

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
JÚLIO DE MESQUITA FILHO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS -
POSMAT

VITOR FERNANDES MORENO

**“SÍNTESE E APLICAÇÃO DE DERIVADOS QUINOLÍNICOS COMO INIBIDORES
DE CORROSÃO EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 430”**

Bauru
2019

VITOR FERNANDES MORENO

**“SÍNTESE E APLICAÇÃO DE DERIVADOS QUINOLÍNICOS COMO
INIBIDORES DE CORROSÃO EM AÇO INOXIDÁVEL AISI 430”**

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

Bauru

2019



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru



ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE VITOR FERNANDES MORENO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 31 dias do mês de julho do ano de 2019, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação da Faculdade de Ciências (Unesp/Câmpus de Bauru), reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO - Orientador(a) do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru, Prof. Dr. MARCO ANTÔNIO BARBOSA FERREIRA do(a) Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia / Universidade Federal de São Carlos - UFSCAR - São Carlos, Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES do(a) Departamento de Química / Faculdade de Ciências - UNESP - Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de VITOR FERNANDES MORENO, intitulada "**Síntese e aplicação de derivados quinolínicos como inibidores de corrosão em aço inoxidável AISI 430**". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. LUIZ CARLOS DA SILVA FILHO

Prof. Dr. MARCO ANTÔNIO BARBOSA FERREIRA

Prof. Dr. FENELON MARTINHO LIMA PONTES

Moreno, Vitor Fernandes

Síntese e aplicação de derivados quinolínicos como inibidores de corrosão em aço inoxidável AISI430 / Vitor Fernandes Moreno - Bauru: [s.n], 2019. 222 f.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Carlos da Silva Filho

Dissertação Mestrado - Universidade Estadual Paulista.
Faculdade de Ciências, Bauru, 2019

1. Pentacloroeto de Nióbio. 2. Reações Multicomponentes.
3. Derivados Quinolínicos. 4. Corrosão 5. Inibidores de
corrosão. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Ciências.

Agradecimentos

Agradeço em primeiro lugar e acima de tudo àqueles que durante toda a vida me ajudaram a crescer, a me tornar quem sou e mais do que uma criação me deram carinho e amor. Mesmo com todas as dificuldades que passaram, tanto financeira quanto de convivência nunca deixaram me faltar nada, muito menos princípios e educação. Apesar da triste realidade da recente separação eu só tenho que me orgulhar dos meus amados pais Oulivana e Edson. Que eu possa carregar a perseverança e força de minha mãe, a sabedoria e conveniência de meu pai até meu último dia. Agradeço imensamente meu irmãozinho Luiz Otávio, o motivo de me fazer querer ser a minha melhor versão possível, um alguém que ele possa se espelhar e trilhar o caminho do bem, da responsabilidade, do amor e da superação.

Agradeço também aos meninos da república Farwest, meus parceiros de casa e da vida Bauruense, vocês me fizeram crescer demais em minha nova jornada nesta cidade; foram vários dias e noites compartilhando experiências com pessoas de diversos lugares com diferentes costumes. Sempre digo que morar longe dos pais foi uma nova faculdade para mim, da qual eu me orgulho. Meu agradecimento imenso tanto aos que me acolheram quando cheguei: Mateus, Gustavo, Tomás, Emanuel e Del; até aqueles que chegaram depois e tive a incumbência de acolher: Mateuzinho e Mota.

Sou grato aos meus familiares que sempre me deram uma palavra de conforto, ou que se interessaram em saber sobre meu cotidiano e minha relação com o desenvolvimento do projeto: Vó Laura, Vô Saulo, meus primos Caíque e Beatriz. Agradeço aos amigos e amigas que fiz durante esse tempo, sejam eles durante as aulas da pós, sejam os amigos que estiveram comigo durante meus dias em Bauru/ Igarapu sejam aqueles que deram apoio moral mesmo de longe.

Ao Professor Luiz, meu orientador, que desde o penúltimo ano da graduação me deu a oportunidade de trabalhar junto ao seu grupo de pesquisa. Agradeço por me ensinar e me auxiliar na química e também aconselhar profissionalmente e para a vida, pela confiança dada e pelas palavras de encorajamento, muito obrigado Luizão.

Aos amigos do laboratório com os quais vivi momentos adoráveis durante as diversas manhãs e tardes de trabalho e pesquisa, além é claro, das nossas confraternizações, churrascos e conversas que muitas vezes quebraram os climas pesados dos momentos difíceis de nossas jornadas: Paula (Boshiro), Willian (Monstro), Lucas, Bruna Bregadioli, Laís, Gyordanna, Júlia e Marcelo. E aqueles que já deixaram o

grupo ou que recentemente chegaram para auxiliar no crescimento do LSOP: Bruno (Fish), Mayara (dos Santos), José (The Queen), Bruna Pastrelo, Paulo (Boulos), José Beraldo e Luiza. Um agradecimento especial ao Giovanni (Gio Geleia) que foi fundamental para minha pesquisa, desde a elaboração do projeto, até a ajuda nas análises, estudo e escrita. Desejo a ele um caminho de luz e de sucesso que ele realmente merece. Agradeço também ao meu amigo Gabriel que sempre esteve comigo durante toda a graduação e foi fundamental para eu ter tomado a decisão de seguir na área acadêmica, compartilhamos dois anos de iniciação científica; tenho orgulho de guardar essa amizade para toda vida.

Ao professor A.C. Ângelo e à sua orientanda Fran por todo auxílio prestado, paciência e amizade que criamos durante o desenvolvimento do projeto e pelo uso do potenciostato que foi crucial em minha pesquisa.

Ao professor Luís Rocha pela ajuda nas decisões de qual caminho seguir durante as dúvidas que existiram na parte de corrosão, além da disponibilidade de seu laboratório para preparação das amostras e, nesse sentido, também agradeço o também aluno de mestrado, orientado do professor Luís, meu amigo desde as viagens de graduação Barra Bonita – Bauru: Tiago Souza, que sempre esteve de prontidão para me ajudar em seu laboratório de trabalho.

Ao professor Flávio com quem tive o prazer de realizar meu estágio docência e se tornou um grande aliado com suas palavras e sabedoria.

Aos técnicos Vinicius Palaretti e José Carlos Tomas pelas análises de RMN e HRMS.

Ao Programa de Pós-Graduação de Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT).

Agradeço também a CAPES pela bolsa – Processo nº 88882.330148/2019-01 - concedida e incentivo à pesquisa.

Agradeço a FAPESP, CNPQ e CAPES pelo apoio financeiro ao grupo e a CBMM pelo NbCl_5 .

Resumo

A corrosão é um processo espontâneo de transformação química que degrada os materiais, principalmente os metais, condenando as propriedades físico-químicas que lhes dão emprego. Dessa forma, torna-se necessária a substituição das peças afetadas pela corrosão tanto nas indústrias como nas obras públicas. Estudos da Organização Mundial da Corrosão (OMC) estimam que os gastos com a manutenção dos materiais afetados chegam em média a 2,8 % do Produto Interno Bruto (PIB) mundial.

Buscando soluções economicamente viáveis, o desenvolvimento de eficientes inibidores de corrosão aparece como alternativa para diminuir o custo da manutenção dos metais. Os inibidores funcionam como películas protetoras que interferem na ação eletroquímica prevenindo ou diminuindo os efeitos da corrosão. Algumas substâncias orgânicas polares que possuem elétrons deslocalizados despertam interesse de grupos científicos devido a sua potencialidade de ação como inibidores de corrosão. Dentre estes compostos as quinolinas vêm recebendo atenção principalmente por se tratar de uma classe de moléculas extremamente versátil devido a sua estrutura π -conjugada que permite atuação destes derivados em diversas áreas de aplicação.

Neste trabalho foi realizada a síntese de derivados quinolínicos por meio de reações multicomponentes promovidas por pentacloreto de nióbio, além de desenvolver uma nova rota para produção de derivados aminoquinolínicos. As substâncias sintetizadas foram avaliadas como inibidores/retardadores de processos corrosivos para o aço AISI 430 em HCl 1M. Para a caracterização e verificação da atividade anticorrosiva dos derivados quinolínicos foram realizados ensaios eletroquímicos como: potencial de circuito aberto, impedância e polarização potenciodinâmica, além de microscopia eletrônica de varredura de modo a comprovar a adsorção dos compostos ao metal. Os resultados se mostraram promissores, satisfatórios e comprovam a atuação dos compostos como inibidores de corrosão nas condições estudadas.

Palavras chave: Pentacloreto de Nióbio, Reações Multicomponentes, Derivados Quinolínicos, Corrosão, Inibidores de corrosão, AISI 430.

Abstract

Corrosion is a spontaneous process of chemical transformation that degrades materials, especially metals, condemning their physicochemical properties. Thus, it is necessary to replace the parts affected by corrosion in both industries and public works. Studies by the World Corrosion Organization (WTO) estimate that spending on the maintenance of affected materials averages 2.8% of world gross domestic product (GDP).

Seeking economically viable solutions, the development of efficient corrosion inhibitors appears as an alternative to lowering the cost of metal maintenance. Inhibitors act as protective films that interfere with electrochemical action, preventing or decreasing the effects of corrosion. Some polar organic substances that have delocalized electrons arouse interest of scientific groups due to their potential action as corrosion inhibitors. Among these compounds, quinolines have been receiving attention mainly because they are an extremely versatile class of molecules due to their π -conjugated structure that allows these derivatives to act in several application areas.

In this work, the synthesis of quinolinic derivatives was performed by means of multicomponent reactions promoted by niobium pentachloride, besides developing a new route for the production of aminoquinolinic derivatives. The synthesized substances have been evaluated as corrosive process inhibitors / retarders for AISI 430 steel in 1M HCl. For the characterization and verification of the anticorrosive activity of the quinoline derivatives, electrochemical tests were performed as: open circuit potential, impedance and potentiodynamic polarization, as well as scanning electron microscopy to confirm the adsorption of the compounds to the metal. The results were promising, satisfactory and prove the performance of the compounds as corrosion inhibitors under the studied conditions.

Keywords: Niobium pentachloride, Multicomponent Reactions, Quinoline Derivatives, Corrosion, Corrosion Inhibitors, AISI 430.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-se em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da vida continuava misterioso diante de meus olhos.”

(Isaac Newton)

Lista de Figuras

Figura 1: Exemplo do processo de corrosão do ferro em meio ácido.	6
Figura 2: Exemplo do comportamento da película passiva (SEDRIKS, 1996).	10
Figura 3: Diagrama de Pourbaix para o ferro (FRÜH, 2006).	11
Figura 4: Diagrama de Pourbaix para água (FRÜH, 2006).	12
Figura 5: Sobreposição dos Diagramas de ferro e água à 25°C (HELENE, 1986).	13
Figura 6: Estrutura básica das quinolinas	15
Figura 7: Estrutura Cloreto de Pinacianol.	16
Figura 8: Estruturas dos derivados quinolínicos estudados como inibidores (SINGH, 2016).	21
Figura 9: Ilustração da configuração de célula utilizada para realização dos testes eletroquímicos.	34
Figura 10: Derivados de benzaldeído usados nas reações multicomponentes.	38
Figura 11: Espectro de RMN de H^1 do composto 4a (6-nitro-2,4-difenilquinolina) em $CDCl_3$	41
Figura 12: Espectro de RMN de C^{13} do composto 4a (6-nitro-2,4-difenilquinolina) em $CDCl_3$	42
Figura 13: Mecanismo de redução do grupo nitro à amino por meio da redução com hidrazina e Pd/C. .45	
Figura 14: Espectro de RMN de H^1 do composto 5d (2-(4-metoxifenil)-6-amino-4-fenilquinolina em $CDCl_3$	46
Figura 15: Espectro de RMN de C^{13} do composto 5d (2-(4-metoxifenil)-6-amino-4-fenilquinolina) em $CDCl_3$	47
Figura 16: Imagens de uma amostra submetida aos processos eletroquímicos com região exposta ao ácido clorídrico. Na imagem a) e b) é perceptível a diferença da parte que sofreu ataque pelos íons cloreto em relação à região que não entrou em contato com este eletrolito. Em b), c) e d) tem-se ampliações de 250, 500 e 1000x da imagem, respectivamente.	67
Figura 17: Imagens da corrosão localizada causada pelo contato direto do aço inoxidável AISI 430 com HCl 1 mol L ⁻¹ . Em a) ampliação de 250x, b) 500x, c) 1000x e d) 2000x.	68
Figura 18: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o aço AISI após decapagem química. a) ampliação de 100x; b) ampliação de 250x; c) ampliação de 500x.	69
Figura 19: Imagens das amostras utilizadas na pesquisa. Em a) compara-se uma amostra não polida (à esquerda) com uma amostra polida (direita), a região esférica representa a área exposta ao HCl após as análises eletroquímicas. b) ilustra o embutimento da amostra em baquelite, c) diferença entre a amostra polida e não polida, d) amostras polidas ainda presas na resina baquelite.	70
Figura 20: Proposta de um modelo de adsorção das quinolinas ao aço AISI 430.	81
Figura 21: Imagens de uma amostra imersa na solução 5h-150 pelo método empregado em todas as análises eletroquímicas. a) ampliação de 50x e b) 100x e c) 250x.	83
Figura 22: Ampliação de 50x em a e 4000x em b, mostrando que algumas regiões não foram recobertas pelo material orgânico.	83
Figura 23: Imagens de uma amostra imersa na solução 5h-150 utilizando uma forma alternativa de adsorção. a) ampliação de 250x e b) 500x e c) 1000x.	84
Figura 24: Valores de pKa para alguns derivados conhecidos.	85

Lista de Tabelas

Tabela 1: Composição química do aço inoxidável ferrítico AISI 430 (%em massa).	7
Tabela 2: Resultados obtidos pela reação multicomponente catalisada por NbCl ₅	39
Tabela 3: Comparação entre os dados descritos na literatura e os produtos obtidos na síntese de derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolinas entre a <i>p</i> -nitroanilina, o benzaldeído e o fenilacetileno.	40
Tabela 4: Dados espectrais de RMN de ¹ H do composto 4a (CDCl ₃).	42
Tabela 5: Dados espectrais de RMN de ¹³ C do composto 4a (CDCl ₃).	43
Tabela 6: Redução do grupo nitro dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina.	45
Tabela 7: Dados espectrais de RMN de ¹ H do composto 5d (CDCl ₃).	46
Tabela 8: Dados espectrais de RMN de ¹³ C do composto 5d (CDCl ₃).	48
Tabela 9: Resultados comparativos obtidos pelos diferentes procedimentos de redução.	50
Tabela 10: Comparação dos rendimentos das aminoquinolinas.	51
Tabela 11: Composição do aço utilizado nas análises, determinado por EDS.	52
Tabela 12: Potenciais de estabilização das amostras decapadas quimicamente.	54
Tabela 13: Potenciais de estabilização das amostras decapadas quimicamente.	72
Tabela 14: Resultados obtidos pelas medidas de polarização potenciodinâmica.	74

Lista de Esquemas

Esquema 1: Reação de Povarov.....	19
Esquema 2: RMC de quinolinas com FeCl_3	20
Esquema 3: RMC para a síntese de derivados de 2,4-difenilquinolinas na presença de NbCl_5	20
Esquema 4: RMC para a síntese dos derivados quinolínicos com a utilização de NbCl_5 como catalisador.	28
Esquema 5: Redução do(s) grupo(s) nitro dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina.....	30
Esquema 6: Síntese dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina via one-pot.....	31
Esquema 7: RMC para a síntese de derivados de 2,4-difenilquinolinas na presença de NbCl_5	36
Esquema 8: Formação da base de Schiff entre <i>p</i> -nitroanilina e derivados de benzaldeído.....	37
Esquema 9: Mecanismo para RMC de formação dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina catalisado pelo NbCl_5	37
Esquema 10: Reação multicomponente catalisada por NbCl_5	38
Esquema 11: Redução do(s) grupo(s) nitro dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina.....	44
Esquema 12: Procedimentos para redução do(s) grupo(s) nitro dos derivados de 6-nitro-2,4- difenilquinolina.....	50
Esquema 13: Síntese de aminoquinolinas (5a-d) por meio da reação one-pot.....	51
Esquema 14: Relação entre a amostra, a estrutura e concentração das soluções das moléculas orgânicas do trabalho.....	53
Esquema 15: Identificação das novas amostras nas quais o foi aço polido.....	70
Esquema 16: Possível estrutura geral das quinolinas estudadas com aumento de acidez no meio.....	85

Lista de Gráficos

Gráfico 1: Comportamento gráfico das amostras até atingirem estabilização do potencial de corrosão. ...	55
Gráfico 2: Comparação total do potencial de circuito aberto das 17 amostras.	56
Gráfico 3: Diagramas de Evans para as amostras testadas.	58
Gráfico 4: Comparação total dos Diagramas de Evans.	59
Gráfico 5: Diagramas de Nyquist para as amostras analisadas.	60
Gráfico 6: Comparação total do diagrama de Nyquist.	62
Gráfico 7: Diagramas de Bode (Ângulo de fase) para todas as amostras analisadas.	63
Gráfico 8: Comparação total dos Diagramas de ângulo de fase de Bode.	63
Gráfico 9: Representação gráfica do Diagrama de Bode (Modulus) para as amostras analisadas.	64
Gráfico 10: a) Comparação dos Diagramas de Bode (Modulus) para todas amostras b) Todas as amostras, exceto a 5a-100.	65
Gráfico 11: Comparação total do potencial de circuito aberto das 17 amostras polidas.	71
Gráfico 12: Comparação total dos Diagramas de Evans das amostras polidas.	73
Gráfico 13: Comparação dos resultados de polarização potenciodinâmica (Diagrama de Evans) de acordo com os substituintes presentes na quinolina.	73
Gráfico 14: Comparação total dos Diagramas de Nyquist das amostras polidas.	76
Gráfico 15: Comparação dos resultados de impedância (Diagrama de Nyquist) de acordo com os substituintes presentes na quinolina.	77
Gráfico 16: Comparação total dos Diagramas de Bode (Ângulo de fase) das amostras polidas.	78
Gráfico 17: Comparação dos resultados de impedância (Diagrama de Bode – Ângulo de fase) de acordo com os substituintes presentes na quinolina.	79
Gráfico 18: Comparação total dos Diagramas de Bode (Modulus) das amostras polidas.	80
Gráfico 19: Comparação dos resultados de impedância (Diagrama de Bode – Modulus) de acordo com os substituintes presentes na quinolina.	80

Lista de Equações

Equação 1: Equação de Nernst utilizada para calcular as fronteiras do Diagrama de Pourbaix.	11
Equação 2: Fórmula utilizada para calcular as respectivas eficiências de inibição de corrosão.	74

Lista de símbolos e abreviações

A - Ampère
AISI - American Iron and Steel Institute
CBMM - Companhia Brasileira de Mineralogia e Mineração
CCC- Cúbico de corpo centrado
CCD -Cromatografia de camada delgada
CFC – Cúbico de face centrada
d - Duplete
dd - Duplo duplete
ddd- Duplo duplete de duplete
DNPM - Departamento Nacional de Produção Mineral
EM-Espectrometria de massas.
Eca – Potencial de circuito aberto
EIE–Espectroscopia de impedância eletroquímica
FHWA – Federal Highway Administration
FMI - Fundo Monetário Internacional
HOMO– Highest occupied molecular orbital - Orbital molecular ocupado de maior energia
i – Corrente elétrica
INPI – Instituto Nacional de Propriedade Industrial
IV - Infravermelho
IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada.
J-Constante de acoplamento
LUMO– Lowest unoccupied molecular orbital -Orbital molecular desocupado de menor energia
m –Multiplete
MEV – Microscopia eletrônica de varredura
OMC– Organização Mundial da corrosão
PCO – Open circuit potential
PCA – Potencial de circuito aberto
P.F - Ponto de fusão
ppm - Partes por milhão
RMC - Reação multicomponente
RMN¹³C - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de carbono-13
RMN¹H - Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio
RMN - Ressonância magnética nuclear.
RV - Relaxação vibracional
SCE – Standard Calomel Electrode
S₀ - Singlete fundamental
S₁- Singlete primeiro
S₂- Singlete segundo
t - Triplete
t. a. - Temperatura ambiente
UV-vis - Ultravioleta-visível
V– Volt

Sumário

1	- Introdução	1
1.1	O custo da corrosão	2
1.2	Inibidores de corrosão metálica	3
1.3	O processo de corrosão	5
1.4	Aços inoxidáveis ferríticos e o Aço AISI 430	6
1.5	A Camada Passiva	9
1.6	O diagrama de Pourbaix	10
1.7	Corrosão por pite e a influência dos íons cloreto na degradação dos aços inoxidáveis	13
1.8	Quinolinas	15
1.9	Derivados quinolínicos: Síntese e propriedades anti-corrosivas	20
2	- Objetivos	24
2.1	Objetivos gerais	25
3	- Parte Experimental	26
3.1	Materiais e Reagentes	27
3.2	Procedimento geral para as reações multicomponentes para a preparação de derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolinas, utilizando NbCl_5 como catalisador	28
3.2.1	Dados espectroscópicos dos compostos nitroquinolínicos	29
3.3	Procedimento geral para as reações de redução do grupo nitro para preparação de derivados de 6-amino-2,4-difenilquinolinas	30
3.4	Procedimento para síntese direta das aminoquinolinas (Reação One-Pot)	31
3.4.1	Dados espectroscópicos das aminoquinolinas	31
3.5	Procedimento eletroquímico	33
4	- Atividades realizadas e discussão dos resultados	35
4.1	Síntese de derivados 2,4-difenilquinolínicos	36
	Atribuição	43
4.2	Reações de redução do grupo nitro para preparação de derivados de 6-amino-2,4-difenilquinolinas	43
	Atribuição	48
4.3	Redução das nitroquinolinas utilizando pentacloreto de nióbio e zinco	49
4.4	Síntese de aminoquinolinas por reação one-pot reduzida por NbCl_5/Zn	50
4.5	Uso das nitro e aminoquinolinas nos testes de corrosão	51
4.5.1	Potencial de circuito aberto	53
4.5.2	Polarização Potenciodinâmica (Diagrama de Evans)	56
4.5.3	Espectroscopia e impedância eletroquímica	59
4.6	Novo método para preparação das amostras	66
4.7	Análises eletroquímicas nas amostras polidas	70
4.7.1	Potencial de circuito aberto (PCO)	71
4.7.2	Polarização potenciodinâmica	72
4.7.3	Espectroscopia de impedância eletroquímica	75
4.8	Comprovação da adsorção das quinolinas ao aço aisi 430 por meio da microscopia eletrônica de varredura (MEV)	81
4.9	Comportamento dos derivados quinolínicos no eletrólito HCl 1M	84
5	- Conclusões	87
6	- Referências	90
	Apêndice	98

1 - INTRODUÇÃO

1.1 O CUSTO DA CORROSÃO

A corrosão é um processo espontâneo de ocorrência frequentemente natural, causada por ação de diversos fatores como desgaste por atrito, umidade, ataque em meio químico, líquido ou gasoso além de fatores mecânicos (HELENE, 1986). É caracterizada por uma transformação química que degrada diversos materiais, dentre eles, os metais são os mais afetados já que perdem grande parte de suas propriedades físico-químicas que lhes dão emprego nas indústrias. Do ponto de vista eletroquímico levam-se em conta apenas os fenômenos cuja origem é o processo de oxidação de elementos metálicos, ou seja, a corrosão não passa de uma forma de atividade eletroquímica. A velocidade e a extensão da corrosão dependem não só da natureza do meio ao qual o metal está inserido, mas também do tipo de metal ou liga que está sofrendo a ação corrosiva (TELLES 2003; NUNES 2007).

O processo corrosivo pode ser resumido como sendo a combinação entre uma oxidação anódica e uma redução catódica. Tais reações são caracterizadas pela completa transferência eletrônica da espécie doadora (agente redutor) à espécie receptora (agente oxidante). Quanto mais próximas às energias de separação da espécie doadora em relação à receptora, mais efetiva é a transferência eletrônica entre seus respectivos orbitais.

Os metais podem ser chamados de esqueleto industrial, já que a grande maioria das indústrias e processos os utiliza seja para suporte, caldeiras, guindastes, esteiras, até para o transporte dos produtos que geralmente é feito em navios ou caminhões que são constituídos por metais.

De fato, a corrosão se torna um grande problema tanto para as indústrias quanto para os governos nacionais pela necessidade de substituição dos metais danificados quando atingidos pela corrosão a fim de manter o bom funcionamento dos processos aos quais é empregado. Estudos da Organização Mundial da Corrosão (OMC) estimam que os gastos com a manutenção de materiais afetados pela corrosão chegam a 2,8 % do PIB mundial em média, valor este que é superior ao mesmo indicador de mais de 170 países, em uma lista de 184 nações, segundo o FMI (ABRACO, 2016). No Brasil este custo chega a aproximadamente 3,5% do PIB, valor em torno de 10 bilhões de dólares (VIANA, 2008). Já nos Estados Unidos um estudo detalhado elaborado pela Administração Rodoviária Federal dos Estados Unidos (FHWA) entre 1999 e 2001

mostrou que os gastos associados à corrosão metálica chegam a 3,1% do PIB, estima-se que ainda hoje esse valor chega nos 400 bilhões de dólares por ano, um gasto extremamente alto que se dá em diversos setores do país como (MATERIALS PERFORMANCE, 2005):

- Infraestrutura: Pontes rodoviárias, viadutos, gasodutos, portos, aeroportos;
- Utilidades: distribuição de gás, elétrica, telecomunicação, sistemas de água e esgoto;
- Transporte: automóveis, navios, aviões, trens e metrô;
- Produção industrial: exploração de gás e óleo, refinamento de petróleo, mineração, produção química, petroquímica, fármacos, celulose e papel, produção agrícola, processamento de alimentos, eletroeletrônicos, eletrodomésticos;
- Governo: defesa civil e armazenamento de resíduos nucleares.

Acredita-se que mais de US\$ 30 bilhões poderiam ser economizados apenas nos Estados Unidos, caso medidas econômicas viáveis fossem tomadas, prevenindo parte da corrosão que afeta os vários setores do país (SANDRES, 2004). Pelo momento político difícil e com a estagnação da economia, a contenção de despesas se torna necessária principalmente quando avalia-se que alguns gastos podem ser controlados. Com isso, os custos que a corrosão traz podem ser diminuídos com a intensificação de pesquisas que desenvolvam métodos alternativos e eficientes que previnam a deterioração dos metais.

1.2 INIBIDORES DE CORROSÃO METÁLICA

O importante e necessário uso de materiais metálicos em equipamentos do setor industrial requer a otimização de pesquisas sobre o processo de corrosão, tendo em vista uma diminuição das perdas de metais por deterioração. Para estudos da corrosão é necessário ter conhecimento dos meios que podem ser agressivos aos metais, ou seja, saber em qual instância podem ocorrer reações químicas e eletroquímicas que diminuam a resistência e as propriedades físico-químicas dos metais, para então, tentar reduzir esse impacto com os chamados inibidores de corrosão (ROSSI, 2007).

Geralmente os processos corrosivos são termodinamicamente espontâneos e alteram as características dos materiais, isso interfere diretamente na estrutura,

desempenho e durabilidade do material. Devem-se conhecer os motivos e princípios que causam esse tipo de dano para assim, estabelecer parâmetros qualitativos e quantitativos sobre a cinética de corrosão (GENTIL, 1996).

Diversos grupos de pesquisa desenvolvem estudos para que haja uma redução dos efeitos causados pela corrosão. Os mais interessantes são: a proteção catódica/anódica do metal, uso de revestimentos superficiais, uso de compostos químicos considerados inibidores, além de antioxidantes (GENTIL, 1996; SHREIR, 2000; EBENSO, 1999).

As substâncias que auxiliam na inibição de corrosão são caracterizados por compostos que em baixa concentração em meio quimicamente agressivo, são capazes de prevenir ou diminuir os efeitos da corrosão. Este tipo de material vem atraindo grande interesse dos pesquisadores já que funciona como películas protetoras que interferem na ação eletroquímica (PEREIRA, 2000). Diversas moléculas orgânicas fortemente polares são alvo de interesse na indústria, pois formam um filme protetor na interface metal-meio corrosivo (EL-ACHOURI, 2001; ALSABAGHI, 2006; GHASEMI, 2006; ABDEL, 1998; AMBROZIN, 2009).

Na indústria de óleos, por exemplo, destaca-se a classe dos tensoativos que, ao serem injetados sobre o óleo, promovem a formação de um filme superficial que contém grupos alquil orientados, capazes de deslocar as moléculas de água (salina) da superfície metálica. Outro exemplo é o uso de tensoativos aminados, que são injetados com fluídos de perfuração em poços de petróleo, para evitar a deterioração de hastes, bombas e tubulações de aço (GENTIL, 1996; EBENSO, 1999).

Outro tipo de problema que pode levar a deterioração dos metais é a utilização de biocombustíveis e combustíveis fósseis em motores, equipamentos ou máquinas que possuem como base estrutural o aço ou materiais metálicos. A interação estabelecida de forma direta pode ocasionar o processo de corrosão metálica (AMBROZIN, 2009). Um exemplo deste tipo de corrosão acontece quando se usa combustíveis com alto teor de enxofre em bombas de combustíveis, prática que pode ocasionar o processo corrosivo das ligas metálicas presentes nesses equipamentos (BRUMMETT, 2004).

Apesar de na ausência de água, a corrosão possa ocorrer (altas temperaturas), a corrosão eletroquímica, fenômeno naturalmente comum, ocorre devido à transferência de elétrons e presença de água que é ratificado pela diferença de potencial químico ou

eletroquímico existente entre metal e o meio em questão já que também envolve a reação dos materiais com substâncias não-metálicas (O_2 , H_2S , CO_2 , etc) presentes no meio (SANDRES, 2004).

Para proteção dos materiais metálicos em meio ácido os inibidores mais indicados são os de adsorção que protegem a superfície do metal impedindo ou retardando as reações catódicas e/ou anódicas de acordo com sua composição química. Estes inibidores geralmente são compostos orgânicos que contém insaturações, além de possuir grupos muito polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre, dos quais podem ser citados: aminas, aldeídos, compostos heterocíclicos nitrogenados (quinolinas, por exemplo), compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos (GENTIL, 1996).

A eficiência de um inibidor orgânico depende de alguns fatores como o tamanho da molécula, a presença de ligações conjugadas ou anéis aromáticos na estrutura química, o tipo e o número de átomos ou grupos funcionais ligados na molécula além da natureza e cargas da superfície metálica, onde o inibidor se adsorverá (PEREIRA, 2002).

Há ainda estudos que utilizam compostos já conhecidos, mas empregados em outros ramos da química como indicadores de pH: fenolftaleína, fluoresceína, azul de metileno, alizarina S e alaranjado de metila, que possuem composições parecidas às características dos inibidores de adsorção descritos anteriormente (CARDOSO, 2005).

1.3 O PROCESSO DE CORROSÃO

Ao considerar a Figura 1 na qual uma peça de ferro metálico representada na forma de um eletrodo é imersa em uma solução ácida, é possível deduzir que o sistema não se encontra em equilíbrio, pois, na superfície do metal há o desprendimento de bolhas de hidrogênio resultantes do ataque ácido sobre o material metálico, dando origem à corrosão do ferro. A sequência de reações ocorridas pode ser representada por:

Oxidação/ Corrosão do ferro: $Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^-$

Redução/ Desprendimento de hidrogênio: $2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)}$

Reação global: $Fe_{(s)} + 2H^+_{(aq)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + H_{2(g)}$

Os elétrons gerados na oxidação do ferro são transportados até a superfície do material onde reagem com a espécie ácida provocando a liberação de hidrogênio

gasoso, já os íons de ferro passam à solução. Os íons da solução por sua vez, movimentam-se para compensar a geração de cargas locais.

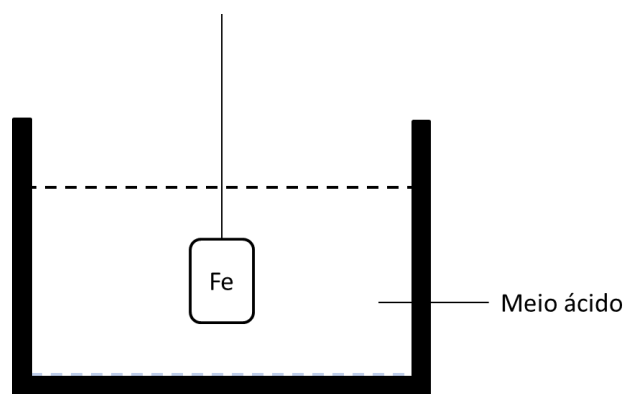
Esta sequência de eventos é análoga a todos os casos em que o mecanismo de corrosão é de natureza eletroquímica, como a corrosão atmosférica do ferro, que é atacado pelo oxigênio presente no meio. A sequência de reações pode ser descrita por:

Oxidação/ Corrosão do ferro: $2 \text{ Fe} \rightarrow 2 \text{ Fe}^{3+} + 6 \text{ e}^-$

Redução/ Desprendimento de hidrogênio: $3/2 \text{ O}_2 + 6 \text{ e}^- \rightarrow 3 \text{ O}^{2-}$

Reação global: $2 \text{ Fe} + 3/2 \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ Fe}^{3+} + 3 \text{ O}^{2-} \rightarrow \alpha \text{ Fe}_2\text{O}_3$

Figura 1: Exemplo do processo de corrosão do ferro em meio ácido.



Como já esclarecido anteriormente, uma característica importante do processo de corrosão é a forma espontânea que as reações ocorrem, ou seja, a reação eletroquímica global que descreve o processo é espontânea. Em termos termodinâmicos isso significa que a variação de energia livre (ΔG) é menor que zero (DE SOUZA, 2006).

1.4 AÇOS INOXIDÁVEIS FERRÍTICOS E O AÇO AISI 430

Empiricamente o termo “inoxidável” é atrelado a materiais metálicos resistentes à corrosão, porém é necessário ressaltar que esse termo não significa a isenção de óxidos ou que o material não se oxida de alguma forma, tendo em vista que sua resistência à corrosão está ligada exatamente à estabilidade de uma fina camada de óxido, principalmente de cromo, que dissolvido na rede do ferro, forma uma fina película na superfície (cerca de 10 nm) que auxilia na proteção do metal frente aos meios agressivos, dificultando os processos corrosivos, (GIOSA, 2003).

É inquestionável a importância destes materiais devido à sinergia de suas propriedades e aplicações em diferentes estâncias, desde processos industriais que necessitam de sua grande resistência à ação dos mais diversos meios oxidantes, até projetos ou produtos que tornam adequado superfícies bem acabadas esteticamente. O aço deve ser escolhido de acordo com a necessidade de sua aplicação, relacionando sua viabilidade econômica ao seu desempenho, resistência mecânica e resistência à corrosão dependendo do meio em que será empregado. Os aços inoxidáveis podem ser classificados de diferentes maneiras, dependendo principalmente de sua composição química e microestrutural, pode-se destacar os aços: ferríticos, austeníticos, martensíticos e duplex.

A produção de aços inoxidáveis ferríticos está aumentando no cenário atual, principalmente pelo desenvolvimento de novas aplicações para este metal, além da troca dos aços inoxidáveis austeníticos, que possuem um valor mais elevado no mercado por conta de sua composição química que contém níquel (DE SOUZA, 2006). Algumas propriedades dos aços ferríticos são superiores aos austeníticos principalmente com relação à resistência à corrosão sob tensão, pois, a deformação na estrutura cúbica de corpo centrado (CCC) é cruzada, diferente da estrutura cúbica de faces centradas (CFC) que é planar (DE SOUZA, 2006), isto é, existem muitos sistemas de deslizamento atuando simultaneamente, o que impede um acúmulo de deslocamentos num determinado plano, evitando com isso concentração de tensões. Também são mais resistentes à fadiga térmica devido a seu baixo coeficiente de expansão (GIOSA, 2003). Entre os aços ferríticos, o AISI 430 é o que mais se destaca atualmente, sua composição química é apresentada na Tabela 1:

Tabela 1: Composição química do aço inoxidável ferrítico AISI 430 (%em massa).

AISI	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
	Máx.	Máx.	Máx.	Máx.	Máx.			Máx.	
430	0,12	1,25	1,00	0,060	0,15	16-18	-	0,60	Balanço

Aços inoxidáveis ferríticos possuem resistência mecânica mais baixa em comparação com os martensíticos e austeníticos principalmente em altas temperaturas.

O mínimo de cromo em sua composição é 16%, podendo conter até 27% deste elemento; eles não podem ser endurecidos por tratamento térmico e, portanto, são utilizados na forma recozida. A resistência mecânica deste aço é aumentada quando se trabalha com ele a frio, processo que impede o crescimento dos grãos nos aços que possuem mais de 15% de cromo na estrutura. Deve-se evitar a formação da fase σ , pois, quando ela aparece, têm-se menor resistência à corrosão e baixa tenacidade do aço, ou seja, torna a estrutura mais frágil (DE SOUZA, 2006).

Outra importante característica destes aços é que são soldáveis, mas após este processo eles perdem sua resistência à corrosão inter-cristalina. A fim de evitar esse fenômeno são adicionadas pequenas quantidades de titânio ou nióbio. Outro procedimento possível é a adição de molibdênio, que aumenta a resistência mecânica em altas temperaturas.

Um emprego interessante dos aços inoxidáveis ferríticos é dado nos reatores nucleares de nêutrons, uma vez que os austeníticos têm baixa resistência mecânica à fluência do gás hélio (que é formado pela reação nuclear de transformação induzida por bombardeamento de nêutrons) (DE SOUZA, 2006), tal processo não afeta os aços ferríticos, que possuem essa resistência à fluência e resistência mecânica devido ao endurecimento por solução sólida e precipitação de compostos intermediários. O endurecimento do aço por solução sólida é feito pela adição de elementos como: alumínio, molibdênio, silício, titânio, tântalo ou vanádio (elementos ferritizantes) (DE SOUZA, 2006). Assim, a liga pode ser usada em aplicações a temperaturas de cerca de 700° C, sem perder ductilidade.

Pela composição química observada na Tabela 1 é possível descrever algumas características desses aços em relação à quantidade adicionada de cada elemento na liga. O baixo teor de carbono contribui para melhora da tenacidade e a sensitização, que ocorre pela precipitação de carboneto de cromo. Baixos teores de carbono resultam em resistência mecânica mais baixa comparada aos outros tipos de aços. As propriedades fundamentais dos aços ferríticos são: alta resistência aos processos corrosivos em meio líquido e à oxidação em temperaturas elevadas; boa capacidade de se conformar a frio; resistência à corrosão localizada, causada principalmente pela adição de molibdênio.

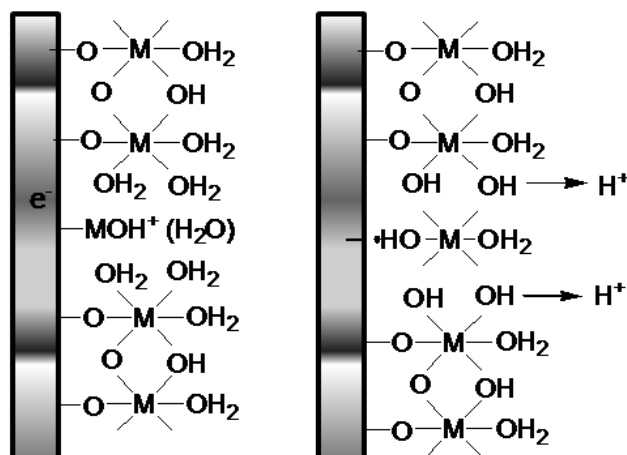
1.5 A CAMADA PASSIVA

A capacidade resistiva que os aços inoxidáveis têm à corrosão nos diferentes meios agressivos se deve à formação de uma fina camada de óxido de cromo, conhecida como “camada passiva”. A passividade é típica da interação da água com metais que se oxidam facilmente, ou ligas que possuem teores aceitáveis de certos elementos em sua estrutura como a presença de cromo nos aços inoxidáveis, (GIOSA, 2003). A camada passiva tem como característica uma forte aderência ao metal, evitando que este tenha contato direto com o meio química ao qual o aço está inserido. Quando esta camada sofre pequenos danos como arranhões, por exemplo, ela é capaz de se auto-regenerar em diversos ambientes químicos. A formação e crescimento desta camada são resultado do processo de oxidação e confere ao metal uma proteção maior contra os processos oxidativos (BAROUX, 1983). A presença da camada passivadora compromete a transferência de íons no processo de corrosão, diminuindo consideravelmente a velocidade da corrosão que é um, processo termodinamicamente inevitável, (CARBÓ, 2000). Considerando os aços tem-se que quanto maior a quantidade de cromo no filme, melhor será a proteção do metal base, no caso, o ferro. Na estrutura da camada passiva a parte mais interna possui grande quantidade de cromo, próxima a um óxido, enquanto a parte externa tem altos teores de ferro em forma próxima a um hidróxido, (ATRENS, 1997; MANTEL, 2000).

Na Figura 2 um modelo de película passiva é apresentado, nota-se a formação de um filme de óxidos hidratados com estrutura que protege o metal do contato com a solução corrosiva. Em uma eventual quebra desta película e posterior exposição do metal base à solução, observa-se a formação de íons metálicos (dissolução), principalmente de cromo, que tendem a formar compostos intermediários do tipo MOH^+ que por sua vez reage com moléculas de água e se liga à película liberando íons H^+ , regenerando o filme passivo.

Mesmo com a proteção dos aços inoxidáveis pela presença da camada passiva é possível ocorrer processos corrosivos localizados, como a corrosão por pite. As espécies químicas que mais causam ruptura da película passiva é a presença de íons cloreto e brometo em contato com o aço uma vez que eles podem substituir as moléculas de água nas regiões não recobertas pela película.

Figura 2: Exemplo do comportamento da película passiva (SEDRIKS, 1996).



A quebra da camada passiva pode acontecer em fases precipitadas e nas interfaces do metal, tendo em vista que sua estrutura é mais complexa do que a apresentada na figura anterior, podendo conter zonas com menores teores de cromo, inclusões não metálicas, como as, de sulfeto de manganês e planos de escorregamento ativos que geram defeitos superficiais.

1.6 O DIAGRAMA DE POURBAIX

É possível representar os estados de equilíbrio eletroquímico de um material metálico em meio aquoso de diversas formas, entre elas se destaca os Diagramas de Pourbaix, desenvolvidos pelo químico naturalizado belga, nascido na Rússia, Marcel Pourbaix (1904-1998). Os diagramas representam graficamente e termodinamicamente os estados de equilíbrio de metais variando duas condições importantes quando se trabalha com corrosão, o pH do meio (eixo x) e o potencial do sistema (eixo y). As linhas dentro do diagrama representam as fronteiras entre as áreas de estabilidade dos vários estados de um determinado metal, tal como deduzido a partir da equação de Nernst (Equação 1). Portanto, o diagrama de Pourbaix pode ser interpretado como um diagrama de fase, com outros tipos de eixos (POURBAIX, 1963; BROOKINS, 1988).

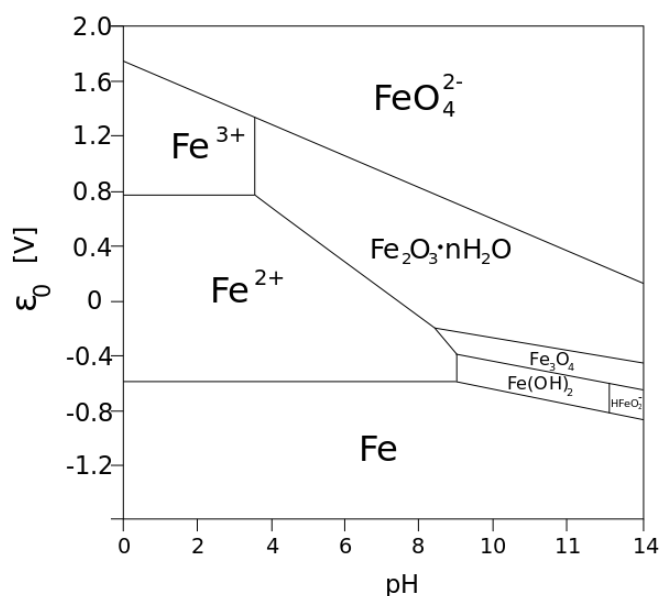
Equação 1: Equação de Nernst utilizada para calcular as fronteiras do Diagrama de Pourbaix.

Considerando a seguinte equação química: $aA + bB \rightarrow cC + dD$:

$$Eh = E^0 - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Na Figura 3 é apresentado o diagrama de Pourbaix para o Fe, material base para fabricação dos aços, e a partir dele algumas conclusões podem ser obtidas. Em potenciais muito baixos o ferro se apresenta estável e não reage com o meio (mesmo que esteja ocorrendo reações em sua superfície), portanto, não existe a possibilidade de ocorrer degradação do material. Isso pode acontecer quando se aplica proteção catódica, colocando anodos de sacrifício ou corrente impressa, levando o ferro a um potencial mais negativo tendo elétrons para suprir as reações que ocorrem na superfície sem que ocorra perda de seus próprios elétrons (JONES, 1996).

Figura 3: Diagrama de Pourbaix para o ferro (FRÜH, 2006).

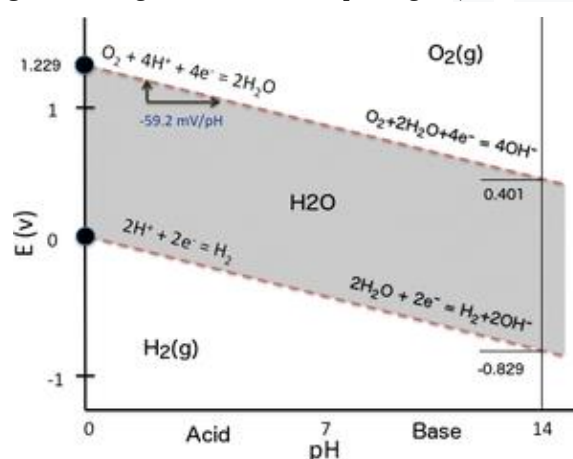


Para potenciais mais altos, em meio ácido (pH menor que 7), o ferro apresenta um estado ativo e com dissolução constante podendo estar sofrendo corrosão generalizada com perda de massa e afinamento da seção. Em geral o material perde sua performance quando a espessura já não suporta o carregamento imposto. Em processos de decapagem, onde os produtos são extremamente ácidos é comum à perda de espessura do material já que ele é ativado quanto a corrosão, dissolvendo-se.

Em pH alcalino sob potenciais mais altos ocorre a formação da camada de passivação que já foi discutida anteriormente para o caso do cromo, analogamente isso acontece no ferro e em todos os demais metais, a diferença se dá exatamente pela resistência dessa película de óxido aos diferentes meios agressivos. O estado passivo do ferro pode ser verificado em aços carbono onde se utiliza água tratada em sistemas fechados.

O diagrama de Pourbaix também pode ser feito para água como apresentado na Figura 4, nele é possível notar as espécies encontradas dependendo do potencial e do pH ao qual está submetida. Em potenciais negativos nota-se a predominância de hidrogênio gasoso (forma reduzida da água), e em potenciais mais elevados, a presença de oxigênio (forma oxidada), a água de encontra em potenciais intermediários entre 0 e 1,229V. O aumento do pH favorece de certa forma a oxidação da água, sendo possível observar que a parte do oxigênio vai tendo um aumento sutil enquanto, no sentido contrário, o hidrogênio vai diminuindo.

Figura 4: Diagrama de Pourbaix para água (FRÜH, 2006).

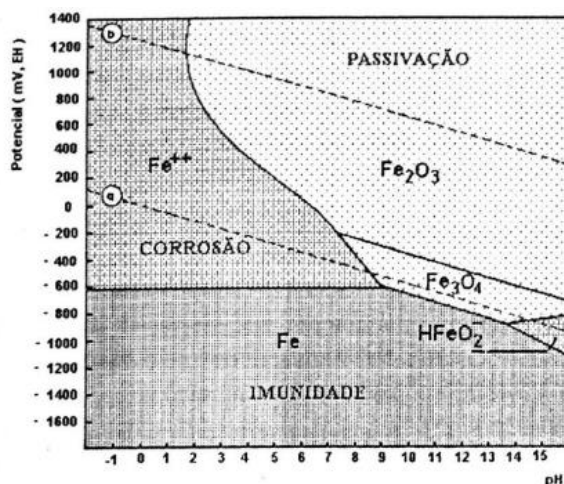


É muito usual apresentar este diagrama juntamente com o do metal em questão, levando em conta que a água está presente na maior parte dos ambientes onde ocorre o processo de corrosão. No diagrama da Figura 5 é possível notar a presença de duas linhas que representam exatamente a presença de água no modo de comparação entre os diagramas.

Os diagramas de Pourbaix são, portanto, uma ferramenta interessante do ponto de vista termodinâmico, porém não apresentam indicativos da cinética nem das taxas de

corrosão que podem ser avaliadas através de outras formas como as leis da cinética e as curvas de polarização.

Figura 5: Sobreposição dos Diagramas de ferro e água à 25°C (HELENE, 1986).



1.7 CORROSÃO POR PITE E A INFLUÊNCIA DOS ÍONS CLORETO NA DEGRADAÇÃO DOS AÇOS INOXIDÁVEIS

O termo “pite” é derivado do inglês *pit*, “poço” e faz referência a um tipo de corrosão localizada que provoca a formação de pequenos furos no metal que adentram e possuem aspecto de um pequeno “poço”. Pode também ser denominada como corrosão por picadas, corrosão por orifícios ou corrosão puntiforme. Este tipo de corrosão ocorre quando a camada passiva é quebrada ou sofre algum tipo de dano em uma pequena área que, por sua vez, se torna anódica enquanto outra área (potencialmente vasta) se torna catódica, processo este que provoca uma corrosão galvânica localizada que adentra no metal, causando pequenos furos em sua estrutura (OLIVEIRA, 2015).

Inicialmente a corrosão por pites se dá por um pequeno defeito na superfície do metal, como um arranhão, rugosidade, alteração local na composição, ou um dano à camada passiva. Uma superfície com o acabamento mais liso é menos suscetível à formação de pites (RAMANATHAN, 1988). A rugosidade superficial é um conjunto de irregularidades, isto é, pequenas saliências e reentrâncias que caracterizam o acabamento superficial (ROSSI, 2007; SHREIR, 2000), sendo assim, superfícies polidas tendem a mostrar maior resistência a este tipo de corrosão (GENTIL, 1996)

Materiais com menos defeitos superficiais também podem sofrer corrosão por pite, sendo causada pelo ambiente ao qual ele se encontra, já que algumas espécies químicas podem ser agressivas, como o íon cloreto que é especialmente prejudicial para a camada passiva, onde a corrosão por pites se inicia (HELENE, 1986).

A presença de íons cloreto (Cl^-), seja na água do mar, bombas, processamento de papel e indústrias químicas em geral, agrava significativamente as condições para a corrosão por meio de um processo autocatalítico no qual os pites carregam-se com os cátions metálicos advindos do processo de dissociação anódica. Os íons cloreto se concentram nas irregularidades (que possuem baixos teores de oxigênio) existentes, neutralizam a carga e provocam a reação dos íons metálicos com a água, formando um produto de corrosão na forma de hidróxido de ferro ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), além disso a hidrólise dos cloretos do metal na água resultam na formação do ácido clorídrico (SOLOMON e DEVINE, 1982). Dessa forma, os pites se tornam fracamente ácidos em seu interior, acelerando o processo de corrosão, que como já visto, depende também do pH do meio. Acredita-se que os cloretos são os ânions mais agressivos quanto à corrosão por pite em aços inoxidáveis (GUO e IVES, 1990). Uma vez que o ambiente corrosivo interage diretamente com o metal a película é incapaz de se regenerar, aumentando, portanto o número de pites e consequentemente a corrosão do aço.

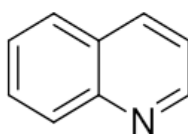
Por possuir a característica de agulhas microscópicas, é difícil prever quando um metal está sofrendo este tipo de corrosão, uma das formas de descobri-la é observar a formação de pequenas “bolhas” no material. Segundo estudos descritos na literatura, dentro dessas bolhas de ferrugem o ambiente químico é concentrado em cloretos e o pH é mais baixo que o ambiente externo, levando a um ataque concentrado no interior dos pites. Outros ânions podem contribuir com o processo de corrosão por pites como os tiosulfatos ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) que são uma preocupação de diversos setores industriais, dentre eles, o de processamento de minérios de sulfetos, poços de petróleo, oleodutos, plantas de produção de papel Kraft, indústria fotográfica, fábricas de metionina e lisina. Além dele outros ânions como brometos (Br^-), iodetos (I^-) e fluoretos (F^-) devem ser evitados em processos que tem contato com aços inoxidáveis devido ao drástico aumento da taxa de corrosão nos aços inoxidáveis, em potenciais mais baixos que o potencial transpassivo (SOLOMON e DEVINE, 1982).

Para minimizar o efeito causado por esses ânions uma das alternativas encontradas pelos pesquisadores é a utilização de inibidores de corrosão que quando presentes em quantidade suficiente conferem proteção contra a corrosão por pites. Porém, uma concentração muito baixa deles pode agravar os pites formando ânodos locais. Outras formas de prevenção é a escolha adequada dos materiais, com resistência conhecida para sua aplicação; o controle de temperatura, pH e concentração de íons cloreto e proteção catódica ou anódica quando necessário.

1.8 QUINOLINAS

A quinolina é um aza-heterocíclico com alta estabilidade térmica e oxidativa, além de propriedades optoeletrônicas interessantes. Em sua estrutura básica a quinolina (1-aza-naftaleno ou benzo[*b*]piridina), é um heterocíclico aromático que apresenta um anel benzênico fundido nas posições 2 e 3 de um anel piridínico (Figura 6). Deste modo suas propriedades são combinadas entre piridina e naftaleno, sendo, porém um composto mais básico e reativo em comparação ao naftaleno exatamente pela presença do heteroátomo de nitrogênio é líquido a temperatura ambiente, que apresenta forte odor e não apresenta coloração. É miscível com a maioria dos solventes orgânicos, o que confere uma vantagem a esta estrutura e em alguns casos por causa de seu alto ponto de ebulição (237°C) é utilizada como solvente para experimentos onde se aplicam elevadas temperaturas (ACHESON, 1977). Este composto pode ser encontrado na natureza em plantas da família Rutaceae (MICHAEL, 2008), entre os exemplos podemos citar a 1-[(3,4-dimetoxifenil)metil]-6,7-dimetoxi-isoquinolina, conhecida por papaverina, obtido através de extratos da papoula (*Papaver somniferum L.*) e atua no tratamento da disfunção erétil e como vasodilatador (HAN et al., 2010). A quinolina que tem sua estrutura mostrada na figura 6, foi extraída pela primeira vez partir de alcatrão de carvão em 1834 por Runge (PANDEYA, TYAGI, 2011).

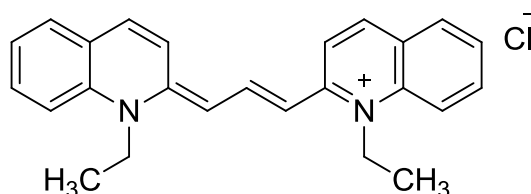
Figura 6: Estrutura básica das quinolinas



O interesse inicial da comunidade científica na síntese destes compostos se deve ao fato de que uma variedade de produtos naturais e drogas conterem esse núcleo heterocíclico em sua estrutura (MICHAEL, 2008). Deste modo existem diversos estudos em aplicações medicinais como agente antimicrobiano (SUBRAHMANYAM, 2009), antituberculose (UPADHAYAYA et al., 2009), anti-inflamatório (PELLERANO et al., 1990) antileishmaniose (FOURNET et al., 1993), antimalárico (VLAHOV, PARUSHEV, 1990) anticancerígenos (KOCIUBINSKA et al., 2002; JOSEPH et al., 2002), anticonvulsante e anti-hipertensivo (MURUGANANTHAM et al., 2004), citotóxico (LAMAZZI et al., 2000) inibidores da enzima integrase do vírus HIV-1 (LUO et al., 2009), etc. Recentemente alguns derivados quinolínicos foram aplicados eficientemente como fungicida no controle da praga do arroz (LIU et al., 2017) e mais recentemente com os conhecidos problemas enfrentados no país, uma destas importantes aplicações foi na atuação na atividade anti-Zika vírus (BARBOSA-LIMA et al., 2017;)

Derivados quinolínicos também têm sido utilizados na química de polímeros, na eletrônica e optoeletrônica orgânica. E devido as suas excelentes propriedades mecânicas os derivados quinolínicos geram materiais altamente eficiente no transporte de elétrons (DUMOUNCHEL et al., 2003; ARISAWA et al., 2001; CHO et al., 2000). Além disso, no início do século XIX, foram utilizados nas primeiras chapas fotográficas corantes de quinolina como o cloreto de pinacianol (Figura 7) (CRIFAR, DOERR, LUBELL, 2015).

Figura 7: Estrutura Cloreto de Pinacianol.



Pode-se também destacar outras aplicações dos derivados quinolínicos:

- Aminoquinolinas atuam como fluoróforos (BRIDHKOTI, 2011), com potencial atuação como semicondutores orgânicos (NEDELTCHEV, HAN, BHOWMIK, 2010).

- Alguns derivados de quinolinas substituídas têm sido utilizados como ligantes para preparação de complexos de OLEDs fosforescentes (KIM, SHIN, LEE, 2005).
- Estudos vêm sendo feito para preparação de compostos quinolínicos objetivando seu uso em sondas fluorescente para estudo de diagnósticos por bioimagem (SHENG et al., 2008; JUNG et al., 2009; LARAS et al., 2012).
- As difenilamino-quinolinas têm mostrado ser um material orgânico luminescente promissor quanto à emissão na faixa do azul (RAUT, DHOBLE, PARK, 2013)
- Outros derivados apresentam-se como potenciais candidatos para uso em dispositivos optoeletrônicos, fibras ópticas, fotônica e diodos emissores de luz (HE et al., 2000, Kóscien et al., 2003; Kóscien et al., 2004; GONDEK et al., 2004)

Recentemente, derivados quinolínicos do tipo D-A (Doador-Aceptor), que atuam como acceptor, foram utilizadas em DSSCs e atingiram eficiência de conversão (PCE) na faixa de 0,25-3,28% (SZAFRANIEC-GOROL et al., 2015; CHOI et al., 2010; GANESAN et al., 2014).

Além destas aplicações, se destacam comercialmente: Compostos que derivam da 2- e 4-metilquinolina usados em corantes de cianina (camada de gravação de CD-R e DVD-R) (PANDEYA, TYAGI 2011); O montelucaste de sódio possui o núcleo quinolínico como parte da estrutura e é um anti-inflamatório indicado para o tratamento simultâneo da asma crônica e rinite alérgica (PINHEIRO, BISPO, SOUZA, 2010; KNORR et al., 2001); O clioquinol é utilizado em infecções fúngicas de pele (PINHEIRO, BISPO, SOUZA, 2010; MAO et al., 2008); O brequinar sódico que é agente imunossupressor no controle da rejeição de órgãos transplantados (PINHEIRO, BISPO, SOUZA, 2010; XU et al., 1998)

Com este amplo potencial de aplicabilidade, diversos grupos de pesquisa têm empenhado esforços no desenvolvimento de métodos sintéticos para obtenção eficiente e de baixo custo dos derivados quinolínicos, buscando uma purificação mais fácil e uma melhor reprodutibilidade (LIN et al, 2011).

São descritas várias metodologias sintéticas para se chegar a derivados quinolinicos, mas em geral os métodos clássicos envolvem processos de ciclização, onde parte-se de anéis benzênicos substituídos para a realização da síntese (PINHEIRO, BISPO, SOUZA, 2010). Com isso algumas metodologias são destaque e atuam como referências para as presentes e futuras modificações na síntese de derivados quinolinicos, destacam-se a reação de Skraup, conhecida por ser o primeiro método e o mais importante, e as reações de Doebner-von Miller, Conrad-Limpach e Combes (GILCHRIST, 1997; KURTI, CZAKO, 2005; LI, 2006; LI, 2006). Grande parte desses métodos sintéticos requerem uso de reagentes instáveis e apresentam uma baixa eficiência das reações, além de utilizarem altas temperaturas em elevados tempos reacionais. Alguns ainda usam catalisadores caros e apresentam um rendimento relativamente baixo (LEARDINI et al., 1992; SAQRMA, PRAJAPATI, 2008; ANVAR et al. 2002; LEKHOK, PRAJAPATI, BORUAH, 2008; KULKARNI, TÖRÖK, 2010; NEDELTCHEC, HAN, BHOWMIK, 2010, YAO et al., 2012; DAS et al., 2011; ZHANG et al., 2013). Em 1882, surgiu a síntese através da reação de Friedländer, a mais utilizada até hoje e que tem a vantagem de poder ser realizada na ausência de catalisador, apesar de ser necessário um alto tempo reacional e aquecimento a altas temperaturas (GLALDIALI et al., 2001). Portanto, o desenvolvimento de novos métodos para síntese de quinolinas com grupos em posições favoráveis a aplicações específicas tem sido sempre um desafio, uma vez que a instalação desse grupo na posição desejada frequentemente requer condições especiais.

Para a síntese de derivados quinolínicos diversos tipos de catalisadores podem ser utilizados (ARCADI et al., 2003; MCNAUGHTON, MILLER, 2003; YADAV, REDDY, PREMLATHA, 2004; YADAV et al., 2004; MOGILAIH, REDDY, 2003; BOSE, KUMAR, 2006; WU, XIA, GAO, 2006; WALSER, FLYLL, FRYER, 1975; DE, GIBBS, 2005; ARUMUGAM et al., 2005; WU, ZHANG, DIAO, 2005; VARALA, ENUGALA, ADAPA, 2006), sendo sem sombra de dúvidas de extrema importância o uso destes na síntese orgânica, pois em alguns casos as reações nem ocorrem sem os mesmos e assim passam a ser chamados de promotores, dentre eles podemos citar: sais inorgânicos (ZHANG et al., 2011) como FeCl_3 (CAO et al., 2009), $\text{AuCl}_3/\text{CuBr}$ (XIAO et al., 2008), $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, NaF , $\text{NaAuCl}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, SnCl_2 , AlCl_3 , Ag_3PO_4 , cloretos de metais terras-raras (GU et

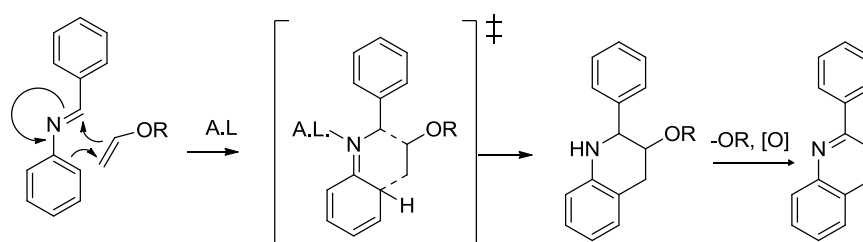
al., 2012; CAI et al., 2011), $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, além dos triflatos $\text{Bi}(\text{OTf})_3$, $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Y}(\text{OTf})_3$ (ZHANG et al., 2013; KOBAYASHI et al., 2002) e o Iodo (ZOLFIGOL et al., 2007). Tem sido mostrado também há muito tempo que os catalisadores ácidos são superiores aos básicos para alguns tipos de reações para síntese de derivados quinolínicos (FEHNEL, 1966) assim certos catalisadores vem sendo estudados preferencialmente como ácidos de Brønsted (YADAV et al., 2005; WANG, JIA, DONG, 2006; NARASIMHULU et al., 2007; DABIRI, BAGHBANZADEH, NIKCHEH, 2007; GHASSAMIPOUR, SARDARIAN, 2009) e ácidos de Lewis (BARBERA et al., 2010; ZOLFIGOL et al., 2007; GENOVESE et al., 2011) líquidos iônicos (PALIMKAR et al., 2003 e outros (ATECHIAN et al., 2007; DAS et al., 2004).

Assim, é notória a evolução de pesquisas envolvendo derivados quinolínicos e uma rápida pesquisa em qualquer conjunto de base de dados, como o Scifinder, é possível observar grande número das publicações relacionadas a esta classe de compostos. Na última década o número de publicações chega muito próximo de 25000, demonstrando alto interesse da comunidade científica em relação a estes compostos.

Em 2017, Naidoo e Jeena publicaram uma revisão sobre os compostos quinolínicos, visando à síntese e aplicações dos mesmos. (NAIDOO, JEENA. 2017).

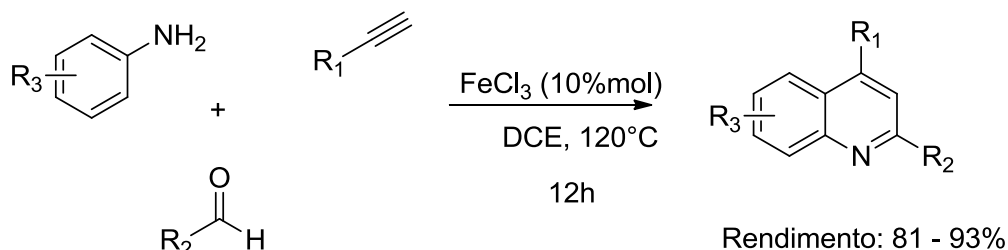
Povarov conhecendo o poder catalítico dos ácidos de Lewis desenvolveu um método para sintetizar derivados quinolínicos que consistia em utilizar iminas (Base de Schiff) como substratos para reações do tipo aza-Diels-Alder (Esquema 1) (KOUZNETSOV, 2009). Este método reacional deu inicio a síntese multicomponente, ao perceber que a imina que é sintetizada através da reação de um aldeído e de anilina, poderia ser formada no próprio meio reacional que continha um catalisador e um agente oxidante.

Esquema 1: Reação de Povarov.



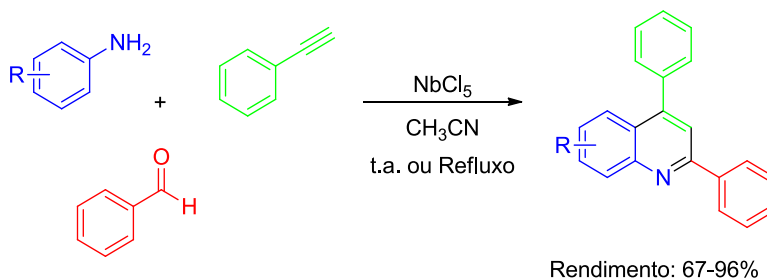
Em contraste com esses métodos clássicos, foi descrito na literatura um método para a obtenção de derivados quinolínicos polissubstituídos (ZHANG, LI, WANG, 2011), que envolve uma reação multicomponente entre aldeídos (aromáticos ou alquílicos), derivados de anilina e fenilacetileno na presença de FeCl_3 como catalisador (Esquema 2).

Esquema 2: RMC de quinolinas com FeCl_3 .



As RMCs envolvendo aldeídos, anilinas e alcinos são conhecidas como reações de acoplamento A^3 (Naidoo e Jeena, 2017). Em 2014, nosso grupo de pesquisa demonstrou que o NbCl_5 promove este acoplamento A^3 entre derivados da anilina, benzaldeído e fenilacetileno levando a síntese de derivados de 2,4-difenilquinolina com bons rendimentos e bons tempos reacionais, com destaque para a utilização da *p*-nitroanilina, que rendeu a síntese de vários outros compostos importantes. (Esquema 3) (DOS SANTOS, et al 2017; ANDRADE, DOS SANTOS, SILVA-FILHO, 2014).

Esquema 3: RMC para a síntese de derivados de 2,4-difenilquinolinas na presença de NbCl_5 .



1.9 DERIVADOS QUINOLÍNICOS: SÍNTESE E PROPRIEDADES ANTI-CORROSIVAS

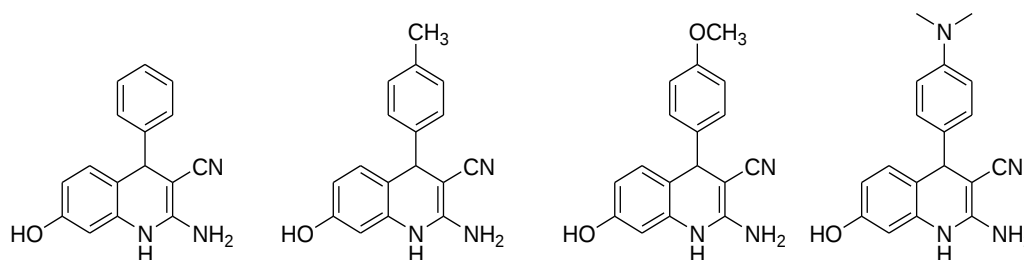
A proteção das superfícies metálicas contra a corrosão geralmente é feita usando inibidores de corrosão em soluções ácidas. O passado e as últimas décadas testemunharam grande progresso no estudo da corrosão, de particular importância nas áreas de síntese e desenvolvimento de novos inibidores de corrosão na química de

materiais e industriais. Para evitar a corrosão das superfícies de metais e ligas, vários compostos orgânicos que possuem heteroátomos como: O, N, S e P, com par isolado de elétrons e ligações π foram amplamente utilizados como excelentes inibidores de corrosão (EBENSO, 2010; KERI, 2014; WANG, 2015; KAYA, WAZZAN, OBOT, 2016). Estes compostos adsorvem-se na superfície do metal e bloqueiam os sítios ativos, reduzindo assim o processo de corrosão (OBI, EGBEDI, 2011). Sabe-se que a adsorção de inibidores em superfícies metálicas obedece ao método de adsorção de Langmuir, onde o adsorbato, no caso os derivados quinolínicos, comportam-se como um gás ideal em condições isotérmica e se adsorvem a superfície metálica via doação de elétrons (OBI, EGBEDI, 2011).

É difícil de explicar a adsorção do inibidor nas moléculas orgânicas por um único modo uma vez que elas podem se adsorver de diferentes maneiras como: interação eletrostática das moléculas de inibidor protonados com íons Cl^- pré-adsorvidos (fisiossorção); interação entre pares não compartilhados de elétrons dos heteroátomos (N, S) e orbital d dos átomos do metal (quimissorção) e pela interação entre dador-aceitador de elétrons π do anel aromático e o orbital d do metal.

Recentemente, Singh et al. sintetizaram e investigaram experimentalmente o desempenho inibidor das moléculas estudadas sobre a corrosão do aço suave em meio ácido. Essas moléculas são derivados quinolínicos com vários grupos funcionais doadores de elétrons (KERI, 2014). Alguns exemplos são mostrados na Figura 8:

Figura 8: Estruturas dos derivados quinolínicos estudados como inibidores (SINGH, 2016).



Essas moléculas cíclicas injetam mais elétrons na superfície de metal devido à função elétron-doadora dos grupos funcionais e da conjugação de ligações π que aparecem nas ligações dos anéis aromáticos da molécula. De acordo com a teoria de Fukui, a transição do elétron é devida à interação entre o orbital molecular ocupado mais alto (HOMO) e o menor orbital molecular desocupado (LUMO) das espécies que

reagem. E_{HOMO} é um parâmetro químico quântico frequentemente associado com a capacidade de doação de elétrons da molécula. Por conseguinte, foi relatado que os inibidores com valores elevados de E_{HOMO} tendem a doar elétrons para um aceitador apropriado com uma baixa energia orbital molecular vazia. Por outro lado, o E_{LUMO} mostra a capacidade da molécula para aceitar elétrons. Quanto menor o valor de E_{LUMO} , mais provável é que a molécula aceite elétrons (SAFI, 2014). Além disso, mostrou-se que o inibidor não apenas doa elétrons para o orbital d desocupado da superfície metálica, mas também pode aceitar elétrons a partir do orbital d do metal levando à formação de uma ligação de retrodoação. Estudos anteriores mostraram que a eficiência de inibição aumenta com o aumento dos valores de E_{HOMO} . Valores elevados de E_{HOMO} indicam que a molécula tende a doar elétrons para as moléculas aceitadoras apropriadas com um orbital molecular vazio de baixa energia. O menor valor de E_{LUMO} sugere que a molécula aceita elétrons facilmente da espécie doadora (UMOREN, 2005).

O intervalo de energia (ΔE) descreve a reatividade da molécula inibidora em relação à adsorção na superfície metálica. A diminuição da ΔE leva ao aumento da reatividade da molécula. Sabe-se que bons inibidores de corrosão têm baixos valores de intervalo de energia. Isto porque, a energia de ionização necessária para remover um elétron do último orbital ocupado será baixa (UMOREN, 2005). Bereket et al. mostrou que bons inibidores de corrosão são geralmente compostos orgânicos que não só oferecem elétrons para orbital desocupado do metal, mas também aceitam elétrons livres do metal. Além disso, foi apontado que uma molécula com um baixo intervalo de energia é mais polarizável e está geralmente associada com a elevada atividade química e baixa estabilidade cinética e é denominada “molécula macia”.

As eficiências de inibição de corrosão das moléculas estão intimamente relacionadas com as suas estruturas moleculares, de acordo com os estudos de Singh, moléculas que contêm maior número de heteroátomos com o sistema heterocíclico π -conjugado atuam como inibidores de corrosão mais eficazes em comparação com as moléculas que contêm apenas cadeia alifática nas suas estruturas moleculares (POPOVA, 2003; OBOT, 2016). Adicionalmente, sabe-se que moléculas orgânicas com melhores grupos funcionais doadores de elétrons como NH_2 e $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ são mais eficazes em termos da prevenção da corrosão de superfícies metálicas em comparação com grupos funcionais aceitadores elétrons como NO_2 que são desprovidos de qualquer

substituinte. Entretanto, ainda é necessário que estes estudos sejam ampliados e aprofundados para que se otimize sua eficiência inibidora. Para isso deve-se ter conhecimento de rotas sintéticas que produzam quinolinas com diferentes grupos funcionais.

Os catalisadores são grandes aliados na melhoria da síntese destes compostos, proporcionando redução dos tempos reacionais, aumento de rendimento, realização de reações em condições brandas. Dentre os catalisadores aplicados para a síntese de derivados quinolinicos, os compostos de nióbio vêm ganhando cada vez mais destaque pelos pesquisadores devido a sua grande versatilidade de catálise. Alguns tipos de reações estudadas sobre a aplicação dos compostos de nióbio em síntese orgânica são: preparação de β -Mercaptanas, síntese de 3,4-di-hidropirimidinonas (reação de Biginelli), síntese de β -ceto ésteres, acilação de Friedel-Crafts, acilação de alcoóis e fenóis, reações de Diels-Alder e aza-Diels Alder, alilação de aldeídos e iminas, adições nucleofílicas a íons N-acil-imínio, reações aldólicas e aza-aldólicas, reações de acoplamento cruzado, reações de acoplamento de compostos carbonílicos, reações de redução, entre outras (ANDRADE, 2006; LACERDA, 2012). Assim, o nióbio se apresenta como um interessante catalisador/promotor em importantes reações orgânicas, dentre elas a síntese de derivados quinolinicos, através de uma metodologia multicomponente catalisada pelo pentacloreto de nióbio.

2 - OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS GERAIS

O objetivo geral deste trabalho consistiu em aperfeiçoar a síntese de derivados quinolínicos visando a diminuição do número de processos na parte de extração dos produtos sintetizados, utilizando reações one-pot para reações de redução das nitroquinolinas à aminoquinolinas. Além disso, objetivava-se testar o comportamento desses compostos como inibidores de corrosão no aço inoxidável AISI 430.

3-PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

Os reagentes e solventes utilizados durante o trabalho foram adquiridos comercialmente da Merck® e utilizados sem qualquer purificação adicional.

As cromatografias em camada delgada (CCD) para acompanhamento das reações foram realizadas em sílica gel 0,2 mm Sigma depositada em alumínio. As amostras foram reveladas em uma lâmpada UV da marca Boiton de emissão com comprimentos de onda de 254 nm e 365 nm.

As purificações por cromatografia em coluna (CC) foram realizadas com sílica gel 60 (70-230 mesh) da Sigma-Aldrich®.

Para a síntese das quinolinas: As moléculas sintetizadas foram concentradas no rotaevaporador da marca Büchi com operação a pressão reduzida. Através de métodos usuais os solventes e reagentes comerciais foram convenientemente purificados (CARREY, 2003). O pentacloreto de nióbio utilizado foi obtido por doação da Companhia Brasileira de Mineração e Metalurgia (CBMM).

Os espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN-¹H, 400 MHz) foram obtidos em um espectrômetro Bruker DRX-400 no laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto (USP). Os deslocamentos químicos (δ) estão relatados em parte por milhão (ppm) em relação ao tetrametilsilano (TMS), utilizado como padrão interno, colocando-se entre parênteses a multiplicidade (s = singleto, d = dubleto, dd = duplo dubleto, ddd = duplo duplodubleto, t = tripleto, td = triplo dubleto, m = multipeto, etc.), a constante de acoplamento (*J*) em Hertz (Hz) e o número de hidrogênios deduzido da integral relativa.

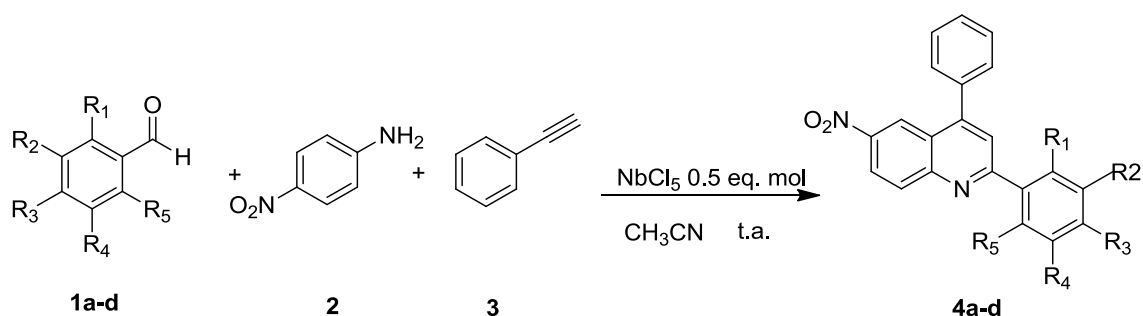
As medidas de UV-vis foram realizadas em um espectro da Agilent Technologies, modelo Cary 8454, com auxílio do software Agilent UV-visible ChemStation versão B.05.02. Utilizou-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm. O equipamento está localizado na Central Analítica do Laboratório de Síntese Orgânica e Processos, Unesp-Bauru.

As medidas eletroquímicas foram realizadas em um potenciostato AutoLab, modelo PGSTAT302N localizado no Laboratório de Catálise e Eletrocatalise na Unesp de Bauru.

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi realizada utilizando o equipamento EVOLS15 Zeiss, A preparação das amostras metálicas foi feita utilizando uma embutidora Arotec, modelo 30 PRE Mi e a politriz de mesma marca, modelo Aropol2V. Todos estes equipamentos estão situados no Laboratório de Relaxações Anelásticas (Unesp - Campus Bauru).

3.2 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES MULTICOMPONENTES PARA A PREPARAÇÃO DE DERIVADOS DE 6-NITRO-2,4-DIFENILQUINOLINAS, UTILIZANDO NbCl_5 COMO CATALISADOR

Esquema 4: RMC para a síntese dos derivados quinolínicos com a utilização de NbCl_5 como catalisador.



Procedimento: Para uma solução de NbCl_5 (50 mol %, 0,1351 g) dissolvido em 2,0 mL de acetonitrila anidra (CH_3CN) foi adicionada uma solução contendo os correspondentes derivados de benzaldeído utilizados (**1a-d**) (1,0 mmol), *p*-nitroanilina (**2**) (1,0 mmol) e fenilacetileno (**3**) (1,1 mmol) dissolvidos em 3,0 mL de solvente anidro (CH_3CN). A reação foi realizada em condições atmosféricas normais, em temperatura ambiente e constante agitação. O tempo reacional foi fixado em 96 horas, mas mesmo assim o andamento da reação foi verificado monitorando o consumo da *p*-nitroanilina, por meio de CCD, a fim de confirmar que rendimento da reação não se alteraria. A reação foi cessada pela adição de água destilada e extraída com acetato de etila (EtOAc) (3 x 20 mL), as fases foram separadas, e a fase orgânica foi lavada com soluções saturadas de NaHCO_3 (3 x 10 mL) e NaCl (3 x 10 mL). A fase orgânica foi seca utilizando MgSO_4 anidro e após filtração, o solvente foi evaporado a pressão reduzida. A mistura resultante obtida foi recristalizada em MeOH, em todos os casos.

3.2.1 Dados espectroscópicos dos compostos nitroquinolínicos:

6-nitro-2,4-difenilquinolina (4a): Sólido amarelo. P.F. = 198-200. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.87 (d, $J=2.4$ Hz, 1H), 8.51 (dd, $J=9.2, 2.4$ Hz, 1H), 8.35 (d, $J=9.2$ Hz, 1H), 8.25 (m, 2H), 7.99 (s, 1H), 7.51-7.67 (m, 8H); RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3): δ 160.1, 151.3, 151.1, 145.4, 138.5, 136.9, 131.8, 130.5, 129.5, 129.4, 129.2, 129.1, 127.9, 124.8, 123.1, 123.0, 120.8 ppm. **IV** (puro): $\nu_{\text{max}} = 767, 846, 904, 1026, 1209, 1334, 1444, 1479, 1589, 2833, 2943 \text{ cm}^{-1}$. **ESI-HRMS:** m/z calculada para $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{FN}_2\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 345.1033; encontrada 345.1033.

2-(4-(dimetilamino)fenil)-6-nitro-4-fenilquinolina (4b): Sólido Vermelho. P.F = 195 - 199 °C. RMN ^1H (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8,79 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 8,44 (dd, J = 9,2; 2,5 Hz, 1H); 8,29 - 8,20 (m, 3H); 7,91 (s, 1H); 7,79 (d, J = 9,2, 1H); 7,63–7,56 (m, 4H); 6,84 (d, J = 9,2, 1H); 6,75 (d, J = 9,2, 1H); 6,10 (s, 6H) ppm. RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): δ = 57,5; 100,4; 101,0; 101,3; 103,0; 104,9; 106,1; 109,6; 111,5; 122,9; 123,8; 129,0; 135,3; 142,5; 144,8; 159,5; 163,4; 165,8 ppm. **IV** (puro): $\nu_{\text{max}} = 694, 757, 819, 1064, 1105, 1230, 1317, 1432, 1502, 1577, 2827, 2918 \text{ cm}^{-1}$. **ESI-HRMS:** m/z calculada para $\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 369,1500; encontrada 369.1613.

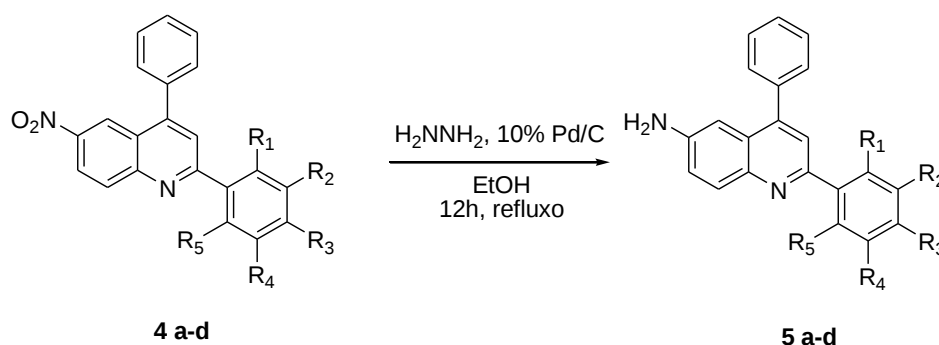
2-(4-(metiltio)fenil)-6-nitro-4-fenilquinolina (4c): Sólido Amarelo. P.F = 198 - 200°C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ = 8,85 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 8,48 (dd, J = 9,3; 2,5 Hz, 1H); 8,34 (d, J = 9,3 Hz, 1H); 8,19- 8,23 (m, 2H); 7,96 (s, 1H); 7,56 -7,66 (m, 5H); 7,40-7,42 (m, 2H); 2,58 (s, 3H) ppm. RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): δ = 12,2; 120,2; 122,9; 123,2; 124,7; 126,1; 128,1; 129,1; 129,3; 129,4; 130,0; 131,4; 136,8; 142,4; 145,3; 147,2; 151,3; 159,2 ppm. **IV** (puro): $\nu_{\text{max}} = 692, 754, 810, 887, 1026, 1091, 1186, 1332, 1479, 1589, 2848, 2919$. **ESI-HRMS:** m/z calculada para $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 373,1005; encontrada 373,1005.

2-(4-metoxifenil)-6-nitro-4-fenilquinolina (4d): Sólido Amarelo. P.F = 120 - 123 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ = 8,83 (d, J = 2,5 Hz, 1H); 8,47 (dd, J = 9,3; 2,5 Hz, 1H); 8,28 (d, J = 9,3 Hz, 1 H); 8,24 (dd, J = 7,0; 2,3 Hz, 2 H); 7,64–7,56 (m, 5 H); 7,94 (s, 1 H); 7,07 (dd, J = 7,0; 2,3 Hz, 2 H); 3,92 (s, 3 H) ppm. RMN ^{13}C (125 MHz, CDCl_3): δ = 55,4; 114,4; 120,2; 121,3; 122,9; 123,0; 124,5; 125,0; 129,1; 129,3; 129,4; 130,9; 131,1; 131,4; 137,0; 145,0; 151,0; 151,1; 159,5; 161,7; 161,8 ppm. **IV** (puro):

$\nu_{\max}$ = 748, 833, 958, 1031, 1097, 1249, 1305, 1467, 1502, 1598, 2829, 2935 cm^{-1} . ESI-
HRMS: m/z calculada para $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{O}_3$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 357,1233; encontrada 357,1233.

3.3 PROCEDIMENTO GERAL PARA AS REAÇÕES DE REDUÇÃO DO GRUPO NITRO PARA PREPARAÇÃO DE DERIVADOS DE 6-AMINO-2,4-DIFENILQUINOLINAS.

Esquema 5: Redução do(s) grupo(s) nitro dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina.



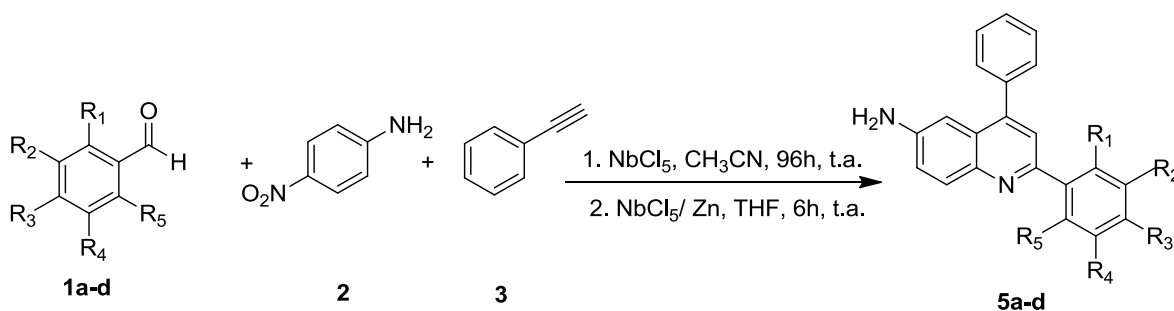
Procedimento 1: Uma solução de etanol (20 mL) com 1,0 mmol do derivado de 6-nitro-2,4-difenil-quinolina foi aquecida a 50°C na presença de 0,05g de Pd/C e 3,0 mL de monohidrato de hidrazina por 30 minutos. A mistura tornou-se clara ao longo da reação. Após este tempo a mistura foi mantida em refluxo durante 12h. Após este tempo a mistura foi filtrada em Celite (2 vezes para remover o catalisador de Pd/C). A mistura de solventes foi removida sob pressão reduzida. O produto bruto foi recristalizado a partir de isopropanol ou foi adicionado éter etílico, a mistura foi filtrada, levada à bomba de vácuo quando necessário.

Procedimento 2: Preparou-se uma mistura contendo pentacloreto de nióbio (270 mg, 1,0 mmol) e zinco em pó (460 mg, 4,0 mmol) em THF (3,0 mL), que foi sonicada por 30 minutos à temperatura ambiente. Uma solução complexa negra foi obtida e adicionada ao derivado de nitroquinolina (0,5 mmol). A mistura reacional foi agitada por seis horas à temperatura ambiente. O término da reação foi identificado pelo consumo do derivado nitroquinolínico através de CCD. Adicionou-se água ao sistema e a parte orgânica foi extraída com acetato de etila. O extrato orgânico foi lavado com uma solução saturada de NaCl, seca com sulfato de magnésio anidro e concentrada sob pressão reduzida. O produto foi purificado por meio de coluna cromatográfica de sílica

gel, o eluente utilizado foi hexano:acetato de etila = 2:1, obtendo assim os derivados aminoquinolínicos.

3.4 PROCEDIMENTO PARA SÍNTESE DIRETA DAS AMINOQUINOLINAS (REAÇÃO ONE-POT)

Esquema 6: Síntese dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina via one-pot.



A uma solução de NbCl_5 (50 mol%) em 7.0 mL de acetonitrila anidra mantida em temperatura ambiente foram adicionados uma solução de *p*-nitroanilina (1,0 mmol), fenilacetileno (1,0 mmol), derivados de benzaldeídos (**1a-d**) (1,0 mmol) em 3,0 mL de acetonitrila anidra. A mistura reacional foi suspensa após 96 horas de reação. Separadamente preparou-se uma solução contendo pentacloreto de nióbio (270 mg, 1,0 mmol), zinco em pó (460 mg, 4,0 mmol) e THF (3,0 mL), essa mistura foi sonicada por 30 min à temperatura ambiente. Obteve-se uma solução complexa negra que foi adicionada ao “pot” reacional anterior. Essa reação se procedeu por 6 horas à temperatura ambiente. O término da reação foi identificado pelo consumo do derivado nitroquinolínico através de CCD. Adicionou-se água ao sistema e a parte orgânica foi extraída com acetato de etila. O extrato orgânico foi lavado com uma solução saturada de NaCl, seca com sulfato de magnésio anidro e concentrada sob pressão reduzida. O produto foi purificado por meio de coluna cromatográfica de sílica gel, o eluente utilizado foi hexano:acetato de etila = 2:1, obtendo assim os derivados aminoquinolínicos.

3.4.1 Dados espectroscópicos das aminoquinolinas

6-amino-2,4-difenilquinolina (5a): Sólido amarelo. P.F. = 148 – 151 °C. RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3): δ 8.16 (d, J =1.5 Hz, 2H), 8.14 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.56 (d, J =4.5

Hz, 4H), 7.44-7.53 (m, 4H), 7.20 (dd, $J=8.8, 2.5$ Hz, 1H), 6.99 (d, $J=2.5$ Hz, 1H), 3.94 (s, 2H)ppm; **RMN**¹³C(125 MHz, CDCl₃): δ 105.7, 116.7, 119.6, 121.4, 127.1, 128.1, 128.5, 128.7, 128.7, 129.4, 131.3, 138.9, 139.9, 143.9, 144.6, 146.7, 153.4 ppm. **IV** (puro): $\nu_{\max}=698,763, 1031, 1258, 1377, 1550, 1619, 1671, 2857, 2926, 3303, 3438$ cm⁻¹. **ESI-HRMS**: m/z calculada para C₂₁H₁₇N₂ [M + H]⁺: 297.1386; encontrada 297.1388.

2-(4-(dimetilamino)fenil)-6-amino-4-fenilquinolina (5b): Sólido laranja escuro. **P.F.**= 82 -88 °C. **RMN**¹H (CDCl₃, 400 MHz): δ = 8.09-8.04 (m, 3H), 7.66 (s, 1H), 7.55 (dd, $J = 4.5, 0.6$ Hz, 4H), 7.50 (dd, $J = 4.5, 3.8$ Hz, 1H), 7.15 (dd, $J = 9.5, 2.5$ Hz, 1H), 6.95 (d, $J = 2.5$ Hz, 1H), 6.83 (dt, 9.5, 2.5 Hz, 2H), 3.85 (s, 2H), 3.04 (s, 6H) ppm; **RMN**¹³C (125 MHz, CDCl₃): δ = 40.4, 106.1, 112.3, 119.0, 121.2, 126.6, 128.0, 128.1, 128.5, 129.4, 130.7, 135.6, 139.1, 144.0, 146.6, 146.6, 151.0, 153.6 ppm. **IV** (puro): $\nu_{\max}=712, 817, 1026, 1064, 1144, 1195, 1287, 1362, 1541, 1609, 3301, 3378, 3469$ cm⁻¹. **ESI-HRMS**: m/z calculada para C₂₃H₂₂N₃ [M + H]⁺: 340.1808; encontrada 340.1800.

2-(4-(metiltio)fenil)-6-amino-4-fenilquinolina (5c): Sólido Marrom. **RMN**¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 8,10 – 8,03 (m, 2H); 8,04 (d, $J = 9,1$ Hz, 1H); 7,68 (s, 1H); 7,55 -7,50 (m, 5H); 7,38-7,36 (m, 2H); 7,18 (dd, $J = 9,1; 2,5$ Hz, 1H); 6,97 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H); 3,90 (s, 2H); 2,55 (s, 3H) ppm. **RMN**¹³C (125 MHz, CDCl₃): δ = 15,6; 105,7; 119,2; 121,4; 126,5; 127,1; 127,4; 128,1; 128,5; 129,4; 131,2; 136,6; 138,9; 139,4; 143,8; 144,5; 146,7; 152,7 ppm. **IV** (puro): $\nu_{\max}=711, 780, 819, 970, 1011, 1095, 1290, 1359, 1491, 1540, 1626, 2920, 3377, 3472$ cm⁻¹. **ESI-HRMS**: m/z calculada para C₂₂H₁₉N₂S [M + H]⁺: 343.1263; encontrada 343.1266.

2-(4-metoxifenil)-6- amino-4-fenilquinolina (5d): Sólido Amarelo Escuro. **RMN**¹H (400 MHz, CDCl₃): δ = 8,12 – 8,09 (m, 2H); 8,05 (d, $J = 8,8$ Hz, 1H); 7,66 (s, 1H); 7,55–7,49 (m, 5H); 7,18 (dd, $J = 8,8; 2,5$ Hz, 1H); 7,05 -7,01 (m, 2H); 6,97 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H); 3,89 (s, 5H) ppm. **RMN**¹³C (125 MHz, CDCl₃): δ = 55,3; 105,8; 114,1; 119,2; 121,4; 126,8; 128,1; 128,4; 128,5; 129,4; 131,0; 132,4; 138,9; 143,7; 144,3; 146,7; 153,1; 160,3 ppm. **IV** (puro): $\nu_{\max}=699, 770, 832, 882, 1033, 1117, 1245, 1364,$

1544, 1639, 3315, 3403 cm^{-1} . **ESI-HRMS:** m/z calculada para $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}$ $[\text{M} + \text{H}]^+$: 327.1491; encontrada 327.1503.

3.5 PROCEDIMENTO ELETROQUÍMICO

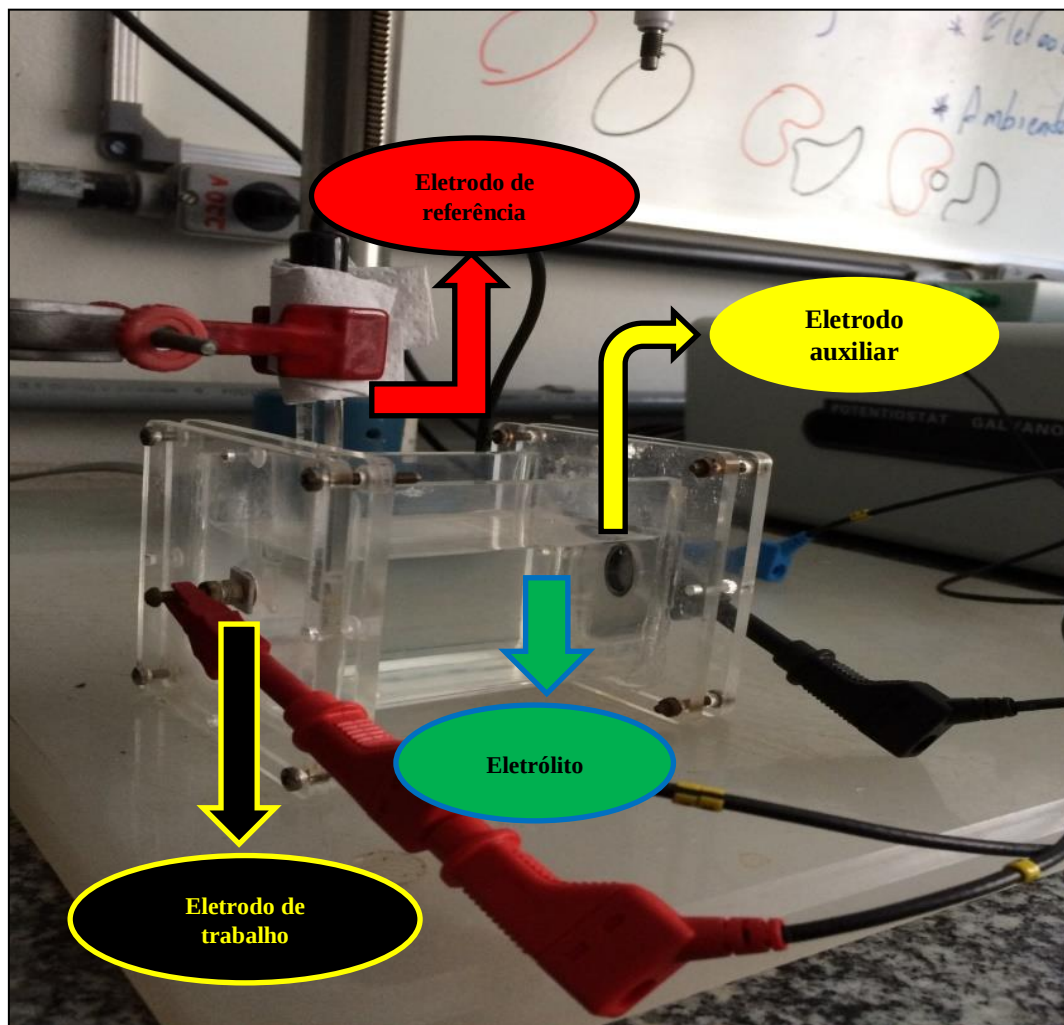
O aço AISI 430 foi adquirido comercialmente junto à empresa Jaudobra, localizada na cidade de Jaú-SP. A dimensão inicial da chapa era de 60 cm x 50 cm x 0,4 mm e fora cortada (com auxílio de uma guilhotina) em pequenas placas de 1 cm^2 para que esta pudesse ser utilizada como eletrodo de trabalho. Inicialmente essas placas foram submetidas à decapagem química com ácido sulfúrico e em outra etapa do trabalho foram lixadas e polidas com auxílio dos equipamentos já supracitados. Após preparação, as placas foram imersas em um béquer de 10 mL contendo aproximadamente 5 mL das respectivas soluções alcoólicas das quinolinas sintetizadas (100 e 150 mg.L^{-1}). O tempo de imersão foi fixado em 4 horas e posteriormente as amostras foram retiradas do béquer e secas à temperatura ambiente.

Para a etapa de polimento foi necessário, primeiramente, embutir os corpos de prova à quente em uma prensa, utilizando baquelite como resina, tomando a forma ideal para ser colocada na politriz. As amostras foram lixadas em uma máquina semiautomática utilizando lixas de seguintes granulações: 180, 320, 400, 600, 1200, 1500 e 2000, cada lixamento durou em média 15 minutos. Após esse procedimento, os corpos de prova foram polidos por 5 minutos utilizando um pano para polimento ao qual foi aplicada uma suspensão de alumina, este processo foi feito por duas vezes. Depois de polidos, os corpos tiveram que ser retirados da baquelite com auxílio de uma furadeira.

Para as análises eletroquímicas foi utilizada uma célula de acrílico com capacidade para 100 mL de solução. Utilizou-se uma configuração de três eletrodos para as análises, representada na Figura 9, sendo que além do eletrodo de trabalho foi utilizado um eletrodo de platina como contra eletrodo e um eletrodo de calomelano saturado como referência. As áreas expostas ao eletrólito (HCl 1M) foram de 0,6793 cm^2 para o eletrodo de trabalho e 2,4 cm^2 para o contra eletrodo. O potencial imposto foi variado digitalmente. Após a conexão dos eletrodos ao potenciostato mediu-se o potencial de estabilização que varia para cada amostra. Na sequência, foram realizadas medidas de impedância complexa a partir do valor obtido na estabilização do potencial,

a faixa de frequência avaliada foi entre 1 KHz e 10 mHz. A medida de polarização foi à última realizada por ser uma técnica destrutiva. Neste trabalho se varreu o potencial de -0,250V até +0,400V (valores estes em relação ao potencial de estabilização encontrado experimentalmente).

Figura 9: Ilustração da configuração de célula utilizada para realização dos testes eletroquímicos.

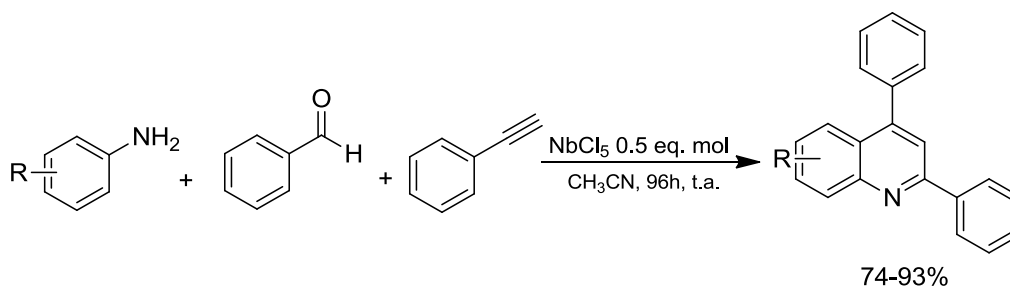


4-ATIVIDADES REALIZADAS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 SÍNTESE DE DERIVADOS 2,4-DIFENILQUINOLÍNICOS

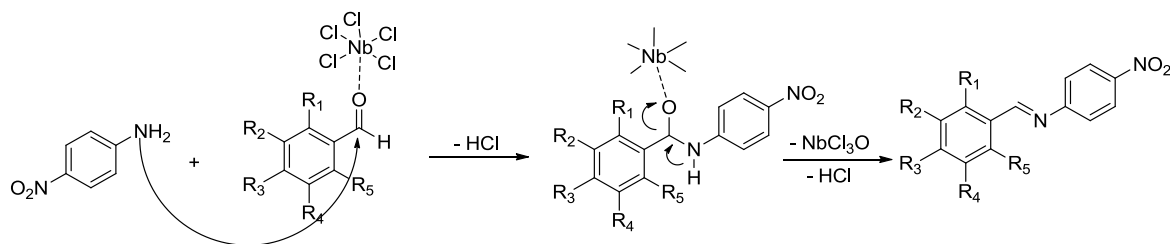
Atendendo ao primeiro objetivo do presente trabalho, realizou-se a síntese dos derivados de quinolinas utilizando o NbCl_5 como promotor da reação multicomponente entre anilina, benzaldeído e fenilacetileno. Os resultados mostraram que a síntese de derivados de 2,4-difenilquinolina tiveram bons rendimentos utilizando o tempo de 96 horas (Esquema 7) (ANDRADE, SANTOS, SILVA-FILHO, 2014).

Esquema 7: RMC para a síntese de derivados de 2,4-difenilquinolinas na presença de NbCl_5 .

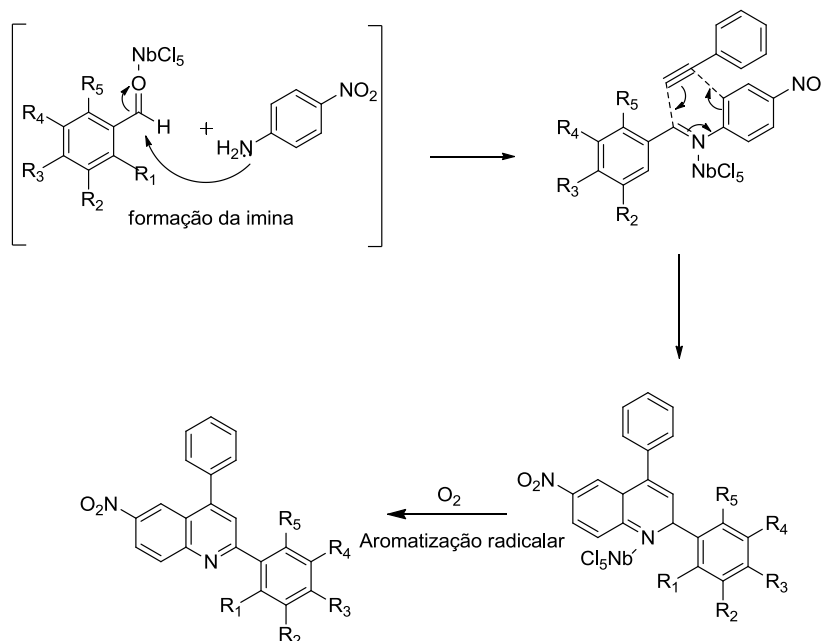


As reações foram realizadas sob condições atmosféricas normais, à temperatura ambiente, com agitação constante tendo acetonitrila (CH_3CN) anidra como solvente. O NbCl_5 foi utilizado como catalisador, na proporção de 50% em mol para cada derivado de anilina. Essa quantidade de catalisador foi determinada anteriormente por estudos do nosso grupo de pesquisa como sendo a melhor levando em conta tempo/ rendimento (SANTOS, 2015). Nestes experimentos foram testadas quantidades de 10%, 25%, 50%, 75% e 100% em mol de pentacloreto de nióbio.

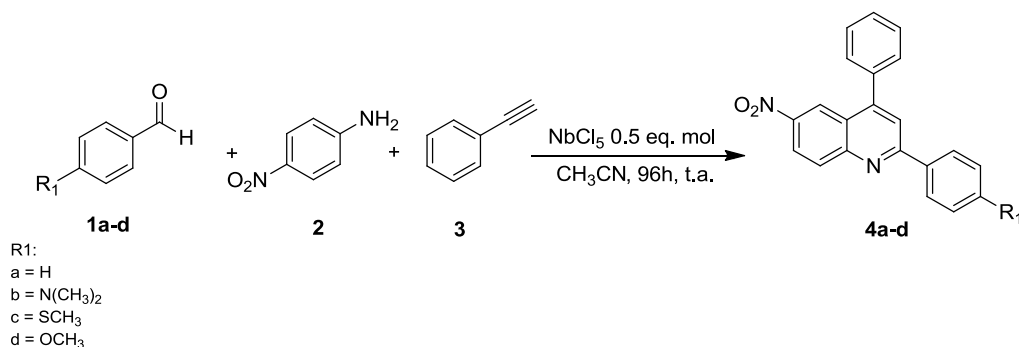
Em termos mecanísticos, a reação multicomponente para a síntese de derivados de difenilquinolinas ocorre inicialmente pela formação de uma base de Schiff *in situ* entre o derivado de benzaldeído utilizado e o derivado de anilina na presença do NbCl_5 (DOS SANTOS, 2015). A formação da imina pode ser explicada pela ativação do derivado de benzaldeído por meio do pentacloreto de nióbio que se coordena com o oxigênio da carbonila, reduzindo a densidade eletrônica da ligação dupla que resulta na diminuição da energia do orbital LUMO facilitando o ataque da amina. Esse processo de condensação leva a formação da imina (Esquema 8). O consumo deste intermediário reacional pode ser verificado pelo acompanhamento da reação por CCD (cromatografia em camada delgada).

Esquema 8: Formação da base de Schiff entre *p*-nitroanilina e derivados de benzaldeído.

A sequência da reação se dá no momento que a imina (dieno) sofre uma reação de aza-Diels-Alder com o fenilacetileno (dienófilo), que passa por uma isomerização liberando o NbCl₅ ao fim do ciclo catalítico e na presença de um agente oxidante (Esquema 9), neste caso o próprio oxigênio do ar atmosférico, promove a formação do derivado da 6-nitro-2,4-difenilquinolina (SANTOS, 2015).

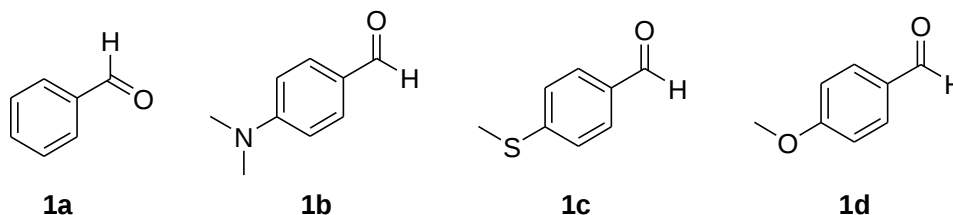
Esquema 9: Mecanismo para RMC de formação dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina catalisado pelo NbCl₅.

Para o desenvolvimento do projeto de pesquisa proposto, foi utilizado o NbCl₅ como ácido de Lewis para promover a RMC entre os derivados de benzaldeído (**1a-d**), *p*-nitroanilina (**2**) e o fenilacetileno (**3**) (1,1mmol), obtendo os derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina (**4a-d**) (Esquema 10). (DOS SANTOS, 2015).

Esquema 10: Reação multicomponente catalisada por NbCl_5 .

As estruturas dos derivados de benzaldeído utilizados estão dispostas na Figura 10.

Figura 10: Derivados de benzaldeído usados nas reações multicomponentes.



As reações foram realizadas nas mesmas condições da síntese da 2,4-difenilquinolina, manteve-se inclusive, a acetonitrila anidra como solvente já que como estudado em alguns testes prévios, o uso deste solvente aprótico favorece a estabilização do NbCl_5 . O tempo foi fixado em 96 horas após acompanhamento das reações usando cromatografia em camada delgada (CCD), eluindo-se com hexano:acetato de etila na proporção 7:3 (v/v).

Os produtos puros foram obtidos por recristalização em metanol, em seguida foram caracterizados por métodos espectroscópicos e espectrométricos (RMN^1H , RMN^{13}C , IV e MS).

Na, Tabela 2 é possível observar a alta eficiência do pentacloreto de Níóbio como ácido de Lewis, nas reações entre derivados de benzaldeído (**1a-d**), *p*-nitroanilina (**2**) e fenilacetileno (**3**), para síntese de derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina (**4a-d**). Os resultados obtidos na síntese dos derivados quinolínicos são descritos na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2: Resultados obtidos pela reação multicomponente catalisada por NbCl₅.

Benzaldeído	R₁	Rend. (%)	Cor (sólido)
1a	H	93 (4a)	Branco amarelado
1b	N(CH ₃) ₂	82 (4b)	Vermelho
1c	SCH ₃	78 (4c)	Amarelo
1d	OCH ₃	74 (4d)	Branco amarelado

Ao utilizar derivados do benzaldeído com grupos retiradores elétrons a reação mostrou ótimos rendimentos devido principalmente pelo aumento da capacidade de coordenação do benzaldeído com o ácido de Lewis (NbCl₅), auxiliando na adição subsequente do grupo amina da *p*-nitroanilina ao grupo carbonila do derivado benzaldeído.

Um aspecto interessante a ser salientado diz respeito às cores dos compostos, já que todos apresentam alguma cor característica, por se tratar também de compostos orgânicos com aplicações como corantes. Essa coloração é justificada pelo grande número de duplas ligações conjugadas que se fazem presentes na estrutura, colaborando para melhor adsorção dessas moléculas ao metal em questão (ROUESSAC, 2007; MORRISON, 1996).

Na Tabela 3 observa-se os dados encontrados na literatura quanto aos catalisadores utilizados para a síntese de quinolinas (LEARDINI, et al., 1992; SARMA, PRAJAPATI, 2008; ANVAR et al., 2002; LEKHOK, PRAJAPATI, BORUAH, 2008; KULKARNI, TÖRÖK, 2010; NEDELTCHEV, HAN, BHOWMIK, 2010; YAO et al., 2012; DAS et al., 2011; ZHANG et al., 2013, DOS SANTOS, 2015) entre temperatura, rendimento, tipo de solvente, catalisador e tempo nas reações de síntese dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina.

Atividades realizadas e discussão dos resultados

Tabela 3: Comparação entre os dados descritos na literatura e os produtos obtidos na síntese de derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolinas entre a *p*-nitroanilina, o benzaldeído e o fenilacetileno.

	Catalisador	Solvente	Temperatura (C°)	Tempo (min)	Rendimento (%)
1	NbCl₅	CH₃CN	t.a.	5760	93
2	YCl ₃	----	180 (MO) ^c	8	63
3	K ₅ CoW ₁₂ O ₄₀ .3H ₂ O	----	90 (MO) ^c	10	90
4	Fe(OTf) ₃	----	100	180	69
5	In/HCl	H ₂ O	Refluxo	1080	77
6	H ₂ SO ₄	CH ₃ COOH	Refluxo	240	93
7	K-10 ^a	----	100 (MO) ^c	10	72
8	Zn(OTf) ₂	[hmim]PF ₆ ^b	90	120	90
9	In(OTf) ₃	----	110 (MO) ^c	300	87
10	FeCl ₃	CH ₃ CN	Refluxo	45	61

a- Montmorillonita [(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)₂Si₄O₁₀(OH)₂.nH₂O]

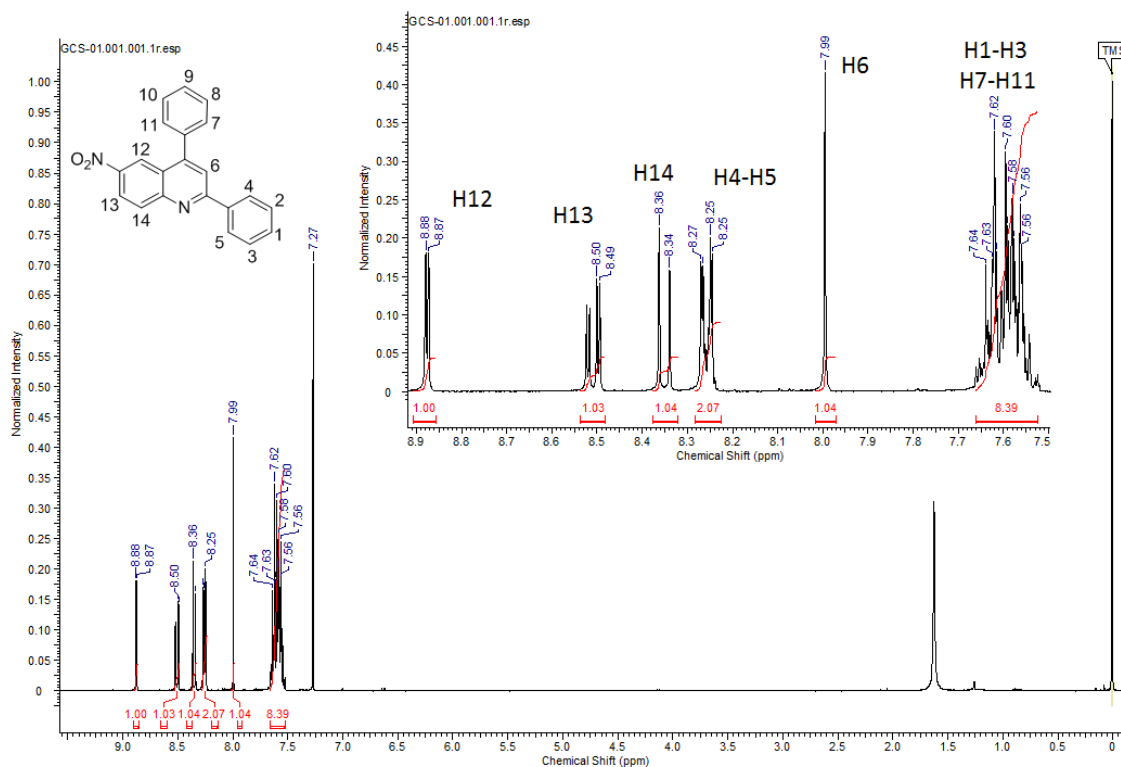
b- Hexafluorofosfato de 1-hexil-3-metilimidazólio

c- MO - irradiação de micro-ondas

Comparando os resultados da Tabela 3, nota-se que o NbCl₅ promove a reação multicomponente em tempos reacionais maiores do que outros catalisadores. Sua vantagem, porém é que a reação ocorre à temperatura ambiente e sem uso de irradiação micro-ondas, além disso, foi utilizada condições atmosféricas normais enquanto muitos dos outros processos necessitam de atmosfera inerte, aumentando assim o custo de produção destes compostos.

Os espectros de ressonância dos compostos sintetizados neste trabalho são muito semelhantes e, portanto, optou-se por apresentar a atribuição de apenas um espectro. A Figura 11 traz a atribuição dos sinais espectrais de RMN H¹ do composto **4a**.

Figura 11: Espectro de RMN de ^1H do composto **4a** (6-nitro-2,4-difenilquinolina) em CDCl_3 .

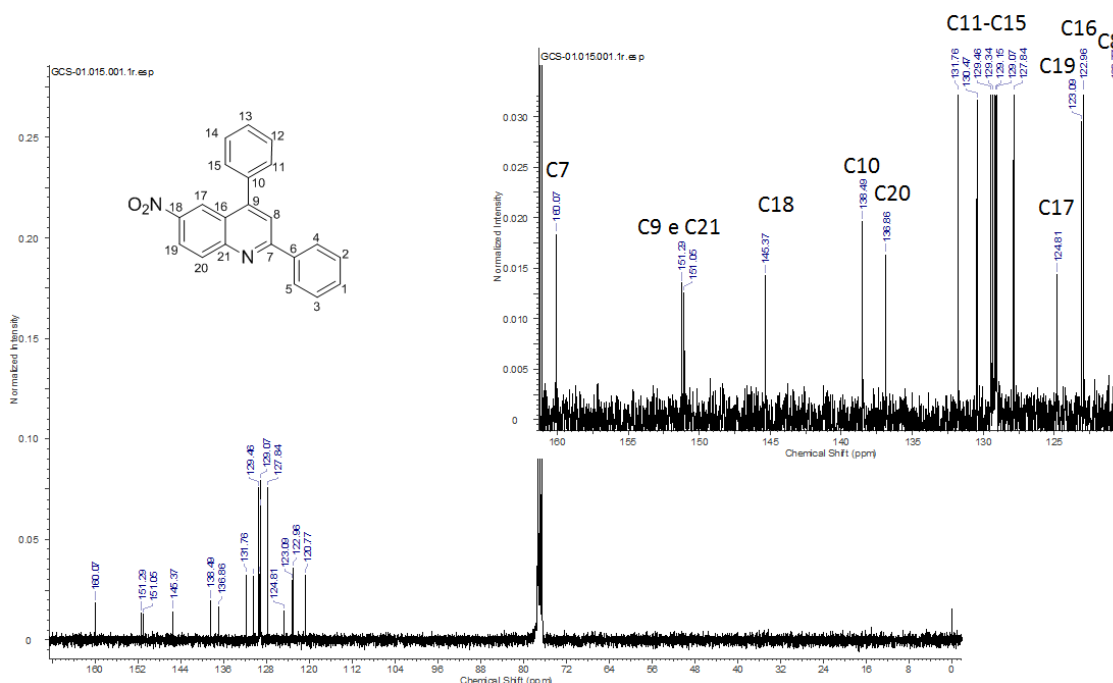


Analisando o espectro de RMN ^1H para o composto **4a** observa-se um multiplete de 7,51-7,67 ppm integrando para 8 hidrogênios correspondentes aos prótons de H1 até H3 e de H7 até H11 que se referem aos grupos fenílicos substituídos núcleo quinolínico. Em 7,99 ppm observa-se um singlete de integral 1 correspondente ao próton H6. Um multiplete de integral 2 é encontrado em 8,25 ppm e é atribuído aos prótons H4 e H5. O Singlete em 8,35 está integrado para 1 e corresponde ao próton H14. Em 8,51 ppm há um duplo duplete com integral igual a 1 correspondente ao próton H13. Um duplete é visualizado em 8,87 ppm de integral igual a 1 referente ao próton H12. Há influência da presença do grupo nitro, que age como um retirador de elétrons da molécula, deixando os hidrogênios que estão próximos do núcleo quinolínico mais desblindados, ou seja, com menor frequência no campo magnético. Todos estes dados estão dispostos na Tabela 4.

Tabela 4: Dados espectrais de RMN de ^1H do composto 4a (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
7,51-7,67	H1-H3 e H7-H11	m	
7,99	H6	s	
8,25	H4-H5	m	
8,36	H14	d	$J_1 = 9,2$ Hz
8,50	H13	dd	$J_1 = 9,2$ Hz e $J_2 = 2,4$ Hz
8,88	H12	d	$J_1 = 2,4$ Hz

A Figura 12 apresenta a atribuição dos sinais espectrais de RMN de C^{13} do composto 2a.

Figura 12: Espectro de RMN de C^{13} do composto 4a (6-nitro-2,4-difenilquinolina) em CDCl_3 .

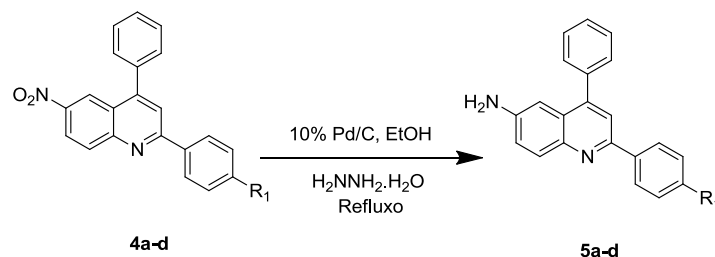
O espectro de RMN ^{13}C do composto 4a tem todos os sinais com valores acima de 115 ppm, característica de carbonos aromáticos. Os carbonos do anel fenílico apresentaram desdobramento vistos na Tabela 5, onde também é mostrada a atribuição dos sinais referentes a cada carbono. Esses valores de deslocamento são típicos de moléculas conjugadas, principalmente relacionadas ao núcleo quinolinico.

Tabela 5: Dados espectrais de RMN de ^{13}C do composto **4a** (CDCl_3).

$\delta(\text{ppm})$	Atribuição
160,7	C_7
151,29	C_9
151,05	C_{21}
145,37	C_{18}
138,49	C_{10}
136,86	C_{20}
131,76	C_6
130,44	C_4 e C_5
129,46	C_1
129,34	C_2 e C_3
129,15	C_{13}
129,07	C_{12} e C_{14}
127,84	C_{11} e C_{15}
124,81	C_{17}
123,09	C_{19}
122,96	C_{16}
120,77	C_8

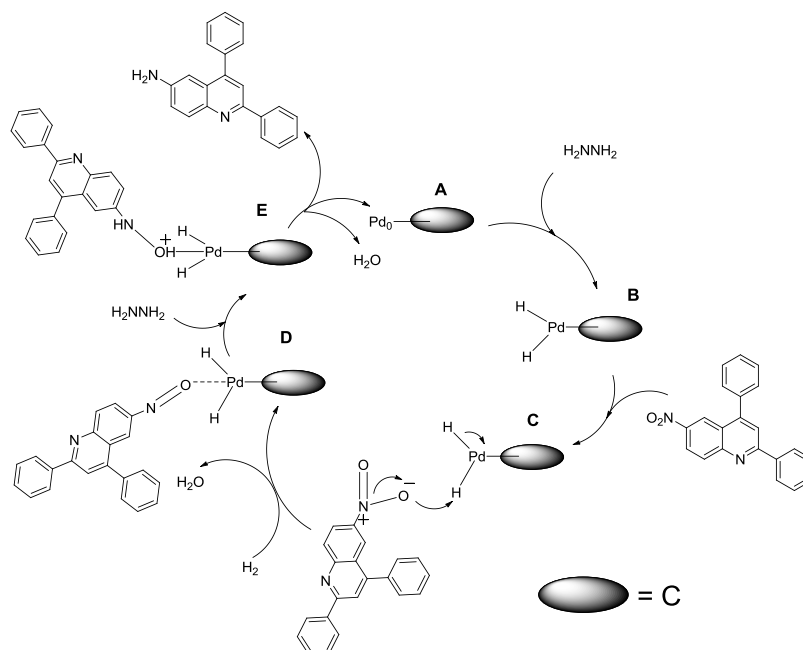
4.2 REAÇÕES DE REDUÇÃO DO GRUPO NITRO PARA PREPARAÇÃO DE DERIVADOS DE 6-AMINO-2,4-DIFENILQUINOLINAS

Após a síntese bem sucedida das nitroquinolinas o objetivo seguinte foi à redução do grupo NO_2 presente nos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolinas. A reação de redução foi realizada a partir dos derivados 4a–d com paládio suportado em carbono na presença de hidrazina monohidratada, utilizando etanol como solvente em um sistema de refluxo, conforme descrito na literatura (NEDELTCHEV, HAN, BHOWMIK, 2010) (Esquema 11).

Esquema 11: Redução do(s) grupo(s) nitro dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina.

Seguindo o procedimento da literatura, testou-se a reação de redução do grupo nitro presente na 6-nitro-2,4-difenilquinolina (**4a**), obtendo-se um rendimento de 92% da aminoquinolina **5a**. Portanto, foram realizadas as demais reações alterando os derivados nitroquinolínicos, com o intuito de obter os produtos na forma reduzida (aminoquinolinas).

Com base na literatura, um mecanismo foi proposto para a hidrogenação de nitrocompostos (SERNA et al., 2009). Nele o nitrobenzeno liga-se com o catalisador hidrogenado (**B**) para retirar átomos de hidrogênio da superfície do catalisador, gerando água como subproduto e ele próprio é reduzido ao intermediário nitrosobenzeno (**C**) na primeira etapa. Este nitrosobenzeno novamente é submetido à transferência de hidrogênio rápida do catalisador (**D**) para a ligação dupla N=O, formando o intermediário ArNH-OH (**D**), que por adição de mais uma molécula de hidrogênio dá a amina como produto final (Figura 13). Como vantagem este método utiliza procedimentos de fácil manuseamento, e a separação dos produtos a partir do sistema de reação pode ser conseguida por simples filtração seguida por remoção do solvente a baixa pressão.

Figura 13: Mecanismo de redução do grupo nitro à amino por meio da redução com hidrazina e Pd/C.

Os resultados obtidos na síntese dos derivados aminoquinolínicos estão descritos na Tabela 6 a seguir.

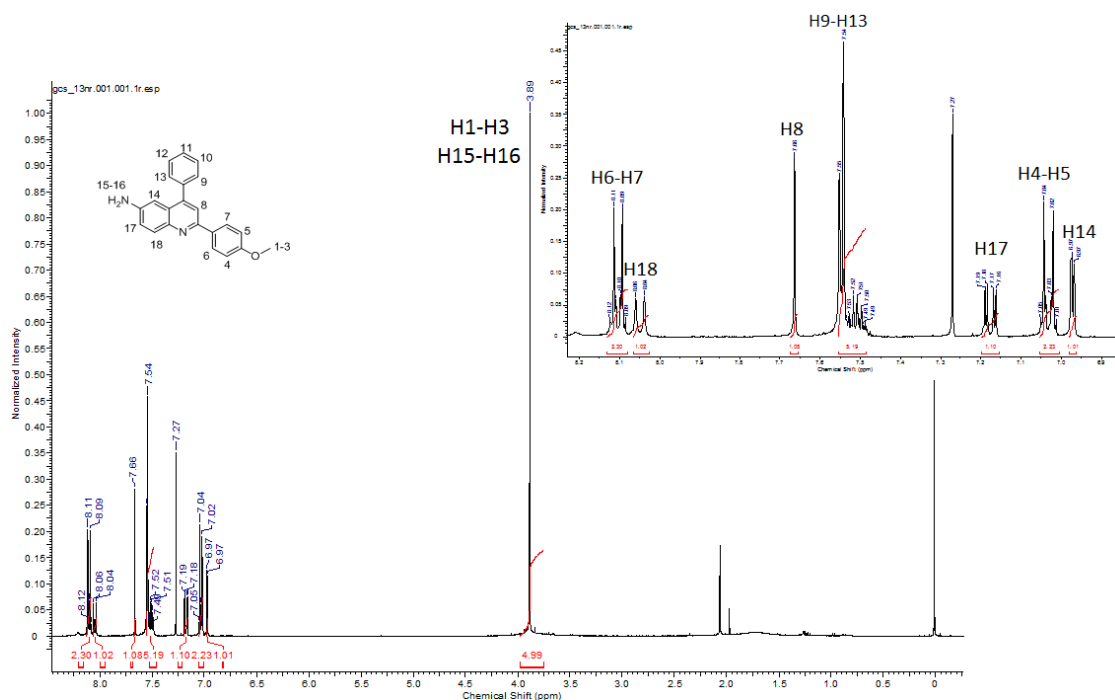
Tabela 6: Redução do grupo nitro dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina.

Derivado quinolínico	R ₁	Rend. (%)	Cor (sólido)
4a	H	92 (5a)	Amarelo
4b	N(CH ₃) ₂	91 (5b)	Laranja
4c	SCH ₃	91 (5c)	Laranja escuro
4d	OCH ₃	85 (5d)	Marrom

A busca pela síntese desses derivados se justifica pelas características físicas e químicas para potencial utilização como compostos orgânicos inibidores de corrosão, esperando uma melhor adsorção destes derivados em relação às nitroquinolinas, como mostrado na literatura (ADBEL, 1998; EBENSO, 2010; SINGH, 2016).

Os espectros dos compostos amino quinolínicos sintetizados também são semelhantes, apresenta-se, portanto a atribuição de apenas um espectro de RMN H¹ do composto **5d**, como pode ser observado na Figura 14.

Figura 14: Espectro de RMN de ^1H do composto **5d** (2-(4-metoxifenil)-6-amino-4-fenilquinolina em CDCl_3 .



Por meio da figura nota-se um sinal intenso em 3,89 ppm que integra para 5 hidrogênios, que são H1, H2 E H3 presentes no grupo metóxi além de H15 e H16, presentes no grupo amino. Um duplete é visualizado em 6,97 ppm de integral igual a 1 referente ao próton H14. Um multiplete de integral igual a 2 é encontrado de 7,01 -7,05 ppm e é atribuído aos prótons H4 e H5. Em 7,18 ppm há um duplo duplete com integral igual a 1 correspondente ao próton H17. Um multiplete de 7,49-7,55 ppm referente aos prótons H9, H10, H11, H12 e H13 do grupo fenílico substituído na posição 4 do núcleo quinolínic, com integral de valor 5. Em 7,66 ppm observa-se um singlete de integral igual a 1 correspondente ao próton H8; um duplete integrando para 1 hidrogênio referente ao próton H18 em 8,05 ppm. Por fim, nota-se um multiplete de 8,09 – 8,12 ppm integrando para 2 hidrogênios correspondente aos prótons H6 e H7 que estão mais desblindados. Tudo isto esta sumarizado na Tabela 7.

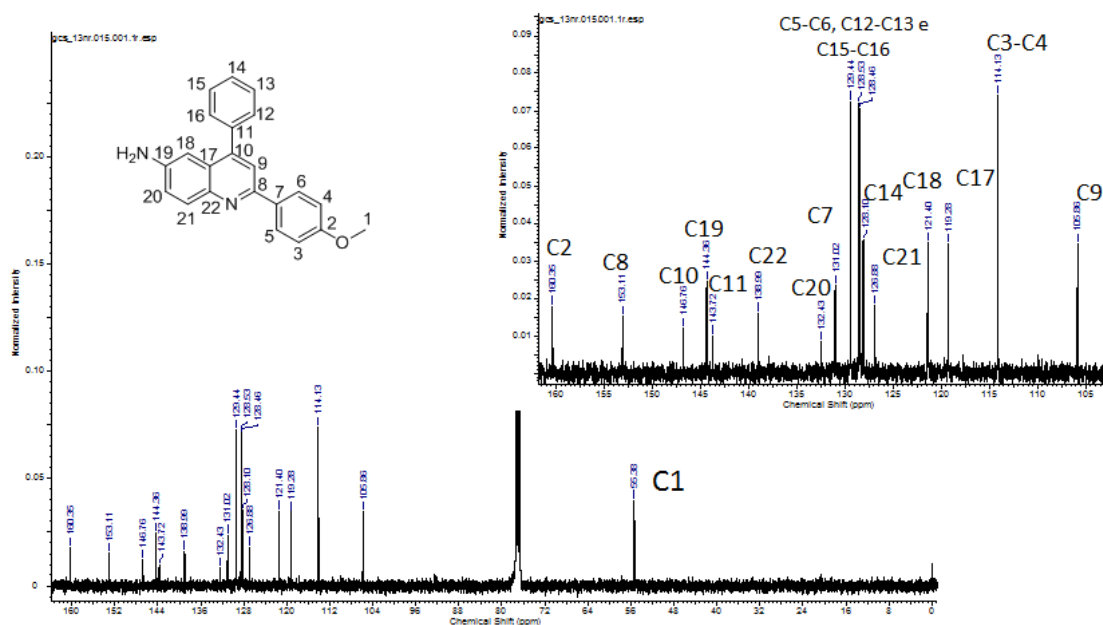
Tabela 7: Dados espectrais de RMN de ^1H do composto **5d** (CDCl_3).

δ (ppm)	Atribuição	Sinal	J (Hz)
3,89	H1-H3, H-15-H16	s	

6,97	H14	d	$J_1 = 2,5$ Hz
7,05 – 7,01	H4-H-5	m	
7,18	H-17	dd	$J_1 = 8,8$ Hz e $J_2 = 2,5$ Hz
7,55 – 7,49	H-9, H-10, H-11, H-12, H-13	m	
7,66	H8	s	
8,05	H-18	d	$J_1 = 8,8$ Hz
8,12 – 8,09	H-16, H-17	m	

Na figura 15 a seguir está disposta a atribuição dos sinais espectrais de RMN de C^{13} do composto **5d**.

Figura 15: Espectro de RMN de C^{13} do composto **5d** (2-(4-metoxifenil)-6-amino-4-fenilquinolina) em $CDCl_3$.



Através do espectro de RMN ^{13}C do composto **5d**, observa-se um sinal em 55,4 referente ao C_1 do grupo metóxi. Um sinal em 105,9 ppm que corresponde ao 9, todos os outros sinais tem valores acima de 114 ppm que é característico de carbonos aromáticos. Na Tabela 8 é mostrada a atribuição dos sinais referentes a cada carbono.

Tabela 8: Dados espectrais de RMN de ^{13}C do composto **5d** (CDCl_3).

$\delta(\text{ppm})$	Atribuição
55,4	C_1
105,9	C_9
114,1	C_3 e C_4
119,3	C_{17}
121,4	C_{18}
126,9	C_{21}
128,1	C_{14}
128,5-129,4	$\text{C}_5\text{-C}_{16}$, $\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$ e $\text{C}_{13}\text{-C}_{15}$
131,0	C_7
132,4	C_{20}
138,9	C_{22}
143,7	C_{11}
144,3	C_{19}
146,8	C_{10}
153,1	C_8
160,3	C_2

A obtenção de diferentes tipos de substituições nos derivados quinolínicos também é justificada pelo fato de que com a alteração dos tipos de substituintes, as propriedades de adsorção dessas moléculas nos metais podem ser alteradas (GRIFFITHS, MILLAR, BAHRA, 1995; CHRISTIE, LUI, 1999; HELDT, et al., 1995) principalmente quando se intensifica o caráter polar da molécula, adicionando grupos doadores de elétrons ou heteroátomos que possuem elétrons disponíveis para interação com os orbitais *d* dos metais.

4.3 REDUÇÃO DAS NITROQUINOLINAS UTILIZANDO PENTACLORETO DE NIÓBIO E ZINCO

Em um trabalho realizado junto a um membro do nosso grupo de pesquisa, que também se dedicou a estudar a síntese e aplicação de derivados quinolínicos, voltada à aplicação em células solares foi observado que a redução das nitroquinolinas que possuíam grupos halogenados na estrutura partir do procedimento descrito anteriormente (Pd/C e N_2H_4) acabava por remover tais substituintes, formando apenas o composto **5a** (DOS SANTOS, 2017). Buscando uma alternativa para a limitação da redução com hidrazina testou-se o método utilizando $NbCl_5/Zn$ em THF. Este procedimento se mostrou seletivo e a ligação de halogênio (-Br, -Cl e -F) com anel aromático não foi afetado mostrando que é possível obter novas aminoquinolinas com o seu substituinte halogêneo. Os resultados obtidos foram satisfatórios e publicados recentemente por nosso grupo (DOS SANTOS, 2018).

Embora os rendimentos não tenham sido tão bons quanto o Procedimento 1 este novo método de redução teve êxito em todas as reações testadas utilizando varios derivados quinolínicos, inclusive os compostos descritos neste trabalho (**5a-d**). A explicação para a retirada dos halogênios da aminoquinolina pode ser o forte poder redutor da hidrazina que a torna não seletiva.

O processo de redução das nitroquinolina ocorre pela geração de complexos de nióbio de baixa energia, formados a partir da redução de $NbCl_5$ pelo uso de zinco metálico. Experiências prévias mostraram que $NbCl_5$ ou Zn (metálico em pó) separadamente não promovem a reação de redução do grupo nitro (YOO, 2012). Portanto, é necessária a formação de um sistema $NbCl_5/Zn$ para reduzir o grupo nitro, que ocorre pela clivagem redutiva de ligações NO polarizadas, por um processo de transferência de elétrons simples (SET).

O Esquema 12 ilustra a diferença dos dois procedimentos de redução das nitroquinolinas, enquanto a Tabela 9 apresenta os rendimentos obtidos através dos diferentes métodos de síntese das aminoquinolinas.

Esquema 12: Procedimentos para redução do(s) grupo(s) nitro dos derivados de 6-nitro-2,4-difenilquinolina.

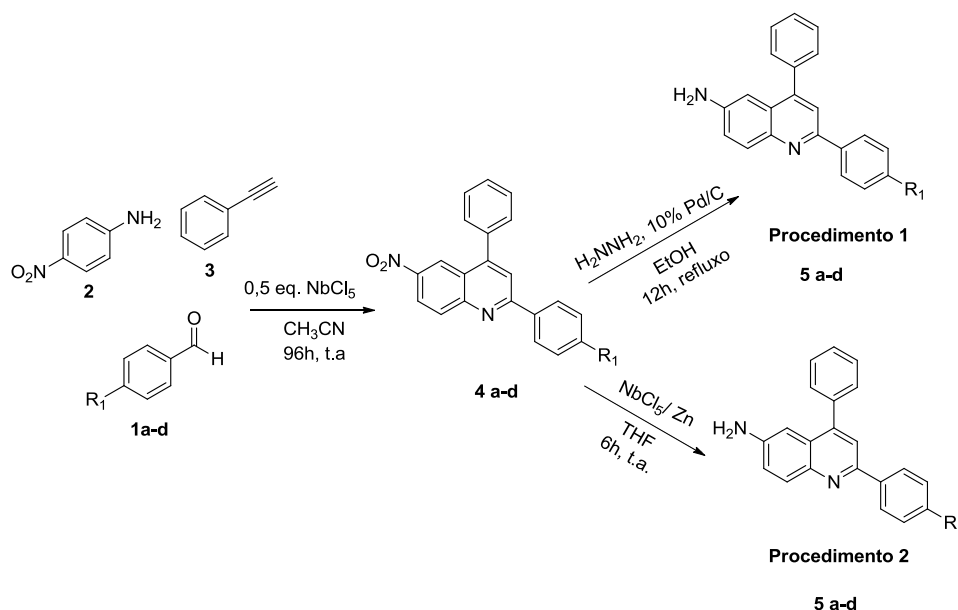


Tabela 9: Resultados comparativos obtidos pelos diferentes procedimentos de redução.

Aldeído	R_1	Rendimento Aminoquinolina(%) Procedimento 1	Rendimento Aminoquinolina(%) Procedimento 2
1a	H	92 (5a)	63 (5a)
1b	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	91 (5b)	68(5b)
1c	SCH_3	91 (5c)	66 (5c)
1d	OCH_3	85 (5d)	65(5d)

4.4 SÍNTESE DE AMINOQUINOLINAS POR REAÇÃO ONE-POT REDUZIDA POR NbCl_5/Zn .

Para otimizar a síntese de derivados de aminoquinolina, foi desenvolvido um novo método para obter diretamente esses compostos pela reação one-pot com NbCl_5 nas duas etapas da síntese. Primeiramente, a síntese dos derivados da nitroquinolina (4a-d) foi realizada nas mesmas condições descritas anteriormente. Após 96 horas de reação, a solução contendo o agente redutor ($\text{NbCl}_5 / \text{Zn}$) foi adicionada diretamente ao meio de reação e, após 6 horas, foi verificada a formação de derivados de aminoquinolina (5a-d) com excelente rendimentos. A reação está exemplificada no Esquema 13 e os rendimentos obtidos aparecem na Tabela 10.

Esquema 13: Síntese de aminoquinolinas (5a-d) por meio da reação one-pot.

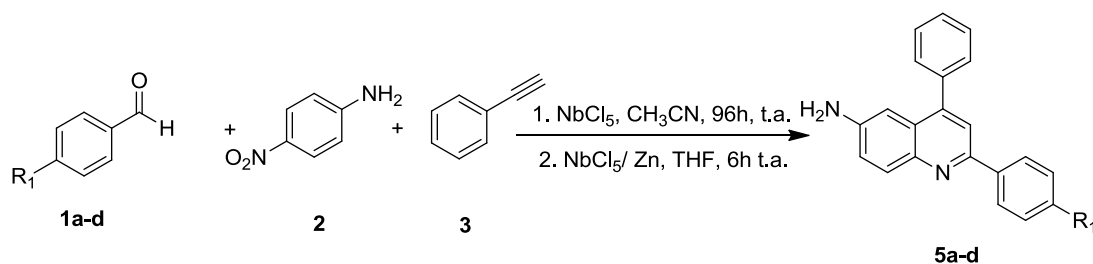


Tabela 10: Comparação dos rendimentos das aminoquinolinas.

Aldeído	R_1	Rendimento da reação one-pot (%) ^a	Rendimento global da reação em duas etapas (%)
1a	H	90 (5a)	59 (5a)
1b	$N(CH_3)_2$	81 (5b)	53 (5b)
1c	SCH_3	86 (5c)	57 (5c)
1d	OCH_3	85 (5d)	51 (5d)

^aRendimentos do produto isolado por coluna cromatográfica

A partir dos resultados é possível observar que esta é uma boa metodologia para produção direta de aminoquinolinas. No método de duas etapas, primeiro é realizado a RMC, seguida de extração e isolamento do produto, e na sequencia o composto isolado é submetido à reação de redução do grupo nitro, observa-se um rendimento global razoável, porém é preciso levar em conta o tempo que foi gasto além da quantidade de solventes utilizados no processo de extração e purificação. Com o método one-pot houve aumento no rendimento global da reação em comparação ao método de duas etapas, contando ainda com economia de tempo e recursos durante a síntese.

4.5 USO DAS NITRO E AMINOQUINOLINAS NOS TESTES DE CORROSÃO.

Após o estudo e otimização da síntese dos compostos orgânicos de interesse, o trabalho teve como objetivo a busca pela aplicação dessas moléculas como potenciais inibidores de corrosão no aço ferrítico AISI 430. Inicialmente pretendia-se trabalhar com dois tipos de aços: AISI 430 e AISI 304. O primeiro é um aço inoxidável ferrítico, magnético com estrutura cúbica de corpo centrado, já o segundo não é magnético e possui estrutura cúbica de faces centradas, além de apresentar teores de Ni que lhe

conferem maior resistência à corrosão. A grande diferença entre estes aços que possuem largo emprego industrial é a limitação à soldabilidade e menor resistência à corrosão apresentada pelo aço AISI 430. Após uma análise do cronograma do projeto optou-se por trabalhar com apenas um aço, tendo em vista o curto tempo e levando em consideração que as análises eletroquímicas e de preparação das amostras são realizadas em laboratórios parceiros que nem sempre estão disponíveis. Por possuir maior fragilidade à corrosão segundo pesquisas, decidiu-se trabalhar com o aço inoxidável AISI 430 visando uma maior eficiência das moléculas orgânicas na inibição da corrosão em meio ácido.

A composição das placas de aço foram analisadas e confirmadas por meio da Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS), realizada no Laboratório de Relaxações Anelásticas, na sala da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), na UNESP de Bauru, a composição encontrada está disposta na Tabela 11 a seguir:

Tabela 11: Composição do aço utilizado nas análises, determinado por EDS.

AISI	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Fe
430	0,12	1,10	1,00	0,030	0,20	18	0,40	Balanço

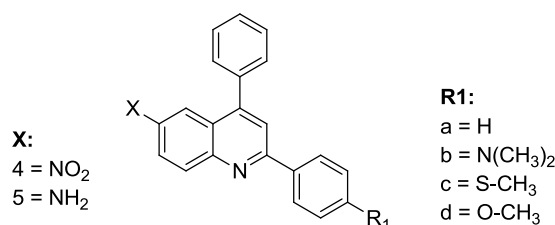
Para o início dos testes de corrosão inicialmente foram definidos alguns parâmetros de acordo com artigos que elucidam o uso de derivados quinolínicos como inibidores de corrosão. A dimensão do eletrodo de trabalho de aço foi 1cm², tamanho suficiente para caber na célula eletrolítica utilizada. O eletrólito escolhido foi HCl 1M, tendo em vista que os aços inoxidáveis são suscetíveis à corrosão por íons cloreto e que o meio ácido seria mais agressivo em relação ao NaCl, por exemplo. Optou-se também por estudar o efeito da alteração das concentrações das moléculas orgânicas e para isso o trabalho foi desenvolvido nas concentrações de 100 mg/L e 150 mg/L.

A preparação das amostras de aço antes de serem imersas nas soluções, foi realizada em ácido sulfúrico concentrado, ao qual teoricamente o aço AISI 430 é resistente quanto à corrosão, sendo esse um processo de decapagem química; vantajosa no sentido de tempo e de recursos em relação ao polimento das amostras. A imersão em ácido sulfúrico foi de 2 horas, em seguida as amostras foram secas e lavadas com acetona para eliminação de qualquer componente orgânico. Após essa preparação as

placas de aço foram imersas por 4 horas nas respectivas soluções das moléculas sintetizadas anteriormente (**4a-d** e **5a-d**). Um aspecto importante a ser levado em conta é que as soluções foram preparadas em etanol, já que os derivados quinolínicos são muito pouco solúveis em água. Outro fator é que em etanol o processo de secagem após a retirada das amostras da solução é mais rápida e não precisa ser acelerada com o uso de um secador, pois isto aumentaria instantaneamente a temperatura da amostra podendo levar a alteração dos dados nos testes eletroquímicos.

O Esquema 14 esboça a estrutura geral e as respectivas substituições realizadas sinteticamente nas quinolinas estudadas. As legendas de X e de R₁ designam o código das amostras, assim como os números 100 e 150 dizem respeito à concentração das respectivas soluções alcoólicas dos compostos. Foram preparadas 16 diferentes soluções sendo elas de **4a-100 à 5d-150**.

Esquema 14: Relação entre a amostra, a estrutura e concentração das soluções das moléculas orgânicas do trabalho.



4.5.1 Potencial de circuito aberto

A primeira medida eletroquímica realizada nas amostras foi o potencial de circuito aberto, visto que é uma medida não destrutiva capaz de medir a diferença de potencial entre o metal e a solução, ou seja, o potencial do eletrodo que foi medido em relação a um eletrodo de referência de calomelano saturado. O valor é termodinâmico, ou seja, não traz informações de velocidade ou taxa de corrosão e é necessário para as outras medidas realizadas posteriormente. A amostra foi colocada em uma célula eletrolítica comum, sendo escolhida a platina como contra eletrodo. Ambos foram ligados ao um potenciostato que realizou a medida do potencial de circuito aberto do sistema que ficou estável por volta de 11 mil segundos, ou seja, pouco mais de 3 horas para estabilização do potencial de cada amostra analisada, um tempo razoavelmente alto, justificado pela agressividade do eletrólito (HCl) e sua concentração.

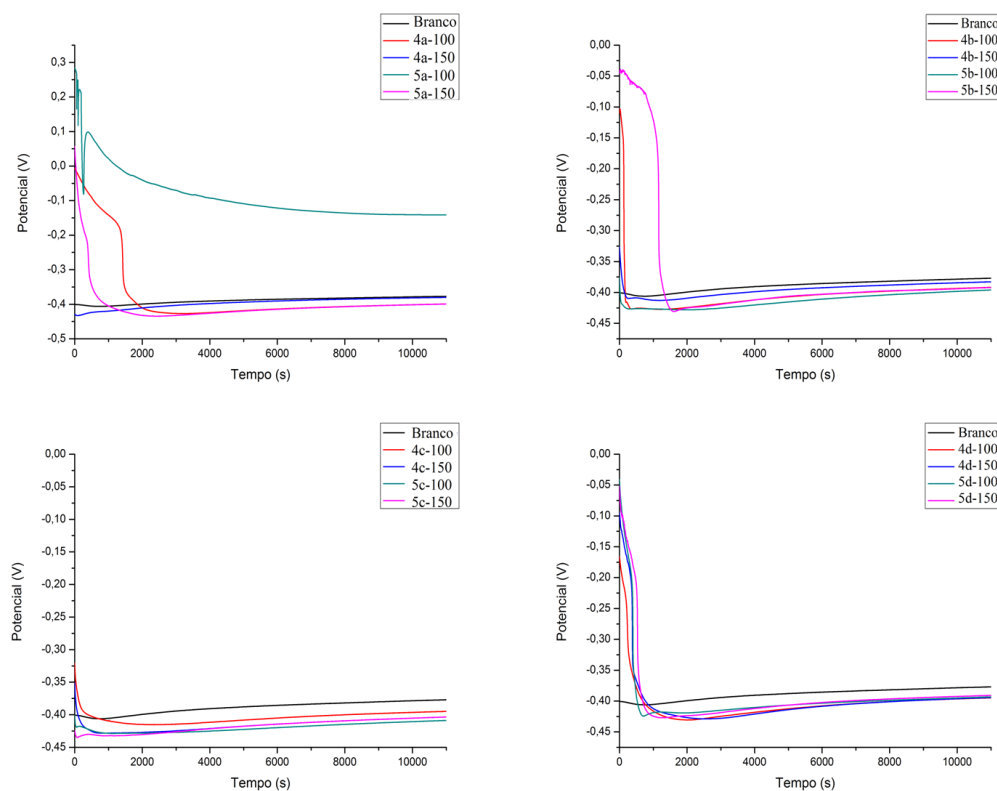
A tabela 12 apresenta os valores de potencial estabilizado de cada amostra. É possível observar que não houve grande diferença entre os potenciais que ficaram entre -0,369 e -0,409V, bem como não houve uma linearidade de resultados em questão das concentrações utilizadas. Em termos práticos a diferença entre as amostras foi de 40 mV, valor que pode ser considerado dentro de erros experimentais. A única exceção foi a amostra **5a-100**, que apresentou um potencial bem maior em relação às outras amostras. Essa amostra é formada pela aminoquinolina mais simples (sem substituições no grupo fenílico ligado ao carbono da posição 2 na quinolina), e essa grande diferença será melhor discutida posteriormente embasada nas outras análises eletroquímicas.

Tabela 12: Potenciais de estabilização das amostras decapadas quimicamente.

Amostra	Potencial de Estabilização (V)
Branco	-0,369
4a-100	-0,399
4a-150	-0,379
5a-100	-0,142
5a-150	-0,399
4b-100	-0,392
4b-150	-0,383
5b-100	-0,396
5b-150	-0,392
4c-100	-0,395
4c-150	-0,403
5c-100	-0,409
5c-150	-0,403
4d-100	-0,395
4d-150	-0,394
5d-100	-0,393
5d-150	-0,391

A Gráfico 1 ilustra o comportamento do potencial (E) do sistema com o decorrer do tempo da análise em todas as amostras. Optou-se por dividi-las em quatro gráficos separados para melhor observação dos perfis das curvas, sendo também uma forma de agrupar as moléculas semelhantes, por exemplo: a diferença da amostra **4a-100** para **4a-150** é apenas a concentração que passa de 100 mg/L para 150 mg/L, sendo portanto o mesmo composto (nitroquinolina mais simples, sem substituições). Essa comparação será utilizada durante todo o trabalho e foi feita de modo a compreender melhor o tipo de molécula/ concentração utilizada em cada amostra. De fato nem sempre as escalas estarão iguais, isso por que se pretende expor o comportamento gráfico das amostras, que nem sempre seguem exatamente os mesmo padrões, mas para isso, será exibido um gráfico de comparação geral entre todas as amostras estudadas, como mostrado no Gráfico 2.

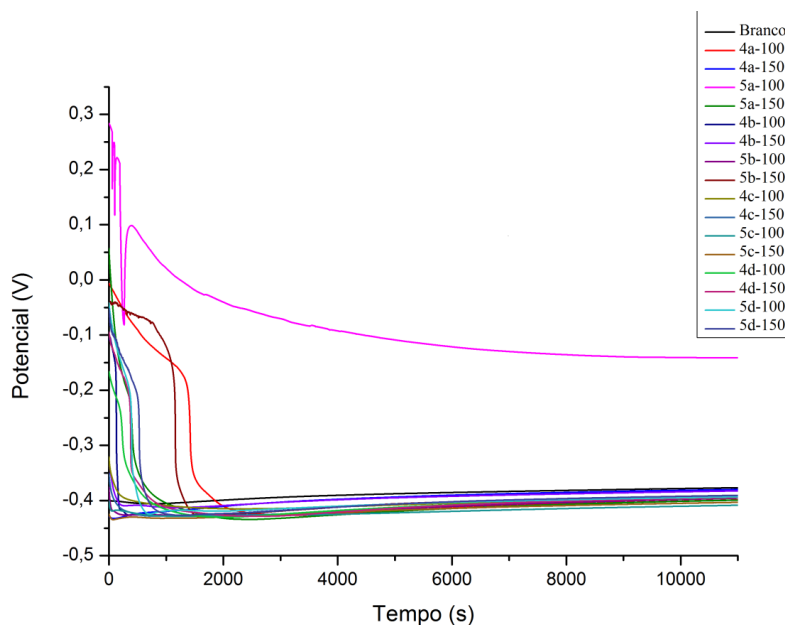
Gráfico 1: Comportamento gráfico das amostras até atingirem estabilização do potencial de corrosão.



A partir dos gráficos comparativos é possível notar que na maioria dos casos houve intenso decréscimo do potencial principalmente nos 2000 primeiros segundos, isso pode ser atribuído principalmente ao meio extremamente agressivo em que a

amostra se encontra, além da rugosidade do metal que não fora polido. O potencial em uma superfície rugosa pode variar dependendo da diferença de altura das falhas no metal, causando uma diferença no potencial, aumentando o tempo para estabilização do sistema.

Gráfico 2: Comparação total do potencial de circuito aberto das 17 amostras.



Não foi possível observar uma linearidade nos resultados, como já mencionado anteriormente. A princípio esperava-se que os potenciais fossem deslocados na direção mais positiva após a imersão do aço nas moléculas, algo que só aconteceu com a amostra **5a-100**; as outras 15 amostras tiveram potenciais menores em relação ao branco (aço sem adição das moléculas orgânicas).

4.5.2 Polarização Potenciodinâmica (Diagrama de Evans)

Determinado o potencial de corrosão para cada amostra, é possível obter as curvas de polarização utilizando essa técnica que realiza uma varredura contínua do potencial escolhido. Neste trabalho optou-se por iniciar a varredura em potenciais a cerca do potencial de corrosão com intuito de obter uma curva que expressa com detalhes os processos catódicos e anódicos do sistema. Determinou-se por testes prévios que as medições seriam feitas a -0,250V e a +0,400V do potencial obtido na PCO, a taxa de varredura foi fixada em $1,0 \text{ mVs}^{-1}$. A corrente é expressa em valores absolutos e

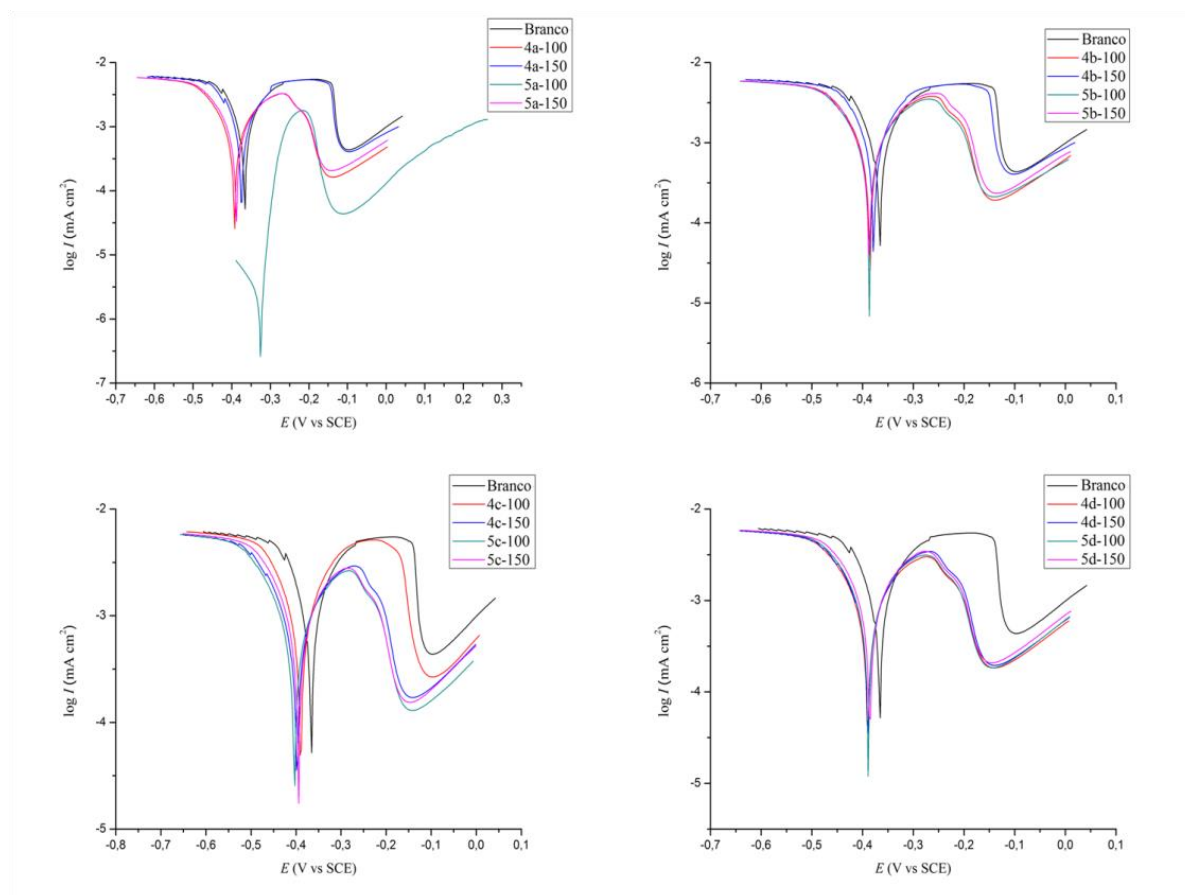
quando dividida pela área exposta do material tem-se a densidade de corrente, sendo possível obter respostas cinéticas sobre a velocidade e taxa de corrosão no aço.

O interesse principal deste trabalho é testar uma possível aplicação dos derivados quinolínicos como inibidores de corrosão no aço em questão. De acordo com o que já foi explicitado anteriormente os inibidores de corrosão são efetivos quando aumentam a camada passiva do metal, adsorvendo-se sobre sua superfície de modo a ser uma camada passiva antes da camada de óxidos do metal. Este processo pode ser observado no diagrama de Evans quando ocorre um alongamento da curva à direita (curva anódica). Sabendo disso, e observando a Gráfico 3, é possível notar que de modo geral nenhuma amostra teve uma camada passiva mais efetiva do que o aço sem a presença das quinolinas. Deve-se levar em consideração que este tipo de análise não pode por si só descrever a presença ou não de uma camada passiva, mas é razoável imaginar que quanto maior o alongamento da curva anódica maior a passivação do metal. Algumas exceções ocorreram nas amostras **4a-100**, **4b-150** e **4c-100** as quais tiveram perfil de passivação bem parecidos com a do metal sem qualquer molécula orgânica envolvida.

A amostra **5a-100** novamente se mostrou totalmente diferente das demais, analisando sua curva anódica após a transpassivação, há indícios da formação de uma nova camada passiva que não pode ser confirmada já que a varredura do potencial não alcançou valores maiores. Essa tendência pode ser observada em todos os outros casos, e pode ser motivo de novas investigações.

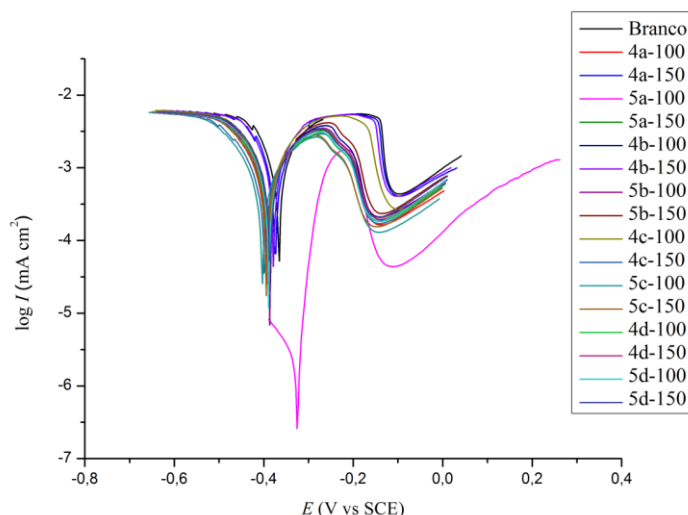
A não formação de uma camada passiva específica na maioria das amostras pode ter como motivo algum tipo de corrosão localizada, onde há uma ruptura dos “clusters” da substância orgânica, presentes na superfície, deixando o metal em contato direto com a solução ácida, essa ruptura pode acontecer entre outros motivos, pela imperfeição da superfície e até mesmo advinda do processo de decapagem feito na preparação das amostras.

Gráfico 3: Diagramas de Evans para as amostras testadas.



O Gráfico 4 mostra a comparação geral de todas as amostras, ilustrando o comportamento parecido entre elas, em alguns casos nota-se a semelhança de algumas amostras com a curva do aço sem qualquer tratamento com as moléculas do trabalho.

Apesar de ser muito útil e prática a verificação desse tipo de diagrama quanto à presença da camada passiva, descreve cineticamente o processo de corrosão. Através da densidade de corrente, potencial de corrosão e inclinação das curvas catódicas e anódicas, é possível descobrir a velocidade de dissolução do metal e consequentemente a taxa de corrosão. Como os resultados não foram tão satisfatórios do ponto de vista prático e por ainda haver métodos que podem tornar a camada passiva mais efetiva alterando alguns parâmetros como será demonstrado posteriormente no trabalho, optou-se por ainda não trabalhar com os cálculos matemáticos da cinética do processo.

Gráfico 4: Comparação total dos Diagramas de Evans

4.5.3 Espectroscopia e impedância eletroquímica

Essa técnica é utilizada para medir a passagem de corrente do eletrodo de trabalho para o eletrólito e eletrodo auxiliar durante o processo eletroquímico (GENTIL, 1996). Para este ensaio usa-se corrente alternada invés de corrente contínua, além disso, é um método mais sensível que as anteriores, e do ponto de vista teórico pode caracterizar totalmente um sistema eletroquímico, portanto, essa técnica é utilizada para entender melhor a interface aço ferrítico AISI 430/HCl 1,0 mol L⁻¹.

Antes de aplicar a perturbação senoidal no sistema, ele deve se encontrar em condição estacionária, atingida quando seu potencial é mantido constante por um período em que o valor de corrente seja constante nesse potencial. A aplicação da perturbação senoidal se deu 20 minutos após a estabilização do potencial. Esta técnica não é destrutiva e, portanto foi realizada após a medida de potencial de circuito aberto, sendo a polarização potenciodinâmica a última das três técnicas eletroquímicas analisadas, por se tratar de uma técnica destrutiva.

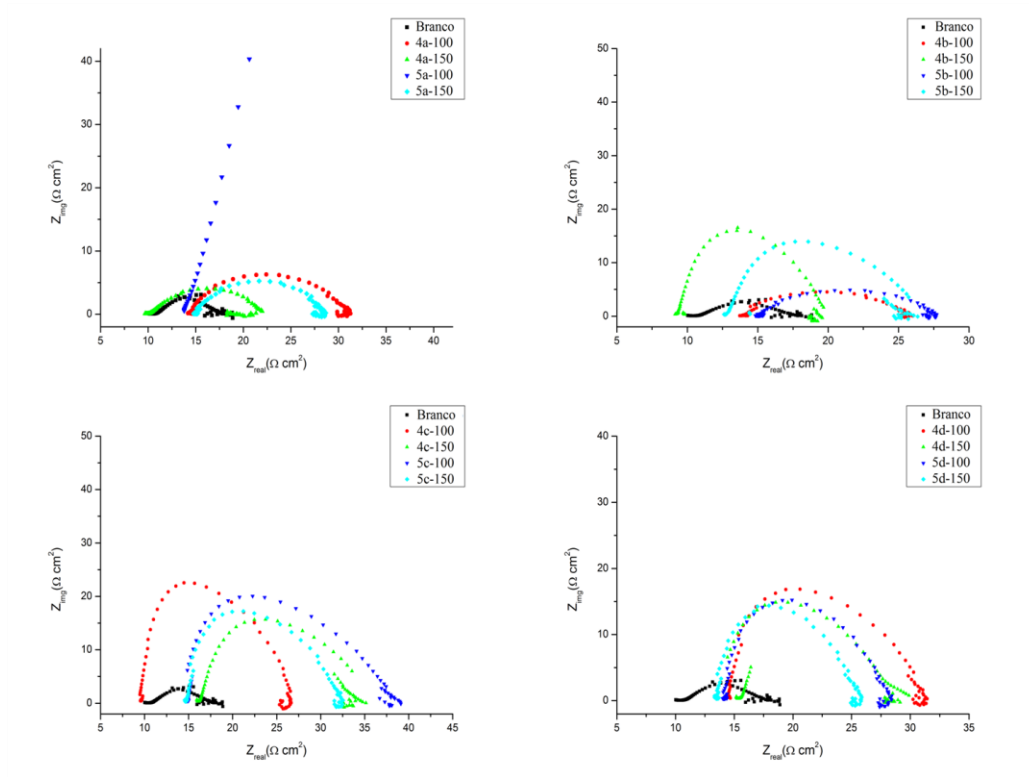
Os resultados foram obtidos em função de uma frequência de um pequeno sinal AC aplicado sobre o eletrodo de trabalho.

A técnica de impedância pode ser expressa pelos diagramas de Nyquist (ou Cole-Cole) e de Bode que são típicos para sistemas que podem se comportar como um circuito elétrico, ou seja, esta técnica pode ser utilizada para definir parâmetros e ajudar entender o processo de corrosão. O diagrama de Nyquist leva em consideração a

resistividade do material (Z), sendo esta uma composição de sua capacitância (C) e resistência a polarização (R_p) somadas à resistência do eletrólito (R_s). O perfil esperado para este diagrama é um semi-círculo que representa a atuação das zonas resistivas e capacitivas do circuito elétrico, sendo o ponto mais alto da curva o valor máximo de resistividade da amostra ao longo do ensaio como pode ser observado na Gráfico 5.

Já os Diagramas de Bode por vezes são representados de forma conjunta, porém este trabalho optou-se por apresenta-los de forma separada de modo a diminuir erros de interpretação ou confusão. O primeiro Diagrama de Bode faz uma relação entre o Ângulo de fase ($^\circ$) x log frequência f (Hz), já o segundo leva em conta o log Z x log frequência f (Hz). Quanto mais próximo de 90° , e quanto maior os valores do log Z , melhor a resistência do material a processos eletroquímicos.

Gráfico 5: Diagramas de Nyquist para as amostras analisadas.

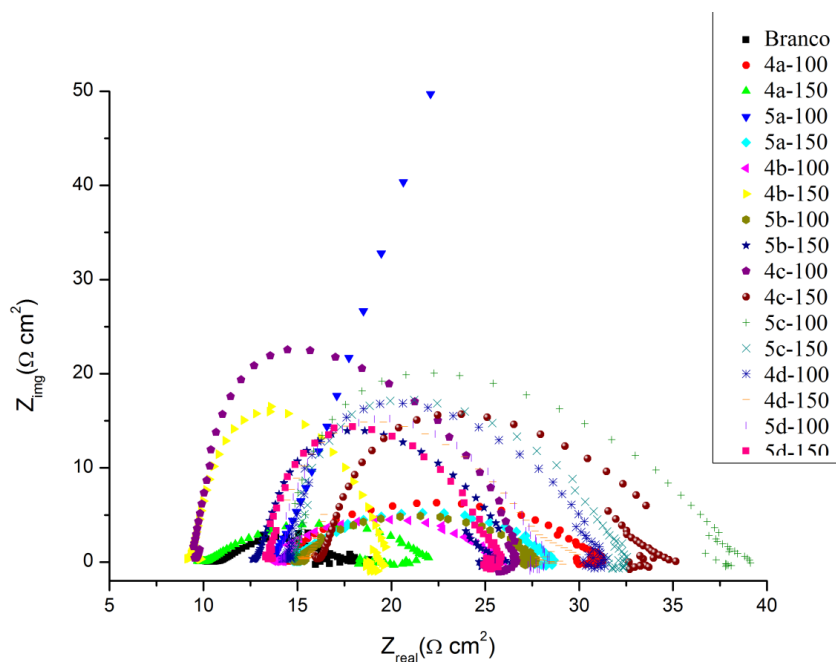


Analisando as curvas obtidas nota-se que em todos os casos o semi-círculo alcançou maiores valores de resistência à transferência de carga (Z_{real}), esse aumento indica que é mais difícil o transporte de cargas elétricas, dificultando consequentemente o processo eletroquímico/corrosão. Um comportamento peculiar é observado na amostra

5a-100 já que não há formação de um semicírculo, apenas o perfil de uma reta inclinada, para saber o valor da resistividade nessa amostra seria necessário fazer uma extrapolação matemática, porém é possível imaginar que esta reta seja apenas um pequeno pedaço da inclinação do semi-círculo que demonstra portanto uma resistividade bem maior em relação as outras amostras. Diferentemente dos resultados obtidos nas duas técnicas anteriores, neste caso ocorreu o que se esperava inicialmente, uma maior resistência à corrosão nas amostras que foram imersas nas soluções das quinolinas em relação ao aço puro. A amostra “Branco” é a que possui menores valores de Z (img e real), sendo menos resistente à transferência de cargas.

A partir do Gráfico 6 é possível observar algo pertinente que diz respeito à diferença onde os pontos começam em cada amostra. Teoricamente os pontos deveriam sair da mesma região por se tratar do mesmo eletrólito, não havendo portanto uma diferença na resistência na solução. Isso pode ser explicado pela posição do eletrodo de referência que não foi colocado igualmente em todas as amostras, a diferença de posição interfere diretamente no resultado da resistência, visto que quanto mais longe estiver o eletrodo maior será o caminho percorrido pelos elétrons e consequentemente maior sua resistência. Esse problema pode ser facilmente sanado medindo-se exatamente a distância entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, reproduzindo-a em todos os experimentos.

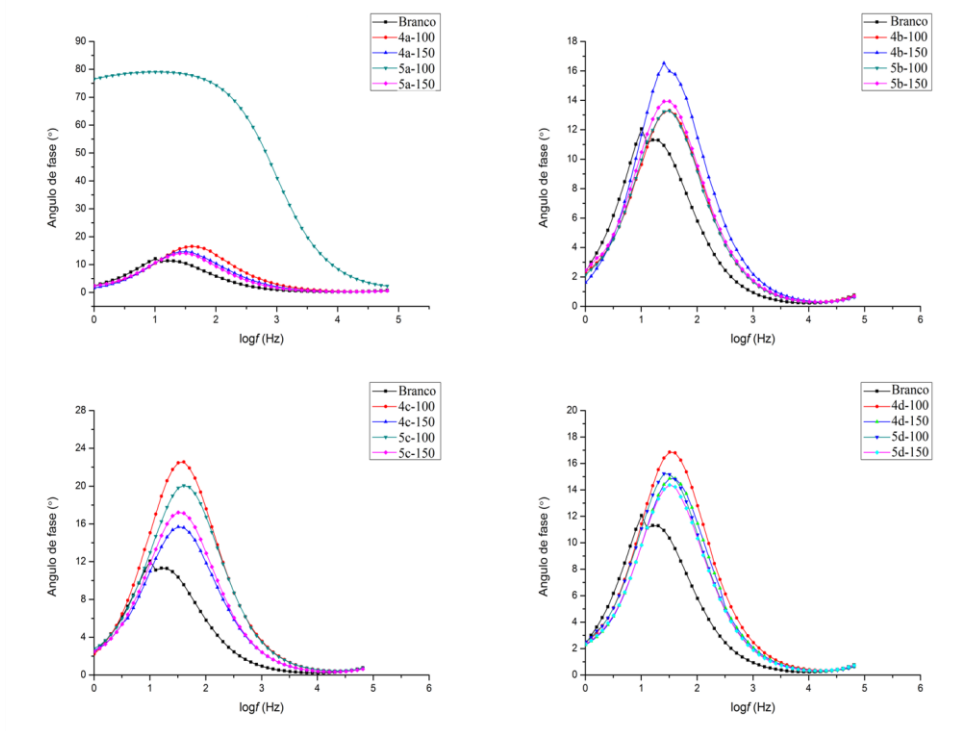
Gráfico 6: Comparação total do diagrama de Nyquist.



4.5.3.1 Diagramas de Bode

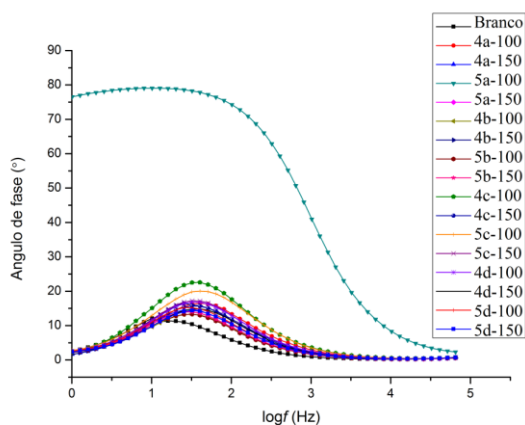
Como já dito anteriormente os diagramas de Bode muitas vezes são expressos em um mesmo gráfico, mas a fim de evitar confusões com as linhas do gráfico plotou-se separadamente os diagramas que confirmaram os resultados já expressados pelo Diagrama de Nyquist. Por meio dos Gráficos 7 e 8. Novamente é possível observar que as curvas referentes às amostras que receberam as moléculas orgânicas alcançaram valores maiores que a amostra “Branco”, sendo estes valores mais “próximos” dos 90° que caracterizam um capacitor ideal.

Gráfico 7: Diagramas de Bode (Ângulo de fase) para todas as amostras analisadas.



A amostra **5a-100** foi a que se mais se aproximou dos 90° seguida, de longe, pela amostra **4c-100** e **5c-100**, neste caso pode-se dizer que houve uma pequena vantagem dos compostos de concentração 100 mg/L em relação aos de 150 mg/L. Esse resultado também pode ser aplicado ao Diagrama de Nyquist.

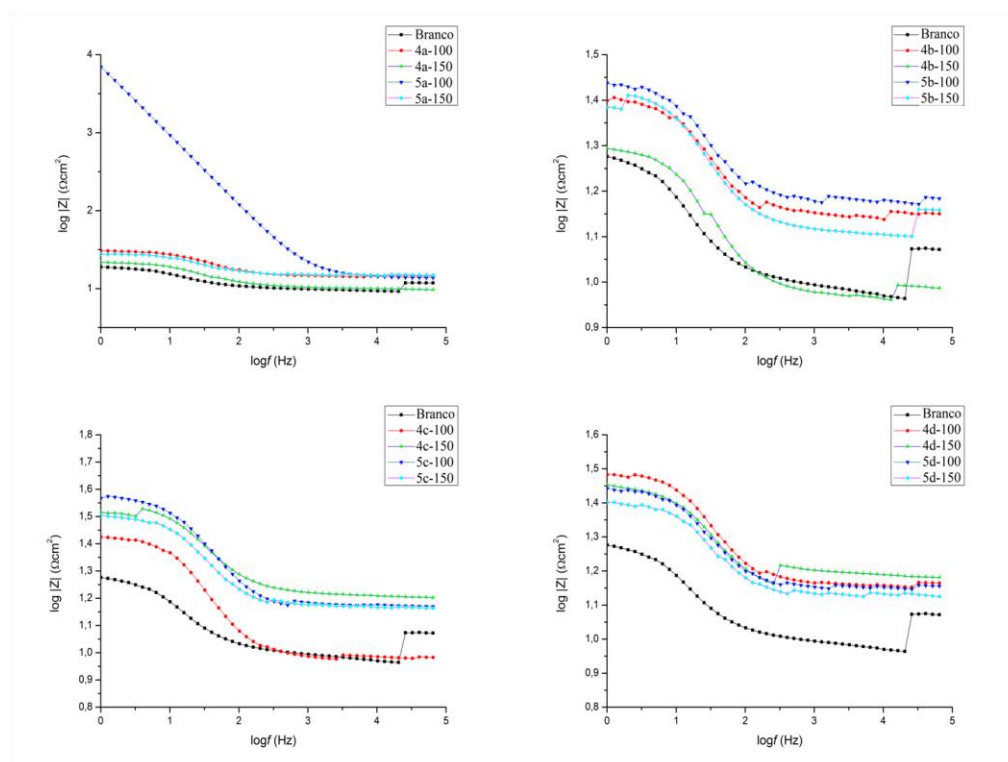
Gráfico 8: Comparação total dos Diagramas de ângulo de fase de Bode.



No segundo Diagrama de Bode (Modulus), assim como nos outros resultados da impedância, mostra maior capacidade de resistência do material à corrosão, observando

maiores valores do logaritmo (Z) principalmente em frequências mais baixas (Gráfico 9). Porém neste caso não foi observado um padrão de resultados como nas duas análises anteriores. Quando se fala em “linearidade” dos resultados busca-se um padrão entre, por exemplo, resultados melhores das aminoquinolinas frente às nitroquinolinas, (ou vice-versa) ou então melhores resultados entre as concentrações de 150 mg/L em relação as de 100 mg/L, e até mesmo que em uma análise geral uma molécula se destaque em todos os aspectos em relação às outras; esses fatores não foram totalmente alcançados até esta parte do trabalho, exceto pela grande disparidade da amostra **5a-100** em comparação com as outras, resultado este que também pode ser anômalo por algum motivo a ser investigado em trabalhos futuros. Mesmo não havendo uma linearidade entre as amostras é possível observar que em todos os casos as amostras apresentaram maiores valores de Z , e com o aumento da frequência essa diferença diminuiu, de forma que em alguns casos o valor de Z se equivaleu à amostra “branco”.

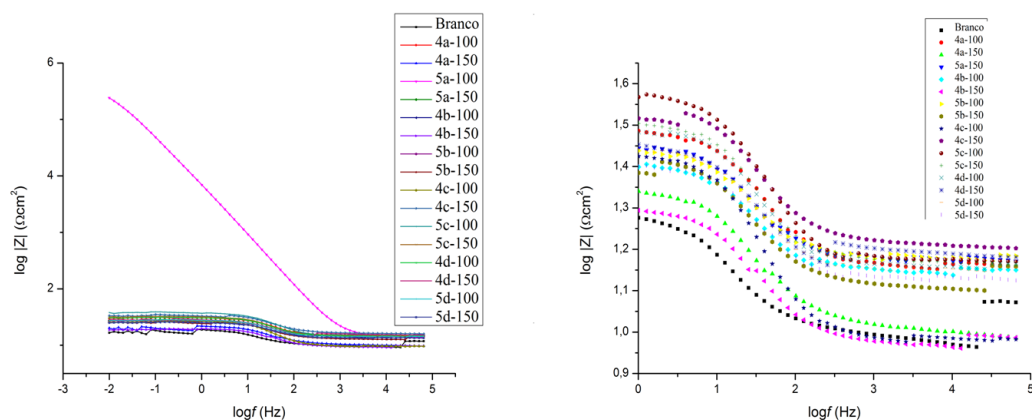
Gráfico 9: Representação gráfica do Diagrama de Bode (Modulus) para as amostras analisadas.



Na Gráfico 10 optou-se por também fazer uma comparação, já que é quase impossível distinguir as curvas quando se tem a amostra **5a-100** presente na comparação geral, sendo ela claramente a que apresenta o melhor resultado em relação

às outras amostras. Pelo gráfico 10 b) é possível prever a sequência dos melhores resultados gráficos das amostras, sendo elas: **5c-100**, **4c-150**, **5c-150** e **4a-100** nas frequências menores. Já nas frequências menores ocorre uma pequena mudança e os melhores resultados são das amostras: **4c-150**, **5b-100**, **4d-150** e **5c-100**.

Gráfico 10: a) Comparação dos Diagramas de Bode (Modulus) para todas amostras b) Todas as amostras, exceto a **5a-100**.



4.6 NOVO MÉTODO PARA PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Desde as primeiras análises eletroquímicas realizadas anteriormente alguns comportamentos se mostraram diferentes do esperado ou não satisfatórios para a sequência da pesquisa. Muitos trabalhos elucidaram a capacidade de determinados derivados quinolínicos em inibir ou diminuir processos de corrosão, exatamente por sua eficiência de adsorção na superfície dos metais por conta de seus elétrons deslocalizados e os heteroátomos presentes (EBENSO, 2010; SINGH, 2016). A fim de obter melhores resultados e buscar uma linearidade, uma razão nos dados, iniciou-se uma investigação pelos motivos que poderiam afetar a inibição da corrosão, levou-se em conta:

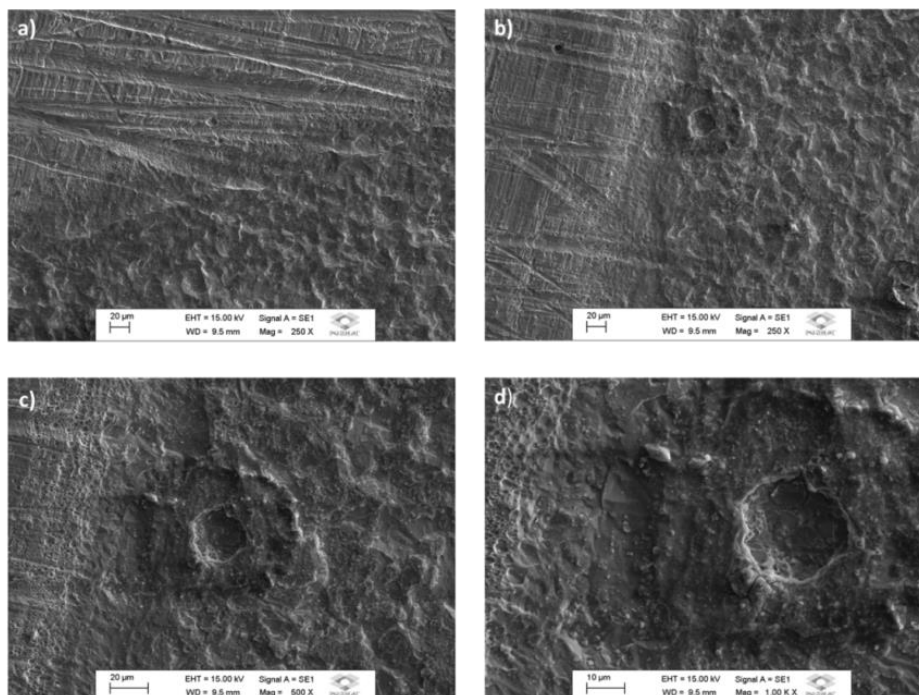
- O eletrólito utilizado – Que poderia estar sendo agressivo demais ao metal e até mesmo às moléculas orgânicas;
- O tempo de imersão - Que talvez não fosse suficiente;
- A preparação da amostra por decapagem ácida – Que pode danificar o material antes mesmo da análise;
- A demasiada rugosidade do metal – causando instabilidade na superfície e facilitando a “quebra” da película protetora do inibidor;
- Concentração da solução quinolínica – insuficiente para uma adsorção efetiva da molécula no metal.

Levando em conta todos estes aspectos decidiu-se começar a investigação através do metal, visto que o eletrólito utilizado é comum nesse tipo de trabalho, assim como tempo de imersão e concentração do suposto inibidor. Utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para uma amostra “branco” foi possível observar que esta sofria corrosão localizada quando submetida a todos os processos eletroquímicos e que, além disso, o processo de decapagem com ácido sulfúrico concentrado de alguma forma provocava o início da corrosão por pites, essas conclusões foram tiradas através das imagens presentes nas figuras a seguir.

Na Figura 16 as imagens representam o aço AISI 430 sem imersão nas soluções orgânicas, porém já submetido as análises eletroquímicas discutidas anteriormente. Fica nítida a diferença da parte exposta ao eletrólito ($\text{HCl } 1,0 \text{ mol L}^{-1}$) em relação à região que não foi afetada diretamente por tal. Apesar de haver diferenças claras, nota-se que a parte não exposta possui pontos de corrosão por pite, causados pela exposição ao ácido sulfúrico na decapagem. Além disso a região que foi exposta ao eletrólito é muito mais

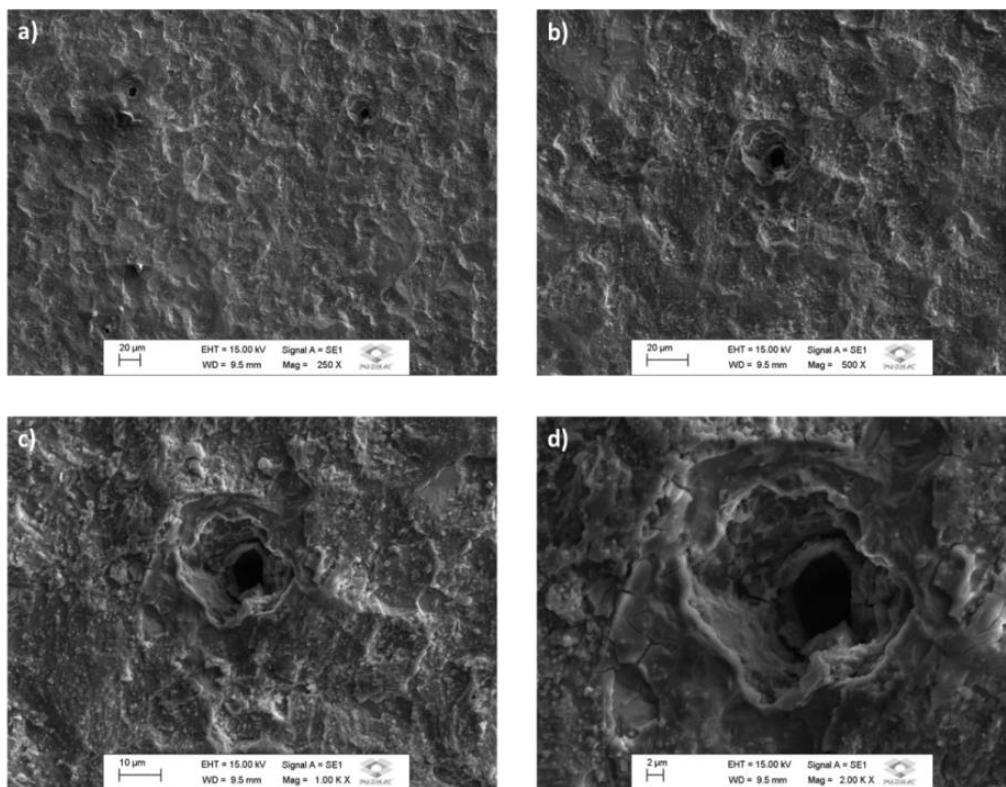
rugosa e imperfeita, havendo diversos pontos de corrosão localizada desde a divisa até o seu interior.

Figura 16: Imagens de uma amostra submetida aos processos eletroquímicos com região exposta ao ácido clorídrico. Na imagem a) e b) é perceptível a diferença da parte que sofreu ataque pelos íons cloreto em relação à região que não entrou em contato com este eletrolito. Em b), c) e d) tem-se ampliações de 250, 500 e 1000x da imagem, respectivamente.



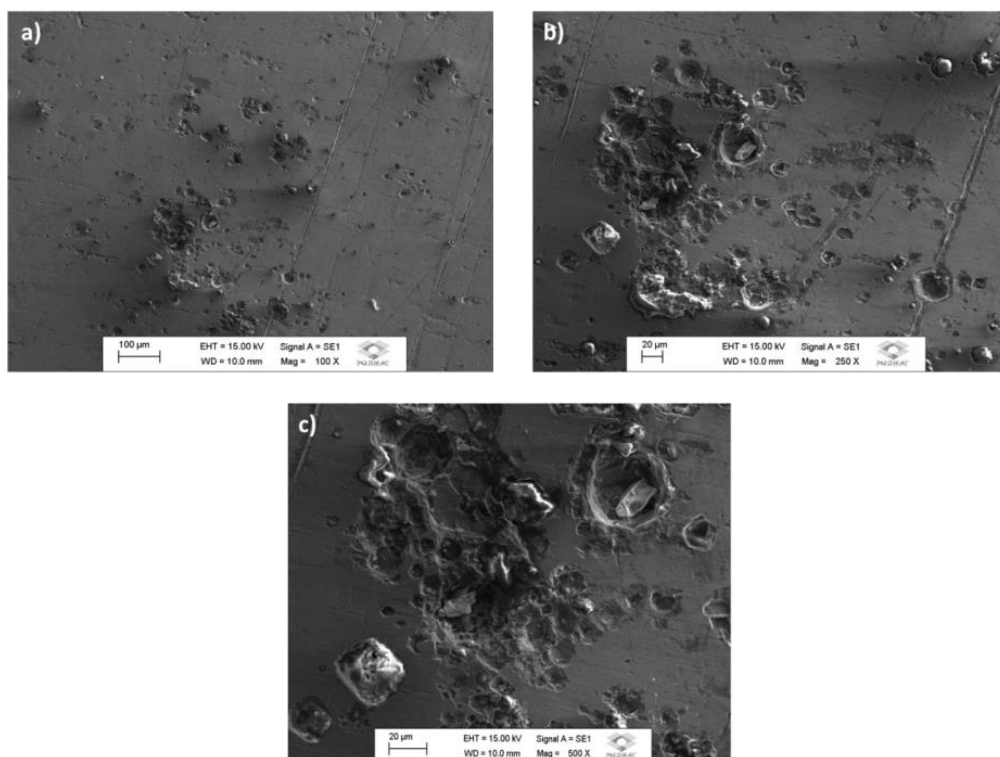
Seguindo a análise da mesma amostra foram notados diversos pontos de corrosão por pite. Na imagem a) da Figura 17 em uma ampliação de 250x ficam claros os vários “buracos” existentes no aço. Neste caso os pites eram esperados, já que a amostra não foi submetida à imersão nas quinolinas que poderiam formar uma camada passivadora sobre a superfície do metal. Logo, o contato direto com os íons cloreto do eletrólito provocou grande desgaste no aço tendo como consequência o aumento da corrosão localizada.

Figura 17: Imagens da corrosão localizada causada pelo contato direto do aço inoxidável AISI 430 com HCl 1 mol L⁻¹. Em a) ampliação de 250x, b) 500x, c) 1000x e d) 2000x.



Na Figura 18 estão dispostas as imagens referentes ao aço em questão sem qualquer adsorção de moléculas orgânicas e sem ter realizado qualquer tipo de análise eletroquímica. O único procedimento que o aço da imagem passou foi a decapagem química com ácido sulfúrico e posterior lavagem com acetona. Nota-se que a superfície possuiu imperfeições que podem dificultar a adsorção das moléculas orgânicas, além disso, deve-se levar em conta que qualquer risco ou falha no metal é uma região com maior potencial a sofrer corrosão localizada, e a observação mais importante a ser feita é que na imagem c) fica nítida a presença de “buracos” na amostra metálica que podem ter sido causados pelo processo de decapagem executado nas amostras anteriores.

Figura 18: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para o aço AISI após decapagem química.. a) ampliação de 100x; b) ampliação de 250x; c) ampliação de 500x.



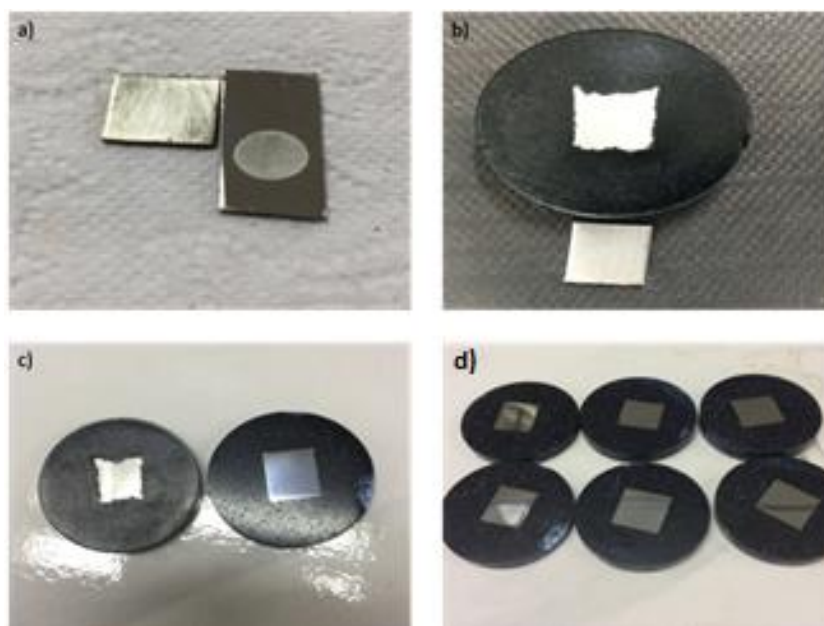
Após constatação da má eficiência do tratamento por decapagem química com ácido sulfúrico concentrado nas amostras de aço e pelos resultados não satisfatórios apresentados até então, o caminho escolhido foi o polimento das amostras metálicas visando uma melhor homogeneidade da superfície, eliminando tratamentos com produtos químicos e facilitando a possível adsorção das moléculas ao aço.

A diferença entre a amostra polida e a não polida pode ser observada na imagem a) da Figura 19.

Após o polimento a amostra foi retirada a baquelite com auxílio de uma furadeira, já que a peça embutida não poderia ser colocada na célula eletrolítica por conta do isolamento elétrico causado pela resina, impossibilitando as análises no potenciostato.

O tempo de imersão nas soluções alcoólicas das quinolinas foi mantido como nas análises anteriores assim como a concentração e a espécie do eletrólito. As análises eletroquímicas foram retomadas e algumas mudanças puderam ser notadas por meio das novas análises.

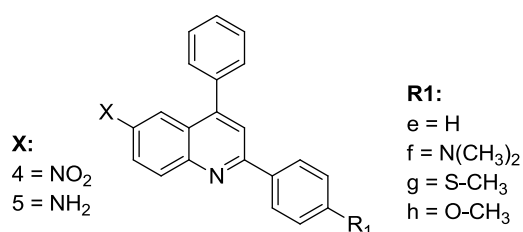
Figura 19: Imagens das amostras utilizadas na pesquisa. Em a) compara-se uma amostra não polida (à esquerda) com uma amostra polida (direita), a região esférica representa a área exposta ao HCl após as análises eletroquímicas. b) ilustra o embutimento da amostra em baquelite, c) diferença entre a amostra polida e não polida, d) amostras polidas ainda presas na resina baquelite.



4.7 ANÁLISES ELETROQUÍMICAS NAS AMOSTRAS POLIDAS

O princípio básico e o comportamento gráfico das análises já foram discutidos, desse modo pretende-se agora apenas comentar sucintamente as diferenças encontradas nas análises. Para os novos testes optou-se por analisar novamente todas as soluções quinolínicas utilizadas na primeira parte destes testes. Os códigos das amostras seguem com o mesmo padrão de outrora, para diferenciá-las das demais atribuiu-se outras letras do alfabeto como pode ser visto no Esquema 15 a seguir, que é muito semelhante ao Esquema 14.

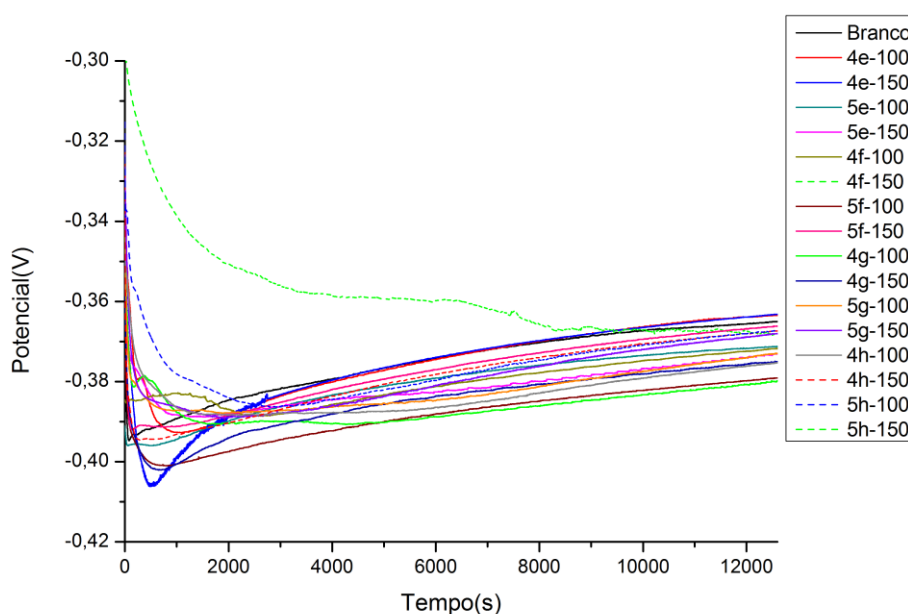
Esquema 15: Identificação das novas amostras nas quais o foi aço polido.



4.7.1 Potencial de circuito aberto (PCO)

A primeira grande diferença notada foi o tempo para estabilização do potencial de circuito aberto que passou de 11000 segundos dos aços não polidos para 12600 segundos com a nova preparação das amostras metálicas. Nota-se também que, em geral, os potenciais começaram a se estabilizar por volta dos 6000 segundos. É possível analisar graficamente (Gráfico 11) que não houve uma variação brusca do potencial como havia ocorrido anteriormente, isso também pode ser observado por meio da Tabela 13 onde a diferença entre o maior e o menor potencial é de apenas 17 mV sendo que nas análises anteriores essa diferença era de 267 mV.

Gráfico 11: Comparação total do potencial de circuito aberto das 17 amostras polidas.



Além de menor variação, os potenciais foram um pouco superiores em relação às amostras que não foram polidas, indicando menor tendência de essas novas amostras sofrerem processos corrosivos. Ainda não houve uma definição clara quanto à superioridade dos potenciais das amostras imersas nas quinolinas em relação à amostra “branco”, visto que seus valores foram ainda muito semelhantes e que em apenas duas ocasiões (**4e-100** e **4e-150**) os valores foram superiores ao branco. Porém, é necessário dizer que a diferença existente nessas novas análises é muito pequena, podendo até ser atribuída a erros experimentais. Por ser um valor termodinâmico só será possível discutir a eficiência de inibição com o auxílio das outras técnicas estudadas.

Tabela 13: Potenciais de estabilização das amostras decapadas quimicamente.

Amostra	Potencial de Estabilização (V)
Branco	-0,365
4e-100	-0,363
4e-150	-0,363
5e-100	-0,371
5e-150	-0,373
4f-100	-0,371
4f-150	-0,373
5f-100	-0,379
5f-150	-0,366
4g-100	-0,380
4g-150	-0,375
5g-100	-0,373
5g-150	-0,368
4h-100	-0,373
4h-150	-0,367
5h-100	-0,367
5h-150	-0,368

4.7.2 Polarização potenciodinâmica

Por meio dos resultados obtidos nestas medidas (GráficoS 12 e 13), é possível perceber nitidamente a formação de regiões passivantes na superfície do metal pela presença de linhas na região anódica do Diagrama de Evans. A amostra **5h-150** apresenta, possivelmente, a melhor taxa de inibição, tendo em vista seu baixo valor de densidade de corrente que resulta na diminuição da velocidade dos processos corrosivos. É interessante também notar que nas amostras **5e-150**, **4f-100**, **4h-150** e **4e-100** não houve quebra da camada passiva mesmo sendo induzido um potencial de +400 mV em relação ao potencial de estabilização de cada, indicando que a superfícies do aço foram melhor protegidas do eletrólito em relação às demais.

Na amostra **4e-150** ocorreu algum erro na medida como uma movimentação do eletrodo de referência, ou mesmo alguma perturbação na célula de eletrolítica, fato que originou a uma curva diferente das demais, é possível notar, porém, que também houve quebra da camada passiva pelo comportamento gráfico apresentado.

Gráfico 12: Comparação total dos Diagramas de Evans das amostras polidas.

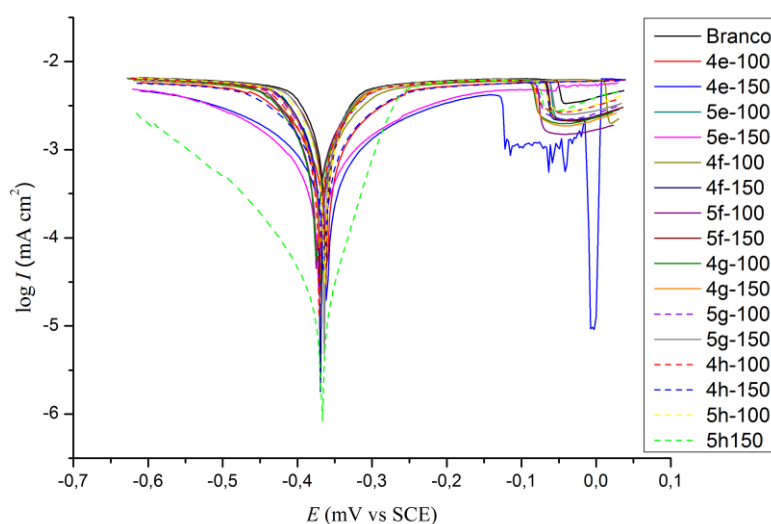
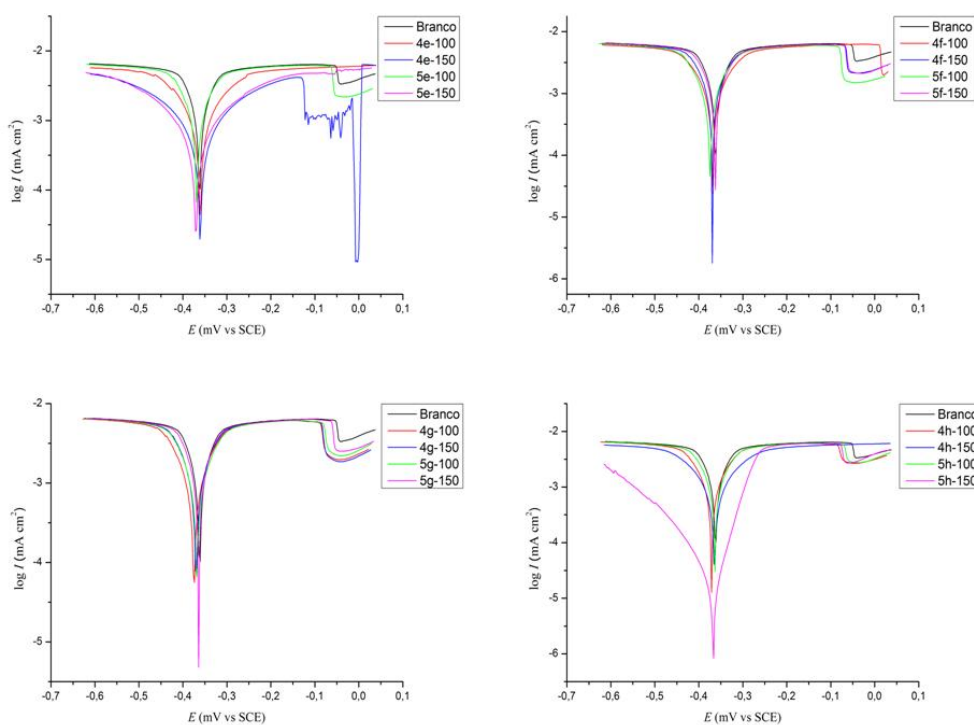


Gráfico 13: Comparação dos resultados de polarização potenciodinâmica (Diagrama de Evans) de acordo



Através dos dados gerados pelo potenciostato é possível estimar a taxa de inibição e a velocidade aproximada de corrosão por ano (Tabela 14), sendo esta última estimada pelo próprio software do aparelho, enquanto que a taxa de inibição foi calculada a partir da Equação 2 a seguir:

Equação 2: Fórmula utilizada para calcular as respectivas eficiências de inibição de corrosão.

$$\% \eta = \frac{i_{corr} (branco) - i_{corr} (inibidor)}{i_{corr} (branco)} \times 100$$

A partir da da Tabela 14 é possível comprovar aquilo que já foi dito e era esperado: a amostra **5h-150** se mostrou a melhor em questão de inibição de corrosão, apresentando uma taxa de 99,24% em relação à amostra branco. Atribui-se esse alto valor a uma melhor adsorção dessa molécula na superfície do metal em relação às demais. Nota-se que, novamente uma amostra aminada exibiu boa performance e que desta vez, diferentemente das amostras não polidas a concentração 150 mg. L⁻¹ foi um pouco mais efetiva, tendo em vista que o segundo melhor inibidor também possui esta concentração (**4e-150**), com 62,47% de inibição. Algumas amostras apresentaram valores negativos em relação ao branco, isto pode ser atribuído à uma rápida quebra da camada passiva além de ser necessário lembrar que a polarização potenciodinâmica é a última técnica a ser executada dentre as análises eletroquímicas, portanto soma-se as três horas e meia da estabilização do potencial aos aproximados 30 min da análise de impedância, sendo um longo tempo de exposição do eletrodo de trabalho ao eletrólito. Mesmo com alguns valores que sugerem não estar ocorrendo inibição são necessárias outros tipos de análises para confirmar esta afirmação, algo que será discutido no próximo tópico. A questão em si é que há maior linearidade dos casos, algo que não aconteceu com amostras não polidas. Fazendo a comparação entre amostras polidas x não polidas, nota-se maior reigão de passividade como já indicado.

Tabela 14: Resultados obtidos pelas medidas de polarização potenciodinâmica

Amostra	i_{corr} ($\mu A. cm^{-2}$)	Taxa de corrosão (mm/ano)	Taxa de inibição ($\eta\%$)
Branco	901,780	10,47	-
4e-100	845,350	9,82	6,26

4e-150	338,410	3,93	62,47
5e-100	1102,80	12,80	-22,30
5e-150	472,710	5,49	47,58
4f-100	801,090	9,31	11,17
4f-150	975,460	11,31	-8,17
5f-100	505,810	5,88	43,91
5f-150	1068,00	12,41	-18,43
4g-100	771,010	8,96	14,50
4g-150	880,480	10,23	2,36
5g-100	1173,58	13,64	-30,17
5g-150	473,00	5,49	47,55
4h-100	1048,40	12,18	-16,25
4h-150	939,900	10,92	-4,23
5h-100	479,120	5,57	46,87
5h-150	6,867	0,08	99,24

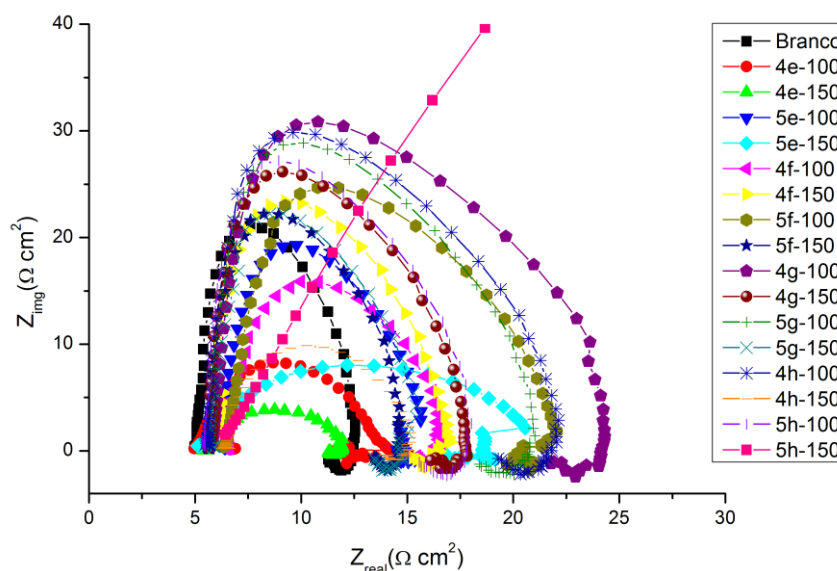
4.7.3 Espectroscopia de impedância eletroquímica

4.7.3.1 Diagrama de Nyquist

Após obtenção de novos resultados de impedância das amostras, foi possível notar pelo diagrama de Nyquist que um dos problemas anteriores fora sanado: o eletrodo foi cuidadosamente colocado à mesma distância do eletrodo de trabalho em todas as análises e, com isso, é visível que todos os pontos partem de uma mesma origem, diferentemente das outras medidas. Através do Gráfico 14 nota-se que outra vez todos os semi-círculos atingiram valores superiores à amostra branco (com exceção da amostra **4e-150** que obteve o mesmo valor de resistência à transferência de carga), indicando uma maior resistência do sistema à transferência e por consequência, menor tendência a sofrer processos corrosivos. A amostra **5h-150**, apresentou o melhor resultado sendo nítida a grande diferença dela para as demais já que sua curva exibe o

perfil de uma reta que na verdade é apenas o início de um semi círculo muito maior que os demais. Em seguida as amostras que se destacam são: **4g-100**, **4h-100** e **5f-100**.

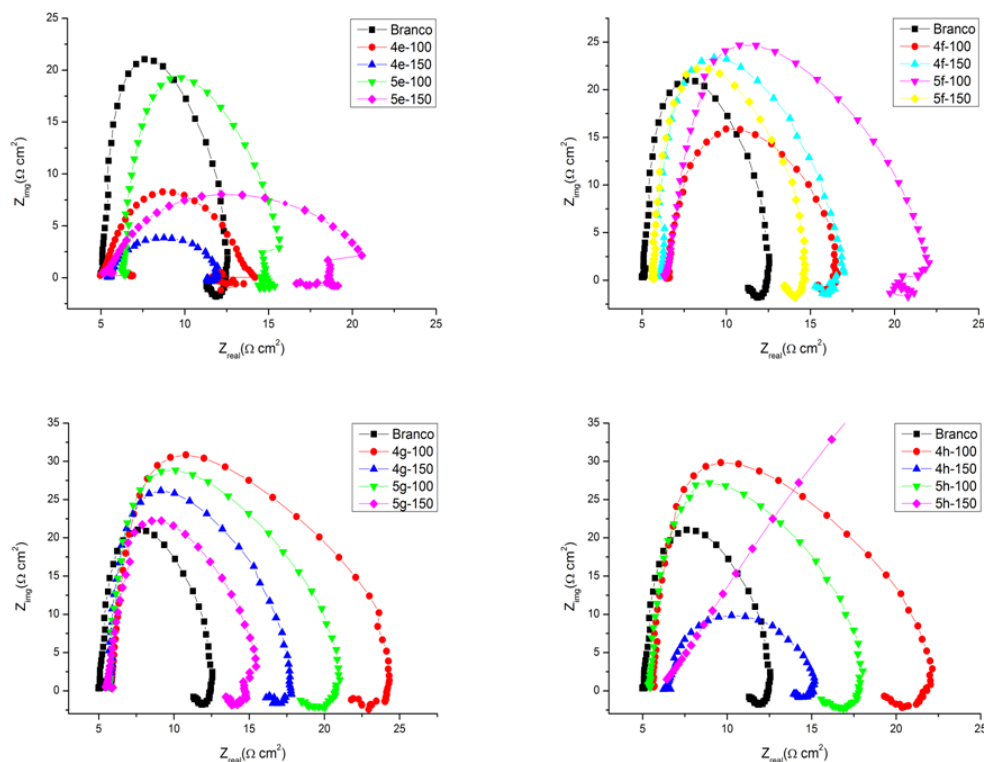
Gráfico 14: Comparação total dos Diagramas de Nyquist das amostras polidas.



Comparando as amostras pelos diferentes substituintes das quinolinas através da Gráfico 15 é possível verificar que em “e” as quinolinas aminadas (**5e-100** e **5e-150**) se mostraram mais eficientes em relação às nitradas. Em “g” as amostras mais interessantes foram as trabalhadas na concentração de 100 mg. L⁻¹, enquanto em “f” e “h” não foi encontrado um padrão, e ao comparar as duas substituições na quinolina nota-se que as aminadas (**5f-100** e **5h-100**) tiveram os melhores resultados em relação as demais.

Genericamente as amostras imersas nas soluções das quinolinas aminadas exibem melhores resistências à transferência de carga em relação as nitradas. Mesmo assim não é possível afirmar contundentemente que uma molécula ou concentração exibe performances lineares, porém em comparação às medidas anteriores os resultados foram mais satisfatórios e se mostraram mais promissores.

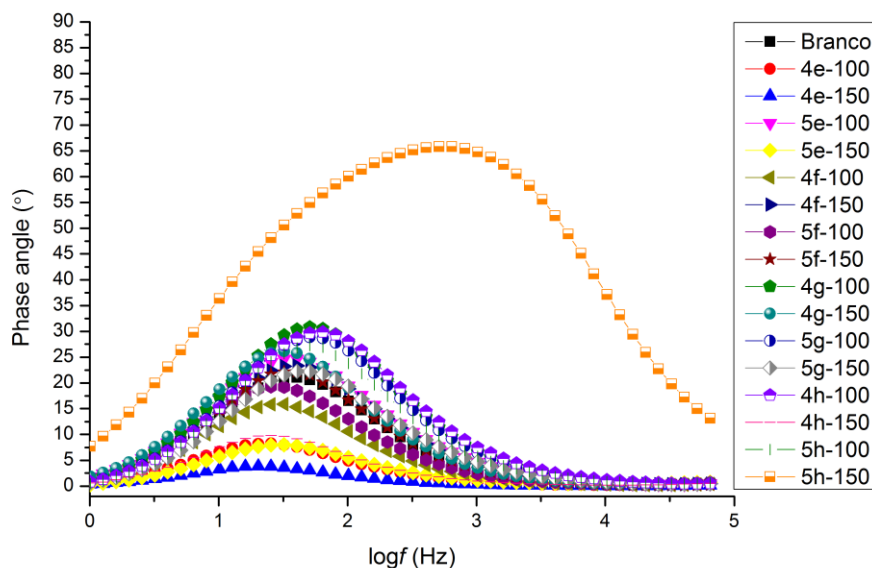
Gráfico 15: Comparação dos resultados de impedância (Diagrama de Nyquist) de acordo com os substituintes presentes na quinolina.



4.7.3.2 Diagrama de Bode (Ângulo de fase)

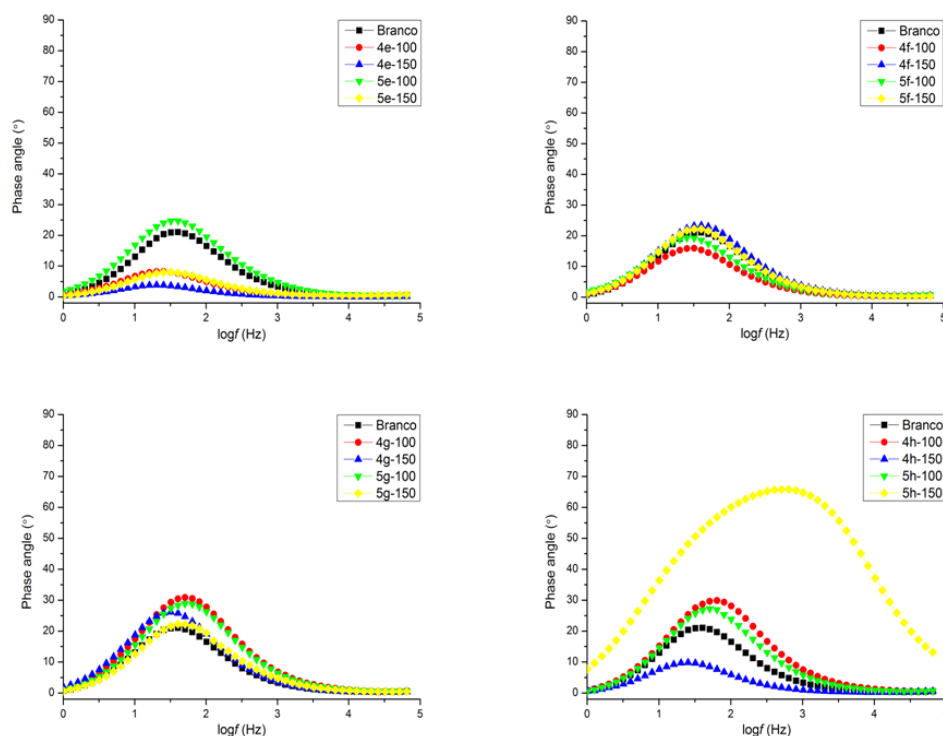
De modo análogo a análise anterior, o Diagrama de ângulo de fase (Gráfico 16) apresenta resultados parecidos, já que a amostra **5h-150** atingiu os 67° do diagrama - bem acima das demais que ficaram na média de 20° - sendo portanto a mais próxima do comportamento de um capacitor ideal, caracterizado pelo ângulo de 90° . A maioria das curvas mostram valores de ângulo de fase superiores ao “branco”, indicando capacidade das moléculas orgânicas inibirem processos corrosivos quando se estabelece uma comparação com aço puro.

Gráfico 16: Comparação total dos Diagramas de Bode (Ângulo de fase) das amostras polidas.



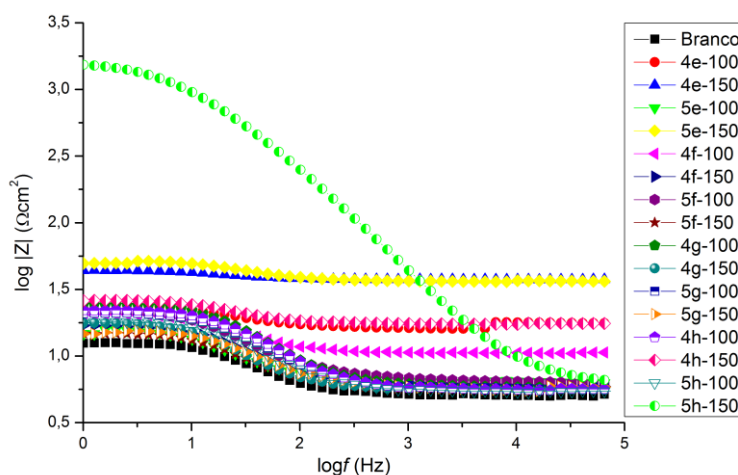
Analisando as comparações entre os substituintes **e-h** (Gráfico 17), nota-se que “**e**” e “**f**” mostraram baixa capacitância, já que quase todas amostras tiveram um valor inferior ao aço sem adsorção de nenhuma substância. Os substituintes “**g**” e “**h**” se mostraram mais eficientes que os demais analisando esta técnica, visto que os resultados em geral foram superiores ao ângulo de fase atingido pela amostra “branco”. Fig-28

Gráfico 17: Comparação dos resultados de impedância (Diagrama de Bode – Ângulo de fase) de acordo com os substituintes presentes na quinolina.

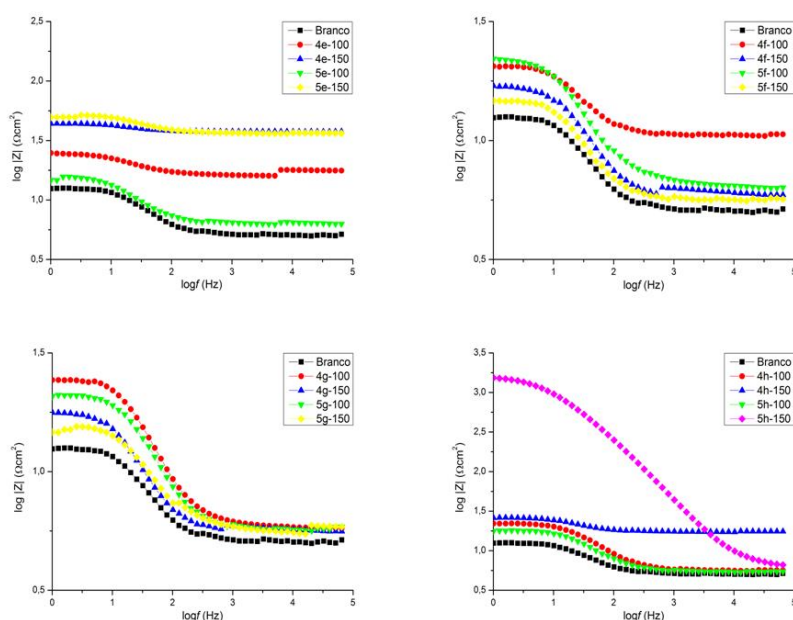


4.7.3.3 Diagrama de Bode (Modulus)

Na análise do diagrama de Bode é possível observar resultados parecidos com os Diagramas de Nyquist e de Ângulo de Fase. Na comparação total dos dados obtidos (Gráfico 18) utilizando o aço não polido, observa-se algumas variações irregulares nas altas frequências, fator que minimizado nas novas análises. A amostra **5h-150** exibiu novamente os melhores resultados tendo o maior valor de Z , indicando melhor inibição de corrosão no aço inoxidável AISI 430. O Modulus de Bode é um bom indicador para determinar graficamente a eficiência de inibição em um circuito, já que diz respeito à resistência real deste circuito em relação à frequência aplicada, sendo mais direto de ser interpretado em despetto às outras representações gráficas obtidas pela técnica de impedância.

Gráfico 18: Comparação total dos Diagramas de Bode (Modulus) das amostras polidas.

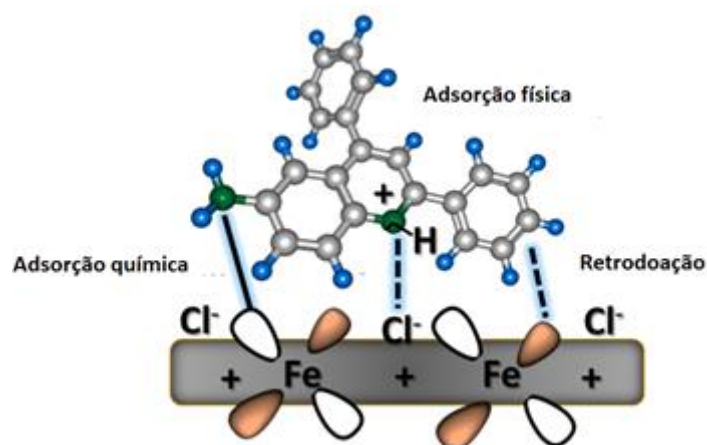
Por meio da Gráfico 19 fica nítido que todas as amostras tiveram maior resistência em comparação com o “branco”, isso comprova que as quinolinas realmente interferem no processo de corrosão, tornando-o mais lento, processo este que ocorre principalmente em baixas frequências, e que mesmo nas altas se mantém superiores ao branco.

Gráfico 19: Comparação dos resultados de impedância (Diagrama de Bode – Modulus) de acordo com os substituintes presentes na quinolina.

4.8 COMPROVAÇÃO DA ADSORÇÃO DAS QUINOLINAS AO AÇO AISI 430 POR MEIO DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Desde o início do trabalho era esperado que as moléculas orgânicas se adsorvessem na superfície do aço, criando uma camada protetiva que evitasse o contato direto do metal com o eletrólito evitando ou retardando as corrosões por pite, desta forma, foi proposta um modelo de adsorção (Figura 20) no qual se leva em consideração as três possíveis formas de interação entre as quinolinas e o aço em questão, adsorções química, física ou retrodoação. A adsorção química acontece quando há interação entre sítios ativos do adsorvato com o metal (adsorvente), logo, é um processo específico sendo que nem todas as superfícies sólidas possuem sítios ativos capazes de adsorver quimicamente o adsorvato. Já na adsorção física, diferentemente da adsorção química, é inespecífica além de ocorrer em toda a superfície adsorvente e ocorre principalmente quando as forças intermoleculares de atração das moléculas na fase fluida e da superfície sólida são maiores que as forças atrativas entre as moléculas do próprio fluido (CLAUDINO, 2003). Já a retrodoação envolve a sobreposição dos orbitais π^* (π antiligante) das quinolinas com os orbitais d do metal permitindo o compartilhamento de seus elétrons, enviando-os para o orbital ligante. Pela estrutura das moléculas estudadas é possível que ocorra as três formas de adsorção, sendo necessário um estudo mais aprofundado para chegar a uma conclusão sobre qual a interação que ocorre de forma mais efetiva para este caso, o que este não era um objetivo primordial do deste trabalho.

Figura 20: Proposta de um modelo de adsorção das quinolinas ao aço AISI 430.



Os resultados eletroquímicos revelaram que de fato as amostras que foram imersas nas soluções quinolínicas exibiram menor tendência de sofrer processos corrosivos. A fim de investigar visualmente a adsorção, foram analisadas as imagens de MEV da Figura 21, na qual se utilizou uma amostra submetida à imersão na solução **5h-150**, melhor resultado obtido nos testes eletroquímicos. A primeira constatação a ser feita é que realmente houve adsorção do composto orgânico ao metal como pode ser observado de a-c, as áreas mais lisas encontradas entre as figuras mostram o metal polido em regiões que não foram tão bem recobertas pelo material orgânico como pode ser observado na Figura 22, sendo possível até verificar os riscos de polimento ao ampliar bastante a imagem.

A título de investigação, decidiu-se adsorver as quinolinas de forma diferente ao aço. Para isso, aqueceu-se uma chapa a cerca de 80°C na qual foi colocada a placa polida de 1cm² (idêntica as utilizadas até então no trabalho), aplicou-se a solução 5h-150 com auxílio de uma pipeta de Pasteur notando-se a formação de uma camada sobre o metal, muito mais visível em relação ao método anterior. Essa amostra também foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (Figura 23) na qual se observa a formação de uma camada orgânica mais homogênea que a da figura anterior. Por conta do pouco tempo restante para o fim do trabalho e pela indisponibilidade de datas para utilização do potenciostato, não foram realizadas medidas eletroquímicas com essa amostra preparada de um modo diferente quanto à adsorção.

Figura 21: Imagens de uma amostra imersa na solução **5h-150** pelo método empregado em todas as análises eletroquímicas. a) ampliação de 50x e b) 100x e c) 250x.

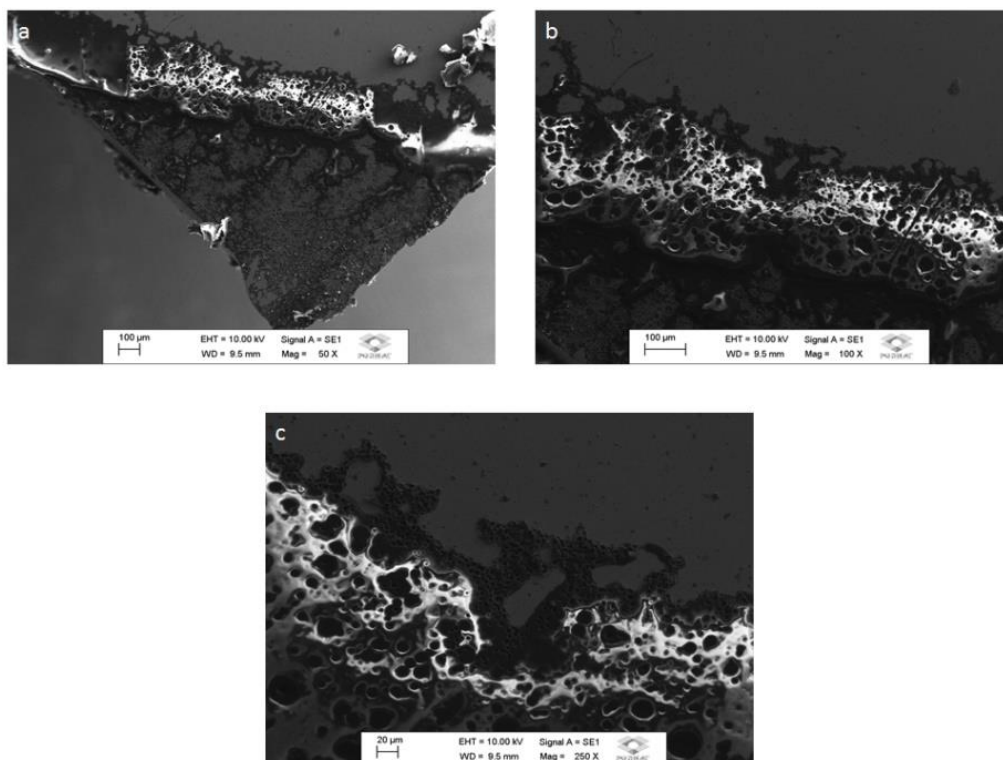


Figura 22: Ampliação de 50x em a e 4000x em b, mostrando que algumas regiões não foram recobertas pelo material orgânico.

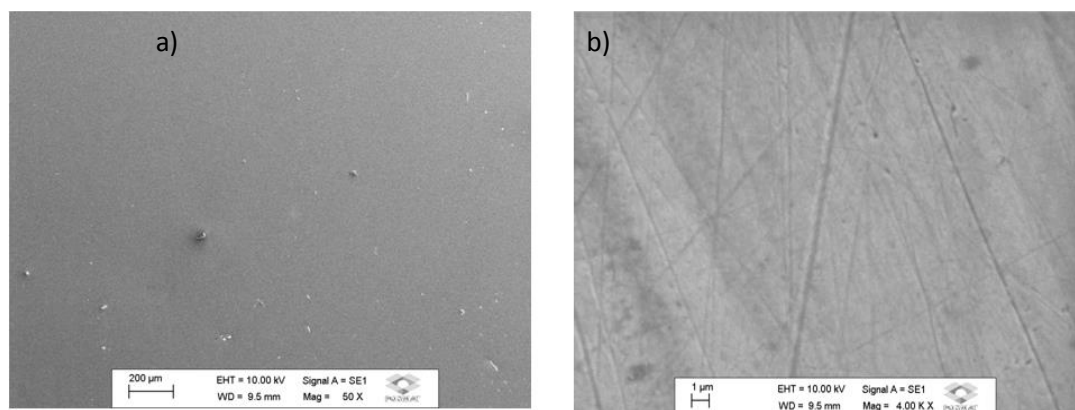
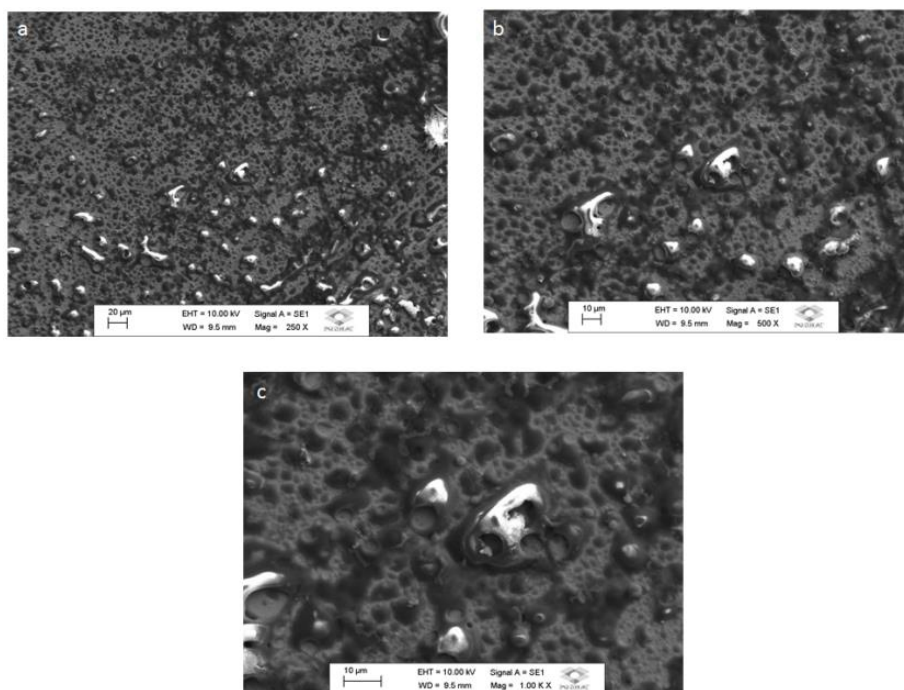


Figura 23: Imagens de uma amostra imersa na solução **5h-150** utilizando uma forma alternativa de adsorção. a) ampliação de 250x e b) 500x e c) 1000x.



É necessário, portanto, dizer que a adsorção poderia ser feita por meio de um método diferente, ou elevando a concentração da solução, porém, deve-se ater à viabilidade de recursos utilizados, visto que outros processos ou o aumento de produto encareceria um emprego industrial, por exemplo.

4.9 COMPORTAMENTO DOS DERIVADOS QUINOLÍNICOS NO ELETRÓLITO HCl 1M

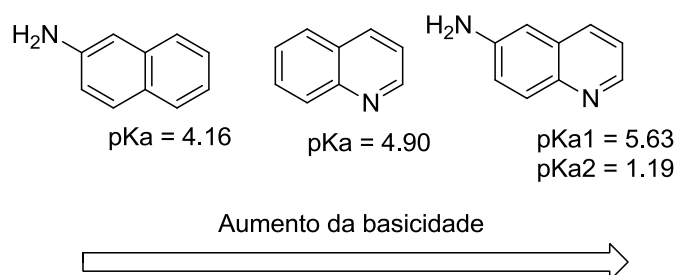
Após as medidas eletroquímicas comprovando que as quinolinas exibem ação protetiva na superfície do metal e observando isso por imagens de MEV, buscou-se analisar o verdadeiro efeito que o eletrólito causa nas estruturas dos derivados, já que se trata de um ácido forte ($pK_a -6,3$) de concentração alta para um composto orgânico, sendo possível a protonação desta molécula, fato que pode diminuir a disponibilidade de seus elétrons quanto à interação com os orbitais d do metal.

Por meio de estudos na literatura sabe-se que o nitrogênio do esqueleto quinolínico é mais básico do que o grupo substituinte $-NH_2$ no mesmo tipo de composto, como pode ser observado nos exemplos da Figura 24. Sabe-se também que grupos eletroretiradores (como $-NO_2$) aumentam a acidez (diminuem pK_a) e os grupos eletrodoadores (como NH_2 , $N(CH_3)_2$) diminuem a acidez (aumentando pK_a)

(RAJENDIRAN, 2014) das substâncias orgânicas. É possível dizer então, que a protonação em aminoquinolinas é mais fácil de ocorrer em relação às nitroquinolinas.

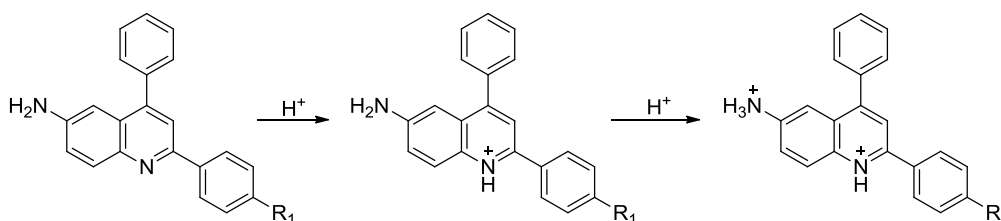
Isso chamou atenção para um efeito que poderia estar atingindo principalmente as aminoquinolinas que possuem caráter mais básico, podendo até ser protonadas nos dois nitrogênios de sua estrutura geral.

Figura 24: Valores de pKa para alguns derivados conhecidos.



A basicidade de um anel de piridínico vem do átomo de nitrogênio que possui um par de elétrons isolados ocupando um orbital híbrido sp^2 que não participa do anel aromático, logo, este par é fácil de ser protonado. De forma contrária, o grupo anilina é uma base fraca por conta da deslocalização do par de elétrons. Desta forma, sabe-se que a primeira protonação ocorre no anel de nitrogênio da quinolina que é mais básico do que o nitrogênio do grupo amino (BROWN 1972), como indica o Esquema 16.

Esquema 16: Possível estrutura geral das quinolinas estudadas com aumento de acidez no meio.



A questão então foi investigar a capacidade do próton ser adicionado a qualquer um dos “centros básicos” com a mesma facilidade considerando a força do ácido e a diferença entre os valores de pKa do composto.

Foi realizado um teste prévio de absorção utilizando o equipamento de UV-vis a fim de verificar o deslocamento do comprimento de onda da estrutura. A solução precisou ser diluída de modo a não estourar o limite de detecção do aparelho, logo, utilizou-se uma concentração de 30 mg.L^{-1} , para estes testes. Observou-se que uma adição de apenas $0,5 \text{ }\mu\text{L}$ de ácido clorídrico 1M deslocou hipsocromicamente as bandas

da molécula de 380 nm para 450 nm, além de uma mudança brusca na cor da solução, indicando que houve protonação do nitrogênio do esqueleto quinolínico, tendo em vista o trabalho de um dos membros do grupo que estudou a parte luminescente de quinolinas e antrazolinas. Novas adições foram feitas e outro deslocamento significativo só aconteceu com 525 μL de HCl, o que leva a crer que é necessária uma quantidade muito grande de ácido para protonar totalmente a estrutura. Levando em conta que cerca de 0,0015 g de quinolina se adsorve à superfície do aço, e que apenas uma área de 0,6793 cm^2 é exposta ao eletrólito, acredita-se que não ocorre a segunda protonação (no nitrogênio da amina) e isso explica o fato das aminoquinolinas serem um pouco mais efetivas que as nitroquinolinas quanto à inibição da corrosão, já que o grupo amino está auxiliando na ressonância do anel aromático, algo que não aconteceria caso houvesse a formação do grupo NH_3^+ . Os testes foram prévios e ensaios finais serão realizados para comprovação desta afirmação.

5-CONCLUSÕES

5- CONCLUSÕES

A síntese dos derivados quinolínicos se mostrou eficiente considerando os rendimentos obtidos. Destaca-se o uso de novos métodos para obtenção das aminoquinolinas utilizando tanto o agente redutor Zn/NbCl_5 adicionado às nitroquinolinas já purificadas, quanto o procedimento one-pot. Os materiais de partida são simples e disponíveis comercialmente, além disso, foi encontrado um método de redução do grupo nitro utilizando o NbCl_5 , composto largamente estudado em nosso grupo de pesquisa, provando que além de um excelente catalisador/promotor de reações multicomponentes ele também pode ter aplicação na formação de complexos redutivos seletivos. Em nenhuma reação foi necessário o uso de atmosfera inerte ou aquecimento para a síntese desses derivados, o que reduz o custo da produção desses compostos.

Quanto à investigação do uso dos compostos quinolínicos como inibidores de corrosão foi possível observar que, principalmente nos casos em que se utilizou o aço inoxidável polido os resultados foram satisfatórios e promissores, destacando-se as aminoquinolinas, que mesmo protonadas devido ao eletrólito extremamente ácido demonstraram eficiência ligeiramente maior em relação às nitroquinolinas. Os resultados obtidos na medida de polarização potenciodinâmica mostraram alta eficiência de algumas amostras em relação ao aço sem nenhuma proteção, além disso, os resultados gráficos das medidas de impedância mostram que efetivamente ocorre inibição dos processos eletroquímicos, aumentando a resistência à transferência de carga no circuito nas amostras de aço que foram imersas nas soluções orgânicas, indicando adsorção das moléculas à superfície do metal, fato que também foi comprovado a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Esperava-se inicialmente que os compostos aminoquinolínicos tivessem melhor performance de inibição por conta do grupo NH_2 funcionar como um doador de elétrons, tornando mais fácil a interação com os orbitais d do metal em relação às nitroquinolinas e seu grupo NO_2 que age como retirador de elétrons. A partir do desenvolvimento deste trabalho notou-se que não houve grande diferença entre estas substituições e a isso se atribui o fato do pK_a da molécula orgânica não suportar a acidez do HCl 1M. Mesmo assim, foi observado que ocorreram processos de inibição na maioria das amostras testadas, tanto polidas quanto não polidas. Isso mostra que realmente estes compostos possuem capacidade de inibir corrosão no aço AISI 430,

deixando aberta a oportunidade do desenvolvimento de outros trabalhos que se utilizem eletrólitos que contenham íon cloreto e que sejam mais brandos em questão de acidez. Porém ainda é importante destacar que as amostras que obtiveram os melhores resultados (**5a-100** e **5h-150**) são aminoquinolinas, além disso, analisando a segunda parte do trabalho é possível notar que a concentração de 150 mg.L^{-1} levou alguma vantagem em relação à 100 mg.L^{-1} . Não foram investigadas outras concentrações pelo curto prazo existente após conseguir finalizar a síntese dos derivados quinolínicos.

A análise da microscopia eletrônica de varredura foi de extrema importância para o projeto, pois a partir dela foi desenvolvida uma nova forma de preparação do aço inoxidável, facilitando a adsorção das moléculas na superfície mais regular do metal.

De modo geral o trabalho teve êxito na execução de uma nova rota sintética para produção das aminoquinolinas, além de resultados satisfatórios quanto à inibição de processos corrosivos utilizando as moléculas orgânicas do projeto, obtendo-se eficiências de até 99,24% de inibição em um eletrólito extremamente agressivo.

6-REFERÊNCIAS

- ACHESON, R.M. **An introduction to the chemistry of heterocyclic compounds**. 3 ed. John Wiley & Sons; Canada, 1977, 501p.
- ANDRADE, A.; SANTOS, G.C.; SILVA-FILHO, L. C. Synthesis of Quinoline Derivatives by Multicomponent Reaction Using Niobium Pentachloride as Lewis Acid. **Journal of heterocyclic chemistry**, Hoboken, v. 52, p. 273, 2015.
- ANDRADE, C. K. Z. Niobium Pentachloride in Organic Synthesis: Applications and Perspectives. **Current Organic Synthesis**, Bussum, v.1, p. 333, 2004.
- ANDRADE, C. K. Z. et al. Recent Applications of Niobium Catalysts in Organic Synthesis. **Mini-Reviews in Organic Chemistry**, Bussum, v. 3, p. 271, 2006.
- ANVAR, S.; MOHAMMADPOOR-BALTORK, I.; TANGESTANINEJAD, S.; MOGHADAM, M.; MIRKHANI, V.; KHOSROPOUR, A. R.; KIA, R. Efficient and environmentally-benign three-component synthesis of quinolines and bis-quinolines catalyzed by recyclable potassium dodecatungstocobaltate trihydrate under microwave irradiation. **RSC Advances**, Cambridge, v.2, p. 8713, 2002.
- ATECHIAN, S.; NOCK, N.; NORCROSS, R. D.; RATNI, H.; THOMAS, A. W.; VERRON, J.; MASCIADRI, R. New vistas in quinoline synthesis. **Tetrahedron**, Oxford, v.63, p. 2811, 2007.
- BARBERO, M.; BAZZI, S.; CADAMURO, S.; DUGHERA, S. o-benzenedisulfonimide as a reusable Bronsted acid catalyst for an efficient and facile synthesis of quinolines via Friedländer annulation. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v.51, p. 2342, 2010.
- BAROUX, B., Passivation and localized corrosion of stainless steels, in *Passivity of Metals and Semiconductors* (ed. M. FROMENT), 531. Elsevier, Holland 1983.
- BAROUX, B., The kinetics of pit generation on stainless steels. **Corrosion science** 969-986., 1988
- BROOKINS, D. G., Eh-pH Diagrams for Geochemistry, **Springer-Verlag**; 1988
- BROWN, E. V.; MITCHELL, S. R.; Spectrophotometric determination of the second dissociation constants of the aminoisoquinolines. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 37, n. 7, p. 1053-1055, 1972.
- CARBÓ, E.H.M., Aço Inoxidável, aplicações e especificação, in *Núcleo Inox* 2001.
- CAO, Ke et al. Iron (III)-Catalyzed and Air-Mediated Tandem Reaction of Aldehydes, Alkynes and Amines: An Efficient Approach to Substituted Quinolines. **Chemistry–A European Journal**, v. 15, n. 26, p. 6332-6334, 2009.
- CHRISTIE, R.; LUI, C. Studies of fluorescent dyes: part 1. An investigation of the electronic spectral properties of substituted coumarins. **Dyes and Pigments**, Oxford, v.42, n.1, p. 85, 1999.
- DABIRI, M.; BAGHBANZADEH, M.; NIKCHEH, M. S. Oxalic acid: an efficient and cost-effective organic catalyst for the Friedländer quinoline synthesis under solvent-free conditions. **Monatshefte für Chemie**, Vienna, v.138, p. 1249, 2007.
- DAS, B.; DAMODAR, K.; CHOWDHURY, N.; KUMAR, R. A. Application of heterogeneous solid acid catalysts for Friedländer synthesis of quinolines. **Journal of molecular catalysis A: chemical**, Amsterdam, v.274, p. 148, 2004

- DAS, B.; JANGILI, P.; KASHANNA, J.; KUMAR, R. A. Organic reactions in water: a distinct approach for the synthesis of quinoline derivatives starting directly from nitroarenes. **Synthesis**, Stuttgart, n. 20, p.3267-3270, 2011.
- DE SOUZA, S. A. **Composição química dos aços**. Edgard Blücher, 2006.
- DENNY A. JONES, **Principles and Prevention of Corrosion**, 2ª edição, 1996, Prentice Hall, Upper Saddle River, Page 50-52.
- DOS SANTOS, G. C. et al. Facile synthesis and photophysical characterization of new quinoline dyes. **Journal of fluorescence**, v. 27, n. 1, p. 271-280, 2017.
- DOS SANTOS, G. C. et al. NbCl₅ a multifunctional reagent for the synthesis of new halogenated aminoquinoline compounds through innovative one-pot reaction and the acidochromism effect. **Tetrahedron**, v. 74, n. 42, p. 6144-6149, 2018.
- DUMOUCHEL, S.; MONGIN, F.; TRE COURT, F.; GUEGUINER, G. Tributylmagnesium ate complex-mediated bromine–magnesium exchange of bromoquinolines: a convenient access to functionalized quinolines. **Tetrahedron Letter**, Oxford, v.44, n. 10, p. 2033-2035, 2003.
- EBENSO, E. E.; OBOT, I. B.; MURULANA, L. C. Quinoline and its derivatives as effective corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium. **Int. J. Electrochem. Sci**, v. 5, p. 1574-1586, 2010.
- FERREIRA, B. O. **Tese doutorado**; Estudo da corrosão provocada pelo cloro e procura de materiais alternativos. Diss. 2015.
- FOURNET, A.; BARRIOS, A. A.; MUÑOZ, V.; HOCQUEMILLER, R.; CAVÉ A.; BRUNETON, 2-substituted quinoline alkaloids as potential antileishmanial drugs. **Journal of Antimicrobial Agents Chemotherapy**, Oxford, v.37, p.859, 1993.
- GENOVESE, S.; EPIFANO, F.; MARCOTULLIO, M. C.; PELUCCHINI, C.; CURINI, M. Na alternative quinoline synthesis by via Friedländer reaction catalyzed by Yb(OTf)₃. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v.52, p.3474, 2011.
- GHASSAMIPOUR, S.; SARDARIAN, A. R. Friedländer synthesis of poly-substituted quinolines in the presence of dodecylphosphonic acid (DPA) as a highly efficient, recyclable and novel catalyst in aqueous media and solvent-free conditions. **Tetrahedron Letters**, v. 50, n. 5, p. 514-519, 2009.
- GIOSA, JA. "Influência de Diferentes Meios Oxidantes na Repassivação de Um Aço Inoxidável Ferrítico Tipo AISI 430. Belo Horizonte: Universidade de Minas Gerais, 2003." *Ciência e Engenharia de Materiais* (2003).
- GONDEK, E.; KOSCIEN, E.; SANETRA, J.; DANIEL, A.; WISLA, A.; KITYK, A. V. Optical absorption of 1H-pyrazolo[3,4-b]quinoline and its derivatives. **Spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v.60, p. 3101, 2004.
- GUO, R.; IVES, M. B. Pitting susceptibility of stainless steels in bromide solutions at elevated temperatures. **Corrosion**, v. 46, n. 2, p. 125-129, 1990.
- HAN, E.-G.; KIM, H. J.; LEE, K.-J. Quinolines from Morita-Baylis-Hillman acetates of 2-azidobenzaldehydes. **Tetrahedron**, Oxford, v.65, p.9616, 2009.

- HAN, X.; LAMSHÖFT, M.; GROBE, N.; REN, X.; FIST, A. J.; KUTCHAN, T. M.; SPITELLER, M.; ZENK, M. H. The biosynthesis of papaverine proceeds via (S)-reticuline. **Phytochemistry**, Oxford, v.71, p.1305, 2010.
- HELDT, J.R.; HELDT, J.; STON, M.; DIEHL, H. Photophysical properties of 4-alkyl- and 7-alkoxycoumarin derivatives. Absorption and emission spectra, fluorescence quantum yield and decay time. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, Amsterdam, v. 51, n. 9, p. 1549-1563, 1995.
- HOSMANE, R. S.; LIEBMAN, J. F. Paradoxes and paradigms: why is quinoline less basic than pyridine or isoquinoline? A classical organic chemical perspective. **Structural Chemistry**, v. 20, n. 4, p. 693-697, 2009.
- OBOT, I. B. et al. Density Functional Theory (DFT) modeling and Monte Carlo simulation assessment of inhibition performance of some carbohydrazide Schiff bases for steel corrosion. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 80, p. 82-90, 2016.
- JHA, A.; HUANG, P. -J. J.; MUKHERJEE, C.; PAUL, N. K. A convenient one-pot synthesis of 2,2-dialkyl-2,3-dihydro-1H-naphtho[2,1-b]pyrans. **Synlett**, Stuttgart, n.20, p.3127-3130, 2007.
- KIM, J. I.; SHIN, I.-S.; LEE, J.-K. Efficient electrogenerated chemiluminescence from cyclometalated iridium(III) complexes. **Journal of the American Chemical Society**, Washington, v.127, p.1614, 2005.
- KNORR, B.; HOLLAND, S.; SCHWARTZ, J.; ROGERS, J.D.; REISS, T.F. Clinical pharmacology of montelukast. **Clinical and Experimental Allergy Reviews**, Chichester, v.1, n.3, p.254-260, 2001.
- KOBAYASHI, S.; SUGIURA, M.; KITAGAWA, H.; LAM, W. W. L. Rare-earth metal triflates in organic synthesis. **Chemical Reviews**, Washington, v.102, p. 2227, 2002.
- KOUZNETSOV, V. V. Recent synthetic developments in a powerful imino Diels-Alder reaction (Povarov reaction): application to the synthesis of N-polyheterocycles and related alkaloids. **Tetrahedron**, Oxford, v.65, p. 2721-2750, 2009.
- KOUZNETSOV, V.V.; MÉNDEZ, L. Y. V.; GÓMEZ, C. M. M. Recent progress in the synthesis of quinolines. **Current Organic Chemistry**, Bussum, v.9, p. 141-161, 2005.
- KULKARNI, A.; TÖRÖK, B. Microwave-assisted multicomponent domino cyclization-aromatization: an efficient approach for the synthesis of substituted quinolines. **Green Chemistry**, Cambridge, v.12, p. 875-878, 2010.
- KUMAR, A.; RAO, V. K. Microwave-assisted and Yb(OTf)₃-Promoted one-pot multicomponent synthesis of substituted quinolines in ionic liquid. **Synlett**, Stuttgart, n. 15, p.2157-2162, 2011.
- LACERDA JUNIOR, V.; SANTOS, D. A.; SILVA-FILHO, L. C.; GRECO, S. J.; SANTOS, R. B. The Growing Impact of Niobium in Organic Synthesis and Catalysis. **Aldrichimica Acta**, Milwaukee, v. 45, n. 1, p.19-27, 2012.
- LAMAZZI, C.; LÉONCE, S.; PFEIFFER, B.; RENARD, P.; GUILLAUMET, G.; REES, C. W.; BESSON, T. Expedient synthesis and cytotoxic activity of new cyanoindolo[3,2-c]quinolines and benzimidazo[1,2-c]quinazolines. **Bioorganic Medicinal Chemistry Letters**, Oxford, v.10, p.2183, 2000.

- LARAS, Y.; HUGUES, V.; CHANDRASEKARAN, Y.; BLANCHARD-DESCE, M.; ACHER, F. C.; PIETRANCOSTA, N. Synthesis of quinoline dicarboxylic esters as biocompatible fluorescent tags. **Journal of Organic Chemistry**, Columbus, v.77, p.8294, 2012.
- LEARDINI, R.; NANNI, D.; TUNDO, A.; ZANARDI, G.; RUGGIERI, F. Annulation reactions with iron(III) chloride: oxidation of imines. **Journal of Organic Chemistry**, Columbus, v.57, p.1842 – 1848, 1992.
- LEE, J.-K., YANG, M. Progress in light harvesting and charge injection of dye-sensitized solar cells. **Materials Science and Engineering: B**, Libertyville, v.176, p.1142–1160, 2011.
- LEKHOK, K. C.; PRAJAPATI, D.; BORUAH, R. C. Indium(III) trifluoromethanesulfonate: an efficient reusable catalyst for the alkynylation-cyclization of 2-aminoaryl ketones and synthesis of 2,4-disubstituted quinolines. **Synlett**, Stuttgart, n. 5, p. 655-658, 2008.
- LI, C. Y.; SU, C.; WANG, H. H.; KUMARESAN, P.; HSU, C. H.; LEE, I.; LI, W. R. Design and development of cyclometalated ruthenium complexes containing thiophenyl-pyridine ligand for dye-sensitized solar cells. **Dyes and Pigments**, Oxford, v.100, p. 57-65, 2014.
- LUO, Z.; ZENG, C.; WANG, F.; HE, H.; WANG, C.; DU, H.; HU, L. Synthesis and Biological Activities of Quinoline Derivatives as HIV-1 Integrase Inhibitors. **Chemical Research in Chinese Universities**, Changchun, v. 25, n. 6, p. 841-845, 2009.
- MAO, X.; SCHIMMER, A.D. The toxicology of Clioquinol. **Toxicology Letters**, Shannon, v.182, n.1, p.1-6, 2008.
- MICHAEL, J.P. Quinoline, quinazoline and acridone alkaloids. **Natural Product Reports**, Cambridge, v. 25, n. 1, p. 166-187, 2008.
- Ministério do Desenvolvimento, Indústria e Comércio Exterior. **Aliceweb**. Disponível em: <alicesweb.desenvolvimento.gov.br>. Acesso em Outubro de 2018.
- MITTAL, N.; NISOLA, G. M.; CHUNG, W. J. Facile catalytic dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural by niobium pentahloride. **Tetrahedron Letter**, Oxford, v. 53, n. 25, p. 3149-3155, 2012.
- MOHAMMED, I. A.; SUBRAHMANYAM, E. V. S. Synthesis, characterization and antimicrobial activity of some substituted N'-arylidene-2-(quinolin-8-yloxy) aceto hydrazides. **Acta Pharmaceutica Scientia**, Istanbul, v.51, p.163-168, 2009.
- MORRISON, R.; BOYD, R. **Química Orgânica**, 13.ed, Fundação Calouste Guiberkian, Lisboa, 1996.
- MURUGANANTHAM, N.; SIVAKUMAR, R.; ANBALAGAN, N.; GUNASEKARAN, V.; LEONARD, J. T. Synthesis, anticonvulsant and antihypertensive activities of 8-substituted quinoline derivatives. **Biological and Pharmaceutical Bulletin**, Tokyo, v. 27, n. 10, p. 1683-1687, 2004.
- NAIDOO, S.; JEENA, V. Synthesis of 2, 4-disubstituted quinoline derivatives via A3-coupling: An ecoscale evaluation. **Synthesis**, v. 49, n. 12, p. 2621-2631, 2017.
- WAZZAN, N. A.; OBOT, I. B.; KAYA, S. Theoretical modeling and molecular level insights into the corrosion inhibition activity of 2-amino-1, 3, 4-thiadiazole and its 5-alkyl derivatives. **Journal of Molecular Liquids**, v. 221, p. 579-602, 2016.

- NEDELTCHEV, A. K.; HAN, H.; BROWMIK, P. K. Photoactive amorphous molecular materials based on quinoline amines and their synthesis by Friedländer condensation reaction. **Tetrahedron**, Oxford, v.66, p.9319, 2010.
- NUNES, L.P ; **Fundamentos de Resistência à Corrosão**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 330p., 2007.
- PANDEYA, S. N.; TYAGI, A. Synthetic approaches for quinoline and isoquinoline. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, Sagar, v.3, p.53-61, 2011.
- PELLERANO, C.; SAVINI, L.; MASSARELLI, P.; BRUNI, G.; FIASCHI, A. I. New quinoline derivatives: synthesis and evaluation for antiinflammatory and analgesic properties. **Farmaco (Società chimica italiana: 1989)**, Roma, v. 45, n. 3, p. 269-284, 1990
- POURBAIX, M., **Atlas d'Équilibres Électrochimiques à 25°C**, Gauthier-Villars Paris, 1963.
- RAJENDIRAN, N., Venkatesh, G., & Sankaranarayanan, R. K. **Physics and Chemistry of Liquids**, 2014, 52(6), 738-750.
- KERI, R. S. et al. A comprehensive review in current developments of benzothiazole-based molecules in medicinal chemistry. **European Journal of Medicinal Chemistry**, v. 89, p. 207-251, 2015.
- RAMANATHAN, L. V.. Corrosão e seu controle. 1988.
- RAUT, S. B.; DHOBLE, S. J.; PARK, K. Amino diphenyl quinoline: a promising blue emitting organic luminescent material. **Indian Journal of Physics**, Nova Deli, v.87, p.19-23, 2013.
- ROUESSAC F.; ROUESSAC A. **Chemical Analysis, Modern Instrumentation Methods and Techniques**, 2.ed., Chichester, John Wiley & Sons, 2007.
- KAYA, S. et al. Determination of corrosion inhibition effects of amino acids: quantum chemical and molecular dynamic simulation study. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers**, v. 58, p. 528-535, 2016.
- KAYA, S. et al. Theoretical evaluation of some benzotriazole and phosphono derivatives as aluminum corrosion inhibitors: DFT and molecular dynamics simulation approaches. **RSC advances**, v. 6, n. 78, p. 74550-74559, 2016.
- SARMA, R.; PRAJAPATI, D. Ionic Liquid – An efficient recyclable system for the synthesis of 2,4-disubstituted quinolines via Meyer-Shuster rearrangement. **Synlett**, Stuttgart, n. 19, p. 3001-3005, 2008.
- SEDRIKS, A.; **J. Corrosion of stainless steels**. 2. ed. New York ; Chichester; Brisbane: John Willey. cap.1,4, 1996
- SHREIR, L.L., **Corrosion** volume 1 e 2 1994. 19.
- SILVA-FILHO, L. C. “**Pentacloreto de nióbio como ácido de Lewis em Reações de Cicloadição [2 + 2] e [4 + 2]**”. Tese de doutorado, USP, Ribeirão Preto, 2006 (Orientador: Prof. Dr. Mauricio Gomes Constantino).
- SILVA-FILHO, L. C.; JÚNIOR, V. L.; CONSTANTINO, M. G.; DA SILVA, G. V.; INVERNIZE, P. R. High stereoselectivity on low temperature Diels-Alder reactions. **Beilstein journal of organic chemistry**, Frankfurt, v. 1, n. 1, p. 14, 2005.
- SKRAUP, Z. H. Eine synthese des chinolins. **Monatshefte für Chemie**, Vienna, v. 1, n. 1, p. 316-318, 1880.

- SOLOMON, HARVEY D., AND T. M. DEVINE JR. "Duplex Stainless Steels--A Tale of Two Phases." **Duplex stainless steels**. 1982.
- SUN, W. C.; GEE, K. R.; KLAUBERT, D. H. ; HAUGLAND, R. P. Synthesis of fluorinated fluoresceins. **The Journal of Organic Chemistry**, Columbus, v. 62, n. 19, p. 6469-6475, 1997.
- TELLES, P.C.S.; **Materiais para Equipamentos de Processo**. 6. ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 275 p., 2003
- UPADHAYAYA, R. S.; VANDAVASI, J. K.; VASIREDDY, N. R.; SHARMA, V.; DIXIT, S. S.; CHATTOPADHYAYA. Design, synthesis and biological evaluation of novel triazole urea and thiourea derivatives of quinoline against Mycobacterium tuberculosis. **Journal of Bioorganic and Medicinal Chemistry**, Oxford, v.17, p.2830, 2009.
- VARALA, R.; ENUGALA, R.; ADAPA, S. R. Efficient and rapid Friedländer synthesis of functionalized quinolines catalyzed by neodymium(III) nitrate hexahydrate. **Synthesis**, Stuttgart, n. 22, p.3825-3830, 2006.
- WANG, D. et al. Electrochemical and DFT studies of quinoline derivatives on corrosion inhibition of AA5052 aluminium alloy in NaCl solution. **Applied Surface Science**, v. 357, p. 2176-2183, 2015.
- WANG, G.W.; JIA, C.S.; DONG, Y.W. Benign and highly efficient synthesis of quinolines from 2-aminoarylketone or 2-aminoarylaldehyde and carbonyl compounds mediated by hydrochloric acid in water. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v.47, p.1059, 2006.
- WANG, R.; LI, B.-G.; HUANG, T.-K.; SHI, L.; LU, X.-X. NbCl₅-Catalyzed one-pot Mannich-type reaction: three component synthesis of β -amino carbonyl compounds. **Tetrahedron Letters**, Oxford, v.48, p.2071, 2007.
- WU, J.; ZHANG, L.; DIAO, T. N. An expeditious approach to quinolines via Friedländer synthesis catalyzed by FeCl₃ or Mg(ClO₄)₂. **Synlett**, Stuttgart, n. 17, p.2653-2657, 2005.
- WU, Y.-C.; LIU, L.; LI, H.-J.; WANG, D.; CHEN, Y.-J. Skraup-Doebner-von-Miller quinoline synthesis revisited: reversal of the regiochemistry for γ -aryl-B, γ -unsaturated α -ketoesters. **Journal of Organic Chemistry**, Columbus, v.71, p.6592-6597, 2006.
- XIAO, F.; CHEN, Y.; LIU, Y.; WANG, J. Sequential catalytic process: synthesis of quinoline derivatives by AuCl₃/CuBr-catalyzed three-component reaction of aldehydes, amines, and alkynes. **Tetrahedron**, Oxford, v.64, p.2755-2761, 2008.
- XIONG, X. et al. Synthesis and properties of chain-extended bismaleimide resins containing phthalide cardo structure. **Polymer International**, v. 59, n. 12, p. 1665-1672, 2010.
- XU, X.; WILLIAMS, J.W.; SHEN, J.; GONG, H.; YIN, D.; BLINDER, L.; ELDER, R.T.; SANKARY, H.; FINNEGAN, A.; CHONG, A.S.F. In Vitro and In Vivo Mechanisms of Action of the Antiproliferative and Immunosuppressive Agent, Brequinar Sodium. **The Journal of Immunology**, New York, v.160, p.846-853, 1998.
- YOO, BYUNG-WOO, et al. Efficient and Selective Reduction of Aromatic Nitro Compounds to Aromatic Amines by NbCl₅/Indium System. **Bulletin of the Korean Chemical Society** 33.9 (2012): 2851-2852.

ZEEMANN, A. Corrosão em juntas soldadas. 2003.

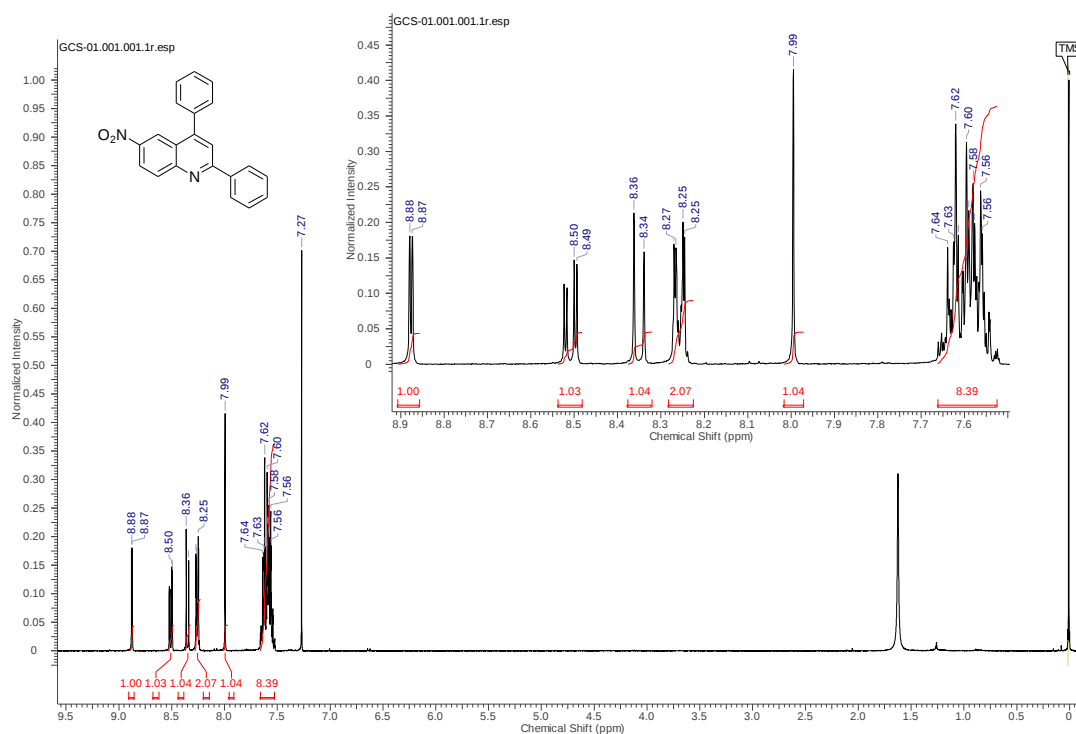
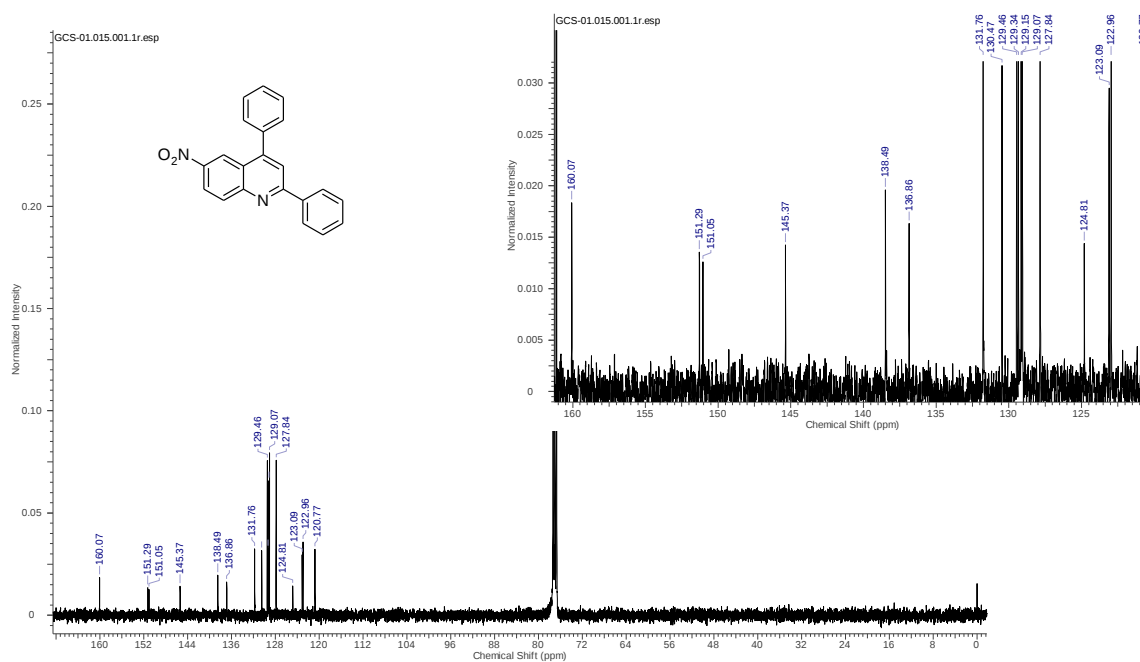
ZHANG, L.; WU, B.; ZHOU, Y.; XIA, J.; ZHOU, S.; WANG, S. Rare-Earth Metal Chlorides Catalyzed One-pot Syntheses of Quinolines under Solvent-free Microwave Irradiation Conditions. **Chinese Journal of Chemistry**, Shanghai, v. 31, n. 4, p. 465-471, 2013.

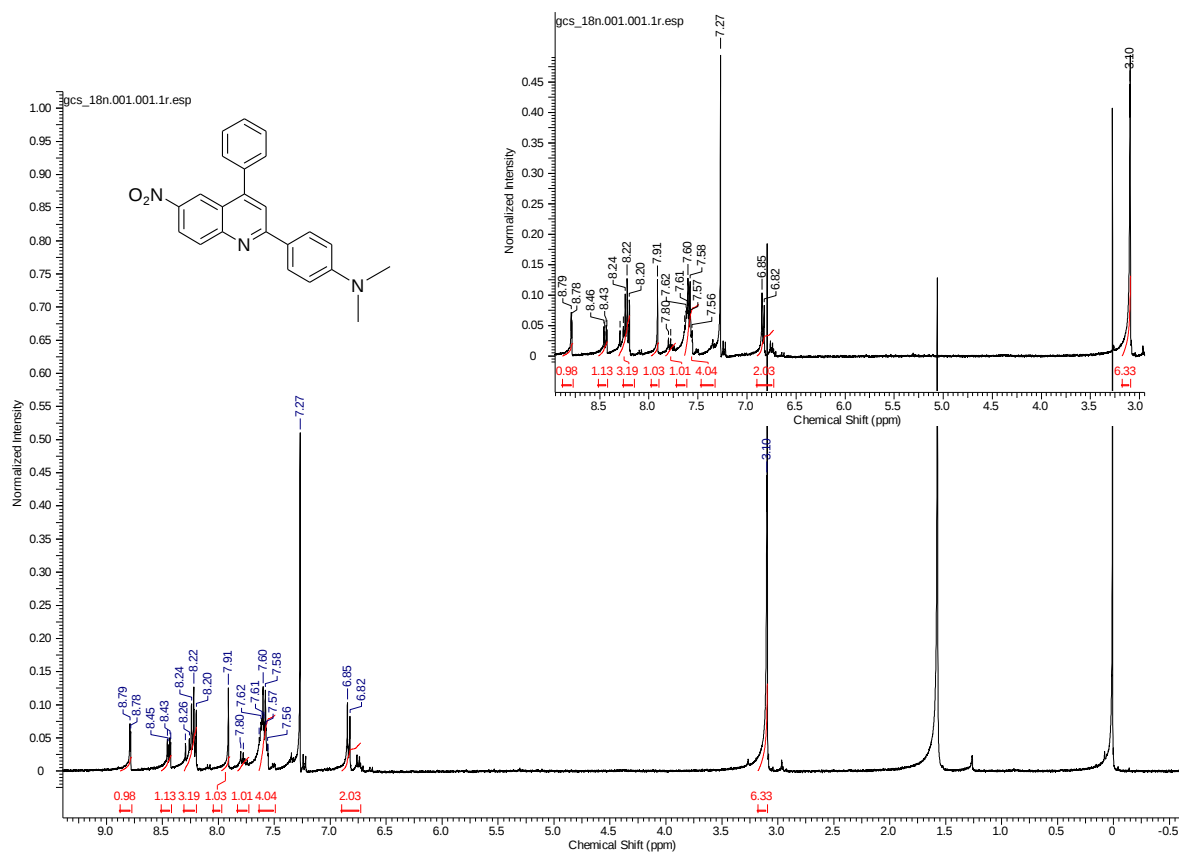
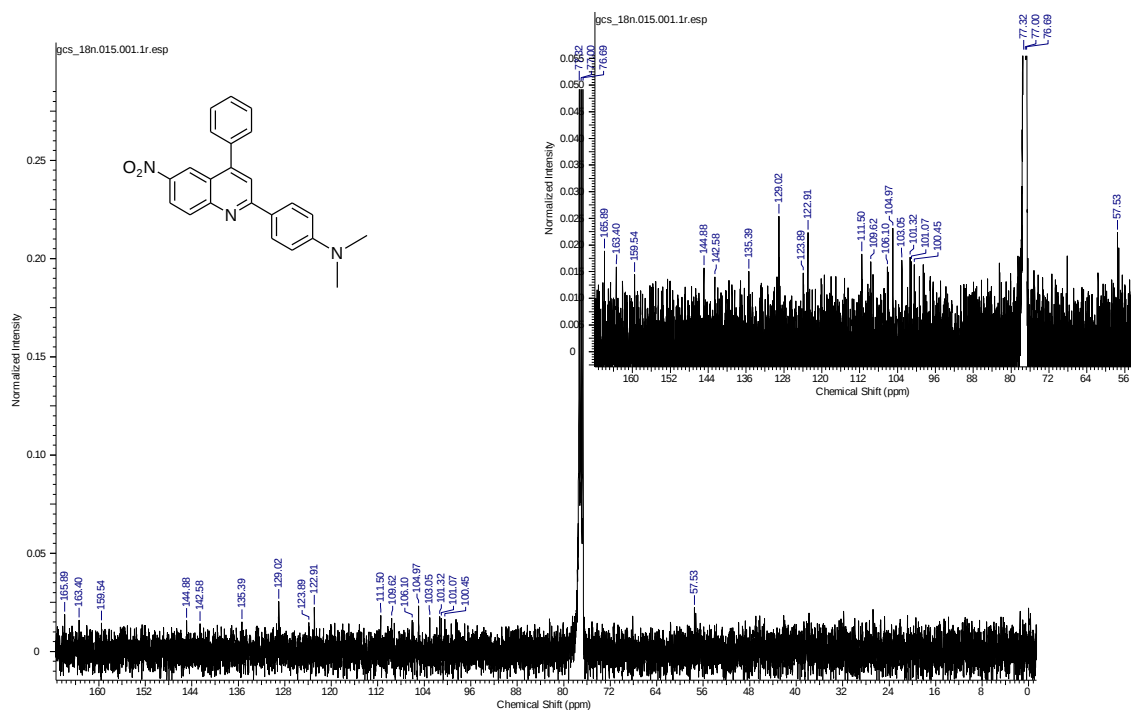
ZHANG, X.-L.; HU, Q.-S.; SHENG, S.-R.; XIAO, C.; CAIA, M.-Z. Microwave-assisted Friedländer synthesis of polysubstituted quinolines based on poly(ethylene glycol) bound acetoacetate. **Journal of the Chinese Chemical Society**, Taiwan, v.58, p.18-23, 2011.

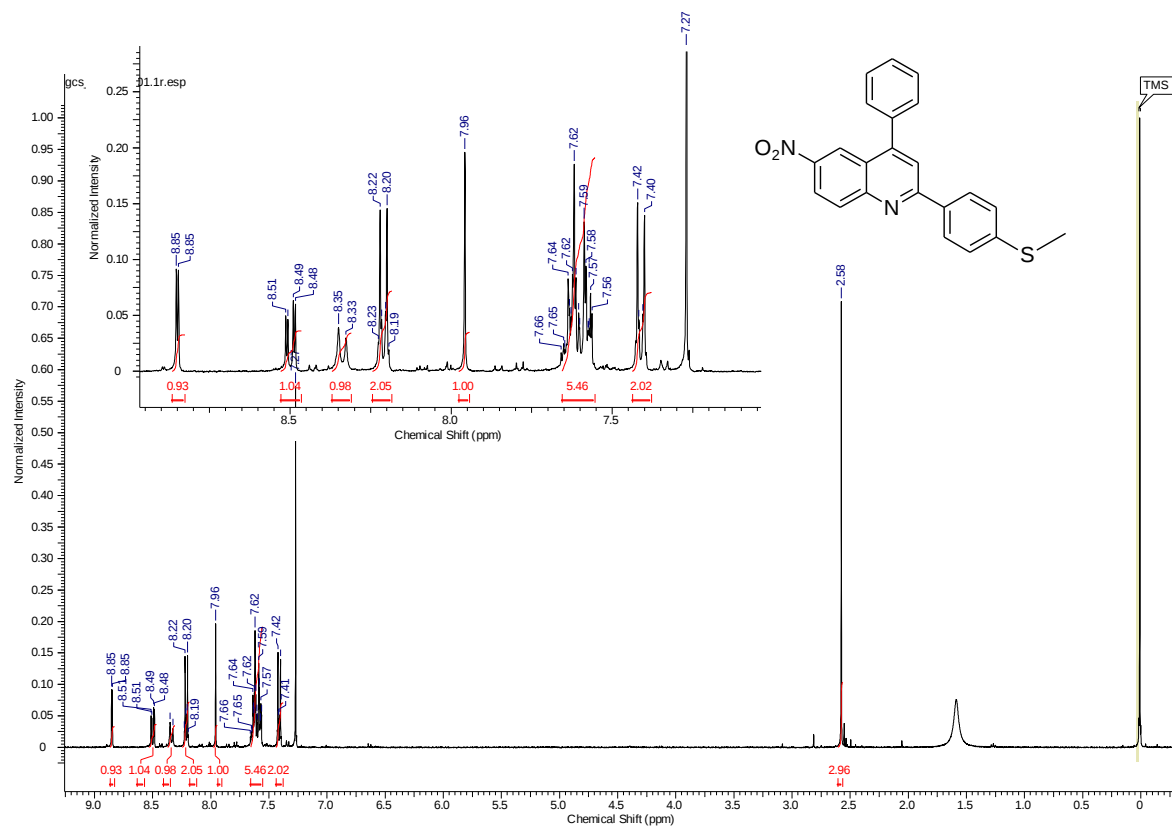
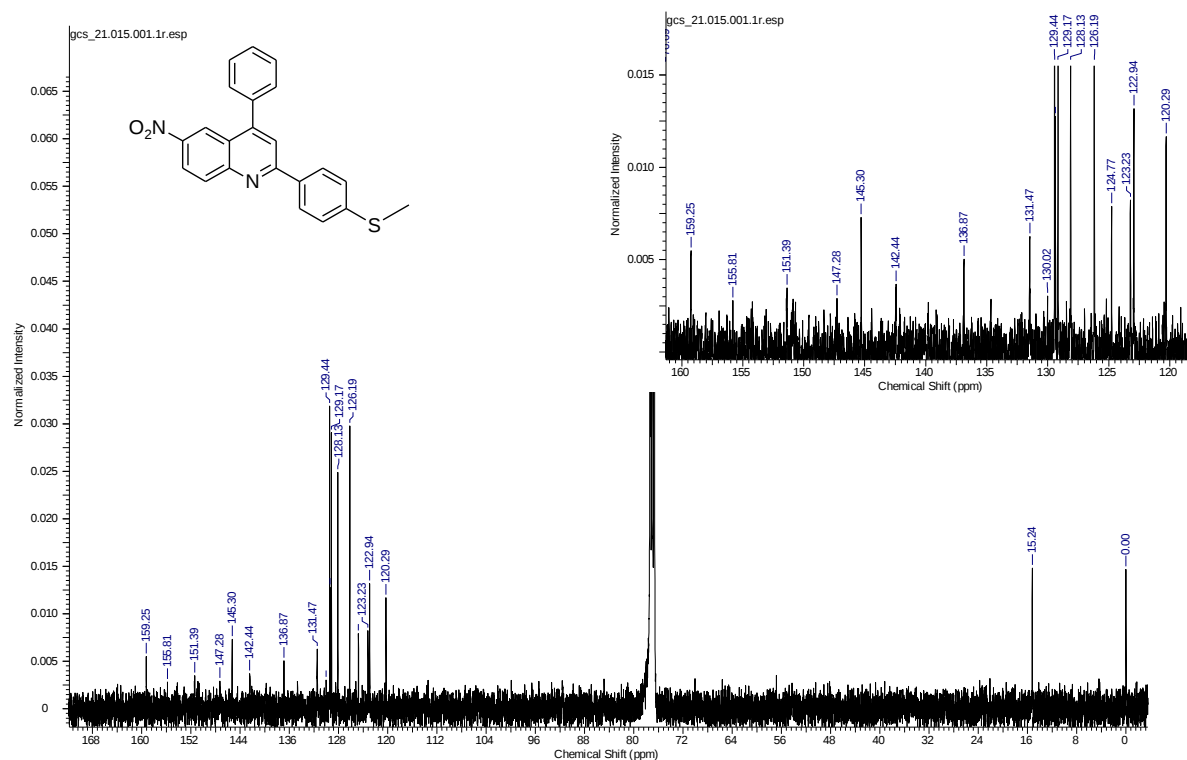
ZOLFIGOL, M. A.; SALEHI, P.; GHADERI, A.; SHIRI, M.A catalytic and green procedure for Friedländer quinoline synthesis in aqueous media. **Catalysis Communications**, Amsterdam, v.8, p.1214-1218, 2007.

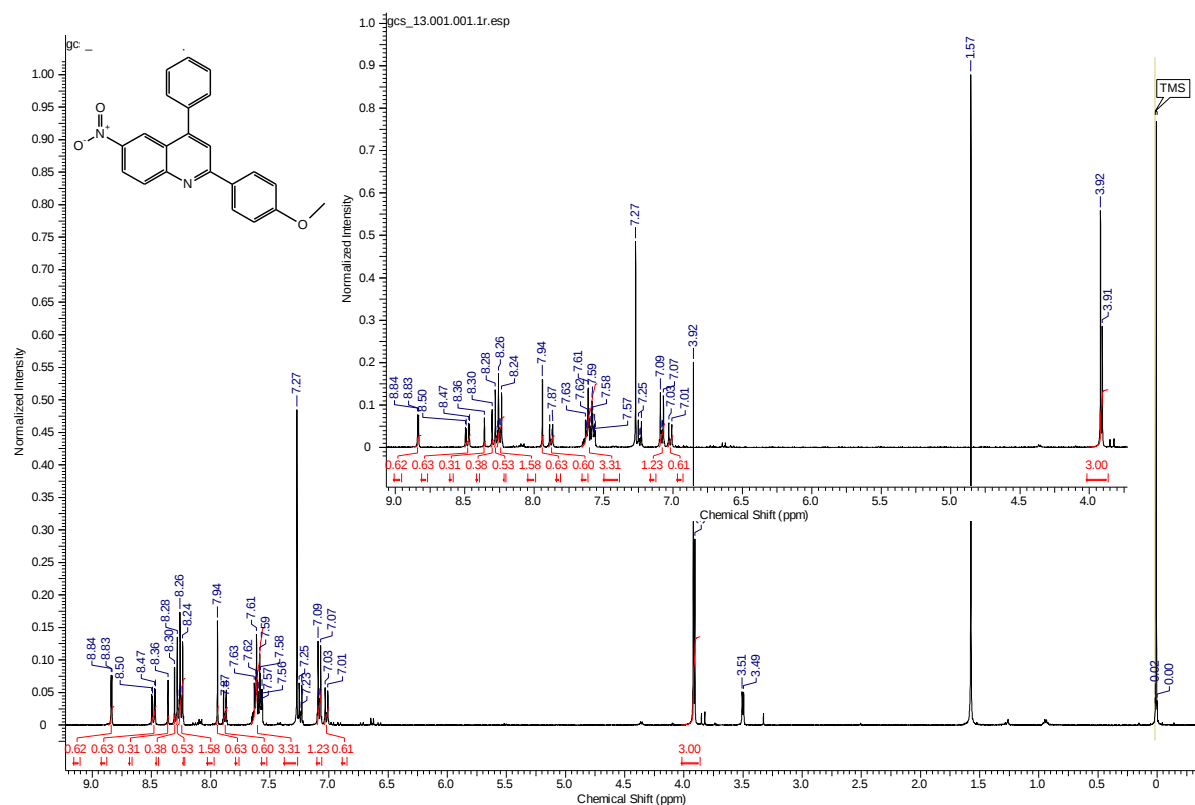
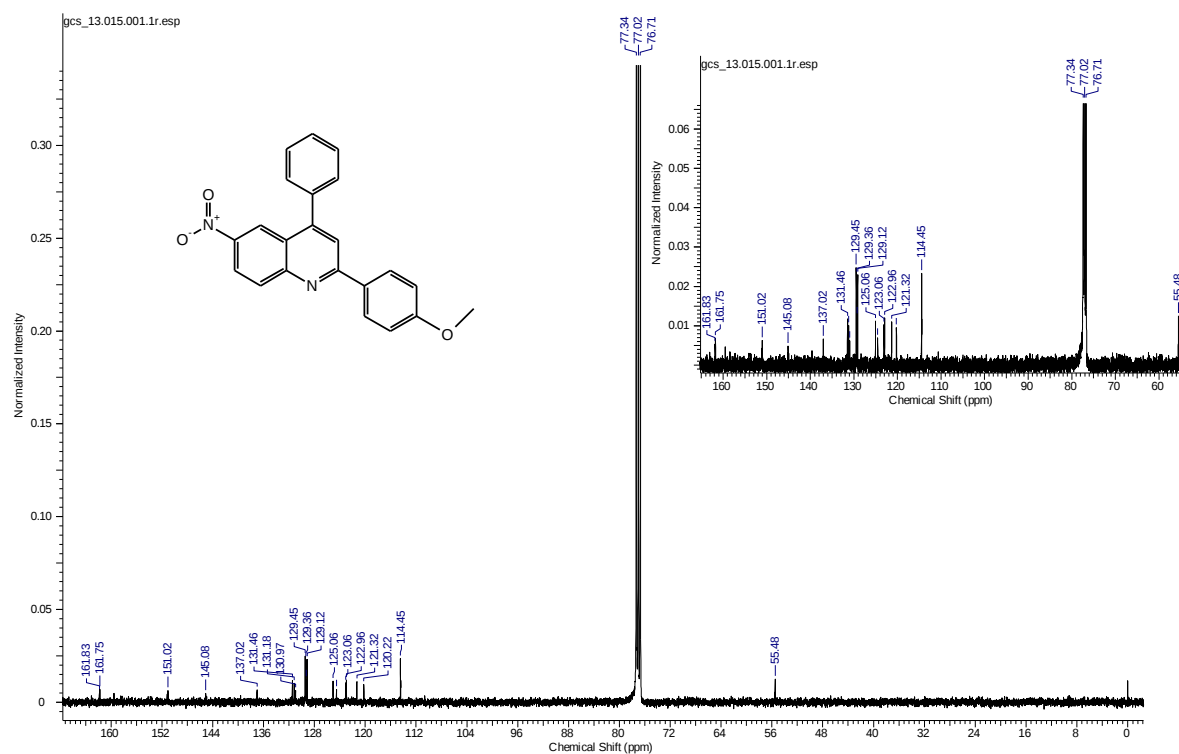
ZOLFIGOL, M. A.; SALEHI, P.; GHADERI, A.; SHIRI, M. Iodine-catalyzed Friedländer quinoline synthesis under solvent-free conditions. **Journal of the Chinese Chemical Society**, Taiwan, v.54, p.267-271, 2007.

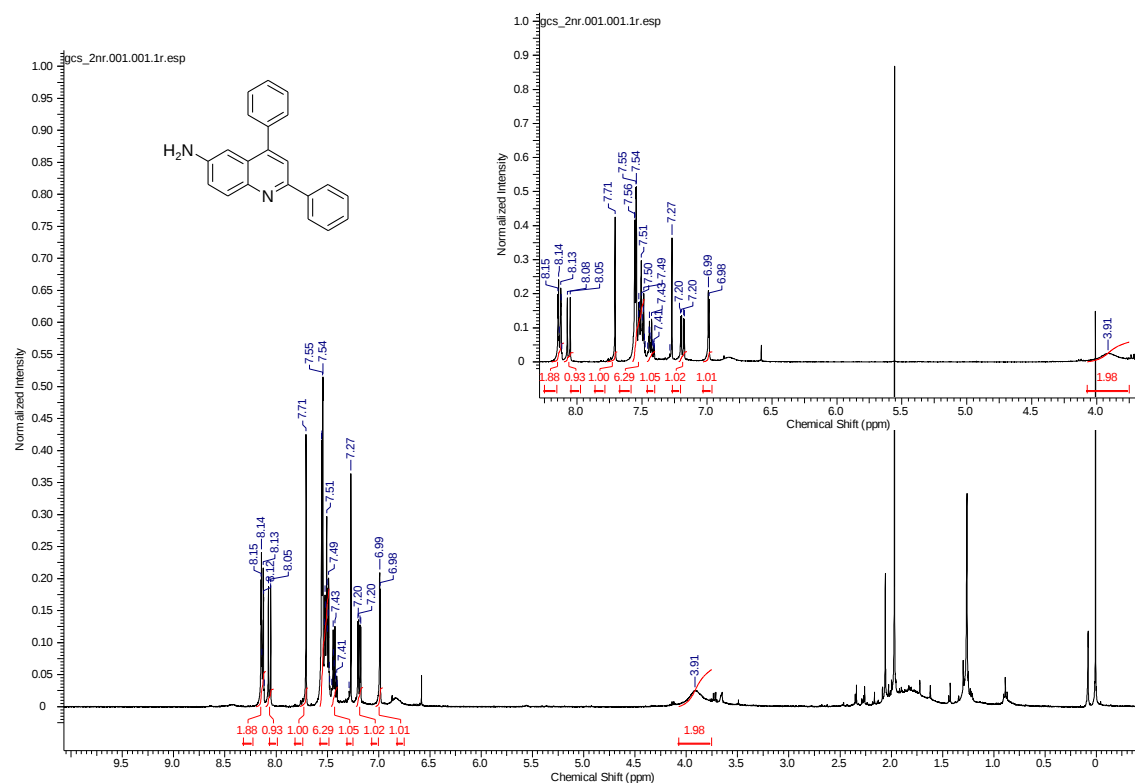
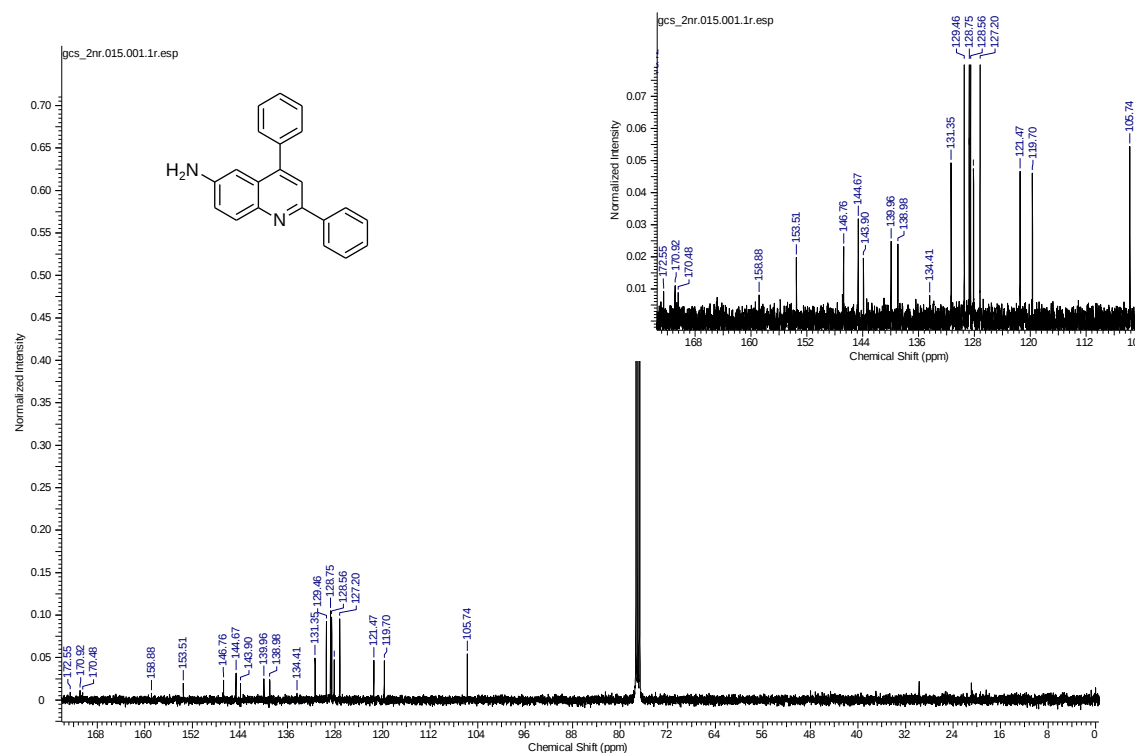
APÊNDICE

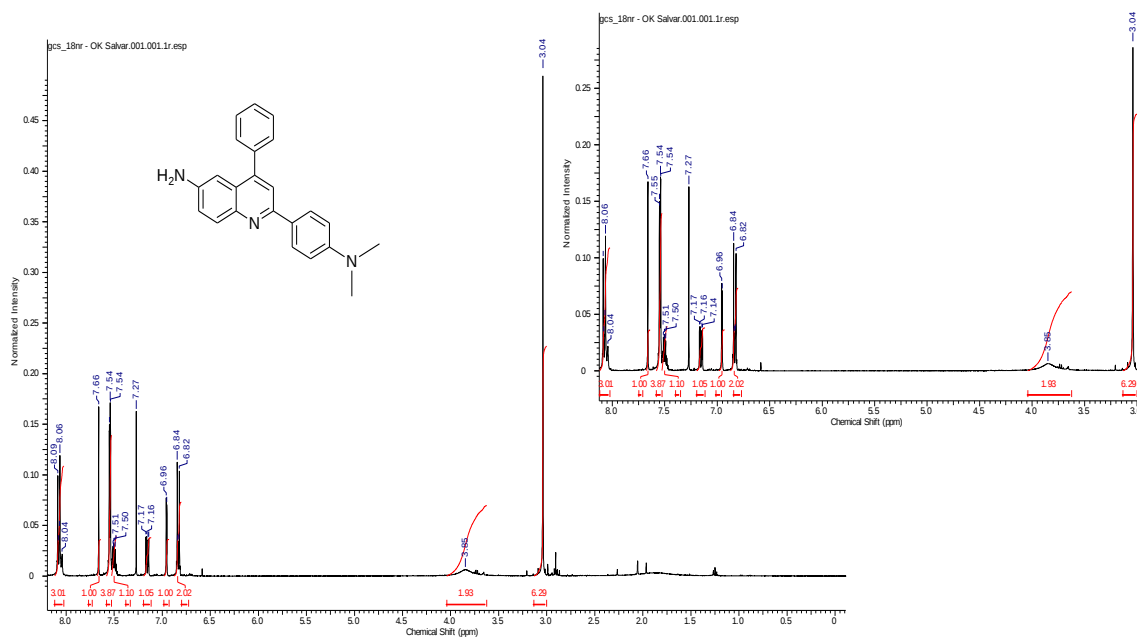
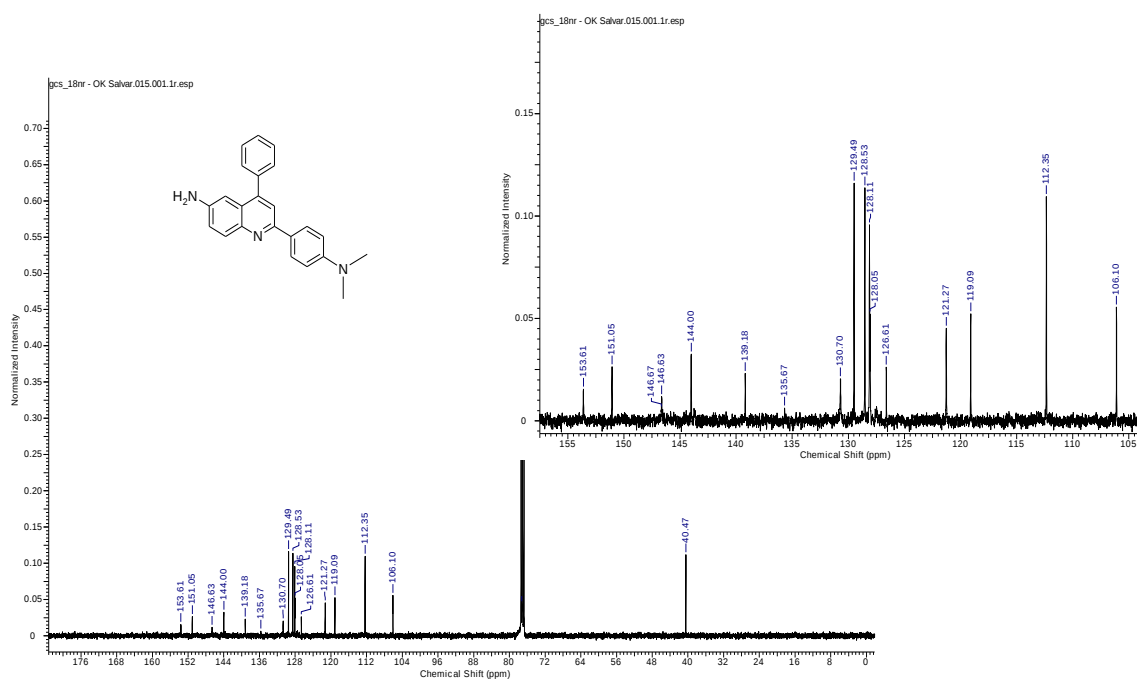
Espectro de RMN ^1H do compost 4aEspectro de RMN ^{13}C { ^1H } do composto 4a

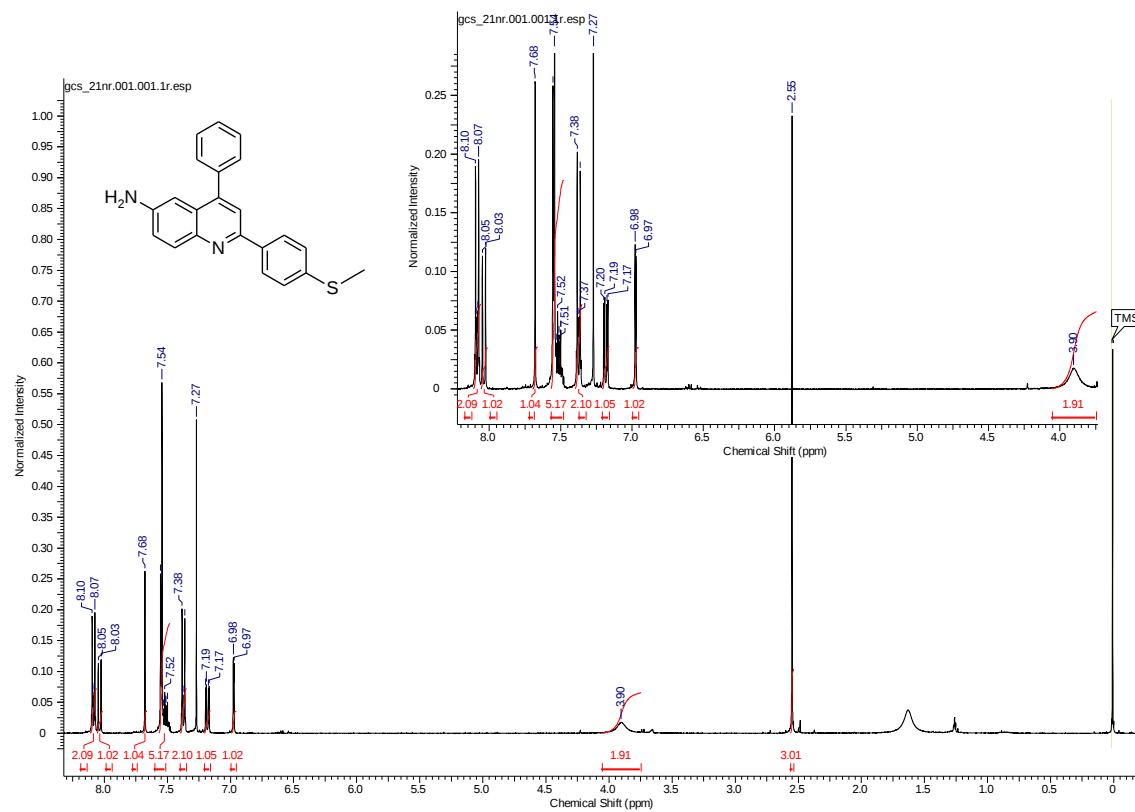
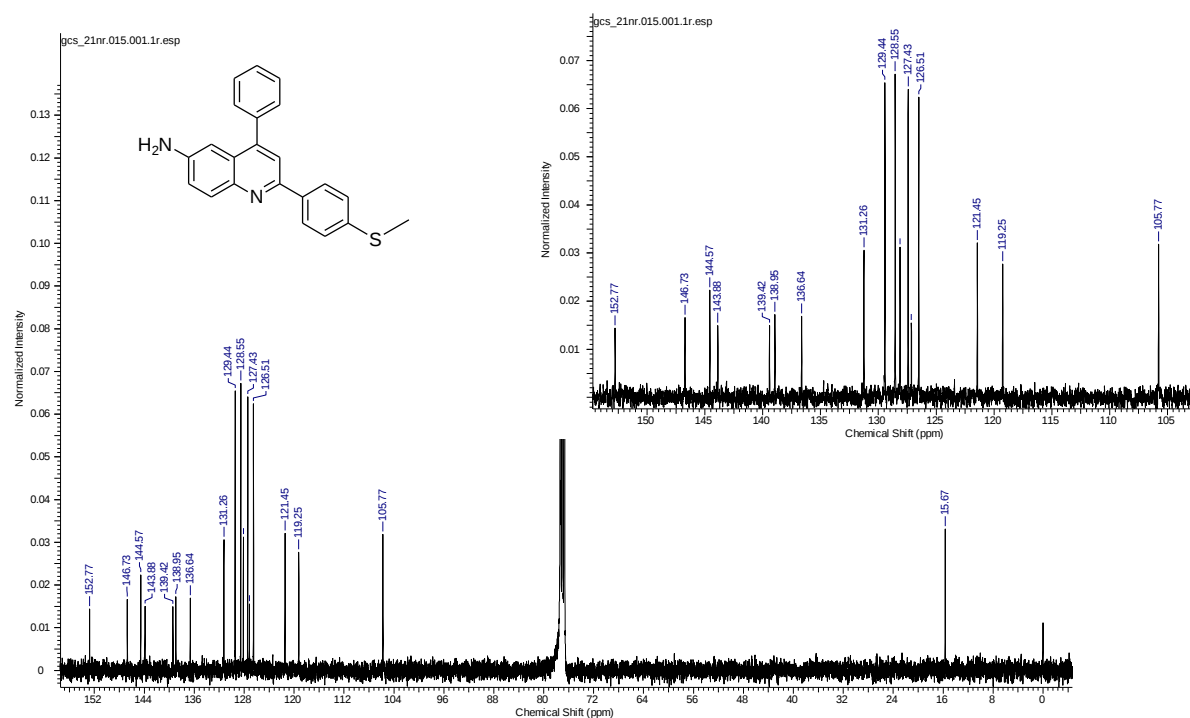
Espectro de RMN ^1H do composto 4bEspectro de RMN ^{13}C { ^1H } do composto 4b

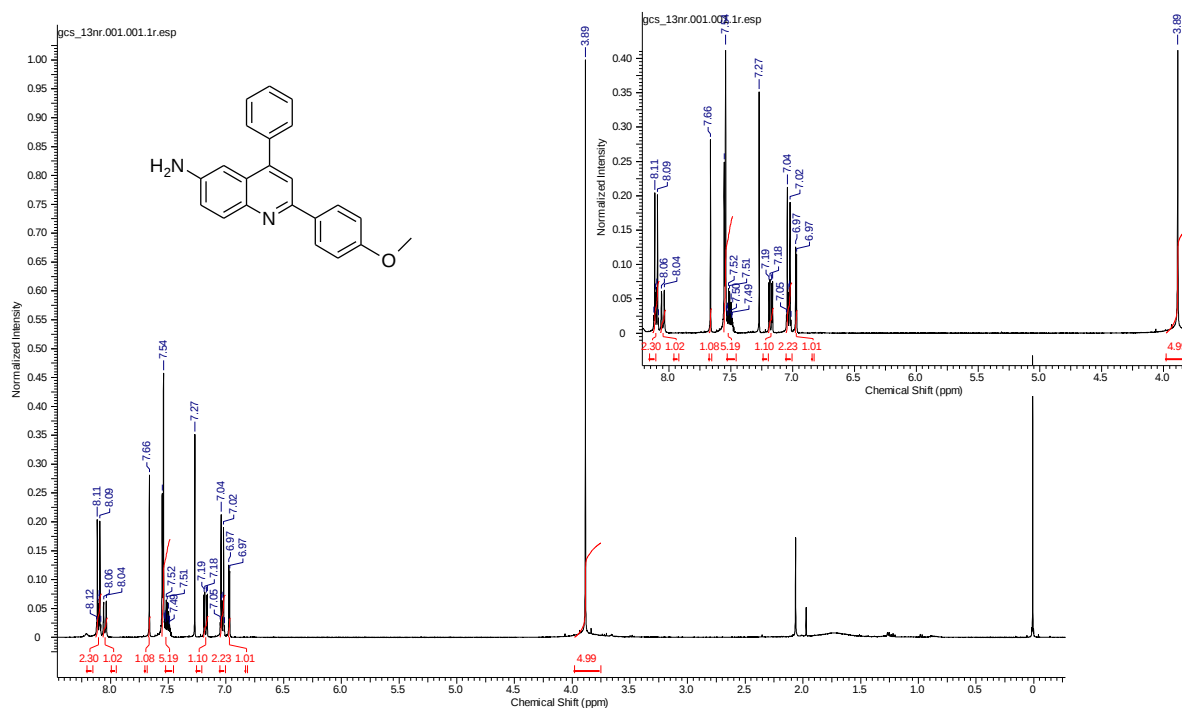
Espectro de RMN ^1H do composto 4cEspectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 4c

Espectro de RMN ^1H do composto 4dEspectro de RMN ^{13}C { ^1H } do composto 4d

Espectro de RMN ^1H do composto 5aEspectro de RMN ^{13}C { ^1H } do composto 5a

Espectro de RMN ^1H do composto 5bEspectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 5b

Espectro de RMN ^1H do composto 5cEspectro de RMN ^{13}C $\{^1\text{H}\}$ do composto 5c

Espectro de RMN ^1H do composto 5dEspectro de RMN ^{13}C { ^1H } do composto 5d