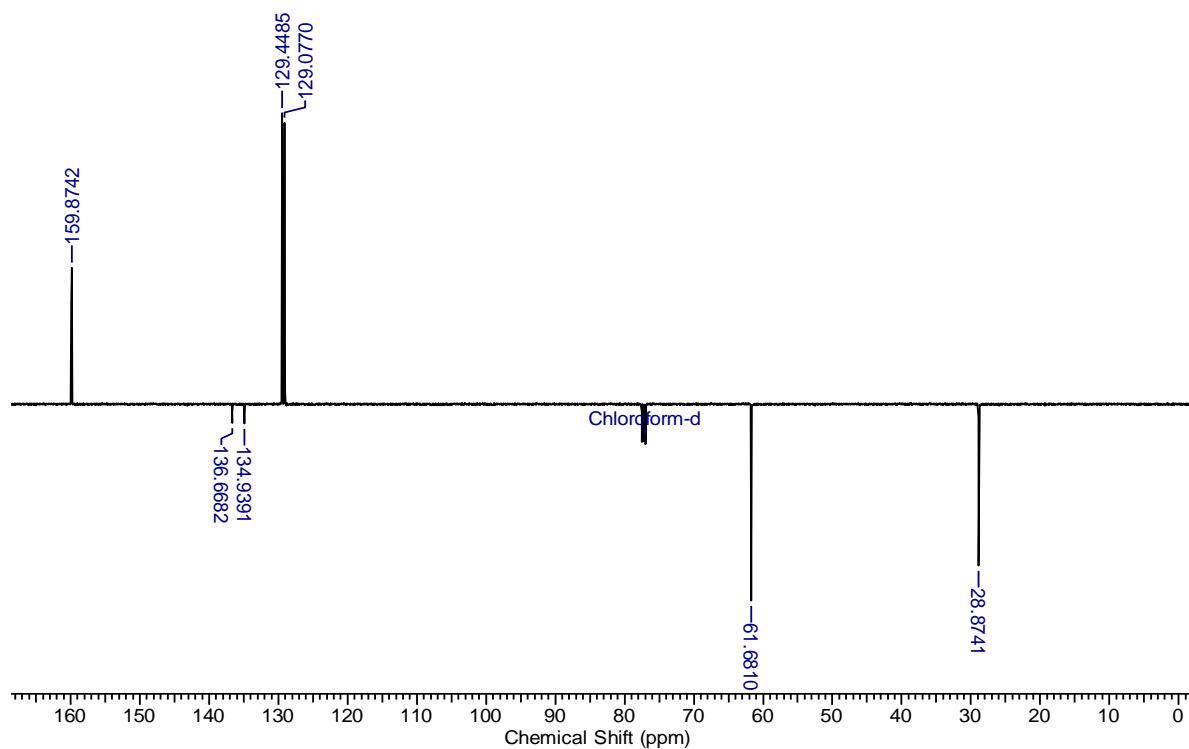
13 Espectro de Infravermelho da *N, N'*-bis[(4-clorofenil)metileno]-1,4-butanodiamina (BSBZ4Cl)



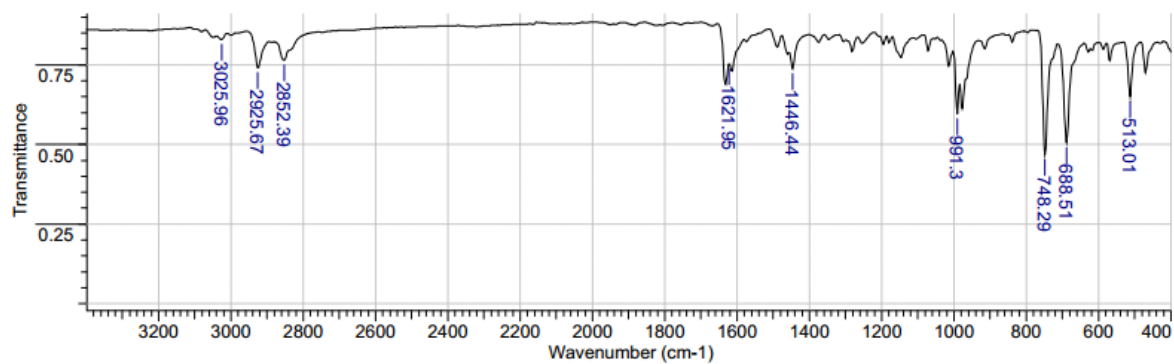
14 Espectro de RMN ^1H de *N, N'*-bis[(4-clorofenil)metileno]-1,4-butanodiamina (BSBZ4Cl) feito em CDCl_3 .



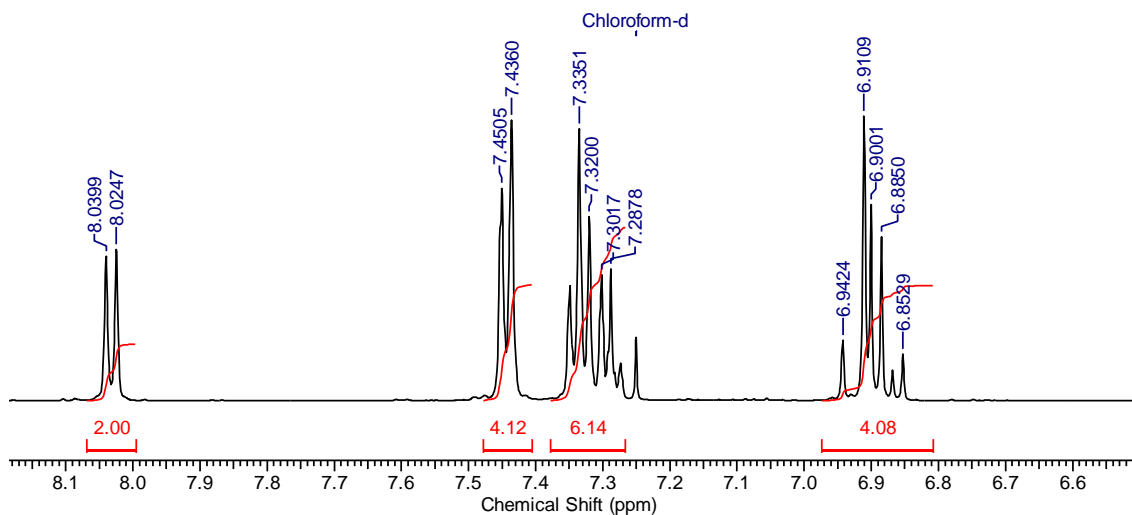
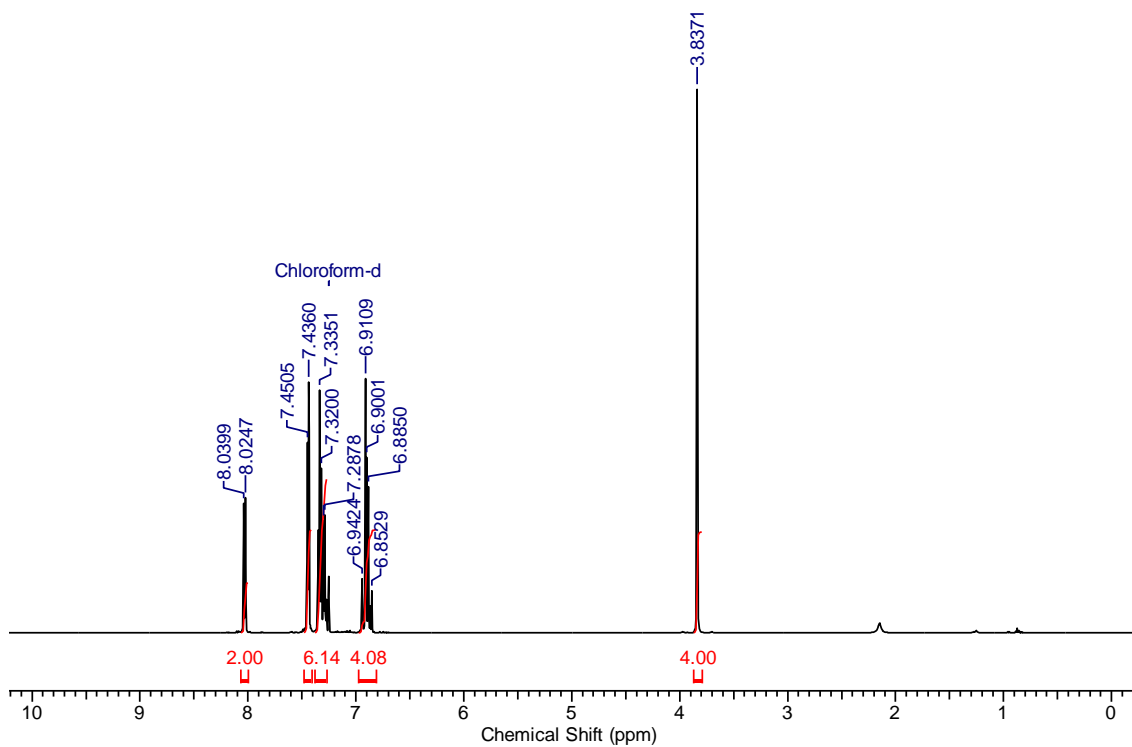
15 Espectro de RMN ^{13}C de *N, N'*-bis[(4-clorofenil)metileno]-1,4-butanodiamina (BSBZ4Cl) feito em CDCl_3 .



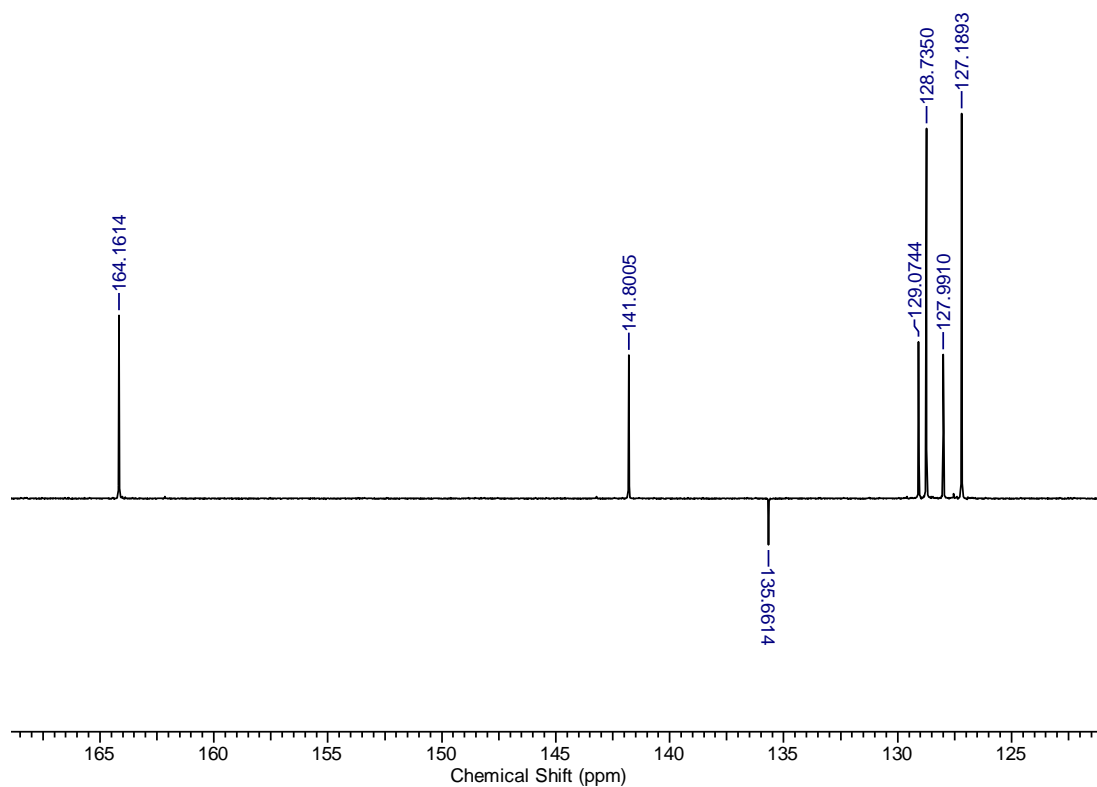
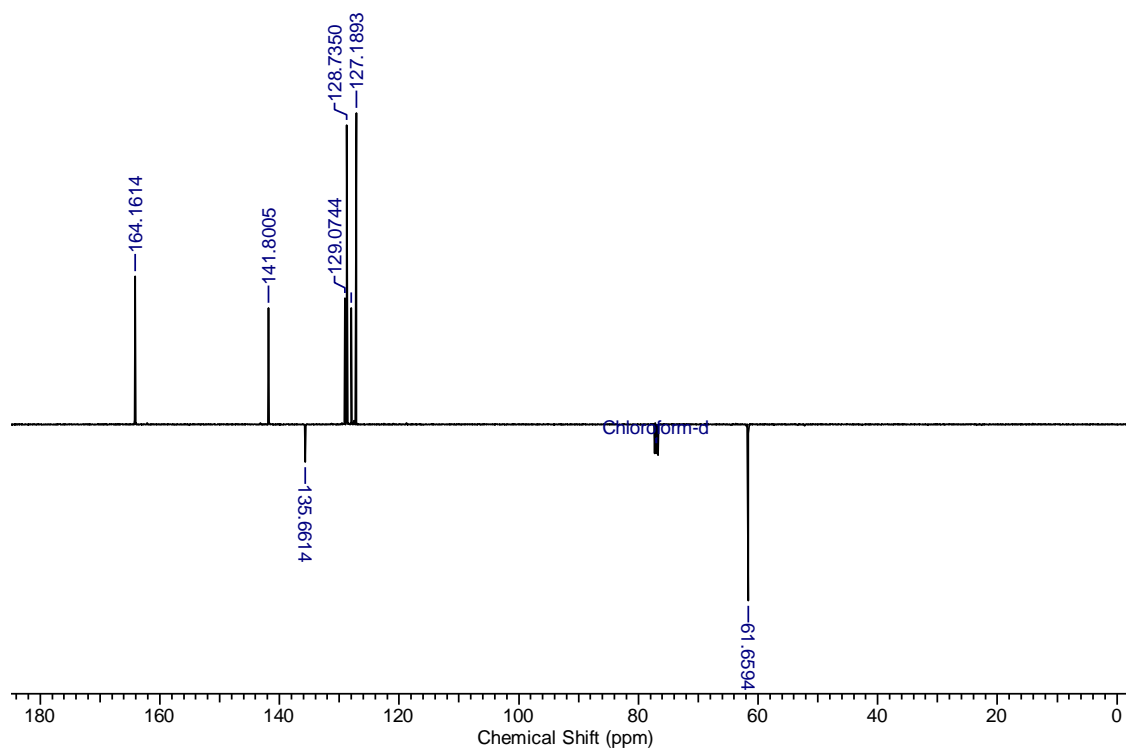
16 Espectro de Infravermelho da *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,2-etanodiamina (BSCN2)



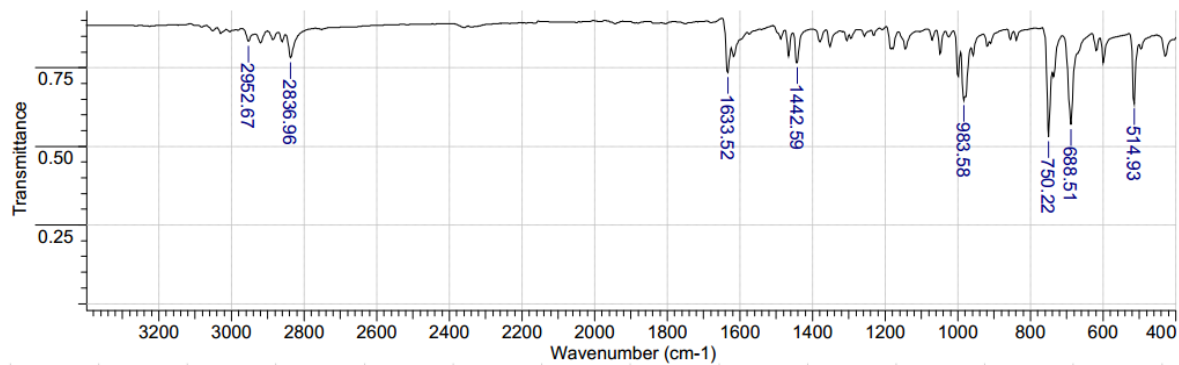
17 Espectro de RMN ^1H da *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,2-etanodiamina (BSCN2) feito em CDCl_3 .



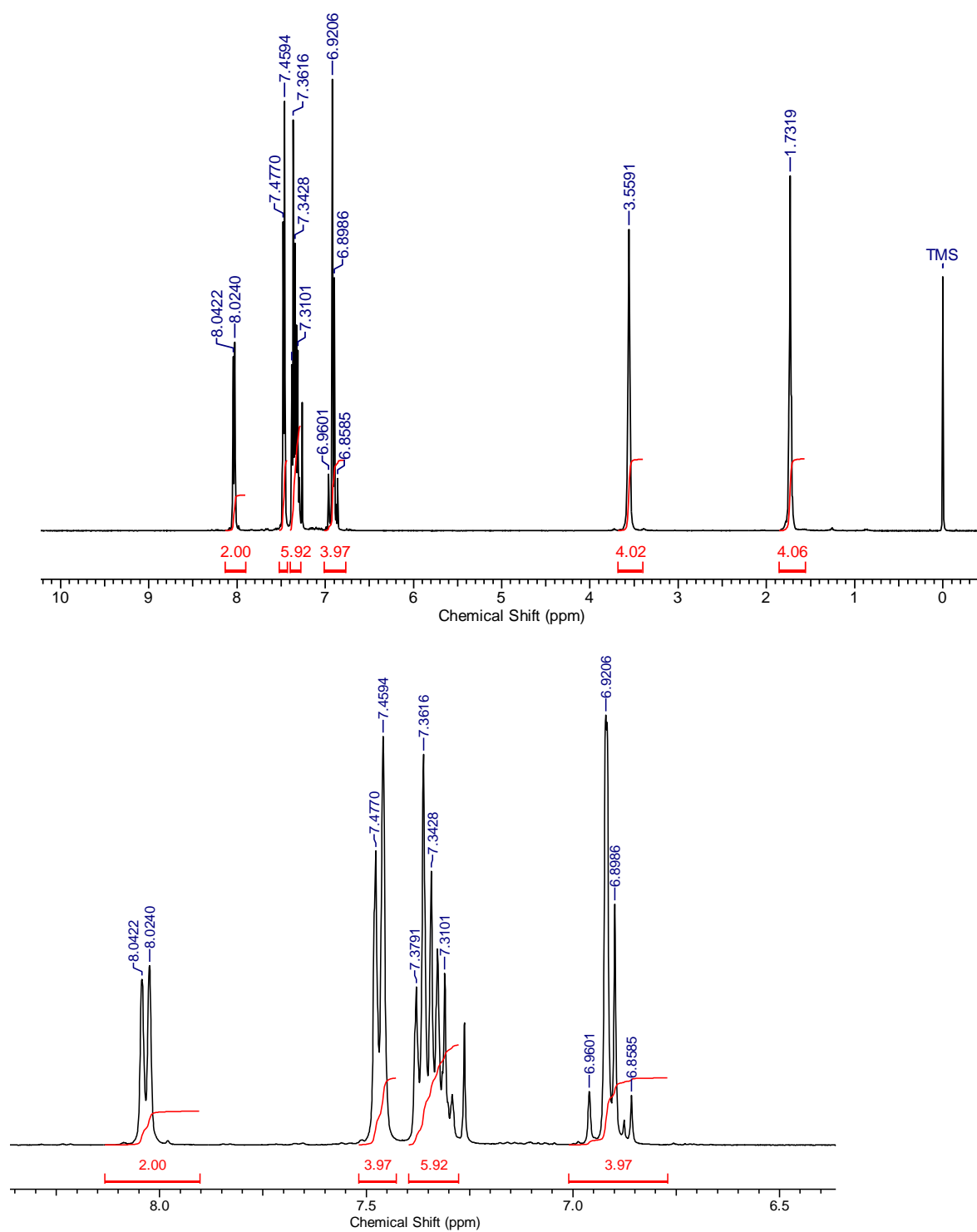
18 Espectro de RMN ^{13}C da *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,2-etanodiamina (BSCN2) feito em CDCl_3 .



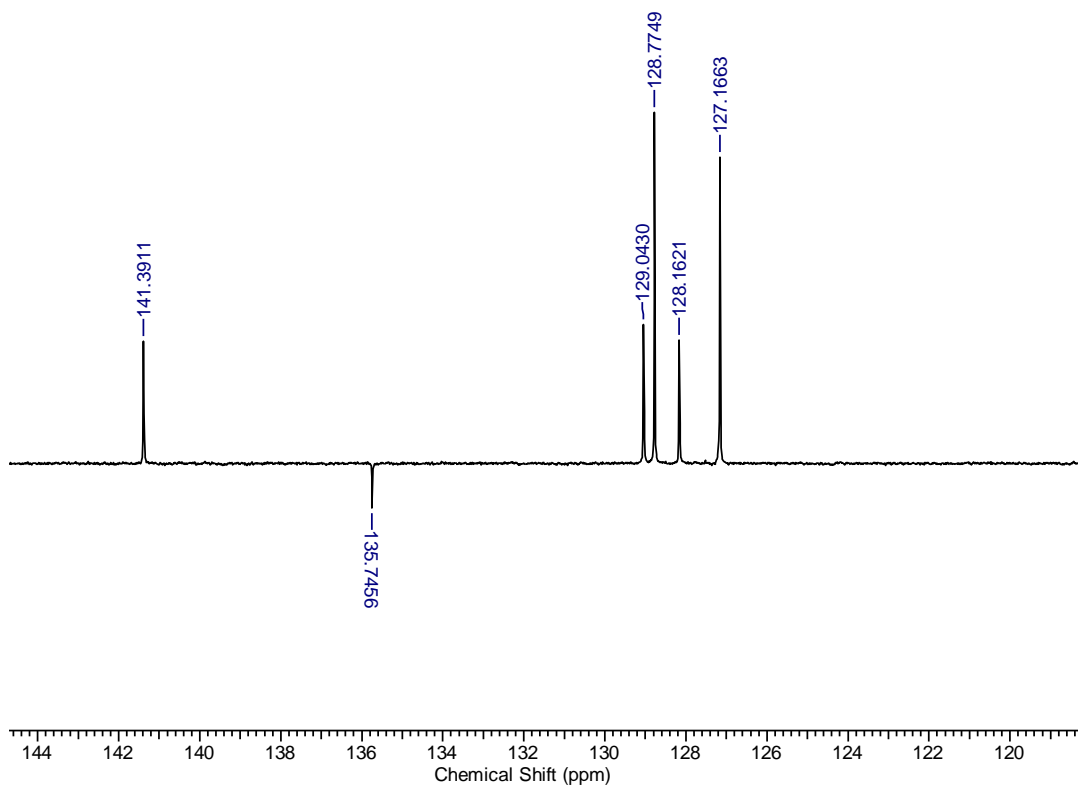
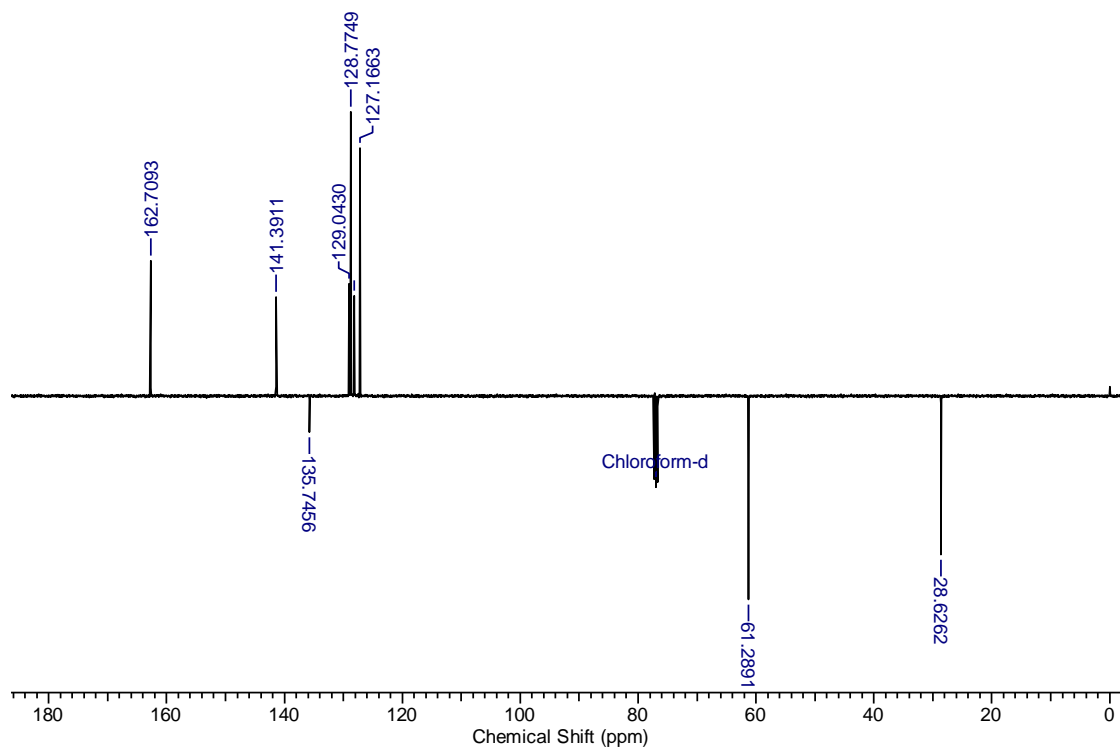
19 Espectro de Infravermelho da *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,4-butanodiamina (BSCN4)



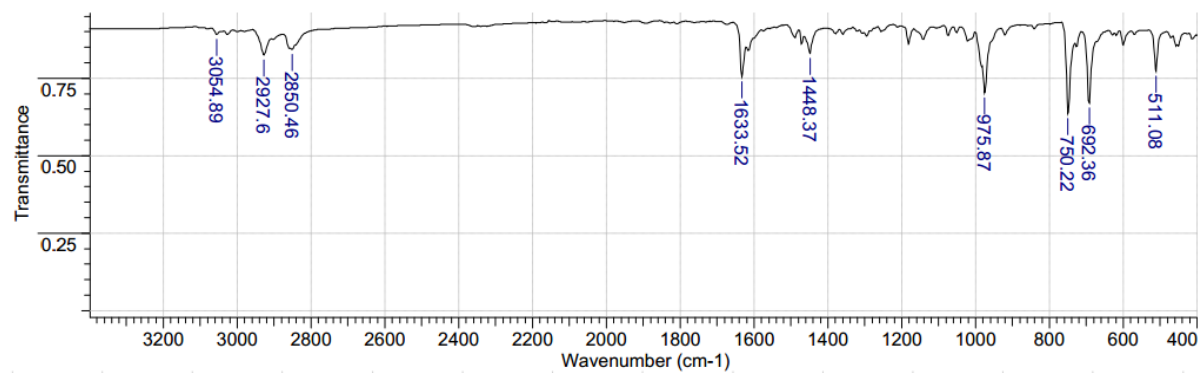
20 Espectro de RMN ^{13}C de *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,4-butanodiamina (BSCN4) feito em CDCl_3 .



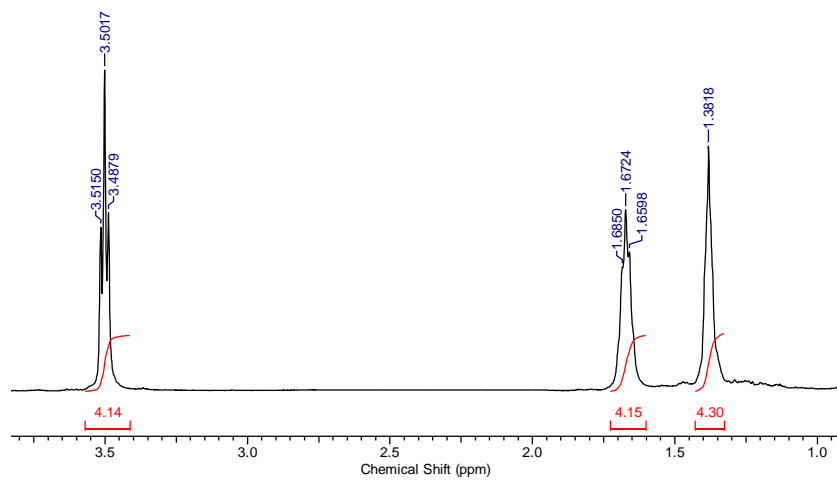
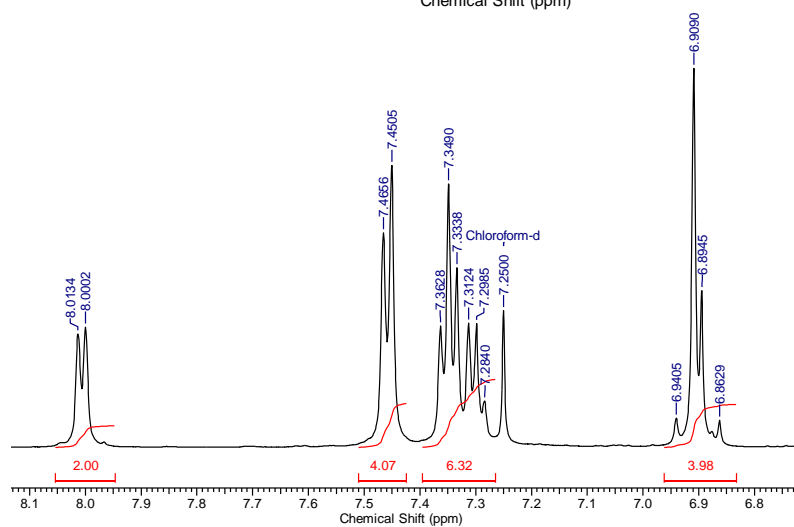
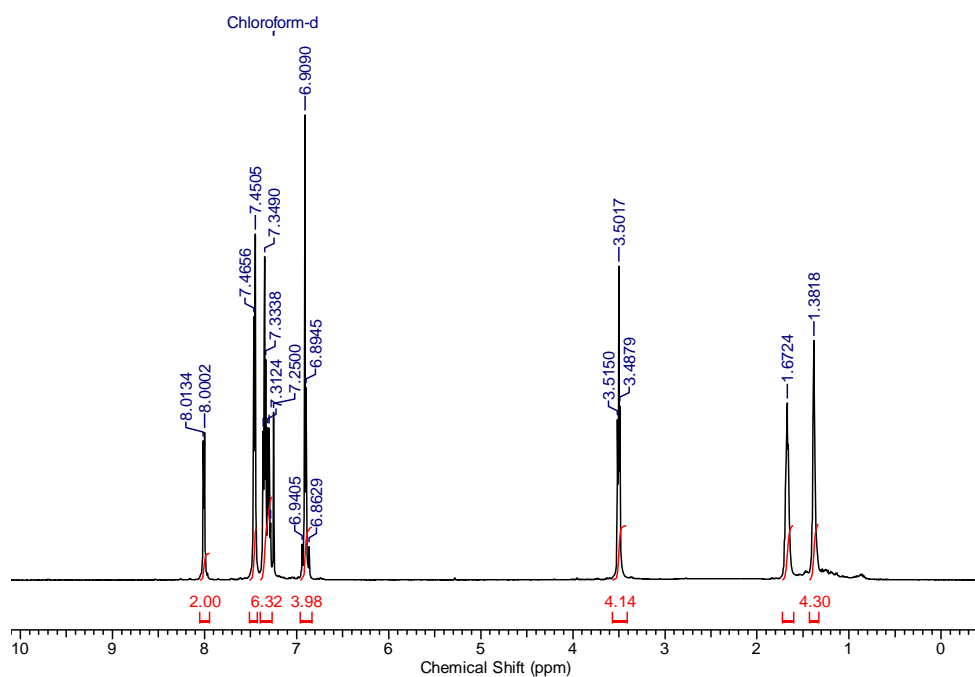
21 Espectro de RMN ^{13}C de *N, N'*-bis[(4-clorofenil)metileno]-1,4-butanodiamina (BSBZ4Cl) feito em CDCl_3 .



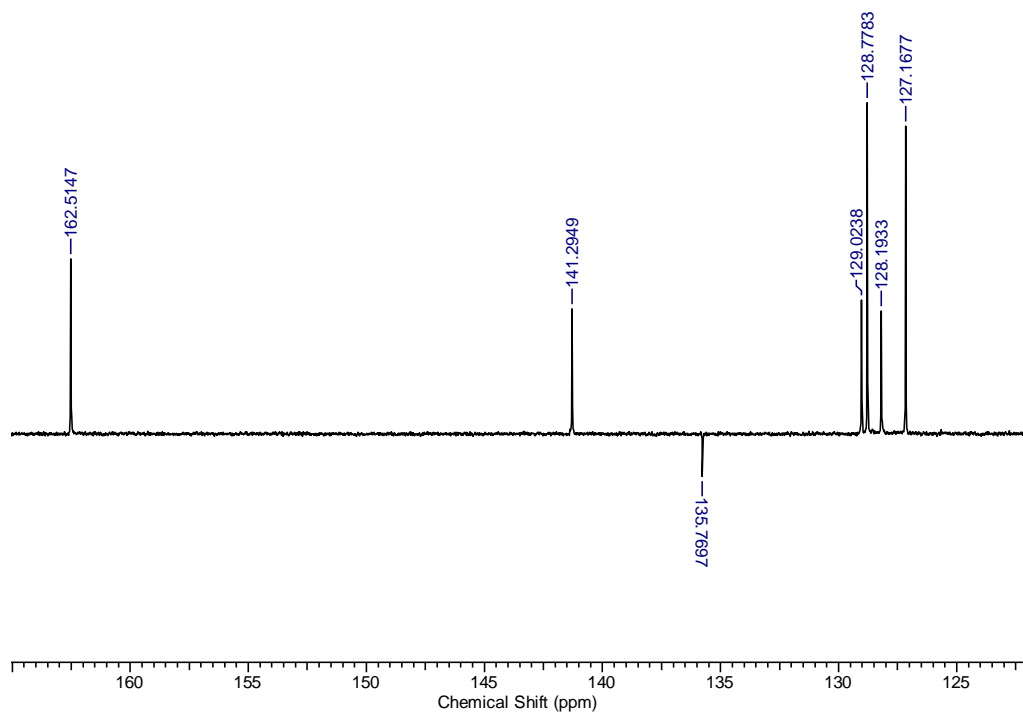
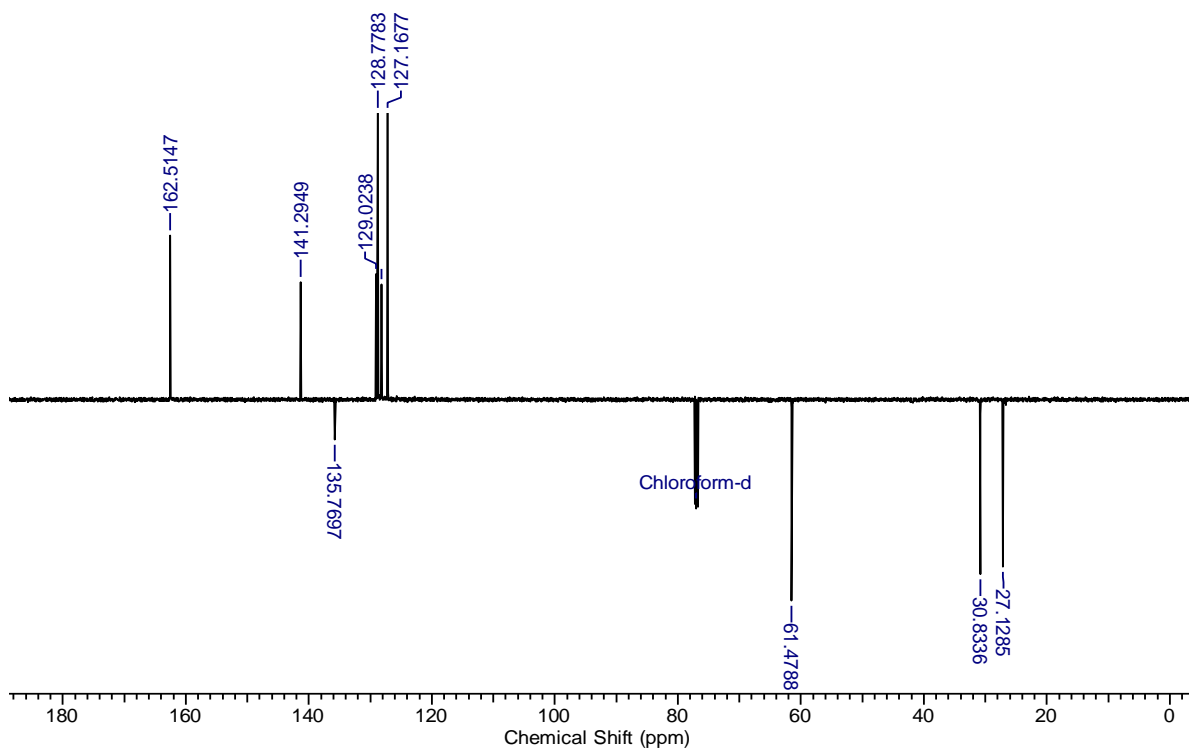
22 Espectro de Infravermelho da *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,6-hexanodiamina (BSCN6)



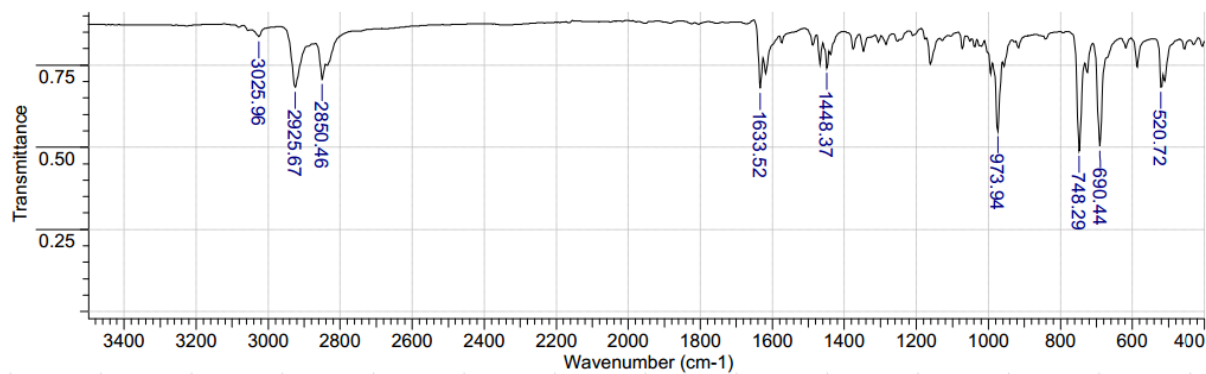
23 Espectro de RMN ^1H de *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,6-hexanodiamina (BSCN6) feito em CDCl_3 .



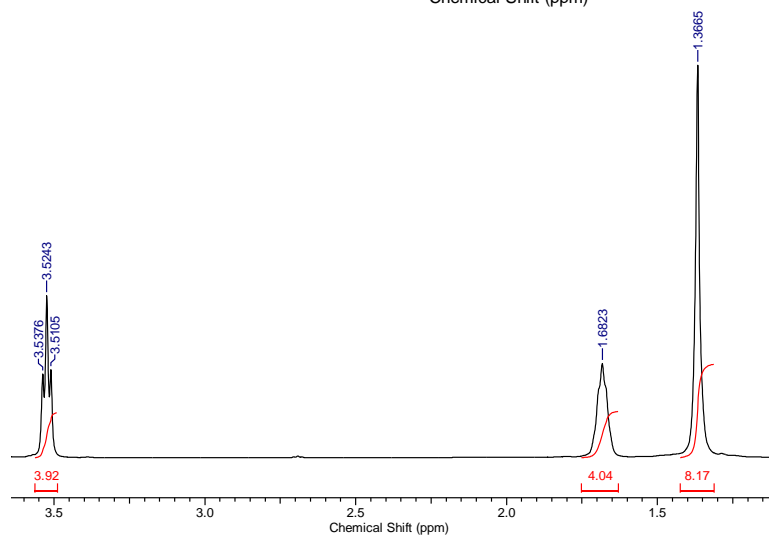
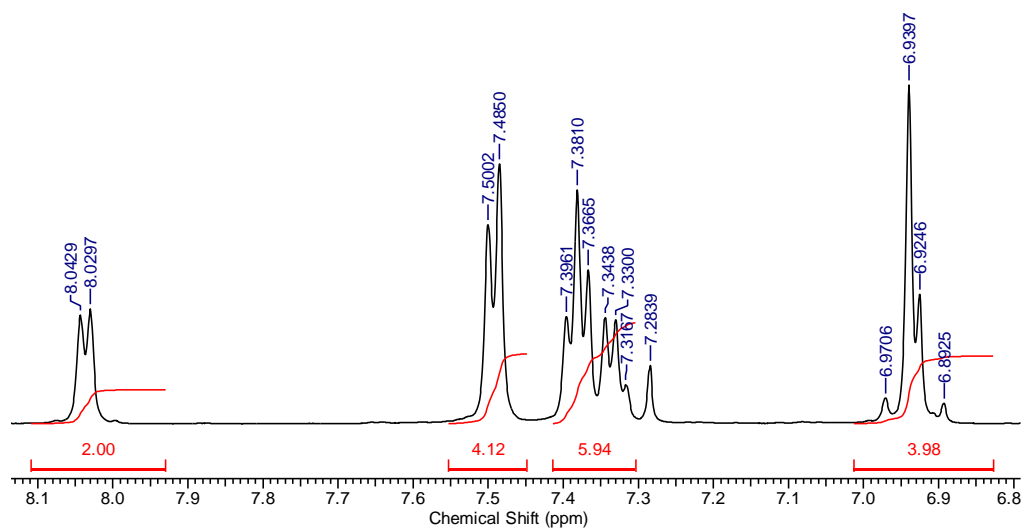
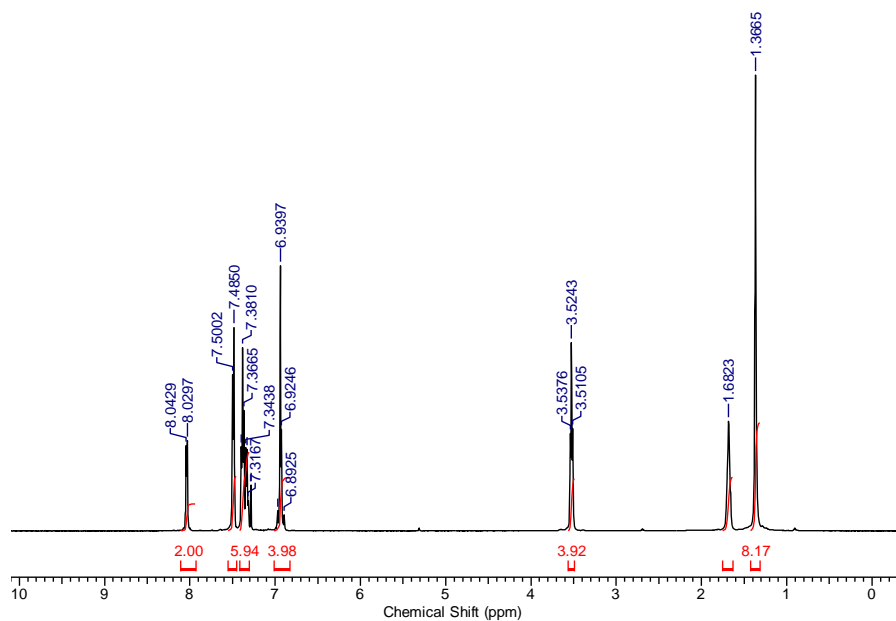
24 Espectro de RMN ^{13}C de *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,6-hexanodiamina (BSCN6) feito em CDCl_3 .



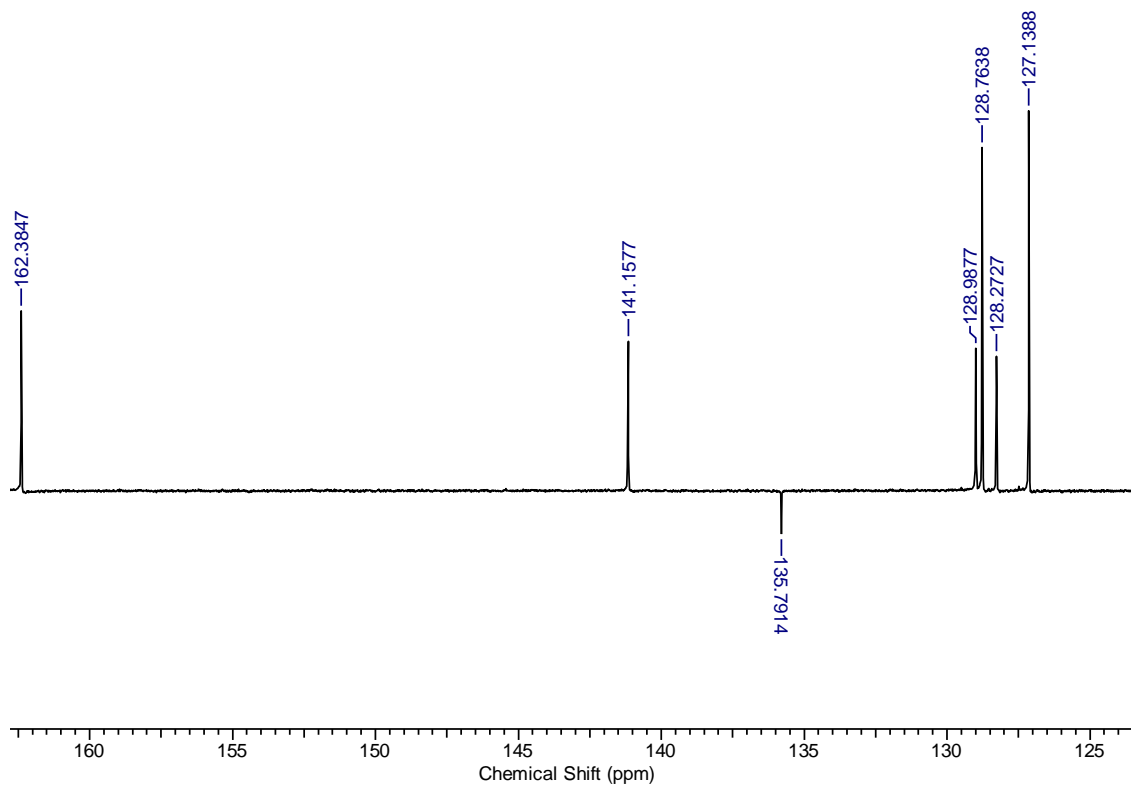
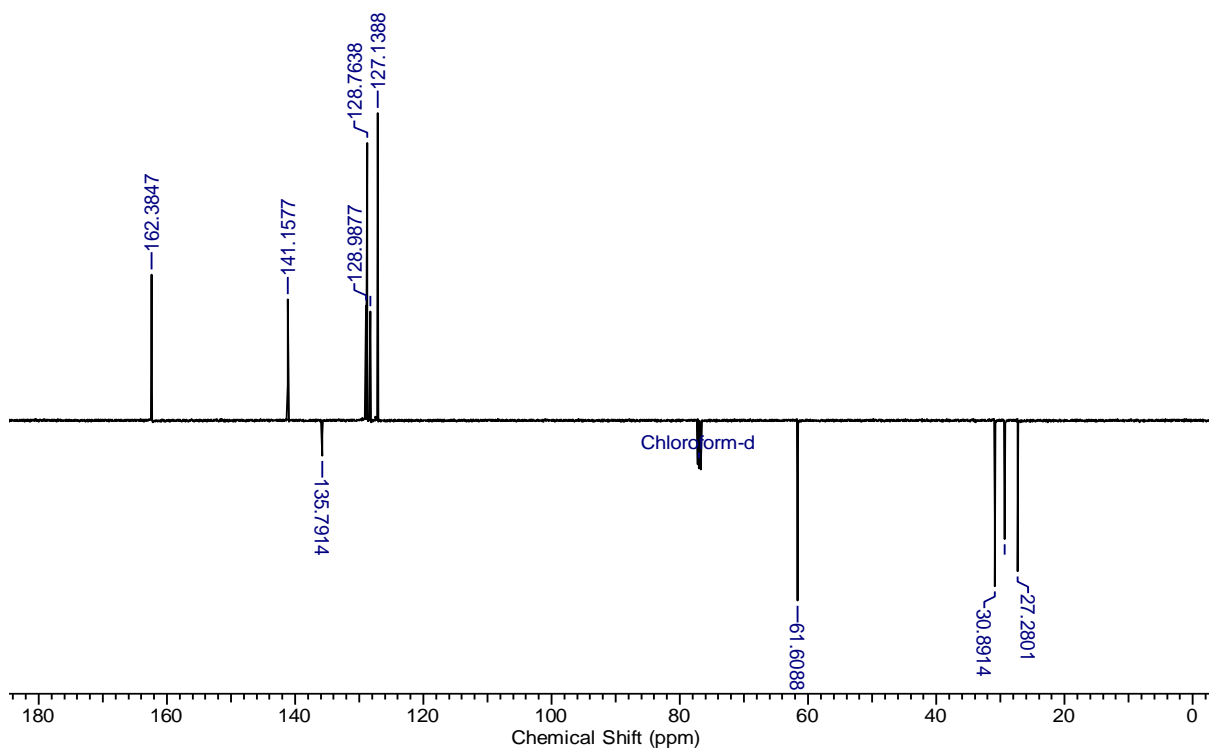
25 Espectro de Infravermelho da *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,8-octanodiamina (BSCN8).



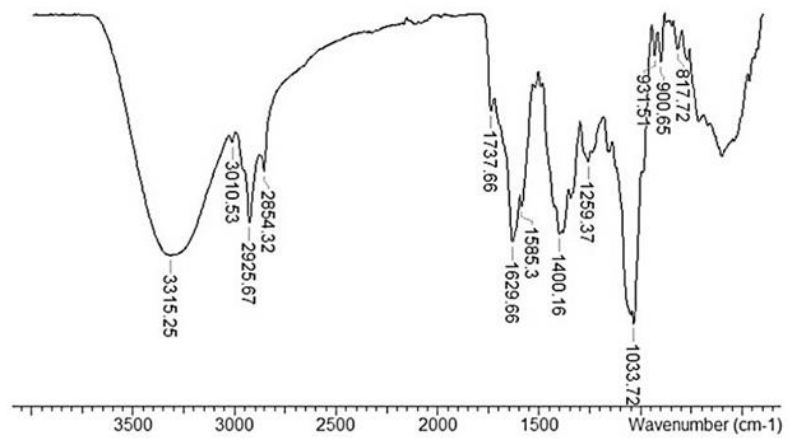
26 Espectro de RMN ^1H de *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,8-octanodiamina (BSCN8) feito em CDCl_3 .



27 Espectro de RMN ^{13}C de *N,N'*-bis-(3-fenil-2-propenilidieno)-1,8-octanodiamina (BSCN8) feito em CDCl_3 .



28 Espectro de Infravermelho do extrato de *Malvaviscus arboreus*.



30 Espectro de RMN de ^{13}C do extrato de *Malvaviscus arboreus* feito em CDCl_3

