

UNESP – UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ARARAQUARA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO ELETROQUÍMICO E COMPUTACIONAL DE
INIBIDORES VOLÁTEIS DE CORROSÃO ADSORVIDOS SOBRE
O ZINCO**

DEIVER ALESSANDRO TEIXEIRA

DOUTORADO EM QUÍMICA

2014

DEIVER ALESSANDRO TEIXEIRA

**ESTUDO ELETROQUÍMICO E COMPUTACIONAL DE INIBIDORES VOLÁTEIS DE
CORROSÃO ADSORVIDOS SOBRE O ZINCO**

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, no âmbito do programa DINTER-CAPES com o Instituto Federal do Mato Grosso, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Dr. Cecílio Sadao Fugivara

Co-orientador: Dr. Sebastião Claudino da Silva

ARARAQUARA – SP

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

T266e	Teixeira, Deiver Alessandro Estudo eletroquímico e computacional de inibidores voláteis de corrosão adsorvidos sobre o zinco / Deiver Alessandro Teixeira. – Araraquara : [s.n], 2014 199 f. : il. Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química Orientador: Cecílio Sadao Fugivara Coorientador: Sebastião Claudino da Silva 1. Físico-química. 2. Espectroscopia de impedância. 3. Teoria do funcional da densidade. 4. Espectroscopia Raman. 5. Adsorção. I. Título.
-------	---

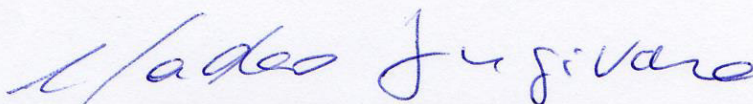
Elaboração: Diretoria Técnica de Biblioteca e Documentação do Instituto de Química de Araraquara
Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação

DEIVER ALESSANDRO TEIXEIRA

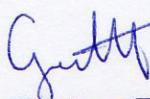
Tese apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, no âmbito do
Programa DINTER – CAPES com o Instituto
Federal do Mato Grosso, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Doutor
em Química.

Araraquara, 16 de setembro de 2014.

BANCA EXAMINADORA



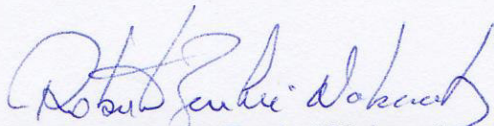
Prof. Dr. Cecilio Sadao Fugivara (Orientador)
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



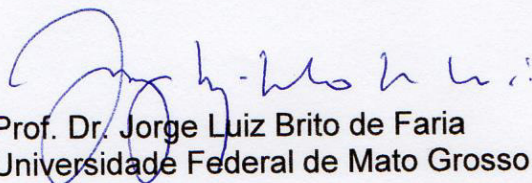
Prof. Dr. Gustavo Troiano Feliciano
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Prof. Dr. Elivelton Alves Ferreira
Universidade Federal Fluminense – UFF, Volta Redonda



Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP, Guaratinguetá



Prof. Dr. Jorge Luiz Brito de Faria
Universidade Federal de Mato Grosso – UFMT, Cuaibá

Deiver Alessandro Teixeira

Dados pessoais

Nome Deiver Alessandro Teixeira
Filiação Elza Teixeira Batista e Helio Barbosa Dornelas
Nascimento 02/11/1981 - Cuiabá/MT - Brasil

Endereço residencial Rua 201, Casa 13, Quadra 02
Tijucal – Cuiabá 78088-120, MT – Brasil
E-mail: deiver.teixeira@blv.ifmt.edu.br

Endereço profissional Instituto Federal de Mato Grosso, Campus Cuiabá - Bela Vista
Av. Juliano Costa Marques s/n
Bela Vista – Cuiabá 78050-560, MT - Brasil

Formação acadêmica/titulação

- 2010 - atual** Doutorando em Química.
Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, São Paulo, Brasil.
Título: Estudo eletroquímico e computacional de inibidores voláteis de corrosão adsorvidos sobre o zinco.
Orientador: Dr. Cecílio Sadao Fugivara
Bolsista do(a): Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
- 2006 - 2008** Mestrado em Física.
Universidade Federal de Mato Grosso, UFMT, Cuiabá, Brasil
Título: Estudo da estrutura isomeria conformacional e centros ativos do ácido isobrasiliênsico, Ano de obtenção: 2008
Orientador: Dr. Sebastião Claudino da Silva
Bolsista do(a): Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Mato Grosso
- 2001 - 2005** Graduação em Química Bacharelado.
Universidade Federal de Mato Grosso, UFMT, Cuiabá, Brasil
Título: Estudo da Estrutura, Isomeria Conformacional e Centros Ativos do Ácido Isobrasiliênsico
Orientador: Dr. Sebastião Claudino da Silva
Bolsista do(a): Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

Atuação profissional

- 1. Instituto Federal de Mato Grosso - IFMT**

Vínculo institucional

2010 - Atual Vínculo: Servidor público, Enquadramento funcional: Professor de Ensino Básico Técnico e Tecnológico, Carga horária: 40, Regime: Dedicação exclusiva

2. FACULDADE DE EDUCAÇÃO E MEIO AMBIENTE - FAEMA

Vínculo institucional

2008 - 2010 Vínculo: Celetista formal, Enquadramento funcional: Professor, Carga horária: 40. Regime: Dedicação Exclusiva

Trabalhos publicados em anais de eventos (resumo)

1. Teixeira, D. A.; Valente Jr, M. A. G.; Fugivara, C. S.; Benedetti, A. V.; Silva, S. C.; Noce, R. D. Estudo Teórico e Experimental de Inibidores de Corrosão no Eletrodo de Zinco em Solução com diferente pH. In: 17º Simpósio Brasileiro de Química Teórica, 2013, Angra dos Reis, RJ, Brasil.

2. Teixeira, D.A.; Maciel, E.N.; Silva, S.C.; Junior, N.P.S.; Gremião, M.P.D.; Castro, A.D. Estudo Teórico e Experimental da Formação de Complexo de Inclusão β -Ciclodextrina-Paracetamol. 52º Congresso Brasileiro de Química. 2012.

3. Teixeira, D. A.; Alves, J. A.; Santos, V. L.; Gerenciamento de resíduos sólidos através de uma proposta metodológica do programa 5S e P+L no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso, IFMT, Campus Bela Vista – Cuiabá-MT. 52º Congresso Brasileiro de Química. 2012

4. CLAUDINO, S., TEIXEIRA, D.A. Estudo conformacional e reatividade dos grupos funcionais do ácido isobrasiliênsico In: XXX ENCONTRO NACIONAL DE FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA, 2007, SÃO LOURENÇO, MG.

Estudo conformacional e reatividade dos grupos funcionais do ácido isobrasiliênsico. , 2007.

5. TEIXEIRA, Deiver Alessandro, CLAUDINO, S., LETICIA, Estudo da estrutura isomeria conformacional e centros ativos do ácido isobrasiliênsico In: Congresso Brasileiro de Química, 2006, Salvador.

XLVI Congresso brasileiro de química CBQ. , 2006.

6. TEIXEIRA, Deiver Alessandro, LETICIA,, CLAUDINO, S. Estudo Teórico da Reatividade da 6- (E)-2-(4-Hidroxifenil)Vinil-4-2H-Piran-2-Ona Via Cálculos Ab Initio DFT In: XLVI Congresso Brasileiro de Química - CBQ, 2006, Salvador - BA. Estudo Teórico da Reatividade da 6-(E)-2-(4-Hidroxifenil)Vinil-4-2H-Piran-2-Ona Via Cálculos Ab Initio DFT. , 2006.

7. TEIXEIRA, Deiver Alessandro
ESTUDO DA ESTRUTURA, ISOMERIA CONFORMACIONAL E CENTROS ATIVOS DO
ÁCIDO ISOBRASILÊNSICO In: XIII Encontro de iniciação científica, 2004, CUIABÁ.
ANAIS DO XIII Encontro de iniciação científica. CUIABÁ - MT: EDITORA DA UFMT, 2004.

8. TEIXEIRA, Deiver Alessandro, SILVA, Débora Delatore da
MERCÚRIO EM PEIXES DO PANTANAL: NÍVEIS DE MERCÚRIO NOS PEIXES DE
IMPORTÂNCIA COMERCIAL In: XII Encontro de iniciação científica, 2004, Cuiaba - MT.
ANAIS do XII Encontro de iniciação científica. CUIABÁ - MT: EDITORA DA UFMT, 2004.
v.único. p.77 - 77

Artigos completos publicados em periódicos

1. Teixeira, D. A., Valente Jr, M. A. G., Fugivara, C. S., Benedetti, A. V., Silva, S. C.,
Feliciano, G. T. Experimental and theoretical studies of volatile corrosion inhibitors
adsorption on zinc electrode. Journal of the Brazilian Chemical Society. 2014, submetido.

Dedico esse trabalho a minha amada mãe Elza que, sem reservas, se dedicou a mim. Ensinou-me os primeiros passos da vida, a perseverar, a amar, a viver.

A minha esposa Vanessa que em todos os momentos já vividos tem sido uma grande companheira incentivadora, demonstrando muito carinho e sobretudo amor.

Aos meus filhos Dylan e Dafne que mesmo pequeno, como o Dylan, e na barriga da mãe, a Dafne, tem me dado muitas alegrias e novos sentidos de vida, e isso experimento todo os dias.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelas inúmeras oportunidades e acompanhamento durante a minha vida.

A minha família por todo apoio e incentivo, em especial esposa, filhos, mãe, padrasto, irmã, sogro, sogra e cunhada.

Ao Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara pelas discussões, amizade, paciência e ensinamentos.

Ao Prof. Dr. Assis Vicente Benedetti pelo convite para fazer parte do grupo de pesquisa e também pelas contribuições científicas significativas.

Ao Prof. Dr. Sebastião Claudino da Silva pelos ensinamentos e amizade.

Ao colega Ms. Marco Antônio Valente Jr. pelo auxílio nas medidas experimentais e discussões científicas.

Ao Prof. Dr. Gustavo Troiano Feliciano pelas discussões e contribuições teóricas.

Ao Prof. Dr. Valder Freire por contribuições científicas.

Ao Prof. Dr. David Lima Azevedo por contribuições científicas.

Aos funcionários da seção de pós-graduação Célia, Wennia, Sandra, Ana Paula e Cíntia.

Aos colegas de laboratório do grupo de eletroquímica de materiais

Aos servidores do GRID-UNESP pelo apoio técnico na plataforma de cálculos.

**“O único lugar onde o sucesso vem
antes do trabalho é no dicionário.”
(Albert Einstein)**

RESUMO

O presente estudo avaliou inibidores voláteis de corrosão (VCI) do grupo amino, mais especificamente a etanolamina, ciclohexilamina, dicitclohexilamina e seus respectivos sais benzoatos e caprilatos, para a prevenção de processos corrosivos na superfície metálica do zinco. Para tanto foram utilizados métodos computacionais em modelagem molecular, experimentais por medida de potencial em circuito aberto, espectroscopia de impedância eletroquímica, testes em câmara úmida segundo normas internacionais e microscopia eletrônica de varredura. Por modelagem molecular, os VCIs foram avaliados quanto à estrutura molecular e interação com as superfícies dos metais em nível quântico e pela metodologia *ON/OM* (QM/MM). Em ensaios eletroquímicos, a eficiência de inibição dos VCI foi avaliada pela medida do potencial em circuito aberto e pela resistência a polarização em concentrações variadas de VCI, o que permitiu também a obtenção das isotermas de adsorção. As comparações entre cálculos teóricos e medidas experimentais permitiram indicar o VCI mais promissor e entender, pelo menos em parte, seu mecanismo de reação.

Palavras-chave: Inibidor volátil de corrosão, teoria do funcional da densidade, espectroscopia de impedância eletroquímica, câmara úmida.

ABSTRACT

This study evaluated volatile corrosion inhibitors (VCI) of the amino group, more specifically ethanolamine, cyclohexylamine and dicyclohexylamine, and their benzoates and caprylates salts to prevent corrosion processes on the zinc surface. For this, computational methods in molecular modeling, and experimental methods such as open circuit potential measurements, electrochemical impedance spectroscopy, tests in humid chamber according to international standards and scanning electron microscopy were used. By molecular modeling, VCIs were evaluated regarding the molecular structure and interaction with the metals surfaces in quantum level and by the ONIOM methodology (QM / MM). In electrochemical tests, the efficiency of inhibition of the VCI was evaluated by measuring the open circuit potential, the polarization resistance at various VCI concentrations, which also enabled to obtain the adsorption isotherms. The comparisons between theoretical calculations and experimental measurements allowed indicating the most promising VCI and understanding, at least partly, its reaction mechanism.

Keywords: Volatile Corrosion Inhibitor, density functional theory, electrochemical impedance spectroscopy, humid chamber.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema representativo da corrosão na interface do zinco e/ou óxido de zinco (Bernard <i>et al.</i> , 1995a). $\alpha\text{Zn(OH)}_2$ é a forma amorfa e $\beta\text{Zn(OH)}_2$, forma cristalina.....	35
Figura 2 – Esquema do mecanismo de inibição de um inibidor (Balezin, 1966).....	39
Figura 3 – Representação esquemática de elementos de um circuito elétrico.	43
Figura 4 – Representação esquemática de um elemento composto. a) subcircuito interno em paralelo. b) com um subcircuito em série. Linhas sólidas representam os elementos simples, linhas tracejadas representamos elementos compostos.	44
Figura 5 – Diagrama de Nyquist	45
Figura 6 – Diagrama de BODE	46
Figura 7 – Circuito equivalente	47
Figura 8 – Curva de energia potencial para interações entre átomos/moléculas.	50
Figura 9 – Distribuição energética dos orbitais atômicos e orbitais moleculares no núcleo dos átomos.	53
Figura 10 – Orbitais atômicos 1s sobrepostos para formação de orbitais moleculares.	55
Figura 11 – Representação gráfica do formato STO e GTO.....	60
Figura 12 – Interação da luz com a matéria e os tipos de espalhamento (a). Espalhamento Stokes (b), espalhamento Rayleigh (c) e espalhamento anti-stokes (d).	67
Figura 13 – Sistema com três átomos interligados.	68
Figura 14 – Variações nas posições dos átomos	69
Figura 15 – Movimento translacional.	70
Figura 16 – Movimento de rotação. Dois movimentos para molécula linear (a) e três para não linear (b).	71
Figura 17 – Esquema de programação de temperatura para o teste de câmara úmida segundo norma IEC 68-2-30 (Comission, 1980).....	78
Figura 18 – Zinco metálico imerso em solução de NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ na ausência e presença de VCI em concentração de $5 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$	79
Figura 19 – Esferas, cores e tamanhos diferentes dos átomos pertencentes aos VCI e superfícies.	82
Figura 20 – Cores atribuídas aos VCI para auxílio no entendimento dos gráficos.....	82

Figura 21 – Gráfico obtido utilizando o programa <i>MarvinSketch</i> (CHEAXON, 2013) para encontrar a relação entre as porcentagens das espécies e pHs. a) Aminas em estudo; b) ácido benzóico e ácido caprílico.	84
Figura 22 – Curva potencial para a formação de sais de benzoato e caprilato. a) benzoato de etanolamina, benzoato de ciclohexilamina e benzoato de dicitclohexilamina; b) caprilato de etanolamina, caprilato de ciclohexilamina e caprilato de dicitclohexilamina.	85
Figura 23 – Ciclohexilamina. Disposição espacial e orbitais moleculares de fronteira. a) estrutura química; b) orbital HOMO; c) orbital LUMO; d) interação HOMO/superfície do zinco; e) interação LUMO/superfície do zinco; f) interação HOMO/superfície do óxido de zinco; g) interação LUMO/superfície do óxido de zinco.	87
Figura 24 – Dicitclohexilamina. Disposição espacial e orbitais moleculares de fronteira. a) estrutura química; b) orbital HOMO; c) orbital LUMO; d) interação HOMO/superfície do zinco; e) interação LUMO/superfície do zinco; f) interação HOMO/superfície do óxido de zinco; g) interação LUMO/superfície do óxido de zinco.	88
Figura 25 – Etanolamina. Disposição espacial e orbitais moleculares de fronteira. a) estrutura química; b) orbital HOMO; c) orbital LUMO; d) interação HOMO/superfície do zinco; e) interação LUMO/superfície do zinco; f) interação HOMO/superfície do óxido de zinco; g) interação LUMO/superfície do óxido de zinco.	89
Figura 26 – Benzoato de ciclohexilamina. Disposição espacial e orbitais moleculares de fronteira. a) estrutura química; b) orbital HOMO; c) orbital LUMO; d) interação HOMO/superfície do zinco; e) interação LUMO/superfície do zinco; f) interação HOMO/superfície do óxido de zinco; g) interação LUMO/superfície do óxido de zinco.	90
Figura 27 – Benzoato de dicitclohexilamina. Disposição espacial e orbitais moleculares de fronteira. a) estrutura química; b) orbital HOMO; c) orbital LUMO; d) interação HOMO/superfície do zinco; e) interação LUMO/superfície do zinco; f) interação HOMO/superfície do óxido de zinco; g) interação LUMO/superfície do óxido de zinco.	91
Figura 28 – Benzoato de etanolamina. Disposição espacial, orbitais moleculares de fronteira. a) estrutura química; b) orbital HOMO; c) orbital LUMO; d) interação HOMO/superfície do zinco; e) interação LUMO/superfície do zinco; f) interação HOMO/superfície do óxido de zinco; g) interação LUMO/superfície do óxido de zinco.	92
Figura 29 – Caprilato de ciclohexilamina. Disposição espacial, orbitais moleculares de fronteira. a) estrutura química; b) orbital HOMO; c) orbital LUMO; d) interação	

HOMO/superfície do zinco; e) interação LUMO/superfície do zinco; f) interação HOMO/superfície do óxido de zinco; g) interação LUMO/superfície do óxido de zinco.	93
Figura 30 – Caprilato de diciclohexilamina. Disposição espacial, orbitais moleculares de fronteira. a) estrutura química; b) orbital HOMO; c) orbital LUMO; d) interação HOMO/superfície do zinco; e) interação LUMO/superfície do zinco; f) interação HOMO/superfície do óxido de zinco; g) interação LUMO/superfície do óxido de zinco.	94
Figura 31 – Caprilato de etanolamina. Disposição espacial, orbitais moleculares de fronteira. a) estrutura química; b) orbital HOMO; c) orbital LUMO; d) interação HOMO/superfície do zinco; e) interação LUMO/superfície do zinco; f) interação HOMO/superfície do óxido de zinco; g) interação LUMO/superfície do óxido de zinco.	95
Figura 32 – Gap de energias dos orbitais de fronteira dos VCI	97
Figura 33 – Estado de mínima energia na interação entre os VCI e superfície do zinco.	101
Figura 34 – Estado de mínimo de energia na interação entre os VCI e superfície do óxido zinco.	102
Figura 35 – Scan e somatório das cargas de Mulliken para os VCI na superfície do zinco. a) CHA; b) DCHA e c) ETA.....	104
Figura 36 – Scan e somatório das cargas de Mulliken para o VCI na superfície do zinco. a) BCHA; b) BDCHA e c) BETA.....	104
Figura 37 – Scan e somatório das cargas de Mulliken para o VCI na superfície do zinco. a) CCHA; b) CDCHA e c) CETA	105
Figura 38 – Scan e somatório das cargas de Mulliken para o VCI na superfície do óxido de zinco. a) CHA; b) DCHA e c) ETA	105
Figura 39 – Scan e somatório das cargas de Mulliken para o VCI na superfície do óxido de zinco. a) BCHA; b) BDCHA e c) BETA	106
Figura 40 – Scan e somatório das cargas de Mulliken para o VCI na superfície do óxido de zinco. a) CCHA; b) CDCHA e c) CETA.....	106
Figura 41 - Formação do filme de CHA sobre a superfície do zinco vista horizontal (a) e vertical (b)	113
Figura 42 - - Formação do filme de DCHA sobre a superfície do zinco vista horizontal (a) e vertical (b)	114
Figura 43 - - Formação do filme de ETA sobre a superfície do zinco vista horizontal (a) e vertical (b)	115

Figura 44 - - Formação do filme de BCHA sobre a superfície do zinco vista horizontal (a) e vertical (b)	116
Figura 45 - Formação do filme de BDCHA sobre a superfície do zinco vista horizontal (a) e vertical (b)	117
Figura 46 - Formação do filme de BETA sobre a superfície do zinco vista horizontal (a) e vertical (b)	118
Figura 47 - Formação do filme de CCHA sobre a superfície do zinco vista horizontal (a) e vertical (b)	118
Figura 48 - Formação do filme de CDCHA sobre a superfície do zinco vista horizontal (a) e vertical (b).	120
Figura 49 - Formação do filme de CETA sobre a superfície do zinco vista horizontal (a) e vertical (b).	120
Figura 50 – Energia média de interação lateral para os VCI na superfície do zinco.....	123
Figura 51 - Energia média de interação vertical para os VCI na superfície do zinco.	124
Figura 52 – Potencial em circuito aberto para o eletrodo de zinco em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ pH 6,5 (1), e pH11 sem inibidor(2) e com 5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ de VCI ETA (3); CHA (4) e DCHA (6).	126
Figura 53 – Espectro Raman para a superfície do zinco após imersão em solução de NaCl 0.1 mol L ⁻¹ pH 6,5 (a) e pH 11 (b).	128
Figura 54 – Espectro Raman para a superfície do zinco após imersão em solução de NaCl 0.1 mol L ⁻¹ com a presença de CHA (a), DCHA (b) e ETA (c).	129
Figura 55 – Potencial de circuito aberto para o eletrodo de zinco em solução aquosa de NaCl de 0,1 mol L ⁻¹ pH 6,5 (1) na presença dos VCI BCHA (a), BDCHA (b), BETA (c), CCHA (d), CDCHA (e) e CETA (f), nas concentrações / 10 ⁻³ mol L ⁻¹ : 2,5(1), 5 (2), 10(3), 15(4), 5 (1*) e 7,5 (2*).	131
Figura 56 – Diagrama de impedância, Nyquist (a) e BODE (b), do zinco contendo NaCl 0,1 mol L ⁻¹ (pH 6,5 e pH 11) na presença e ausência de VCIs (CHA, DCHA e ETA) em concentração de 5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ . (■) experimental; (—) ajuste linear.....	133
Figura 57 – Diagrama de impedância (Nyquist) do zinco contendo NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ na presença dos VCI BCHA (a), BDCHA (b), BETA (c), nas concentrações / 10 ⁻³ mol L ⁻¹ : 2,5(◇), 5 (Δ), 10 (○), 15 (□), 5 (◇) (exclusivo ao BETA) e 7,5 (Δ) (exclusivo ao BETA). (—) ajuste linear.	134

Figura 58 – Diagrama de impedância (Nyquist) do zinco contendo NaCl 0,1 mol.L ⁻¹ na presença dos VCI CCHA (a), CDCHA (b) e CETA (c), nas concentrações / 10 ⁻³ mol L ⁻¹ : 2,5(◇), 5 (Δ), 10 (○), 15 (□), 5 (◇). (–) ajuste linear.	135
Figura 59 – Diagramas de Bode, do zinco contendo NaCl 0,1 mol L ⁻¹ na presença dos VCI BCHA (a), BDCHA (b), BETA (c), nas concentrações / 10 ⁻³ mol L ⁻¹ : 2,5 (◇), 5 (Δ), 10 (○), 15 (□), 5 (◇) (exclusivo ao BETA) e 7,5 (Δ) (exclusivo ao BETA). (–) ajuste linear.	137
Figura 60 – Diagramas de Bode, do zinco contendo NaCl 0,1 mol L ⁻¹ na presença dos VCI CCHA (a), CDCHA (b) e CETA (c), nas concentrações / 10 ⁻³ mol L ⁻¹ : 2,5 (◇), 5 (Δ), 10 (○), 15 (□). (–) ajuste linear.....	138
Figura 61 – Esquema representativo da superfície do zinco (a) sofrendo interação com: a camada de óxido de zinco (b); camada de óxido de zinco + água + íons cloreto (c); filme protetor de VCI + água + íons cloreto (d);camada de óxido de zinco + filme protetor de VCI + água + íons cloreto (e).....	144
Figura 62 – Circuitos equivalentes.....	146
Figura 63 – Isotermas de Langmuir dos VCI à base de benzoato e caprilato ao eletrodo de zinco.	152
Figura 64 – Isotermas de Temkin dos VCI à base de benzoato e caprilato ao eletrodo de zinco.	153
Figura 65 – Isotermas de Frumkin dos VCI à base de benzoato e caprilato ao eletrodo de zinco.	154
Figura 66 – Relação entre valores de R _{pol} experimental e calculado para os sais de benzoato obtidos pelo modelo de regressão linear.	157
Figura 67 - Relação entre valores de R _{pol} experimental e calculado para os sais de caprilato obtidos pelo modelo de regressão linear.....	158
Figura 68 – Micrografias da superfície do zinco após 15 dias imerso em solução de NaCl 0,1 mol L ⁻¹ na presença e ausência dos inibidores em concentração de 5 x 10 ⁻³ mol L ⁻¹ . Pós-polimento (a); NaCl, pH 6,5 (b); NaCl pH 11 (c); NaCl+CHA (d); NaCl+DCHA (e); NaCl+ETA (f); NaCl+BCHA (g); NaCl+BDCHA (h); NaCl+BETA (i); NaCl+CCHA (j); NaCl+CDCHA (l); NaCl+CETA (m). Magnitude: 5000x.....	160
Figura 69 – Espectros de EDXS de depósitos sobre a superfície do zinco após imersão em solução na presença e ausência de VCI.....	161

Figura 70 – Micrografias da superfície do zinco após condicionamento em câmara úmida por 7 dias na ausência e presença dos VCI: a) Após o polimento; b) sem inibidor; c) CHA; d) DCHA; e) ETA; f) BCHA; g) BDCHA; h) BETA; i)CCHA; j)CDCHA; l)CETA. Magnitude de 80x.	163
Figura 71 - Sobreposição de espectros teórico e experimental Raman para os VCI: a) CHA; b) DCHA e c) ETA.	168
Figura 72 - Relação linear entre número de onda experimental e teórico para os VCI: a) CHA; b) DCHA e c) ETA.	169
Figura 73- Deslocamentos atômicos para a CHA correspondentes aos modos: a) 782 cm ⁻¹ e b) 3308 cm ⁻¹	170
Figura 74 - Deslocamentos atômicos para DCHA correspondentes aos modos: a) 789 cm ⁻¹ ; b) 845 cm ⁻¹ e c) 3308 cm ⁻¹	171
Figura 75- Deslocamentos atômicos para ETA correspondentes aos modos: a) 871 cm ⁻¹ ; b) 1602 cm ⁻¹ e c) 3299 cm ⁻¹	171
Figura 76 - Sobreposição de espectros teórico e experimental Raman para os VCI: a) BCHA; b) BDCHA e c) BETA.	173
Figura 77 - Relação linear entre número de onda experimental e teórico para os VCI: a) BCHA; b) BDCHA e c) BETA.	174
Figura 78 - Deslocamentos atômicos para BCHA correspondentes aos modos: a) 781 cm ⁻¹ ; b) 1002 cm ⁻¹ e c) 3479 cm ⁻¹	175
Figura 79 - Deslocamentos atômicos para BDCHA correspondentes aos modos: a) 798 cm ⁻¹ e b) 1002 cm ⁻¹	176
Figura 80 - Deslocamentos atômicos para BETA correspondentes aos modos: a) 877 cm ⁻¹ e b) 1002 cm ⁻¹	176
Figura 81 - Sobreposição de espectros teórico e experimental Raman para os VCI: a) CCHA; b) CDCHA e c) CETA.	178
Figura 82 - Relação linear entre número de onda experimental e teórico para os VCI: a) CCHA; b) CDCHA e c) CETA.	179
Figura 83 - Deslocamentos atômicos para CCHA correspondentes aos modos: a) 786 cm ⁻¹ e b) 1304 cm ⁻¹	180
Figura 84 - Deslocamentos atômicos para CDCHA correspondentes aos modos: a) 786 cm ⁻¹ e b) 1304 cm ⁻¹	181

Figura 85 - Deslocamentos atômicos para CETA correspondentes aos modos: a) 870 cm^{-1} e b) 1306 cm^{-1}	181
Figura 86: Espectro RAMAN na superfície do zinco após 21 dias de imersão em solução com presença e ausência. BCHA (a), BDCHA (b) e BETA (c).	184
Figura 87 - Espectro RAMAN na superfície do zinco após 21 dias de imersão em solução com presença e ausência. CCHA (a), CDCHA (b) e CETA (c).....	185

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Erros médios do calor de formação em métodos semi-empíricos	62
Tabela 2 – Estrutura química, massa molecular, nome e abreviação dos compostos VCI.	74
Tabela 3 - Fator de escala para as correções das frequências Raman obtidas nos cálculos teóricos	81
Tabela 4 – Parâmetros químico-quânticos calculados para os VCI em interação com o zinco	98
Tabela 5 – Parâmetros dos circuitos equivalentes	140
Tabela 6 – Cobertura da superfície dos inibidores de corrosão para processos corrosivos no eletrodo de zinco.....	149
Tabela 7 – Valores de K_{ads} e ΔG_{ads} para os sais de VCI em solução aquosas de NaCl 0,1 mol L ⁻¹	155
Tabela 8 – Valores de R_{pol} experimental e calculado e índices quânticos para os sais de benzoato utilizado para a regressão linear conforme equação 68.....	156
Tabela 9 – Valores de R_{pol} experimental e calculado e índices quânticos para os sais de caprilato utilizado para a regressão linear conforme equação 69.....	158
Tabela 10 - Modos vibracionais para os compostos VCI.....	166

LISTA DE ABREVIATURAS

AE, Afinidade Eletrônica.

BCHA, Benzoato de Ciclohexilamina.

BDCHA, Benzoato de Diciclohexilamina.

BETA, Benzoato de Etanolamina.

CCHA, Caprilato de Ciclohexilamina.

CDCHA, Caprilato de Diciclohexilamina.

CEE, Circuitos Elétricos Equivalentes.

CETA, Caprilato de Etanolamina.

CHA, Ciclohexilamina.

DCHA, Diciclohexilamina.

DFT, *Density Functional Theory* (Teoria do Funcional da Densidade).

EEC, Teoria dos Circuitos Elétricos Equivalentes.

EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*.

ENA, *Electrochemical Noise Analysis* (Ruído Eletroquímico).

ETA, Etanolamina.

GAP, Diferença de energia entre os orbitais de fronteira.

HF, Hartree Fock.

HOMO, *Highest Occupied Molecular Orbital* (orbital molecular ocupado mais alto).

LCAO, *Linear Combination of Atomic Orbitals* (combinação linear de orbitais atômicos).

LUMO, *Lowest unoccupied molecular orbital* (Orbital Molecular desocupado de menor energia).

MM, *Mechanics Molecular* (Mecânica Molecular).

n, expoente (parâmetro do circuito equivalente)

OCP, *Open Circuit Potential* (Potencial de Circuito Aberto).

ONIOM, *Our own N-layered Integrated molecular Orbital and molecular Mechanics*.

PES, *Potential Energy Surface* (Superfície de energia potencial).

PI, Potencial de ionização.

PM6, *Parametrization Method 6* (método parametrizado 6).

QM, *Quantum Mechanics* (Mecânica quântica)

QSAR, *Quantitative Structure–Activity Relationship*.

SEM, *Scanning Electron Microscopy* (Microscopia Eletrônica e Varredura).

VCI, *Volatile Corrosion Inhibitors* (Inibidor Volátil de Corrosão).

y, admitância (parâmetro do circuito equivalente)

Q, Elemento de fase constante (parâmetro do circuito equivalente)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	12
LISTA DE TABELAS	19
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	28
1.1. ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM ELETRODOS SÓLIDOS	28
1.2. ZINCO.....	32
1.3. INIBIDORES DE CORROSÃO.....	35
2.3.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS INIBIDORES DE CORROSÃO	36
2.3.2. INIBIDORES VOLÁTEIS DE CORROSÃO (VCI).....	38
2.3.3. MÉTODOS DE QUÍMICA QUÂNTICA APLICADA A INIBIDORES DE CORROSÃO....	40
1.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA	42
1.5. MODELAGEM MOLECULAR	47
1.5.1. SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL	49
1.5.2. TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR.....	52
1.5.3. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE.....	56
1.5.4. FUNÇÃO DE BASE	59
1.5.5. MÉTODO SEMI-EMPÍRICO.....	62
1.5.6. MÉTODO CLÁSSICO – MECÂNICA MOLECULAR	63
1.6. ANÁLISE MULTIVARIADA	64
1.7. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	65
2. ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO	74
2.1. ESTUDO EXPERIMENTAL	76
2.2. ESTUDO TEÓRICO	79
3.1. FORMAÇÃO DOS SAIS DE BENZOATO E CAPRILATO	83
3.2. MÉTODOS TEÓRICOS.....	86
3.2.1. ORBITAIS MOLECULARES	86
3.2.2. INTERAÇÃO DOS VCI COM A SUPERFÍCIE DO ZINCO E ÓXIDO DE ZINCO	99
3.2.3. SCAN E ANÁLISE DAS CARGAS DE MULLIKAN	103
3.2.4. AGLUTINAÇÃO DOS VCI SOBRE A SUPERFÍCIE DO ZINCO	109
3.3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	126
3.3.1. POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO.....	126

3.3.2.	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELETROQUÍMICA, EIS.....	132
3.3.3.	ISOTERMAS DE ADSORÇÃO	149
3.4.	ANÁLISE MULTIVARIADA	156
3.5.	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA	159
3.6.	ENSAIO DE CORROSÃO ACELERADA / CÂMARA ÚMIDA	162
3.7.	ESPECTROSCOPIA RAMAN	165
3.7.1.	CARACTERIZAÇÃO DOS SAIS	165
3.7.2.	ANÁLISE RAMAN DA SUPERFÍCIE	182
4.	CONCLUSÕES	186
	REFERÊNCIAS	191

INTRODUÇÃO

O processo espontâneo de corrosão leva a deterioração parcial ou até mesmo total de peças metálicas, causado por interações físico-químicas do metal com o meio. A umidade, variações de temperatura e poluentes atmosféricos são agentes que podem levar a esta deterioração, e conseqüentemente a perda de sua utilidade (GECE, 2008; GENTIL, 2012). Assim, é comum o uso de revestimentos metálicos, revestimentos não metálicos inorgânicos ou orgânicos aplicada sobre as peças metálicas para protegê-las contra a corrosão (GENTIL, 2012). Para evitar processos corrosivos durante o transporte e armazenamento é necessário um acondicionamento adequado das peças. O modo mais empregado para este tipo de proteção é pela utilização de inibidores voláteis de corrosão (VCI) que geralmente são impregnados em filmes plásticos que envolvem as peças metálicas (KATO *ET AL.*, 1998).

Moléculas orgânicas do grupo funcional amina podem ser eficientes como inibidores de corrosão na superfície do zinco (SUBRAMANIAN *ET AL.*, 1999; RAMMELT *ET AL.*, 2009). A atuação destes compostos como inibidores de corrosão necessitam de algumas características em sua estrutura química, como alta densidade eletrônica, presença de oxigênio, enxofre, nitrogênio e ligações π (QURAISHI *ET AL.*, 2002; VUORINEN *ET AL.*, 2004). Além disso, devem apresentar pressão de vapor adequada para preencher o ambiente, mantendo sua eficiência contra a corrosão durante o tempo necessário com as peças completamente recobertas pelo inibidor mesmo as de conformação de difícil acesso (VUORINEN *ET AL.*, 2004; BASTIDAS *ET AL.*, 2005; GOMEZ *ET AL.*, 2005; RAMMELT *ET AL.*, 2009).

Após o processo de vaporização do VCI e adsorção sobre a superfície do metal pode ocorrer inibição da corrosão pela formação de um filme protetor sobre a superfície metálica e a saturação do ar com seus vapores (HALLIK *ET AL.*, 2006). O tempo de permanência desta adsorção depende da energia cinética, do número de moléculas que atingiram a superfície, rugosidade da superfície, umidade e variações de temperatura. As superfícies dos metais podem ser entendidas como um plano bidimensional repleto de poços energéticos de diferentes profundidades e sobre estes, moléculas inibidoras e compostos presentes no meio concorrem pela adsorção (DABROWSKI, 2001).

Os testes de eficiência do VCI podem ser feitos com o uso da câmara úmida, ensaios eletroquímicos, cálculos computacionais, etc. (GECE, 2008; JAFARI *ET AL.*, 2013). Os ensaios em câmara úmida demandam um longo período de testes, mas em contra partida, são os que melhor reproduzem as condições ambientais de umidade e ciclos de temperatura (COMISSION, 1980; HALLIK *ET AL.*, 2006). Para diminuir o tempo de avaliação da corrosão em relação ao da câmara úmida, poderiam ser utilizados técnicas eletroquímicas como a espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) e análise do ruído eletroquímico (ENA). No sentido de interpretar melhor os resultados experimentais estão sendo empregados cálculos computacionais em nível clássico ou quântico para estudar o mecanismo em nível atômico e a interação do inibidor com a superfície do metal (EMREGÜL *ET AL.*, 2005; GECE, 2008; BÜRGER *ET AL.*, 2013). Esses cálculos podem ser feitos no vácuo ou no solvente, fornecendo informações de geometria do sistema, orbitais moleculares, eletronegatividade, energia de interação, entre outros. Desta forma, vários autores têm correlacionado com a eficiência dos inibidores obtidos por métodos experimentais (GECE, 2008) com os orbitais moleculares de fronteira HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*), bem como a diferença de energia entre estes orbitais ($\Delta E = E_{LUMO} - E_{HOMO}$), cargas atômicas e momento de dipolo.

Nos últimos anos houve um grande aumento na velocidade de processamento dos computadores e com isso cálculos em nível quântico (Teoria do Funcional da Densidade, DFT) que antes eram feitos para pequenas moléculas, atualmente podem ser feitos em sistemas maiores. Apesar desse significativo avanço, a inserção no sistema de átomos de metais de transição (subnível d) aumenta em muito o custo computacional. Para contornar essa dificuldade, mas mantendo a qualidade do resultado estão sendo utilizado o modelo ONIOM (*Our own N-layered Integrated molecular Orbital and Molecular mechanics*) (Dapprich *et al.*, 1999), onde o sistema pode ser particionado em camadas e a parte de maior interesse do sistema pode ser tratada em alto nível da teoria. Consequentemente, as outras camadas do sistema podem ser tratadas em níveis diferentes, por exemplo, nível clássico, semi-empírico, ou até mesmo quântico com funções de base diferente (RASSOLOV *ET AL.*, 1998).

O cálculo em nível DFT tem avançado nas pesquisas atuais devido à diminuição do custo computacional e também devido a um tratamento pela densidade eletrônica (ρ) e não pela função de onda (ψ), como é feito em cálculos de Hartree Fock (HF) (MITNIK E LUCERO, 2001; LEWARS, 2003). Nesses tipos de cálculos é necessário a inserção de funções matemáticas, por exemplo, funções tipo gaussianas, também denominadas de função de base que a partir de uma combinação linear de orbitais atômicos (LCAO) representam os orbitais moleculares. Neste enfoque todos os elétrons de valência têm influência na estabilidade da molécula, além do que, a teoria considera que os orbitais atômicos deixam de existir quando a molécula é formada, sendo então, substituídos por um novo conjunto de níveis energéticos que correspondem a novas distribuições da nuvem eletrônica (DAPPRICH *ET AL.*, 1999).

A interação eletrônica devido à formação das moléculas diatômicas pode ser extrapolada para interações entre compostos em diferentes estados físicos, como é o caso de interação metal/inibidor (DABROWSKI, 2001). Este processo de adsorção/interação se divide em interações físicas e químicas.

Interações com adsorção física são caracterizadas por não produzirem alterações significativas na molécula que se adsorve. As forças que dominam esta interação são no seu conjunto denominadas forças de van der Waals, atração e repulsão. Interações com adsorção química são caracterizadas por produzir mudanças na estrutura eletrônica da molécula por um processo de transferência de elétrons do inibidor para o metal (DABROWSKI, 2001; PEREZ, 2004).

Devido à grande relevância dos VCI na indústria metalúrgica e a necessidade de desenvolver inibidores mais eficientes para diferentes materiais e condições ambientais, este trabalho tem por objetivo correlacionar teoricamente as estruturas e propriedades químicas de inibidores constituídos à base das aminas e seus respectivos sais de benzoato e caprilato com os resultados experimentais.

Para tanto foram estudadas as interações da superfície do zinco e óxido de zinco com o VCI do grupo amino como a ciclohexilamina (CHA), diciclohexilamina (DCHA), etanolamina (ETA), além dos seus respectivos sais, benzoato de ciclohexilamina (BCHA), benzoato de diciclohexilamina (BDCHA), benzoato de etanolamina (BETA), caprilato de ciclohexilamina (CCHA), caprilato de diciclohexilamina (CDCHA) e caprilato de etanolamina (CETA). Foram feitas medidas de EIS com os eletrodos de zinco para obter

os parâmetros cinéticos do processo eletroquímico na presença e ausência do VCI. Além disso, o zinco foi submetido a teste em câmara úmida e obtidos espectros RAMAN dos produtos de corrosão depositados sobre a sua superfície. Trabalhos anteriores (SUBRAMANIAN *ET AL.*, 1999) com a ciclohexilamina e dicitclohexilamina mostraram eficiência de inibição maior que 70% para a corrosão de zinco, ferro e cobre. Com a etanolamina foi observado a passivação da superfície do aço (RAMMELT *ET AL.*, 2009). Apesar disso, na literatura disponível não foram encontrados trabalhos de cálculos teóricos que relacionam a interação da superfície do zinco ou do óxido de zinco com as aminas CHA, DCHA e ETA, nem com os seus respectivos sais de benzoato e caprilato.

No cálculo de otimização estrutural e orbital moleculares foi utilizado o método DFT (MATCZAK, 2013). Utilizou-se também em dois momentos da metodologia ONIOM para o estudo da interação do inibidor com a superfície do zinco contendo óxido de zinco (DFT e semi-empírico) e para uma superfície do zinco ampliada para que se fizesse a aglutinação ou a adição de VCI (DFT e mecânica molecular), afim de se observar as interações laterais e verticais destes compostos.

Aproveitando dos dados experimentais eletroquímicos e teóricos dos compostos VCI, realizou-se o estudo QSAR, que permite entender a influência dos parâmetros quânticos pertinente a cada VCI frente à ação inibitória destes na superfície do metal (BENTISS *ET AL.*, 2003).

Com as informações das interações das moléculas na superfície do zinco é possível sugerir o VCI mais promissor à ação inibitória da corrosão.

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção será apresentada uma revisão bibliográfica dos principais conceitos utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. Portanto, apresentar-se-á com base na literatura a forma de adsorção dos compostos orgânicos sobre a superfície dos metais, as reações que ocorrem na superfície do zinco, característica de um inibidor volátil de corrosão, os conceitos envolvidos em técnicas experimentais e teóricas, tais como: Espectroscopia de impedância eletroquímica, Teoria do Funcional da Densidade, função de base, método semi-empírico, método clássico, método QSAR e finalmente os conceitos básicos de espectroscopia Raman.

1.1. ADSORÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS EM ELETRODOS SÓLIDOS

As primeiras pesquisas que procuraram entender os processos de adsorção lateral de compostos moleculares em eletrodos sólidos foram realizadas por Frumkin (FRUMKIN E DAMASKIN, 1967), assim, ele estudou a adsorção de íons hidrogênio, oxigênio e iodeto na platina. A partir de então iniciaram estudos sobre a adsorção de compostos orgânicos aos metais sólidos. Este estudo começou pela busca do entendimento dos processos anódicos e catódicos nos metais na presença destas substâncias orgânicas, pela síntese eletroquímica destes compostos e pela elucidação do papel desempenhado por aditivos orgânicos na eletrodeposição de metais.

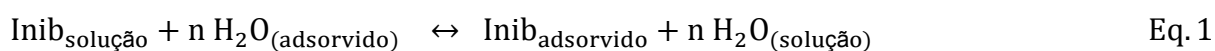
A alteração na concentração de uma determinada substância nas interfaces sólido/gás (S/G), sólido/líquido (S/L) e líquido/gás (L/G) faz referência a processos de adsorção que podem ser de natureza física, química ou biológica (DABROWSKI, 2001). No caso específico deste trabalho, os processos de adsorção ocorrem na interface S/G e S/L com interações físicas ou químicas. A utilização de eletrodos sólidos, comumente apresentam dificuldades de preparação, oxidação e também dissolução da superfície, tanto no momento inicial como durante o tempo de estudo, sendo que este pode estender de minutos até dias ou meses (ZHOU, 2006).

O processo de adsorção pode ser definido como um equilíbrio entre a espécie adsorvente e a fase estacionária que ocorre em uma camada denominada interface. A adsorção também pode ser entendida como uma operação de transferência de massa,

isto é, moléculas de uma fase fluída (gás ou líquido) interagem espontaneamente (ação de forças atrativas) com a superfície do metal. Considerado um sistema S/G, a interface consiste da superfície do sólido na presença do gás sobre o campo de força deste sólido. Com o processo de adsorção, também podem ocorrer processos de dessorção. Estes processos ocorrem devido a interações de natureza física e/ou química entre o metal e a espécie adsorvida, também denominada de adsorvato (ZHOU, 2006; JAFARI *ET AL.*, 2013).

Na adsorção física, o equilíbrio adsorvato/adsorvente é atingido rapidamente, o processo é reversível e a dessorção ocorre sem variação da composição. Neste tipo de adsorção as interações são fracas, com calor de adsorção $> -20 \text{ kJmol}^{-1}$. Por outro lado, a adsorção química apresenta uma maior especificidade química, sendo a energia de adsorção próxima a de uma ligação química (MACEDO *ET AL.*, 2012). Assim, o processo de dessorção pode ser acompanhado de reações químicas. Em casos de interação química muito forte, pode ocorrer até mesmo a degradação da estrutura molecular. A adsorção química está limitada a uma camada, enquanto que adsorção física pode ocorrer em multicamadas, ou até mesmo sobre uma camada adsorvida quimicamente (RABOCKAI, 1979).

Na fase gasosa a adsorção de uma espécie implica na diminuição da entropia, isto é, no estado final a espécie adsorvida encontra-se com uma maior organização. A espécie que se adsorve a partir de uma solução líquida, tem influência do solvente e outros constituintes e, neste caso pode haver maior complexidade para a efetiva adsorção, porque ocorre competição pelos sítios de adsorção entre o solvente e o adsorvato. A presença de moléculas do solvente na superfície deve ser minimizada ou até mesmo eliminada pelo adsorvato de interesse, situação essa necessária para que se ocorra a proteção da superfície (ZHOU, 2006). Assim, um equilíbrio poderia ser estabelecido entre a molécula de interesse, um inibidor (Inib), por exemplo, e o solvente (Eq.1). Quanto maior for o deslocamento desta equação para a direita, maior seria a proteção do metal, ou maior o efeito desta molécula sobre o metal.



Se o processo de adsorção é exotérmico, a quantidade de substância inibidora adsorvida na superfície deverá decrescer com o aumento da temperatura. Por outro lado, numa mesma temperatura, a adsorção aumenta com a concentração do inibidor. O processo de adsorção pode ser estudado pelas isotermas de adsorção, cuja equação pode ser relacionada com a quantidade de material adsorvido na superfície do metal em função da concentração das espécies na solução. Neste sentido, a relação existente entre a concentração (C) e a cobertura da superfície (θ) pode ser avaliada pelos ajustes com as equações das isotermas de: Langmuir; Temkin ou Frumkin (SHIVAKUMAR *ET AL.*, 2013).

Na isoterma de Langmuir, todos os sítios de adsorção são equivalentes, ocorre a formação de uma monocamada, não há interação entre as espécies adsorvidas e a energia de adsorção é constante, isto é, independe do grau de cobertura θ (Eq. 2).

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = KC \quad \text{Sendo } K = \text{constante} \quad \text{Eq. 2}$$

Esta isoterma foi estudada inicialmente para eletrodos metálicos líquidos (superfície homogênea) e concentração superficial do adsorvato tendendo a zero. Apesar disso, na atualidade há muitos trabalhos que aplicam essa isoterma em diversos sistemas e os resultados são coerentes (MACEDO *ET AL.*, 2012; SHIVAKUMAR *ET AL.*, 2013). No entanto há características naturais dos sistemas que este modelo não considera, como por exemplo, a heterogeneidade da superfície, além dos diversos defeitos estruturais que acabam por mudar a distribuição de carga da superfície no eletrodo.

A isoterma de Temkin admite que os sítios de adsorção sejam diferentes devido a heterogeneidade da superfície do eletrodo, o que leva a adsorção preferencial aos sítios de maior energia, cuja interação adsorvato/adsorvente é maior, seguido de outros sítios de menor energia de interação. Da mesma forma que a isoterma de Langmuir, o modelo de Temkin admite que não haja interação entre os adsorvatos, isto é, não leva em conta a interação lateral. A isoterma de Temkin segue a equação:

$$\theta = \frac{1}{f} \ln(KC) \quad \text{Eq. 3}$$

onde f é o parâmetro de heterogeneidade da superfície, C a concentração da solução e θ a cobertura do eletrodo. Esta equação é válida para f suficientemente grande e o valor de θ se encontra na região de cobertura intermediária ($0,2 < \theta < 0,8$).

Na isoterma de Frumkin, os sítios de adsorção são equivalentes e ocorrem interações laterais entre os adsorvatos. Experimentalmente essas condições podem ser obtidas com um eletrodo metálico líquido, quando a concentração na superfície é elevada permitindo que apareçam as interações intermoleculares.

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right)\exp(-2\alpha\theta) = KC \quad \text{Eq. 4}$$

onde K é a constante de adsorção, C a concentração da solução em contato com o eletrodo, e α é o parâmetro que representa as interações entre as espécies adsorvidas. Quando o valor de “ α ” é positivo corresponde a uma atração entre as moléculas, caso “ α ” seja negativo, ocorre repulsão entre as moléculas. Quando não há interação entre as espécies adsorvidas, ou a cobertura tende a zero, a isoterma de Frumkin se reduz a isoterma de Langmuir.

Atualmente além da aplicação de modelos experimentais de isotermas de adsorção, também estão sendo empregados cálculos computacionais em níveis clássicos ou quânticos para o esse tipo de estudo (THOMAS, 1999; MACEDO *ET AL.*, 2012). Para isso são necessários conhecimentos específicos quanto ao potencial de interação intermolecular na interfase de estudo. De início, essa proposta pode ser aplicada a qualquer sistema, desde que sejam conhecidas as estruturas organizacionais, isto é, a estrutura cristalina de sólidos, o arranjo das moléculas presentes, a presença de solventes, variações de temperatura, entre outras características do sistema. Apesar das vantagens, há de se considerar que se faz necessário a correta definição da estrutura sólida, o que de modo geral, não é tão simples, pois no meio real as superfícies na maioria das vezes apresentam-se de forma heterogênea, além disso, o aumento muito expressivo do sistema devido à presença de muitos átomos torna esse tipo de procedimento praticamente inviável sobre o ponto de vista de cálculos computacionais.

1.2. ZINCO

O zinco devido à propriedade anticorrosiva para o aço é um dos metais com várias aplicações na construção civil, eletrodoméstico e indústria automobilística. Destaca-se o uso como revestimento protetor de aços naturais, chapas e fios, entre outros, por meio de eletrodeposição ou imersão em banho fundido de zinco. Com exceção dos materiais ferrosos o zinco é o terceiro metal mais utilizado no mundo (GENTIL, 2012).

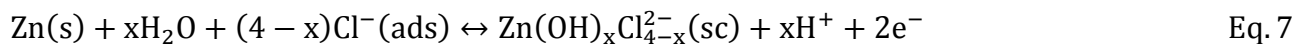
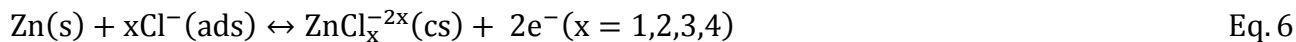
Na natureza o zinco é encontrado na forma de sulfetos, associado a outros metais como o chumbo, prata, cobre e ferro. Os principais minerais de zinco são a blenda ou esfalerita (ZnS), willemita (Zn_2SiO_4), smithsonita (ZnCO_3), calamina ou hemimorfita ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), wurzita (Zn,FeS), Franklitina ($\text{Zn,MnFe}_2\text{O}_4$), hidrozincita [$2\text{ZnO}_3 \cdot 3\text{Zn(OH)}_2$] e zincita (ZnO). O zinco, especificamente, é um metal de cor branco-azulada, forma cristalina hexagonal compacta, número atômico 30, peso atômico 65,38, densidade (a 25°C) 7,14 g/mL, Dureza 2,5 (escala de Mohs), ponto de fusão 419°C (à pressão de 760 mmHg) e ponto de ebulição 920°C (WÖLL, 2007; GENTIL, 2012).

O extenso uso deste metal se deve, entre outras características, a capacidade protetiva a outros metais, por exemplo, o ferro. Assim o zinco se torna um metal de sacrifício, e conseqüentemente tem a sua vida útil diminuída. A ação corrosiva bem como o produto de corrosão e suas características dependem do pH do meio. Nesse sentido alguns autores estudaram os processos corrosivos à superfície do zinco em diferentes pH (MIAO *ET AL.*, 2007; THOMAS *ET AL.*, 2012). A curva obtida na extensão de pH 1 a 14 tem a característica de “U”, sendo o mínimo entre o pH 8,5 a 12,5 (THOMAS *ET AL.*, 2012).

De acordo com o estudo de Miao, et al (2007) na corrosão do zinco em diferentes pH a superfície é passivada pela formação de uma película de hidroxiclreto de zinco, também denominado de simonkolleite, de fórmula estrutural $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ (AUTENGRUBER *ET AL.*, 2012).

A formação de hidroxiclreto na faixa de pH de 2 a 12 entra em desacordo com trabalhos anteriores (Pourbaix, 1974), já que nenhuma camada de óxido poderia se formar em condições ácidas. Apesar disso, trabalhos descrevem que a corrosão é um processo que o filme passivo é rompido em pontos localizados (sítios) onde o metal fica

exposto a cloretos, para então formar cloretos solúveis (Equações 5 – 7) (MIAO *ET AL.*, 2007).



Onde **X** faz referência a haletos, (**ads**) a espécies adsorvidas, e (**cs**) espécies confinadas na superfície.

O mecanismo acima proposto não depende do pH da solução, mas a solução ácida formada na interface óxido-metal-solução pode retirar a camada passiva da superfície (GALVELE, 1981). Em soluções alcalinas a corrosão do zinco tem uma forte influência cinética, resultando de mudança na estrutura e composição do precipitado de complexos de zinco (Chen *et al.*, 2013). No meio alcalino o mecanismo ainda não foi compreendido de forma clara, mas existem três modelos que discutem a etapa de nucleação inicial na superfície do metal: dissolução-precipitação; adsorção; nucleação-crescimento (THOMAS *ET AL.*, 2012).

No modelo de dissolução-precipitação forma-se uma camada passiva de ZnO formada a partir da supersaturação de Zn(OH)_4^{2-} , conforme as equações 8 e 9.



Durante a adsorção, a espécie do ZnOH(ads) libera o próton para formar a camada de óxido, ZnO (Eq. 10).



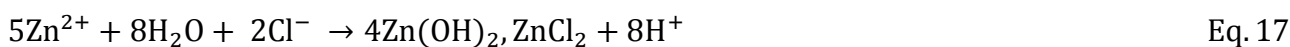
Na nucleação e crescimento, a passivação resulta da reação direta do zinco com grupo OH^- (Eq. 13).



A natureza desta camada passiva foi estudada por Powers e Breiter (1969), onde evidenciaram que o ZnO formado em soluções alcalinas mostra uma dupla camada, sendo a primeira formada por precipitação (Eq. 8 e 9) e a segunda de formação de óxido de zinco (Eq. 10 e 11). Alguns autores (MCKUBRE E MACDONALD, 1981) sugerem que para a formação do óxido de zinco, inicialmente ocorre a formação da espécie solúvel de $Zn(OH)_4^{2-}$ (Eq. 8) até saturar e se precipitar formando uma camada porosa. Devido ao consumo de OH^- , o pH diminui e deve formar outra camada de óxido. Para definir os produtos de corrosão na superfície do zinco, também deve se admitir a formação de espécies químicas formadas pela ação de íons cloreto. Assim, há a proposta de outro mecanismo, o qual é expresso nas equações 12–18 (BERNARD *ET AL.*, 1995A).



Na presença de íons cloreto, quando os poros na camada de ZnO são grandes, estes íons podem reagir diretamente com os cátions, antes da formação dos hidróxidos (Eq. 17).



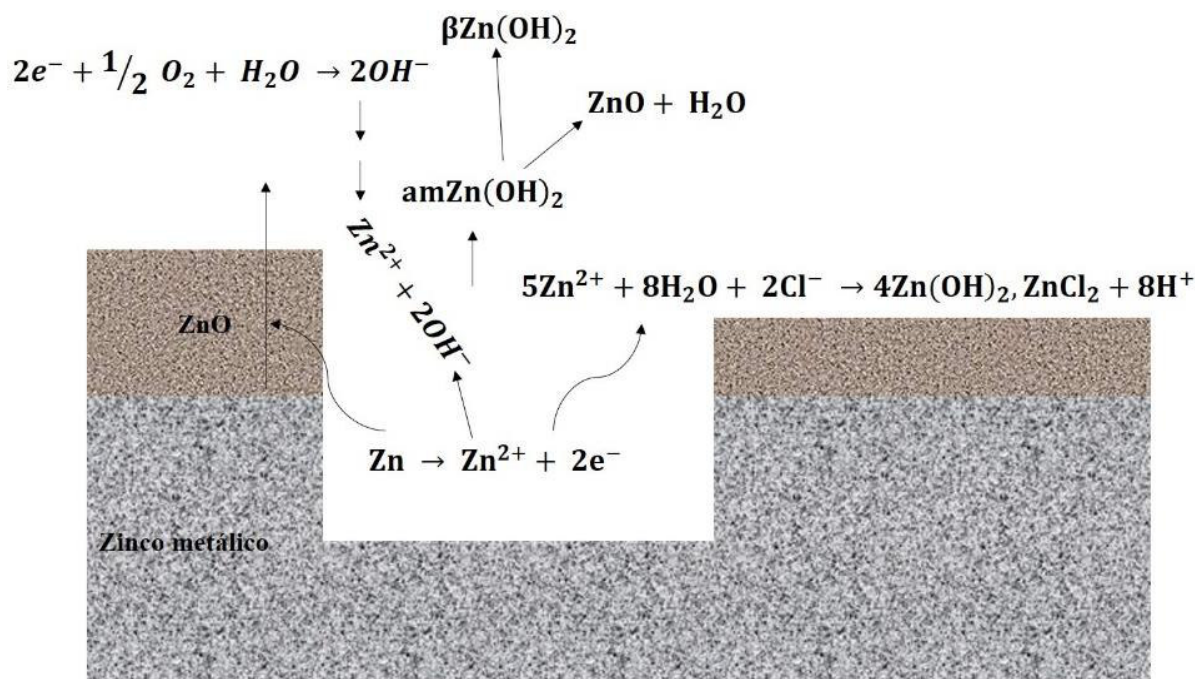
Devido a liberação de íons hidrônio o pH no local pode ser reduzido e com isso a corrosão pode estender na direção das camadas de óxido (Eq. 18).



A figura 1 mostra um esquema sugerido para as reações nas interfaces do zinco e/ou óxido de zinco para as reações das equações 12 a 18 (BERNARD *ET AL.*, 1995A).

Na superfície do zinco os produtos de corrosão podem apresentar-se de forma diferente dependendo do pH e da concentração de cloreto na solução (BERNARD *ET AL.*, 1995A; THOMAS *ET AL.*, 2012). Assim nas condições experimentais deste trabalho, espera-se a presença das espécies simonkolleite e óxido de zinco, devido a faixa de trabalho de pH de 6,5 a 11,5 e concentração de cloreto de 0,1 mol.L⁻¹.

Figura 1 – Esquema representativo da corrosão na interface do zinco e/ou óxido de zinco (Bernard *et al.*, 1995a). amZn(OH)₂ é a forma amorfa e βZn(OH)₂, forma cristalina



Fonte: Adaptado de Bernard, M. C. 1995

1.3. INIBIDORES DE CORROSÃO

Inibidores de corrosão são definidos como uma substância que retarda a corrosão quando adicionado a um ambiente em pequenas concentrações (SASTRI, 1998). A inibição da corrosão com os inibidores pode ocorrer por ação da adsorção de uma película fina sobre a superfície do metal, pela indução a um produto exposto à corrosão, pela alteração das características do ambiente através da produção de precipitados de proteção e/ou pela remoção e inativação de um componente agressivo ao metal (CACHET *ET AL.*, 2001B). Essas ações podem ser individuais ou em conjunto. Neste

sentido, a utilização de inibidores de corrosão é um fator preponderante na proteção dos metais e consequentemente aumento da durabilidade das peças metálicas.

2.3.1 CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS INIBIDORES DE CORROSÃO

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

Os inibidores podem ser aplicados uma única vez em grandes quantidades ou em porções limitadas conforme a necessidade do sistema. Apesar da especificidade de cada sistema, o modo de aplicação é um fator importante para ser eficiente. Em poços de petróleo, por exemplo, nos tubos de aço há aplicação continua dos inibidores, além do seu monitoramento (NATHAN, 1994).

Geralmente os processos associados com a corrosão dos metais em solução aquosa são de natureza eletroquímica e ocorrem na superfície do metal, isto é, na interface metal/solução. Desta forma, os inibidores orgânicos podem atuar por adsorção química no substrato metálico, complexação dos íons metálicos na superfície e pela neutralização ou absorção da espécie corrosiva (ZHOU, 2006).

Os inibidores podem ser avaliados quanto a sua estrutura química, isto é, os grupos funcionais com ações específicas pode melhorar a eficiência dos inibidores para determinados metais. Neste sentido, devem ser observados: estrutura molecular, tamanho, aromaticidade e/ou ligação conjugada, comprimento da cadeia carbônica, força de ligação com o substrato metálico, tipo e números de átomos ligantes, capacidade de aglutinação ou compactação dos inibidores e a solubilidade (NATHAN, 1994).

As características estruturais de um inibidor não são suficientes para o definir como um eficiente inibidor, e isto ficam evidenciados pela classe de inibidores com aplicações para os metais ou grupos metálicos específicos. No caso de moléculas orgânicas admite-se que a inibição da corrosão ocorre pela adsorção na interfase metal/solução, que podem ser por adsorção eletrostática ou química de modo separado ou simultâneo (CACHET *ET AL.*, 2001B).

Em termos práticos os inibidores podem ser empregados devido a compatibilidade da molécula com o sistema, solubilidade, temperatura, pH da solução, difusão pelo meio e

baixo custo. Além disso, podem ser classificados em inibidores anódicos, catódicos, mistos ou de adsorção.

A eficiência de inibidores anódicos (WEST, 1970; CARDOSO, 2005; GENTIL, 2012) depende da polarização nas regiões anódicas do metal. Há formação de filme aderente, pouco solúvel, contínuo, de elevada resistividade elétrica sobre a superfície metálica. Isso permite aumentar o potencial do metal. Há duas subclasses para os inibidores anódicos: agentes oxidantes que promovem a passivação do metal, como, por exemplo, os cromatos, nitratos, molibdatos e sais férricos; e os formadores de camada, que precipitam uma camada insolúvel formada na região anódica, como os hidróxidos, fosfatos, silicatos, benzoato, etc. Para estes inibidores funcionarem deve haver concentração mínima suficiente para que o filme formado não seja descontínuo e gerando uma elevada corrente anódica nas regiões não protegidas, acelerando a corrosão nestes pontos (CARDOSO, 2005).

Quando o inibidor é polarizado nas regiões catódicas do metal (GENTIL, 2012), é denominado de inibidor catódico. Nas regiões catódicas em meio neutro ($\text{pH} \approx 7$) estes inibidores podem se aglutinar e formar um filme insolúvel sobre a superfície devido a reação entre a hidroxila formada na redução da água e íons metálicos provenientes do metal, ou pela precipitação de compostos insolúveis no ambiente alcalino do catodo, e isto impede ou minimiza a redução do oxigênio nestas regiões (CARDOSO, 2005). Nesta classe estão os sulfetos de zinco, magnésio e níquel, polifosfatos, fosfonatos e sais de cálcio, entre outros. Em meio ácido ($\text{pH} < 7$), estes inibidores retardam a difusão dos íons hidrogênio. Assim, nestas condições atuam como inibidores catódicos os óxidos e sais de antimônio, arsênio e bismuto.

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

Um inibidor de adsorção é assim denominado por formar filme protetor na superfície do metal nas regiões catódicas e anódicas, devido ao processo de adsorção do inibidor sobre o metal. Este processo de adsorção depende da concentração do inibidor, temperatura, velocidade e composição do fluido do sistema, da natureza da superfície metálica e do tempo de contato entre o inibidor e o metal. Isto está relacionado com a

capacidade de formar e manter um filme estável sobre a superfície metálica. Os inibidores de adsorção são compostos orgânicos com insaturações e/ou grupamentos fortemente polares contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre e sua estrutura geralmente possui partes hidrofóbicas e hidrofílicas ionizáveis. Devem ser solúveis ou facilmente dispersáveis no meio que envolve o metal. Como exemplo temos as aminas, aldeídos, mercaptanas, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre e compostos acetilênicos (CACHET *ET AL.*, 2001b).

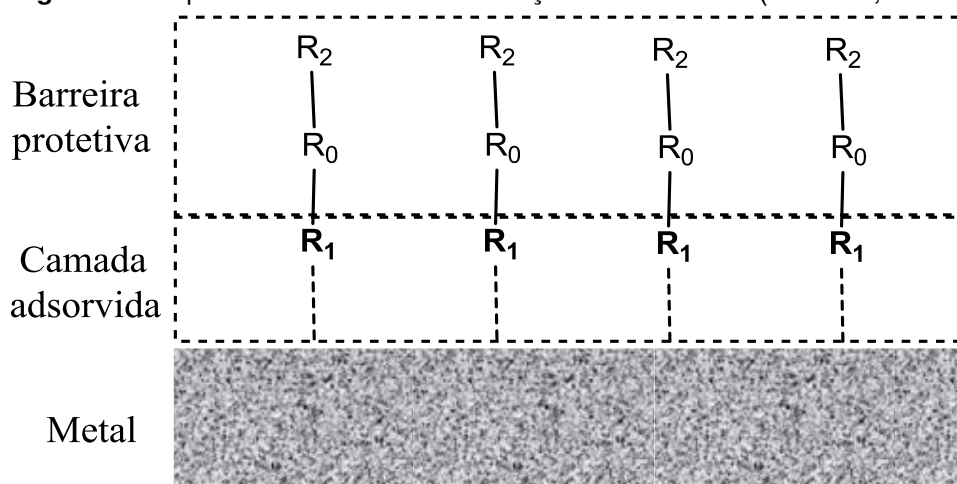
2.3.2. INIBIDORES VOLÁTEIS DE CORROSÃO (VCI)

Dentro das classes de inibidores de corrosão, existem os inibidores em fase vapor, que são denominados como inibidores voláteis de corrosão (VCI). Estes inibidores são sólidos na temperatura ambiente e em locais fechados saturam o ar com seus vapores. de VCI, preenchendo todo o volume por difusão ou pelo fluxo de um gás. Esta característica de um VCI, é uma das grandes vantagens destes inibidores, isto é, a peça metálica fica recoberta completamente por uma película que a protege contra ações de espécies corrosivas presente no ambiente (GENTIL, 2012). O mecanismo de ação dos VCI deve estar relacionado com adsorção (ROZENFEL'D, 1981), isto é, após a vaporização o composto se condensa sobre a superfície metálica e se adsorve.

As principais propriedades do VCI que devem ser consideradas são: a) os grupos funcionais ligados ao centro ativo da molécula inibidora, responsável pela adsorção, espessura e eficiência de inibição da película adsorvida; b) hidrofobicidade da molécula, que lhe permite agir como um bloqueador para alterações significativas do pH na interface metal/inibidor (BASTIDAS *ET AL.*, 2005).

Na figura 2, o mecanismo de inibição proposto (BALEZIN, 1966), mostra que o grupo funcional R1, ligado ao grupo núcleo (R0) da molécula inibidora é o que se adsorve sobre a superfície metálica. O grupo funcional (R2), também ligado a R0 determina a espessura e a natureza protetora do filme adsorvido.

Figura 2 – Esquema do mecanismo de inibição de um inibidor (Balezin, 1966)



Fonte: Adaptado de Balezin, 1966.

O mecanismo de inibição depende da vaporização do inibidor e da quantidade de vapor de água existente no ambiente, que se condensa e forma filmes finos de umidade sobre a superfície metálica. Portanto, é importante que o inibidor possa aumentar as propriedades hidrofóbicas da superfície metálica. Compostos voláteis podem se dissolver no filme adsorvido e se difundir para a superfície metálica (BASTIDAS *ET AL.*, 2005).

O transporte de VCI até a superfície metálica pode ocorrer nas seguintes formas: a) o inibidor é dissociado antes de chegar a superfície do metal e satura o ar em contato com o metal; b) as moléculas são volatilizadas, sem dissociar, e apenas se dissociam quando alcançam a superfície do metal (BASTIDAS *ET AL.*, 2005).

A pressão de vapor é uma propriedade muito importante ao VCI e variam de 1×10^{-2} a 1×10^{-7} mmHg à pressão ambiente. Para determinar a pressão de vapor de um VCI e a sua dependência com a temperatura há pelo menos quatro métodos experimentais (ROZENFEL'D, 1981). No entanto, nota-se que os valores disponíveis na literatura apresentam certas inconsistências e que a reprodutibilidade dos valores depende dos parâmetros experimentais, que são propriedades inerentes do método utilizado (BASTIDAS *ET AL.*, 2005). Isso limita um melhor entendimento do VCI pelos seus respectivos valores de pressão de vapor.

A dissolução do VCI numa fina película aquosa presente no metal poderia fornecer proteção adequada somente quando o valor do pH desta solução é praticamente neutro,

isto é, nem excessivamente ácido ou alcalino. Deste ponto de vista os melhores VCI seriam os sais de ácidos fracos e bases voláteis (BASTIDAS *ET AL.*, 2005).

Um VCI pode proteger uma superfície metálica, neutralizando agentes agressivos presente no ambiente, tais como a água, dióxido de carbono, dióxido de enxofre, sulfeto de hidrogênio, etc. Além da proteção dos VCI na superfície, existe a possibilidade da reação dos VCI com o metal depois de ter sido adsorvido, sendo benéfico ou não. Estudos de Donovan (1986) e Bastidas (2005) demonstram que alguns VCI, como por exemplo, a adsorção do benzoato de sódio no aço acelera a corrosão e também provoca a perda de brilho.

Admite-se que o processo de adsorção do VCI sobre a superfície do metal ocorre devido aos grupos funcionais orgânico de alta densidade eletrônica como os grupos funcionais nitritos, carbonatos, benzoatos, cromatos, fosfatos, entre outros (BASTIDAS *ET AL.*, 2005; GENTIL, 2012). Assim, estes ânions associados com cátions específicos podem ser bons inibidores para determinado metal, ou grupo de metais. Neste sentido, a classificação de um bom VCI depende do metal e do meio.

A importância da utilização do VCI aumenta ainda mais devido a questões ambientais que se intensificaram nas últimas décadas. Isso impulsionou muitos estudos permitindo o desenvolvimento de VCI eficientes do ponto de vista de proteção ao metal e também em segurança ambiental.

2.3.3. MÉTODOS DE QUÍMICA QUÂNTICA APLICADA A INIBIDORES DE CORROSÃO

A química quântica é uma ferramenta útil para a determinação de estrutura molecular e também elucidar estrutura eletrônica e reatividade (GECE, 2008). Neste sentido, tornou-se importante ferramenta para o estudo de inibidores de corrosão. Na atualidade a eficácia de um inibidor de corrosão pode ser avaliada com a ajuda de química computacional procurando compostos com propriedades desejadas, a partir de intuição e experiência química aplicando os conceitos quânticos com auxílio de programas computacionais. Esta aplicabilidade é evidenciada na correlação existente entre a estrutura e a atividade dos compostos (BENTISS *ET AL.*, 2003). Assim um

conjunto de compostos pode ser investigado por metodologia computacional, até mesmo antes dos procedimentos experimentais.

O estudo de processos de corrosão e a sua inibição por inibidores orgânicos é um campo ativo de pesquisa (BOUAYED *ET AL.*, 1999). Muitos pesquisadores relatam que o efeito de inibição depende principalmente de propriedades físicas e eletrônicas dos inibidores, que estão intimamente ligadas aos grupos funcionais, efeitos estéricos, densidade eletrônica dos átomos doadores e dos orbitais moleculares. Devido a enorme complexidade deste tipo de estudo, que deveria ser considerado a superfície metálica, inibidor, moléculas de solvente, agentes oxidantes entre outros, os cálculos teóricos para os processos de inibição de corrosão não podem ser alcançados de forma plena.

Os métodos de química quântica e técnicas de modelagem molecular possibilitam a definição de uma variedade de propriedades moleculares, tais como a reatividade, a disposição e propriedades de ligação química em uma molécula, assim como nos fragmentos moleculares e substituintes.

As interações químicas são de natureza eletrostática ou covalente. As cargas elétricas na molécula são responsáveis por interações eletrostáticas. A densidade eletrônica é uma propriedade físico-química importante em muitas reações químicas. Devido a isso a análise das cargas dos átomos é um dos parâmetros mais obtidos entre os pesquisadores (GECE, 2008). Existem alguns métodos para se encontrar as cargas dos átomos, sendo a mais utilizada as cargas de Mulliken. Esta quantidade numérica é fácil de obter e, portanto proporciona uma compreensão qualitativa da estrutura com a reatividade da molécula, além disso, as cargas atômicas são utilizadas para a descrição da polaridade da molécula.

Os orbitais moleculares de fronteira são utilizados por pesquisadores para avaliar a eficiência de inibição (MACEDO *ET AL.*, 2012). Assim utiliza-se principalmente da energia do orbital ocupado de mais alta energia (E_{HOMO}) e também pela energia do menor orbital desocupado (E_{LUMO}). O HOMO é o orbital que poderia atuar como um doador de elétrons, uma vez que é o orbital mais externo (energia mais alta) com a presença de elétrons. O LUMO é o orbital que poderia agir como receptor de elétrons, uma vez que é o que tem menor energia dos orbitais livres, isso permitiria a acomodação de elétrons externos. A

partir dessas informações se podem obter o potencial de ionização, afinidade eletrônica, dureza e polarizabilidade da molécula e então correlacionar com a eficiência de inibição.

A polaridade da molécula pode ser entendida pelo momento de dipolo (KIKUCHI, 1987). Essa é uma medida da polaridade de uma ligação polar, portanto pode indicar a característica polar da molécula. Além desses parâmetros também são considerados a energia total do sistema, que por um processo de minimização da energia se obtém estados ou configurações espaciais de mínima energia (LANG E KOHN, 1970). Assim, tanto o momento de dipolo como as energias podem ser avaliadas frente a eficiência dos inibidores.

O estudo teórico do processo de inibição de corrosão vem se tornando nos últimos anos uma prática dos grupos de pesquisas, isto fica evidenciado com o estudo de Gokhan Gece (2008), que relacionou as pesquisas realizadas até o ano de 2008 envolvendo cálculos quânticos para desenvolvimento ou entendimento de diversos inibidores de corrosão, assim, ele enumerou 142 trabalhos publicados que desenvolveram estudos em diversos níveis da teoria. Fica claro que os cálculos teóricos vêm se tornando um forte aliado ao estudo de inibidores de corrosão.

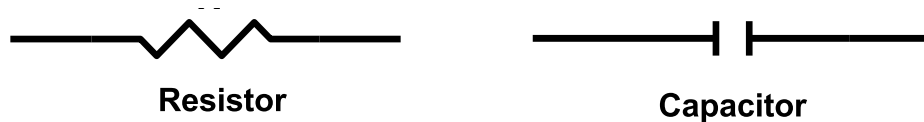
1.4. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA

O estudo de inibidores de corrosão pela técnica de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, EIS, tem sido uma prática de muitos pesquisadores da área de corrosão (GECE, 2008; ORAZEM, 2008). O estudo dos fenômenos de corrosão por impedância eletroquímica é muitas vezes feito no potencial de corrosão, pois esta técnica tem como vantagem não permitir a variação das características do sistema durante a medida, devido à pequena perturbação de potencial ou corrente feita no eletrodo de trabalho (DE CARVALHO *ET AL.*, 2006). Provavelmente o grande interesse por esta técnica, se deve a medições no domínio do tempo, cujos dados podem ser descritos analiticamente usando um modelo de circuito equivalente (BOUKAMP, 1989). Isto significa uma visão detalhada das características elétricas da interface eletrodo/solução, onde, muitos processos com velocidades variadas estão correlacionados (ORAZEM, 2008).

Nesta técnica, os elementos de um modelo de circuito equivalente representam os vários processos envolvidos no transporte de massa e carga. A descrição do circuito baseia-se na suposição de que cada elemento de um circuito equivalente pode ser considerado como uma função de transferência conhecidos (isto é, a impedância ou a função de admissão). Dois tipos de elementos são definidos aqui, elementos simples e elementos complexos.

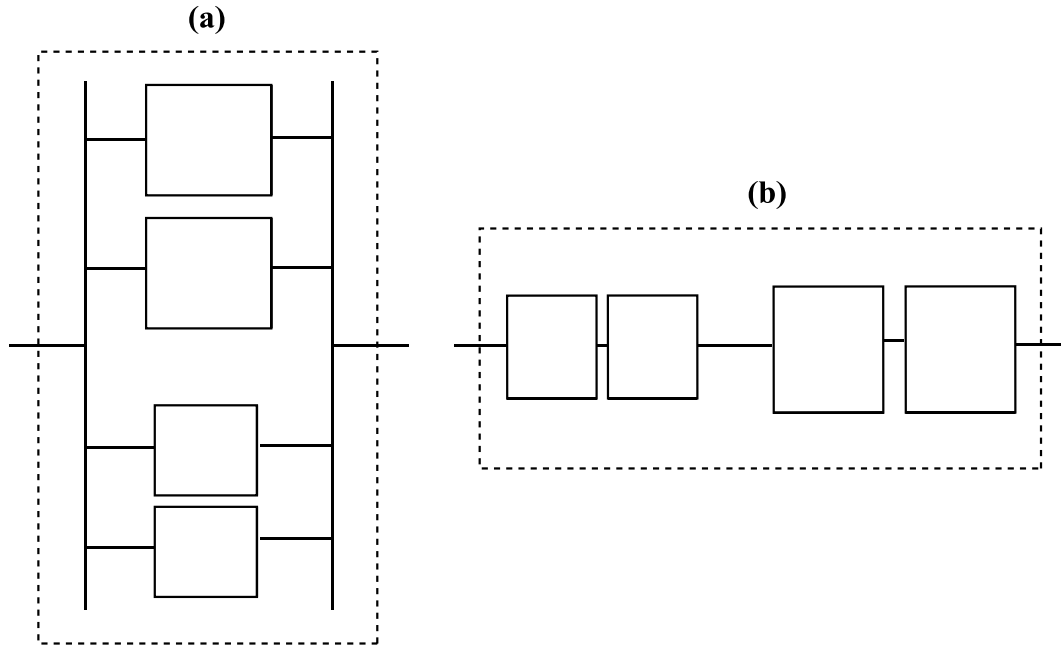
Um elemento simples pode ser relacionado a um único processo físico, por exemplo, a resistência de um material (R), a capacitância da dupla camada elétrica (C), ou de um processo de difusão aplicada representada por um elemento de Warburg (W) (Fig. 3) (BOUKAMP, 1989; ORAZEM, 2008).

Figura 3 – Representação esquemática de elementos de um circuito elétrico.



Um elemento complexo é definido como uma caixa de dois terminais que internamente pode ser composto de um circuito em série ou um circuito paralelo contendo elementos simples e / ou complexos. Estes dois tipos diferentes de elementos complexos são mostrados esquematicamente na figura 4 (ORAZEM, 2008).

Figura 4 – Representação esquemática de um elemento composto. a) subcircuito interno em paralelo. b) com um subcircuito em série. Linhas sólidas representam os elementos simples, linhas tracejadas representamos elementos compostos.



Fonte: adaptado Orazem (2008)

Os dados de impedância, geralmente, são obtidos a partir da perturbação de um sinal senoidal no potencial de circuito aberto (Eq.19)

$$V(t) = |\Delta V| \cos(\omega t) \quad \text{Eq. 19}$$

E tendo como resposta a corrente dada pela (Eq. 20).

$$I(t) = |\Delta I| \cos(\omega t + \phi) \quad \text{Eq. 20}$$

A partir das equações 19 e 20 define-se a impedância, Z , conforme expresso na equação 21.

$$Z = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad \text{Eq. 21}$$

Podendo então ser definido para um resistor (Eq. 22) e para um capacitor (Eq. 23) a impedância.

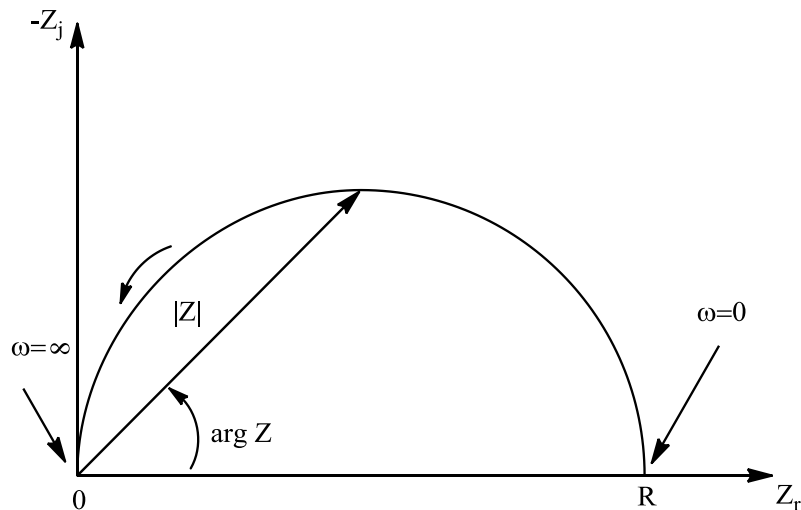
$$Z_{\text{resistor}} = R \quad \text{Eq. 22}$$

$$Z_{\text{capacitor}} = \frac{1}{j\omega C} \quad \text{Eq. 23}$$

A impedância pode ser descrita como tendo um componente real e outra imaginária (Eq. 24), conforme eixos cartesianos descritos na figura 5.

$$Z = Z_r + jZ_j \quad \text{Eq. 24}$$

Figura 5 – Diagrama de Nyquist



Fonte: Teixeira, D. A.

A impedância pode ser representada pelo vetor Z . O ângulo entre este vetor e o eixo X é chamado de ângulo de fase ϕ .

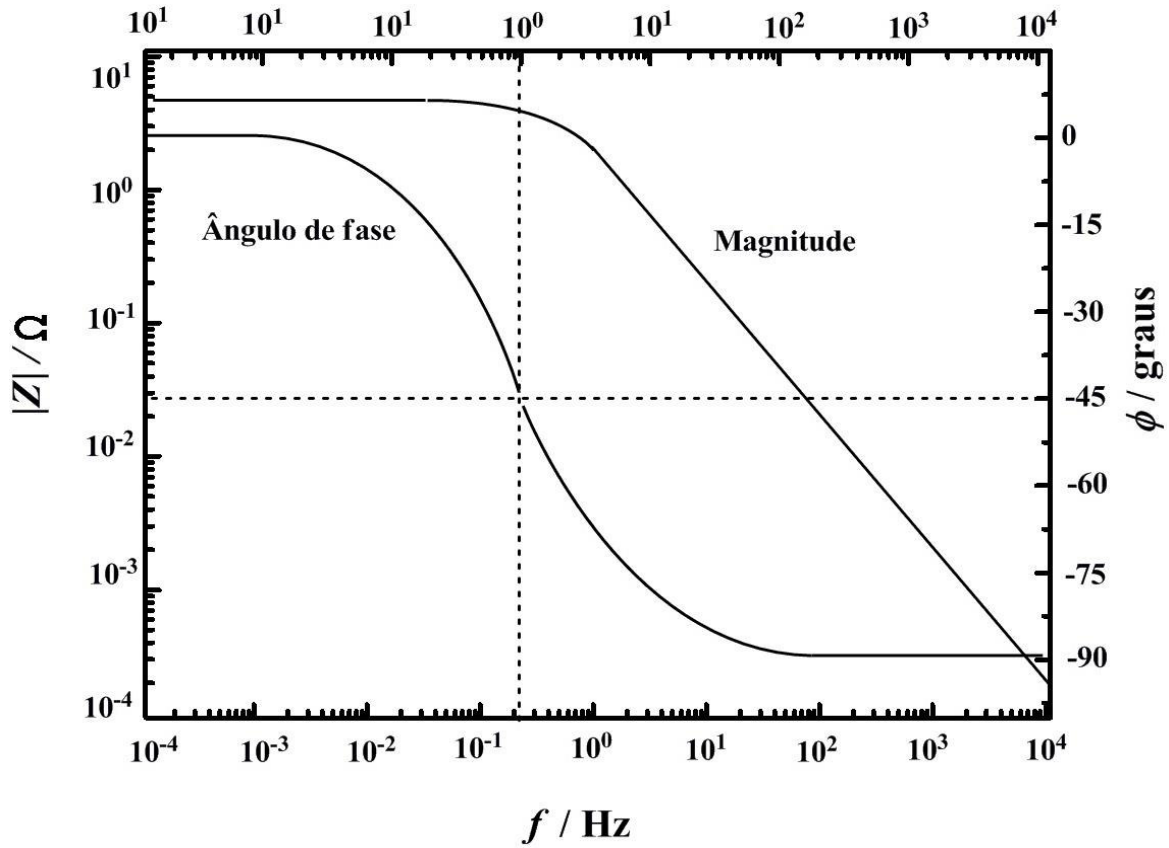
O semicírculo visto na figura 5 faz referência a apenas uma constante de tempo, um semicírculo ou arco capacitivo (elemento complexo). No entanto, esses gráficos podem apresentar várias constantes de tempo, isto é, vários semicírculos que muitas vezes não são vistos por completo como na referida figura (ORAZEM, 2008).

Explorando ainda as informações retiradas desta técnica é possível obter o diagrama de BODE-módulo de impedância ($|Z|$) (Fig. 6), neste caso, $|Z|$ é plotado no eixo Y e a frequência no eixo X (Eq. 25). Além disso, pode ser obtido o diagrama de BODE-ângulo de fase (Eq. 26) no eixo Y e a frequência no eixo X (Fig. 6) (ORAZEM, 2008). Estes gráficos auxiliam nas análises dos circuitos, facilitando a detecção de elementos de fase constante.

$$|Z|^2 = (R_e(Z))^2 + (I_m(Z))^2 \quad \text{Eq. 25}$$

$$\phi = \arctan(I_m(Z)/R_e(Z)) \quad \text{Eq. 26}$$

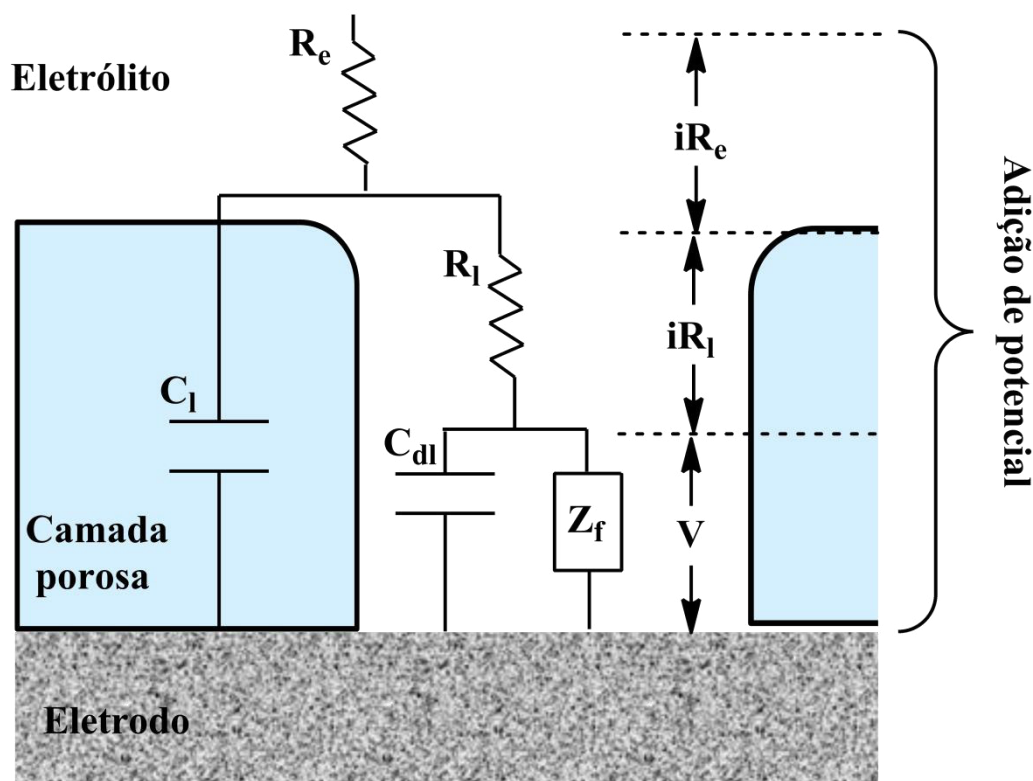
Figura 6 – Diagrama de BODE



Fonte: adaptado Orazem (2008)

O uso de circuitos elétricos equivalentes auxilia na interpretação de dados de EIE de sistemas diversos, como o de ligas metálicas/solução, materiais/produto de corrosão atmosférica, polímeros/solução e degradação da interface eletrodo/solução (BONORA *ET AL.*, 1996; DE CARVALHO *ET AL.*, 2006; ORAZEM, 2008). Geralmente, para um eletrodo revestido com uma camada porosa é representado por um circuito equivalente mostrado na figura 7.

Figura 7 – Circuito equivalente



Fonte: adaptado Orazem (2008)

Onde C_l e C_{dl} representa o capacitor da camada porosa e da dupla camada elétrica, o R_e e R_l a resistência do eletrólito e da camada porosa, o Z_f a impedância na dupla camada elétrica. O circuito equivalente pode ser utilizado também para estudar a superfície de metais em contato com inibidores (ZHANG *ET AL.*, 2010). Alguns trabalhos estudaram inibidores de corrosão voláteis por impedância eletroquímica empregando este circuito (TAN *ET AL.*, 1996; GAO E LIANG, 2007; RAMMELT *ET AL.*, 2011). A partir deste circuito ou circuitos similares é possível encontrar um valor de resistência de transferência de carga na dupla camada elétrica, e com isto, determinar a eficiência de um inibidor em um meio corrosivo.

1.5. MODELAGEM MOLECULAR

A aplicação de métodos computacionais para estudo e auxílio de laboratórios, científicos em especial a área química, tem se tornado uma prática na atualidade (GECE,

2008). O planejamento da pesquisa como um todo não passa apenas pelo estudo teórico, evidentemente, é necessário o acompanhamento de ensaios experimentais para corroborar os cálculos, o que a partir de um momento vem a se tornar uma via de mão dupla, isto é, há um auxílio mútuo entre os experimentos e as aplicações dos cálculos computacionais. E finalmente, essa cooperação leva a resultados rápidos esclarecedores e mais confiáveis (YOUNG, 2001; LEWARS, 2003).

A aplicabilidade deste método é muitas vezes limitada à velocidade de processamento dos computadores. Apesar do grande avanço computacional sentido nos últimos anos, hoje, por exemplo, ainda se limita a um uso próximo a 100 átomos nos cálculos quânticos, especialmente quando se quer refinar o cálculo a partir de funções de base maiores e/ou utilização de solventes, isto é, utilizando o programa computacional Gaussian, por exemplo. Esta problemática é ainda intensificada ao se utilizar átomos metálicos, especialmente os de subnível “d”, o que muitas vezes tornaria o cálculo impraticável (GAUSSIAN, 2014).

Apesar disso, há esforços contínuos dos pesquisadores em contornar essa problemática, e isso fica evidenciado pelo crescente número de trabalhos publicados (GECE, 2008).

Com relação aos métodos aplicados em modelagem molecular basicamente é possível dividir em dois grupos, a saber: aproximações clássicas e quânticas. Nos modelos clássicos está incluído o método de mecânica ou dinâmica molecular, enquanto que nos modelos quânticos inclui métodos *ab initio* e semi-empíricos (LEWARS, 2003). A escolha do método é muito particular ao interesse e condições estruturais da pesquisa, isto é, se há apenas disponibilidade de computador de baixa capacidade de processamento (4 GB de memória Ram, por exemplo) e o sistema apresenta-se com uns 50 átomos, sendo alguns metálicos, o melhor é fazer cálculos em nível clássico, ou no máximo semi-empírico.

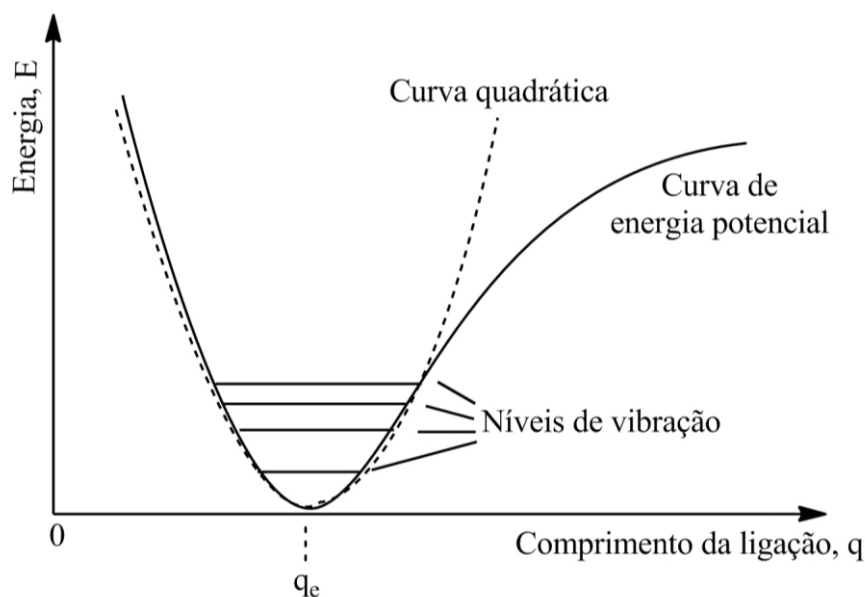
Ainda na tentativa de contornar as limitações computacionais muitos pesquisadores vêm aplicando métodos híbridos, conhecidos ou denominados como métodos QM/MM (VREVEN E MOROKUMA, 2006). Neste caso é aplicado um nível mais alto da teoria na região de maior interesse do sistema, por exemplo, se há estudo de reações químicas, coloca-se um modelo alto da teoria justamente onde a reação será efetivada (XU ET AL., 2005).

Na atualidade existem uma grande variedade de pacotes computacionais, apesar de todos utilizarem das mesmas implementações teóricas, eles diferem entre outras características pela presença ou não de uma interface gráfica, da forma de distribuição gratuita ou paga e também da utilização de algoritmos mais precisos, além do que, alguns programas são mais específicos a sólidos, a moléculas, a sistemas biomoleculares e etc. Realizando uma busca no sitio virtual Wikipédia (PROGRAMA, 2013), é possível obter uma lista de 59 programas computacionais. Apesar da grande variedade, o programa Gaussian (FRISCH *ET AL.*, 2009) e Mopac (STEWART, 2007) são programas computacionais que usam de algoritmos eficientes para a convergência dos cálculos, assim é comum a sua utilização por muitos pesquisadores (LEWARS, 2003; GECE, 2008; MACEDO *ET AL.*, 2012).

1.5.1. SUPERFÍCIE DE ENERGIA POTENCIAL

As moléculas em seu meio natural têm vibrações incessantes sobre o comprimento de ligação no estado de equilíbrio (Fig. 8), deste modo, a molécula sempre possui energia cinética (E_c) e/ou energia potencial (E_p). O ponto de equilíbrio ou o estado de energia mínima da molécula é um estado passageiro, visto que a molécula não se encontra nele e sim em níveis mais alto de energia, conforme demonstrado na figura 8 em linhas tracejadas em diferentes níveis vibracionais. No estado de mínima energia a função quadrática descreve bem o comportamento, no entanto, ao se afastar desse estado a energia potencial se desvia da curva quadrática (Lewars, 2003).

Figura 8 – Curva de energia potencial para interações entre átomos/moléculas.



Fonte: Adaptado de Lewars, (2003)

A figura 8 faz referência a um estado simples de variação na distância entre dois átomos em uma molécula, no entanto a maioria dos sistemas apresentam vários átomos, onde é certo não apenas a variação de distâncias, mas também de ângulos entre as ligações e ângulos diedrais. Assim, a curva de energia potencial seria mais bem descrita por uma superfície, com várias depressões que poderiam corresponder a mínimos locais, e uma depressão ou poço mais profundo que corresponderia ao estado global de mínima energia. Esses estados criam patamares energéticos que também podem ser denominados como pontos estacionários (LEWARS, 2003).

Matematicamente o ponto estacionário pode ser definido pela primeira derivada entre a energia e cada parâmetro geométrico (Eq. 27).

$$\frac{\partial E}{\partial q_1} = \frac{\partial E}{\partial q_2} = 0 \quad \text{Eq. 27}$$

Esse ponto estacionário está em apenas uma direção podendo ser um máximo em uma direção e mínimo em direções diferentes. A obtenção da segunda derivada distingue os mínimos e máximos (Eq. 28).

$$\frac{\partial^2 E}{\partial q^2} > 0 \quad \text{Eq. 28}$$

A equação de Schrödinger pode ser resolvida com uma boa aproximação para o átomo de hidrogênio, mas não se tem uma solução exata para nenhuma molécula. Devido a esta impossibilidade matemática de se resolver exatamente a equação de Schrödinger para estruturas químicas complexas, a aplicação da teoria quântica para o cálculo de estruturas moleculares parte de algumas simplificações iniciais. Entre as aproximações cita-se a aproximação de Born-Oppenheimer, na qual se admite que os núcleos, muito mais pesados do que um elétron, têm movimentos relativamente lentos e podem ser tratados como estacionários, enquanto os elétrons se movem uns em relação aos outros (SZABO E OSTLUND, 1996). Pode-se então considerar que os núcleos estejam fixos em posições arbitrárias e aproximadamente resolver a equação de Schrödinger para ter as funções de onda somente dos elétrons.

A função de onda (ψ) total de uma molécula pode ser escrita da seguinte forma (Eq. 29):

$$\psi_{total}(nucleo, eletrons) = \psi(nucleo)\psi(eletrons) \quad \text{Eq. 29}$$

Onde a energia total é igual e dependente das energias nucleares, que compreende a repulsão eletrostática entre as cargas positivas dos núcleos, e energias eletrônicas que incluem a energia cinética e a potencial atrativa e repulsiva.

Através da observação do Hamiltoniano completo, é possível compreender melhor as interações existentes (Eq. 30).

$$\begin{aligned} H = & -\frac{1}{2} \sum_A^{nucleo} \frac{1}{\frac{M_A}{m_e}} \nabla_A^2 \\ & - \frac{1}{2} \sum_a^{eletrons} \nabla_a^2 \\ & - \sum_A^{nucleo} \sum_a^{eletrons} \frac{Z_A}{r_{Aa}} + \sum_{A>B}^{nucleo} \sum_B^{nucleo} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{a>b}^{nucleo} \sum_b^{eletron} \frac{1}{r_{ab}} \end{aligned} \quad \text{Eq. 30}$$

O Hamiltoniano completo de um sistema molecular é de uma resolução impossível, por esse motivo é desconsiderado o primeiro termo, que no resultado final teria influência

desprezível. Este artifício ou aproximação é denominado de aproximação de Born-Oppenheimer. Deste modo o Hamiltoniano resultante tem a forma (Eq. 31):

$$H = -\frac{1}{2} \sum_a^{\text{eletrons}} \nabla_a^2 - \sum_A^{\text{nucleo}} \sum_a^{\text{eletrons}} \frac{Z_A}{r_{Aa}} + \sum_{A>B}^{\text{nucleo}} \sum_B^{\text{nucleo}} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \sum_{a>b}^{\text{nucleo}} \sum_b^{\text{eletron}} \frac{1}{r_{ab}} \quad \text{Eq. 31}$$

A aproximação de Born-Oppenheimer permite que se fixe uma determinada separação entre os núcleos pela variação da distância, e ângulos entre os átomos, e que então, de forma aproximada, se resolva a equação de Schrödinger para os elétrons correspondentes a estas novas condições de separação (FORESMAN E FRISCH, 1993).

O tipo mais comum de cálculo *ab initio* é chamado de aproximação de Hartree-Fock (HF), que é uma primeira aproximação de campo central. Isso significa que a repulsão coulombiana elétron-elétron é levada em conta pela integração de um termo de repulsão. Isso dá um efeito médio na repulsão, mas não a interação de repulsão explicitamente.

Os cálculos são auto-consistentes, isto é, a cada passo são inseridas novas coordenadas geométricas ao sistema, que então se obtém o novo conjunto energético. Assim após vários passos e havendo um delta de energia suficientemente pequeno, o cálculo é dado por convergido, então, um conjunto de informações do sistema é fornecido. Esse valor de energia é sempre maior que a energia de estado mínimo, portanto esses cálculos também são considerados como um cálculo variacional (LEWARS, 2003). Desta forma descobre-se como varia a energia da molécula com o comprimento da ligação, e então se torna possível a construção de uma curva de energia potencial (PES).

1.5.2. TEORIA DO ORBITAL MOLECULAR

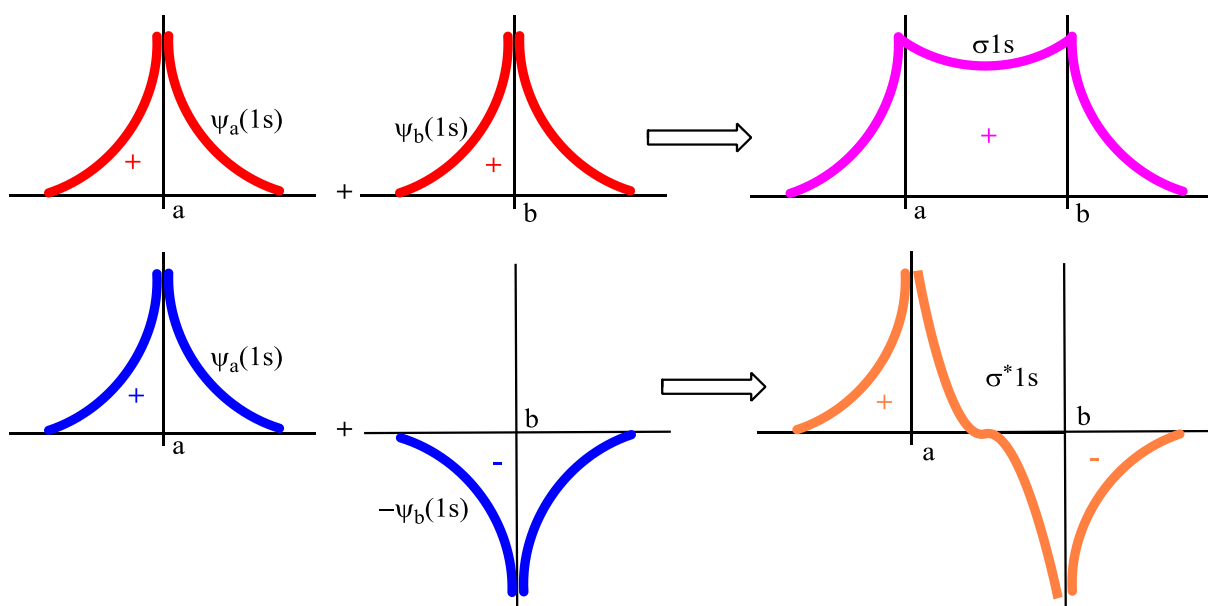
A Teoria dos Orbitais Moleculares (TOM) busca explicar as ligações químicas com base na teoria quântica. Neste sentido os elétrons de valência têm uma influência na estabilidade da molécula, enquanto que os elétrons de níveis inferiores por terem um efeito demasiadamente pequeno não são considerados. Assim os elétrons de valência passam a ser considerados como pertencentes a molécula como um todo, e, portanto

assumem um novo conjunto de níveis energéticos que correspondem a novas distribuições da nuvem eletrônica. Esses novos níveis de energia são denominados de orbitais moleculares, e conseqüentemente definem as propriedades da molécula (ATKINS E DE PAULA, 2002).

Os cálculos assumem a combinação dos orbitais atômicos para a formação dos orbitais moleculares, em outras palavras, as funções de onda dos orbitais atômicos (ψ_{OA}) são combinadas para formarem funções de onda dos orbitais moleculares (ψ_{OM}). Com isso os ψ_{OA} de átomos diferentes devem possuir energias compatíveis para que consigam sobrepor de modo a formarem os ψ_{OM} .

Assim considerando um caso de interação de orbitais atômicos 1s, nota-se na figura 9 que inicialmente, enquanto átomos isolados, a densidade eletrônica está centrada no núcleo e que tende a zero à medida que se afasta do núcleo. A sobreposição leva a uma nova distribuição da função de onda.

Figura 9 – Distribuição energética dos orbitais atômicos e orbitais moleculares no núcleo dos átomos.



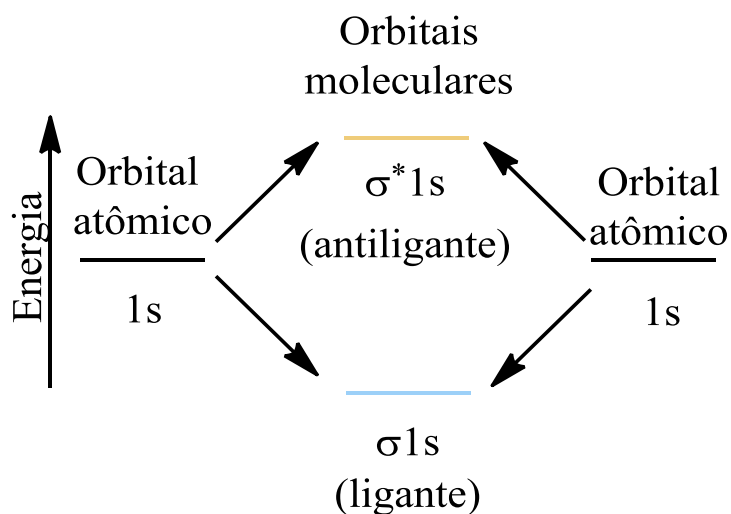
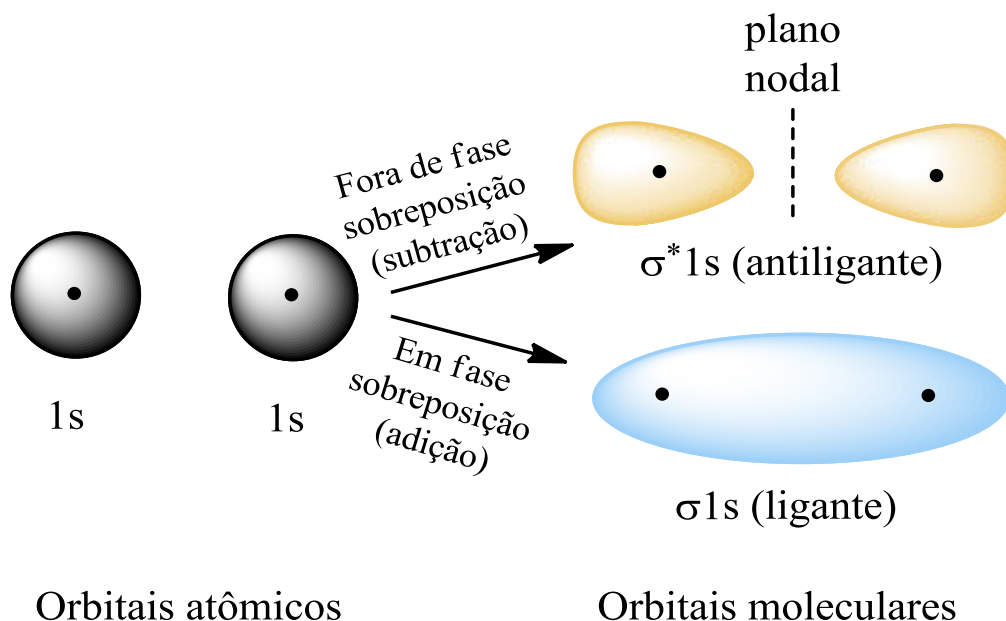
Fonte: Adaptado Atkins P. (2002)

A nova distribuição da função de onda explicitado na figura 9 é denominada como Combinação Linear de Orbitais Atômicos, mais comumente definida pela sigla LCAO (*Linear Combinations Atomic Orbitals*).

Um orbital tem significado físico quando se obtém o quadrado da função de onda, isto fornece informações acerca da probabilidade de se encontrar o elétron no espaço (LEWARS, 2003), região na qual a densidade de carga eletrônica é alta igual a 1. O sinal global sobre a função de onda ao descrever um orbital atômico não é tão significativo, quanto na descrição dos orbitais moleculares. Deste modo, quando sobreposto dois orbitais há um efeito construtivo (+) e destrutivo (-), que também pode ser tratado como fase (construtivo) e fora de fase (destrutivo). Ao primeiro efeito há um reforço principalmente na região entre os núcleos e isto permite a diminuição da energia potencial, conferindo uma característica ligante. Por outro lado, a sobreposição ψ_{OA} cria também o que se denomina de orbital antiligante, neste caso, a subtração entre estas funções cria um plano nodal no meio caminho entre os dois núcleos. O orbital antiligante aumenta a energia potencial não contribuindo para a ligação entre os átomos (ATKINS E DE PAULA, 2002).

Se for considerado apenas a interação de orbitais 1s, conforme figura 10, será possível o entendimento mais claro das disposições geométricas dos orbitais. Assim, o orbital 1s cilindricamente simétrico sobre o eixo é denominado de sigma (σ), e quando sobreposto forma os orbitais sigma antiligante (σ_{1s}^*) e sigma ligante (σ_{1s}). Observe que a notação difere quanto à presença e ausência do símbolo (*).

Figura 10 – Orbitais atômicos 1s sobrepostos para formação de orbitais moleculares.



Fonte: Adaptado Atkins P. (2002)

O tratamento quantitativo dado a estes orbitais pode ser expresso pelo diagrama de níveis de energia (Fig. 10). Neste diagrama os orbitais ligantes assumem valores mais baixo de energia e os orbitais antiligantes assumem energia mais alta em referência aos respectivos orbitais atômicos. As regras de preenchimento destes orbitais moleculares seguem as mesmas regras existentes para o preenchimento de orbitais atômicos, isto é, o princípio de Aufbau, princípio de exclusão de Pauli e regra de Hund (ATKINS E DE

PAULA, 2002). Em linhas gerais elas expressam a importância da correta descrição dos orbitais moleculares, a determinação do número total de elétrons, a adição de cada elétron no nível mais baixo disponível, um máximo de dois elétrons por orbital molecular, e, antes de emparelhar os elétrons estes devem ocupar todos os orbitais de mesma energia.

1.5.3. TEORIA DO FUNCIONAL DA DENSIDADE

O desenvolvimento de cálculos computacionais sem a utilização de parâmetros experimentais é denominado de cálculo *ab initio*, este termo vem do latim e significa primeiros princípios (SZABO E OSTLUND, 1996). Estes cálculos, mais especificamente o Hartree-fock, utilizam aproximações para a resolução da equação de Schroedinger, como por exemplo aproximação de Born-Oppenheimer, e desse modo, desacopla o movimento eletrônico do movimento nuclear e reduz o problema de muitos corpos a um problema de partícula independente.

A grande difusão entre os pesquisadores da área “quântica computacional” da aproximação de Hartree-Fock é tão familiar, que muitas vezes as aproximações que se encontram por de trás dos cálculos HF não é observada atentamente. Existe, portanto, dentro de cálculos *ab initio* a interação de configuração (CI), que em linhas gerais levaria a solução exata da função de onda, com a qual se poderia calcular a maioria das propriedades de interesse científico. Entretanto o número de elétrons faz com que as configurações dos computadores na atualidade não suportem e, deste modo, o cálculo não é efetuado. Então, torna-se possível a resolução, por este método, apenas sistemas com pequeno número de elétrons.

Em toda essa problemática surge um novo esquema baseado na densidade eletrônica $\rho(r)$ (FORESMAN E FRISCH, 1993; SZABO E OSTLUND, 1996; LEWARS, 2003; FERMI, 1927; HOHENBERG E KOHN, 1964).

A Teoria do Funcional da Densidade (DFT) estuda estados fundamentais de átomos. No entanto, esse estudo não é baseado em funções de onda, mas sim em densidades eletrônicas, como variável básica. A DFT oferece um esquema computacional prático que são as equações de Kohn-Sham. Estas equações são semelhantes às equações de Hartree-Fock, pois são auto ajustáveis, para um gradiente previamente ajustado (LEWARS, 2003).

A DFT tem vantagem sobre métodos baseados nas equações de Hartree-Fock, pois tem um menor custo computacional. Por não utilizar parâmetros, além de constantes universais da física, ela pode ser considerada um método tipo *ab initio* a exemplo do método Hartree-Fock. Considerando um sistema com n funções base, o esforço computacional utilizando DFT é de n^3 , enquanto que para métodos HF este valor é de n^4 (YOUNG, 2001). A vantagem sobre os métodos semi-empíricos está no fato de que em DFT o Hamiltoniano é bem definido e seus resultados não são obtidos em aproximações no procedimento computacional (LEWARS, 2003). Outra vantagem é que se pode introduzir a correlação eletrônica sem alterar o aspecto formal do modelo, através do funcional de troca e correlação.

A DFT tem suas raízes nos modelos de Thomas e de Fermi (FERMI, 1927), mas tornou-se uma teoria (ao contrário de um modelo) somente com as publicações na década de 60 de Kohn, Hohenberg, e Sham (HOHENBERG E KOHN, 1964). Assim, foi introduzido o primeiro dos dois teoremas de Hohenberg-Kohn, que diz que o potencial externo ($\hat{U}$), é um funcional único da densidade eletrônica, $\rho(r)$. Essa conclusão foi possível por considerar um sistema de N -elétrons descrito pelo Hamiltoniano não relativístico (HOHENBERG E KOHN, 1964), conforme mostrado na equação 32.

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_e + \hat{U} \quad \text{Eq. 32}$$

Onde $\hat{T}$ é a energia cinética, $\hat{V}_e$ o operador de repulsão elétron-elétron o qual inclui a repulsão Coulombiana e todos os termos não clássicos (troca e correlação) e $\hat{U}$ é o potencial externo com respeito aos elétrons, normalmente devido a cargas do núcleo.

A densidade eletrônica é definida pela seguinte equação 33.

$$\rho(r_i) = \int \dots \int \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)^* \Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) dr_1 dr_2 \dots dr_n \quad \text{Eq. 33}$$

Onde $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n)$, é a solução do estado fundamental do Hamiltoniano.

Inicialmente supõe-se que o estado fundamental não é degenerado. A energia total do sistema é então dada por

$$E_0 = \int \Psi^* \hat{H} \Psi dr_1 dr_2 \dots dr_n \quad \text{Eq. 34}$$

Se o potencial externo é separado em um funcional trivial da densidade eletrônica conforme mostrado na equação 35.

$$E_0 = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_e | \Psi \rangle + \int \rho(r) v(r) dr \quad \text{Eq. 35}$$

Onde $\hat{T}$ e $\hat{V}_e$ aplica-se universalmente a todos os sistemas eletrônicos. O número de elétrons, N , e o potencial externo, $\hat{U}$, no qual os elétrons se movem definem completamente o sistema de muitos elétrons.

Eles mostraram também que a energia e outras propriedades moleculares são univocamente determinadas por essa densidade de probabilidade, $\rho[x, y, z]$, este seria o segundo teorema de Hohenberg-Kohn. Deste modo, tem-se, que a energia do estado fundamental é dada pela equação 36:

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \psi(i) | \nabla_1^2 | \psi(i) \rangle - \sum_a \int \frac{Z_a \rho(1)}{r_{1a}} dv_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho] \quad \text{Eq. 36}$$

Onde $\psi_i(1), i = 1, 2, \dots, n$ são os orbitais de Kohn-Sham e $E_{xc}[\rho]$ é a energia de troca e correlação. Hohenberg-Kohn também mostraram que ρ é exato para o estado fundamental e pode ser determinado pelos orbitais ψ_i (Eq. 37).

$$\rho = \sum_{i=1}^n |\psi_i|^2 \quad \text{Eq. 37}$$

O teorema de Hohenberg-Kohn diz que $E_0[\rho] \leq E_0[\tilde{\rho}]$, onde ρ é a densidade exata e $\tilde{\rho}$ a densidade aproximada pela expansão anterior para n finito. Este teorema é equivalente ao teorema variacional da teoria de Hartree-Fock.

Os orbitais de Kohn-Sham podem ser determinados pela equação 38.

$$\widehat{F}_{KS}(1)\psi_i(1) = \varepsilon_{i,KS}\psi_i(1) \quad \text{Eq. 38}$$

Onde $\widehat{F}_{KS}$ é o operador de Kohn-Sham que tem a forma (Eq. 39).

$$\widehat{F}_{KS} \equiv -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_a \frac{Z_a}{r_{1a}} + \sum_{j=1}^n J_j(1) + V_{xc}(1) \quad \text{Eq. 39}$$

Onde o potencial V_{xc} é uma das principais diferenças entre os métodos HF e DFT.

Desta forma, pode-se minimizar a energia em relação a densidade eletrônica através das condições de contorno (LEWARS, 2003).

$$\frac{\partial E_0}{\partial \tilde{\rho}} = 0 \quad \text{Eq. 40}$$

1.5.4. FUNÇÃO DE BASE

Funções de base são funções matemáticas que descrevem convenientemente a distribuição de elétrons em um átomo. Portanto, é uma aproximação inerente e essencial para todos os métodos *ab initio*. Na maioria dos programas computacionais atuais são implementadas duas funções de base, a saber: orbitais do tipo Slater (STO) e orbitais tipo Gaussiana (GTO). Matematicamente a principal distinção está no termo exponencial que depende $(r-R)$ nas STOs (Eq. 41) e de $(r-R^2)$ nas GTO (Eq. 42) (LEWARS, 2003; ATKINS E DE PAULA, 2006).

$$\chi = N x^i y^j z^k e^{-\zeta(r-R)} \quad \text{Eq. 41}$$

$$\chi = N x^i y^j z^k e^{-\zeta(r-R)^2} \quad \text{Eq. 42}$$

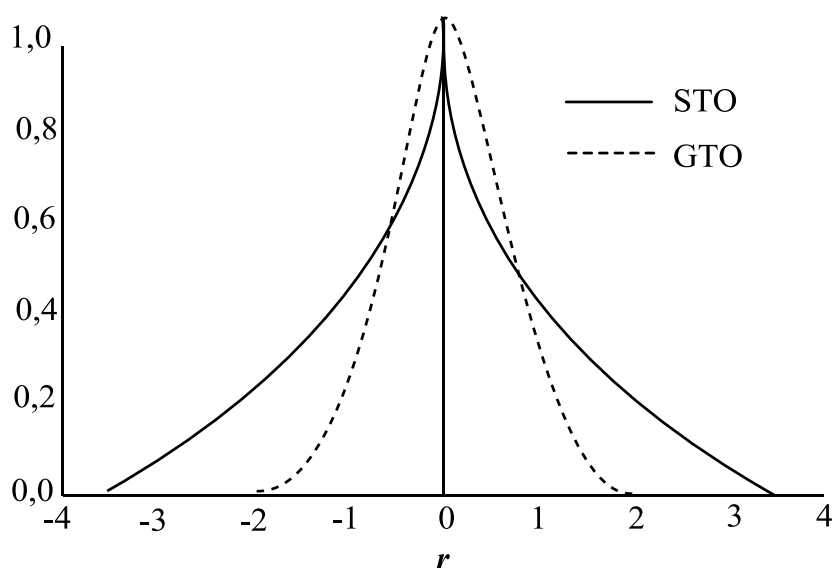
Onde o termo R é o vetor posição do núcleo sobre o qual a função está centrada e N é uma constante de normalização. O termo ζ é o expoente das funções.

Conceitualmente a base STO é um conjunto de funções que mimetiza a solução exata de um átomo mono-eletrônico. O orbital exato para o carbono, por exemplo, apesar de não ser um orbital hidrogenóide, apresenta um comportamento similar. Infelizmente, com os STO, as várias integrais que necessitam ser calculadas para construir a matriz de Fock somente podem ser resolvidas com o uso de séries infinitas. Para contornar este

problema, Pople (DITCHFIELD *ET AL.*, 1971) usou uma combinação de funções gaussianas para mimetizar a STO. A vantagem dos orbitais GTO é que estas funções podem ser calculadas exatamente. A desvantagem é que estas funções diferem das STO exatamente no núcleo, uma vez que as STO têm um pico agudo e as GTO são continuamente diferenciáveis como mostrado na figura 11. Isto pode ser verificado quando se compara as equações 41 e 42, percebe-se claramente que a diferença está nos termos exponenciais $e^{-\zeta(r-R)}$ e $e^{-\zeta(r-R)^2}$, respectivamente. Essa diferença introduz uma propriedade que é própria das funções gaussianas, isto é, o produto de duas ou mais gaussianas sempre será uma função gaussiana (LEWARS, 2003).

Devido a esta diferença, são necessárias várias GTO para ajustar adequadamente cada STO, o que pode provocar um aumento do custo computacional. Apesar disso, o seu uso é frequente em programas computacionais.

Figura 11 – Representação gráfica do formato STO e GTO



Fonte: Adaptado de Lewars, E. (Lewars, 2003)

Vários fatores estão envolvidos na escolha do conjunto bases para um cálculo quântico computacional. Talvez a principal questão fosse: quantas funções base precisariam ser usadas? O conjunto mínimo de bases tem uma função de base para cada orbital formalmente ocupado ou parcialmente ocupado do átomo. Assim, por exemplo, o conjunto mínimo de bases para o carbono com ocupação eletrônica $1s^2 2s^2 2p^2$, tem duas

funções tipo-s e funções p_x , p_y , p_z , dando um total de cinco funções base. Este conjunto mínimo de funções base é referido como conjunto de bases simples-zeta (SZ). O termo zeta reflete o fato de que cada função mimetiza um STO, que é definido pelo seu expoente zeta (ζ) (DITCHFIELD *ET AL.*, 1971).

O conjunto de base mínimo é inadequado, pois não permite que os elétrons internos estejam suficientemente próximos do núcleo e não permite que os elétrons de valência sejam suficientemente não localizados. Uma solução é dobrar o conjunto de bases, criando a base duplo zeta (DZ). Nesta base, para o carbono, tem-se quatro funções-s e duas funções base p (cada função base p sendo um conjunto completo de p_x , p_y , p_z), dando um total de dez funções. Posteriores melhoramentos podem levar a escolher um triplo zeta ou mesmo conjunto de bases maiores.

As pesquisas em química são focalizadas na ação dos elétrons de valência, assim pode ser descrito um conjunto de bases que separa os elétrons de valência dos do caroço (camada completa), usando simples zeta no caroço e duplo zeta na região de valência, a chamada *split-valence basis set* (DITCHFIELD *ET AL.*, 1971). Um conjunto duplo zeta split-valence para o carbono tem três funções-s e duas funções-p, dando um total de nove funções, enquanto um triplo zeta split-valence tem quatro funções-s e três funções-p, dando um total de treze funções, e assim por diante (LEWARS, 2003).

Para a vasta maioria dos conjuntos de base, incluindo a split-valence, as funções da base não são constituídas de uma simples função gaussiana. Em vez disso, um grupo de funções gaussianas é contraído para formar uma simples função de base. Um exemplo disso é a popular split-valence 6-31G que especifica o esquema de contração empregado na criação da base. O hífen separa o caroço (a esquerda) da valência (a direita). O espaço de valência é separado em duas funções de base, referidas como função interna e externa. A função interna é construída por três funções gaussianas contraídas e cada função externa é constituída de uma gaussiana simples. Neste esquema, para o carbono, a região do caroço é uma simples função de base formada pela contração de seis s-GTO. O espaço de valência do carbono tem duas funções de base s e duas funções-p (DITCHFIELD *ET AL.*, 1971).

1.5.5. MÉTODO SEMI-EMPÍRICO

Cálculos semi-empíricos por serem variacionais fornecem resultados acima da energia exata. Estes possuem a mesma estrutura dos cálculos HF (Hamiltoniano e função de onda), com a diferença que certas partes do cálculo são aproximadas e até omitidas. Normalmente os elétrons próximos ao núcleo ou elétrons do caroço não são incluídos nos cálculos e uma função de base mínima é usada (LEWARS, 2003).

Para a correção dessas omissões, são introduzidos resultados experimentais e/ou obtidos de cálculos *ab initio* por isso, chama-se o método semi-empírico parametrizado (FORESMAN E FRISCH, 1996). A vantagem destes cálculos é que eles são mais rápidos que cálculos *ab initio*. A desvantagem é que os resultados podem prever propriedades irregulares ou pouco confiáveis.

Existem pelo menos 10 métodos semi-empíricos, entretanto os mais usados são o AM1 (*Austin Model 1*) e o PM3 (*Parameterization method 3*). Em anos anteriores veio incluído no programa computacional MOPAC 2007 o método semiempírico PM6 (*Parameterization method 6*), e no ano de 2012 veio inserido o método semi-empírico PM7 (*Parameterization method 7*), incluído no pacote MOPAC 2012, assim com essas implementações as parametrizações vão se tornando mais precisas, pois mais dados de compostos são utilizados para tais parametrizações, por exemplo, mais de 9000 compostos foram utilizados para desenvolver o método PM6. Isto contrasta com apenas 39 compostos utilizados para desenvolver o método MNDO, cerca de 200 compostos utilizados para o AM1 e cerca de 500 compostos utilizados para o PM3 (STEWART, 1993).

Na tabela 1 mostra os erros médios do calor de formação ΔH_f obtidos a partir de vários compostos.

Tabela 1 – Erros médios do calor de formação em métodos semi-empíricos

Elementos	Calor de formação, ΔH_f (kcal.mol ⁻¹)			Nº de compostos
	PM6	PM3	AM1	
Carbono	4,8	6,3	9,6	1554
Hidrogênio	4,7	6,4	9,6	1513
Oxigênio	5,2	7,9	13,3	820
Nitrogênio	4,8	6,5	10,7	542
Zinco	6,7	--	--	54

Fonte: Adaptado de Stewart (1993)

1.5.6. MÉTODO CLÁSSICO – MECÂNICA MOLECULAR

A Mecânica Molecular, MM, é um método clássico que considera uma molécula como um conjunto de esferas e molas, correspondendo aos átomos e ligações respectivamente. Neste modelo a energia da molécula muda com a geometria devido a resistência da mola ao ser esticada, contraída ou dobrada. A aplicação deste princípio permite definir no sistema o comprimento de ligação e ângulos entre os átomos.

Para a realização de cálculos MM utiliza-se um modelo de campo de força, que pode ser definida como uma função matemática com parâmetros ajustáveis utilizadas para descrever a energia potencial de um sistema de partículas (LEWARS, 2003). Dependendo da parametrização do campo de força, os resultados obtidos podem ser bem satisfatórios quando comparados aos métodos quânticos (RAPPE *ET AL.*, 1992).

A energia potencial em MM expressa na equação 43 obtém-se pelo somatório das contribuições energéticas das ligações, dos ângulos, dos ângulos diedrais e de átomos não ligados.

$$E = \sum_{\text{ligação}} E_{\text{estender}} + \sum_{\text{ângulo}} E_{\text{dobra}} + \sum_{\text{diedral}} E_{\text{torsão}} + \sum_{\text{pares}} E_{\text{não ligado}} \quad \text{Eq. 43}$$

A energia de cada termo da equação 43 é definida pelas equações 44 a 47.

$$E_{\text{estender}} = k_{\text{estender}}(l - l_{\text{eq}})^2 \quad \text{Eq. 44}$$

$$E_{\text{dobra}} = k_{\text{dobra}}(a - a_{\text{eq}})^2 \quad \text{Eq. 45}$$

$$E_{\text{torsão}} = k_0 + \sum_{r=1}^n k_r [1 + \cos(r\theta)] \quad \text{Eq. 46}$$

$$E_{\text{não ligado}} = k_{\text{nb}} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad \text{Eq. 47}$$

Assim, em cada definição de energia a constante k ($k_{\text{estiramento}}$, $k_{\text{ângulo}}$, $k_{\text{torção}}$ e k_{nb}) faz referência a constante de proporcionalidade. O comprimento e ângulo da ligação quando esticada é dado por “ l ” e “ a ” respectivamente, o subscrito “eq” indica o comprimento (l_{eq}) e o ângulo (a_{eq}) de ligação no estado de equilíbrio (LEWARS, 2003).

A equação 46 demonstra a forma de se obter a energia de torção que tem um comportamento senoidal, e, portanto uma combinação de funções cosseno consegue reproduzir a curva (ATKINS E DE PAULA, 2006).

A contribuição energética dada pelo termo correspondente a interação de átomos não ligados (Eq. 47), surge da distância entre os centros de átomos ou grupos não ligados, onde r indica essa distância e $\sigma = 2^{-1/6}r_{min}$ (LEWARS, 2003).

Os valores numéricos dos termos das expressões são definidos a partir de dados espectroscópicos, difração de raios-X, difração de elétrons e também por cálculos em alto nível da teoria (LEWARS, 2003).

1.6. ANÁLISE MULTIVARIADA

A análise por regressão múltipla em conjunto com a modelagem molecular possibilita o estudo quantitativo da relação estrutura-atividade. Esse estudo vem sendo desenvolvido de forma contínua e progressiva nas últimas 4 décadas, com a denominação de QSAR (*Quantitative Structure-Activity Relationships*). Na atualidade sua aplicação é observada em muitos trabalhos para uma descrição quantitativa nas relações entre propriedades físico-químicas de moléculas e a resposta experimental de um determinado sistema (TAVARES, 2004; VREVEN E MOROKUMA, 2006). Assim muitas relações são encontradas para diversos sistemas, no caso específico deste trabalho, são observados trabalhos que relacionam a resistência à transferência de carga (EL ASHRY E SENIOR, 2011), a eficiência de inibição (MUSA ET AL., 2012) e a corrente (RAMOS, 2005) com os parâmetros quânticos.

A equação geral que descreve o modelo tem a forma expressa na equação 48.

$$R_{pol} = \sum_i (APar_1 + BPar_2 + \dots + CP_n) C_{inib} \quad \text{Eq. 48}$$

Onde R_{pol} é a resistência de polarização. A, B e C são coeficientes da regressão linear obtidas dos parâmetros químicos (Par), e C_{inib} dada em mol.L⁻¹ faz referência a concentração. Entre os parâmetros observa-se comumente o uso da energia dos orbitais moleculares de fronteira (E_{HOMO} , E_{LUMO}) e o momento de dipolo (μ) (BENTISS ET AL., 2003; RAMOS, 2005; EL ASHRY E SENIOR, 2011; MUSA ET AL., 2012).

O modelo é suficientemente adequado para prever a eficácia do inibidor usando uma abordagem teórica, assim o seu uso permite encontrar o melhor grupo de parâmetros que permite a molécula ser um inibidor de corrosão. Além disso, também é possível prever o grupo ideal de parâmetros, para um inibidor em potencial, e então poderiam ser feitas observações experimentais (BENTISS *ET AL.*, 2003; ZHANG *ET AL.*, 2005; OBOT E OBI-EGBEDI, 2008). Apesar disso é preciso entender que não existe uma relação simples ou direta entre os parâmetros de química quântica e a eficiência de inibição. Essa dificuldade confirma a natureza complexa das interações envolvidas no processo de inibição de corrosão por moléculas. Portanto poderia haver um conjunto de parâmetros que poderiam afetar a eficiência da inibição das moléculas, isto é, há no estudo teórico uma simplificação no modelo, pois negligência algum fator importante tais como a adsorção competitiva, solubilidade e a natureza da superfície (AL-SABAGH *ET AL.*, 2013), mas por outro lado considera propriedades físico-química do composto e/ou compostos interagentes.

1.7. ESPECTROSCOPIA RAMAN

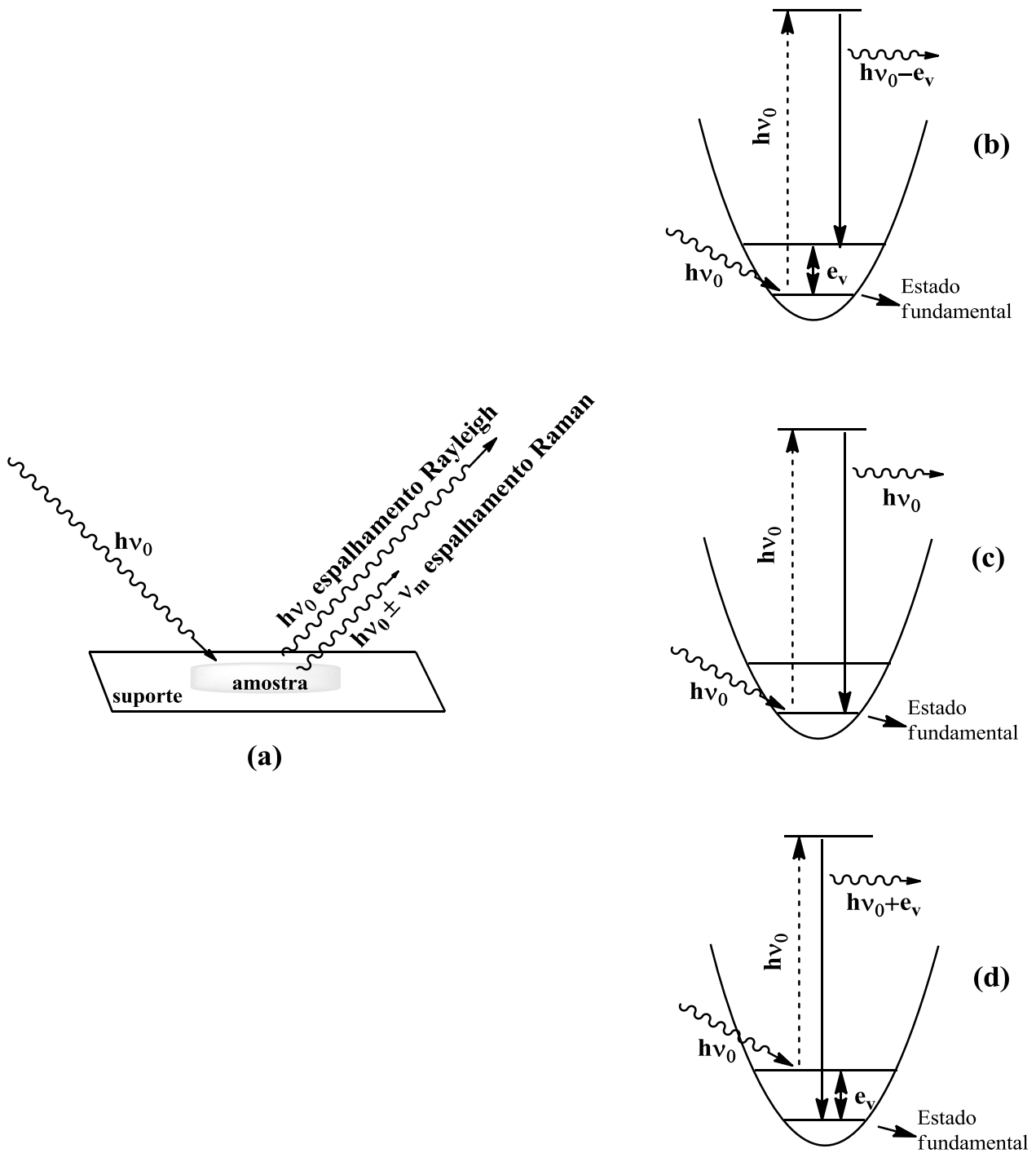
A espectroscopia Raman, teve seu início ou suas primeiras observações com os estudos de Tyndall e Rayleigh (POPP, 2012). Neste estudo Tyndall avaliou o aerossol para buscar explicações referente a cor azul do céu, então observou que a cor azulada é possível se as partículas do aerossol forem menores que o comprimento de onda, λ , da luz incidente. Continuando o desenvolvimento, Rayleigh fez experimentos com partículas menores que o comprimento de onda da luz e deduziu a teoria do espalhamento mostrando que a intensidade da luz espalhada é proporcional a λ^{-4} . Em anos seguintes os estudos de Mie (MIE, 1908) propiciou o desenvolvimento de uma teoria para partículas de tamanhos maiores ou aproximadamente iguais ao comprimento de luz (POPP, 2012).

O comportamento demonstrado por esses pesquisadores é aplicado apenas aos gases, pois se feito a líquidos e sólidos dariam uma intensidade de espalhamento igual a zero, o que não concordaria com resultados experimentais. Quem melhor explicou isso foi Einsten (1910) e Smoluchowski (1908) separadamente, ambos mostraram que o espalhamento em líquidos e sólidos vem de regiões cujo tamanho é da ordem de λ nas quais as densidades flutuam devido à agitação térmica (SALA, 2008).

Smekal (SMEKAL, 1923) continuando os estudos, previram de forma teórica o efeito Raman. Ele observou que em um sistema com dois níveis de energia quantizado apresentam-se outras bandas no espectro da luz espalhada. Experimentalmente isso foi percebido por Raman (RAMAN E KRISHNAN, 1928) ao observar a luz espalhada em torno das frequências de algumas linhas observadas no infravermelho.

Esses pesquisadores permitem hoje o estudo espectroscópico do efeito Raman, que se fundamenta com passagem da luz monocromática de frequência conhecida (ν_0) pela amostra e então espalhada (Figura 12a). A maior parte do espalhamento tem a mesma frequência da luz incidente, esse fenômeno é denominado de espalhamento Rayleigh, isto é, após a interação do fóton com a molécula, esta volta ao mesmo nível de energia inicial e o fóton é espalhado sem modificação de frequência, portanto o espalhamento é elástico (Figura 12c) (SALA, 2008). Por outro lado, uma pequena parte da luz incidente é espalhada inelasticamente, desta forma denomina-se este fenômeno como espalhamento Raman.

Figura 12 – Interação da luz com a matéria e os tipos de espalhamento (a). Espalhamento Stokes (b), espalhamento Rayleigh (c) e espalhamento anti-stokes (d).

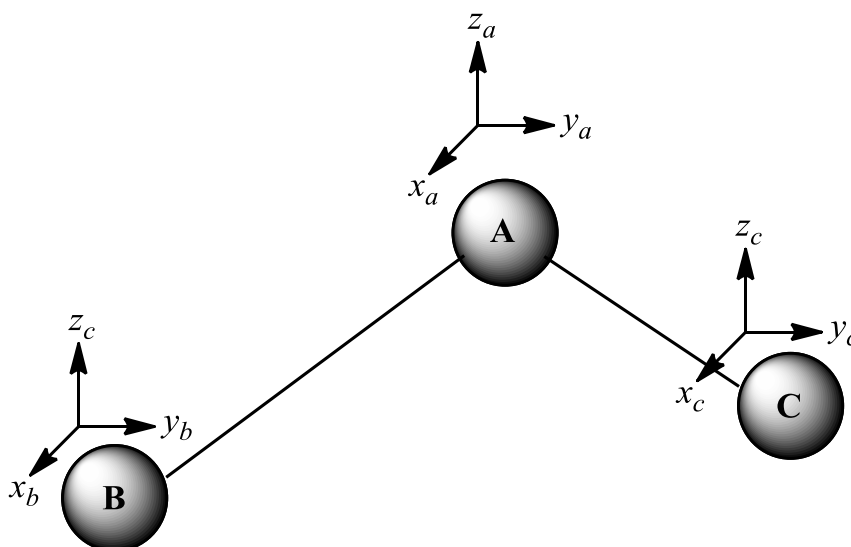


Fonte: Adaptado de Sala (2008)

Este espalhamento pode ocorrer de dois tipos: espalhamento Stokes e anti-Stokes. No primeiro a molécula no estado fundamental sofre colisão com o fóton de energia $h\nu_0$, passa para um estado virtual, que não necessariamente seja um estado estacionário da molécula, e decai em seguida para um estado vibracional excitado de energia e_v . Assim, o fóton espalhado ($h\nu_0 - e_v$) terá energia menor que o incidente (Figura 12b). Por outro lado, no espalhamento anti-Stokes o fóton encontra a molécula já em um estado excitado e após a interação a molécula decai para o estado fundamental. Esta diferença de energia é cedida ao fóton, que então é espalhado com energia $h\nu_0 + e_v$ (Figura 12d) (Sala, 2008; Schrader, 2008). No efeito Raman a atividade está ligada à variação do momento de dipolo induzido na molécula pelo campo elétrico da radiação incidente (SALA, 2008). Assim moléculas diatômicas heteronucleares como homonucleares apresentam atividade, pois ocorre variação da polarizabilidade com a vibração.

Uma molécula que tenha N átomos é necessário usar coordenadas x , y e z para descrever a disposição espacial de cada átomo (Fig. 13), desta forma essa molécula exige um total de $3N$ coordenadas para a descrição total. Na figura 13 é mostrado três átomos (A, B e C) interligados, portanto utilizando do total de coordenadas possíveis, é dito que este conjunto de átomos pode ter 9 graus de liberdade.

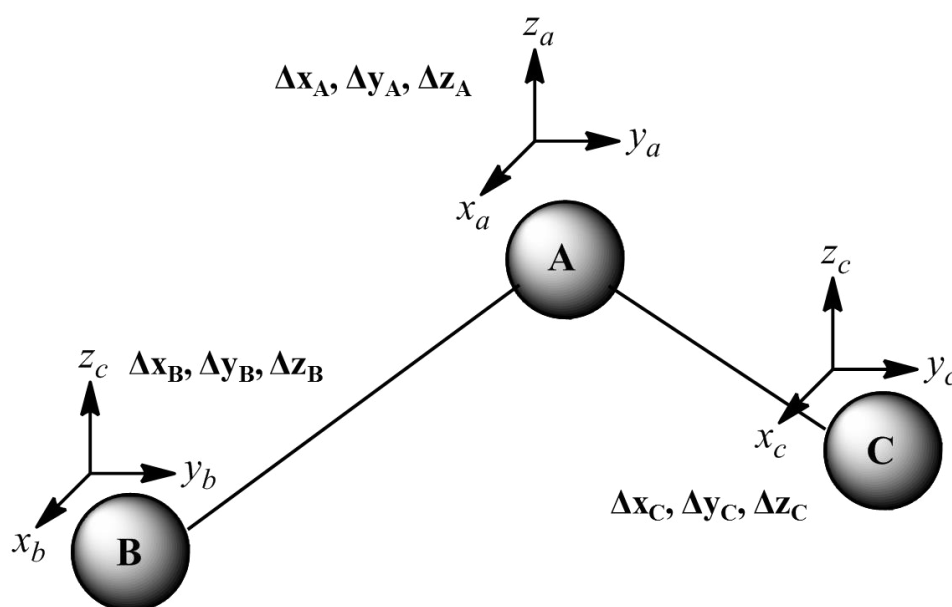
Figura 13 – Sistema com três átomos interligados.



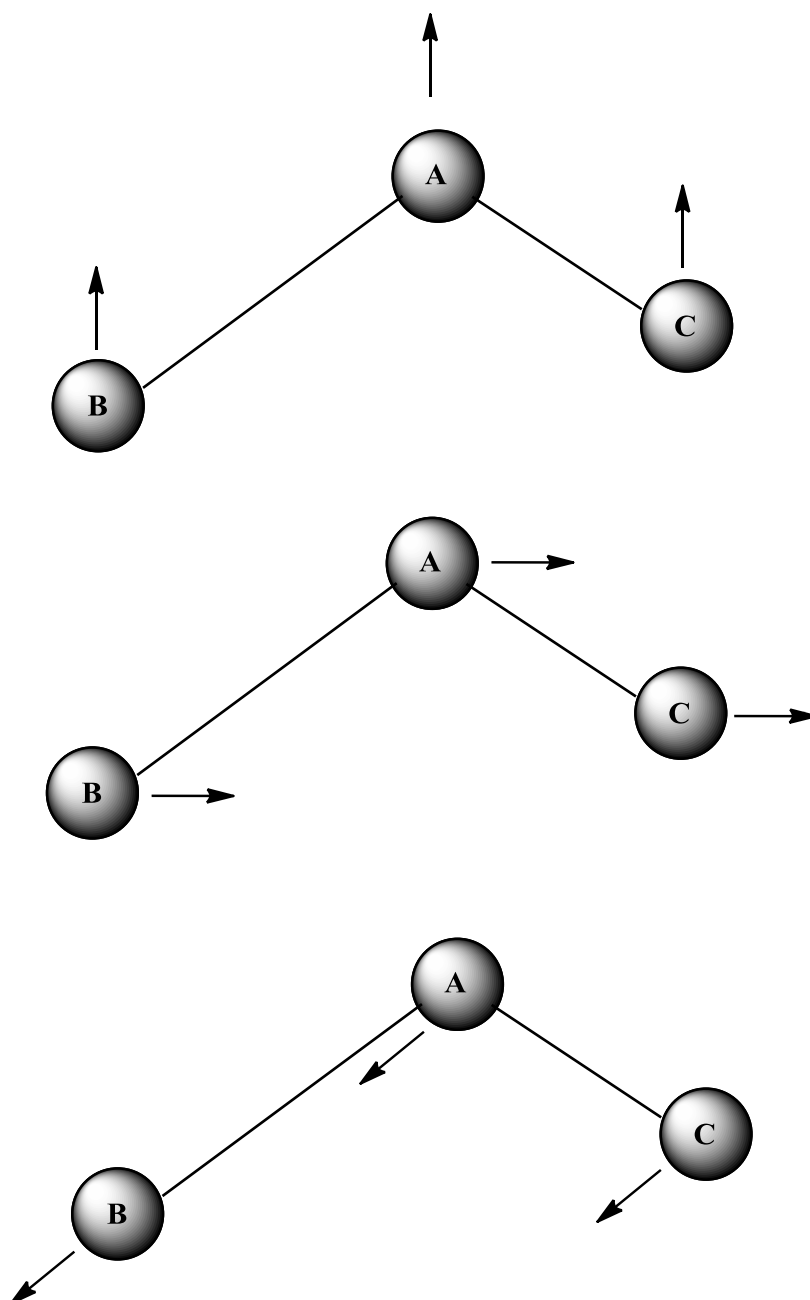
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

As variações nas posições podem ser observadas na diferença entre as coordenadas geométricas em um determinado momento quando comparado a um momento anterior. Podendo ser representado por Δx , Δy e Δz , conforme apresentado na figura 14. Quando toda molécula se move no espaço é possível dizer que há um movimento de translação do centro de massa da molécula, assim não se tem variação entre os átomos, isto é, em movimentos translacionais os átomos pertencentes a molécula não se move um em relação ao outro (Fig. 15).

Figura 14 – Variações nas posições dos átomos



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

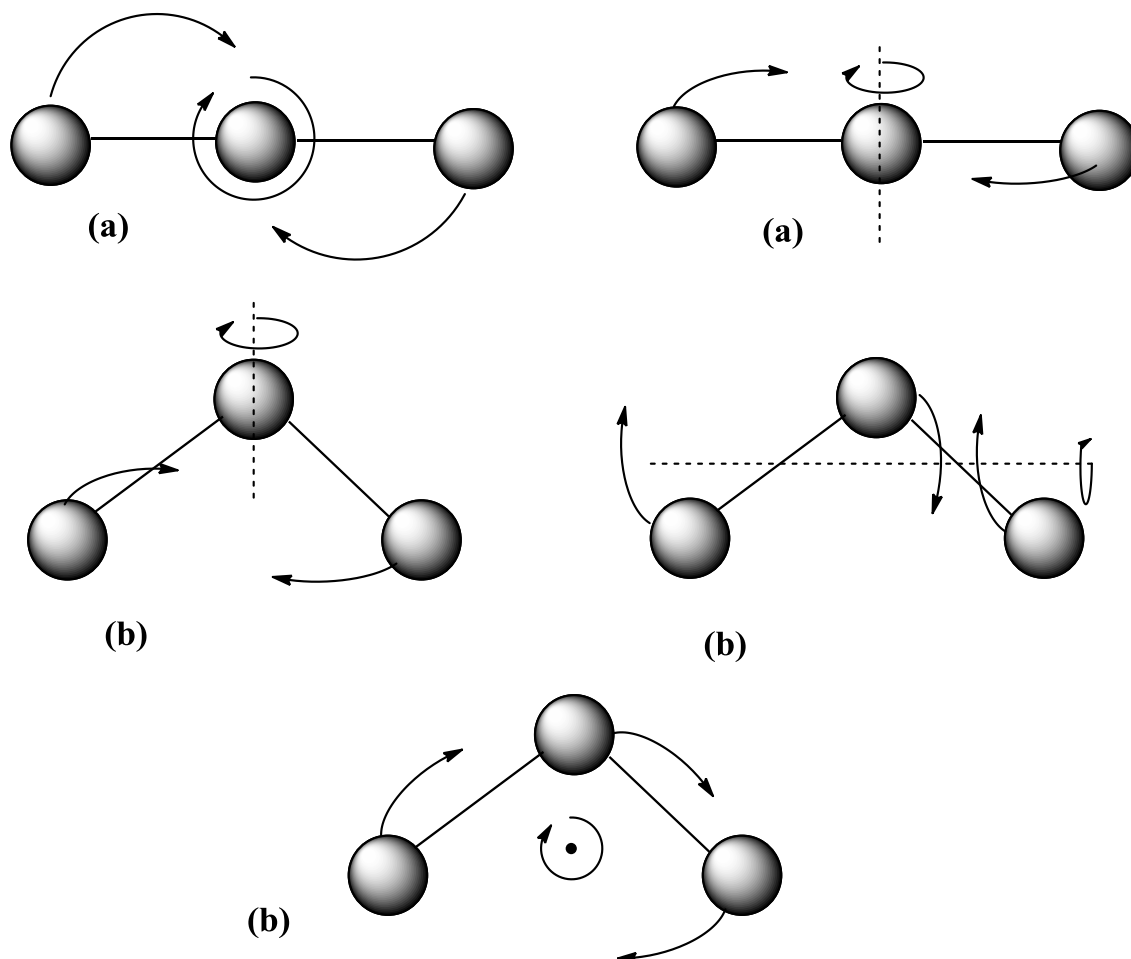
Figura 15 – Movimento translacional.

Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

As moléculas lineares e não lineares possuem graus de liberdade rotacionais. Apesar de ser feito referência a apenas alguns átomos, quando um movimento translacional ou rotacional acontece, todos os átomos da molécula sofrem influência e se movem junto, o que leva a movimentação conjunta de toda a molécula. Com relação a mudança do centro de massa, só é observado nos movimentos de translação. Isto resulta em $3N-5$ (moléculas lineares) e $3N-6$ (moléculas não lineares) combinações de

movimentos dos átomos dentro da molécula. Nessas combinações os átomos estão se movendo uns em relação aos outros, mas o centro da massa da molécula inteira não muda. Esses movimentos atômicos internos são os graus de liberdade vibracionais, denominados de vibrações da molécula (SCHRADER, 2008) (Fig. 16).

Figura 16 – Movimento de rotação. Dois movimentos para molécula linear (a) e três para não linear (b).



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Apesar da variedade de possibilidades para descrever o movimento dos átomos em uma molécula, os possíveis movimentos serão sempre $3N-5$ e $3N-6$ para moléculas lineares e não lineares respectivamente. Estes movimentos independentes acontecem em frequências específicas, assim é possível relacionar as frequências de uma molécula com a estrutura química (SALA, 2008; SCHRADER, 2008).

Esses espectros podem ser obtidos por procedimentos experimentais e também a partir de cálculos teóricos (LI ET AL., 2014), assim é possível relacionar e identificar as

bandas com melhor precisão. Do ponto de vista experimental as medidas espectroscópicas são versáteis, rápidas e não destrutiva para as amostras. Assim, em poucos minutos e com amostras em sistemas diversos é possível por essa espectroscopia obter informações químicas estruturais do sistema, tanto de compostos orgânicos como inorgânicos e por fim continuar com a amostra para outras medidas ou tratamentos diversos. Além do que, não há necessidade de preparação da amostra, isto é, a luz monocromática pode ser incidida diretamente sobre a amostra (GUIMARÃES, 2011).

A frequência calculada via programas computacionais (Gaussian09) apresentam frequências vibracionais mais elevados do que os valores de frequência encontrados por modos experimentais. Atualmente a correção entre estas medidas de frequência pode ser realizada por dois métodos, a saber: mecânica quântica escalonada (SQM) que se utiliza de constantes de força para vários estados fundamentais, corrigindo uma a uma cada frequência vibracional (FORESMAN *ET AL.*, 1993). A segunda forma de correção se utiliza de um fator para corrigir uniformemente as frequências, uma vez que os números de onda da vibração obtidos por cálculos DFT são mais elevados (JAMROZ, 2013). Assim para os modos normais de vibração obtidos dos cálculos DFT (B3LYP/6-311++G (d,p)) se utilizou de um fator de escala para comparação com os valores experimentais.

Nas frequências vibracionais dos compostos VCI estudados neste trabalho espera-se encontrar frequências vibracionais para os grupos amino, carboxilato, anel benzênico, ciclo hexano e hidroxila, visto que estes são os principais grupos orgânicos para os VCI.

As vibrações do grupo amino caracterizam por um alongamento N-H na região de $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$. Em compostos aminoácidos heterocíclicos a frequência do grupo amino aparece no em torno de $3420\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ para um alongamento simétrico NH_2 , $3280\text{-}3235\text{ cm}^{-1}$ para alongamentos antissimétrico, $1700\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ para vibração tesoura, e $1150\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ para a deformação (LI *ET AL.*, 2014). Aminas secundárias podem aparecer um estiramento N-H na região de $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, aminas primárias aparecem bandas em $3450\text{-}3160\text{ cm}^{-1}$. Em geral as bandas devido à vibração N-H são mais nítidas e de menor intensidade quando comparado as bandas de vibração do O-H, que ocorrem em uma faixa maior. O grupo NH_3^+ pode vibrar entre $3350\text{-}3100\text{ cm}^{-1}$, o NH_2^+ pode vibrar em $3000\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$. O grupo $-\text{CH}_2\text{NH}_3^+$ pode ter um alongamento em $3235\text{-}3030\text{ cm}^{-1}$ e deformação entre $2920\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ (LIN-VIEN, 1991).

Os ácidos carboxílicos apresentam vibração devido ao alongamento OH e uma banda forte devido ao alongamento C=O. As vibrações de alongamentos antissimétricos geralmente aparecem na região de $1615\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$ (LI *ET AL.*, 2014). O estiramento simétrico é esperado na região entre 1420 e 1300 cm^{-1} , mas que pode ser encoberto por outras bandas de átomos e/ou grupos diferentes. A vibração do –OH ligado ao ácido carboxílico é esperado em $3300\text{-}2500\text{ cm}^{-1}$. Os sais de ácido carboxílico podem apresentar vibração nas regiões de $1695\text{-}1540\text{ cm}^{-1}$, $1440\text{-}1335\text{ cm}^{-1}$, $860\text{-}615\text{ cm}^{-1}$, $700\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ e $590\text{-}350\text{ cm}^{-1}$. Os sais de ácido carboxílico aromático podem vibrar nas regiões de $1605\text{-}1525\text{ cm}^{-1}$, $1445\text{-}1375\text{ cm}^{-1}$, $860\text{-}730\text{ cm}^{-1}$, $700\text{-}640\text{ cm}^{-1}$, $580\text{-}450\text{ cm}^{-1}$ e $245\text{-}145\text{ cm}^{-1}$ (LIN-VIEN, 1991).

A vibração do anel pode ser observada na região de $3100\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ pelo alongamento da vibração =C-H. Em um composto aromático, para o anel aromático é esperado uma vibração no plano entre 1250 a 1000 cm^{-1} e também na região de $700\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ e pode ser reforçada quando na presença de um grupo polar (LIN-VIEN, 1991; LI *ET AL.*, 2014).

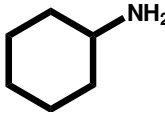
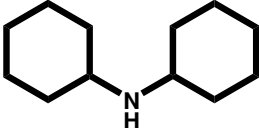
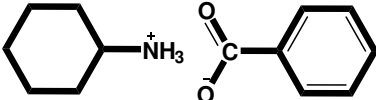
Para os ciclohexanos são observadas bandas entre $1055\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, $1015\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ $\approx 900\text{ cm}^{-1}$ (LIN-VIEN, 1991).

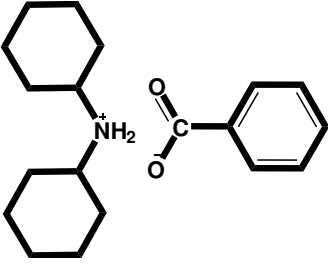
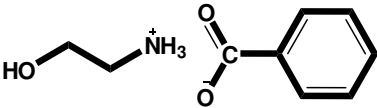
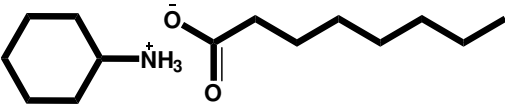
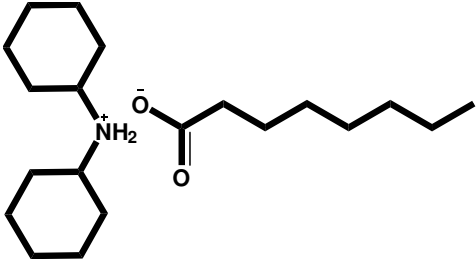
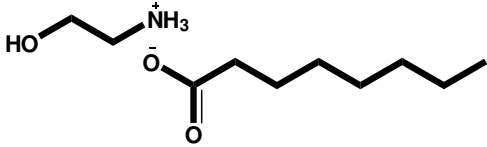
2. ESTUDO EXPERIMENTAL E TEÓRICO

No presente estudo sobre a interação do VCI com a superfície do zinco e óxido de zinco foram correlacionados os cálculos teóricos com os resultados experimentais de potencial de circuito aberto (OCP), espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS), microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG), micrografia ótica (OM) e espectroscopia Raman. Com relação ao nível teórico avaliaram-se as interações das aminas e seus sais com a superfície do zinco e óxido de zinco estudando a disposição espacial, cargas de Mulliken, orbitais moleculares de fronteira e também espectros Raman na caracterização dos compostos.

A estrutura química, massa molecular, nome e abreviações dos compostos VCI estudados estão descritos na Tabela 2.

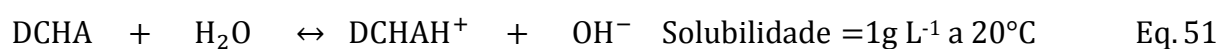
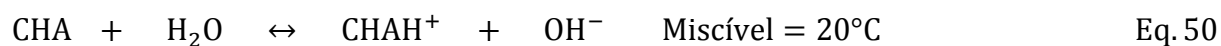
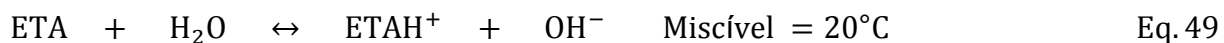
Tabela 2 – Estrutura química, massa molecular, nome e abreviação dos compostos VCI.

Estrutura	Massa molecular (g/mol)	Nomenclatura	Abreviação
	99,2	Ciclohexilamina	CHA
	181,3	Diciclohexilamina	DCHA
	61,1	Etanolamina	ETA
	221	Benzoato de ciclohexilamina	BCHA

	303,4	Benzoato de dicitclohexilamina	BDCHA
	183,2	Benzoato de etanolamina	BETA
	243,4	Caprilato de ciclohexilamina	CCHA
	325,5	Caprilato de dicitclohexilamina	CDCHA
	205,3	Caprilato de etanolamina	CETA

Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Em solução aquosa estes compostos podem reagir com a água liberando hidroxilas ao meio conforme equações 49 a 51, e consequentemente, deverá ocorrer aumento do pH da solução (BAGABAS *ET AL.*, 2013).



No estudo de adsorção de moléculas sobre o zinco deve ser levado em consideração o óxido de zinco, cuja formação é termodinamicamente favorecida na presença de água ou O_2 (WÖLL, 2007). Nos trabalhos existentes na literatura (SALA, 2008) são apresentados pelo menos três tipos de superfície de óxido de zinco, destas a de mais baixa energia é a *mixed-terminated* (1 0 1 0)-surface. Assim além dos cálculos realizados com a superfície do zinco, também foram realizados cálculos da adsorção dos VCI na superfície do óxido de zinco, por considerar a presença do óxido de zinco na superfície do zinco nas análises eletroquímicas (WÖLL, 2007).

2.1. ESTUDO EXPERIMENTAL

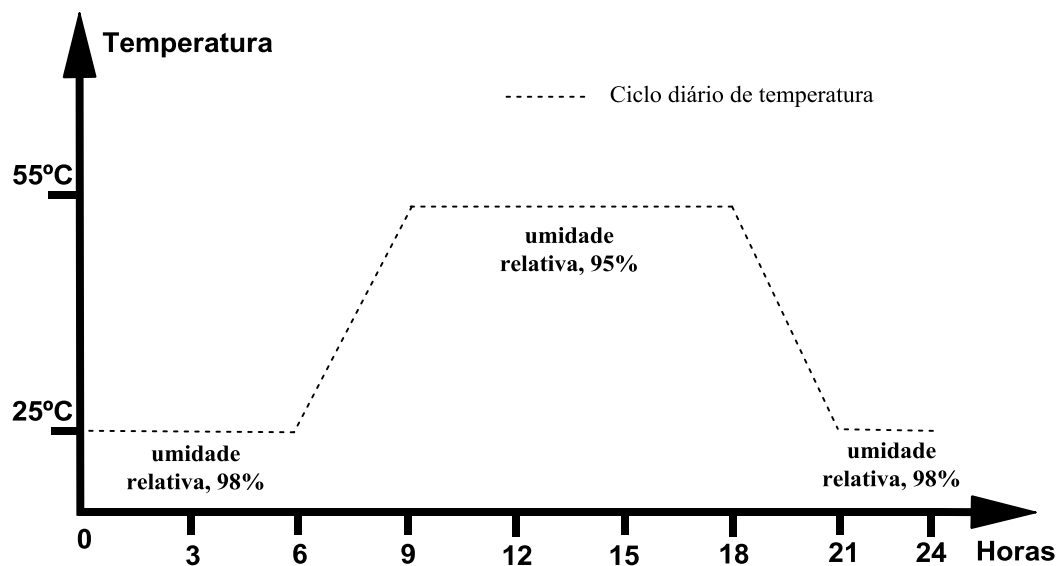
Os compostos CHA, DCHA e ETA (Sigma Aldrich, A.R.) foram utilizados como recebidos. Os sais BCHA, BDCHA, BETA, CCHA, CDCHA e CETA foram sintetizados a partir da dissolução em etanol na razão molar de 1:1 das aminas CHA, DCHA e ETA com o ácido benzoico (Sinth, A.R.) (Para BCHA, BDCHA e BETA) e ácido caprílico (Sinth, A.R.) (para CCHA, CDCHA e CETA), seguido de secagem em estufa a 50 °C (Konidaris *et al.*, 2012). As medidas eletroquímicas no eletrodo de zinco foram feitas nas soluções de: a) NaCl 0,1 mol L⁻¹ (pH 11 ajustado com NaOH) contendo ou não aminas (CHA, DCHA e ETA) em concentração de 5 x 10⁻³ mol L⁻¹ e b) NaCl 0,1 mol L⁻¹ (pH 6.5) com e sem a presença dos respectivos sais de benzoato e caprilato, nas concentrações de 15 x 10⁻³, 10 x 10⁻³, 5 x 10⁻³ e 2,5 x 10⁻³ mol L⁻¹. Exceto ao BETA que ao invés de se utilizar a concentração de 2,5 x 10⁻³ mol L⁻¹, utilizou 7,5 x 10⁻³ mol L⁻¹. A escolha da concentração das aminas foi limitada pela solubilidade da DCHA (ANDREEV E IBATULLIN, 2002b). Apesar disso, observa-se experimentalmente que a DCHA apresenta solubilidade menor que o referenciado (ROZENFEL'D, 1985), assim na busca de entender qual a real solubilidade da DCHA, a solubilidade determinada experimentalmente no nosso laboratório para o DCHA foi de 3,2 x 10⁻³ mol L⁻¹.

As placas de zinco (99,9%) com área de 2 x 2 cm² foram polidas com lixa de granulometria 600, 1200 e pano de polimento com suspensão de alumina (0,3 µm), seguido de limpeza com isopropanol em ultrassom por 5 minutos (CACHET *ET AL.*, 2001a). Logo em seguida foram realizados os ensaios eletroquímicos numa célula de vidro borossilicato tendo como eletrodo auxiliar uma espiral de platina soldado em vidro e eletrodo de referência de Ag/AgCl, KCl_{sat}. Todos os potenciais de eletrodo foram referidos

ao eletrodo de Ag/AgCl, KCl_{sat}. O potencial de circuito aberto foi registrado durante 10 horas para os ensaios com as aminas e 24 horas para os ensaios com os sais de benzoatos e caprilato. Após a estabilização do potencial do sistema seguiu-se a medida de impedância eletroquímica aplicando potencial de circuito aberto e sinal senoidal de 10 mV (rms) na frequência de 10 kHz a 10 mHz, com 10 pontos por década. As medidas eletroquímicas foram obtidas num potenciostato EG&G PAR 283 e FRA Solartron 1255 controlado pelo programa PAR M398. Os dados de EIS foram tratados com o programa BOUKAMP (BOUKAMP, 1997). Assim foi possível obter os diagramas de impedância para o eletrodo de zinco nas concentrações das aminas e seus respectivos sais já descritos anteriormente.

Os testes na câmara úmida foram realizados conforme a norma IEC 6008-2-30 da *International Electrotechnical Commission* (COMISSION, 1980). O zinco foi submetido na presença e ausência dos VCI a 7 dias de análise em câmara úmida que determina as condições adequadas de umidade e ciclos de temperatura. O ciclo térmico definido para 1 dia (Fig. 17) é iniciado a uma temperatura de 25 °C por 6 horas e umidade relativa (UR) de 98%, seguindo uma rampa de aquecimento de 3 horas até atingir 55 °C; nesta temperatura o sistema é mantido por 9 horas e UR: 95%. Após esse período a temperatura é diminuída para 25 °C em um tempo de 3 horas e fechando o ciclo, o sistema é mantido por mais 3 horas a 25 °C. Depois de completados 7 ciclos, as amostras foram avaliadas visualmente e obtidas imagens no estereomicroscópio óptico QUIMIS com magnitude de 80 X.

Figura 17 – Esquema de programação de temperatura para o teste de câmara úmida segundo norma IEC 68-2-30 (Comission, 1980).



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura acoplada à análise química no EDXS dos depósitos sobre a superfície do zinco foram obtidas após a imersão das placas de zinco em frascos plásticos (Fig. 18), na presença e ausência dos VCI por 15 dias.

A caracterização dos compostos VCI foi feita por espectroscopia Raman. Para as medidas dos compostos aminos (CHA, DCHA e ETA), que são líquidos a temperatura ambiente, utilizou-se de uma cubeta de quartzo com tampa de PTFE. Para os sais (BCHA, BDCHA, BETA, CCHA, CDCHA e CETA), depositou-se, separadamente, uma pequena quantidade sobre um suporte plano de quartzo e então incidiu o feixe de luz.

Figura 18 – Zinco metálico imerso em solução de NaCl 0,1 mol.L⁻¹ na ausência e presença de VCI em concentração de 5×10^{-3} mol.L⁻¹.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Ainda utilizando da espectroscopia Raman foi obtido os espectros dos depósitos sobre a superfície do zinco, que ficaram imersos por 21 dias em solução salina (NaCl, 0,1 mol.L⁻¹) na presença e ausência dos VCI em concentração de 5×10^{-3} mol.L⁻¹ para as aminas CHA, DCHA e ETA, e em concentração de 15×10^{-3} mol.L⁻¹ para os sais BCHA, BDCHA, BETA, CCHA, CDCHA e CETA.

Neste trabalho, os espectros de Raman foram medidos em um aparelho micro-Raman Horiba Jobin Yvon modelo LabRAM HR 800, operando com um laser de He-Ne em 632,81 nm equipado de câmera CCD modelo DU420A-OE-325 do mesmo fabricante. A grade de difração utilizada foi de 1800 linhas/mm. A resolução espectral foi ajustada em 4 cm⁻¹, e a relação sinal/ruído foi otimizada fazendo-se 4 varreduras na faixa de número de onda de 200 cm⁻¹ a 4000 cm⁻¹.

2.2. ESTUDO TEÓRICO

Cálculos quânticos foram realizados em nível de DFT, devido ao menor custo computacional quando comparado a cálculos *ab initio* em Hartree Fock e também por resultados satisfatórios observados em vários trabalhos (BECKE, 1988; RASSOLOV *ET AL.*, 1998; LEWARS, 2003; GECE, 2008). O desenvolvimento se deu pelo programa

computacional GAUSSIAN09W (FRISCH *ET AL.*, 2009), usando o funcional B3LYP (MIEHLICH *ET AL.*, 1989) e conjunto de base 6-31G (RASSOLOV *ET AL.*, 2001).

A geometria dos VCI foi obtida pelos ajustes de todas as variáveis geométricas e das propriedades moleculares como carga de Mulliken dos átomos e orbitais moleculares de fronteira (HOMO e LUMO). Utilizando a metodologia ONIOM (B3LYP/6-31g:PM6) realizou-se a interação de cada VCI com a superfície metálica do zinco (dimensão de 6x7x2 a partir da célula unitária otimizada, de dimensão (6 x 7 x 2) Å, perfazendo 157 átomos) e a do óxido de zinco (dimensão de 5x5x2 a partir da célula unitária otimizada de dimensão (5 x 5 x 2) Å, 207 átomos). Todos os cálculos realizados neste trabalho consideraram a presença da água, segundo o formalismo IEFPCM (COSSI *ET AL.*, 2003) inserido no programa GAUSSIAN09W (FRISCH *ET AL.*, 2009).

No decorrer deste trabalho são apresentados três tipos diferentes de energia de interação: a) entre o cátion e o ânion, b) VCI e a superfície do metal e c) VCI aglutinado em uma superfície metálica extendida. A primeira diz respeito aos cálculos de formação dos sais de benzoato e caprilato, isto é, a energia de interação do sal, $E_{\text{int (sal formado)}}$ é obtida pela subtração da energia total do sistema dada pela ligação entre o cátion e o ânion, $E_{\text{total,cation/anion}}$, dos respectivos valores da energia do cátion, E_{cation} , e ânion, E_{anion} , quando estes estão afastados (Eq. 52). A segunda energia de interação foi obtida ponto a ponto em um processo de afastamento entre o VCI e as superfícies dos metais para obtenção de uma curva potencial. Neste caso, a energia de interação, $E_{\text{int (scan VCI)}}$, é obtida a partir da energia total do sistema, $E_{\text{total sistema}}$, dada pela interação do VCI com a superfície do zinco em cada ponto, subtraídas das energias individuais dos sistemas isolados, E_{VCI} , para o VCI e, $E_{\text{superfície metal}}$, para as superfícies dos metais (Eq. 53) (Miehlich *et al.*, 1989; Rassolov *et al.*, 1998).

$$E_{\text{int (sal formado)}} = E_{\text{cation/anion}} - E_{\text{cation}} - E_{\text{anion}} \quad \text{Eq. 52}$$

$$E_{\text{int(scan VCI)}} = E_{\text{totalsistema}} - E_{\text{VCI}} - E_{\text{superfície metal}} \quad \text{Eq. 53}$$

A terceira energia de interação busca entender as interações laterais e verticais do VCI sobre a superfície do metal. Neste caso, a energia total de interação do sistema, $E_{\text{int total}}$, é um somatório das energias de interação dos VCI e a superfície, $E_{\text{int(VCI/Zn Superfície)}}$ (interação vertical), e a energia de interação entre as moléculas de VCI, $E_{\text{int(moléculas VCI)}}$

(interação lateral). Desta forma, a energia total de interação para cada adição foi obtida pela Eq. 54 (RASSOLOV *ET AL.*, 2001).

$$E_{\text{int total}} = E_{\text{int(VCI/Zn Superfície)}} - E_{\text{int(moléculas VCI)}} \quad \text{Eq. 54}$$

Os cálculos de frequência de vibração dos compostos VCI, obtidos por espectroscopia Raman, foram calculados pelo método DFT, utilizando o pacote Gaussian09W (FRISCH *ET AL.*, 2009). Assim, no arquivo de entrada utilizou-se a geometria da molécula previamente otimizada para um mínimo de energia para então passar ao cálculo de frequências, que utilizou o funcional de B3LYP (MIEHLICH *ET AL.*, 1989) empregando a função de base 6-311++G(d,p). A escolha do método bem como do funcional e da função de base se deu por resultados coerentes já apresentados por outros pesquisadores (SCHRADER, 2008; LI *ET AL.*, 2014).

As frequências teóricas foram ajustadas às experimentais por um fator de escala obtido pela minimização dos resíduos (Δ) em um procedimento de mínimos quadrados em três regiões espectrais conforme mostrado na tabela 3 (JAMROZ, 2013).

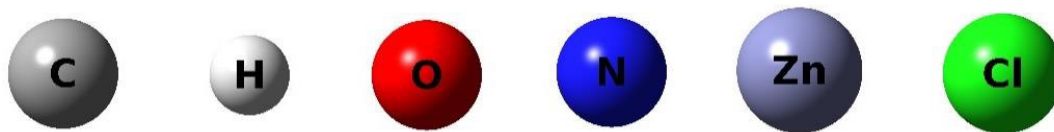
Tabela 3 - Fator de escala para as correções das frequências Raman obtidas nos cálculos teóricos

VCI	Região espectral 1 200 cm ⁻¹ a 1000 cm ⁻¹	Região espectral 2 1000 cm ⁻¹ a 1600 cm ⁻¹	Região espectral 3 2800 cm ⁻¹ a 3800 cm ⁻¹
CHA	0,9950	0,9753	0,9558
DCHA	0,9959	0,9807	0,9517
ETA	0,9814	0,9718	0,9685
BCHA	0,9821	0,9836	0,9828
BDCHA	0,9873	0,9869	0,9727
BETA	0,9850	0,9793	0,9590
CCHA	1,0305	0,9870	0,9640
CDCHA	0,9438	0,9800	0,9580
CETA	0,9850	0,9676	0,9642

Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Para um melhor entendimento das figuras mostradas neste trabalho são atribuídas esferas de tamanhos, símbolos e cores diferentes aos átomos, conforme mostrado na Figura 19. Além disso, os gráficos apresentam sempre a mesma cor para o mesmo composto (Fig. 20).

Figura 19 – Esferas, cores e tamanhos diferentes dos átomos pertencentes aos VCI e superfícies.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 20 – Cores atribuídas aos VCI para auxílio no entendimento dos gráficos

 CHA	 DCHA	 ETA
 BCHA	 BDCHA	 BETA
 CCHA	 CDCHA	 CETA

Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção serão abordados os resultados e as respectivas discussões deste trabalho de tese, para tanto, será dividido em duas partes sendo a primeira para resultados obtidos por métodos teóricos em modelagem molecular, e a segunda, por medidas experimentais.

Ainda nesta seção será abordada a caracterização por espectroscopia Raman, obtidos por medidas experimentais e também por cálculos DFT, dos compostos VCI estudados no presente trabalho.

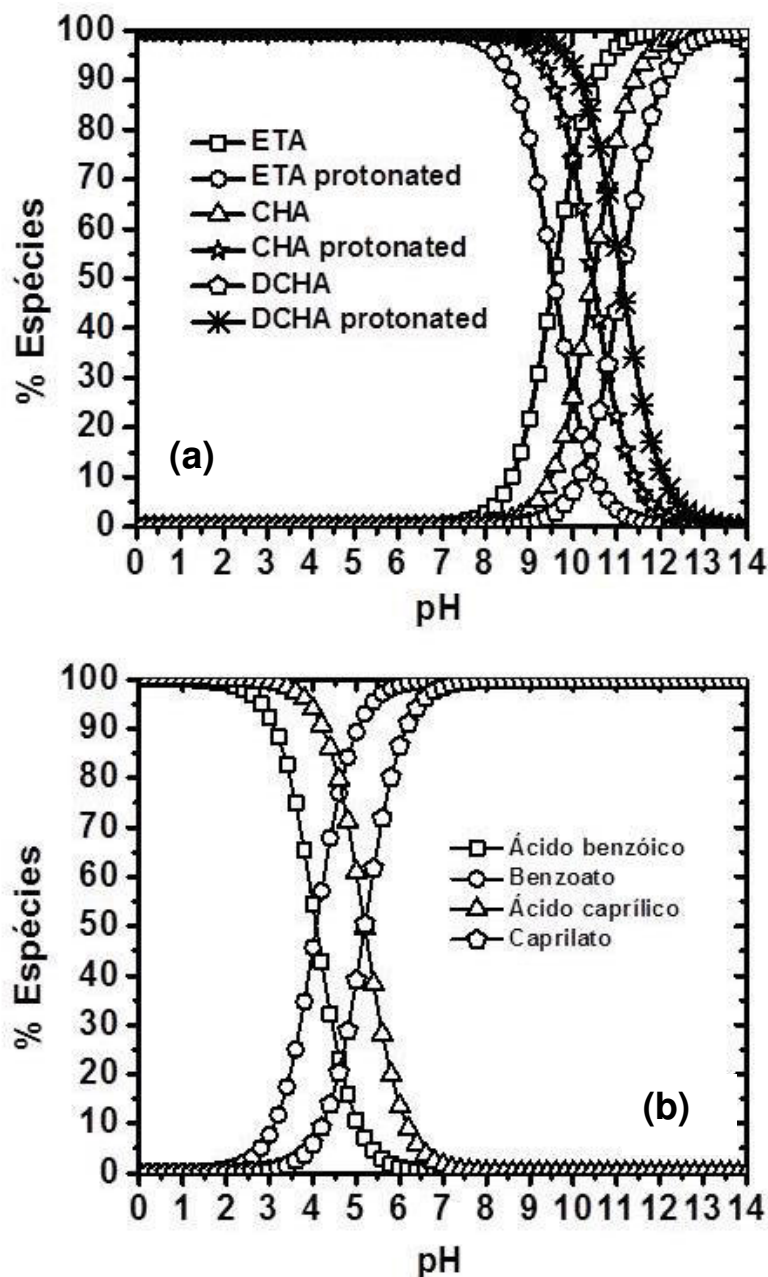
A relação entre os resultados experimentais e teóricos estará sendo feito durante as discussões em cada subseção.

3.1. FORMAÇÃO DOS SAIS DE BENZOATO E CAPRILATO

Os compostos orgânicos de grupo amino são tidos como um carregador passivo ou ativo que ao volatilizar leva consigo o ânion (ANDREEV E KUZNETSOV, 2005), desta forma, a ação desejada de um ânion não volátil pode ser efetivada quando em forma de sal interage com um cátion volátil (RAMMELT *ET AL.*, 2009; MUSA *ET AL.*, 2012).

A Figura 21 mostra as porcentagens das espécies das aminas, do ácido benzóico e ácido caprílico em diferentes valores de pH. Observa-se que em $\text{pH} < 7$ as aminas estão protonadas (Fig. 21a). Por outro lado, em $\text{pH} > 6$ o ácido benzóico e ácido caprílico perdem o hidrogênio ácido formando os respectivos ânions benzoato e caprilato (Fig. 21b). Portanto, na faixa de pH de 6 a 7 é possível ocorrer a formação dos sais de benzoato e caprilatos para as respectivas aminas.

Figura 21 – Gráfico obtido utilizando o programa *MarvinSketch* (CHEAXON, 2013) para encontrar a relação entre as porcentagens das espécies e pHs. a) Aminas em estudo; b) ácido benzóico e ácido caprílico.

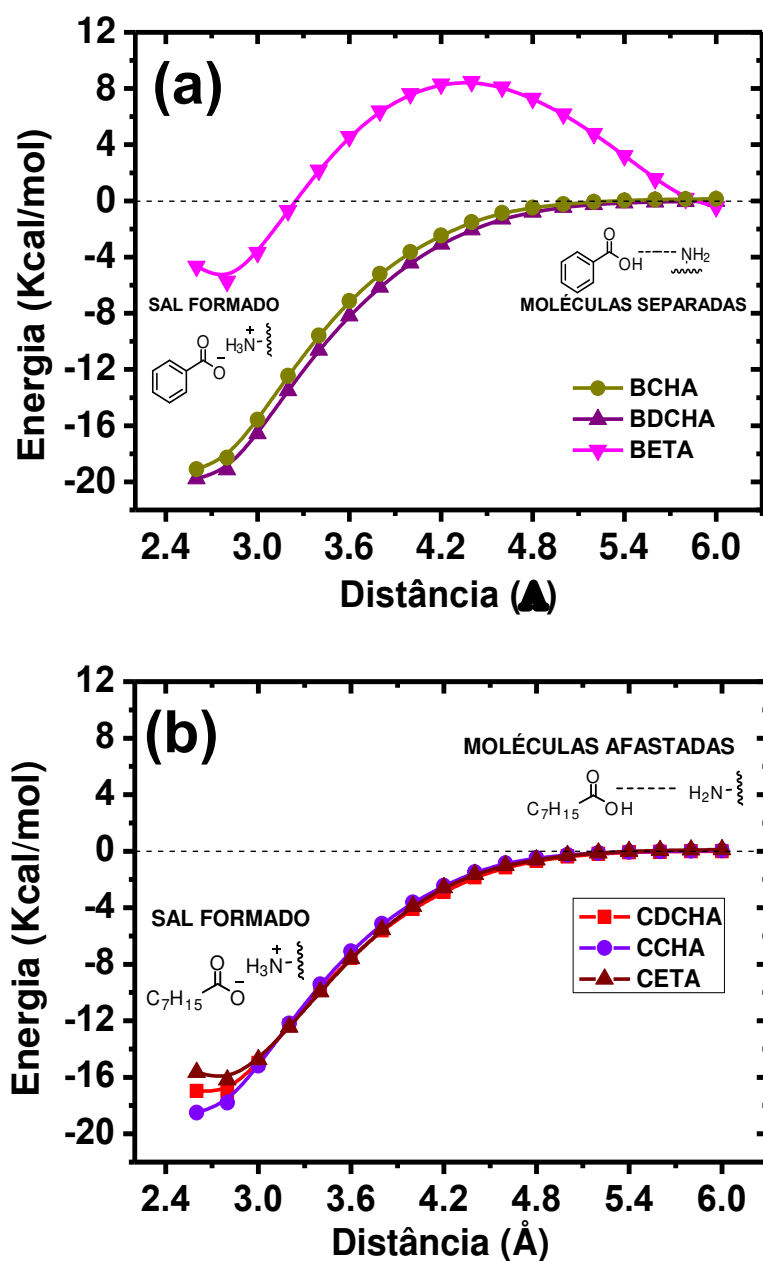


Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

A Figura 22 mostra a curva potencial obtida pelo cálculo teórico (B3LYP/6-31g/solvente água) para a formação dos sais de benzoato e caprilato. Exceto o BETA, observa-se que há um processo espontâneo de formação dos sais, devido à ausência de energia de ativação e abaixamento na energia total do sistema. Para os sais BCHA e BDCHA, no estado de mínima energia, os valores foram de -18 e -20 kcal mol⁻¹

respectivamente. No entanto, para o BETA o processo de formação exige a transposição de uma barreira de energia na ordem de $9,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ seguido de um decaimento final de $6,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ (Fig. 22a). Os sais de caprilato (Fig. 22b) possuem a mesma ordem de grandeza no estado de mínima energia, isto é, para o CCHA, CDCHA e CETA a energia é próxima a $-18 \text{ kcal mol}^{-1}$, $-17 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $-16 \text{ kcal mol}^{-1}$, respectivamente.

Figura 22 – Curva potencial para a formação de sais de benzoato e caprilato. a) benzoato de etanolamina, benzoato de ciclohexilamina e benzoato de dicitlohexilamina; b) caprilato de etanolamina, caprilato de ciclohexilamina e caprilato de dicitlohexilamina.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

A formação do sal em conjunto com a energia de interação entre o cátion e o ânion são parâmetros importantes de avaliação devido à possibilidade de o composto dissociar-se em água, na fase de vapor, ou até mesmo na superfície do metal.

Na seção 4,7 serão abordados os espectros Raman para os compostos VCI obtidos experimentalmente e por cálculos teóricos.

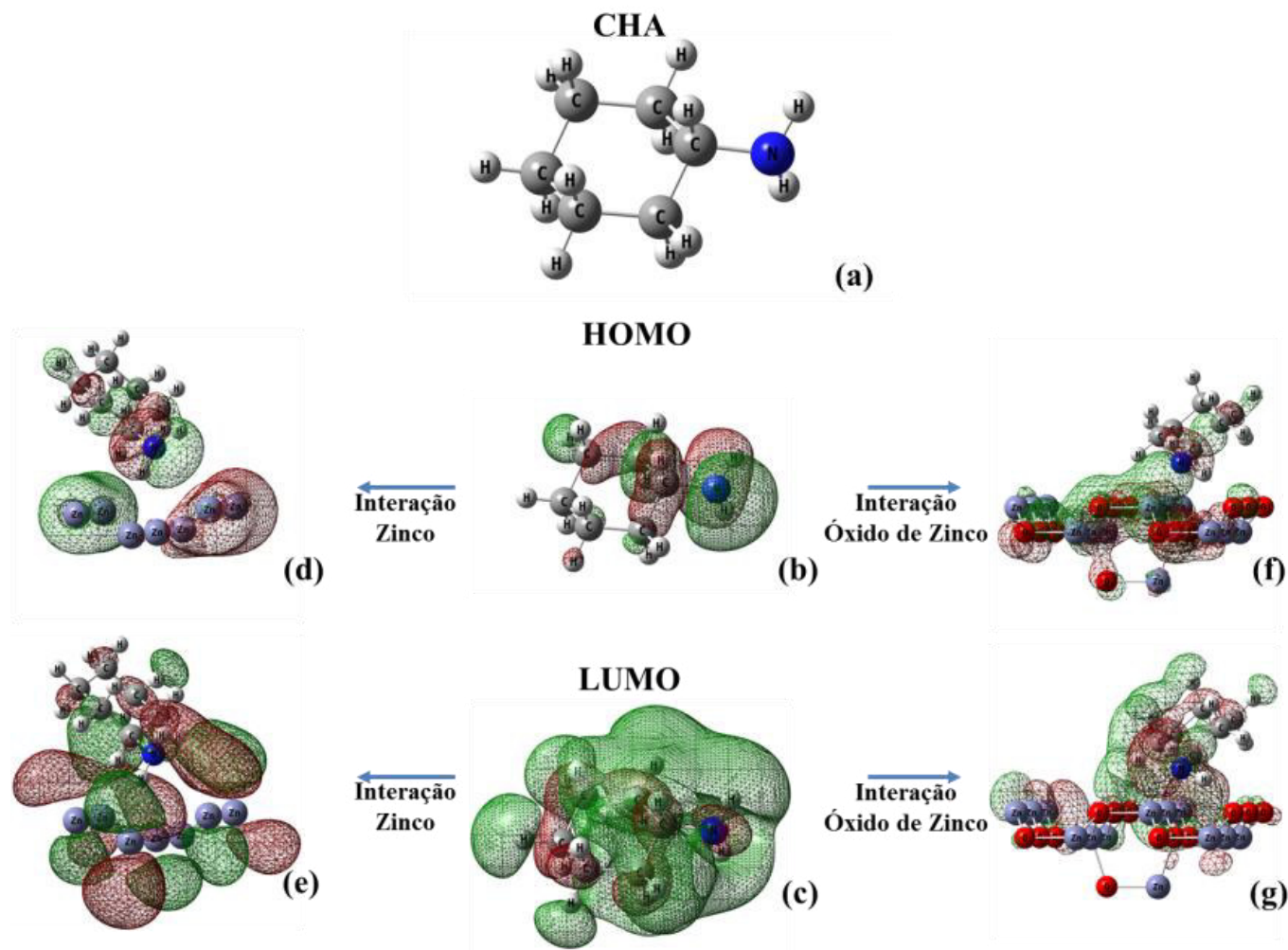
3.2. MÉTODOS TEÓRICOS

3.2.1. ORBITAIS MOLECULARES

Nas Figuras 23 a 31 são mostrados os VCIs em configuração espacial de menor energia e a localização dos orbitais moleculares de fronteira (*Highest Occupied Molecular Orbital* – HOMO; *Lowest Unoccupied Molecular Orbital* – LUMO), obtidos nos cálculos quânticos em nível B3LYP/6-31g/solvente água, além disso, são observadas as interações destes orbitais com as superfícies do zinco e óxido de zinco.

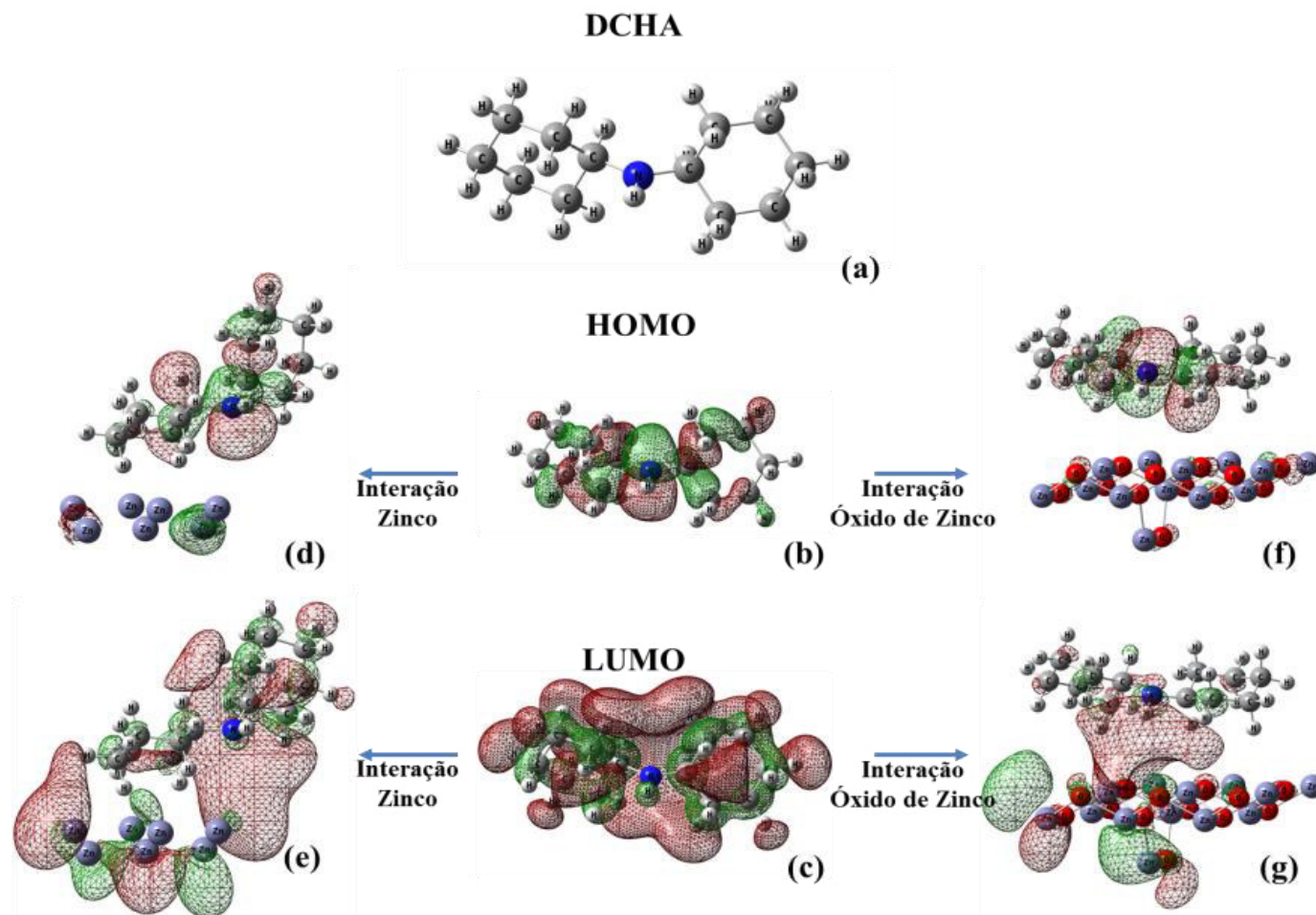
Os VCIs CHA, DCHA e ETA possuem em comum a presença do átomo de nitrogênio, de grupo funcional amina, já caracterizado por outros pesquisadores (Ormellese *et al.*, 2009) como um grupo doador de elétrons aos metais e consequentemente inibidor de corrosão. Desta forma, se observa nos VCI CHA, DCHA e ETA que sobre o átomo de nitrogênio está localizado o orbital HOMO (Fig. 23b, 24b, 25b), e o orbital LUMO distribuído por toda a molécula (Fig. 23c, 24c, 25c). No caso dos sais BCHA, BDCHA e BETA o orbital HOMO se localiza na região de formação do sal, isto é, entre o grupo carboxilato e amina (Fig. 26b, 27b, 28b). Por outro lado, o orbital LUMO (Fig. 26c, 27c, 28c) localiza-se sobre o anel benzênico. Semelhantemente aos benzoatos, os orbitais de fronteira nos sais de caprilato estão mais localizados sobre o grupo carboxilato, o que confere a estes compostos a forte influência do ânion. Nos orbitais HOMO (Fig. 29b, 30b, 31b) percebe-se influência do grupo nitrogênio devido a uma deslocalização da função de onda para este átomo, no entanto, quando observado o orbital LUMO, a densidade eletrônica fica sobre o ânion, tendo também uma deslocalização para a cadeia do alceno (Fig. 29c, 30c, 31c). Ambos os orbitais de fronteira são de interesse, pois a característica doadora do HOMO e receptora do LUMO faz referência ao processo de inibição de corrosão (Ebenso *et al.*, 2010; Macedo *et al.*, 2012).

Figura 23 – Ciclohexilamina. Disposição espacial e orbitais moleculares de fronteira. a) estrutura química; b) orbital HOMO; c) orbital LUMO; d) interação HOMO/superfície do zinco; e) interação LUMO/superfície do zinco; f) interação HOMO/superfície do óxido de zinco; g) interação LUMO/superfície do óxido de zinco.



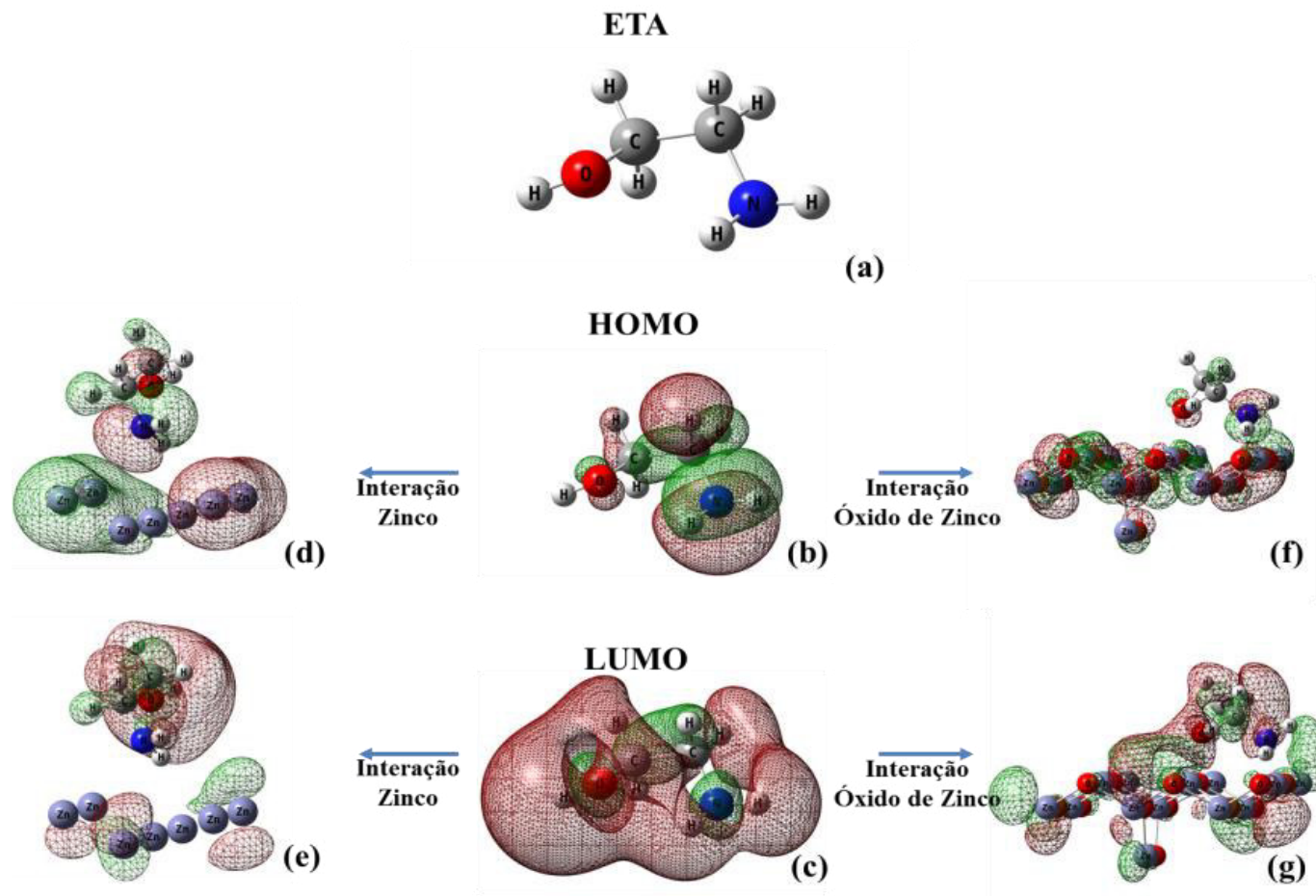
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 24 – Diciclohexilamina. Disposição espacial e orbitais moleculares de fronteira. a) estrutura química; b) orbital HOMO; c) orbital LUMO; d) interação HOMO/superfície do zinco; e) interação LUMO/superfície do zinco; f) interação HOMO/superfície do óxido de zinco; g) interação LUMO/superfície do óxido de zinco.



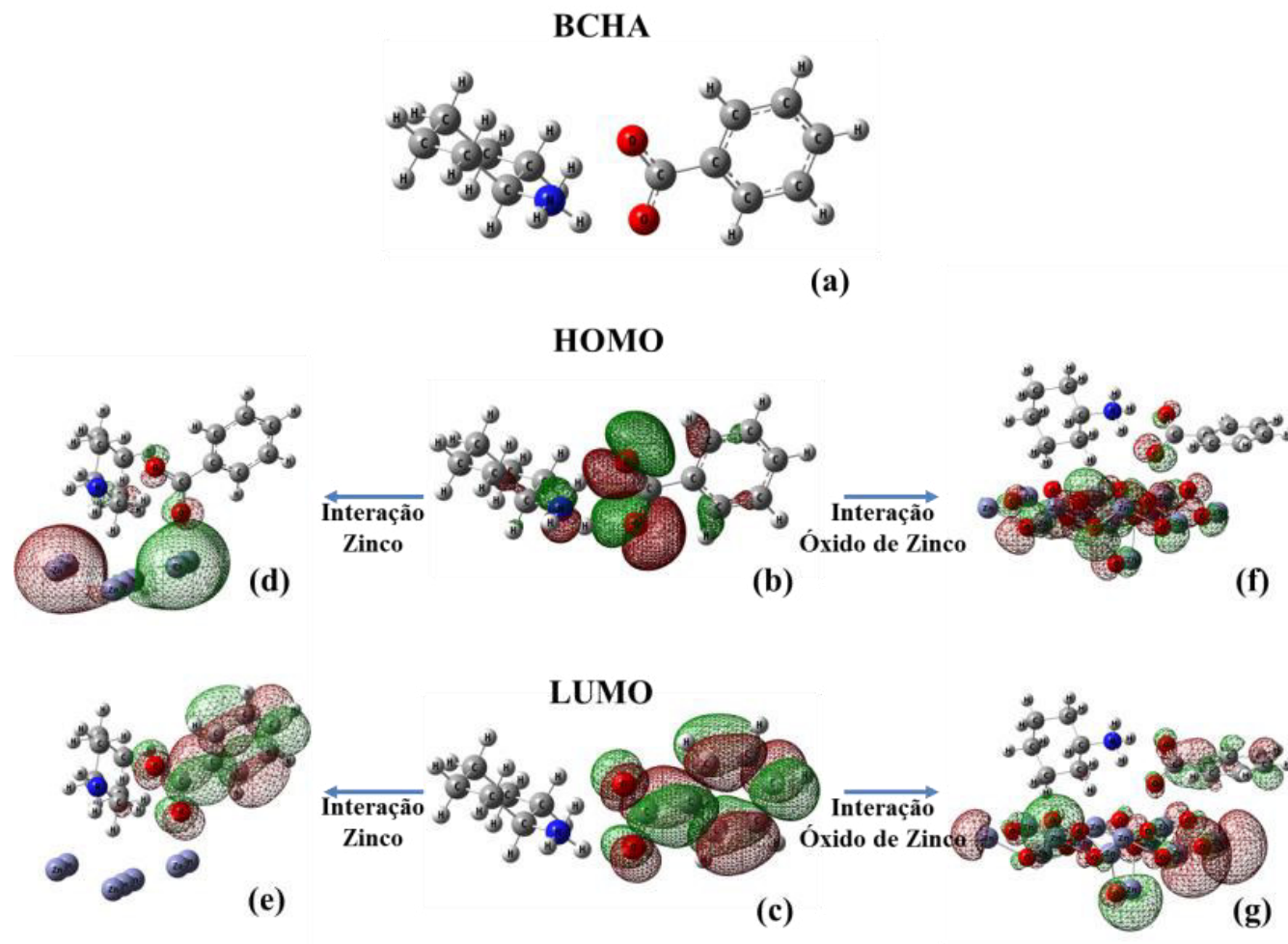
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 25 – Etanolamina. Disposição espacial e orbitais moleculares de fronteira. a) estrutura química; b) orbital HOMO; c) orbital LUMO; d) interação HOMO/superfície do zinco; e) interação LUMO/superfície do zinco; f) interação HOMO/superfície do óxido de zinco; g) interação LUMO/superfície do óxido de zinco.



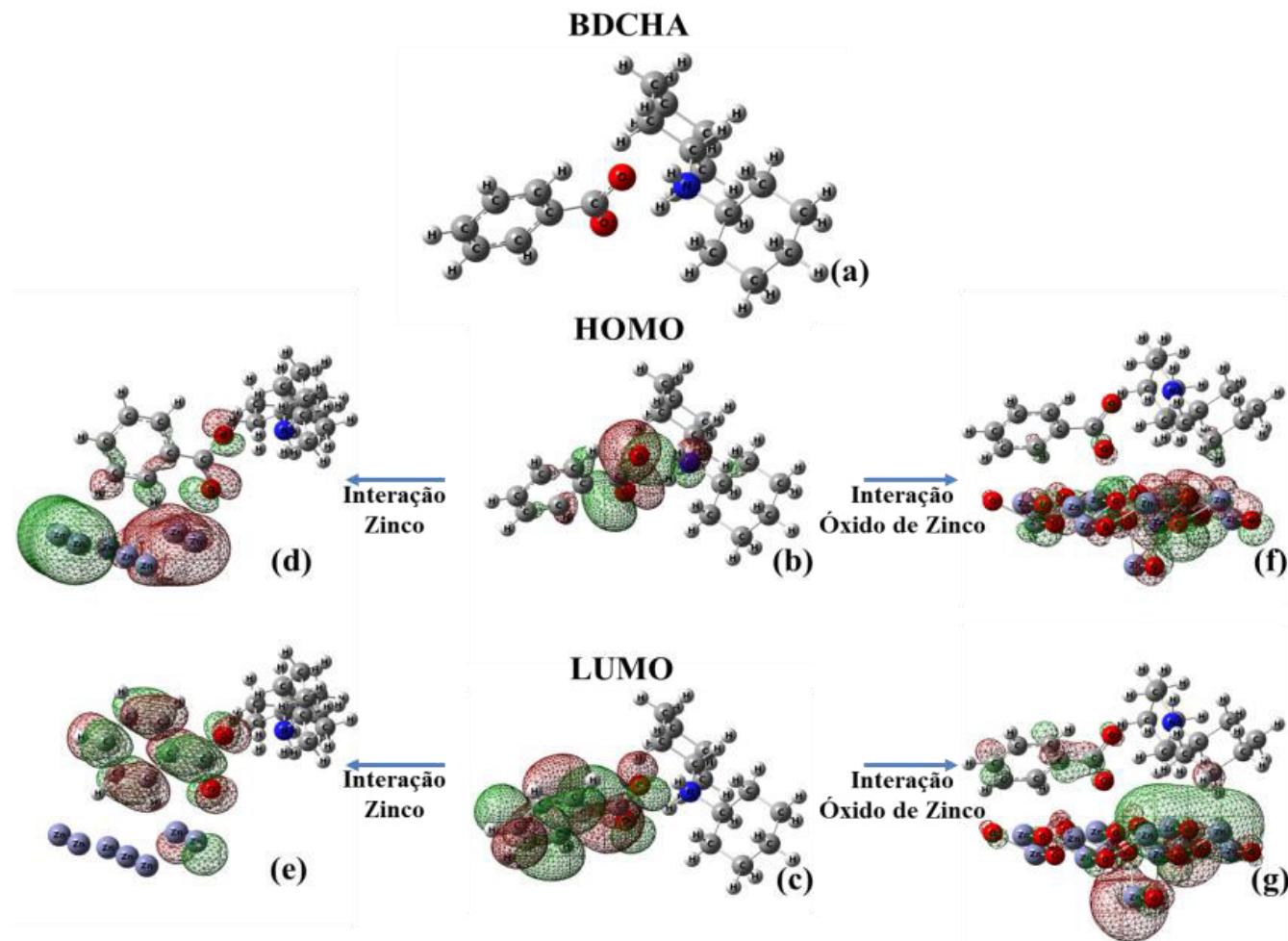
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 26 – Benzoato de ciclohexilamina. Disposição espacial e orbitais moleculares de fronteira. a) estrutura química; b) orbital HOMO; c) orbital LUMO; d) interação HOMO/superfície do zinco; e) interação LUMO/superfície do zinco; f) interação HOMO/superfície do óxido de zinco; g) interação LUMO/superfície do óxido de zinco



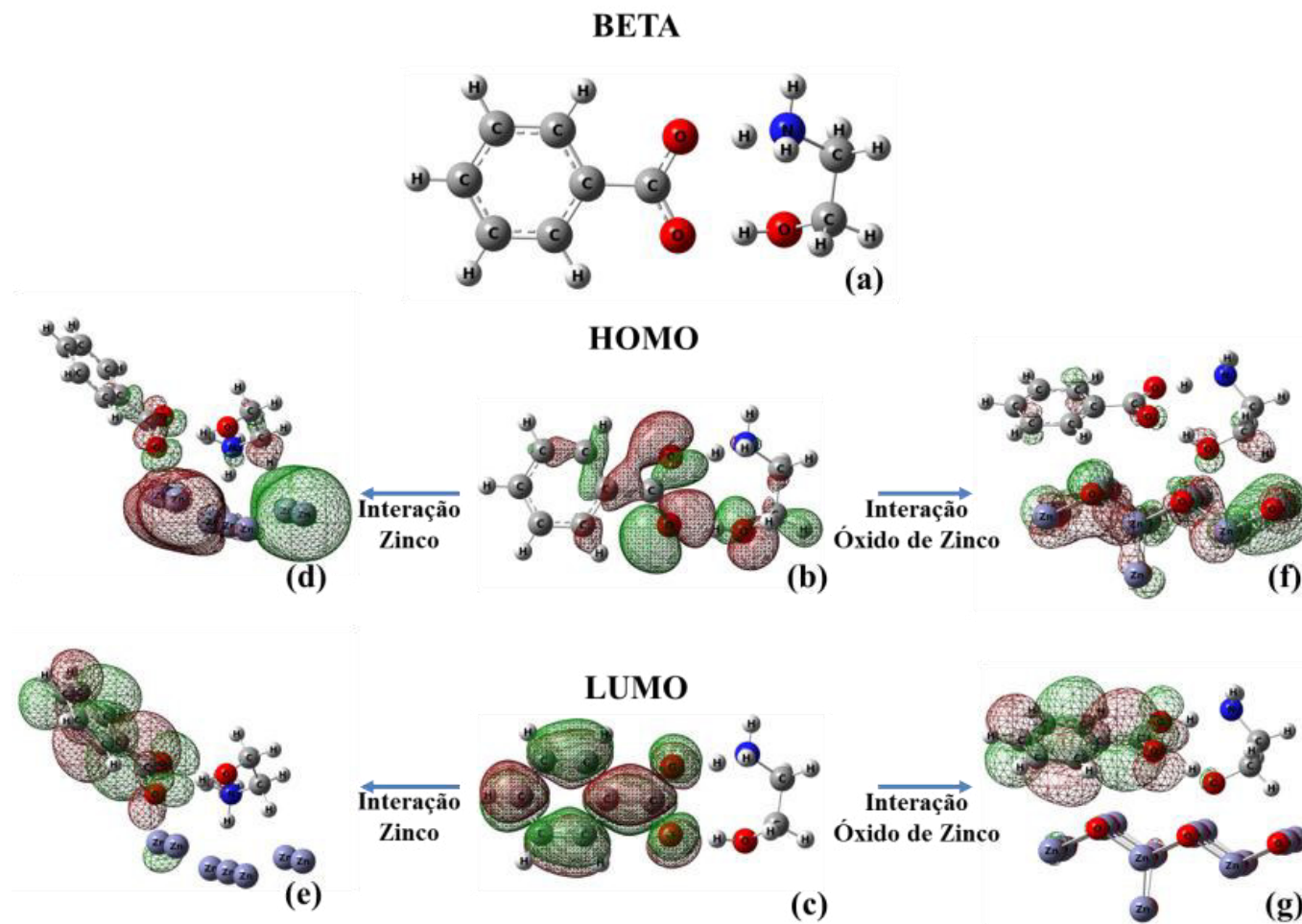
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 27 – Benzoato de dicitlohexilamina. Disposição espacial e orbitais moleculares de fronteira. a) estrutura química; b) orbital HOMO; c) orbital LUMO; d) interação HOMO/superfície do zinco; e) interação LUMO/superfície do zinco; f) interação HOMO/superfície do óxido de zinco; g) interação LUMO/superfície do óxido de zinco.



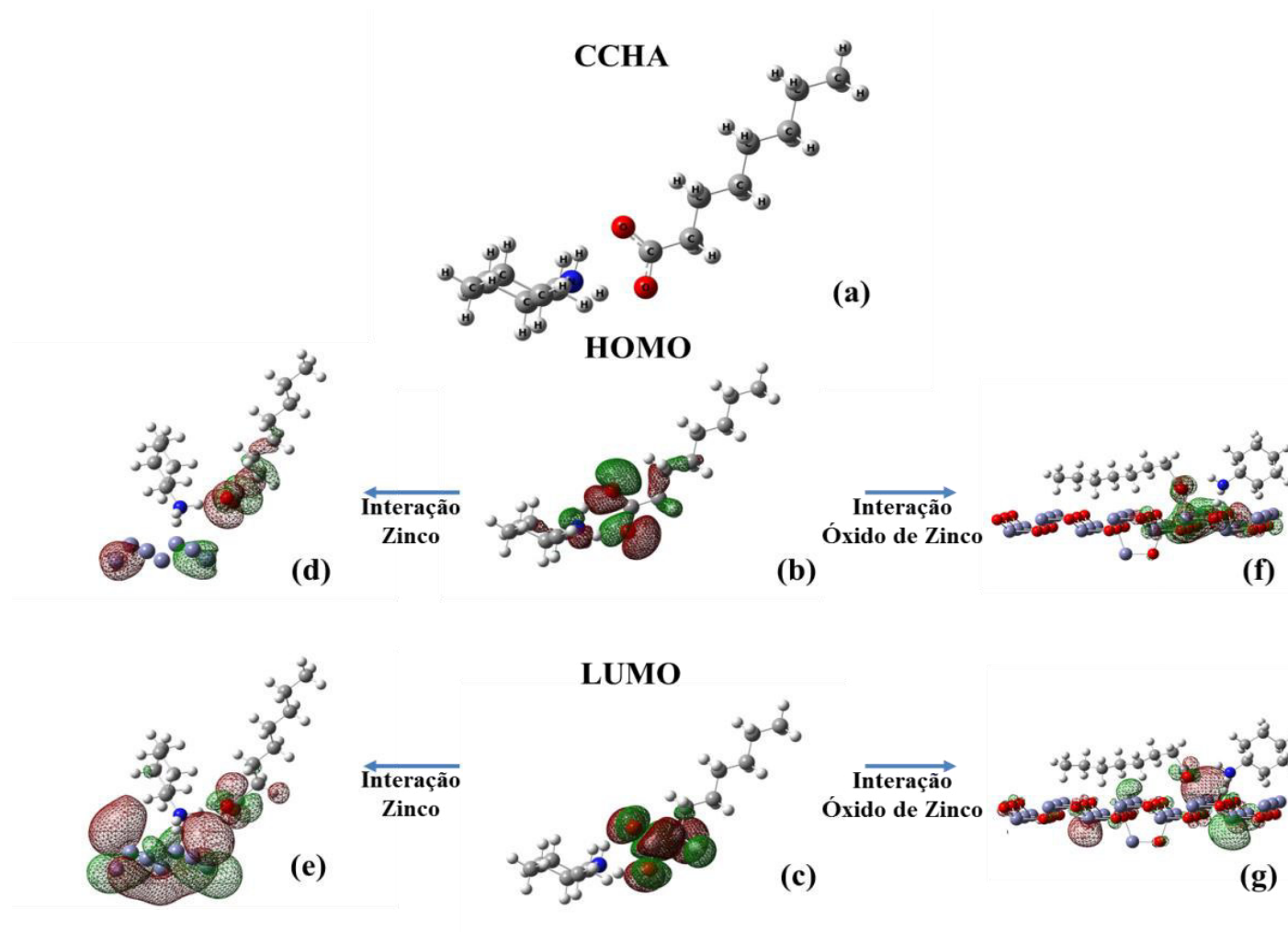
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 28 – Benzoato de etanolamina. Disposição espacial, orbitais moleculares de fronteira. a) estrutura química; b) orbital HOMO; c) orbital LUMO; d) interação HOMO/superfície do zinco; e) interação LUMO/superfície do zinco; f) interação HOMO/superfície do óxido de zinco; g) interação LUMO/superfície do óxido de zinco.



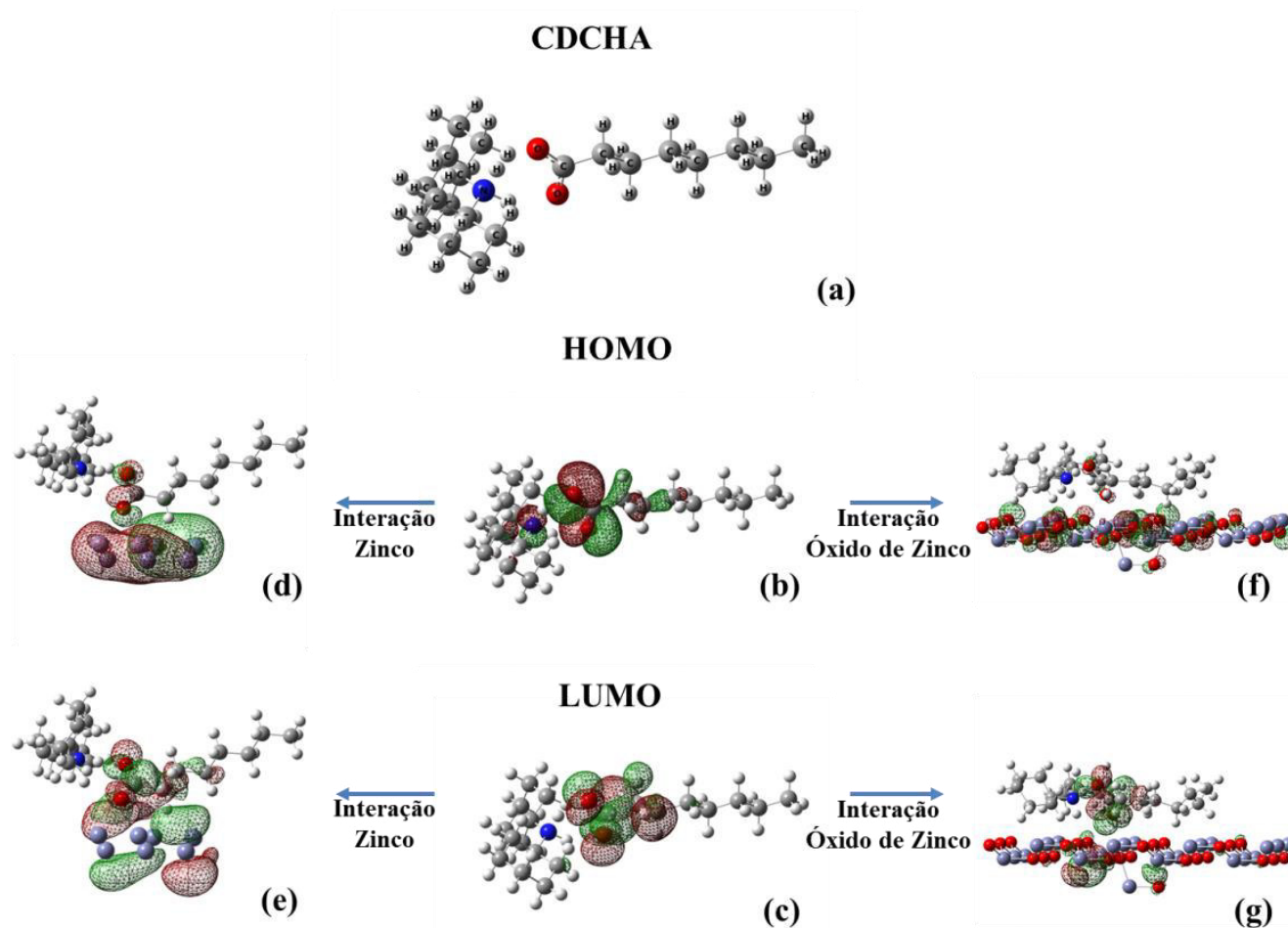
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 29 – Caprilato de ciclohexilamina. Disposição espacial, orbitais moleculares de fronteira. a) estrutura química; b) orbital HOMO; c) orbital LUMO; d) interação HOMO/superfície do zinco; e) interação LUMO/superfície do zinco; f) interação HOMO/superfície do óxido de zinco; g) interação LUMO/superfície do óxido de zinco.



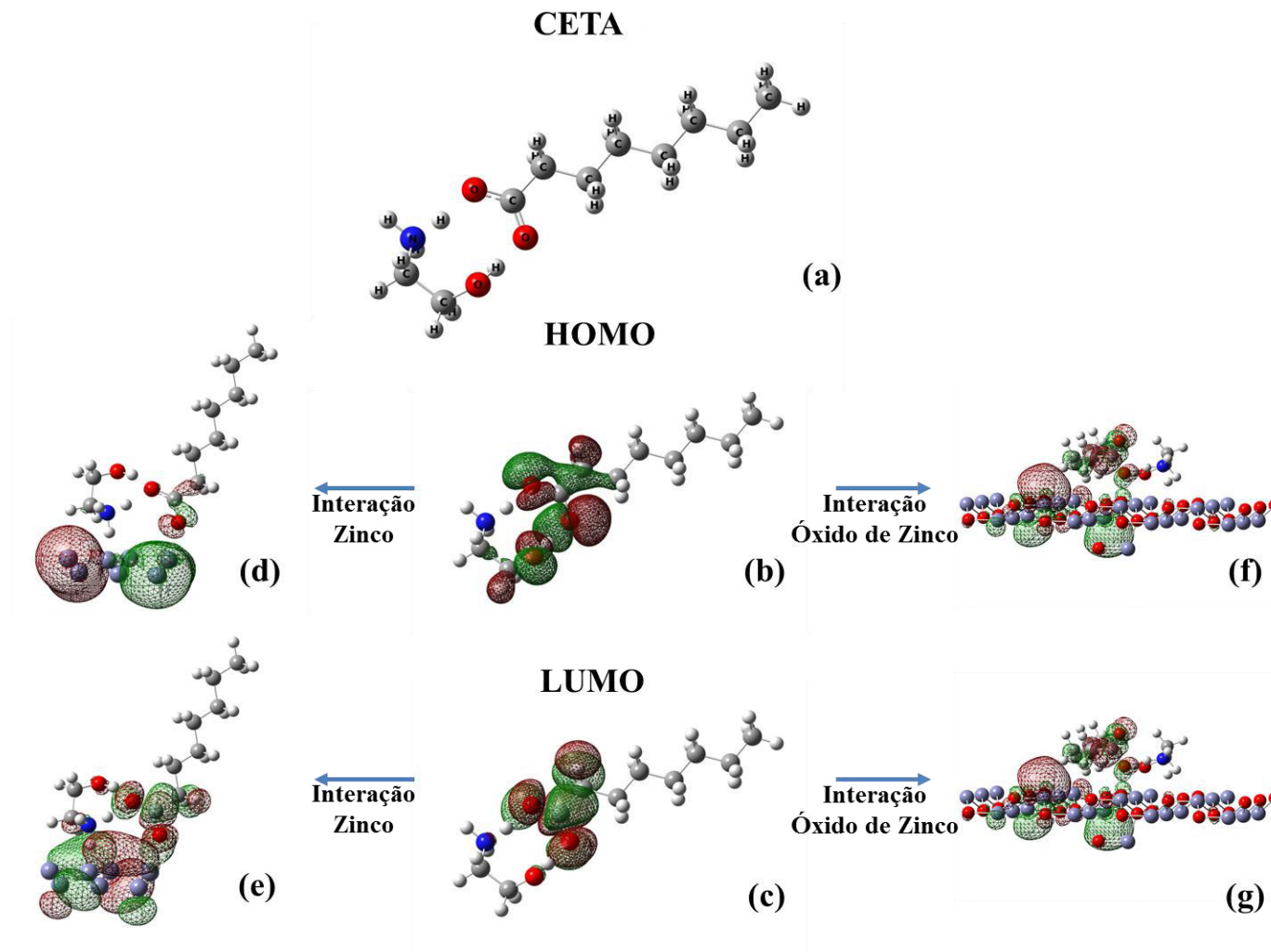
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 30 – Caprilato de dicitclohexilamina. Disposição espacial, orbitais moleculares de fronteira. a) estrutura química; b) orbital HOMO; c) orbital LUMO; d) interação HOMO/superfície do zinco; e) interação LUMO/superfície do zinco; f) interação HOMO/superfície do óxido de zinco; g) interação LUMO/superfície do óxido de zinco.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

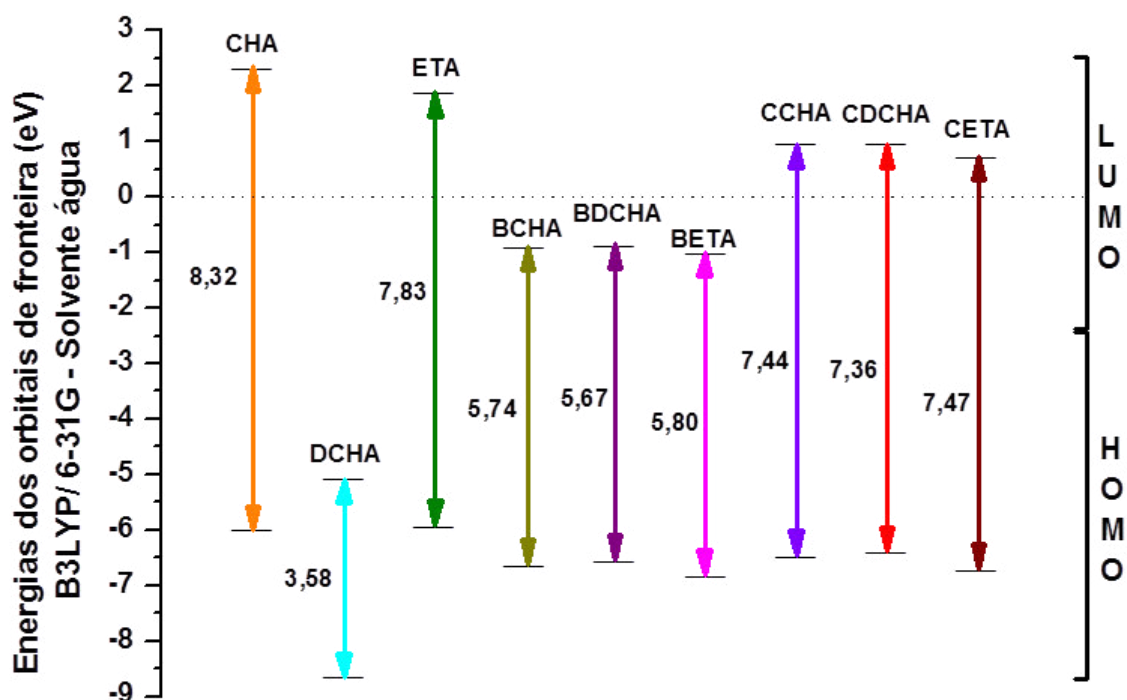
Figura 31 – Caprilato de etanolamina. Disposição espacial, orbitais moleculares de fronteira. a) estrutura química; b) orbital HOMO; c) orbital LUMO; d) interação HOMO/superfície do zinco; e) interação LUMO/superfície do zinco; f) interação HOMO/superfície do óxido de zinco; g) interação LUMO/superfície do óxido de zinco.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

As energias dos orbitais de fronteira dos VCI mostrado nas Figuras 23 a 31 são apresentadas na Figura 32. A diferença entre as energias dos orbitais de fronteira, denominados gaps, bem como os valores individuais de cada orbital, quando comparados um com o outro, podem ser relacionados à eficiência ao processo de inibição da corrosão. Orbitais HOMO de maiores valores de energia doam elétrons com maior facilidade aos orbitais *d* dos metais. Por outro lado, orbitais LUMO de baixo valor tem maior tendência para receber elétrons dos orbitais *d* dos metais. Por uma análise visual da figura 32 observa-se um decaimento no valor de energia dos orbitais HOMO na seguinte ordem: ETA > CHA > CDCHA > CCHA > BDCHA > BCHA > CETA > BETA > DCHA, enquanto que para o orbital LUMO o decaimento energético é mais pronunciado nos sais, seguindo a ordem: CHA > ETA > CDCHA > CCHA > CETA > BDCHA > BCHA > BETA. A diferença entre os orbitais HOMO e LUMO (gap) de moléculas no estado fundamental faz referência à atividade da molécula, isto é, quanto menor o gap maior a atividade da molécula. Relacionando em ordem crescente os valores dos gaps, observa-se a seguinte ordem: DCHA < BDCHA < BCHA < BETA < CDCHA < CCHA < CETA < ETA < CHA. Nos sais a variação sentida nos valores dos orbitais moleculares HOMO e LUMO se devem à presença do benzoato e caprilato. O grupo benzoato e caprilato mudam a localização do orbital HOMO ou LUMO presente nas aminas, e isto pode ser mais bem observado na mudança dos valores destes orbitais. Desta forma, o orbital HOMO e LUMO das aminas têm aumentado ou diminuído o valor de energia quando interage com o benzoato ou caprilato. A baixa variação observada no orbital HOMO da CHA e ETA para os sais BCHA, BETA, CCHA e CETA se deve à contribuição destes orbitais para a formação dos sais (Figuras 26b, 27b, 28b, 29b, 30b, 31b).

Figura 32 – Gap de energias dos orbitais de fronteira dos VCI



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Com exceção da DCHA facilmente se observa na figura 32 que os sais de benzoato apresentam gaps menores, o que indica inibidores promissores. Esse parâmetro pode ser conclusivo a muitos sistemas (GECE, 2008; MACEDO *ET AL.*, 2012), mas precisa e pode ser mais bem avaliado se considerado estes orbitais de fronteira em interação com o metal. Para isso foi utilizado o teorema de Koopmans (KOOPMANS, 1934), onde a eletronegatividade e afinidade eletrônica podem ser determinadas a partir dos orbitais. Neste caso, a energia do orbital HOMO é relacionada com o potencial de ionização (PI), que mede a disponibilidade da molécula em compartilhar ou doar os seus elétrons. A energia do orbital LUMO relaciona-se com a afinidade eletrônica (AE) da molécula, capacidade em atrair elétrons. Deste modo se consegue obter a eletronegatividade e a dureza total a partir de PI (Eq. 55) e AE (Eq. 56).

$$PI = -E_{HOMO} \quad \text{Eq. 55}$$

$$AE = -E_{LUMO} \quad \text{Eq. 56}$$

Eletronegatividade (Eq. 57) e dureza total (Eq. 58).

$$\chi = \frac{PI + AE}{2} \quad \text{Eq. 57}$$

$$\eta = \frac{PI - AE}{2} \quad \text{Eq. 58}$$

Para o zinco são encontrados na literatura (PEARSON, 1988) valores referência de potencial de ionização, $PI_{Zn} = 9.39$, afinidade eletrônica, $AE = -0.49$, eletronegatividade, $\chi_{Zn} = 4.45$, e dureza global, $\eta_{Zn} = 4.94$.

Seguindo as equações 57-59 a tabela 4 mostra o PI, AE, χ e η para os VCI, e apresenta a fração de elétrons transferido (ΔN) (LARABI ET AL., 2006) do inibidor para o metal zinco, conforme calculado pela equação 59.

$$\Delta N = \frac{\chi_{\text{metal}} - \chi_{\text{inibidor}}}{2 (\eta_{\text{metal}} + \eta_{\text{inibidor}})} \quad \text{Eq. 59}$$

Onde, χ_{metal} e χ_{inibidor} indica a eletronegatividade, η_{metal} e η_{inibidor} a dureza global, ambos respectivamente ao metal e inibidor. Na tabela 4 são apresentados os parâmetros químico-quânticos para os VCI.

Tabela 4 – Parâmetros químico-quânticos calculados para os VCI em interação com o zinco

Inibidor	E_{HOMO} (eV)	E_{LUMO} (eV)	PI	AE	χ_{inibidor}	η_{inibidor}	ΔN_{Zn}
CHA	-5,94	2,39	5,94	-2,39	1,77	4,16	0,15
DCHA	-8,60	-5,02	8,60	5,02	6,81	1,79	-0,18
ETA	-5,87	1,95	5,87	-1,95	1,96	3,91	0,14
BCHA	-6,57	-0,83	6,57	0,83	3,70	2,87	0,05
BDCHA	-6,49	-0,82	6,49	0,82	3,65	2,84	0,05
BETA	-6,77	-0,96	6,77	0,96	3,86	2,90	0,04
CCHA	-6,42	1,02	6,42	-1,02	2,70	3,72	0,10
CDCHA	-6,34	1,02	6,34	-1,02	2,65	3,68	0,10
CETA	-6,66	0,79	6,66	-0,79	2,93	3,73	0,09

Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

De acordo com estudos de Lukovits's (WÖLL, 2007), se $\Delta N < 3,6$ a inibição da corrosão ocorre pela transferência de elétrons do inibidor para o metal, por outro lado, se o valor encontrado é maior, há transferência de elétrons do metal para o inibidor. Para os inibidores estudados e mostrados na tabela 4 todos os valores de ΔN são menores que o valor referência, neste sentido, há transferência de elétrons dos VCI para o metal. Quanto ao valor absoluto não há variações significativas entre os sais, nem tampouco entre a CHA e ETA, no entanto, a DCHA apresenta o menor valor, indicando a facilidade na transferência de elétrons.

3.2.2. INTERAÇÃO DOS VCI COM A SUPERFÍCIE DO ZINCO E ÓXIDO DE ZINCO

Utilizando a metodologia ONIOM, onde níveis diferentes da teoria podem ser atribuídos ao sistema (FIELD *ET AL.*, 1990), observou-se a interação dos inibidores com a superfície do zinco e óxido de zinco. Nestas interações foram selecionados 7 átomos de zinco, da superfície do zinco, e 26 átomos de zinco e oxigênio da superfície do óxido de zinco em conjunto com o VCI para o tratamento quântico (B3LYP/6-31g). Os demais átomos de zinco e/ou oxigênio foram tratados por método semi-empírico, PM6. Nas figuras 33 e 34 observam-se esferas com dimensões diferentes, as maiores foram tratadas em nível DFT enquanto as esferas menores em nível semi-empírico.

Percebe-se na Figura 33 que o átomo de nitrogênio tem grande importância na interação com as superfícies, principalmente aos compostos CHA e ETA, no DCHA não há uma maior proximidade do nitrogênio com a superfície devido ao impedimento espacial causado pelos cicloalcanos. A interação dos sais BCHA e BDCHA com a superfície do zinco ocorre preferencialmente ao BCHA pelo composto orgânico amino e com o grupo carboxilato voltado para a superfície, enquanto que para o BDCHA o anel benzênico está sobre a superfície. Para o BETA observa-se que há dissociação do sal e liberação do hidrogênio ligado ao cátion. A dissociação dos sais é mais facilitada ao BETA devido à baixa interação entre o seu cátion e ânion (Fig. 22a) quando comparado aos sais BCHA e BDCHA. Os sais de caprilato na interação com a superfície têm o grupo carboxilato voltado para esta, e sugere que sua cadeia carbônica fica paralelo com a superfície. Os grupos aminos ligados a

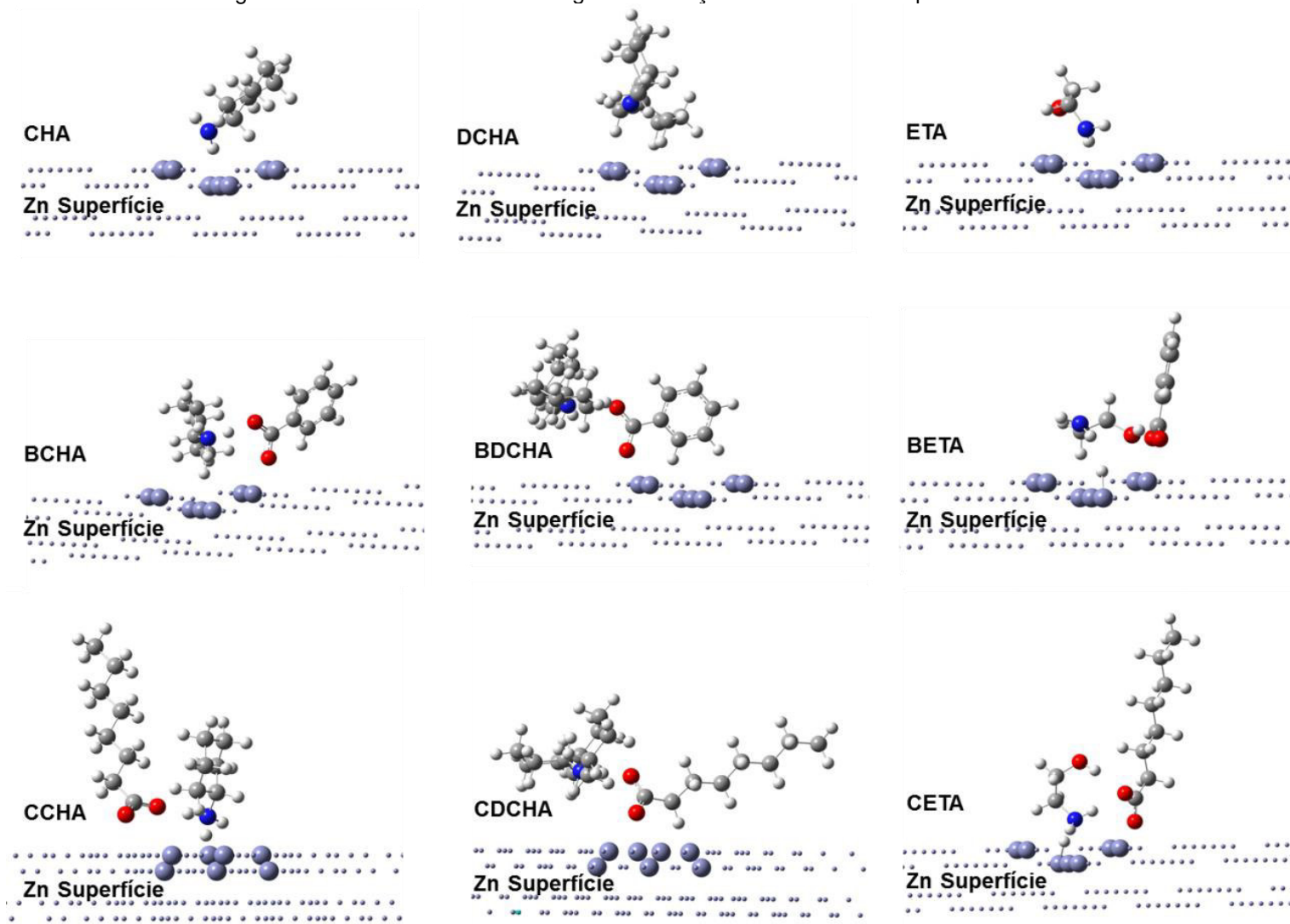
este ânion demonstram ter maior interação com a superfície nos sais de CCHA e CETA, enquanto que no sal de CDCHA, o cátion parece formar uma barreira, isto é, não evidencia uma interação direta com a superfície.

Nas interações dos VCI com a superfície do óxido de zinco (Fig. 34) não é observado uma dissociação muito expressiva dos sais, pois a disposição espacial permanece praticamente a mesma quando comparada à estrutura isolada de mínima energia do sal. Os ânions benzoato e caprilato ficam dispostos paralelamente à superfície; provavelmente essa tendência se deve à interação dos oxigênios do grupo carboxilato e também das cadeias carbônicas à superfície do óxido. O átomo de nitrogênio dos compostos CHA, DCHA e ETA estão próximos da superfície do óxido, além disso, o grupo álcool pertencente a ETA também interage, e isto pode evidenciar a interação mais forte com a superfície quando comparada com o CHA. As proximidades destes grupos da superfície evidenciam que por esses grupos possa ocorrer a ação protetiva ou destrutiva da superfície do óxido de zinco.

Apesar das relevadas informações referentes das disposições espaciais dos VCI frente às superfícies, é importante a avaliação da interação dos orbitais de fronteira dos VCI com estas superfícies. Esses orbitais foram calculados para o sistema no estado de mínima energia e considerando apenas a parte quântica. As interações destes orbitais com as respectivas superfícies são explicitadas nas Figuras 23-31d,e,f,g.

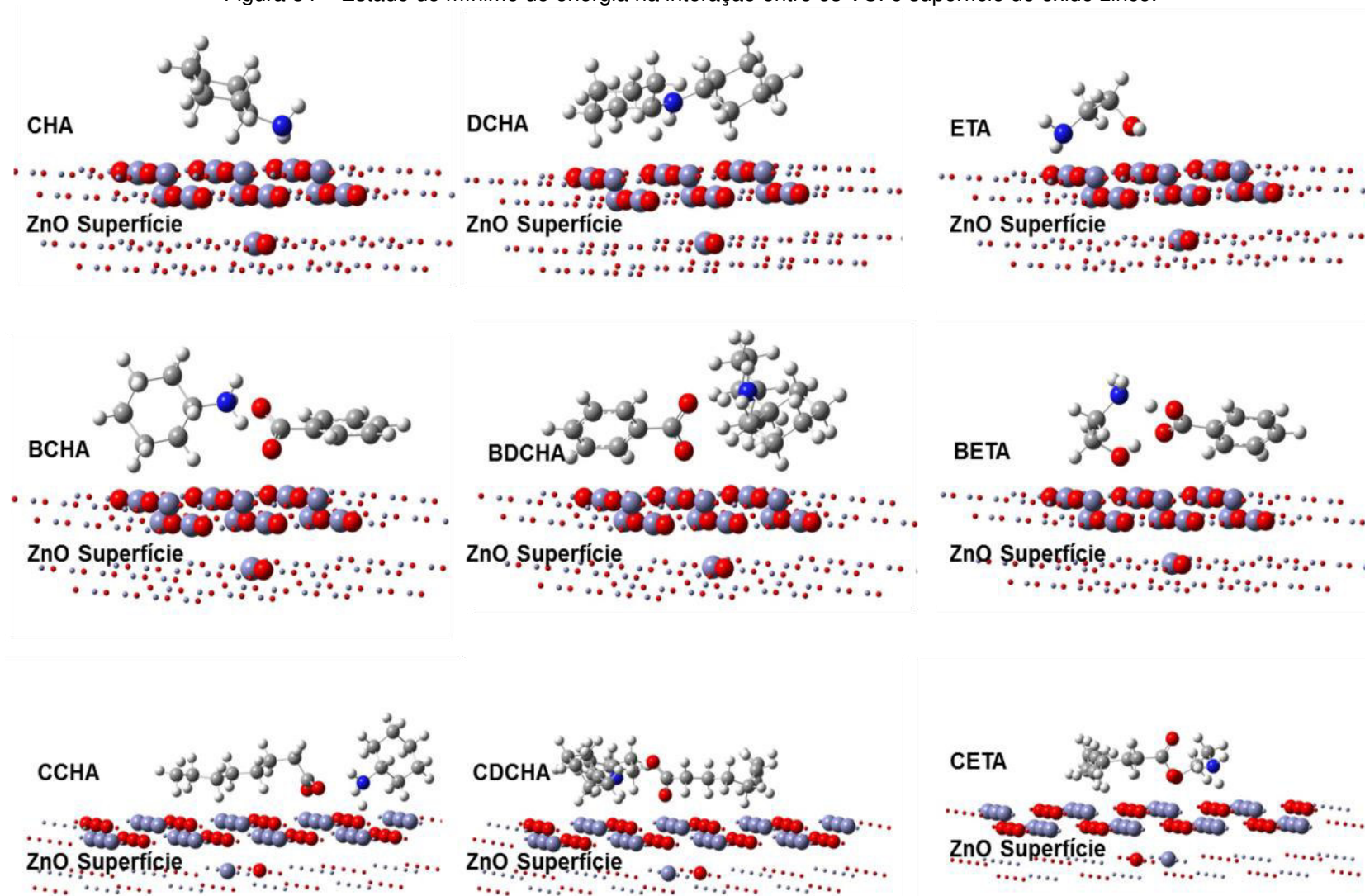
Os compostos CHA, DCHA e ETA têm seus orbitais de fronteira deslocados parcialmente para as superfícies do zinco e óxido de zinco (Fig. 23-25d,e,f,g), com ressalva ao DCHA (Fig. 24f) que a interação do orbital HOMO se dá apenas com os átomos de oxigênio. No entanto, os orbitais HOMO dos compostos BCHA, BDCHA e BETA (Fig. 26-28d,e,f,g) deslocam-se quase que totalmente para as superfícies. O orbital LUMO do BCHA não interage com a superfície do óxido de zinco. O orbital LUMO do BDCHA se desloca um pouco para a superfície do zinco, e para a superfície do óxido de zinco há um deslocamento mais pronunciado. Para o BETA observa-se que o orbital LUMO tem apenas uma fraca interação com a superfície do zinco, enquanto que com o óxido não há interação. Os orbitais HOMO e LUMO dos sais de caprilato apresentam forte deslocamento no sentido da superfície do zinco e óxido de zinco (Fig 29-31d,e,f,g).

Figura 33 – Estado de mínima energia na interação entre os VCI e superfície do zinco.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 34 – Estado de mínimo de energia na interação entre os VCI e superfície do óxido zinco.

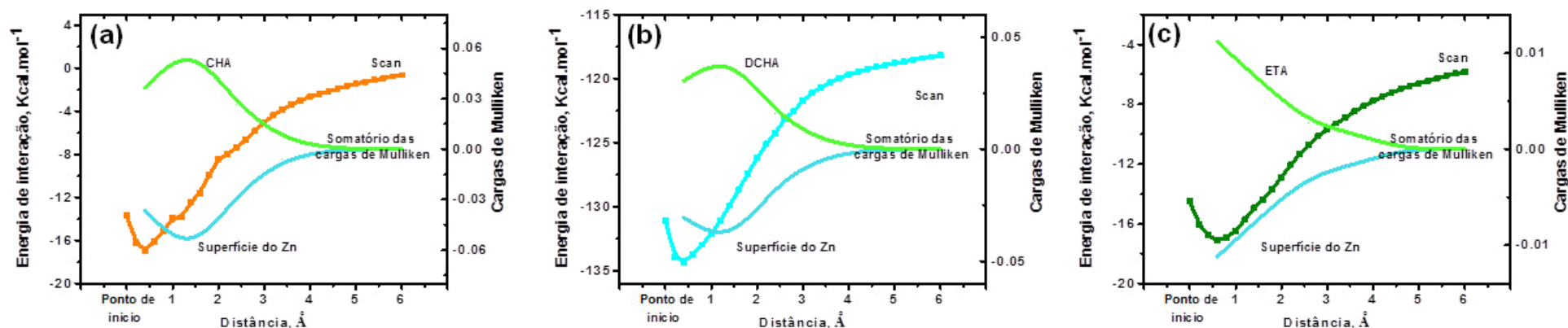


Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

3.2.3. SCAN E ANÁLISE DAS CARGAS DE MULLIKAN

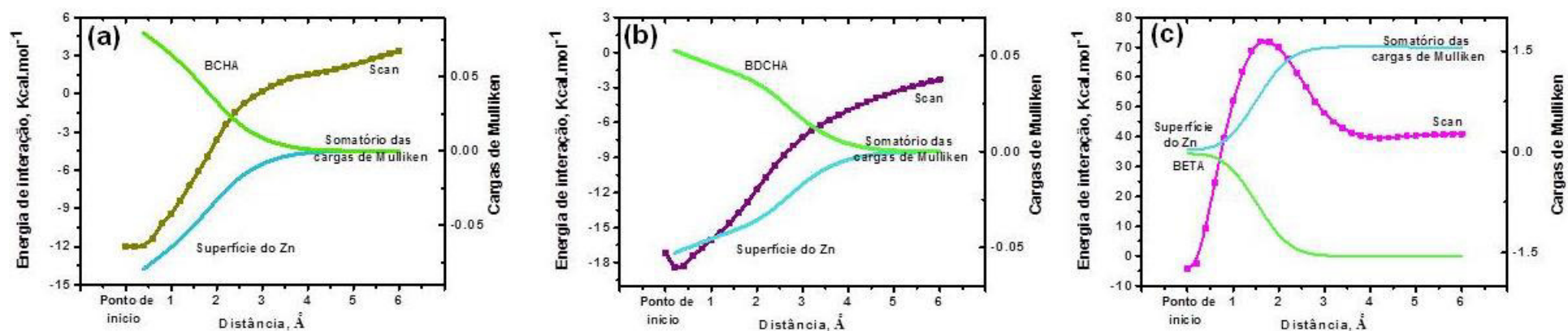
Por um processo de afastamento do ponto de equilíbrio foi observado o comportamento energético do sistema frente às diferentes disposições espaciais do inibidor. Para isto, partindo do sistema (superfície do zinco/VCI ou superfície do óxido de zinco/VCI) otimizado, denominado de “ponto de início” (Fig. 33 e 34), se fez o afastamento do VCI da superfície do metal variando a distância entre o átomo de nitrogênio e o átomo de zinco mais próximo até uma distância de 6 Å, e então se obteve a curva de energia potencial de superfície (PES) (FORESMAN *ET AL.*, 1993). Conjuntamente, para a interação de mínima energia e sequencialmente a cada 1 Å foi obtido o somatório das cargas de Mulliken dos átomos das superfícies do zinco ou óxido de zinco e o somatório das cargas de Mulliken dos átomos dos VCI. Assim sendo, o sistema é avaliado pela energia de interação dos VCIs com a superfície de zinco, a diferença de energia global e suas respectivas cargas de Mulliken em cada ponto (Figuras 35 a 40).

Figura 35 – Scan e somatório das cargas de Mulliken para os VCI na superfície do zinco. a) CHA; b) DCHA e c) ETA



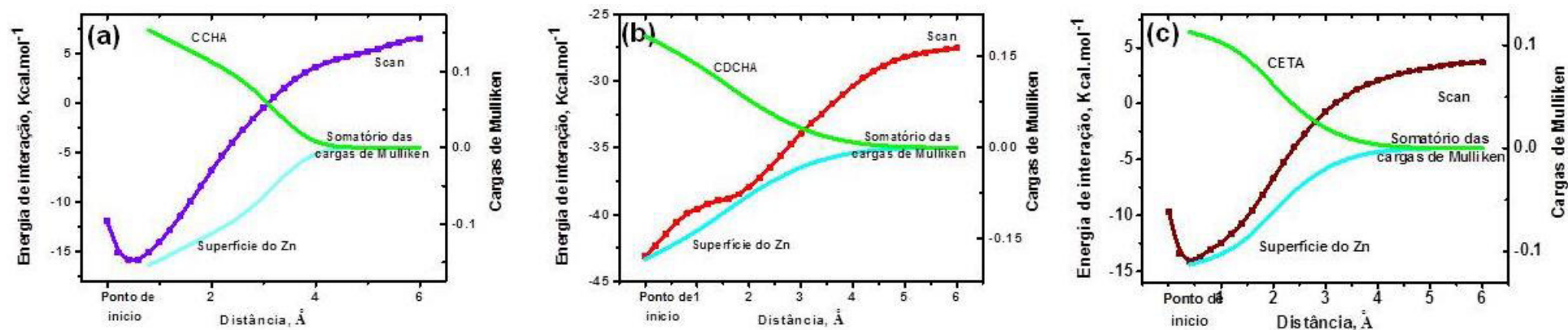
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 36 – Scan e somatório das cargas de Mulliken para o VCI na superfície do zinco. a) BCHA; b) BDCHA e c) BETA



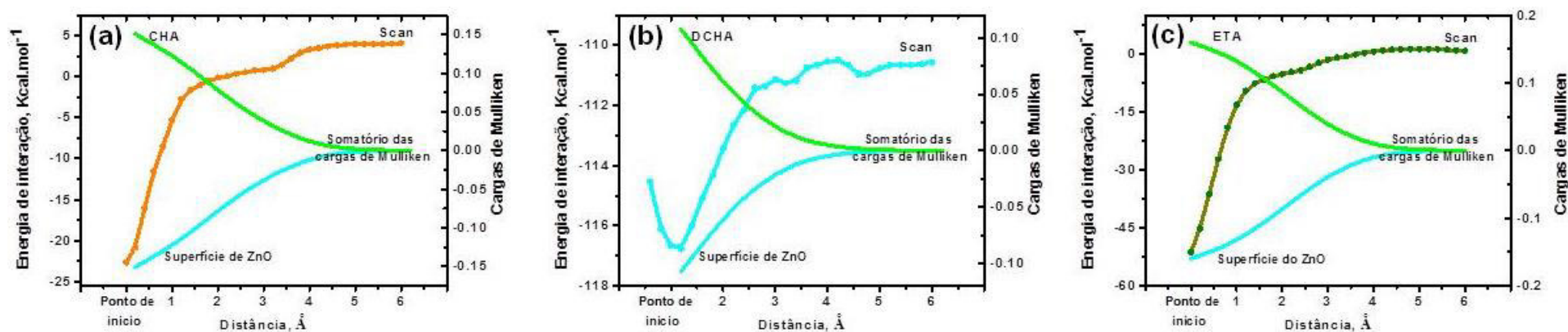
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 37 – Scan e somatório das cargas de Mulliken para o VCI na superfície do zinco. a) CCHA; b) CDCHA e c) CETA



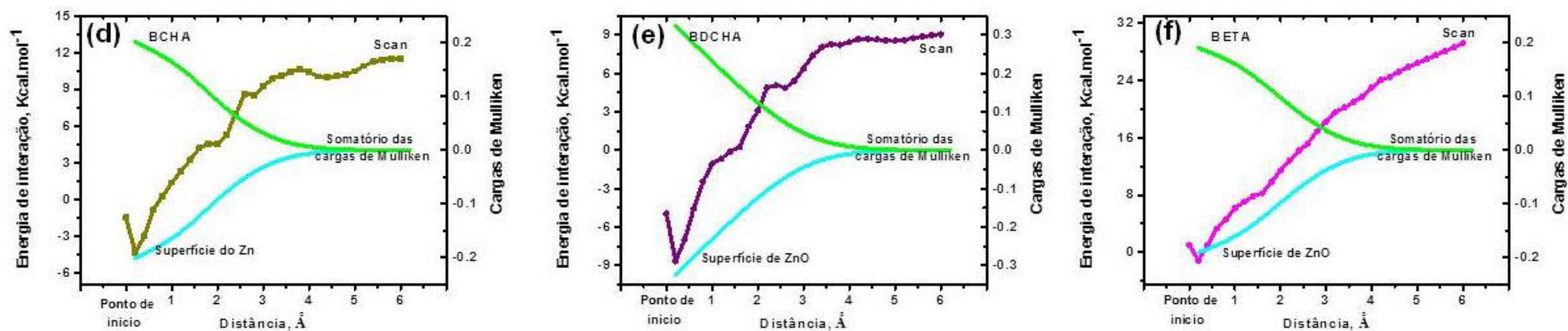
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 38 – Scan e somatório das cargas de Mulliken para o VCI na superfície do óxido de zinco. a) CHA; b) DCHA e c) ETA



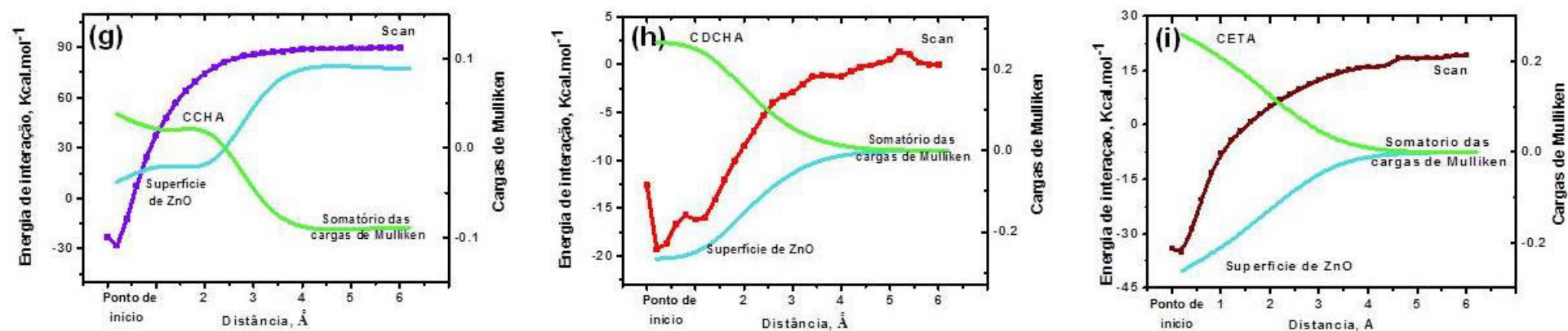
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 39 – Scan e somatório das cargas de Mulliken para o VCI na superfície do óxido de zinco. a) BCHA; b) BDCHA e c) BETA



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 40 – Scan e somatório das cargas de Mulliken para o VCI na superfície do óxido de zinco. a) CCHA; b) CDCHA e c) CETA



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

O PES demonstrado nas Figuras 35 a 37 mostram a energia de interação para o afastamento do ponto de mínima energia do VCI frente à superfície do zinco. Assim sendo, entre os compostos do grupo amina o DCHA (Fig. 35b) apresenta a maior energia de interação, $-134,3 \text{ kcal mol}^{-1}$, com um decaimento global de $12,9 \text{ kcal mol}^{-1}$. Seguindo, o CHA (Fig. 35a) e ETA (Fig. 35c) apresenta uma energia de interação no “ponto inicial” próximo a $-17 \text{ kcal mol}^{-1}$, e um decaimento global de energia de $13,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o CHA e $8,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ para o ETA, desta forma, o decaimento energético do sistema em $6 \text{ \AA}$ é mais pronunciado ao CHA, DCHA e ETA. Com relação aos sais, o BCHA (Fig. 36a) e BDCHA (Fig. 36b) possuem energias de interação de $-12,0 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $-18,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ no estado de mínima energia respectivamente. A energia de interação do BETA (Fig. 36c) com a superfície do zinco no ponto de mínimo é de $-4,2 \text{ kcal mol}^{-1}$, e ainda apresenta uma barreira de energia de $31,2 \text{ kcal mol}^{-1}$ para a interação com a superfície. Do ponto de vista do decaimento global de energia do sistema tem-se para o BETA $45,0 \text{ kcal mol}^{-1}$, para o BCHA $15,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ e para o BDCHA $14,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. Entre os sais de caprilato o CDCHA (Fig. 37b) apresentou interação na ordem de $-43 \text{ kcal mol}^{-1}$, e os sais de CCHA (Fig. 37a) e CETA (Fig. 37c) apresentaram respectivamente energia de interação de $-17 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $-15 \text{ kcal mol}^{-1}$. Pelos valores de energia de interação percebe-se que os sais à base de diciclohexilamina possuem uma maior interação com a superfície, seguido dos sais à base de ciclohexilamina e etanolamina.

Seguindo com o mesmo procedimento teórico são mostradas na figura 38 a 40 as energias de interação dos VCI com a superfície do óxido de zinco. Com relação às aminas, o DCHA (Fig. 38b) é o composto que melhor interage com a superfície com energia de $-116,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, e decaimento energético do sistema de $6,2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Seguindo, a ETA (Fig. 38c) apresenta uma interação de $-51,3 \text{ kcal mol}^{-1}$ e decaimento de $52,6 \text{ kcal mol}^{-1}$, que pode ser atribuída a interação do oxigênio, do grupo álcool, com o zinco da superfície do óxido. Finalmente a CHA (Fig. 38a) tem energia de interação de $-22,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ e decaimento de $26,8 \text{ kcal mol}^{-1}$. O valor significativo da energia de interação da DCHA com a superfície do óxido é semelhante à interação ocorrida com a superfície do zinco. Para os sais de benzoato a energia de interação com a superfície do óxido é semelhante ao observado na interação com a superfície do zinco, isto é, o BDCHA (Fig. 39b) tem energia de interação de $-8,7 \text{ kcal mol}^{-1}$ com decaimento global de $17,7 \text{ kcal mol}^{-1}$, seguido do

BCHA (Fig. 39a) com energia de interação de $-4,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ com decaimento global de $15,8 \text{ kcal mol}^{-1}$ e por fim a BETA (Fig. 39c) com energia de interação de $-1,1 \text{ kcal mol}^{-1}$ e decaimento global de $30,2 \text{ kcal mol}^{-1}$. Com relação aos sais de caprilato, a energia de interação com a superfície do óxido difere na interação com a superfície do zinco, assim, o CCHA (Fig. 40a), CDCHA (Fig. 40b) e CETA (Fig. 40c) apresentam, respectivamente, energias de interação próximas a $-30 \text{ kcal mol}^{-1}$, $-19 \text{ kcal mol}^{-1}$ e $-38 \text{ kcal mol}^{-1}$ e todos com decaimento global semelhante a energia de interação. Os sais de caprilato de um modo geral apresentam interações mais fortes com a superfície do óxido do que os sais de benzoato.

Os cálculos de análise populacional (MULLIKEN, 1955; GUADAGNINI *ET AL.*, 1996) permitiram obter as cargas de Mulliken. É mostrado na Figura 35 e 40, o somatório das cargas dos átomos presentes nos VCI (linha verde claro) e na superfície do zinco (linha azul claro). Carga de sinal negativo significa uma maior densidade de carga eletrônica (estado redutivo a determinado grupo de átomos). Contrariamente a isso, carga positiva significa uma menor densidade de carga eletrônica, o que poderia ser comparado a um estado oxidativo a determinado grupo de átomos. De todas as interações realizadas a superfície de zinco apresentou em ordem decrescente no estado “ponto inicial” a maior densidade de cargas quando a superfície do zinco interagiu com o CDCHA, CCHA, CETA, BCHA, BDCHA, CHA, DCHA, ETA e BETA. Para a interação com a superfície de óxido de zinco se observa em ordem decrescente a maior densidade de cargas na superfície para os sistemas que possuem o CDCHA, CETA, BDCHA, BCHA, BETA, CHA, DCHA, ETA e CCHA. Como as cargas do sistema tem somatório zero é de se esperar que se invertida as sequências anteriores, fará referência às cargas positivas dos VCI, isto é, na interação com a superfície do zinco e óxido de zinco o BETA e o CCHA apresentarão, respectivamente, cargas mais positiva. Apesar das limitações teóricas (HRATCHIAN *ET AL.*, 2008) para a obtenção das cargas de Mulliken, os valores encontrados estão condizentes com a energia de interação entre os compostos e as superfícies, desta forma, percebe-se que há transferência de carga para a superfície, exceto ao sistema Zn/BETA, e isso pode ser atribuído à dissociação do sal e/ou a barreira de energia para a interação.

3.2.4. AGLUTINAÇÃO DOS VCI SOBRE A SUPERFÍCIE DO ZINCO

Para entender as interações que ocorrem entre os VCI (interações laterais), e destes com a superfície (interação vertical) optou-se por ampliar a área da superfície do zinco e adicionar moléculas de VCI. Nesse sentido foram sendo adicionadas uma a uma moléculas de VCI na superfície, e então, verificado a energia total de interação que inclui a interação vertical e a interação lateral (Eq. 54).

Nestes cálculos foi empregada a metodologia ONIOM, mas diferentemente do tratamento mostrado na subseção 3.2.2, a superfície metálica é tratada em nível clássico (Mecânica Molecular, MM, (RAPPE *ET AL.*, 1992)) e as moléculas dos VCIs em nível quântico (B3LYP/6-31g). Desta forma, nestes cálculos os efeitos eletrônicos de transferências de elétrons entre a superfície e as moléculas de VCI, não são avaliados conformes os cálculos quânticos. Apesar disso, as energias de interação vertical das moléculas de VCI com a superfície do zinco serão descritas.

Na figura 41 é apresentada imagens de adsorção de 12 moléculas de CHA. Percebe-se que há aglutinação das moléculas em formato reprodutivo de anéis de 6 membros com uma molécula ao centro (Fig. 41a). A visão paralela ao sistema permite avaliar a disposição das moléculas que devido a forças atrativas e repulsivas encontraram um ponto de equilíbrio próximo a superfície e em interação com outras moléculas. A energia de interação lateral e vertical pode ser avaliada na figura 41c, assim percebe-se que a interação vertical é mais pronunciada que a interação lateral. Sendo que está ultima demonstra um comportamento constante após a adição de 6 e 12 moléculas, sugerindo portanto a forma organizada de aglutinação em anéis de 6 membros.

Na figura 42 é apresentada a adsorção de 12 moléculas de DCHA. Percebe-se que as moléculas ficaram aglutinadas sugerindo uma organização em anéis de 6 e 5 membros (Fig. 42a). A visão paralela ao sistema permite observar que forças atrativas e repulsivas encontraram um ponto de equilíbrio próximo a superfície e em interação com as outras moléculas, além disso, percebe-se que a área superficial está mais coberta. A energia de interação lateral e vertical pode ser avaliada na figura 41c, assim percebe-se que a interação lateral é muito pronunciada quando comparada a interação vertical, apesar disso, a energia de interação vertical é ainda

maior que as interações verticais para os outros compostos. Isso demonstra uma alta tendência para a aglutinação das moléculas e também interação significativa com o metal.

Na figura 43 são apresentadas a adsorção de 12 moléculas de ETA. Espera-se neste caso que as interações laterais sejam mais expressivas, visto que há disponibilidade de ligações de hidrogênio, além do que a ETA é constituída de poucos átomos o que confere a ela arranjos variados quando em interação uma com a outra. Assim observa-se na figura 43a que a aglutinação se assemelha a anéis de 6 membros com uma molécula ao centro, sendo isto regido por ligações de hidrogênio. O grau de cobertura da superfície é menor, isso já era de se esperar, visto que a ETA apresenta menos átomos que os outros compostos (Fig. 43b). A energia de interação lateral é mais pronunciada que a energia de interação vertical (Fig. 43c). Provavelmente a interação vertical não seja tão pronunciada devido a disposição dos grupos amino e hidroxila, que nem sempre estão voltados para a superfície, ou melhor, esses grupos estão interagindo entre si nos diversos compostos para a formação de ligação de hidrogênio e com isso a interação com a superfície é relativamente menor.

Para os VCI BCHA, BDCHA, BETA, CCHA, CDCHA e CETA fora feita interações com apenas seis moléculas, o que permitiu observar um comportamento e também chegar a um estado de mínima energia, situação esta muitas vezes difícil de ser conseguida devido as muitas disposições espaciais possíveis de serem alcançadas.

Na figura 44 é apresentada a aglutinação do VCI BCHA e observa-se que não ocorre a dissociação do composto (Fig. 44a). Os anéis benzênicos ficam preferencialmente perpendiculares a superfície, enquanto que os ciclo hexanos ficam paralelos (Fig. 44b). A energia de interação vertical é mais pronunciada que a energia de interação lateral (Fig. 44c). A partir da aglutinação de 4 moléculas parece haver um comportamento energético constante para a interação lateral.

A figura 45 apresenta a aglutinação do VCI BDCHA, semelhantemente aos outros sais, este composto permanece unido (cátion e anion) (Fig. 45a). Um dos ciclos hexanos permanece paralelo a superfície enquanto o outro se dispõe

paralelamente a superfície (Fig. 45b). A área da superfície ocupada é maior a este composto, mas apresenta alguns vazios, ou áreas entre os compostos que a superfície fica descoberta. A energia de interação lateral é positiva, isto é, a medida que vão sendo adicionados os compostos a interação lateral apresenta energia destrutiva para a energia de interação total (Fig. 45c). A energia de interação vertical é considerada, e pode ser devida ou atribuída ao DCHA.

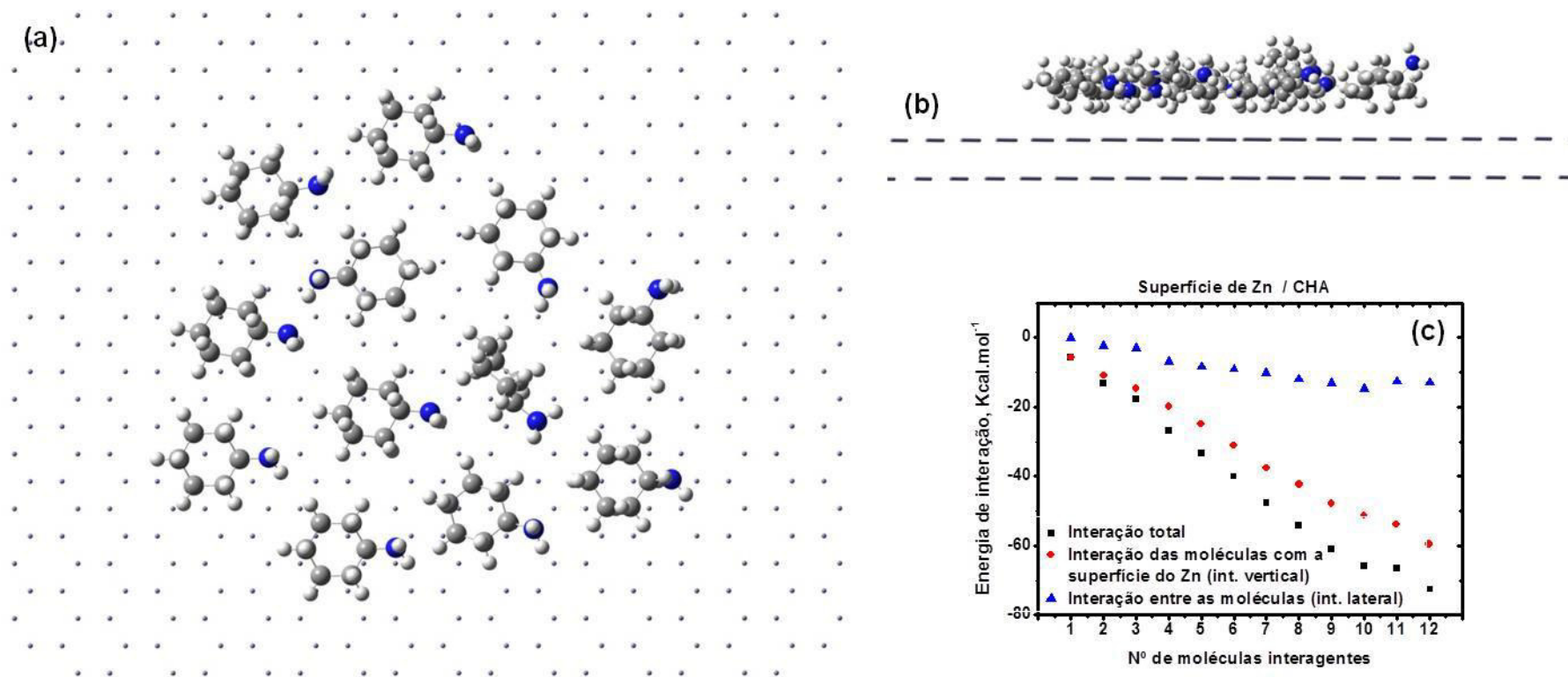
A figura 46 mostra a aglutinação do VCI BETA. Observa-se que a aglutinação é regida pelas ligações de hidrogênio (Fig. 46a), visto que os compostos se dispõem paralelamente uma ao outro favorecendo as interações. Apesar disso, valor de energia da interação lateral não é tão pronunciado como no VCI ETA (Fig. 43), provavelmente devido a interação cátion e anion do BETA. Os anéis aromáticos se dispõem paralelamente a superfície (Fig. 46b), o que pode facilitar a acomodação de elétrons provenientes da superfície, já que esta é a região do orbital LUMO. A energia de interação é mais pronunciada para a interação vertical. A interação lateral é caminha a valores constantes após 4 BETA, o que evidencia mais uma vez as ligações de hidrogênio, que são perceptivas em três compostos.

A figura 47 mostra a aglutinação do VCI CCHA. Percebe-se que há uma disposição paralela dos VCI regida por ligação de hidrogênio e a cadeia alifática fica paralela à superfície (Fig. 47a). A cobertura superficial é intensificada pela disposição paralela à superfície do ciclo alceno e entre os VCI não há muita exposição da superfície (Fig. 47b). Do ponto de vista de energia das interações, percebe-se que as ligações de hidrogênio quando ocorre contribui para interação lateral, isto é demonstrado com 4 VCI interagindo. A interação vertical corresponde quase que a totalidade das energias de interação lateral e vertical (Fig. 47b).

Na figura 48 é mostrada a aglutinação do VCI CDCHA. Observa-se que há um padrão de reprodutibilidade (Fig. 48a). Devido ao tamanho e este padrão de distribuição o VCI consegue ocupar uma região maior na superfície do metal (Fig. 48b). Apesar da disposição das moléculas a interação lateral é destrutiva, assim a cada adição de CDCHA a energia de interação lateral vai se tornando positiva (Fig. 48c). Provavelmente devido a ação específica de cada VCI em um sítio ou local específico da superfície.

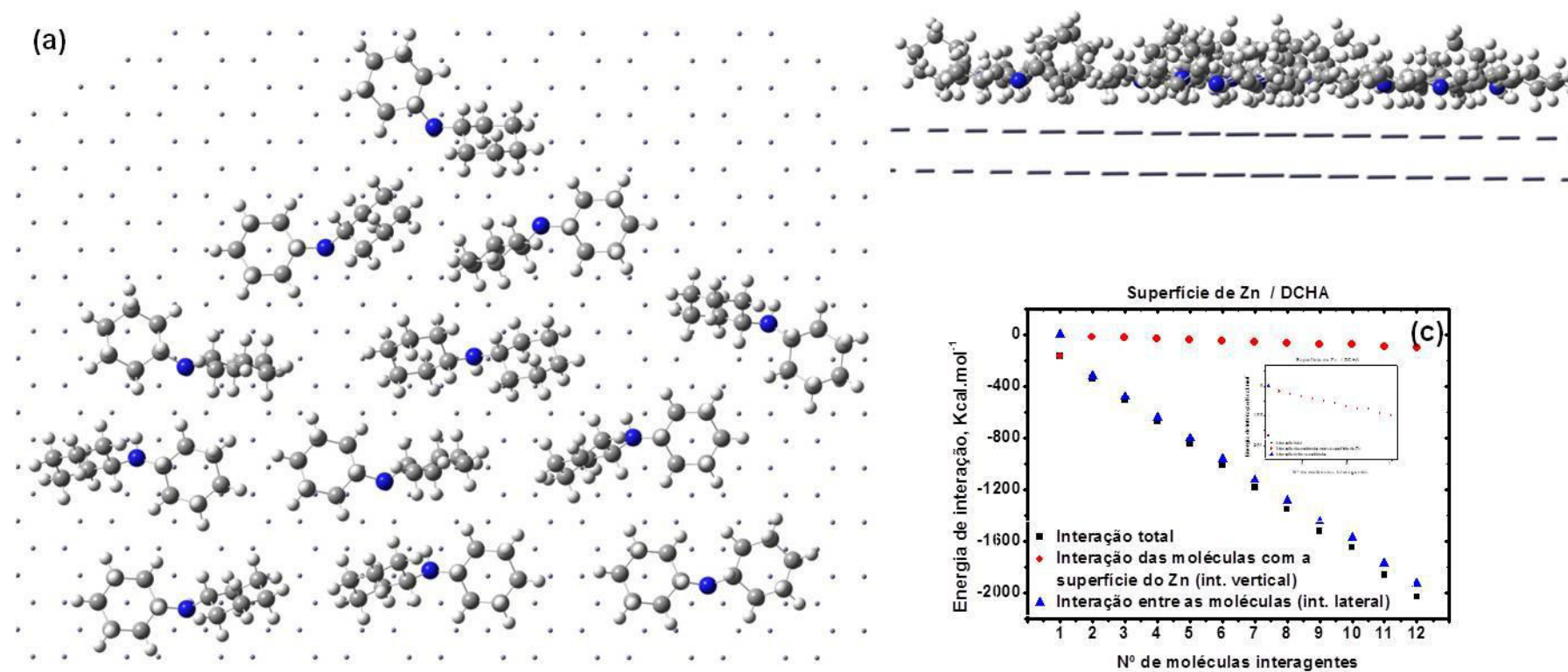
Na figura 49 é mostrada a aglutinação do VCI CETA. A disposição das moléculas é regida pela ligação de hidrogênio e a cadeia alifática fica paralela à superfície (Fig. 49a). Provavelmente devido as ligações de hidrogênio os VCI vão assumindo uma disposição em forma circular e isto pode provocar espaço entre as moléculas expondo a superfície, assim o recobrimento pode ser diminuído (Fig. 49b). a interação com vertical é mais significativa que a interação lateral, sendo que esta última apresenta oscilações provavelmente devido a diferentes possibilidades de disposição (Fig. 49c).

Figura 41 - Formação do filme de CHA sobre a superfície do zinco vista horizontal (a) e vertical (b)



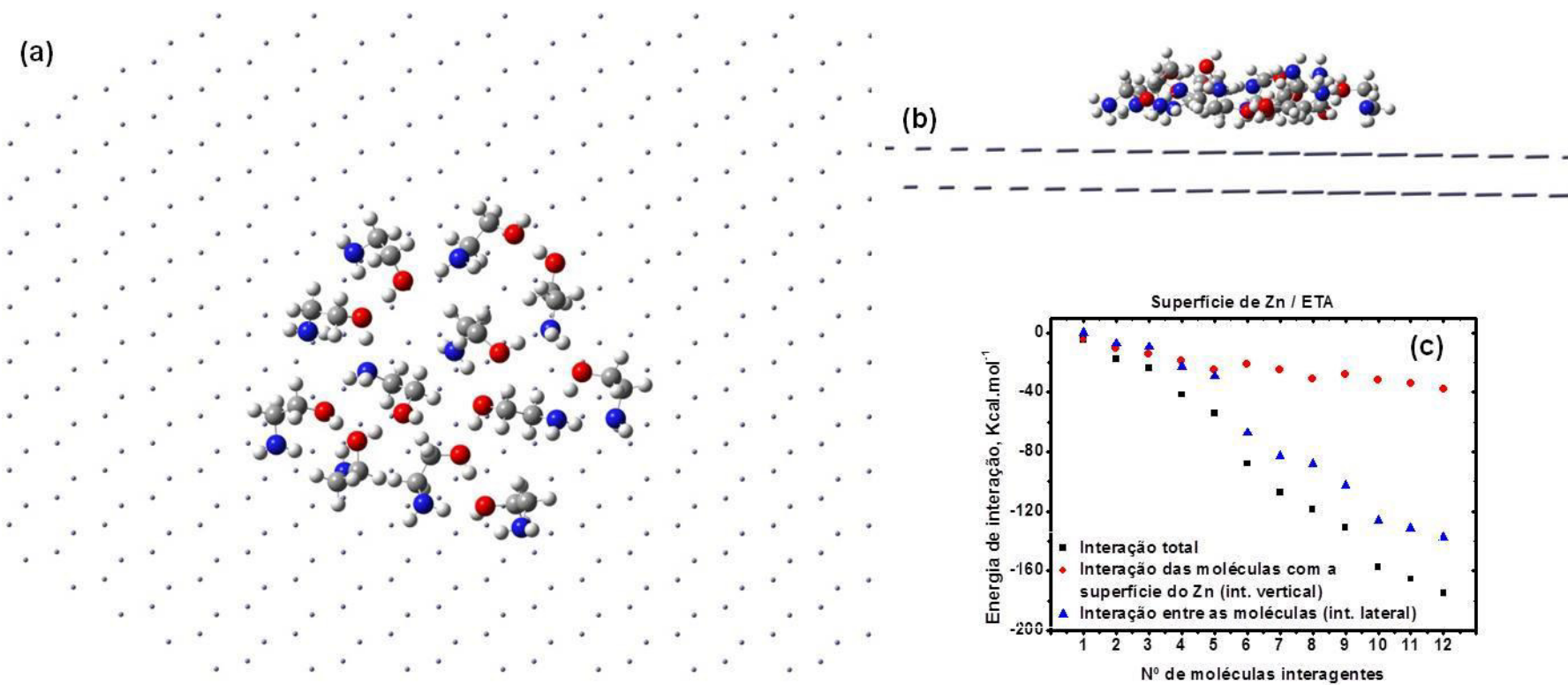
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 42 - - Formação do filme de DCHA sobre a superfície do zinco vista horizontal (a) e vertical (b)



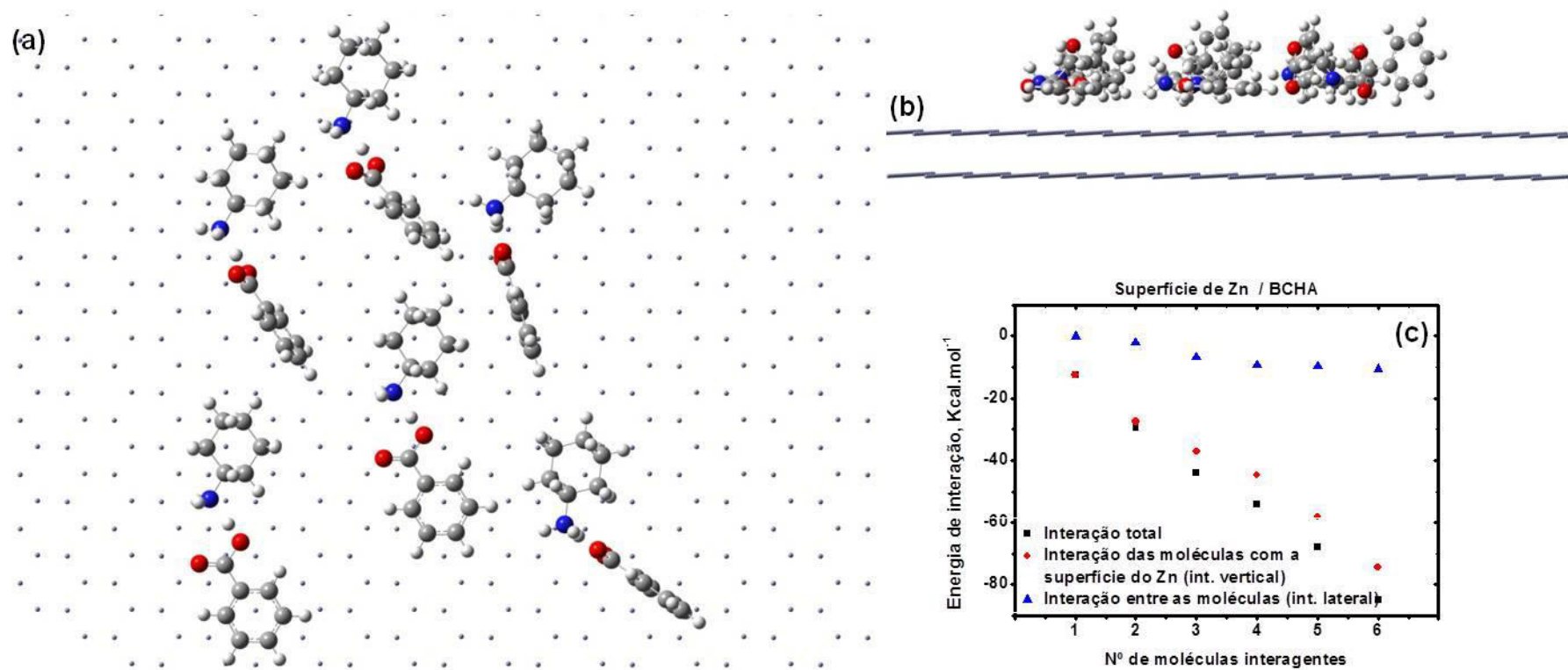
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 43 - - Formação do filme de ETA sobre a superfície do zinco vista horizontal (a) e vertical (b)



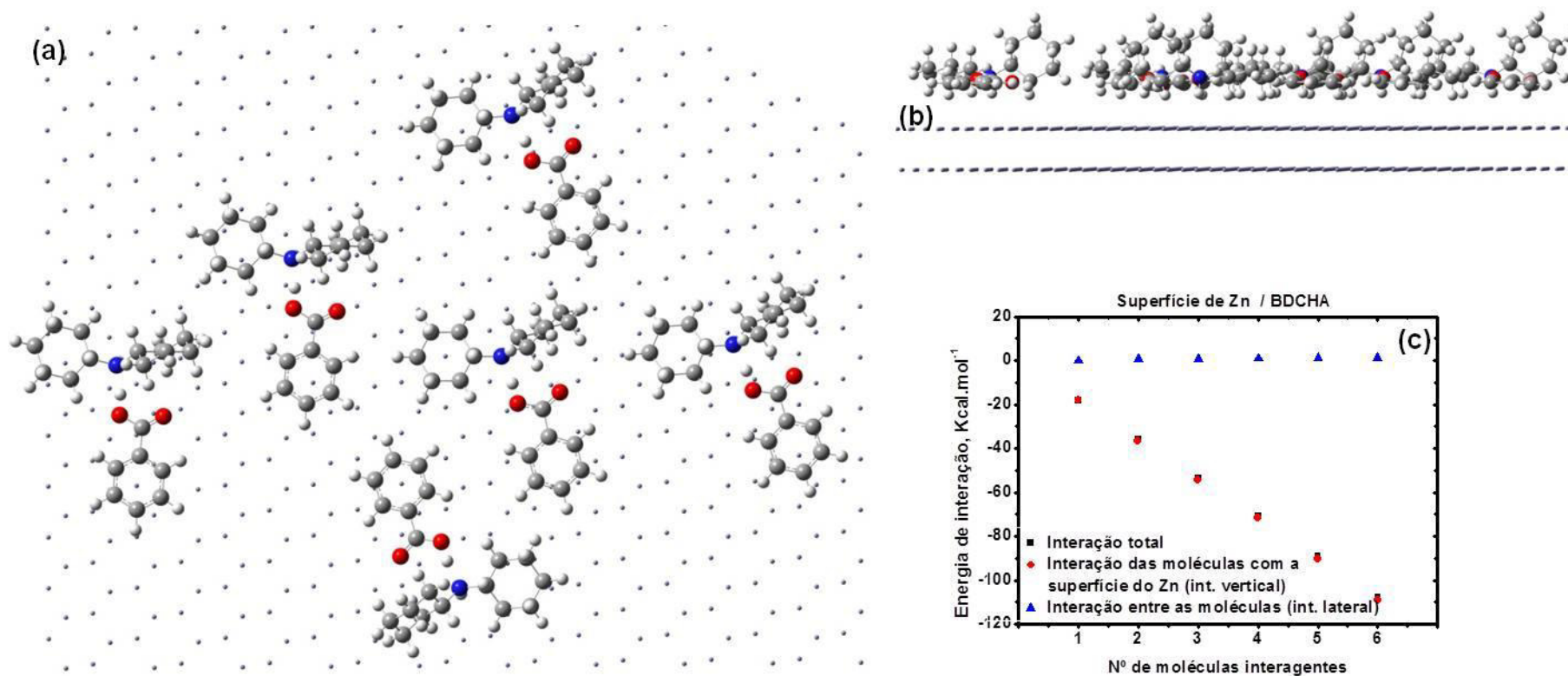
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 44 - - Formação do filme de BCHA sobre a superfície do zinco vista horizontal (a) e vertical (b)



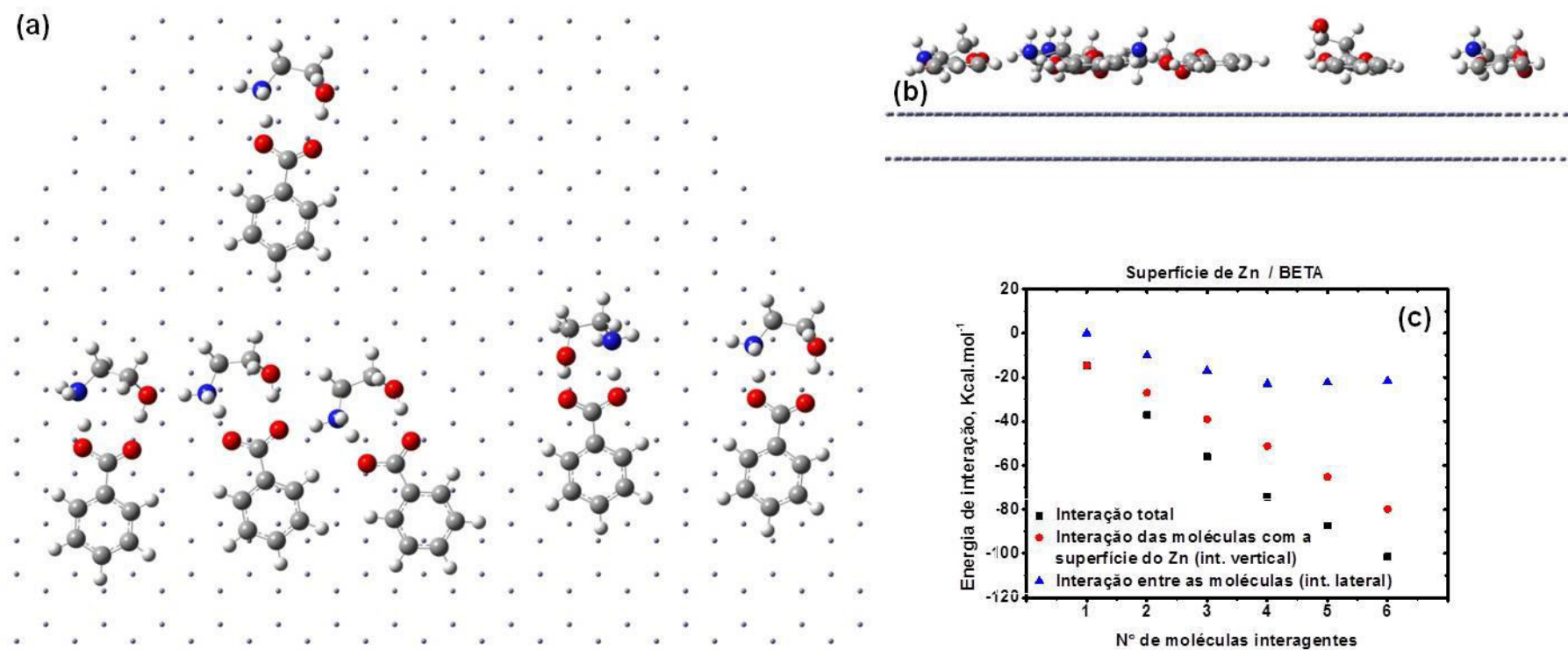
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 45 - Formação do filme de BDCHA sobre a superfície do zinco vista horizontal (a) e vertical (b)



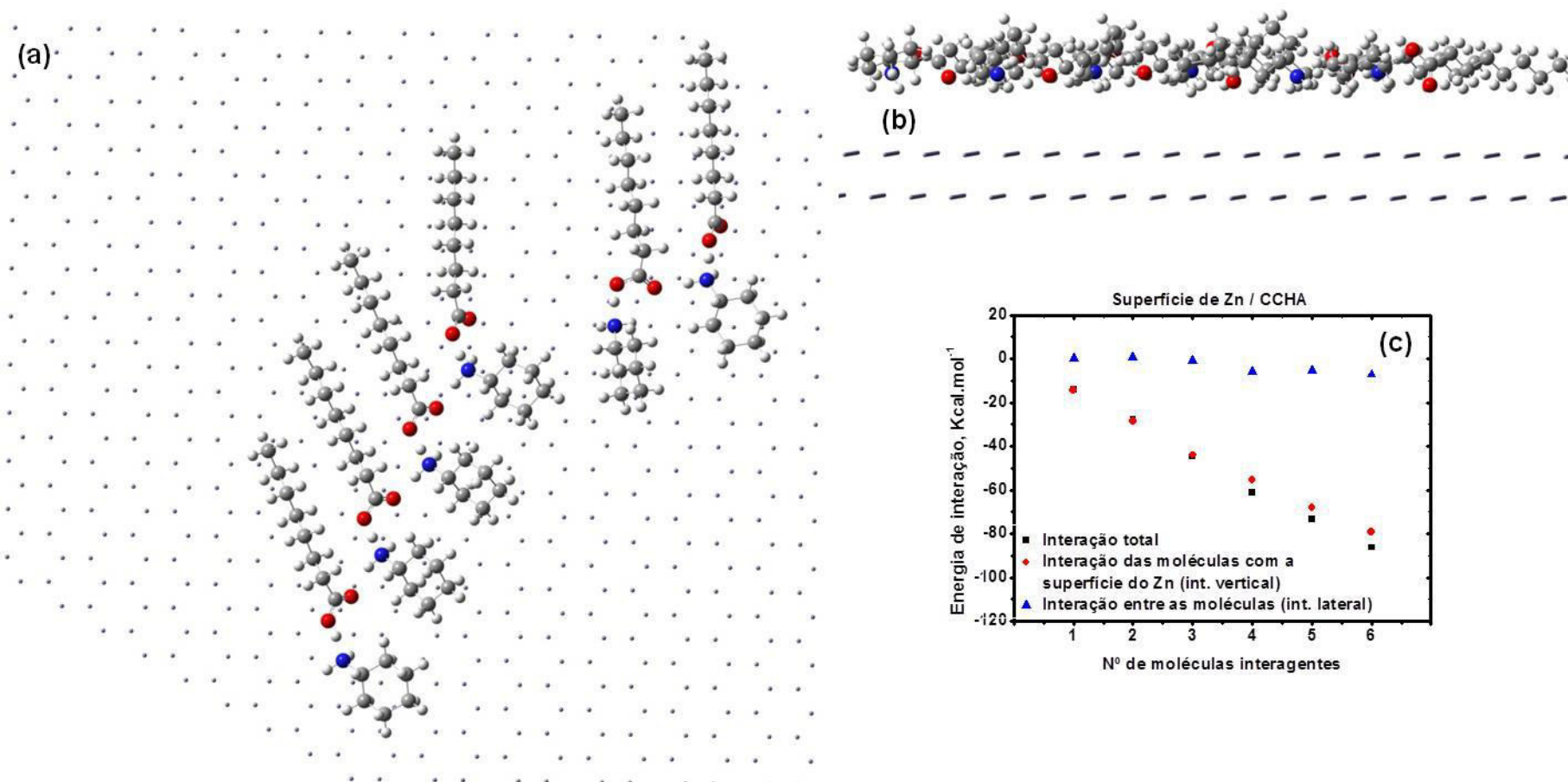
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 46 - Formação do filme de BETA sobre a superfície do zinco vista horizontal (a) e vertical (b)



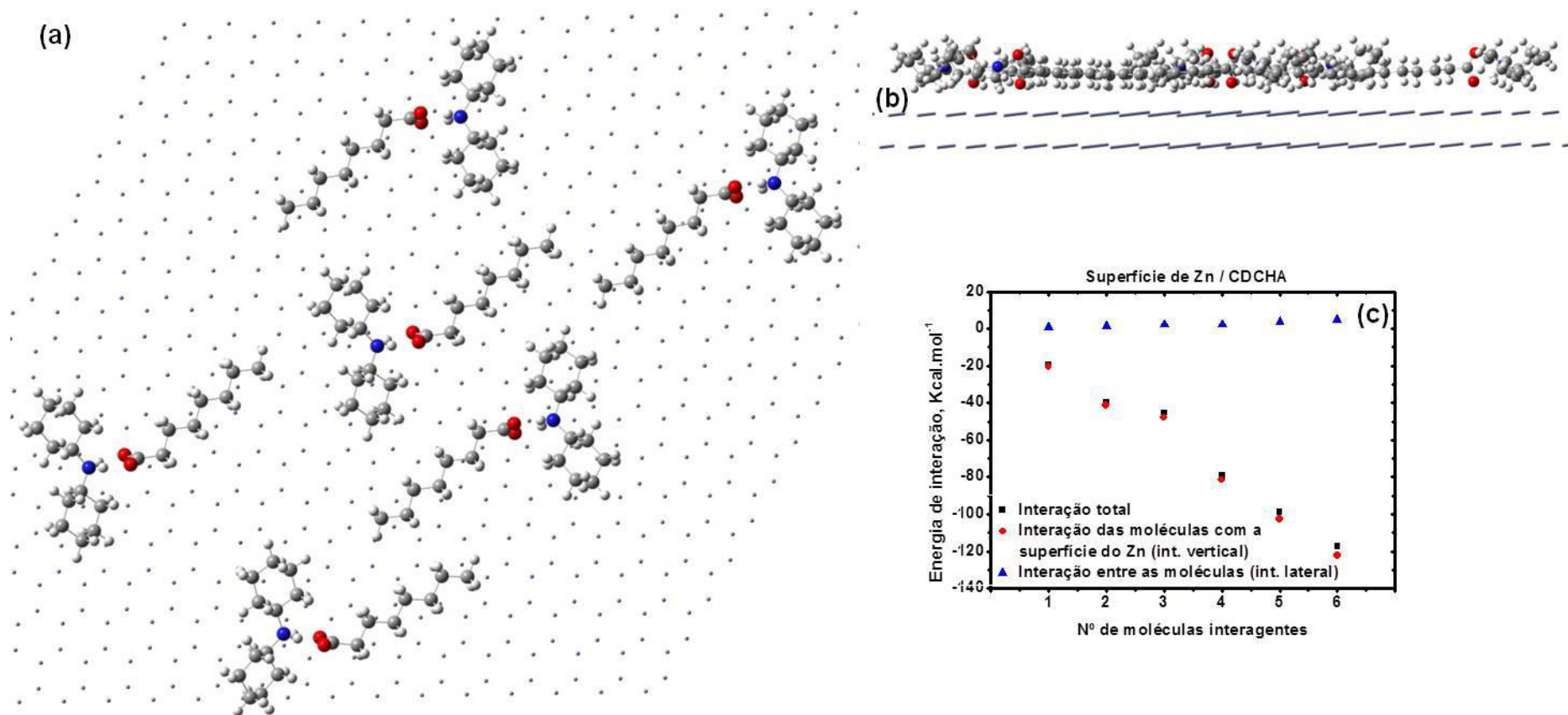
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 47 - Formação do filme de CCHA sobre a superfície do zinco vista horizontal (a) e vertical (b)



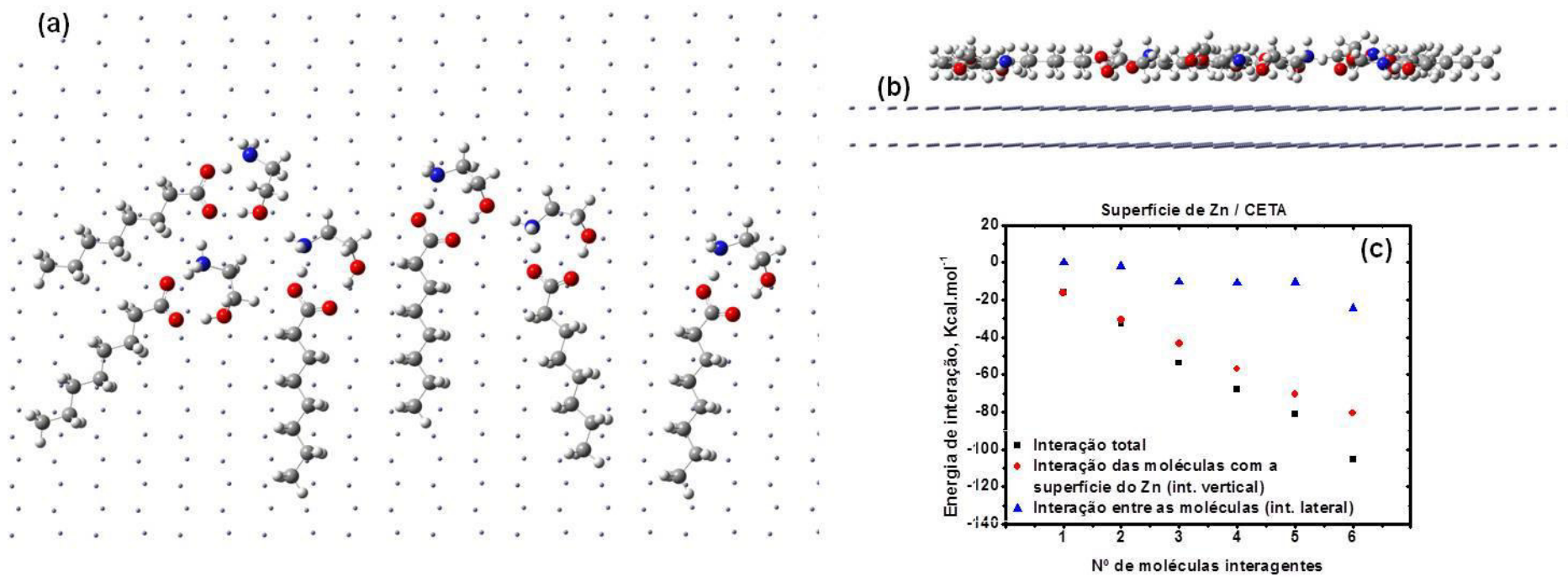
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 48 - Formação do filme de CDCHA sobre a superfície do zinco vista horizontal (a) e vertical (b).



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 49 - Formação do filme de CETA sobre a superfície do zinco vista horizontal (a) e vertical (b).



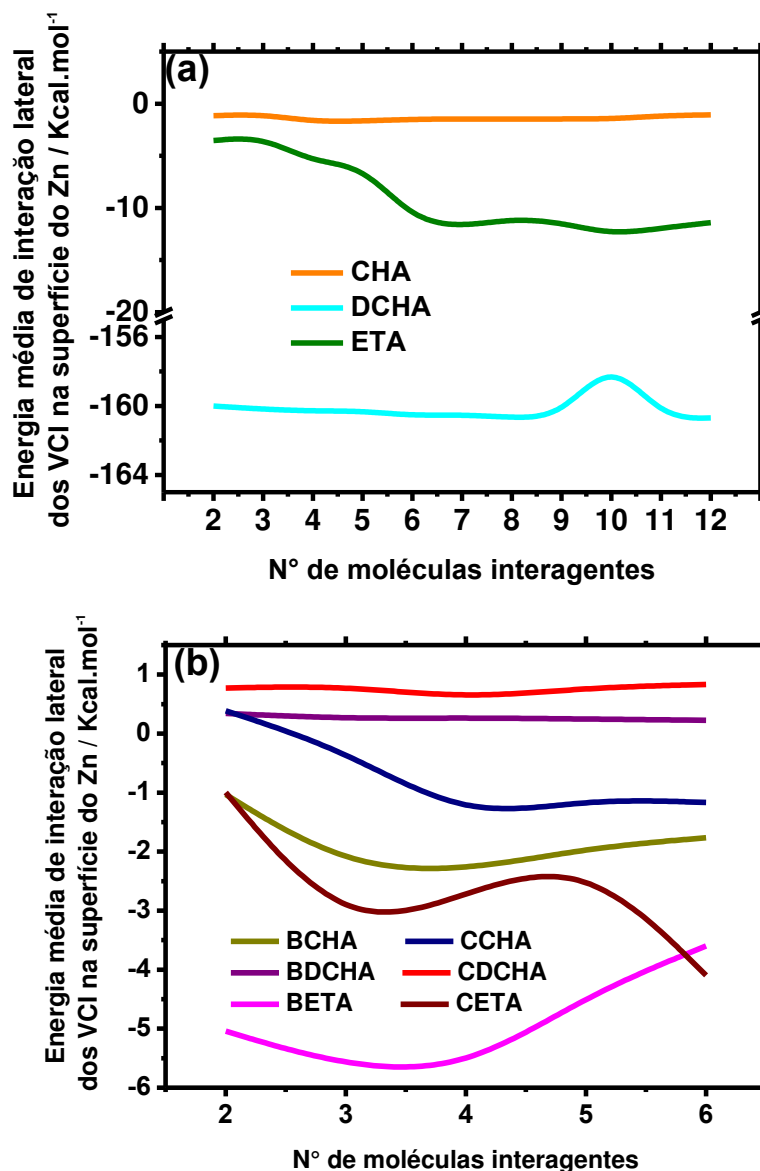
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

A figura 50a mostra a energia média para a interação lateral dos CHA, DCHA e ETA. É possível observar que a DCHA tem interação lateral expressiva, o que pode ser atribuído à característica apolar dos cicloalcanos, que apresenta baixa solubilidade em solvente aquoso. Com relação à ETA, a adição de moléculas na superfície aumenta a interação lateral até a quantidade de 7 moléculas e com adição de mais moléculas não ocorre alteração na energia média. Este fato evidencia a aglutinação em formato de anéis de 6 membros com uma molécula ao centro (Figura 43). A CHA tem interação lateral baixa e a adição de outras moléculas não intensifica esse tipo de interação, provavelmente se deva a limitação espacial em formar as ligações de hidrogênio.

A energia média da interação lateral (Fig. 50b) para os sais não é tão expressiva quanto aos valores encontrados para os compostos do grupo amina. Mas algumas características são significativas, isto é, a CDCHA e BDCHA não interagem lateralmente, pois a energia é positiva, e desta forma evidencia a dificuldade para a formação do filme sobre a superfície. A CCHA e BCHA possui interação lateral, mas se torna constante após a adição de 4 e 5 moléculas de VCI, respectivamente. Os compostos CETA e BETA possuem interação mais significativa entre os sais, isto se deve às ligações de hidrogênio. Fazendo uma avaliação entre os pares, por exemplo, CDCHA/BDCHA, CCHA/BCHA e CETA/BETA, se observa que a interação lateral é menos expressiva nos caprilatos. Isto pode ser atribuído a característica apolar da cadeia aberta de 8 átomos de carbono.

A figura 51 apresenta a energia média da interação vertical na adsorção dos VCI na superfície do zinco. Para o composto ETA a adição de moléculas no sistema levou a diminuição no valor da energia de interação vertical, e praticamente se estabiliza a partir da aglutinação de 6 moléculas, o que reforça a forma geométrica de anel de 6 membros a este composto. O composto CHA praticamente mantém a energia de interação com a superfície, mesmo com adição de moléculas de CHA no sistema, que pode estar relacionado com a falta de ligações de hidrogênio devido ao impedimento espacial.

Figura 50 – Energia média de interação lateral para os VCI na superfície do zinco.



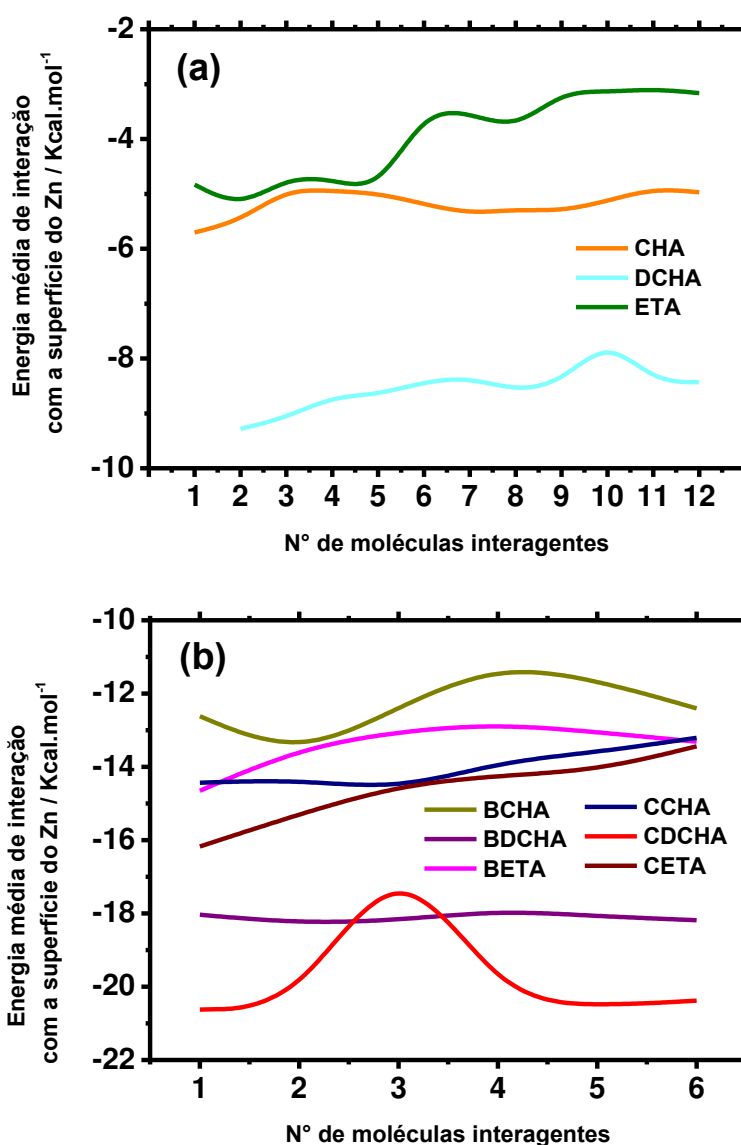
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Com relação ao DCHA percebe-se que apresenta a maior interação vertical entre as aminas, que com a adição de moléculas leva a uma diminuição da energia de interação vertical, provavelmente devido ao favorecimento da energia de interação lateral, já observada na (Fig. 34a).

A Figura 51b mostra a energia média de interação vertical para os sais de benzoato e caprilato. Da mesma forma já observado na figura 50b, relativo à energia média de interação lateral para os sais, verifica-se que há influencia conjunta do cátion e do ânion, isto é, a ordem crescente de energia de interação vertical ocorre

para os pares CDCHA/BDCHA, CCHA/BCHA e CETA/BETA. Comparando o conjunto de energia de interação vertical entre as aminas (Fig. 35a) e os sais (Fig. 35a), os sais possuem maior interação, sendo mais expressivo para o CDCHA (≈ -21 kcal mol⁻¹) e menor no BCHA (≈ -13 kcal mol⁻¹). Exceto ao CDCHA e BDCHA, a energia média de interação vertical na aglutinação das 6 moléculas apresenta uma energia média de interação muito próxima de ≈ -13 kcal mol⁻¹.

Figura 51 - Energia média de interação vertical para os VCI na superfície do zinco.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Apesar de ser explicitada a interação vertical para a adsorção de vários VCI sobre a superfície do zinco, há de se considerar que a natureza da interação ou a proteção destes inibidores sobre o metal zinco, envolve processos oxido - redutivos, isto é, elétrons estão sendo transferidos entre o composto e o metal. Assim a utilização da metodologia ONIOM (B3LYP/6-31g:MM) é limitada em avaliar a interação vertical, onde espera-se haver efeitos eletrônicos significativos ao processo de inibição.

Os resultados dos cálculos computacionais mostraram a seguinte ordem na energia de interação, sendo $DCHA > CHA > ETA$. Esta mesma ordem foi a observada nos resultados experimentais. Além disso, nos sais a interação vertical é mais expressiva nos sais com o cátion DCHA, que concorda com os resultados experimentais. Portanto, apesar do efeito eletrônico não ser considerado na interação vertical, existe concordância entre os experimentos e os resultados teóricos.

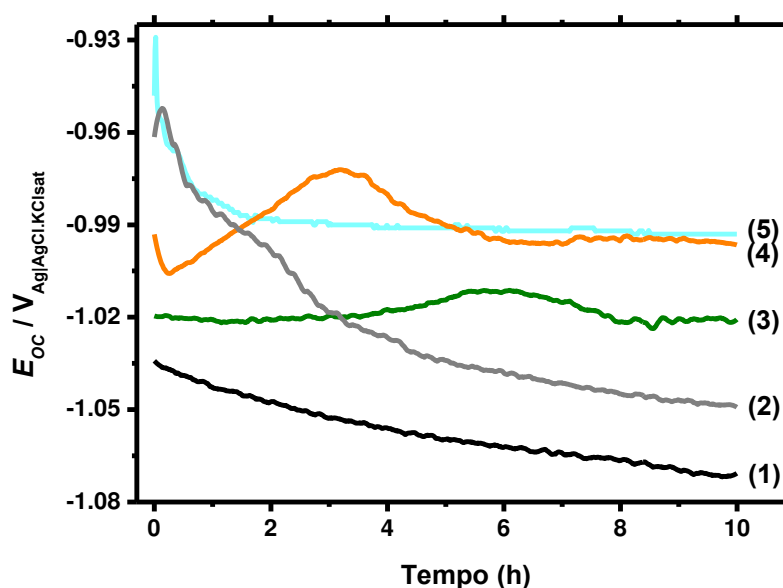
No meio natural o zinco sofre influência e variações de muitos agentes, como por exemplo, temperatura, variações de umidade, espécies oxidantes, entre outros. Nos cálculos teóricos realizados neste trabalho se considera uma situação ideal na qual o VCI interage com a superfície apenas na presença da água como solvente. Apesar da simplicidade no modelo, mesmo assim, concorda com os testes realizados no meio natural.

3.3. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.3.1. POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO

A Figura 52 mostra a variação do potencial em circuito aberto (OCP) do eletrodo de zinco na solução de 0,1 M NaCl (pH 6,5 e 11) na presença e ausência das aminas CHA, DCHA e ETA.

Figura 52 – Potencial em circuito aberto para o eletrodo de zinco em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹ pH 6,5 (1), e pH11 sem inibidor(2) e com 5 x 10⁻³ mol L⁻¹ de VCI ETA (3); CHA (4) e DCHA (6).



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

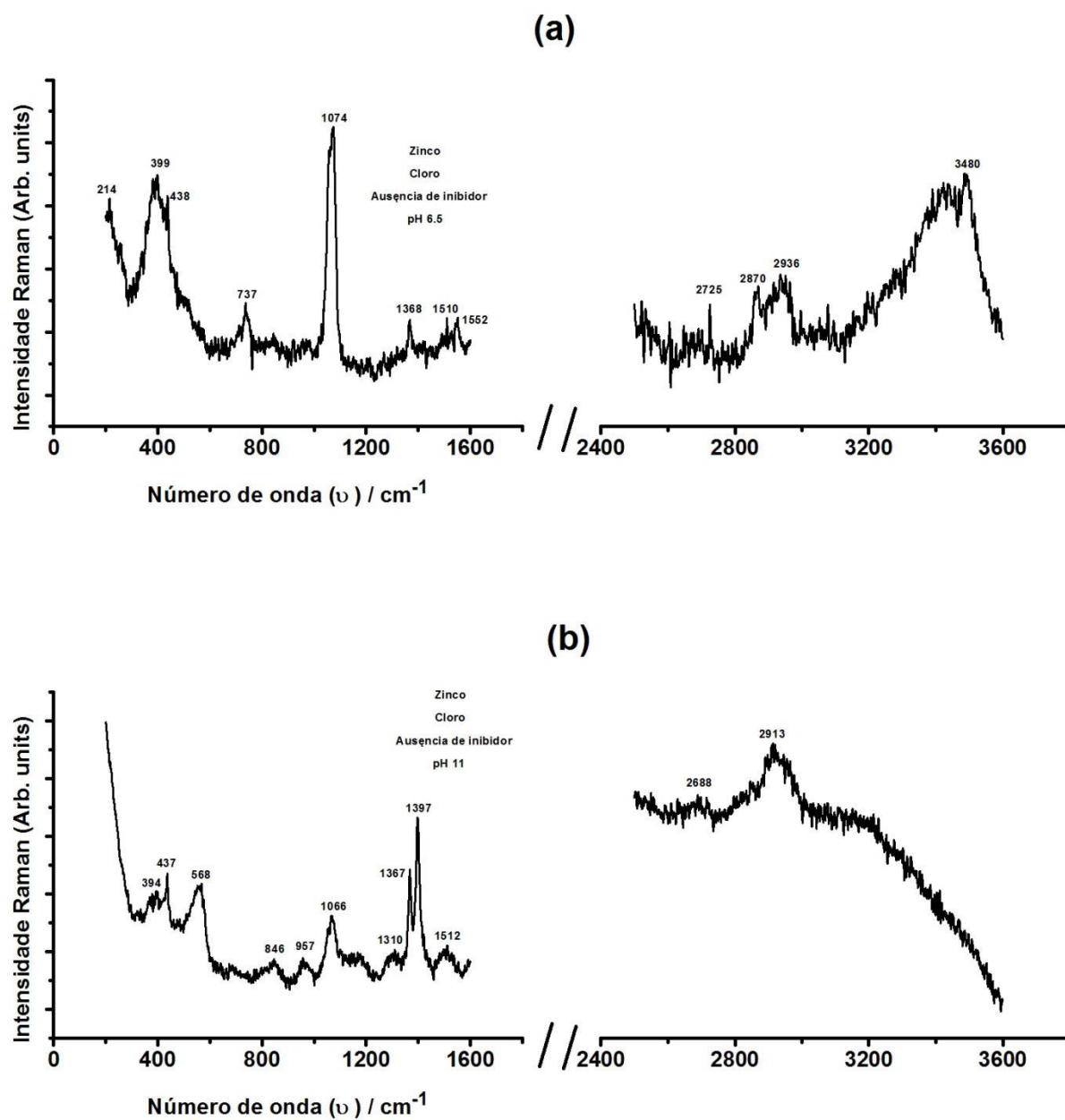
Para a solução de NaCl (pH 6,5, figura 52, curva (1)) o potencial diminui continuamente desde o início da medida (-1,03 V), e mesmo após 10 h (-1,07 V) continua diminuindo. Na solução de NaCl 0,1 M (pH 11, curva (2)), o potencial inicial é -0,96 V, diminui continuamente e alcança o valor de -1,05 V após 10 horas sem estabilizar. Nas soluções de NaCl contendo as aminas (pH $\approx$ 11 curvas (3-5)), o potencial estabiliza em diferentes tempos de imersão dependendo da amina: DCHA (-0,99 V após cerca de 3 h); CHA (-0,99 V após $\approx$ 6 h) e ETA (-1,02 V após $\approx$ 8 h). O menor valor de potencial foi observado para a solução com cloreto e pH 6,5 sugerindo que o filme de óxido de zinco formado naturalmente ao ar/solução aquosa é atacado pelo cloreto, formando provavelmente um filme poroso mantendo a

corrosão do zinco. É bem conhecido (PEULON E LINCOT, 1998; ABD EL AAL, 2000) que cloreto ataca o óxido passivo de zinco formando pites, o que levaria a diminuição do potencial em circuito aberto. No entanto Abd Ei Aal (ABD EL AAL, 2000) observou que a adição de pequenas quantidades de cloreto à solução não altera o filme passivo de óxido de zinco. Em $0,010 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl e pH 5,5 (TADA ET AL., 2004) o zinco se dissolve formando Zn^{2+} , ZnCl^+ e ZnOH^+ deixando a superfície praticamente livre de óxidos. Em pH 8 - 13 a superfície de zinco está coberta com uma camada passiva de ZnO e de pH 6,3 a 7,7 os sais de cloreto tenderia a formar hidroxícloreto de zinco e para pH > 7,7 ZnO seria o produto mais estável. Portanto, ZnO cobre a superfície do eletrodo, quando se utilizou $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ NaCl em solução alcalina (pH 11).

A Figura 53 mostra os espectros Raman do zinco imerso em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ em pH 6,5 e 11, que mostram diferenças conforme o pH da solução. As bandas em 438 e 568 cm^{-1} são característica de ZnO e as bandas 1074 , 1066 e 3486 cm^{-1} de simonkolleite. A banda 568 cm^{-1} é atribuído a policristais de ZnO (BERNARD ET AL., 1995A; CUSCO ET AL., 2007), enquanto as bandas em 399 e 737 cm^{-1} a Zn(OH)_2 (BERNARD ET AL., 1995b).

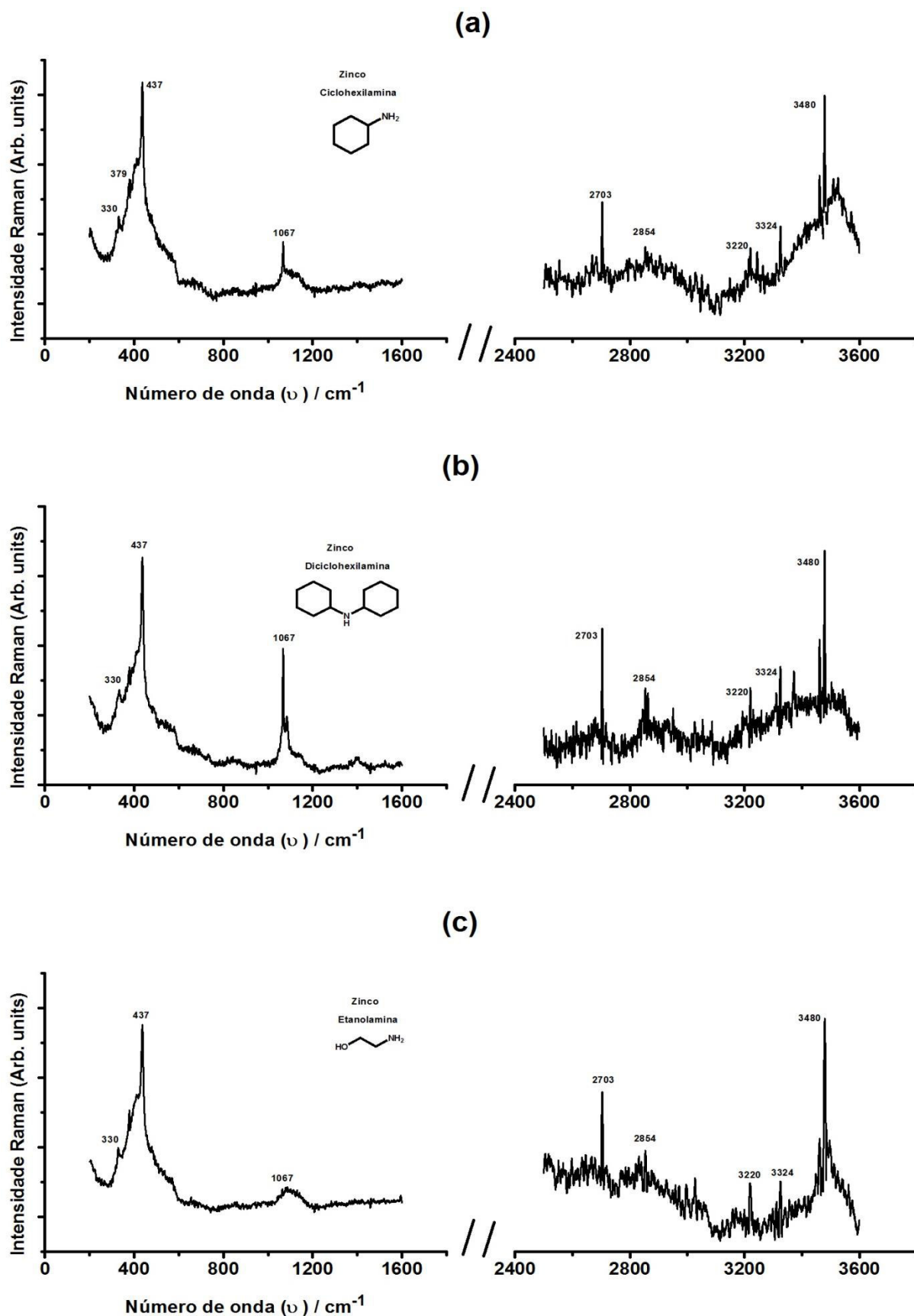
Os espectros Raman do zinco obtidos na solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença dos inibidores (Figura 54) apresentam sete bandas principais em torno de 331 , 374 , 437 , 2704 , 2856 , 3220 e 3324 cm^{-1} caracteriza a presença de óxido na superfície, presença de ZnO (DEVARAJ ET AL., 2013; GANDIKOTA E XING, 2014). As bandas em 1067 e 3480 cm^{-1} está associada a presença de hidróxido cloreto de zinco (simonkolleite $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$) (AUTENGRUBER ET AL., 2012). Os espectros Raman obtidos do zinco após a imersão em solução de NaCl sem a presença de inibidores (Fig. 53), mostram dependência do pH da solução. Assim foram observadas as seguintes bandas: 399 , 438 , 737 , 1074 , 1368 , 1510 , 1552 , 2725 , 2870 , 2936 e 3486 cm^{-1} (pH 6,5) e 394 , 437 , 568 , 846 , 957 , 1066 , 1610 , 1367 , 1397 , 1512 e 2913 cm^{-1} (pH 11). Sendo as bandas 438 e 568 cm^{-1} característica de ZnO, e banda 1074 , 1066 e 3486 cm^{-1} característica de simonkolleite. A banda 568 cm^{-1} é atribuído a policristais de ZnO (BERNARD ET AL., 1995A; CUSCO ET AL., 2007). As bandas em 399 e 737 cm^{-1} são atribuídas a Zn(OH)_2 (BERNARD ET AL., 1995B).

Figura 53 – Espectro Raman para a superfície do zinco após imersão em solução de NaCl 0.1 mol L⁻¹ pH 6,5 (a) e pH 11 (b).



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

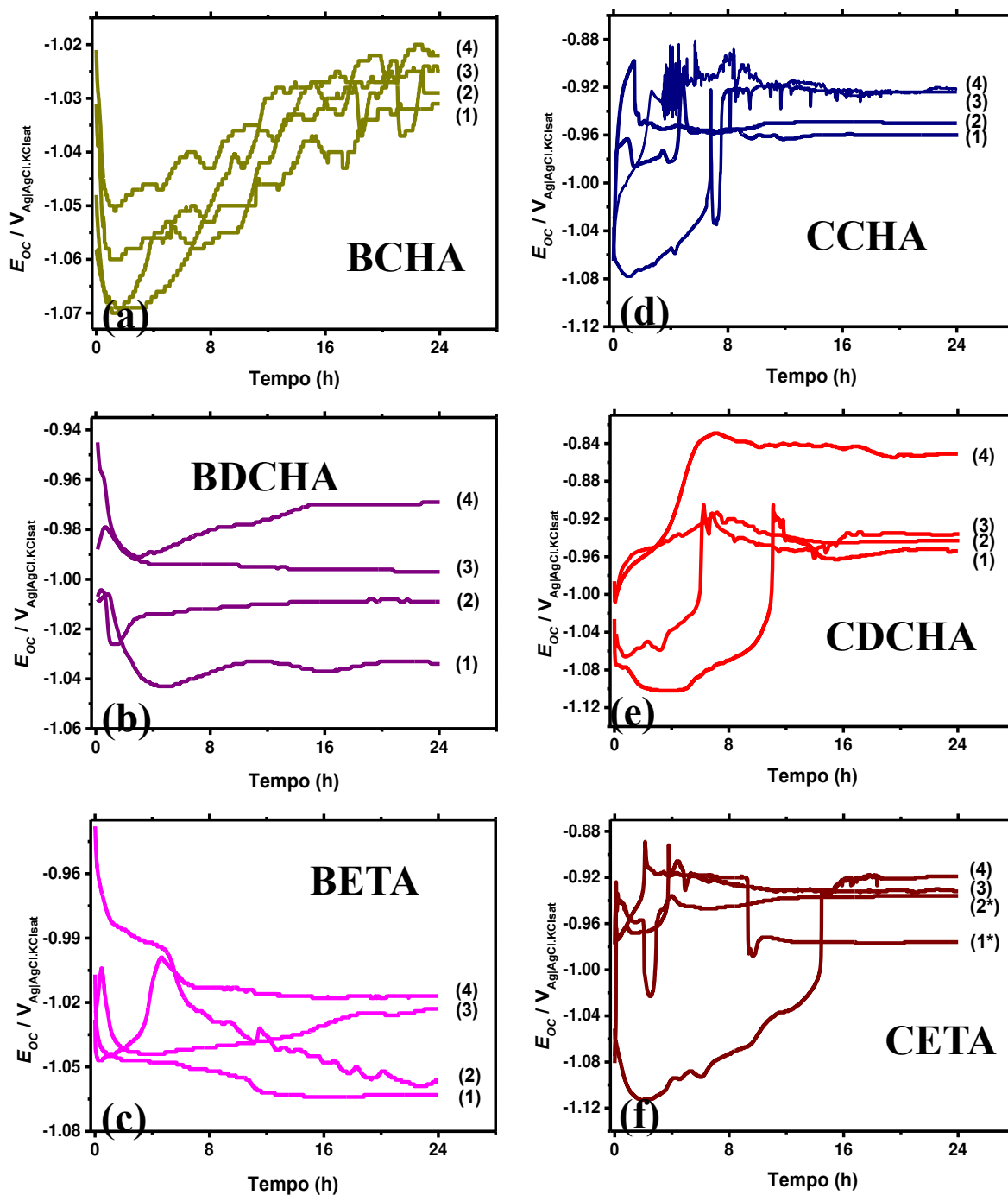
Figura 54 – Espectro Raman para a superfície do zinco após imersão em solução de NaCl 0.1 mol L⁻¹ com a presença de CHA (a), DCHA (b) e ETA (c).



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Na figura 55 é mostrado as curvas OCP para soluções de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ na presença dos VCI em concentrações de 15×10^{-3} , 10×10^{-3} , 5×10^{-3} e $2,5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Com as adições dos sais o potencial fica mais positivo com relação ao medido na solução de NaCl (pH 6,5) e a presença dos inibidores provoca uma competição entre o ataque do cloreto e a proteção dos VCI; isto fica evidenciado pelos vales e picos. Após 24 horas de medida, o potencial é estabilizado para as diferentes concentrações em valores médios $\approx -1,03 \text{ V}$ para o BCHA (Fig. 55a), $\approx -1,00 \text{ V}$ para o BDCHA (Fig. 55b) e $\approx -1,04 \text{ V}$ para o BETA (Fig. 55c), $-0,94 \text{ V}$ para o CCHA (Fig. 55d), $-0,91 \text{ V}$ para o CDCHA (Fig. 55e) e $-0,95 \text{ V}$ para o CETA (Fig. 55f). O potencial mais positivo é observado para os sais de caprilato e isto pode indicar uma tendência mais protetiva dos sais de caprilato frente aos sais de benzoato que apresentaram potencial médio acima da solução de NaCl (pH 6,5), mas, abaixo dos caprilatos.

Figura 55 – Potencial de circuito aberto para o eletrodo de zinco em solução aquosa de NaCl de 0,1 mol L⁻¹ pH 6,5 (1) na presença dos VCI BCHA (a), BDCHA (b), BETA (c), CCHA (d), CDCHA (e) e CETA (f), nas concentrações / 10⁻³ mol L⁻¹: 2,5(1), 5 (2), 10(3), 15(4), 5 (1*) e 7,5 (2*).



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

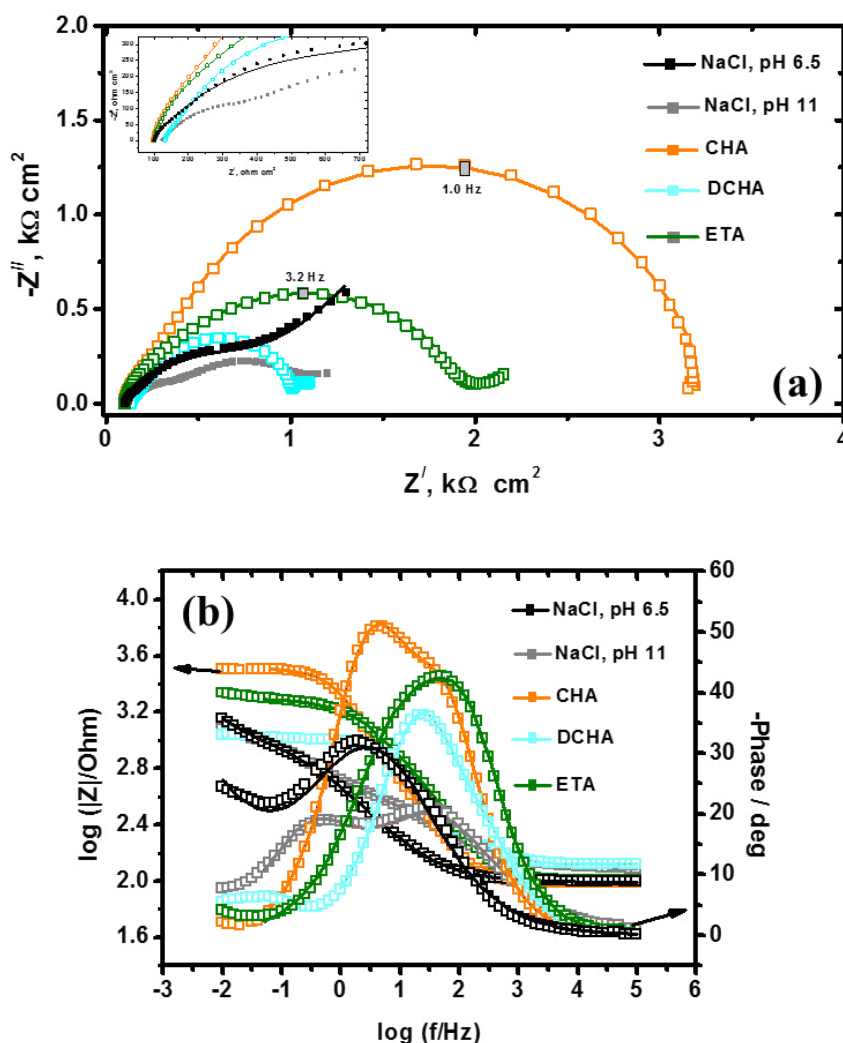
3.3.2. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELETROQUÍMICA, EIS

Os diagramas de impedância para o eletrodo de zinco (Fig. 56) foram obtidos em solução de NaCl $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ (pH 11, ajustado com NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$) com e sem adição de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de CHA, ETA e DCHA, no entanto neste trabalho, a solução com DCHA está sendo considerada como uma solução saturada, pois o valor expresso de $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de solubilidade não é aplicável experimentalmente*. Os gráficos de EIS foram analisados pela teoria dos circuitos elétricos equivalentes empregando o programa de Boukamp (1989).

A Figura 55a mostra que os arcos capacitivos obtidos na presença das aminas são maiores que os obtidos em solução contendo apenas NaCl (pH 11) indicando que estas substâncias aumentam a resistência de polarização. Os gráficos de Bode-ângulo de fase (Fig. 56b) observam-se duas constantes de tempo nos sistemas com presença da CHA, DCHA, ETA e NaCl (pH 11). Diferentemente, em solução de NaCl (pH 6,5) se observa apenas duas constantes de tempo em alta e médias frequências seguida por um aumento de $|Z|$ em baixa frequência, indicando uma contribuição por difusão. Na solução com pH 11 na presença e ausência de VCIs, o gráfico de Bode-ângulo de fase mostra duas constantes de tempo e o gráfico de Bode-módulo de impedância mostra valores aproximadamente constantes em baixas frequências.

*O valor de solubilidade da DCHA encontrado em nosso laboratório, por Marco Valente, foi da ordem de $3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

Figura 56 – Diagrama de impedância, Nyquist (a) e BODE (b), do zinco contendo NaCl 0,1 mol L⁻¹ (pH 6,5 e pH 11) na presença e ausência de VCIs (CHA, DCHA e ETA) em concentração de 5 x 10⁻³ mol L⁻¹. (■) experimental; (—) ajuste linear.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Nas figuras 57 e 58 são mostrados os diagramas de impedância no plano complexo para o zinco em diferentes concentrações dos VCI, quando em solução aquosa. As adições de maiores quantidades de VCI aumentam a resistência de polarização. De modo geral os sais de benzoato (Fig. 57) apresentaram semicírculos menores quando comparados aos sais de caprilato (Fig. 58). Para ambos os sais a presença dos cátions da CHA, DCHA e ETA tem influência no processo protetivo, isto é, os compostos com a presença de DCHA (Fig. 57 e 58b,e) apresentaram maior arco capacitivo, seguido dos compostos com a CHA (Fig. 57 e 58a,d) e finalmente com a ETA (57 e 58c,f).

Figura 57 – Diagrama de impedância (Nyquist) do zinco contendo NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença dos VCI BCHA (a), BDCHA (b), BETA (c), nas concentrações / $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$: 2,5($\diamond$), 5 (Δ), 10 ($\circ$), 15 ($\square$), 5 ($\diamond$) (exclusivo ao BETA) e 7,5 (Δ) (exclusivo ao BETA). (—) ajuste linear.

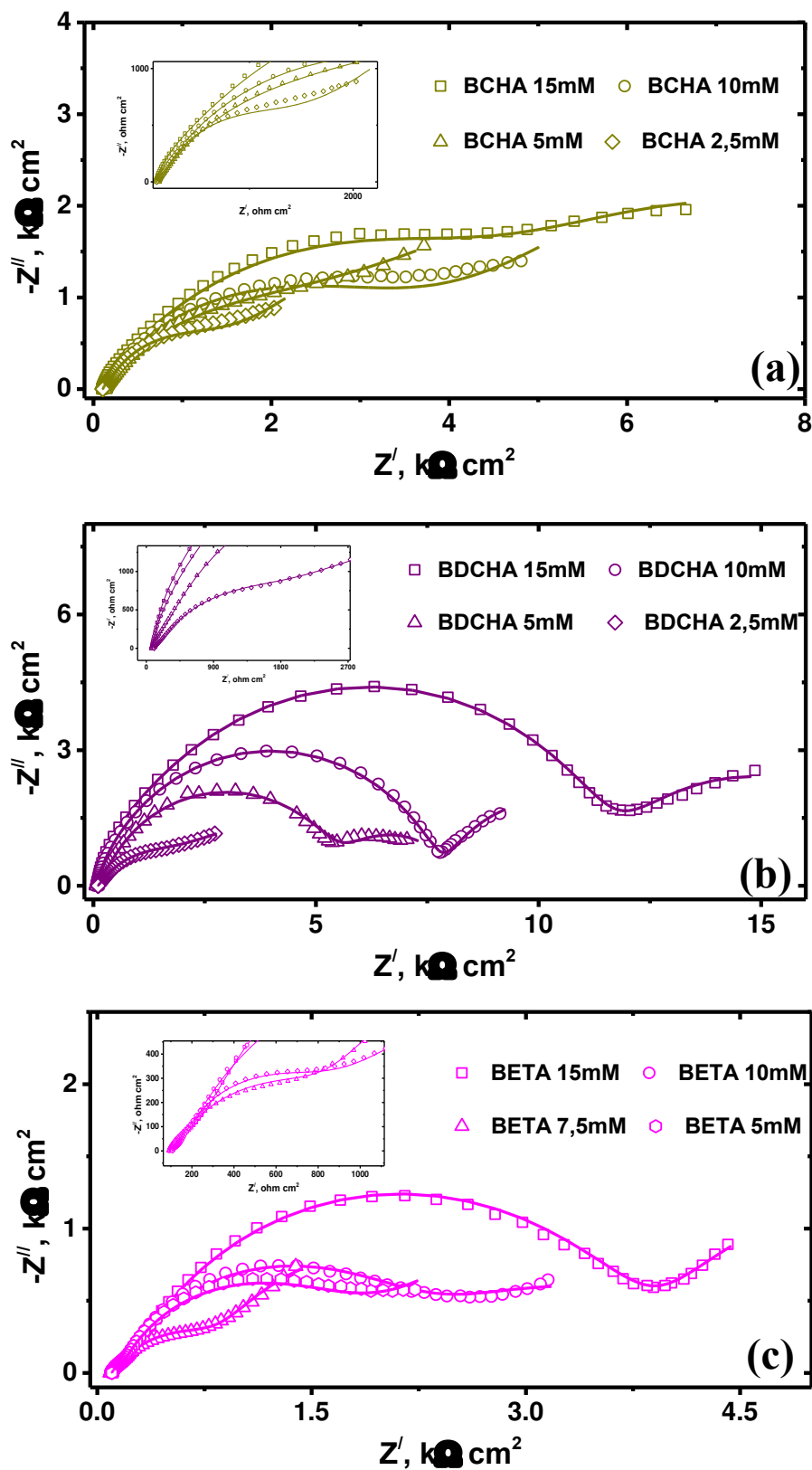
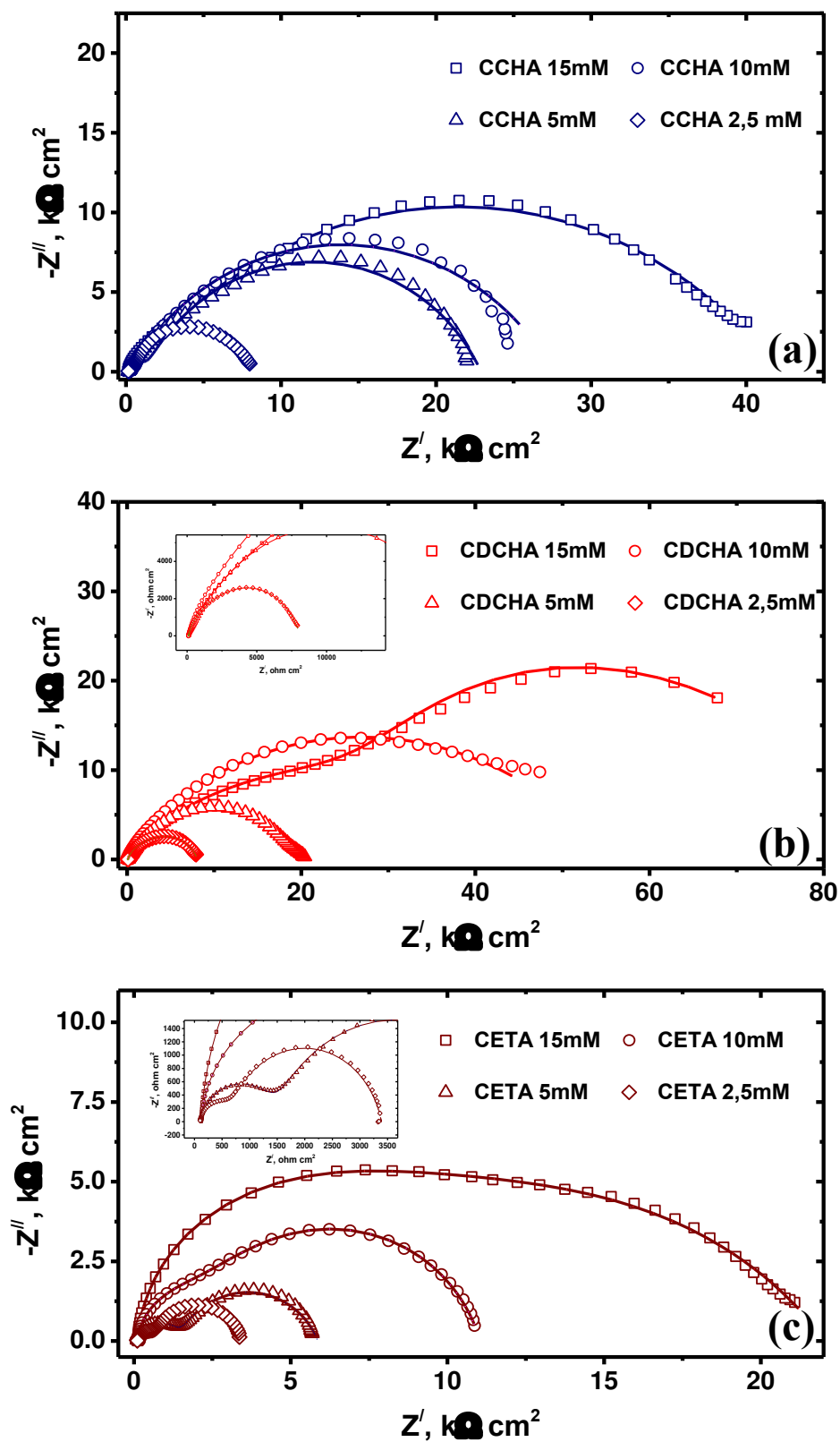


Figura 58 – Diagrama de impedância (Nyquist) do zinco contendo NaCl 0,1 mol.L⁻¹ na presença dos VCI CCHA (a), CDCHA (b) e CETA (c), nas concentrações / 10⁻³ mol L⁻¹: 2,5(◇), 5 (Δ), 10 (○), 15 (□), 5 (◇). (–) ajuste linear.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Os gráficos de Bode para os sais são mostrados na figura 59 e 60, onde, de modo geral, possibilitam observar que para o sistema com presença dos sais de benzoato aparecem três constantes de tempo, enquanto que para os sistemas com a presença dos sais de caprilato aparecem apenas duas constantes de tempo. Neste caso sugere-se que a terceira constante de tempo observada nos sais de benzoato se refere à presença de óxido na superfície (ZHELUDKEVICH *ET AL.*, 2005), e as outras duas constantes referem-se à dupla camada elétrica e ao efeito protetivo dos VCI. Devido a um comportamento semelhante entre os sais de benzoato e entre os sais de caprilato pode-se afirmar que há um efeito conjunto do cátion e do ânion.

Figura 59 – Diagramas de Bode, do zinco contendo NaCl 0,1 mol L⁻¹ na presença dos VCI BCHA (a), BDCHA (b), BETA (c), nas concentrações / 10⁻³ mol L⁻¹: 2,5 (◇), 5 (△), 10 (○), 15 (□), 5 (◇) (exclusivo ao BETA) e 7,5 (△) (exclusivo ao BETA). (–) ajuste linear.

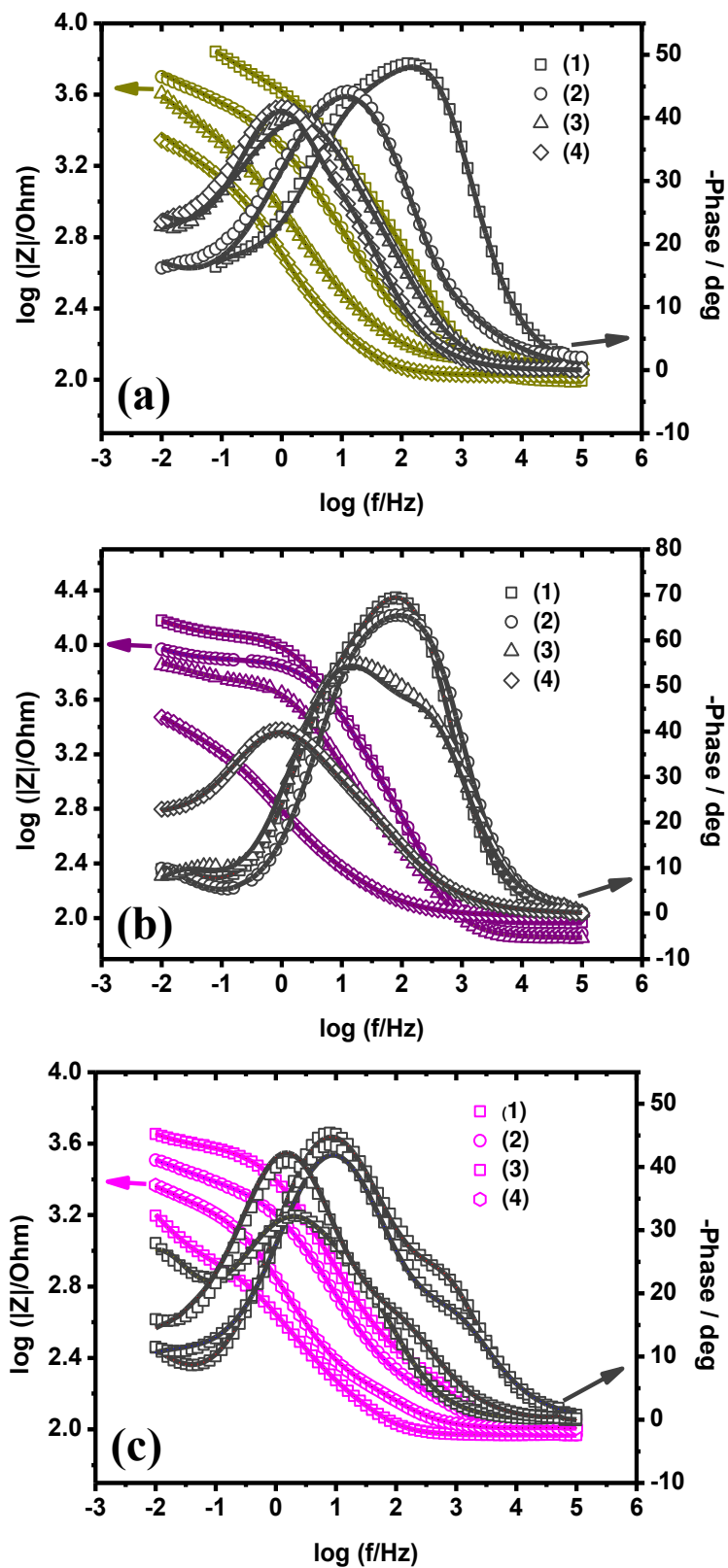
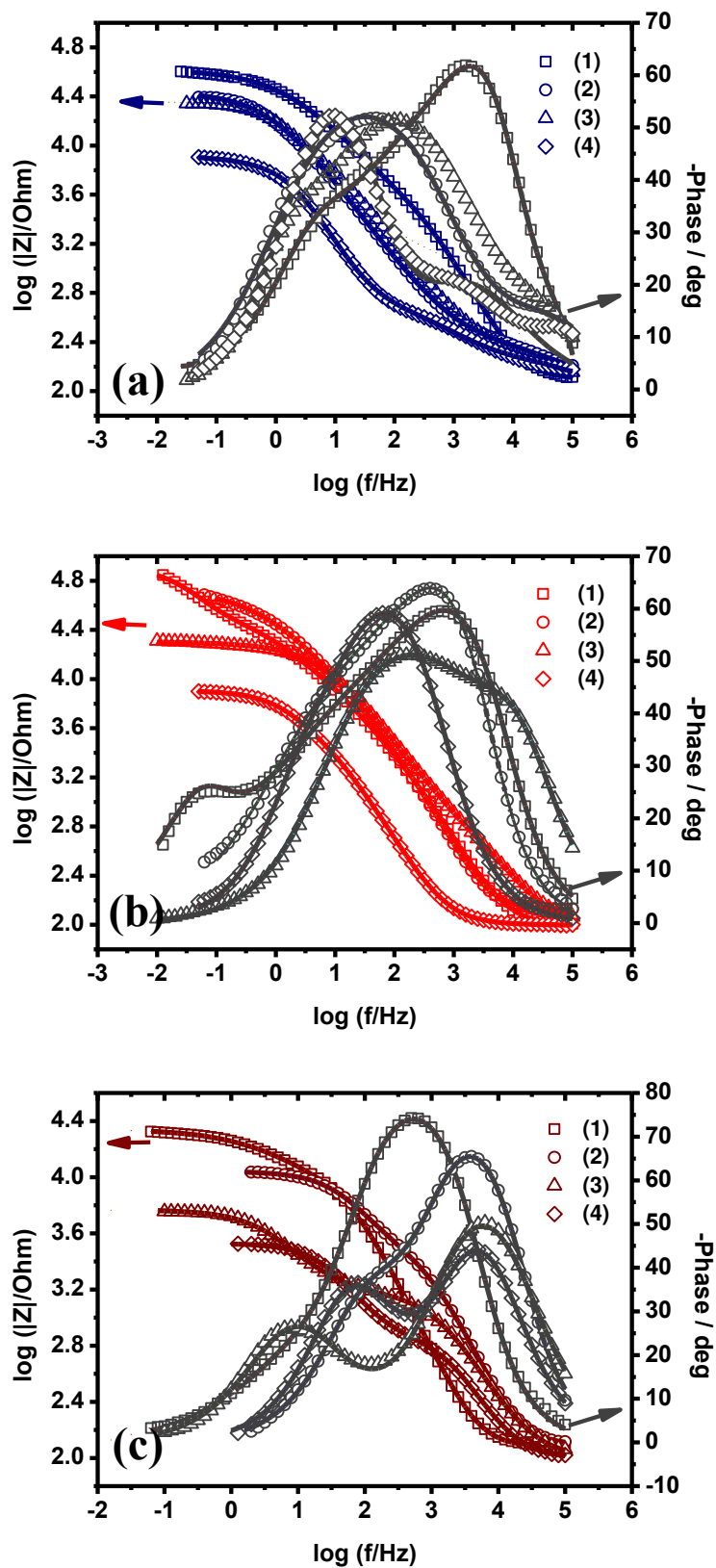


Figura 60 – Diagramas de Bode, do zinco contendo NaCl 0,1 mol L⁻¹ na presença dos VCI CCHA (a), CDCHA (b) e CETA (c), nas concentrações / 10⁻³ mol L⁻¹: 2,5 (◇), 5 (Δ), 10 (○), 15 (□). (–) ajuste linear.



Para uma análise quantitativa dos dados de impedância foi utilizada a teoria dos circuitos elétricos equivalentes (EEC) empregando o programa desenvolvido por Boukamp (1989). Na escolha do EEC considerou-se que as interfaces eletrodo/solução em estudo podem ser esquematicamente representadas pelos circuitos mostrados na figura 60. Os dados obtidos por EIS foram analisados usando ECC conforme mostrado na figura 62. Um baixo valor do χ^2 no em torno de 10^{-4} indica que foi feito um bom ajuste, isto sugere que o presente modelo permite o ajuste dos dados experimentais como mostrado nas figuras 56 a 60. Os parâmetros eletroquímicos obtidos a partir dos ajustes permitem entender os diversos processos que ocorrem na superfície do eletrodo e estão explicitados na tabela 5.

Tabela 5 – Parâmetros dos circuitos equivalentes

Solução	Circuito equivalente	R_{Sol} Ω	$Q_{film/inib}$			Q_{oxido}			Q_{dl}			W $\Omega s^{0.5}$	χ^2
			Y_1 $S s^n$	n_1	$R_{film/inib}$ Ω	Y_2 $S s^n$	n_2	R_{oxid} $k\Omega$	Y_3 $S s^n$	n_3	R_{tc} $k\Omega$		
NaCl, 0.1 M pH 6.5	(I)	99	---	---	---	1.9×10^{-4}	0.79	0.2	4.5×10^{-4}	0.74	0.5	4.7×10^{-3}	2.2×10^{-4}
NaCl, 0.1 M pH 11	(II)	122	---	---	---	2.0×10^{-4}	0.80	0.4	1.0×10^{-3}	0.70	0.6	---	2.0×10^{-4}
NaCl 0.1 M ETA, 5 mM pH 11	(II)	100	---	---	---	1.7×10^{-4}	0.87	0.5	7.5×10^{-5}	0.69	1.4	---	2.1×10^{-5}
NaCl, 0.1 M CHA, 5 mM pH 11	(II)	96	---	---	---	3.1×10^{-5}	0.89	0.6	4.5×10^{-5}	0.90	2.5	---	8.5×10^{-5}
NaCl 0.1 M DCHA, 5 mM pH 11	(II)	131	---	---	---	2.2×10^{-5}	0.84	0.2	2.7×10^{-5}	0.84	0.7	---	4.7×10^{-5}
NaCl, 0.1 M BCHA, 15 mM pH 11	(III)	97	6.0×10^{-6}	0.84	792	3.4×10^{-5}	0.61	4.6	4.0×10^{-4}	0.67	5.4	---	2.7×10^{-4}
NaCl 0.1 M BCHA, 10 mM pH 6.5	(III)	129	4.7×10^{-5}	0.88	837	3.2×10^{-4}	0.58	3.2	2.7×10^{-3}	0.69	4	---	8.2×10^{-5}

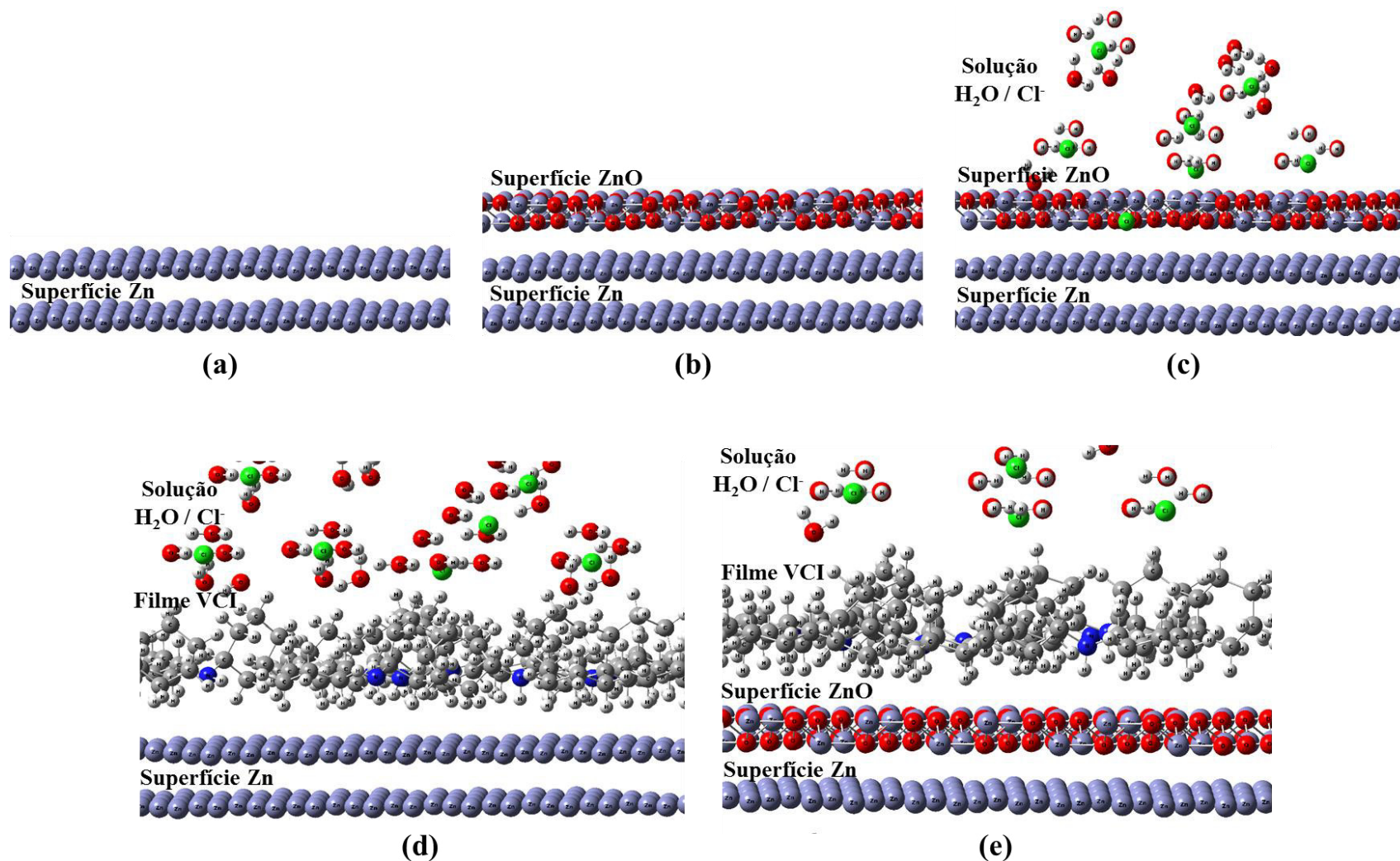
NaCl, 0.1 M														
BCHA, 5 mM	(IV)	129	3.7x10 ⁻⁶	0.90	63	---	---	---	3.4x10 ⁻⁴	0.58	3.3	2.2x10 ⁻³	1.3x10 ⁻⁴	
pH 6.5														
NaCl 0.1 M														
BCHA,2.5 mM	(V)	106	1.4x10 ⁻⁴	0.87	106	---	---	---	4.4 x10 ⁻⁴	0.69	1.5	---	3.1x10 ⁻⁴	
pH 6.5														
NaCl, 0.1 M														
BDCHA,15 mM	(III)	102	3.0x10 ⁻⁶	0.94	2141	6.6x10 ⁻⁶	0.71	8.3	2.7 x10 ⁻³	0.82	6.6	---	4.5x10 ⁻⁵	
pH 6.5														
NaCl 0.1 M														
BDCHA,10 mM	(III)	92	4.0x10 ⁻⁶	0.96	3698	1.3x10 ⁻⁵	0.75	8.2	1.5x10 ⁻³	0.79	6.2	---	1.8x10 ⁻⁵	
pH 6.5														
NaCl, 0.1 M														
BDCHA, 5 mM	(III)	100	6.3x10 ⁻⁶	0.87	705	1.2x10 ⁻⁵	0.79	7.2	1.8x10 ⁻³	0.84	3.3	---	2.1x10 ⁻⁴	
pH 6.5														
NaCl 0.1 M														
BDCHA,2.5 mM	(III)	104	3.1x10 ⁻⁴	0.66	346	2.1x10 ⁻⁴	0.74	1.9	3.1x10 ⁻³	0.60	4.7	---	5.6x10 ⁻⁵	
pH 6.5														
NaCl, 0.1 M														
BETA,15 mM	(III)	107	7.3x10 ⁻⁵	0.85	167	6.0x10 ⁻⁵	0.71	3.7	7.7x10 ⁻³	0.77	3.3	---	9.1x10 ⁻⁵	
pH 6.5														
NaCl 0.1 M														
BETA, 10 mM	(III)	92	1.4x10 ⁻⁵	0.80	104	8.4x10 ⁻⁵	0.72	2.1	2.6x10 ⁻⁵	0.54	2.3	---	2.2x10 ⁻⁴	
pH 6.5														
NaCl, 0.1 M	(III)	107	5.3x10 ⁻⁵	0.74	51	1.3x10 ⁻⁴	0.79	0.8	2.4x10 ⁻³	0.58	2.8	---	8.7x10 ⁻⁵	

BETA, 7.5 mM														
pH 6.5														
NaCl 0.1 M														
BETA, 5 mM	(III)	93	1.2x10 ⁻⁴	0.87	100	5.6x10 ⁻⁴	0.66	0.7	4.7x10 ⁻³	0.65	2.3	---	3.3 x10 ⁻⁵	
pH 6.5														
NaCl, 0.1 M														
CCHA, 15 mM	(V)	124	3.6x10 ⁻⁷	0.89	3716	---	---	---	6.0x10 ⁻⁶	0.58	38	---	2.9x10 ⁻⁴	
pH 6.5														
NaCl 0.1 M														
CCHA, 10 mM	(V)	125	3.3x10 ⁻⁶	0.64	169	---	---	---	8.3x10 ⁻⁶	0.68	27	---	7.1x10 ⁻⁴	
pH 6.5														
NaCl, 0.1 M														
CCHA, 5 mM	(V)	114	3.0x10 ⁻⁷	0.84	1338	---	---	---	7.8x10 ⁻⁶	0.71	21	---	2.5x10 ⁻⁴	
pH 6.5														
NaCl 0.1 M														
CCHA, 2.5 mM	(V)	140	1.6x10 ⁻⁵	0.62	421	---	---	---	9.9x10 ⁻⁶	0.89	7.8	---	2.5x10 ⁻⁴	
pH 6.5														
NaCl, 0.1 M														
CDCHA, 15 mM	(III)	98	8.7x10 ⁻⁷	0.88	1500	1.3x10 ⁻⁵	0.48	44.4	7.2x10 ⁻⁵	0.91	45		2.4x10 ⁻⁴	
pH 6.5														
NaCl 0.1 M														
CDCHA, 10 mM	(V)	133	7.3x10 ⁻⁷	0.92	2646	---	---	---	8.0 x10 ⁻⁶	0.54	53	---	7.4 x10 ⁻⁵	
pH 6.5														
NaCl, 0.1 M														
CDCHA, 5 mM	(V)	101	4.9x10 ⁻⁷	0.83	603	---	---	---	3.7x10 ⁻⁶	0.64	19	---	1.0x10 ⁻⁴	

pH 6.5														
NaCl 0.1 M														
CDCHA, 2.5 mM	(V)	99	9.3x10 ⁻⁶	0.84	3806	---	---	---	3.1 x10 ⁻⁵	0.73	4.2	---	3.9x10 ⁻⁵	
pH 6.5														
NaCl, 0.1 M														
CETA, 15 mM	(V)	121	3.7x10 ⁻⁷	0.97	8682	---	---	---	1.3x10 ⁻⁵	0.60	13	---	1.1x10 ⁻⁴	
pH 6.5														
NaCl 0.1 M														
CETA, 10 mM	(V)	125	9.1x10 ⁻⁸	0.97	3123	---	---	---	1.4x10 ⁻⁶	0.78	7.8	---	8.2x10 ⁻⁵	
pH 6.5														
NaCl, 0.1 M														
CETA, 5 mM	(V)	100	3.8x10 ⁻⁷	0.84	1412	---	---	---	2.1x10 ⁻⁵	0.76	4.4	---	2.6x10 ⁻⁴	
pH 6.5														
NaCl 0.1 M														
CETA,2.5 mM	(V)	99	4.1x10 ⁻⁷	0.89	690	---	---	---	4.3x10 ⁻⁶	0.86	2.6	---	4.0x10 ⁻⁵	
pH 6.5														

Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 61 – Esquema representativo da superfície do zinco (a) sofrendo interação com: a camada de óxido de zinco (b); camada de óxido de zinco + água + íons cloreto (c); filme protetor de VCI + água + íons cloreto (d); camada de óxido de zinco + filme protetor de VCI + água + íons cloreto (e).



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

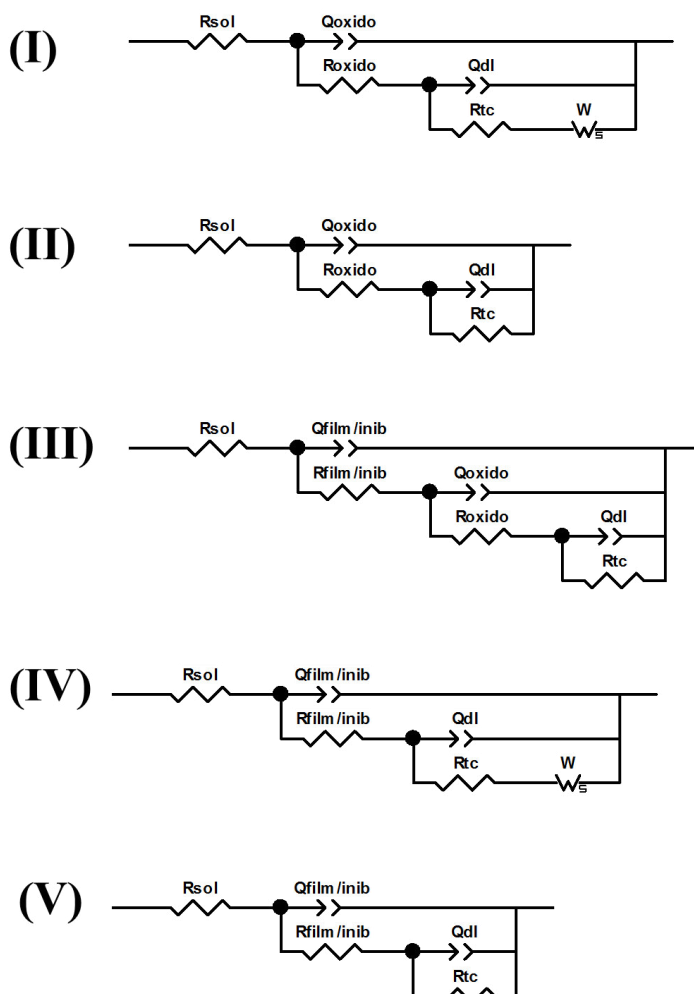
É bem conhecido que metais ativos como o zinco (Fig. 61a), alumínio, ferro etc., em contato com oxigênio ou água formam espontaneamente um filme de óxido sobre a superfície (Fig. 61b). A espessura e propriedades desses óxidos dependem do metal e das condições que são formados (temperatura e tempo de exposição) e composição do meio em que se encontra o metal (WÖLL, 2007). Conforme descrito anteriormente, dados de Raman comprovam a presença de óxido de zinco e, possivelmente, simonkolleite na superfície do zinco, principalmente, em pH 11 e na presença dos inibidores CHA, DCHA e ETA, enquanto é muito pouco provável que seja formado óxido de zinco em grande quantidade quando o eletrodo é imerso em solução com pH 6,5, conforme descrito anteriormente. Portanto, em solução de NaCl com pH 6,5 esse filme de óxido, se existir, é poroso e em pH 11 esse filme exhibe propriedades de um filme passivo em soluções diluídas de cloreto (Fig. 61c).

Para solução com pH 11 o filme de óxido é mais espesso e com menor concentração de defeitos comparado com pH 6,5, o que retarda a entrada de cloreto através do filme e o consequente ataque do metal.

Na presença das aminas na forma de vapor ocorrerá a formação de um filme de VCI na superfície do zinco / óxido de zinco devido à condensação destes compostos (Fig. 61d,e). Nos sistemas onde há presença da CHA e ETA pode haver também a condensação de vapores de água. Assim é possível que haja a formação de hidroxilas no meio (TADA *ET AL.*, 2004; BAGABAS *ET AL.*, 2013). Os grupos OH⁻ em excesso no meio interagem com o Zn⁺² para a formação dos hidróxidos de zinco, que consequentemente podem formar camadas variadas de óxido / hidróxido de zinco, conforme reações propostas nas equações 60-62 (TADA *ET AL.*, 2004).



Figura 62 – Circuitos equivalentes



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Além das espécies $Zn(OH)_2$ e $[Zn(OH)_4]^{2-}$ também pode ser formada a espécie $[Zn(OH)_3]^-$ (TADA ET AL., 2004). Isto pode ser atribuído a forte basicidade destes compostos e também a complexação com Zn^{+2} . A formação do hidróxido de zinco (Eq. 60) provoca a protonação da CHA (Eq. 52) e consequentemente mais íons hidróxido são disponibilizados para o meio.

A DCHA apresenta solubilidade baixa, portanto, a sua protonação e consequente liberação de íons OH^- pode ser considerada inferior a CHA e ETA. O que pode permitir explicar o maior efeito protetivo da DCHA, isto é, a DCHA tem um deslocamento menor para a direita (Eq. 50) quando comparado com o CHA (Eq. 49)

e ETA (Eq. 51), (ANDREEV E IBATULLIN, 2002a; TADA *ET AL.*, 2004; BAGABAS *ET AL.*, 2013) e isto poderia diminuir a formação de hidróxidos de zinco.

Os parâmetros relacionados com o óxido-hidróxido cloreto de zinco são quase independentes da condição de medida, com um valor de expoente do elemento de fase constante ao redor de 0,8, indicando uma distribuição heterogênea das propriedades elétricas através da camada de óxido com uma admitância em torno de $10^{-4} \text{ S cm}^{-2}$ para o eletrodo de zinco e com ETA; na presença de CHA e DCHA esse valor diminuiu de uma ordem de grandeza (ao redor de $10^{-5} \text{ S cm}^{-2}$). Os valores de resistência do óxido foram maiores em pH 11 e com adição das aminas, exceto para a DCHA, o que era esperado se considerarmos que esta amina se adsorve mais fortemente na superfície do zinco evitando a formação de uma camada de óxido mais compacta. A admitância da dupla camada elétrica diminui na ordem: pH 6,5 > pH 11 > ETA > CHA > DCHA refletindo a tendência de menor acúmulo de cargas na superfície. Os valores do expoente n variaram entre 0,7 e 0,9 mostrando grande heterogeneidade na distribuição de cargas e na rugosidade da superfície da área ativa do eletrodo. Os valores de R_{ct} são maiores na presença das aminas, especialmente da CHA e ETA. A CHA parece formar um filme mais resistivo na superfície do eletrodo, mesmo comparada com a DCHA que é menos solúvel. Na ausência das aminas e em pH 6,5 em baixas frequências o processo de difusão é descrito por um elemento Warburg, indicando que a dissolução do zinco pode estar ocorrendo a partir de uma superfície livre de óxido ou de um óxido bastante poroso.

Os VCIs na forma de benzoatos e caprilatos ofereceram maior proteção à superfície do zinco contra a corrosão. Os diagramas de EIS para o sal BCHA foram ajustados com EEC com três constantes de tempo em cascata sendo que a constante de tempo em bem alta frequência ($\sim 1 \text{ kHz}$) foi associada com a presença do sal na superfície seguida pela resposta do óxido em média frequência e o processo de transferência de carga em baixa frequência. Essas três constantes de tempo aparecem separadas nas concentrações 15 e 10 mmol L^{-1} BCHA e para concentrações mais baixas observam-se apenas duas constantes de tempo. A resistência do filme de benzoato é relativamente baixa, enquanto que a resistência do filme de óxido é bem mais alta (alguns $\text{k}\Omega \text{ cm}^2$) do que a observada para o Zn em pH 11 e na presença das aminas, sugerindo que o filme de BCHA protege o óxido

de zinco do ataque pelo íon cloreto. O expoente n assume valores entre 0,8 a 0,9 para o filme de BCHA indicando certa homogeneidade nas propriedades do filme, porém é da ordem de 0,6 para o filme de óxido sugerindo uma contribuição por difusão nos poros do filme de óxido, e da ordem de 0,7 para o processo de transferência de carga sugerindo grande heterogeneidade da superfície ativa do zinco. Para concentrações mais baixas de BDCHA não se observa influência do filme de óxido. Para os sais BDCHA e BETA são observadas três constantes de tempo em todas as concentrações de sal utilizadas. O significado dos parâmetros é o mesmo que o descrito para a BCHA em concentrações mais elevadas. Os valores de n para o filme de BDCHA diminuem de 0,95 em 15 mmol L^{-1} para 0,66 em $2,5 \text{ mmol L}^{-1}$ sugerindo grande variação nas propriedades elétricas do filme. Para o filme de óxido se manteve ao redor de 0,75 e para o processo de transferência de carga ao redor de 0,8 exceto para concentração mais baixa que foi 0,6. A resistência do filme diminuiu com a diminuição da concentração, a do filme de óxido diminuiu apenas para a concentração mais baixa e a de resistência de transferência de carga era da ordem de $6 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ para maiores concentrações e da ordem $3\text{-}4 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ para concentrações mais baixas. O comportamento do sistema com sal BETA mostrou a mesma tendência que o sal BDCHA, porém com propriedades protetivas ligeiramente inferiores.

Na presença de sais de caprilatos um EEC com duas constantes de tempo ajustou os dados experimentais, uma atribuída ao filme de caprilato com contribuição do óxido e outra devido ao processo de transferência de carga. Os valores de R_{ct} diminuem com a diminuição da concentração do sal na solução conforme esperado e aumenta na seguinte ordem para os diferentes sais: CETA < BCHA < CDCHA indicando que os caprilatos de dicicloexilamina são os que oferecem maior proteção ao zinco.

3.3.3. ISOTERMAS DE ADSORÇÃO

A cobertura da superfície (θ) pelos VCIs (Eq. 63) e explicitado na tabela 6, foi obtida com base nos valores de resistência de polarização (R_{pol}), dos dados de EIS (Tab 4) (Macedo *et al.*, 2012).

$$\theta = \frac{R_{pol(inib)} - R_{pol(sem\ inhib)}}{R_{pol(inib)}} \quad \text{Eq. 63}$$

Onde $R_{pol(inib)}$ e $R_{pol(sem\ inhib)}$ representam as resistências a polarização na presença e ausência do inibidor respectivamente, obtidos no módulo de Z em baixa frequência.

Tabela 6 – Cobertura da superfície dos inibidores de corrosão para processos corrosivos no eletrodo de zinco.

[inibidor]/mol L ⁻¹	BCHA	BDCHA	BETA	CCHA	CDCHA	CETA
15x10 ⁻³	0,8121 (81%)	0,8942 (89%)	0,7686 (77%)	0,9774 (98%)	0,9809 (98%)	0,9358 (94%)
10x10 ⁻³	0,7379 (74%)	0,8617 (86%)	0,5942 (59%)	0,9683 (96%)	0,9837 (98%)	0,8888 (89%)
5x10 ⁻³	0,5119 (51%)	0,8320 (83%)	0,4399* (44%)	0,9597 (96%)	0,9554 (96%)	0,8012 (80%)
2,5x10 ⁻³	0,2031 (20%)	0,6315 (63%)	0,0506** (5%)	0,8896 (89%)	0,7939 (79%)	0,6673 (67%)

Fonte: Teixeira, D. A. 2014. * concentração de 7,5x10⁻³ mol L⁻¹. ** concentração de 5x10⁻³ mol L⁻¹.

Observe que na tabela 6 o grau de cobertura foi maior para os sais de caprilato em comparação aos sais de benzoato. Trabalhos existentes na literatura (MACEDO ET AL., 2012) mostraram esses graus de cobertura em termos de porcentagem. O resultado então, é tido como eficiência dos inibidores, com valores acima de 93% para os sais de caprilato e acima de 77% para os sais de benzoato, na concentração dos sais de 15x10⁻³ mol L⁻¹ (tabela 6).

Com os valores da tabela 6 foram obtidas as isotermas de Langmuir (Eq. 64), Frumkin (Eq. 65) e Temkin (Eq. 66) (BONORA ET AL., 1996). Estas são avaliadas quanto a sua linearidade, isto é, a isoterma que apresentar R² mais próximo de 1 pode ser a que melhor se aplica ao sistema.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad \text{Eq. 64}$$

$$\left(\frac{\theta}{1-\theta}\right) \exp(2\alpha\theta) = KC \quad \text{Eq. 65}$$

$$\exp(2\alpha\theta) = KC \quad \text{Eq.}$$

66

Nas figuras 63 a 65 são mostradas, respectivamente, as isotermas de Langmuir, de Frumkin e de Temkin para os sais de benzoato e caprilato. Observa-se que para os sais BCHA e BDCHA o melhor ajuste ($R^2 = 0,99$) ocorreu para a isoterma de Langmuir (Fig. 63a,b). Isso indica que a interação lateral entre esses compostos não é significativa, pelo menos para a BDCHA. Na isoterma de Frumkin para o BDCHA (Fig. 65b) não houve um bom ajuste e, portanto a interação lateral não é significativa. Entretanto, para a BCHA (Fig. 65a), a correlação na isoterma de Frumkin foi de $R^2 = 0,97$, indicando uma contribuição da interação lateral nesse composto.

Para o sal BETA não se verificou um bom ajuste na isoterma de Langmuir (Figura 63a). No entanto, com a isoterma de Frumkin o BETA (Figura 65c) possui ajuste linear próximo a 1 ($R^2 > 0,99$), indicando que a interação lateral deve ser considerada neste composto.

O ajuste dos sais BCHA (Fig. 64a), BDCHA (Fig. 64b) e BETA (Fig. 64c) para a isoterma de Temkin demonstram que a superfície tem características heterogêneas, exceto para o BDCHA que apresentou $R^2 = 0,76$, os sais BCHA e BETA ($R^2 > 0,91$) ajustaram conforme a isoterma de Temkin. Neste caso observa-se que uma boa correlação ($R^2 = 0,999$) para a isoterma de Langmuir referente aos sais CCHA (Fig. 63d), CDCHA (Fig. 63e) e CETA (Fig. 63f). Isto pode indicar a forte interação com a superfície do metal, isto é, uma interação pontual forte que sugere uma melhor eficiência para o processo de inibição a corrosão.

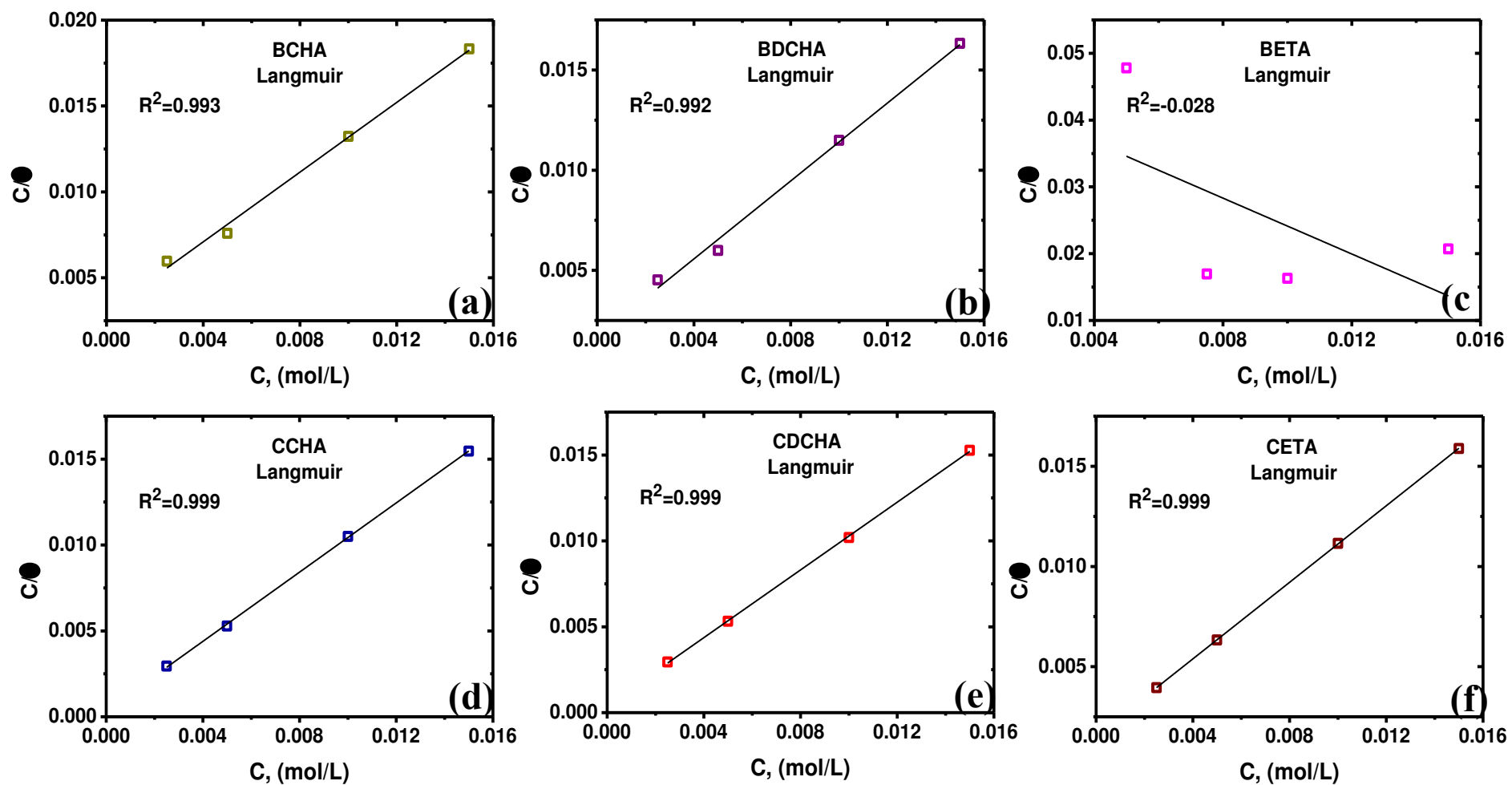
Para o CETA verifica-se um bom ajuste com $R^2 = 0,96$ (Fig. 65f) com a isoterma de Frumkin indicando que existe interação lateral entre as espécies adsorvidas. Este valor é esperado devido as ligações de hidrogênio na etanolamina. Os compostos CCHA (Fig. 65d) e CDCHA (Fig. 65e) apresentaram ajustes ($R^2 < 0,90$) um pouco abaixo, quando comparado ao CETA. Isto pode indicar que o impedimento espacial

ocasionado pelos cicloalcanos e até mesmo pela cadeia carbônica linear do caprilato diminui as ligações de hidrogênio, e portanto a interação lateral.

No composto CETA, a isoterma de Temkin foi a que melhor se ajustou com $R^2 = 0,98$ (Fig. 64f), enquanto para os compostos CCHA (Fig. 64d) e CDCHA (Fig. 64e), o ajuste $R^2 < 0,85$. A superfície possui características heterogêneas, no entanto os valores dos ajustes em alguns casos não foram tão altos, o que pode estar associado a limitação do modelo ou a limitações experimentais (RAMOS, 2005).

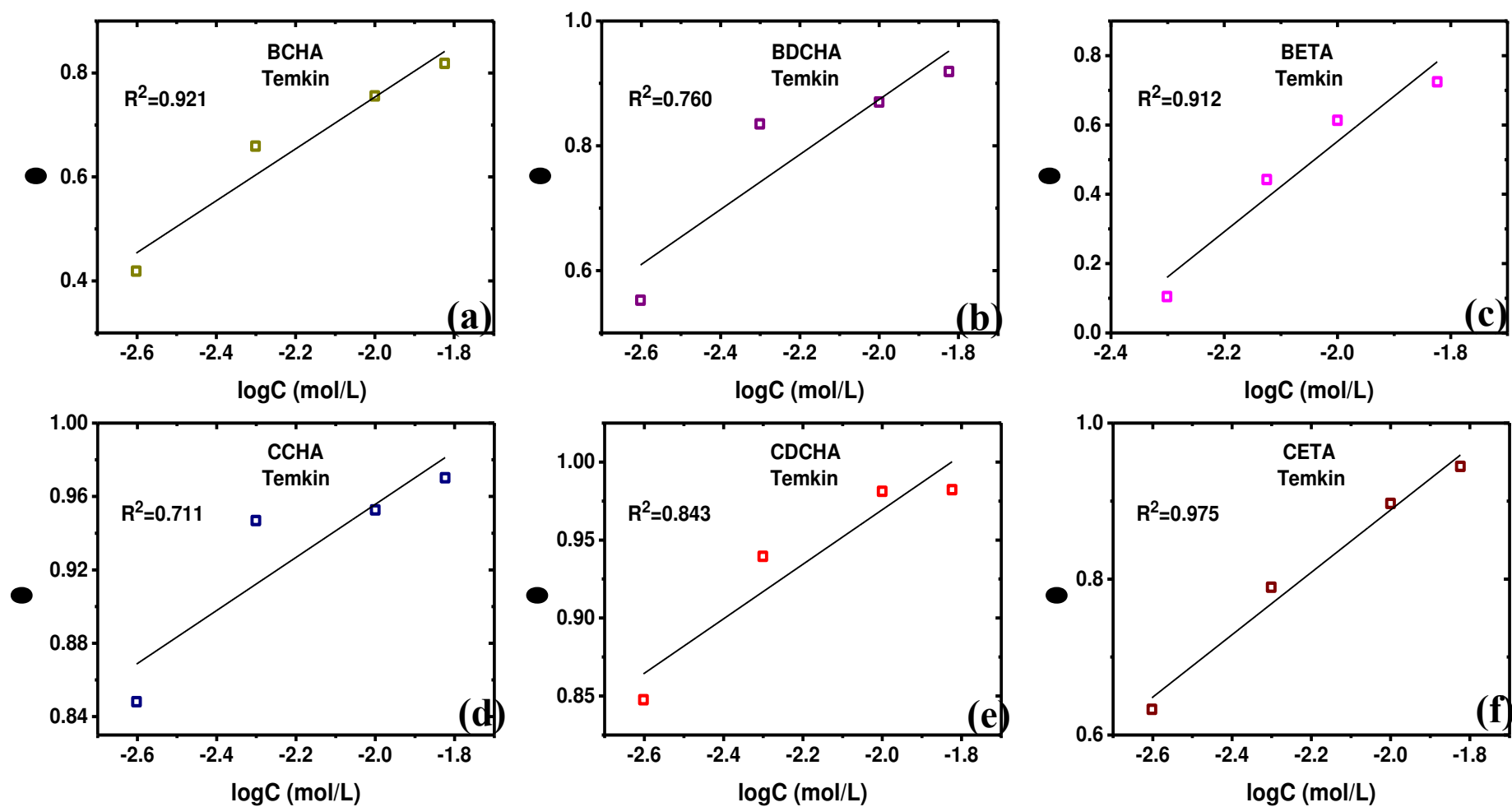
Fazendo uma relação entre a estrutura dos compostos e as isotermas, observa-se que para os compostos que fazem ligação de hidrogênio, há um ajuste melhor à isoterma de Frumkin, por exemplo, o BETA e CETA, que devido a interação do grupo amina e hidroxila da etanolamina interage com os compostos vizinhos. O BDCHA devido ao impedimento espacial dos ciclos tem os seus grupos carboxilato e amino impedidos de fazer ligações laterais, e portanto não seguem a isoterma de Frumkin.

Figura 63 – Isotermas de Langmuir dos VCI à base de benzoato e caprilato ao eletrodo de zinco.



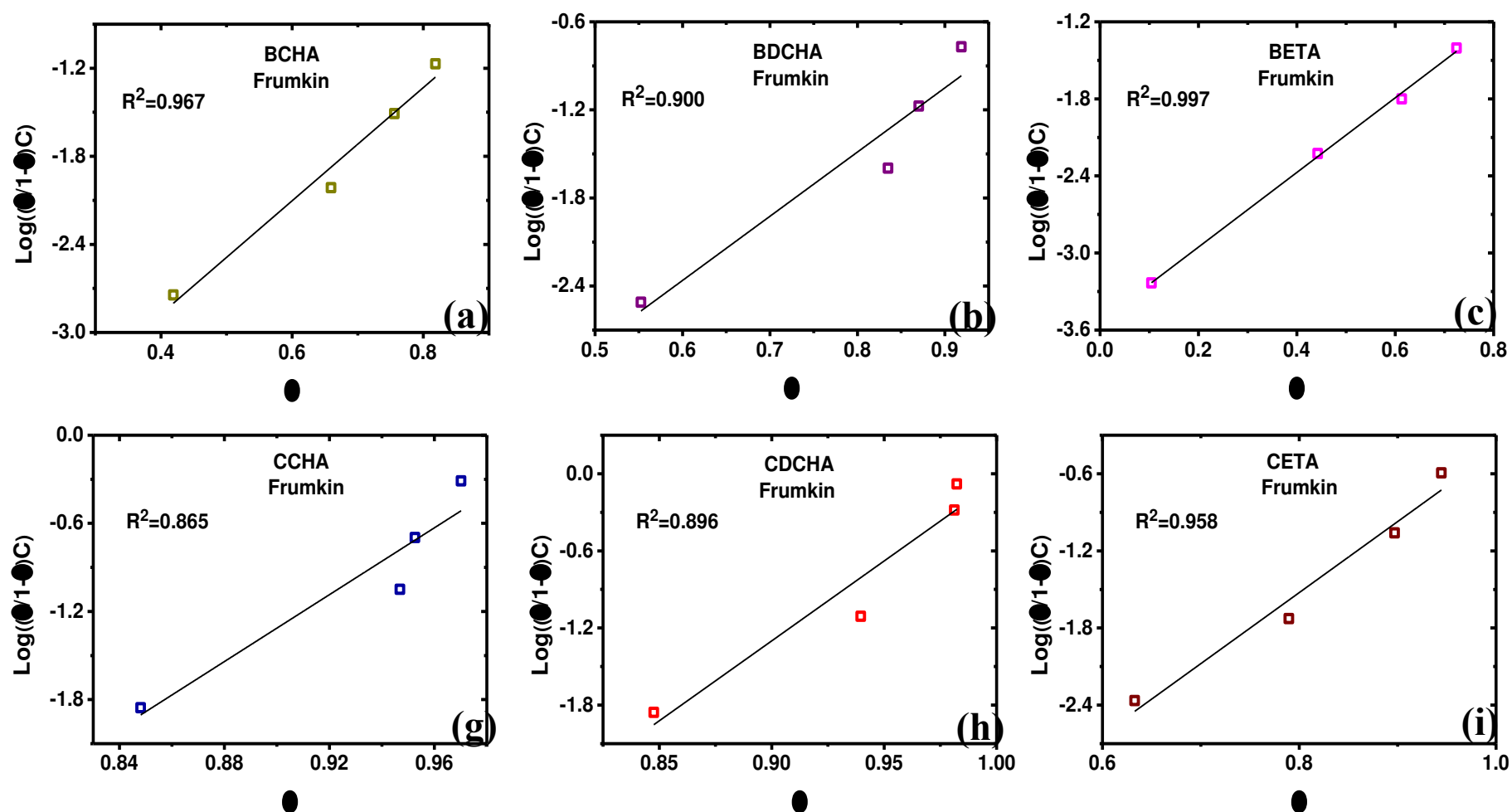
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 64 – Isotermas de Temkin dos VCI à base de benzoato e caprilato ao eletrodo de zinco.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 65 – Isotermas de Frumkin dos VCI à base de benzoato ecaprilato ao eletrodo de zinco.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Considerando entre as isotermas o melhor ajuste para cada composto obteve-se o valor de K_{ads} pelo coeficiente angular da reta. Assim, a partir desse valor e utilizando a equação 67, a energia livre pode ser obtida (MACEDO *ET AL.*, 2012):

$$\Delta G_{ads} = -RT \ln(55,5 K_{ads}) \quad \text{Eq. 67}$$

Onde R é a constante dos gases, T a temperatura absoluta e 55,5 é a constante que representa a concentração da água em mol L^{-1} . Os valores negativos fazem referência à espontaneidade para o processo de adsorção dos inibidores na superfície do zinco. A literatura (MACEDO *ET AL.*, 2012) indica que valores de $\Delta G_{ads} \leq -20 \text{ kJ mol}^{-1}$ caracterizam um processo físico de adsorção, por outro lado, valores mais negativos caracterizam adsorção química. Nesse estudo fica evidenciado que no processo de proteção ocorrem interações físicas na adsorção dos VCI sobre a superfície do zinco, devido ao valor médio de $\Delta G_{ads} -9,542 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Tab. 7).

Tabela 7 – Valores de K_{ads} e ΔG_{ads} para os sais de VCI em solução aquosas de NaCl 0,1 mol L^{-1} .

Inibidor	Isoterma	$K_{ads} (\text{mol L}^{-1})$	$\Delta G_{ads} (\text{kJ mol}^{-1})$
BCHA	Langmuir	0,9855	-9,920
BDCHA	Langmuir	1,0286	-10,026
BETA	Frumkin	0,3441	-7,311
CCHA	Langmuir	0,9924	-9,940
CDCHA	Langmuir	1,0145	-9,992
CETA	Langmuir	1,0466	-10,069

Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Embora tenha sido considerado o valor médio de ΔG_{ads} , é pertinente observar que o BETA é o composto que possui menor interação entre os compostos estudados. Esse fato está coerente com as predições teóricas, que relacionam o composto BETA com menor energia de interação com a superfície do zinco/óxido de zinco conforme já foi mostrado nas figuras 63 e 65.

A característica de adsorção física para os VCI sobre a superfície do zinco atinge um dos objetivos deste trabalho, pois o VCI evita a ação dos agentes oxidantes presentes no meio sobre o metal com uma interação fraca (do ponto de vista químico), mas eficiente (ANDREEV E IBATULLIN, 2002B; ZHOU, 2006). Provavelmente a ação protetiva destes VCI não seja muito duradoura (dias, meses

ou anos), mas possivelmente dentro de um período curto de transporte e/ou armazenamento das peças metálicas (ZHOU, 2006; GENTIL, 2012).

3.4. ANÁLISE MULTIVARIADA

A eficiência dos sais de benzoato e caprilato foi correlacionada com os seus respectivos descritores quânticos. Com isso foi possível obter uma correlação matemática entre as resistências a polarização de cada inibidor, em diferentes concentrações, com a estrutura química dos sais para obter uma relação funcional entre eficiência de inibição/descriptores. Assim utilizou-se dos resultados de EIS e os valores de momento de dipolo (μ), energia dos orbitais de fronteira (HOMO e LUMO) (BENTISS *ET AL.*, 2003), obtidos pelo programa Gaussian09 (FRISCH *ET AL.*, 2009).

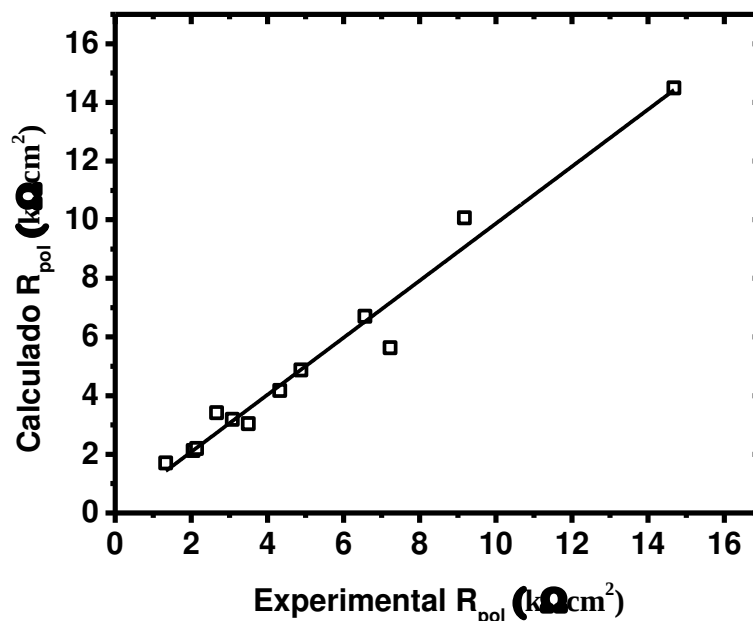
Desta forma, utilizando-se dessas informações (Tab. 8) e aplicando o modelo de resistência linear proposto por Bentiss et al (2003) (Eq. 51) obteve-se a regressão linear (LR) para os sais de benzoato e caprilato separadamente. Esta separação permite minimizar as variações experimentais de diferentes sistemas.

Tabela 8 – Valores de R_{pol} experimental e calculado e índices quânticos para os sais de benzoato utilizado para a regressão linear conforme equação 68.

Inibidor	Concentração mmol L ⁻¹	R _{pol} Experimental (kΩ cm ²)	μ (Debye)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	R _{pol} Calculado (kΩ cm ²)
BCHA	15,0	6,6	7,60	-6,57	-0,83	6,7
BCHA	10,0	4,9	7,60	-6,57	-0,83	4,9
BCHA	5,0	3,5	7,60	-6,57	-0,83	3,1
BCHA	2,5	2,1	7,60	-6,57	-0,83	2,2
BDCHA	15,0	14,7	7,91	-6,49	-0,82	14,0
BDCHA	10,0	9,2	7,91	-6,49	-0,82	10,1
BDCHA	5,0	7,2	7,91	-6,49	-0,82	5,6
BDCHA	2,5	2,7	7,91	-6,49	-0,82	3,4
BETA	15,0	4,3	10,06	-6,77	-0,96	4,2
BETA	10,0	3,1	10,06	-6,77	-0,96	3,2
BETA	7,5	2,1	10,06	-6,77	-0,96	2,2
BETA	5,0	1,3	10,06	-6,77	-0,96	1,7

Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 66 – Relação entre valores de R_{pol} experimental e calculado para os sais de benzoato obtidos pelo modelo de regressão linear.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

$$R_{pol} = 1,21 \times 10^3 + (1,28 \times 10^6 \mu - 2,24 \times 10^6 E_{HOMO} + 2,90 \times 10^7 E_{LUMO}) C_{inibidor} \quad \text{Eq. 68}$$

$$N = 12, \quad R = 0,9863$$

Onde R faz referência ao coeficiente de correlação e N é o número total de medidas em EIS. Na figura 66 mostra a correlação entre os R_{pol} experimental e o estimado. Para esta família ou sais de benzoato a equação 68 QSAR mostra que os coeficientes do momento de dipolo, HOMO e LUMO encontram-se praticamente com na mesma ordem de grandeza, diferenciando apenas o coeficiente de HOMO, por ser negativo. Esse comportamento indica que pode haver uma tendência maior a aceitação de elétrons da superfície pelo inibidor (BENTISS *ET AL.*, 2011), devido ao valor expressivo e positivo do coeficiente de LUMO.

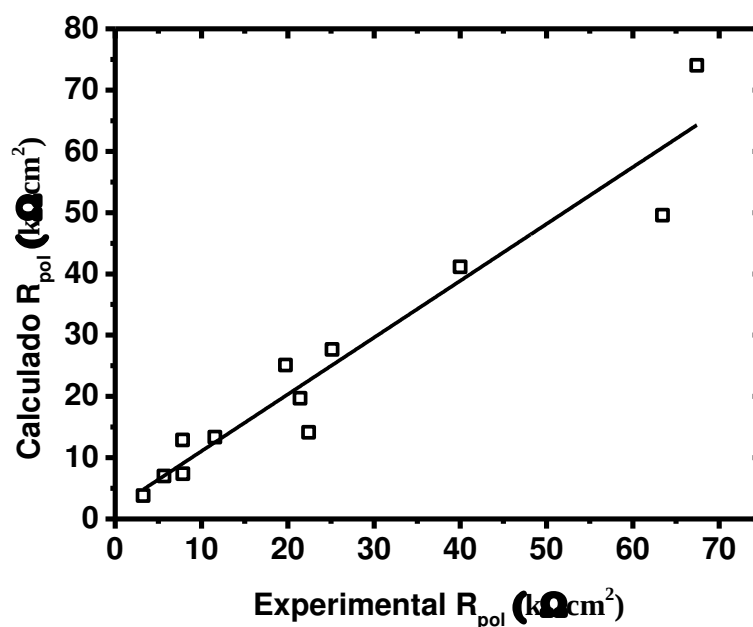
Para os sais de caprilato os parâmetros quânticos com os R_{pol} estão expressos na tabela 9.

Tabela 9 – Valores de R_{pol} experimental e calculado e índices quânticos para os sais de caprilato utilizado para a regressão linear conforme equação 69.

Inibidor	Concentração mmol L ⁻¹	R_{pol} Experimental (k Ω cm ²)	μ (Debye)	E _{HOMO} (eV)	E _{LUMO} (eV)	R_{pol} Calculado (k Ω cm ²)
CCHA	15,0	40,0	7,56	-6,42	1,02	41,2
CCHA	10,0	25,2	7,56	-6,42	1,02	27,6
CCHA	5,0	22,4	7,56	-6,42	1,02	14,1
CCHA	2,5	7,8	7,56	-6,42	1,02	7,4
CDCHA	15,0	67,4	7,81	-6,34	1,02	74,0
CDCHA	10,0	63,4	7,81	-6,34	1,02	49,6
CDCHA	5,0	19,7	7,81	-6,34	1,02	25,1
CDCHA	2,5	7,8	7,81	-6,34	1,02	12,9
CETA	15,0	21,4	10,03	-6,66	0,79	19,7
CETA	10,0	11,6	10,03	-6,66	0,79	13,3
CETA	5,0	5,7	10,03	-6,66	0,79	6,9
CETA	2,5	3,2	10,03	-6,66	0,79	3,8

Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 67 - Relação entre valores de R_{pol} experimental e calculado para os sais de caprilato obtidos pelo modelo de regressão linear.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

$$R_{pol} = 6,23 \times 10^2 + (4,81 \times 10^6 \mu + 1,24 \times 10^7 E_{HOMO} + 4,49 \times 10^7 E_{LUMO}) C_{inibidor}$$

Eq. 69

$$N = 12, \quad R = 0,9629$$

Onde R faz referência ao coeficiente de correlação e N é o número total de medidas em EIS. A figura 67 mostra a relação entre os R_{pol} experimental e o calculado e observa-se que os pontos seguem uma reta. Para esta família de sais de caprilato a equação 69 QSAR mostra que os coeficientes do momento de dipolo, HOMO e LUMO se encontram na mesma ordem de grandeza, tendo uma casa de grandeza a menos o momento de dipolo. Isso pode indicar a contribuição conjunta do orbital HOMO e LUMO para o efeito de inibição. Isso é condizente com trabalhos da literatura (BOSTAN *ET AL.*, 2012; MACEDO *ET AL.*, 2012) que mostram a importância deste efeito conjunto, que é denominado de retrodoação (BOSTAN *ET AL.*, 2012).

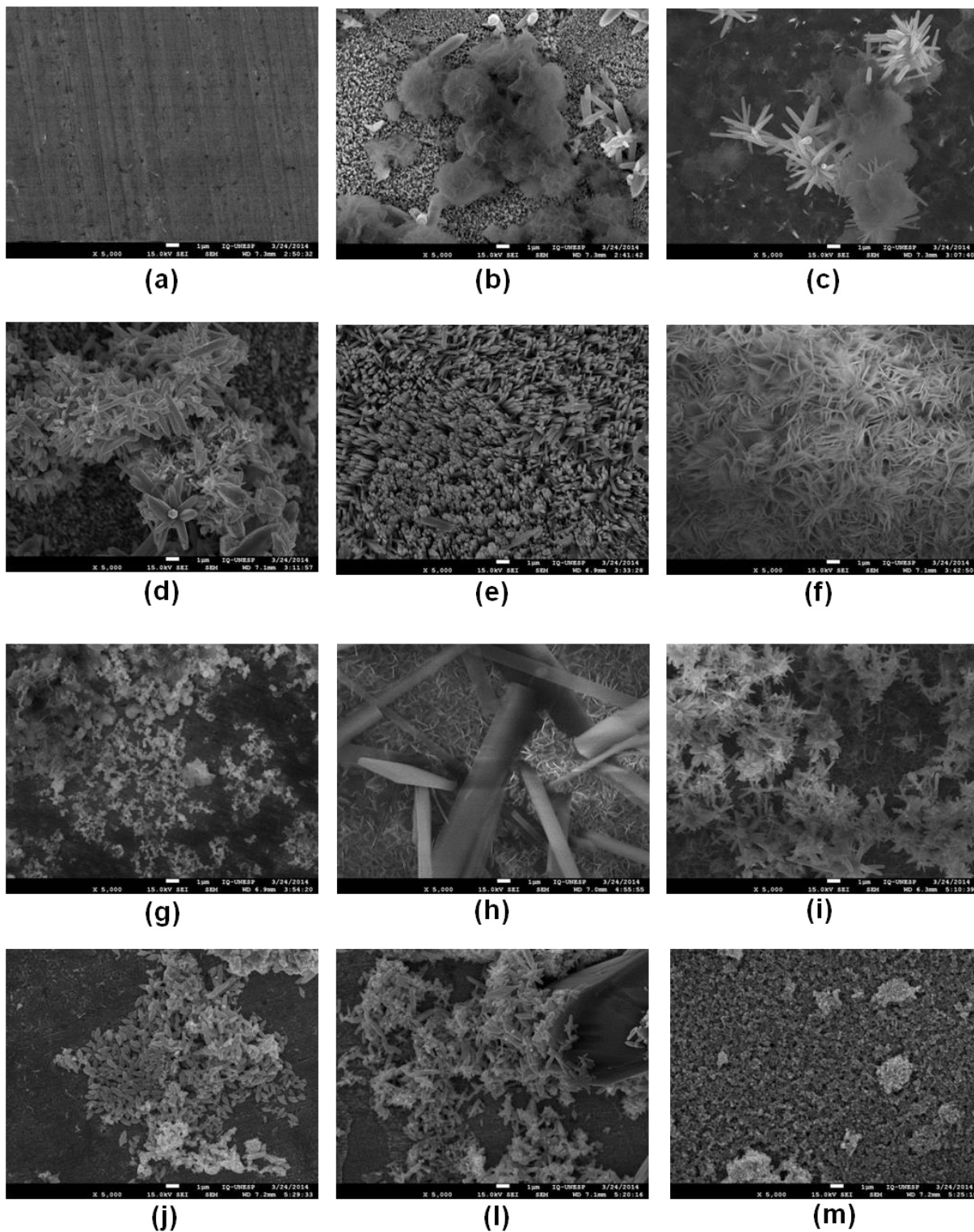
Os ajustes obtidos e expressos nas equações 68 e 69 mostram uma correlação $R > 0,96$, indicando que 96% dos casos estudados podem ser explicados nesta correlação. Esses valores significativos de correlação indicam que a variação da inibição da corrosão com as estruturas dos sais de benzoato e caprilato podem ser entendidas pelas propriedades eletrônicas. E conseguem dar possível razão ao melhor efeito inibidor quando utilizado os sais de caprilato em detrimento dos sais de benzoato. Isto é, os sais de caprilato possuem uma ação conjunta dos orbitais HOMO e LUMO enquanto que nos sais de benzoato o efeito maior é do orbital LUMO.

Esse tipo de ajuste, método QSAR, fica aberto para modelagens alternativas, visto que outros parâmetros podem ser utilizados (ASHRY *ET AL.*, 2012).

3.5. MICROSCOPIA ELETRONICA DE VARREDURA

Na figura 68 são mostradas as micrografias SEM de elétrons secundários obtidas com magnitude 5000x para a superfície do zinco após 15 dias imerso em solução aquosa de NaCl 0,1 mol L⁻¹ na presença e ausência dos VCI. Claramente são observados depósitos sobre a superfície que se difere para os diferentes sistemas.

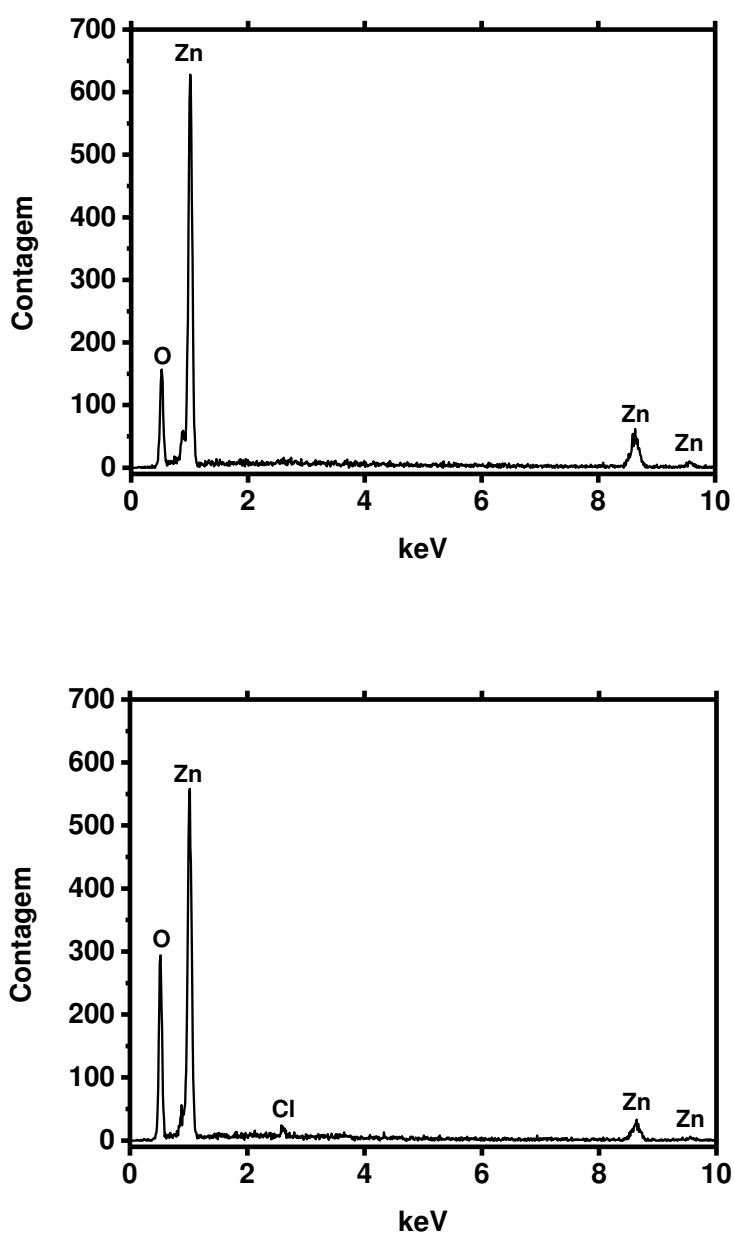
Figura 68 – Micrografias da superfície do zinco após 15 dias imerso em solução de NaCl 0,1 mol L⁻¹ na presença e ausência dos inibidores em concentração de 5×10^{-3} mol L⁻¹. Pós-polimento (a); NaCl, pH 6,5 (b); NaCl pH 11 (c); NaCl+CHA (d); NaCl+DCHA (e); NaCl+ETA (f); NaCl+BCHA (g); NaCl+BDCHA (h); NaCl+BETA (i); NaCl+CCHA (j); NaCl+CDCHA (l); NaCl+CETA (m). Magnitude: 5000x.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Apesar da diferença visual, a análise química acusa a presença de átomos de oxigênio, zinco e cloreto para os depósitos conforme mostrado na figura 69. A presença destes átomos na superfície sugere a formação de óxidos de zinco e o produto de corrosão simonkoleite (AUTENGRUBER *ET AL.*, 2012). Átomos de carbono não foram identificados, o que pode estar associado à volatilidade dos inibidores.

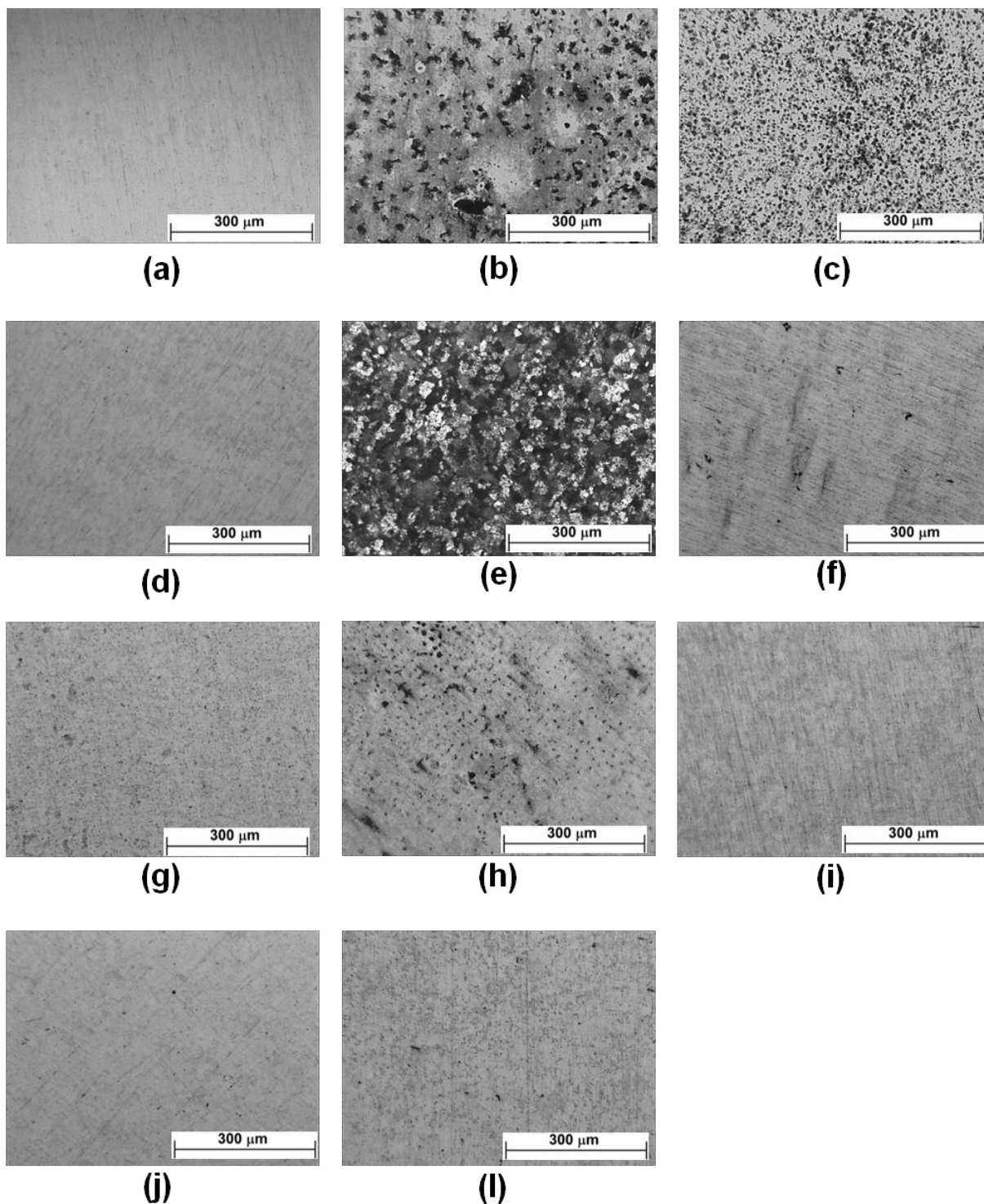
Figura 69 – Espectros de EDXS de depósitos sobre a superfície do zinco após imersão em solução na presença e ausência de VCI.



3.6. ENSAIO DE CORROSÃO ACELERADA / CÂMARA ÚMIDA

Após o condicionamento das amostras durante 7 dias em câmara úmida foram obtidas as micrografias óticas com magnitude de 80x (Fig. 70). De modo geral as amostras de zinco apresentaram algum tipo de ataque, que variou conforme o tipo de VCI. Observa-se que a DCHA (Fig. 70d) tem maior efeito protetivo sobre a superfície do zinco pois apresenta semelhança com as características iniciais da amostra (Fig. 70a). Por outro lado, foi observado que o zinco na presença dos vapores da ETA (Fig. 70e) apresentou corrosão generalizada, perdendo a característica metálica inicial. A CHA (Fig. 70c) apresentou corrosão por toda extensão da superfície, mas ainda se observa parte da superfície não atacada. Os vapores dos sais de benzoato (Fig. 70f,g,h) apresentaram proteção à superfície, apesar da presença de pontos de corrosão. Para os vapores dos sais de caprilato (Fig. 70i,j,l) observa-se que há uma boa proteção da superfície, quando comparada aos vapores dos sais de benzoato. Assim, pelas imagens é possível observar que a ordem decrescente de efetividade dos sais se dá como segue: CDCHA > CCHA = CETA = BDCHA > BCHA > BETA.

Figura 70 – Micrografias da superfície do zinco após condicionamento em câmara úmida por 7 dias na ausência e presença dos VCI's. a) Após o polimento; b) sem inibidor; c) CHA; d) DCHA; e) ETA; f) BCHA; g) BDCHA; h) BETA; i)CCHA; j)CDCHA; l)CETA. Magnitude de 80x.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

A ação dos vapores sobre a superfície se dá pela condensação dos VCI (KOOPMANS, 1934). Para esta situação a solubilidade dos compostos, tão crucial nos ensaios de EIE, não é relevante. Isto resulta em um efeito protetivo muito pronunciado da DCHA, o que difere grandemente dos resultados de EIE ($EI_{DCHA}=17\%$), mas concorda com os resultados teóricos com relação aos orbitais moleculares de fronteira (menor gap) e também pela forte energia de interação. Os sais de benzoato, a partir de medidas de EIE, apresentaram eficiência média $> 83\%$, e não diferiram grandemente nos ensaios de câmara úmida, mostrando-se ser bons VCI. Neste mesmo sentido, os sais de caprilato apresentam eficiência média $> 95\%$, e em câmara úmida também demonstraram efeito protetivo muito significativo. Com relação ao CHA e ETA percebe-se que seus vapores não conseguiram evitar a ação destrutiva do cloreto sobre a superfície, apesar disso, em EIE a eficiência de inibição foi $>55\%$, o que pode ser atribuído a ação das aminas em solução em conjunto com o aumento do pH.

3.7. ESPECTROSCOPIA RAMAN

As medidas experimentais e calculadas dos espectros Raman foram realizadas para que se obtenha coerência entre os cálculos e os procedimentos experimentais, isto é, ter a certeza de que a molécula utilizada nas simulações computacionais são as mesmas moléculas utilizadas nas medidas de EIS e câmara úmida. Neste sentido, realizou-se a sobreposição dos espectros por um fator de correção obtido por programa computacional (JAMROZ, 2013), obteve-se o ajuste linear das bandas e também caracterização de frequências a determinados grupos orgânicos.

Evidentemente há de se considerar que na situação real a molécula pode ocupar disposições espaciais diferentes daquela a qual foi feita a simulação, no entanto esta variação espacial oscila perto do mínimo de energia, situação esta na qual são realizados os cálculos quânticos.

Obteve-se também os espectros dos depósitos sobre a superfície do zinco, tornado possível avaliar quais os produtos ou compostos estão sobre a superfície.

3.7.1. CARACTERIZAÇÃO DOS SAIS

A caracterização dos compostos VCI (CHA, DCHA, ETA, BCHA, BDCHA, BETA, CCHA, CDCHA e CETA) foi realizada com base em vibrações características NH_2 , -COONa , C=O , =C-H (anel benzênico), =C-H (cadeia aberta), -C-H (ciclohexano) e C-OH . Estes compostos apresentam modos normais de vibração em acordo com a sua estrutura química e quantidade de átomos, e isso pode ser obtido pela equação $3n-6$ conforme explicitado na tabela 10. A análise vibracional depende dos modos normais de vibração (SALA, 2008).

Tabela 10- Modos vibracionais para os compostos VCI.

VCI	Número de átomos, n.	Modos de vibração, 3n-6
CHA	20	54
DCHA	36	102
ETA	11	27
BCHA	35	99
BDCHA	51	147
BETA	26	72
CCHA	46	132
CDCHA	62	180
CETA	37	105

Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Se utilizados técnicas específicas com auxílio do programa computacional VEDA4 (JAMROZ, 2013) é possível assinalar todos os modos vibracionais dos compostos VCI. No entanto, neste trabalho serão caracterizadas apenas algumas bandas que permitem através de dados espectroscópicos da literatura afirmar a presença dos compostos VCI.

As comparações entre as frequências vibracional teórica e experimentais são observadas pelos ajustes lineares em cada gráfico expresso nas figuras 72,77 e 82, que foram obtidos pela equação *Root Mean Square* (RMS) (Eq. 70) (GUIMARÃES, 2011). Desta forma, se obteve excelente consonância entre as medidas, com valores de $R^2 > 0,99$. Neste sentido, se pode considerar que os VCI utilizados nos cálculos quânticos são os mesmos compostos utilizados nas medidas experimentais, visto que estes foram obtidos por empresas químicas ou sintetizados conforme descrito na seção 3.1.

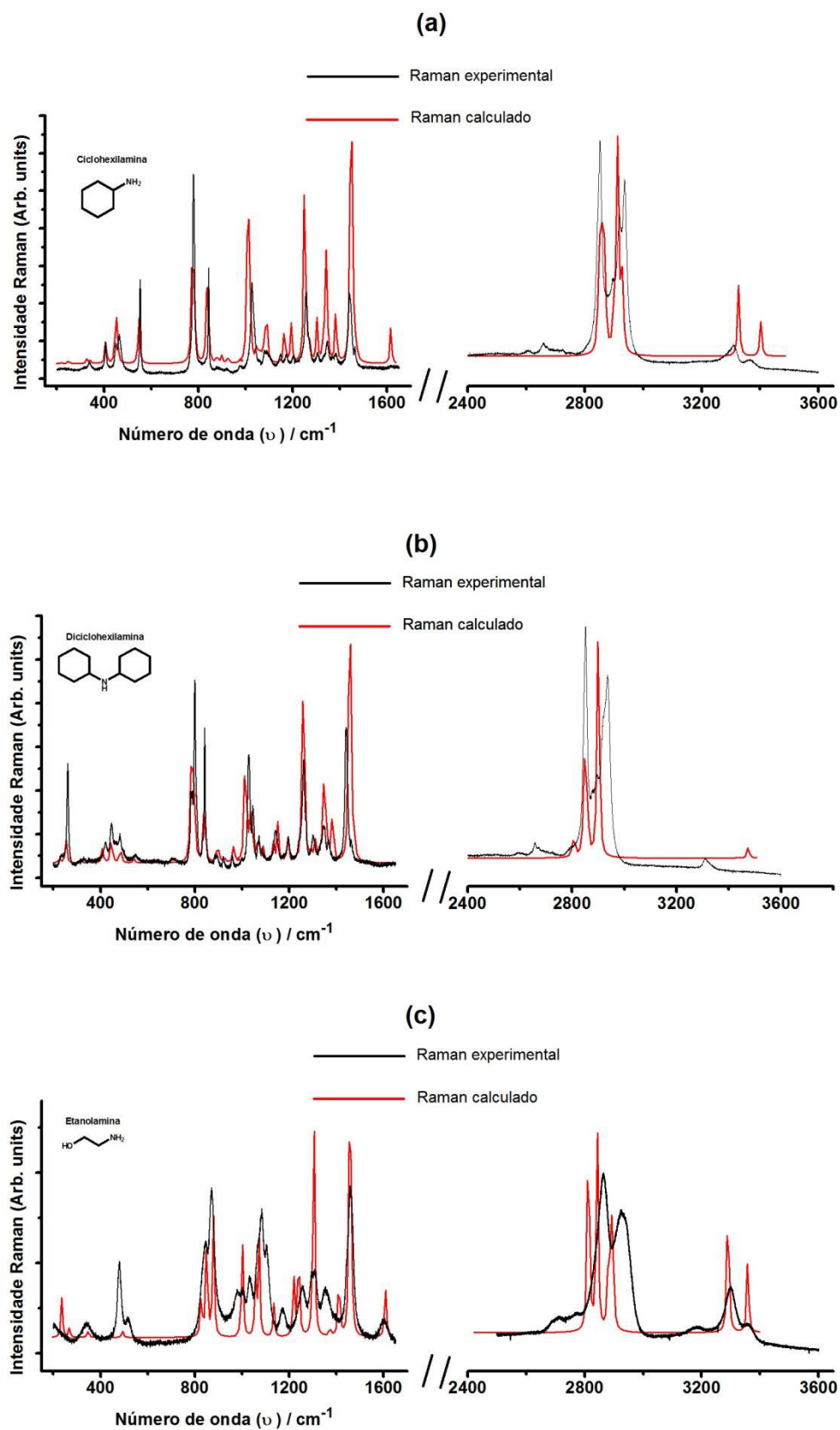
$$RMS = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_i^n (v_i^{\text{calc}} - v_i^{\text{exp}})^2} \quad \text{Eq. 70}$$

Os compostos CHA, DCHA e ETA apresentam bandas características conforme mostrado em trabalhos anteriores. Assim o composto CHA apresenta as bandas 3308, 2937, 2919, 2853, 1443, 1268, 1029, 847, 782, 556, 468, 453, 409 cm^{-1} (CHEMICAL BOOK, 2008a). O composto DCHA apresenta as bandas 3308, 2937, 2864, 1444, 1349, 1264, 1049, 1031, 845, 802, 264 cm^{-1} (CHEMICAL BOOK,

2008b). O composto ETA apresenta as bandas 3299, 2922, 2864, 1602, 1451, 1104, 1083, 871 e 481 cm^{-1} (CHEMICAL BOOK, 2008c).

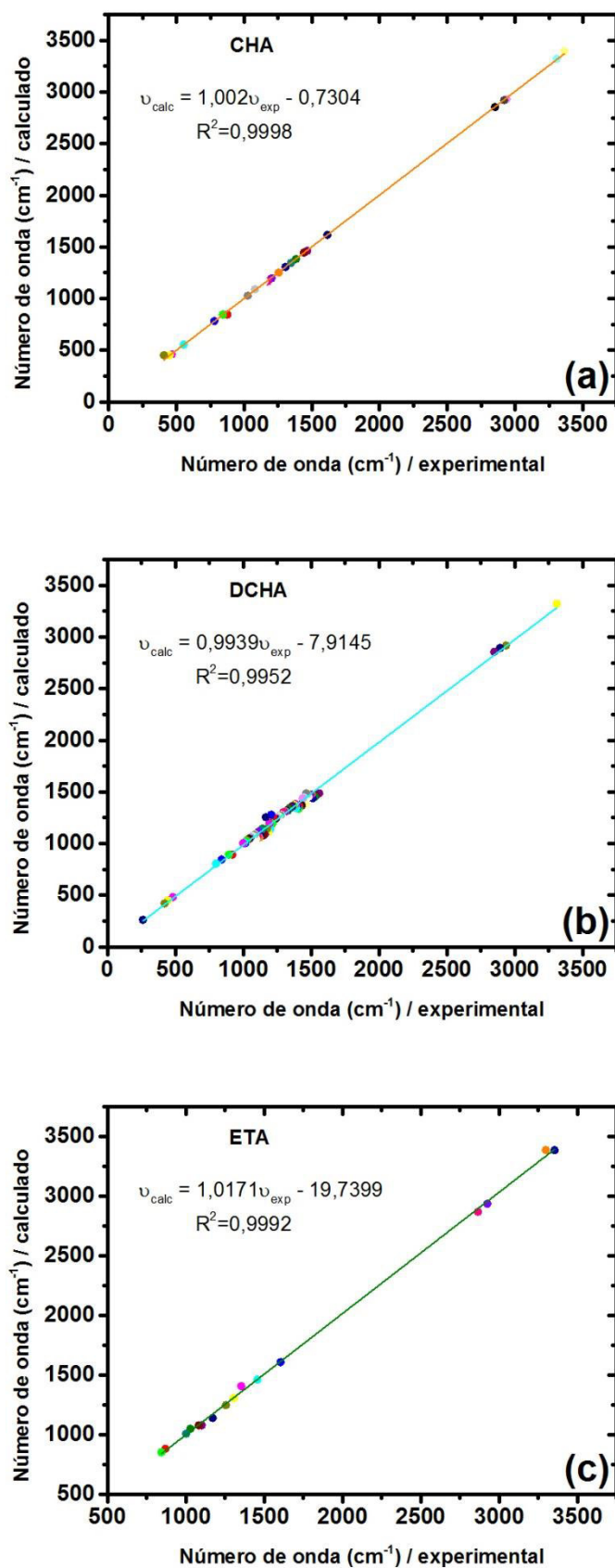
Na figura 71 é mostrado de modo sobreposto o espectro vibracional Raman obtidos experimentalmente (linha preta) e por cálculos teóricos (linha vermelha) para os compostos CHA, DCHA e ETA. Para a sobreposição das bandas teóricas sobre as bandas experimentais houve a multiplicação por um fator de ajuste conforme descrito na tabela 3. As bandas encontradas estão em acordo com espectros Raman encontrado na literatura (JAMROZ, 2013). Isto fica evidenciado na relação linear entre as bandas experimentais e teóricas mostradas na figura 72.

Figura 71 - Sobreposição de espectros teórico e experimental Raman para os VCI: a) CHA; b) DCHA e c) ETA.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 72 - Relação linear entre número de onda experimental e teórico para os VCI: a) CHA; b) DCHA e c) ETA.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

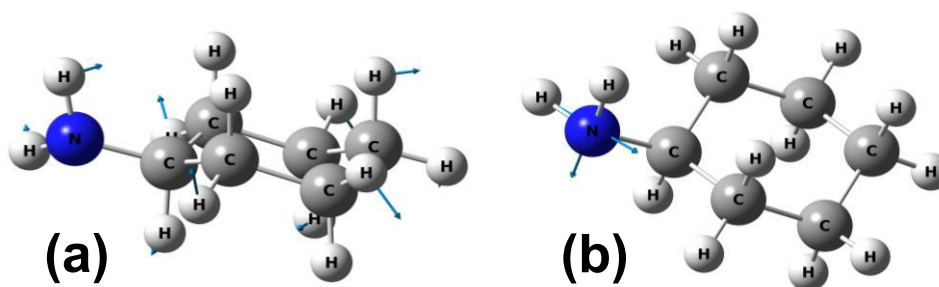
Nas figuras que mostram os modos vibracionais aparecem vetores ($\rightarrow$) ligados a alguns átomos servindo para indicar a direção e o sentido de vibração em regiões específicas da molécula.

No composto CHA (Fig 73) banda 782 cm^{-1} caracteriza a deformação do ciclo hexano conforme mostrado na figura 73a e a banda em 3308 cm^{-1} caracteriza pelo alongamento simétrico do NH_2 (Fig. 73b).

O composto DCHA pode ser caracterizado pela presença das bandas 798 e 845 cm^{-1} que fazem referência aos ciclos hexanos (Fig. 74a,b) e também pela banda em 3308 cm^{-1} referente ao alongamento N-H (Fig. 74c).

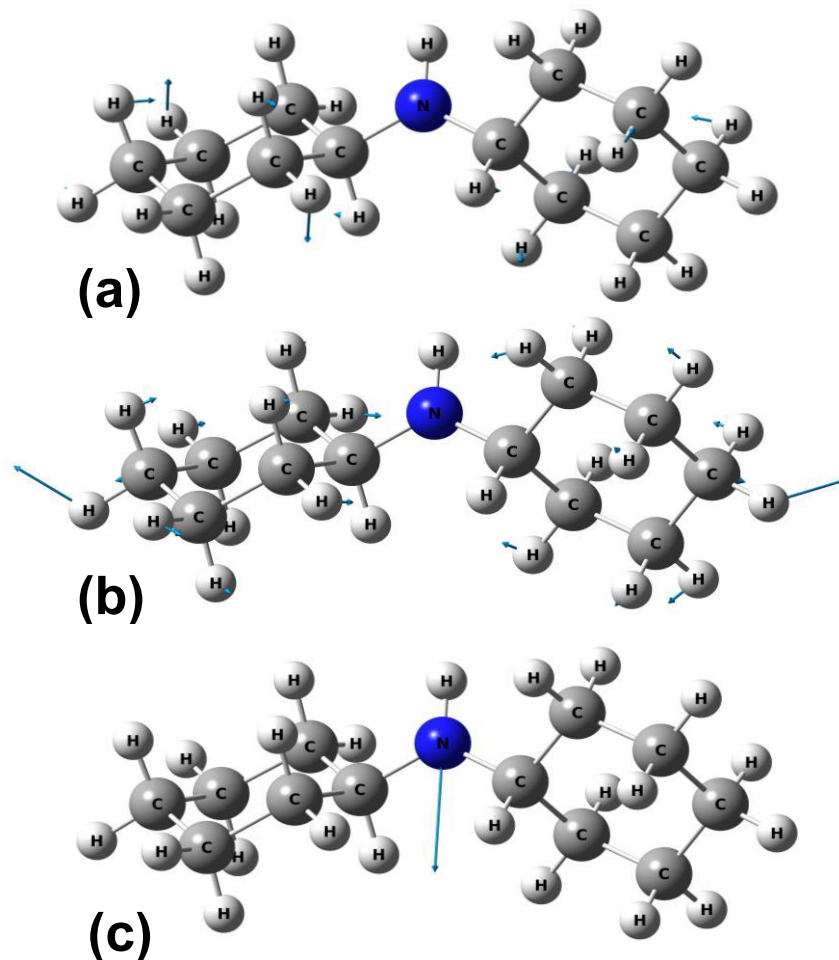
O Composto ETA pode ser caracterizado pela contração de toda a molécula em 871 cm^{-1} (Fig. 75a) e pela banda de vibração do NH_2 em 1602 e 3299 cm^{-1} (Fig. 75b,c).

Figura 73- Deslocamentos atômicos para a CHA correspondentes aos modos: a) 782 cm^{-1} e b) 3308 cm^{-1} .



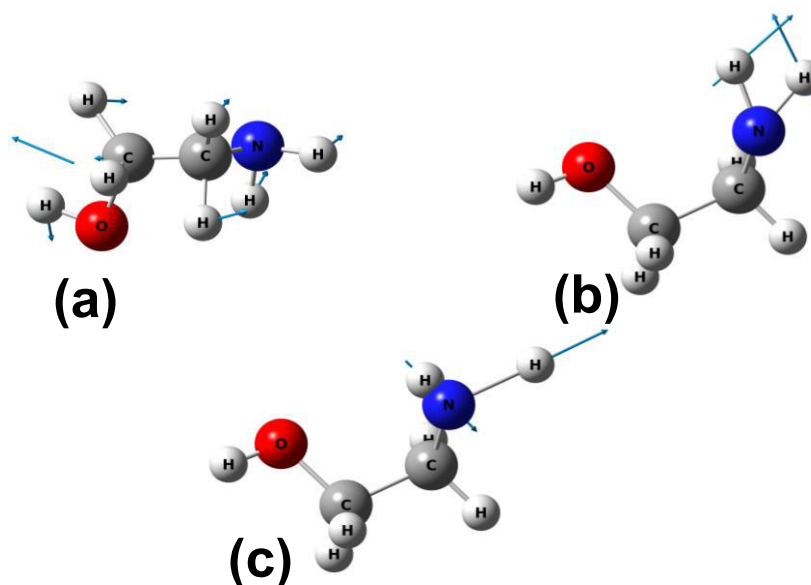
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 74 - Deslocamentos atômicos para DCHA correspondentes aos modos: a) 789 cm^{-1} ; b) 845 cm^{-1} e c) 3308 cm^{-1} .



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 75- Deslocamentos atômicos para ETA correspondentes aos modos: a) 871 cm^{-1} ; b) 1602 cm^{-1} e c) 3299 cm^{-1} .

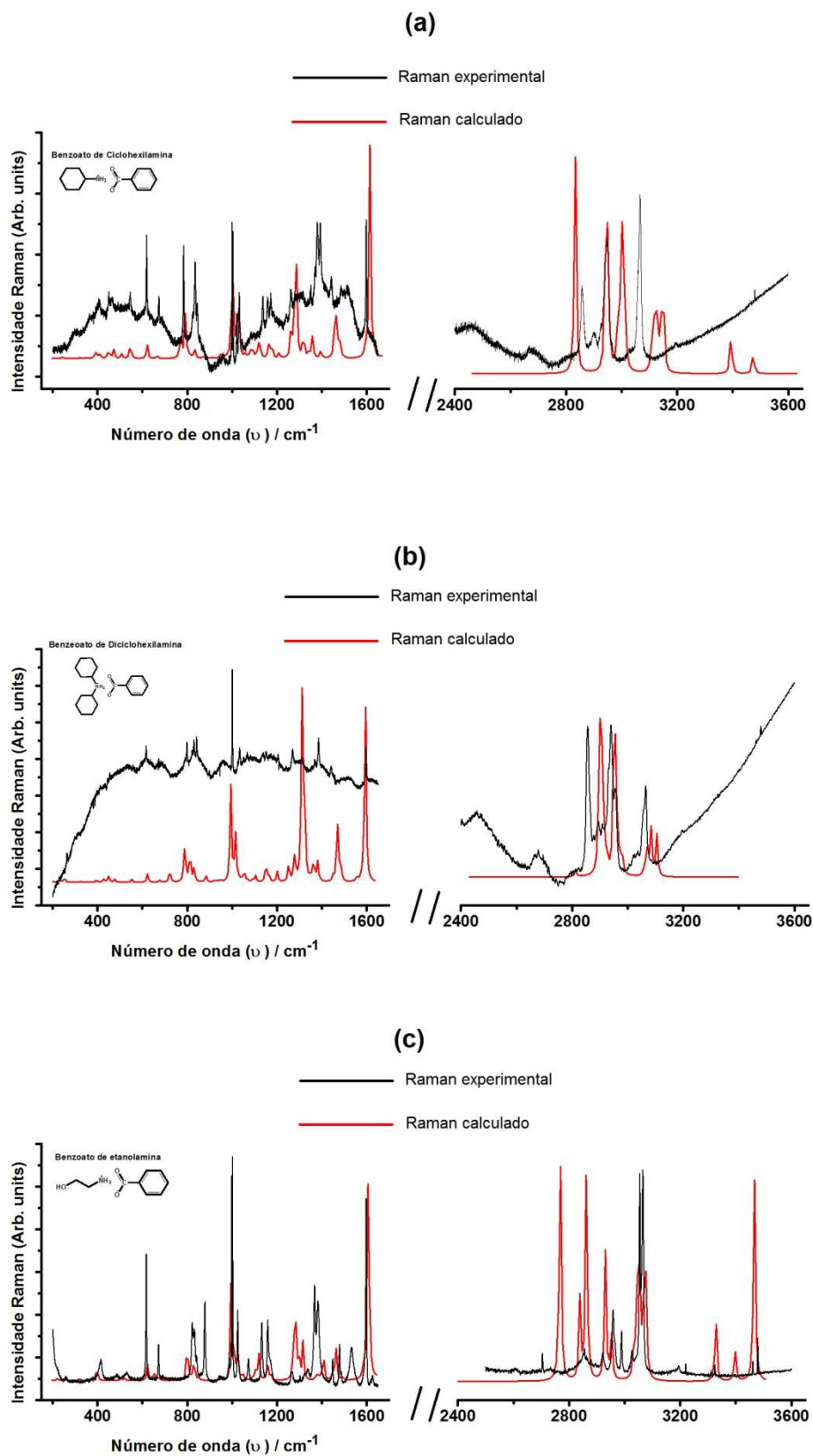


Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Os compostos BCHA, BDCHA e BETA, foram sintetizados com ácido benzóico que em meio neutro são neutralizados com a perda do hidrogênio ácido, se tornando o anion benzoato de sódio, portanto as bandas características deste composto é mostrado em trabalhos anteriores e correspondem as frequências 3074, 1606, 1437, 1185, 1161, 1146, 1032, 1006, 847 e 617 cm^{-1} (CHEMICAL BOOK, 2008d).

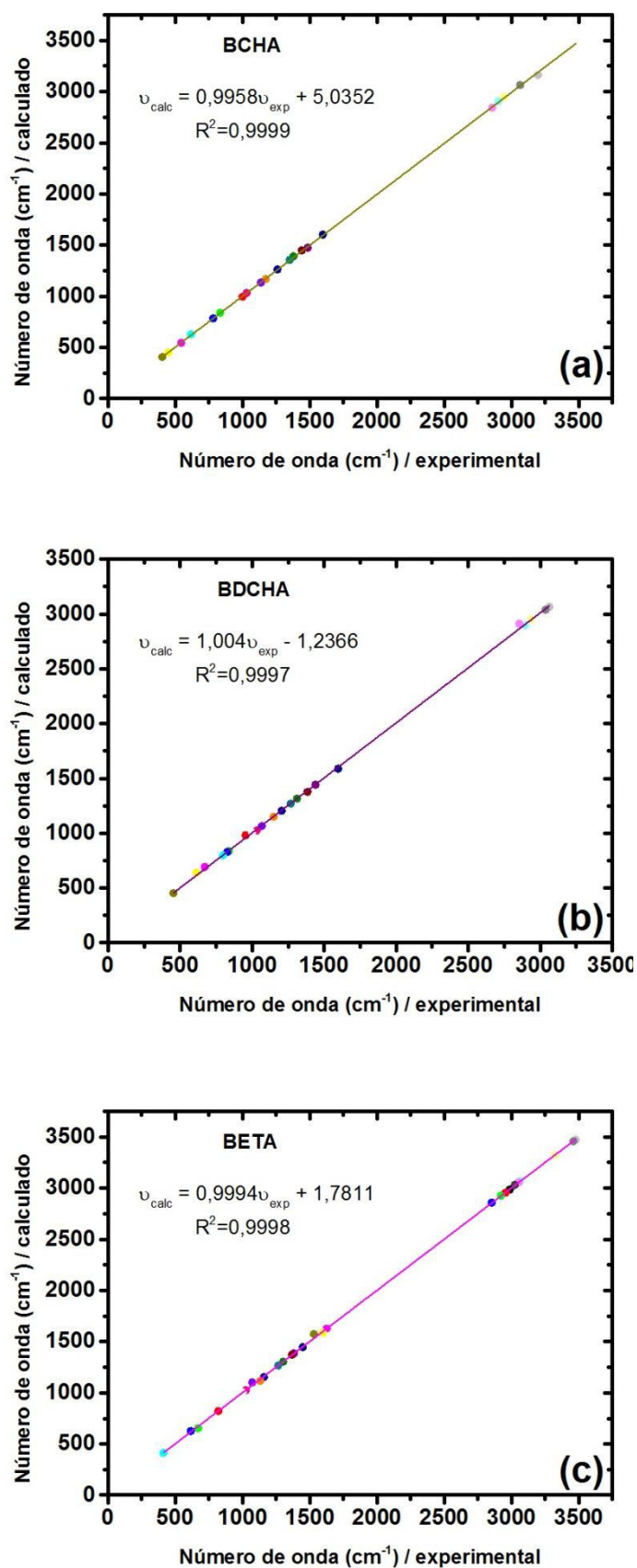
Na figura 76 é mostrado de modo sobreposto o espectro vibracional Raman obtidos experimentalmente (linha preta) e por cálculos teóricos (linha vermelha) para os compostos BCHA, BDCHA e BETA. Para a sobreposição das bandas teóricas sobre as bandas experimentais houve a multiplicação por um fator de ajuste conforme descrito na tabela 3. As bandas encontradas estão em acordo com espectros Raman encontrado na literatura. Isto fica evidenciado na relação linear entre as bandas experimentais e teóricas mostradas na figura 77.

Figura 76 - Sobreposição de espectros teórico e experimental Raman para os VCI: a) BCHA; b) BDCHA e c) BETA.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

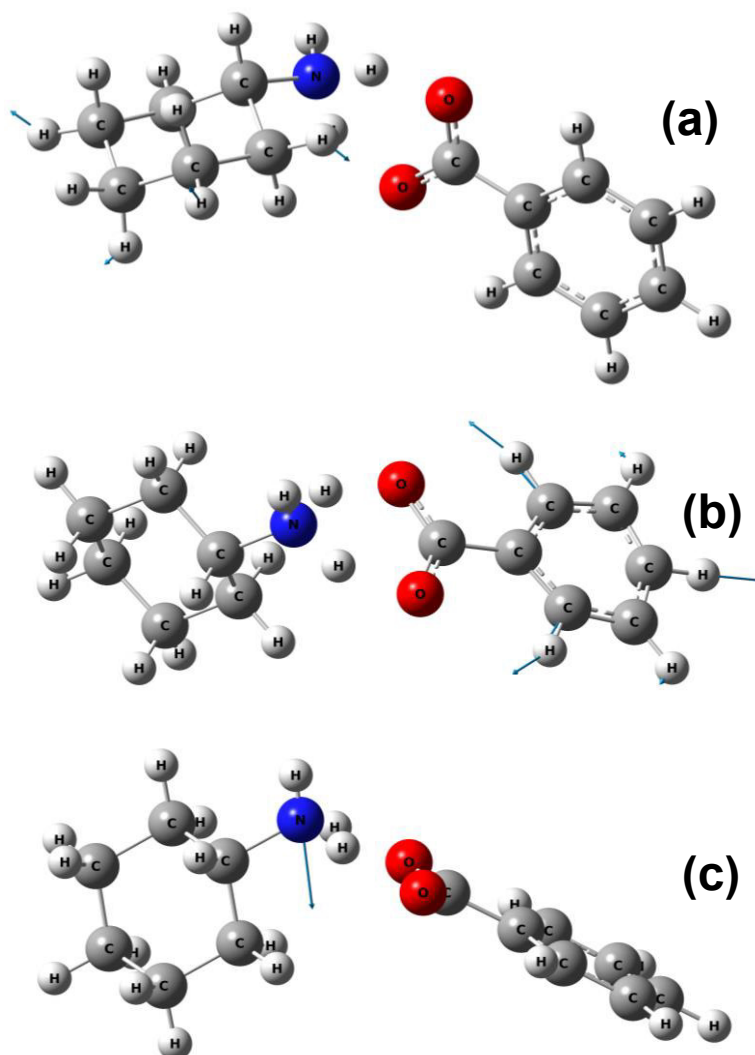
Figura 77 - Relação linear entre número de onda experimental e teórico para os VCI: a) BCHA; b) BDCHA e c) BETA.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

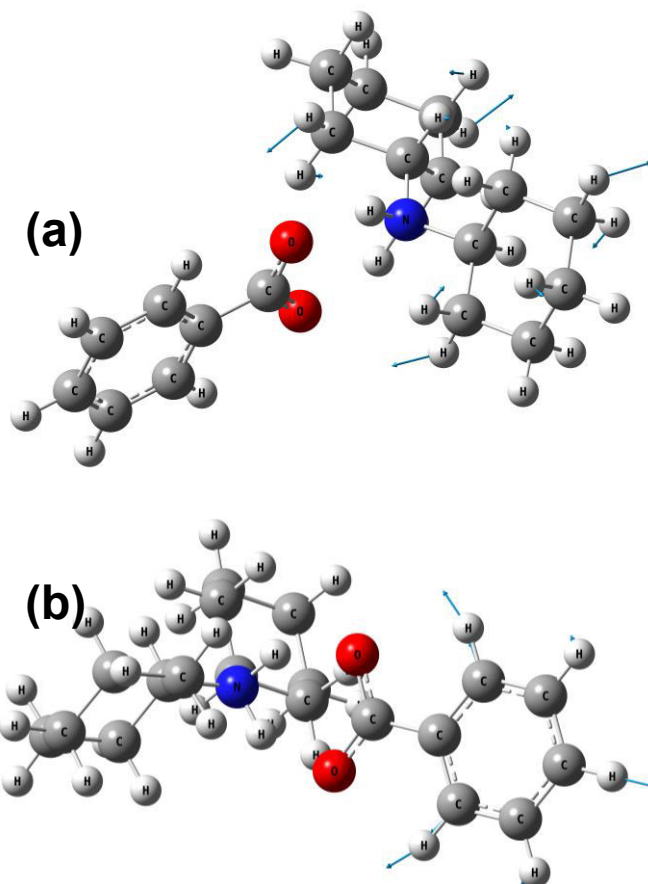
A banda 1006 cm^{-1} é característica do anel benzênico (CHEMICAL BOOK, 2008d), e será utilizada nos respectivos sais para identificação da presença dos benzoatos. Para identificação das aminas CHA, DCHA e ETA serão utilizadas as bandas descritas nas figuras 72 a 74. Assim são identificados os modos vibracionais em 781 cm^{-1} para o BCHA (Fig. 78a) e 798 cm^{-1} no BDCHA (Fig. 79a) que evidenciam a vibração dos ciclos alcanos. Em 877 cm^{-1} evidencia a vibração de toda a molécula de ETA no composto BETA (Fig. 80a). Em 1002 cm^{-1} fica caracterizado a presença do anel benzênico (Fig. 78c, 79b, 80b).

Figura 78 - Deslocamentos atômicos para BCHA correspondentes aos modos: a) 781 cm^{-1} ; b) 1002 cm^{-1} e c) 3479 cm^{-1} .



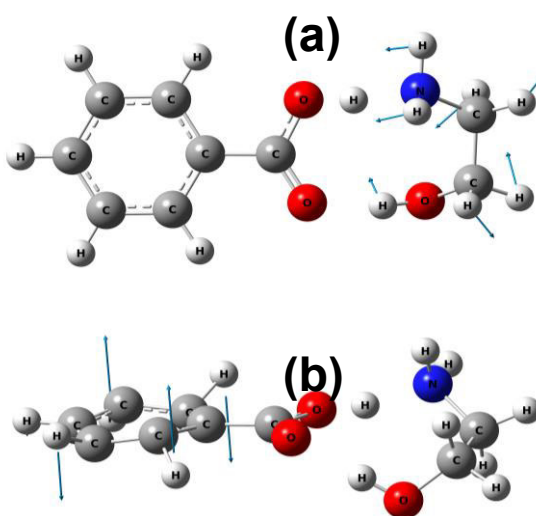
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 79 - Deslocamentos atômicos para BDCHA correspondentes aos modos: a) 798 cm^{-1} e b) 1002 cm^{-1} .



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 80 - Deslocamentos atômicos para BETA correspondentes aos modos: a) 877 cm^{-1} e b) 1002 cm^{-1} .

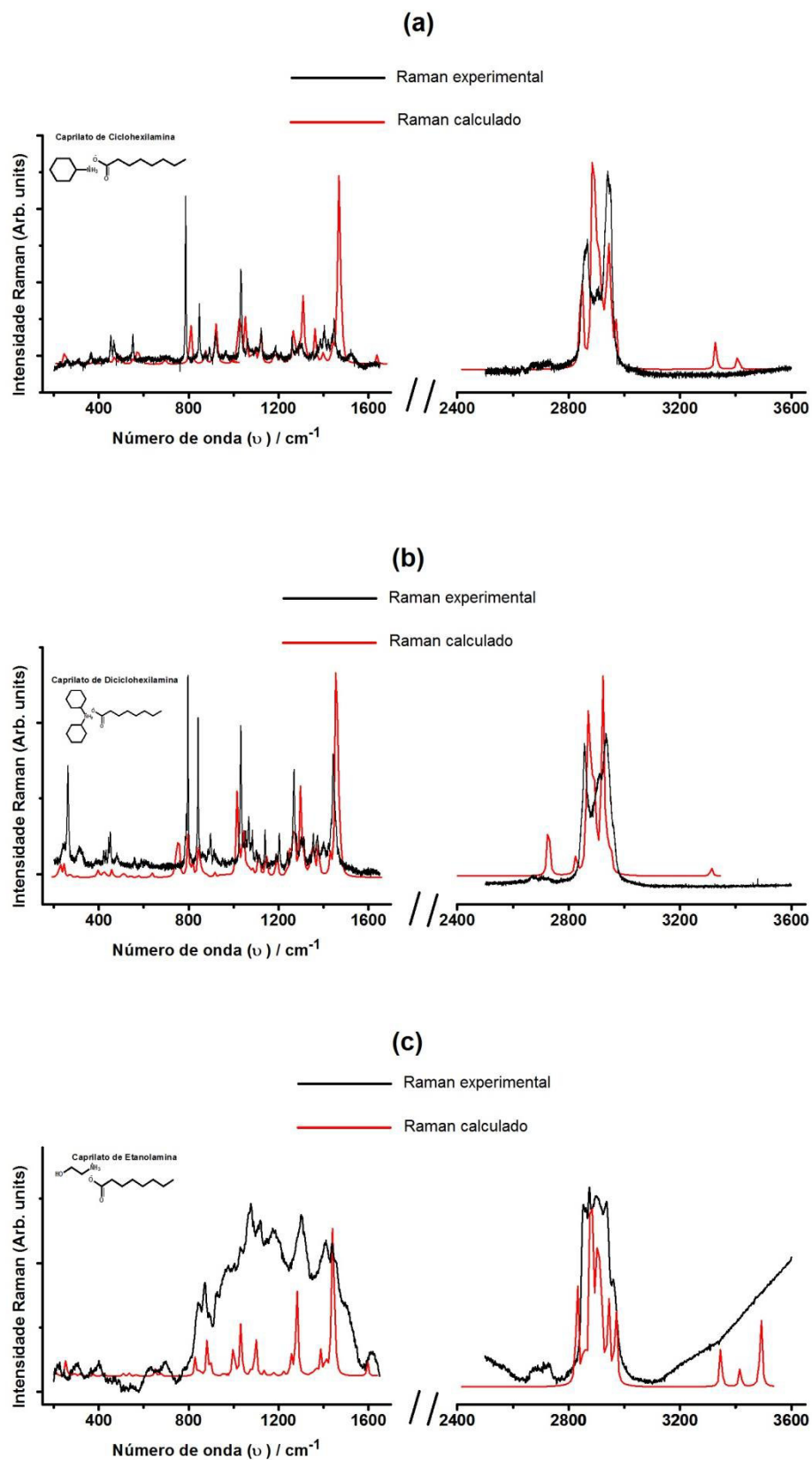


Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Os compostos CCHA, CDCHA e CETA, foram sintetizados com ácido caprílico que em meio neutro estão na forma de caprilato de sódio, portanto as bandas características deste composto são mostradas em trabalhos anteriores e correspondem as frequências 2962, 2926, 2889, 2875, 1469, 1436, 1295, 1125, 1065, 926, 895, 366, 260, 226, 207 cm^{-1} (CHEMICAL BOOK, 2008e).

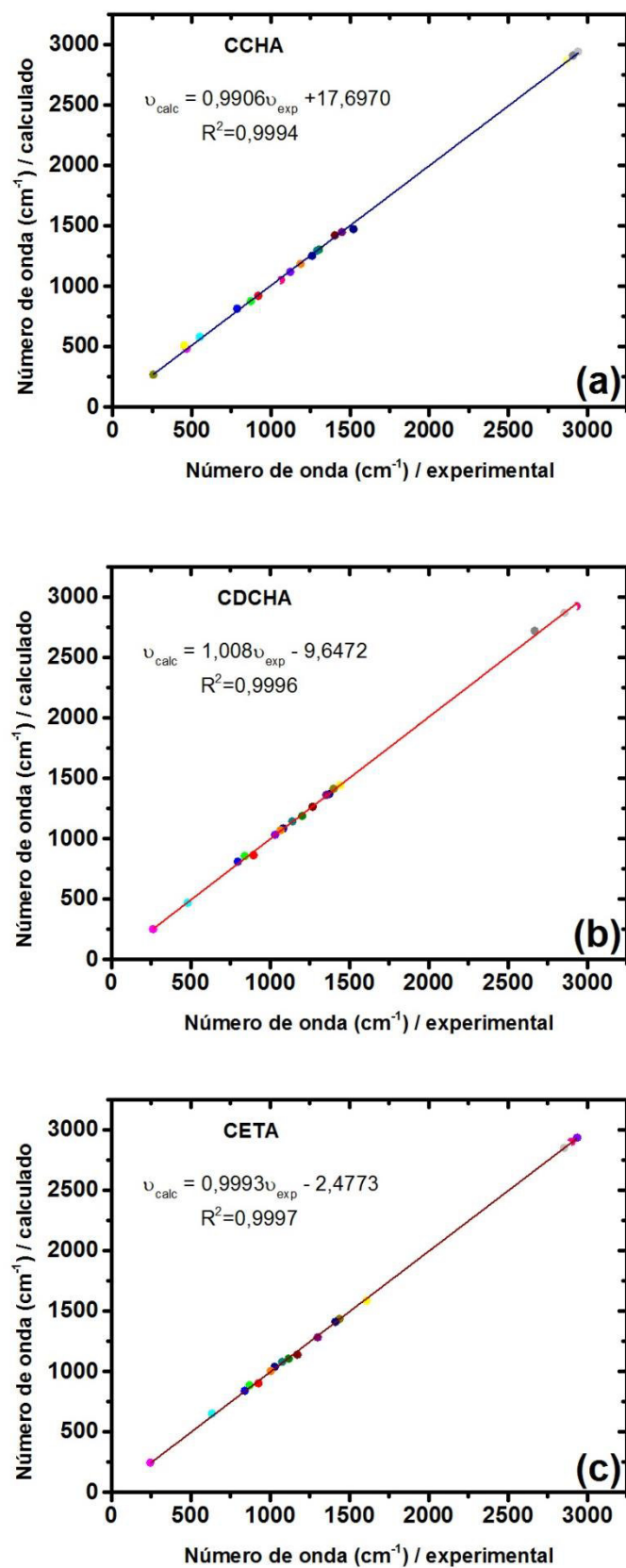
Na figura 81 é mostrado de modo sobreposto o espectro vibracional Raman obtidos experimentalmente (linha preta) e por cálculos teóricos (linha vermelha) para os compostos CCHA, CDCHA e CETA. Para a sobreposição das bandas teóricas sobre as bandas experimentais houve a multiplicação por um fator de ajuste conforme descrito na tabela 3. As bandas encontradas estão em acordo com os espectros Raman experimental e teórico. Isto fica evidenciado na relação linear entre as bandas experimentais e teóricas mostradas na figura 82.

Figura 81 - Sobreposição de espectros teórico e experimental Raman para os VCI: a) CCHA; b) CDCHA e c) CETA.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

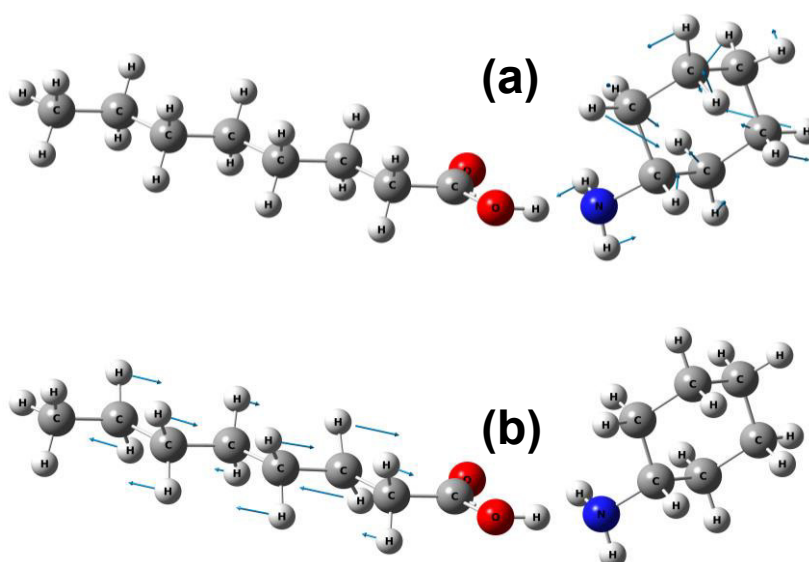
Figura 82 - Relação linear entre número de onda experimental e teórico para os VCI: a) CCHA; b) CDCHA e c) CETA.



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

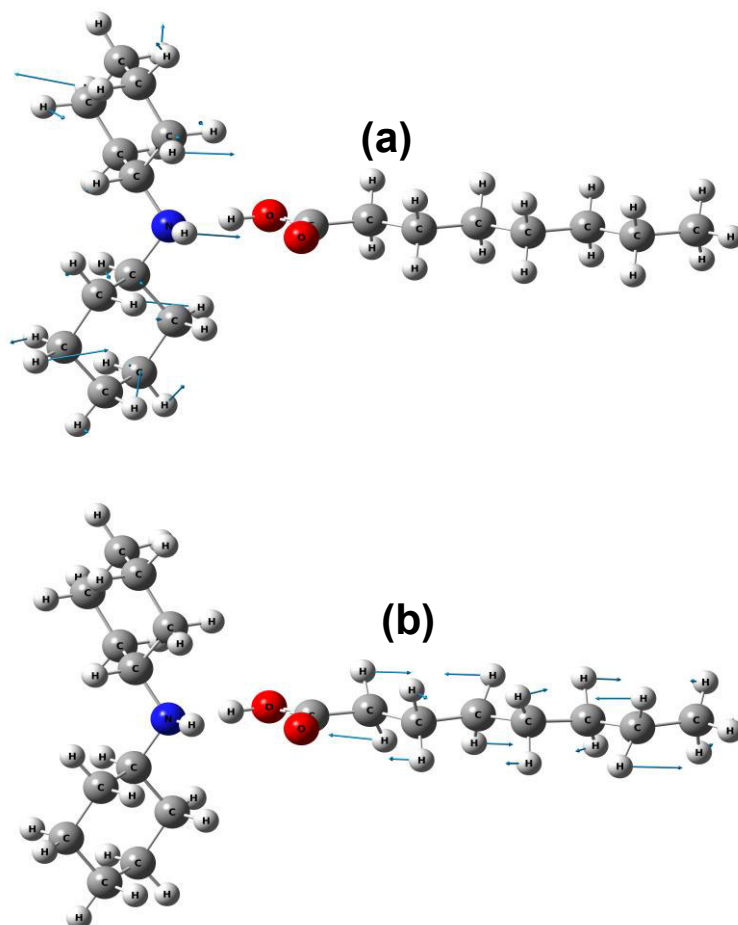
A banda 1295 cm^{-1} é vibração característica para a cadeia alifática do octanoato (LIN-VIEN, 1991), portanto, será utilizada nos respectivos sais para identificação da presença dos caprilatos. Semelhantemente aos sais de benzoato, para a identificação da presença das aminas CHA, DCHA e ETA nos sais de caprilato serão utilizadas as bandas descritas nas figuras 72 a 74. Assim são identificados os modos vibracionais em 786 cm^{-1} para o CCHA (Fig. 83a) e 786 cm^{-1} no CDCHA (Fig. 84a) que evidenciam a vibração dos ciclos alcanos. Em 870 cm^{-1} evidencia a vibração de toda a molécula de ETA no composto CETA (Fig. 85a). Em 1304 cm^{-1} fica caracterizado a presença da cadeia aberta de carbono pra o CCHA e CDCHA (Fig. 83b, 84b) e em 1306 cm^{-1} a cadeia aberta de carbono pra o CETA (Fig. 85b).

Figura 83 - Deslocamentos atômicos para CCHA correspondentes aos modos: a) 786 cm^{-1} e b) 1304 cm^{-1}



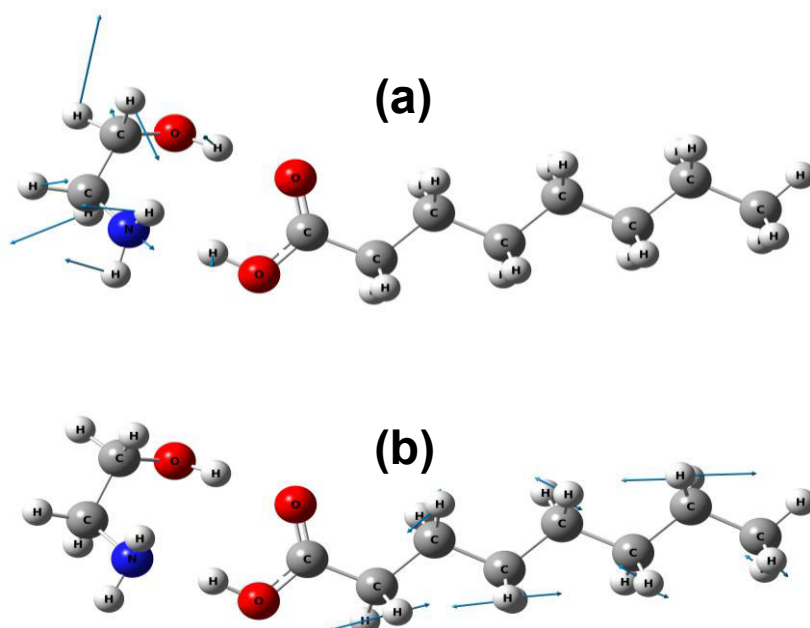
Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 84 - Deslocamentos atômicos para CDCHA correspondentes aos modos: a) 786 cm^{-1} e b) 1304 cm^{-1}



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

Figura 85 - Deslocamentos atômicos para CETA correspondentes aos modos: a) 870 cm^{-1} e b) 1306 cm^{-1}



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

4.7.2. Análise Raman da superfície

Após a imersão em solução aquosa NaCl $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ na presença e ausência dos VCI em concentração de $15 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, as placas de zinco ficaram recobertas de um material de cor branca. Sobre estes produtos obtiveram-se os espectros Raman com o objetivo de identificar a presença dos inibidores sobre a superfície. Além disso, também é possível a presença de bandas que caracterizam produtos de corrosão como, por exemplo, o simonkolleite $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$ (AUTENGRUBER *ET AL.*, 2012).

Na figura 85 é mostrado os espectros Raman para os depósitos sobre a superfície do zinco após imersão em solução com a presença do BCHA (Fig. 86a), BDCHA (Fig. 86b) e BETA (Fig. 86c). Nestes três espectros algumas bandas se reproduzem e caracterizam a presença dos íons benzoato, isto é, a presença no entorno das bandas 3074 , 1437 , 1185 , 1161 , 1146 , 1032 , 1006 , 847 e 617 cm^{-1} (Book, 2008d), permitem identificar a presença do benzoato sobre a superfície de zinco. Aparece nos três espectros no entorno de 1065 cm^{-1} (1064 cm^{-1} BCHA, 1070 cm^{-1} BDCHA e 1052 cm^{-1} BETA), e 3480 cm^{-1} para o BDCHA e BETA banda característica do simonkolleite (AUTENGRUBER *ET AL.*, 2012). Bandas referentes aos compostos CHA, DCHA e ETA não foram observadas, isto pode estar associado a não adsorção destes compostos, ou também à volatilidade, visto que os espectros Raman na superfície foram feitos após um período de espera para que a placa estivesse seca.

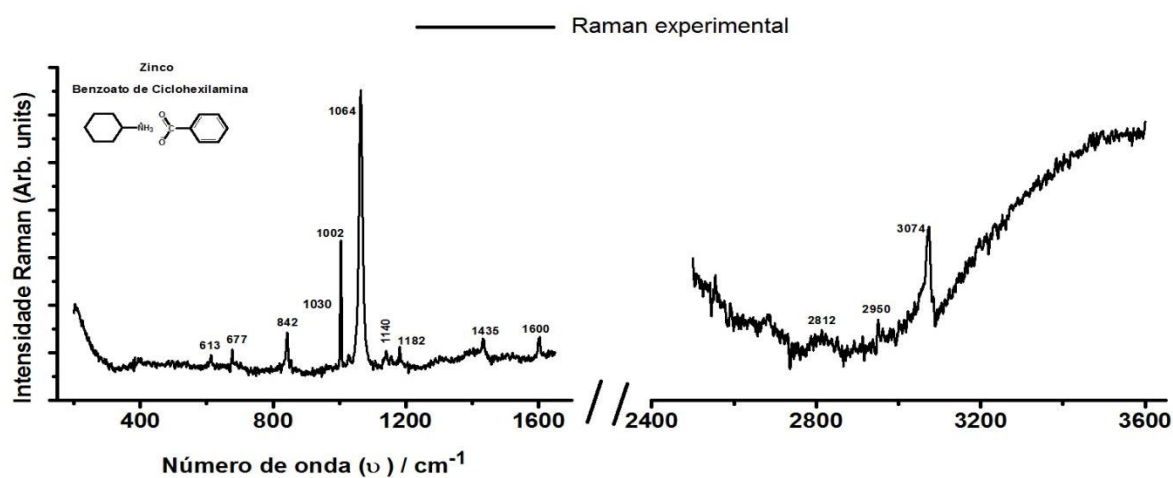
Na figura 87 é mostrado os espectros Raman para os depósitos sobre a superfície do zinco após imersão em solução com a presença do CCHA (Fig. 87a), CDCHA (Fig. 87b) e CETA (Fig. 87c). Assim na figura 86a não se observa bandas que caracterizam o caprilato, e sim as bandas que caracterizam a amina CHA, isto é, as bandas 2941 , 2906 , 2859 , 1449 , 1261 , 1033 , 848 , 786 , 551 , 452 cm^{-1} (Book, 2008a). Na figura 86b é possível identificar e classificar o caprilato com as bandas 1123 e 920 cm^{-1} (Lin-Vien, 1991). Não foi possível identificar a presença da amina DCHA, talvez possa existir, mas há sobreposição de bandas (caprilato e DCHA) na região de 1180 a 1460 cm^{-1} . Em 396 cm^{-1} aparece a banda que caracteriza o óxido de zinco. Em 1068 cm^{-1} pode estar havendo sobreposição referente a presença de caprilato e simonkolleite (AUTENGRUBER *ET AL.*, 2012; BOOK, 2014). Na figura 87c as bandas 381 , 438 e 1057 cm^{-1} são atribuídas a presença de óxido de zinco

(Bernard *et al.*, 1995a; Cusco *et al.*, 2007; Devaraj *et al.*, 2013; Gandikota e Xing, 2014), e em 3480 cm^{-1} está associado a presença do simonkoleite (AUTENGRUBER *ET AL.*, 2012). Em 1304 e 1440 cm^{-1} pode ser devido a presença do caprilato (LINVIEN, 1991).

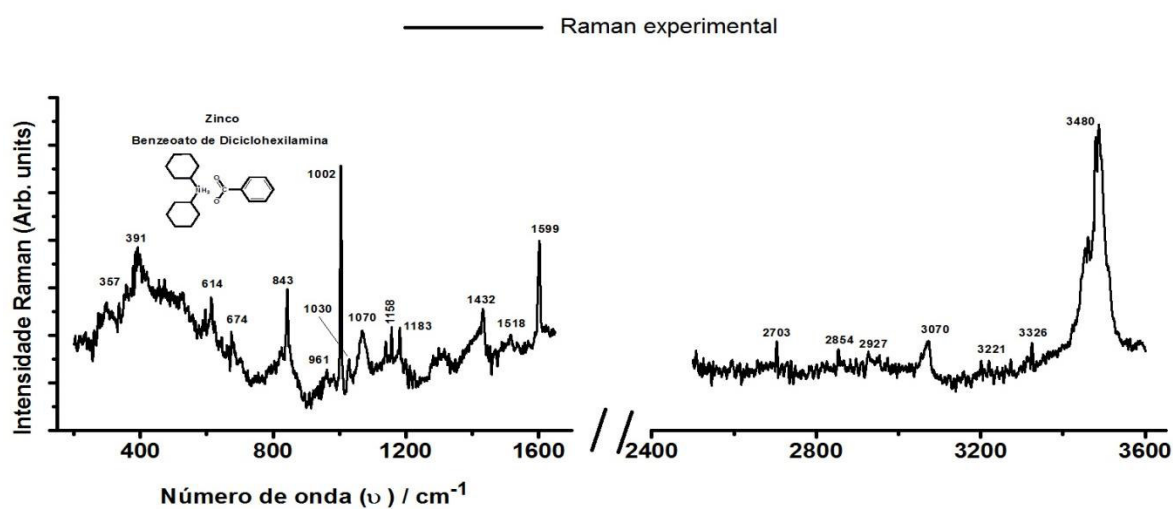
As bandas em 2704 , 2856 , 3220 e 3324 cm^{-1} caracteriza a presença de óxido na superfície (SILVA *ET AL.*, 1999).

Figura 86: Espectro RAMAN na superfície do zinco após 21 dias de imersão em solução com presença e ausência. BCHA (a), BDCHA (b) e BETA (c).

(a)



(b)



(c)

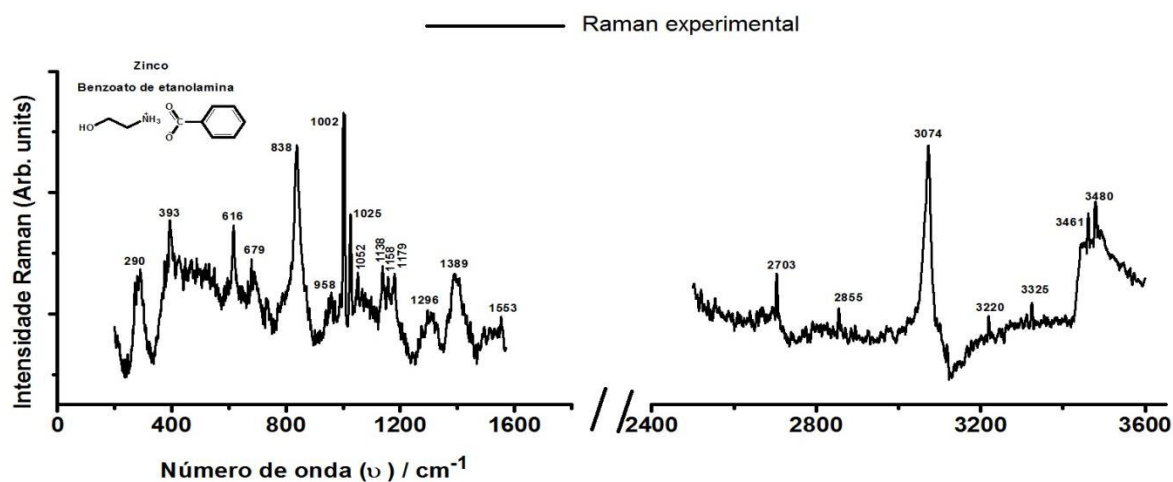
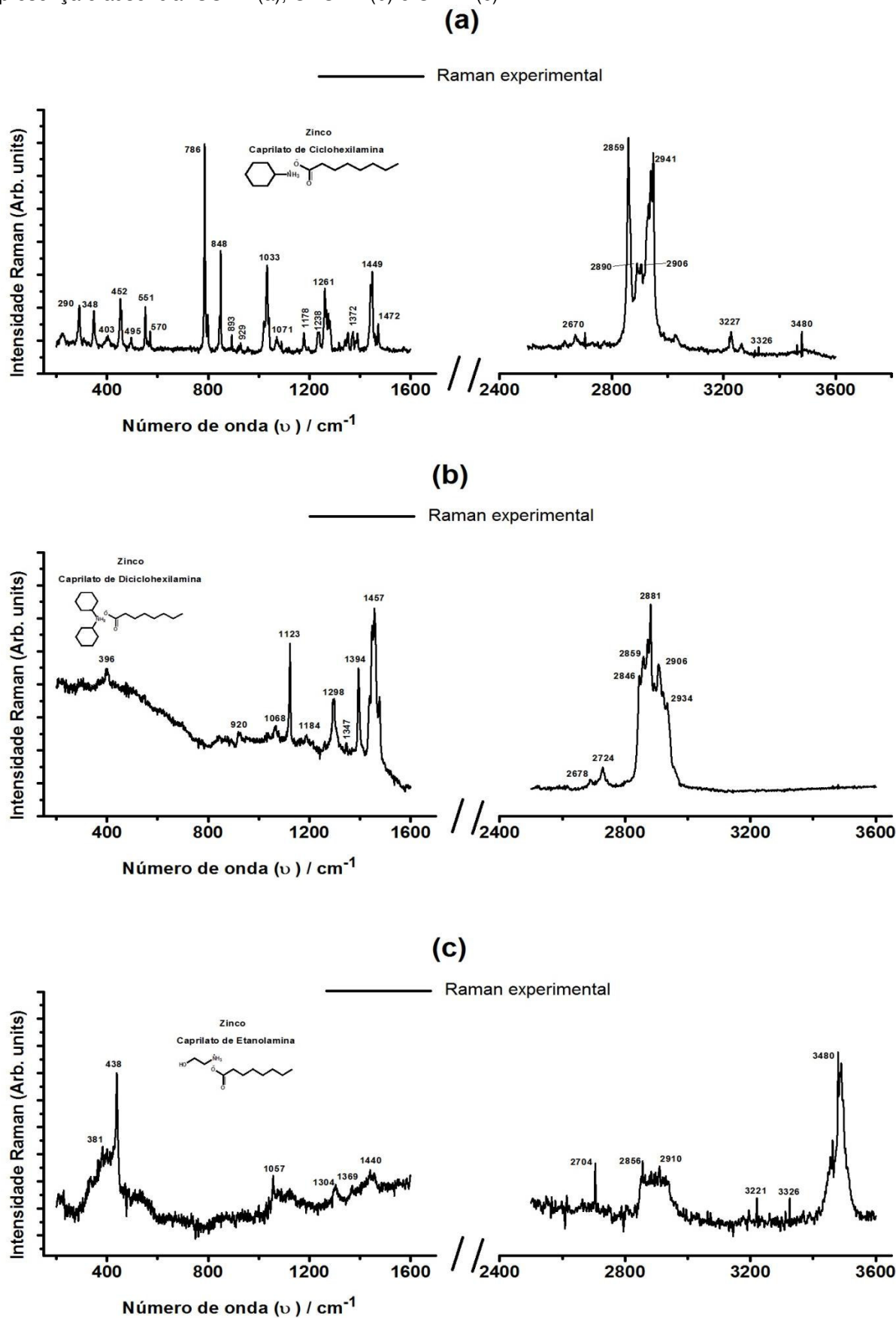


Figura 87 - Espectro RAMAN na superfície do zinco após 21 dias de imersão em solução com presença e ausência. CCHA (a), CDCHA (b) e CETA (c).



Fonte: Teixeira, D. A. 2014.

4. CONCLUSÕES

Os estudos desenvolvidos neste trabalho demonstram consonância entre: (a) os resultados obtidos por medidas experimentais, especialmente por espectroscopia de impedância eletroquímica, isotermas de adsorção e análise de câmara úmida e (b) com os resultados em nível teórico obtidos por métodos clássicos e quânticos para as otimizações conformacionais dos sistemas químicos, análises populacionais e interações dos VCI com a superfície do zinco e óxido de zinco.

Conclusões obtidas das técnicas em modelagem molecular:

Os sais de benzoato e caprilato das respectivas aminas em estudo podem ser obtidos em pH próximo a 7 devido o ácido benzoico e/ou caprílico em conjunto com as aminas apresentar-se em forma de ânion e cátion respectivamente.

A energia de interação entre o anion e o cátion para os sais de benzoato e caprilato, exceto o sal BETA, tem valor médio próximo a $-18 \text{ kcal mol}^{-1}$. O BETA apresenta energia de interação de -9 kcal mol^{-1} , além de uma barreira de energia para a formação.

Os espectros Raman experimental e teórico podem ser sobrepostos com ótimos ajustes lineares indicando que as moléculas utilizadas nos cálculos são as mesmas moléculas utilizadas nos procedimentos experimentais.

Nos compostos CHA, DCHA e ETA o orbital HOMO está localizado mais próximo ao nitrogênio e o orbital LUMO deslocalizado por toda a molécula. Nos sais de benzoato o orbital HOMO esta na região de interação entre o cátion e anion, e o LUMO localizado sobre o anel benzênico. Nos sais de caprilato tanto o orbital HOMO como o LUMO está mais localizado sobre o grupo carboxilato, mas ainda tendo contribuições dos cátions.

A diferença entre os orbitais de fronteira foi menor ao DCHA seguido dos sais de benzoato, depois caprilato e por fim as aminas CHA e ETA.

Utilizando do teorema de Koopmans, onde são levados em consideração os orbitais moleculares de fronteira para a determinação da eletronegatividade e dureza do inibidor bem como do metal, é observado que ocorre transferência de elétrons do inibidor para o metal, sendo esta transferência mais pronunciada ao DCHA.

Nas interações dos VCI com as superfícies do zinco e óxido de zinco ficou evidenciado a ação conjunta do cátion e anion pelos grupos orgânicos amina e carboxilato.

O scan do VCI na superfície do zinco observou-se que o DCHA apresenta uma interação mais significativa com o metal, seguido dos sais CDCHA e BDCHA. Os sais de BCHA, CCHA e CETA apresentaram energia de interação com valores próximos. Para o sal BETA além de uma interação baixa com a superfície, tem uma alta barreira de energia.

Considerando o scan dos VCI na superfície do óxido de zinco, observa-se que a melhor interação é para o DCHA. O composto ETA e CETA também apresentaram interação expressiva, e isso pode ser atribuído as ligações do oxigênio do cátion com o zinco, assemelhando-se a disposição espacial do próprio óxido de zinco. Os sais de caprilato apresentaram melhor interação quando comparado as energias de interação dos sais de benzoatos.

As cargas de Mulliken obtidas ponto a ponto no scan para a superfície do zinco e/ou óxido de zinco, fornecem informação qualitativa quanto ao deslocamento da densidade eletrônica. Assim considerado, observa-se que no ponto de início a superfície possui uma maior densidade eletrônica quando comparado ao inibidor.

Na aglutinação das moléculas em uma superfície estendida do zinco, observaram-se além das energias de interação lateral e vertical, modos reprodutivos de aglutinação. Isto é, o composto CHA se organiza em anéis hexágonos com uma molécula ao centro. Enquanto que a ETA se organiza pelas ligações de hidrogênio. A interação lateral foi mais significativa ao DCHA, provavelmente devido a similaridade química. O ETA apresenta também interação lateral por volta de 15 kcal mol⁻¹, provavelmente devido as ligações de hidrogênio. Os sais de CDCHA e BDCHA não demonstraram energia de interação lateral, pelo contrário, a interação lateral demonstra ser destrutiva para a energia de interação total. Os sais CCHA e BCHA possui uma interação lateral pouco significativa. Os sais CETA e BETA apresentam maior interação entre os sais, e isto pode ser atribuído às ligações de hidrogênio. Além dessas informações, seria importante ressaltar que nestes casos fica evidenciado a influência do cátion nas interações laterais, pois os anions

caprilatos e benzoatos são ordenados pelos cátions na seguinte ordem: CDCHA/BDCHA, CCHA/BCHA e CETA/BETA.

Os resultados obtidos por cálculos moleculares permitem, em linhas gerais, dizer que entre os VCI o DCHA é o que interage melhor com a superfície de zinco e óxido de zinco. Com relação aos sais o BETA é o que apresenta pior interação, além do que, observa-se barreira de energia muito alta para interação com a superfície. Com relação aos demais sais, observa-se que os sais de caprilato interagem melhor com a superfície, tendo em alguns casos o grupo carboxilato voltado à superfície. Por outro lado o grupo Benzoato, em muitos casos, está paralelo a superfície, o que pode facilitar a retirada de elétrons da superfície, visto que sobre o anel benzênico encontra-se o orbital LUMO.

Conclusões obtidas a partir dos estudos experimentais:

O potencial de circuito aberto para os eletrodos de zinco imersos em soluções alcalinas em concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de íons cloreto, na presença dos inibidores CHA, DCHA e ETA, foi atingido após 6 horas de imersão. Em soluções alcalinas (pH 11) e neutras (pH 6,5) sem a presença do VCI a estabilidade foi alcançada próximo a 10 horas de imersão.

Para as soluções com íons cloreto $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ e com presença dos sais de VCI, os eletrodos de zinco atingiram, de modo geral, o potencial de equilíbrio após 20 horas de imersão. Exceto a solução com o VCI BETA, todas as outras apresentaram um vale nas primeiras 5 horas, que pode ser atribuído ao ataque dos íons cloreto ao metal, isto pode ocorrer devido a alta concentração e tamanho destes íons. Após esse período de ataque a superfície começa a ser passivada, provavelmente devido a ação dos VCI. Os sais de caprilato deixam a superfície em potencial mais elevado, além disso, o aumento da concentração em todos os inibidores também torna o potencial de equilíbrio do sistema mais nobre.

A presença dos VCI aumenta os arcos capacitivos e são maiores as medidas que as concentrações das soluções aumentam.

Os VCI foram avaliados quanto a sua interação vertical com o eletrodo de zinco em uma superfície homogênea (isoterma de Langmuir), em uma superfície

heterogênea (isoterma de Temkin) e interação lateral e vertical com o eletrodo de zinco (isoterma de Frumkin). Pelo ajuste linear ficou evidenciado que o BDCHA, CCHA, CDCHA e CETA ajustaram melhor na isoterma de Langmuir. Os compostos BCHA e BETA ajustaram melhor com a isoterma de Frumkin. Esses ajustes foram os que apresentaram os R^2 mais próximo de 1, apesar disso a CETA também ajustou no modelo de Frumkin ($R^2=0,97$).

A interação dos VCI com o eletrodo de zinco apresenta valores médios de $\Delta G_{ads} -9,542 \text{ kJ mol}^{-1}$, o que qualifica as interações como interações física.

O método QSAR demonstra a importância dos orbitais HOMO e LUMO para os processos de inibição da corrosão principalmente aos sais de caprilato. Para os sais de benzoato os orbitais HOMO não demonstraram influência, fator esse que pode diminuir o efeito protetivo ao metal.

A microscopia eletrônica demonstrou depósitos na superfície em formas geométricas diferentes. Apesar disso, a análise química evidenciou a presença de zinco e oxigênio, indicando óxido de zinco.

A análise visual após 7 dias de exposição das peças metálicas em câmara úmida demonstraram que a ordem protetiva se da pela DCHA > CDCHA > CCHA = CETA = BDCHA > BCHA > BETA > CHA >>> ETA.

Os estudos experimentais aqui descritos demonstram que os sais de caprilato apresentam-se como melhores inibidores ao zinco metálico, seguido pelos sais de benzoato. Dentro do grupo caprilato e/ou benzoato o melhor inibidor vem a ser os compostos com a presença do DCHA, CHA e ETA, isto é, os sais segue-se a mesma ordem do melhor inibidor obtido quando se usa apenas o composto amino. É importante ressaltar que em EIS não foi possível observar uma ação mais protetiva na presença do DCHA, isto se deve a baixíssima solubilidade deste composto, onde, até mesmo a solubilidade indicada na literatura não se evidencia na realidade.

Em nível teórico os sais de caprilato também foram mais eficientes frente aos sais de benzoato, seguindo a mesma ordem observada nas medidas experimentais. Ressalvando o DCHA, que mesmo devido à baixa solubilidade interagiu com a

superfície com uma energia pelo menos três vezes mais significativa que o melhor inibidor a base de caprilato (CDCHA).

A interação lateral ficou mais evidenciada aos compostos que possuem a etanolamina (CETA e BETA), e podem ser atribuídas as ligações de hidrogênio entre os átomos eletronegativos.

As diferentes metodologias aqui desenvolvidas demonstram ser consonantes e conseguem evidenciar, entre os compostos estudados, os melhores inibidores para o zinco conforme descrito neste trabalho.

REFERÊNCIAS

- ABD EL AAL, E. E. Effect of Cl⁻ anions on zinc passivity in borate solution. **Corrosion Science**, v. 42, n. 1, p. 1-16, 2000.
- ABD EL AAL, E. E. On the pitting corrosion currents of zinc by chloride anions. **Corrosion Science**, v. 46, n. 1, p. 37-49, 2004.
- AL-SABAGH, A. M. et al. Structure effect of some amine derivatives on corrosion inhibition efficiency for carbon steel in acidic media using electrochemical and Quantum Theory Methods. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 22, n. 1, p. 101-116, 2013.
- ANDREEV, N. N.; IBATULLIN, K. A. On the prediction of the vapor's pressure of salt-type volatile inhibitors. **Protection of Metals**, v. 38, n. 1, p. 13-16, 2002.
- ANDREEV, N. N.; KUZNETSOV, Y. I. Physicochemical aspects of the action of volatile metal corrosion inhibitors. **Russian Chemical Reviews**, v. 74, n. 8, p. 685-695, 2005.
- ASHRY, E. S. H.; NEMR, A.; RAGAB, S. Quantitative structure activity relationships of some pyridine derivatives as corrosion inhibitors of steel in acidic medium. **Journal of Molecular Modeling**, v. 18, n. 3, p. 1173-1188, 2012.
- ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Atkins' physical chemistry**. 7th ed. Oxford: Oxford University Press, 2002. 1149 p.
- AUTENGRUBER, R.; LUCKENEDER, G.; HASSEL, A. W. Corrosion of press-hardened galvanized steel. **Corrosion Science**, v. 63, p. 12-19, 2012.
- BAGABAS, A. et al. Room-temperature synthesis of zinc oxide nanoparticles in different media and their application in cyanide photodegradation. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, n. 1, p. 516/1-516/10, 2013.
- BALEZIN, S. A. Principles of corrosion inhibition. **Annali dell'Universita di Ferrara**, v. 4, n. 1, p. 277-282, 1966.
- BASTIDAS, D. M.; CANO, E.; MORA, E. M. Volatile corrosion inhibitors: a review. **Anti-Corrosion Methods and Materials**, v. 52, n. 2, p. 71-77, 2005.
- BECKE, A. D. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. **Physical Review A**, v. 38, n. 6, p. 3098-3100, 1988.
- BENTISS, F. et al. Linear resistance model of the inhibition mechanism of steel in HCl by triazole and oxadiazole derivatives: structure-activity correlations. **Corrosion Science**, v. 45, n. 2, p. 371-380, 2003.
- BENTISS, F. et al. On the relationship between corrosion inhibiting effect and molecular structure of 2,5-bis(n-pyridyl)-1,3,4-thiadiazole derivatives in acidic media: Ac impedance and DFT studies. **Corrosion Science**, v. 53, n. 1, p. 487-495, 2011.

BERNARD, M. C.; HUGOT-LE GOFF, A.; PHILLIPS, N. *In situ* Raman study of the corrosion of zinc-coated steel in the presence of chloride. I. Characterization and stability of zinc corrosion products. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 7, p. 2162-2167, 1995a.

BERNARD, M. C.; HUGOT-LE GOFF, A.; PHILLIPS, N. *In situ* Raman study of the corrosion of zinc-coated steel in the presence of chloride. II. Mechanisms of underpaint corrosion and role of the conversion layers. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 142, n. 7, p. 2167-70, 1995b.

BONORA, P. L.; DEFLORIAN, F.; FEDRIZZI, L. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrochimica Acta**, v. 41, n. 7/8, p. 1073-1082, 1996.

BOSTAN, R. et al. Evaluation of some phenothiazine derivatives as corrosion inhibitors for bronze in weakly acidic solution. **Corrosion Science**, v. 63, p. 275-286, 2012.

BOUAYED, M. et al. Experimental and theoretical study of organic corrosion inhibitors on iron in acidic medium. **Corrosion Science**, v. 41, n. 3, p. 501-517, 1999.

BOUKAMP, B. A. **Equivalent circuit (EQUIVCRT.PAS), users manual**: the computer assisted electrochemical ac-immittance data analysis system for IBM-PC computers and compatibles, written in Turbo Pascal version 3.0. 2nd ed. Twente: University of Twente, 1989.

BÜRGER, A.; MAGDANS, U.; GIES, H. Adsorption of amino acids on the magnetite-(111)-surface: a force field study. **Journal of Molecular Modeling**, v. 19, n. 2, p. 851-857, 2013.

CACHET, C. et al. EIS investigation of zinc dissolution in aerated sulfate medium. Part I: bulk zinc. **Electrochimica Acta**, v. 47, n. 3, p. 509-518, 2001.

CARDOSO, S. P. et al. Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. **Química Nova**, v. 28, p. 756-760, 2005.

CARVALHO, L. A. de; ANDRADE, A. R. de; BUENO, P. R. Electrochemical C spectroscopy applied in the study of heterogeneous reactions at dimensionally stable anodes. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796-804, 2006.

CHEMAXON. **MarvinSketch**. Version 6.0. Budapest, 2013. Disponível em: <<http://www.chemaxon.com/products/marvin/marvinsketch/>>. Acesso em: 20 ago. 2013.

CHEMICAL BOOK. **Cyclohexylamine(108-91-8)Raman**. 2008a. Disponível em: <http://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_108-91-8_Raman.htm>. Acesso em: 06 ago. 2014.

CHEMICAL BOOK. **DCHA(101-83-7)Raman**. 2008b. Disponível em: <http://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_101-83-7_Raman.htm>. Acesso em: 06 ago. 2014.

CHEMICAL BOOK. **Ethanolamine(141-43-5)Raman**. 2008c. Disponível em: <http://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_141-43-5_Raman.htm>. Acesso em: 06 ago. 2014.

CHEMICAL BOOK. **Sodium benzoate(532-32-1)Raman**. 2008d. Disponível em: <http://www.chemicalbook.com/SpectrumEN_532-32-1_Raman.htm>. Acesso em: 06 ago. 2014.

CHEMICAL BOOK. **Sodium octanoate(1984-06-1)Raman**. 2008e. Disponível em: <www.chemicalbook.com/SpectrumEN_1984-06-1_Raman.htm>. Acesso em: 06 ago. 2014.

CHEN, Y. et al. Electronic structure and morphology of dark oxides on zinc generated by electrochemical treatment. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 24, p. 9812-9822, 2013.

COSSI, M. et al. Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model. **Journal of Computational Chemistry**, v. 24, n. 6, p. 669-681, 2003.

CUSCO, R. et al. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. **Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics**, v. 75, n. 16, p. 165202/1-165202/11, 2007.

DABROWSKI, A. Adsorption - from theory to practice. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 93, n. 1/3, p. 135-224, 2001.

DAPPRICH, S. et al. A new ONIOM implementation in Gaussian98. Part I. The calculation of energies, gradients, vibrational frequencies and electric field derivatives. **Journal of Molecular Structure**, v. 461/462, p. 1-21, 1999.

DEVARAJ, R.; KARTHIKEYAN, K.; JEYASUBRAMANIAN, K. Synthesis and properties of ZnO nanorods by modified Pechini process. **Applied Nanoscience**, v. 3, n. 1, p. 37-40, 2013.

DITCHFIELD, R.; HEHRE, W. J.; POPL, J. A. Self-consistent molecular-orbital methods. IX. Extended Gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. **Journal of Chemical Physics**, v. 54, n. 2, p. 724-728, 1971.

DONOVAN, P. D. **Protection of metals from corrosion in storage and transit**. Michigan: Ellis Horwood Limited, 1986. 228 p.

EBENSO, E. E. et al. Theoretical studies of some sulphonamides as corrosion inhibitors for mild steel in acidic medium. **International Journal of Quantum Chemistry**, v. 110, n. 14, p. 2614-2636, 2010.

EL ASHRY, E. S. H.; SENIOR, S. A. QSAR of lauric hydrazide and its salts as corrosion inhibitors by using the quantum chemical and topological descriptors. **Corrosion Science**, v. 53, n. 3, p. 1025-1034, 2011.

EMREGÜL, K. C.; ABDÜLKADIR AKAY, A.; ATAOL, O. The corrosion inhibition of steel with Schiff base compounds in 2 M HCl. **Materials Chemistry and Physics**, v. 93, n. 2/3, p. 325-329, 2005.

FERMI, E. A statistical method for determining some properties of the atom. I. **Atti della Accademia Nazionale dei Lincei, Classe di Scienze Fisiche, Matematiche e Naturali**, v. 6, p. 602-607, 1927.

FIELD, M. J.; BASH, P. A.; KARPLUS, M. A combined quantum mechanical and molecular mechanical potential for molecular dynamics simulations. **Journal of Computational Chemistry**, v. 11, n. 6, p. 700-733, 1990.

FORESMAN, J. B.; FRISCH, A.; GAUSSIAN, I. **Exploring chemistry with electronic structure methods**: a guide to using gaussian. Cidade: Pittsburgh Gaussian, Incorporated, 1993. 269 p.

FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09**: revision B.01. Wallingford: Gaussian 2009.

FRUMKIN, A. N.; DAMASKIN, B. B. Adsorption of organic substances on the free water surface and at the water-mercury interface. **Pure and Applied Chemistry**, v. 15, n. 2, p. 263-281, 1967.

FUGIVARA, C. S. **Cinética de adsorção do n-propanol sobre o eletrodo de platina platinizada em solução de ácido sulfúrico**. 1989. 124 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1989.

GALVELE, J. Transport processes in passivity breakdown—II. Full hydrolysis of the metal ions. **Corrosion Science**, v. 21, n. 8, p. 551-579, 1981.

GANDIKOTA, V.; XING, Y. Flame aerosol synthesis of freestanding ZnO nanorods. **Advances in Nanoparticles**, v. 3, n. 1, p. 5-13, 2014.

GAO, G.; LIANG, C. H. 1,3-Bis-diethylamino-propan-2-ol as volatile corrosion inhibitor for brass. **Corrosion Science**, v. 49, n. 9, p. 3479-3493, 2007.

GAUSSIAN. **Program limitations**. 2013. Disponível em: <http://www.gaussian.com/g_tech/g_ur/b_proglimits.htm>. Acesso em: 03 ago. 2014.

GECE, G. The use of quantum chemical methods in corrosion inhibitor studies. **Corrosion Science**, v. 50, n. 11, p. 2981-2992, 2008.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2011. 360 p. Reimpressão.

GOMEZ, B. et al. Theoretical study of a new group of corrosion inhibitors. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 39, p. 8950-8957, 2005.

GUADAGNINI, P. H.; BRUNS, R. E.; SOUZA, A. A. de. Atomic charges in molecules. **Química Nova**, v. 19, n. 2, p. 148-155, 1996.

GUIMARÃES, C. **Espectroscopia Raman e Infravermelho na molécula (4E)-4((E)-3-fenilalilidenomanino)-1,2-dihidro-2,3-dimetil-1-fenilpirazol-5-ona**. 2011. 108 f. Dissertação (Mestrado em Física) - Instituto de Física, Universidade Federal de Mato Grosso, Cuiabá, 2011.

HALLIK, A. et al. Analysis of electrochemical impedance of polypyrrole|sulfate and polypyrrole|perchlorate films. **Synthetic Metals**, v. 156, n. 5/6, p. 488-494, 2006.

HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, n. 3B, p. 864-871, 1964.

HRATCHIAN, H. P. et al. QM:QM electronic embedding using Mulliken atomic charges: energies and analytic gradients in an ONIOM framework. **The Journal of Chemical Physics**, v. 128, n. 3, p. 034107/1-034107/11, 2008.

INTERNATIONAL ELECTROTECHNICAL COMMISSION. **IEC-68-2-30**: basic environmental testing procedures. Genève, 1980. 21 p.

JAFARI, H. et al. Electrochemical and theoretical studies of adsorption and corrosion inhibition of N,N'-Bis(2-hydroxyethoxyacetophenone)-2,2-dimethyl-1,2-propanediimine on low carbon steel (API 5L Grade B) in acidic solution. **Industrial Engineering Chemistry**, v. 52, n. 20, p. 6617-6632, 2013.

JAMROZ, M. H. Vibrational energy distribution analysis (VEDA): scopes and limitations. **Spectrochimica Acta, Part A**, v. 114, p. 220-230, 2013.

KATO, T. et al. Cross-sectional TEM observation of multilayer structure of a galvanized steel. **Thin Solid Films**, v. 319, n. 1/2, p. 132-139, 1998.

KIKUCHI, O. Systematic QSAR procedures with quantum chemical descriptors. **Quantitative Structure-Activity Relationships**, v. 6, n. 4, p. 179-184, 1987.

KONIDARIS, K. F. et al. Investigation of the zinc(ii)-benzoate-2-pyridinealdoxime reaction system. **Dalton Transactions**, v. 41, n. 13, p. 3797-3806, 2012.

KOOPMANS, T. Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms. **Physica**, v. 1, n. 1/6, p. 104-113, 1934.

LANG, N. D.; KOHN, W. Theory of metal surface: charge density and surface energy. **Physical Review B**, v. 1, n. 12, p. 4555-4568, 1970.

LARABI, L. et al. 2-Mercapto-1-methylimidazole as corrosion inhibitor for copper in hydrochloric acid. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 3, p. 1371-1378, 2006.

LEWARS, E. **Computational chemistry**: introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2003. 471 p.

LI, L. et al. Study on molecular structure, spectroscopic investigation (IR, Raman and NMR), vibrational assignments and HOMO–LUMO analysis of L-sodium folinate using DFT: a combined experimental and quantum chemical approach. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 120, p. 106-118, 2014.

LIN-VIEN, D. et al. **The handbook of infrared and raman characteristic frequencies of organic molecules**. San Diego: Academic Press, 1991. 503 p.

MACEDO, M. C. S. S. et al. Iron corrosion inhibition by imidazoles in 3.5% NaCl medium: experimental and theoretical results. **Journal Electrochemistry Society**, v. 159, n. 4, p. C160-C169, 2012.

MATCZAK, P. Performance of ONIOM in the investigations of tri-n-butyltin compounds. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1013, p. 7-14, 2013.

McKUBRE, M. C. H.; MacDONALD, D. D. The dissolution and passivation of zinc in concentrated aqueous hydroxide. **Journal Electrochemistry Society**, v. 128, n. 3, p. 524-530, 1981.

MIAO, W. et al. Pitting corrosion of Zn and Zn-Al coated steels in pH 2 to 12 NaCl solutions. **Journal Electrochemistry Society**, v. 154, n. 1, p. C7-C15, 2007.

MIE, G. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. **Annalen Der Physik**, v. 330, n. 3, p. 377-445, 1908.

MIEHLICH, B. et al. Results obtained with the correlation energy density functionals of becke and Lee, Yang and Parr. **Chemical Physics Letters**, v. 157, n. 3, p. 200-206, 1989.

MITNIK, D. G.; LUCERO, A. M. HF and DFT calculations of the molecular structure of isomeric thiadiazole dioxides. **Journal of Molecular Structure: Theochem**, v. 536, n. 1, p. 41-51, 2001.

MULLIKEN, R. S. Electronic population analysis on LCAO-MO molecular-wave functions. IV. Bonding and antibonding in LCAO and valence-bond theories. **Journal of Chemical Physics**, v. 23, p. 2343-2346, 1955.

MUSA, A. Y. et al. Quantum chemical studies on corrosion inhibition for series of thio compounds on mild steel in hydrochloric acid. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 18, n. 1, p. 551-555, 2012.

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

OBOT, I. B.; OBI-EGBEDI, N. O. Inhibitory effect and adsorption characteristics of 2,3-diaminonaphthalene at aluminum/hydrochloric acid interface: experimental and theoretical study. **Surface Review and Letters**, v. 15, n. 6, p. 903-910, 2008.

ORAZEM, M. E; TRIBOLLET, B. **Electrochemical impedance spectroscopy**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008. 560 p.

ORMELLESE, M. et al. A study of organic substances as inhibitors for chloride-induced corrosion in concrete. **Corrosion Science**, v. 51, n. 12, p. 2959-2968, 2009.

PARSONS, W. A. **Chemical treatment of sewage and industrial wastes**. Michigan: National Lime Association, 1965. 139 p.

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

PEREZ, N. **Electrochemistry and corrosion science**. Boston: Kluwer Academic, 2004. 362 p.

PEULON, S.; LINCOT, D. Mechanistic study of cathodic electrodeposition of zinc oxide and zinc hydroxychloride films from oxygenated aqueous zinc chloride solutions. **Journal Electrochemistry Society**, v. 145, n. 3, p. 864-874, 1998.

POPP, J. Shu-Lin Zhang: Raman spectroscopy and its application in nanostructures. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 404, n. 9, p. 2523-2524, 2012.

POURBAIX, M. **Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions**. 2nd ed. Houston: National Association of Corrosion Engineers, 1974. 644 p.

POWERS, R. W.; BREITER, M. W. Anodic dissolution and passivation of zinc in concentrated potassium hydroxide solutions. **Journal Electrochemistry Society**, v. 116, n. 6, p. 719-729, 1969.

PROGRAMAS computacionais para química quântica. In: WIKIPÉDIA: a enciclopédia livre. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Programas_computacionais_para_qu%C3%ADmica_qu%C3%A2ntica>. Acesso em: 03 ago. 2014.

QURAISHI, M. A.; BHARDWAJ, V.; RAWAT, J. Prevention of metallic corrosion by lauric hydrazide and its salts under vapor phase conditions. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 79, n. 6, p. 603-609, 2002.

RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. **Nature**, v. 121, p. 501-502, 1928.

RAMMELT, U.; KOEHLER, S.; REINHARD, G. Use of vapor phase corrosion inhibitors in packages for protecting mild steel against corrosion. **Corrosion Science**, v. 51, n. 4, p. 921-925, 2009.

RAMMELT, U.; KOEHLER, S.; REINHARD, G. Efficiency of vapor phase corrosion inhibitors for ferrous metals in neutral and alkaline solutions. **Corrosion**, v. 67, n. 4, p. 045001/1-045001/7, 2011.

RAMOS, A. L. D. Q. B. **Busca de descritores para modelagem quimiométrica de inibidores de corrosão**. 2005. 130 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.

RAPPE, A. K. et al. UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, n. 25, p. 10024-10035, 1992.

RASSOLOV, V. A. et al. 6-31G* basis set for atoms K through Zn. **Journal of Chemical Physics**, v. 109, n. 4, p. 1223-1229, 1998.

RASSOLOV, V. A. et al. 6-31G* basis set for third-row atoms. **Journal of Computational Chemistry**, v. 22, n. 9, p. 976-984, 2001.

ROZENFEL'D, I. L. **Corrosion inhibitors**. New York: McGraw-Hill, 1981. 372 p.

ROZENFEL'D, I. L.; PERSIANTSEVA, V. P. **Atmospheric corrosion inhibitors**. Moscow: Nauka, 1985. 278 p.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. 2. ed. São Paulo: Ed. Unesp, 2008. 276 p.

SASTRI, V. S. **Corrosion inhibitors principles and applications**. Michigan: John Wiley & Sons, 1998. 903 p.

SCHRADER, B. **Infrared and Raman spectroscopy**: methods and applications. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2008. 807 p.

SHIVAKUMAR, S. S.; MOHANA, K. N.; GURUDATT, D. M. Inhibition performance and adsorption behavior of *Spinacia oleracea* leaves extracts on mild steel corrosion in hydrochloric acid medium. **Chemical Science Transactions**, v. 2, n. 1, p. 163-175, 2013.

SILVA, C. F. P.; DUARTE, M. L. T. S.; FAUSTO, R. A concerted SCF-MO ab initio and vibrational spectroscopic study of the conformational isomerism in 2-aminoethanol. **Journal of Molecular Structure**, v. 482-483, p. 591-599, 1999.

SMEKAL, A. Zur quantentheorie der dispersion. **Naturwissenschaften**, v. 11, n. 43, p. 873-875, 1923.

STEWART, J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods. V. Modification of NDDO approximations and application to 70 elements. **Journal Molecular Modeling**, v. 13, p. 1173-1213, 2007.

SUBRAMANIAN, A. et al. Corrosion behavior of metals in SO₂ environment and its prevention by some volatile corrosion inhibitors. **Anti-Corrosion Methods Materials**, v. 46, n. 5, p. 346-348, 1999.

SZABO, A.; OSTLUND, N. **Modern quantum chemistry**: introduction to advanced electronic structure theory. New York: Dover, 1996.

TADA, E.; SUGAWARA, K.; KANEKO, H. Distribution of pH during galvanic corrosion of a Zn/steel couple. **Electrochimica Acta**, v. 49, n. 7, p. 1019-1026, 2004.

TAN, Y. J.; BAILEY, S.; KINSELLA, B. An investigation of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical impedance spectroscopy (EIS). **Corrosion Science**, v. 38, n. 9, p. 1545-1561, 1996.

TAVARES, L. C. QSAR: a abordagem de Hansch. **Química Nova**, v. 27, p. 631-639, 2004

THOMAS, P. (Ed.). **Simulation of industrial processes for control engineers**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1999. 390 p.

THOMAS, S. et al. Corrosion of zinc as a function of pH. **Corrosion**, v. 68, n. 1, p. 015009/1-015009/9, 2012.

VREVEN, T.; MOROKUMA, K. Hybrid methods: ONIOM(QM:MM) and QM/MM. In: DAVID, C. S. (Ed.). **Annual reports in computational chemistry**. Oxford: Elsevier, 2006. v. 2, chap. 3, p. 35-51.

VUORINEN, E.; KALMAN, E.; FOCKE, W. Introduction to vapor phase corrosion inhibitors in metal packaging. **Surface engineering**, v. 20, n. 4, p. 281-284, 2004.

WEST, J. M. **Electrodeposition and corrosion processes**. Michigan: Van Nostrand Reinhold, 1970. 206 p.

WÖLL, C. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. **Progress in Surface Science**, v. 82, n. 2/3, p. 55-120, 2007.

XU, S. et al. Water clusters on graphite: methodology for quantum chemical a priori prediction of reaction rate constants. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n. 42, p. 9563-9572, 2005.

YOUNG, D. C. **Computational chemistry**: a practical guide for applying techniques to real-world problems. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001. 370 p.

ZHANG, D.-Q.; GAO, L.-X.; ZHOU, G.-D. Self-assembled urea-amine compound as vapor phase corrosion inhibitor for mild steel. **Surface and Coatings Technology**, v. 204, n. 9/10, p. 1646-1650, 2010.

ZHANG, S. G. et al. QSAR study on N-containing corrosion inhibitors: quantum chemical approach assisted by topological index. **Journal of Molecular Structure: Theochem**, v. 732, n. 1/3, p. 173-182, 2005.

ZHELUDKEVICH, M. L. et al. Triazole and thiazole derivatives as corrosion inhibitors for AA2024 aluminium alloy. **Corrosion Science**, v. 47, n. 12, p. 3368-3383, 2005.

ZHOU, L. **Adsorption**: progress in fundamental and application research. Tianjin: World Scientific, 2006. 281 p.