

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

**DISSERTAÇÃO**

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA DE  
ENAMINOÉSTERES FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM MEIO ÁCIDO**

**MARIANA FALCÃO LOPES PRINCISVAL CARLOS**

**2017**



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

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA DE  
ENAMINOÉSTERES FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM MEIO ÁCIDO**

**MARIANA FALCÃO LOPES PRINCISVAL CARLOS**

*Sob a orientação da Professora*

**Dra. Aurea Echevarria Aznar Neves Lima**

*E Co-orientação da Doutora*

**Margareth Rose Lima Santos**

Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de **Mestre em Ciências**, no curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração Química Orgânica.

**Seropédica, RJ**

**Agosto, 2017**

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

MARIANA FALCÃO LOPES PRINCISVAL CARLOS

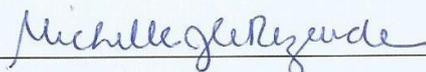
Dissertação submetida como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Química, no curso de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração Química Orgânica.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 16/08/2017



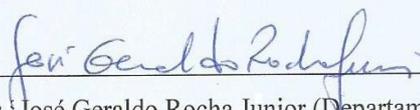
---

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



---

Prof.ª Dr.ª Michelle Jakeline Cunha Rezende (Instituto de Química – UFRJ)



---

Prof. Dr. José Geraldo Rocha Junior (Departamento de Química – UFRRJ)

F284s Falcão Lopes Princisval Carlos, Mariana, 1990-  
SÍNTESE E AVALIAÇÃO DA ATIVIDADE ANTICORROSIVA DE  
ENAMINOÉSTERES FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM MEIO  
ÁCIDO / Mariana Falcão Lopes Princisval Carlos. -  
2017.  
98 f.: il.

Orientadora: Aurea Echevarria.  
Coorientadora: Margareth Rose Lima Santos.  
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal  
Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em  
Química, 2017.

1. enaminoéster. 2. corrosão. 3. aço carbono. 4.  
técnicas eletroquímicas. I. Echevarria, Aurea , 1960-,  
orient. II. Rose Lima Santos, Margareth, 1967-,  
coorient. III Universidade Federal Rural do Rio de  
Janeiro. Programa de Pós Graduação em Química. IV. Título.

## AGRADECIMENTOS

À Deus por me proteger e me dar forças para continuar por esse árduo caminho.

A minha família por me incentivar, me apoiar em minhas decisões, por ser meu porto seguro e acreditar no meu potencial, principalmente meus pais e meu irmão.

Ao Danilo Ribeiro, por ser um ótimo companheiro, escutar minhas reclamações, aguentar meu mau humor e mesmo assim me transmitir calma e me incentivar sempre.

À professora Aurea pelos ensinamentos, orientação, paciência e por sempre estar disposta a escutar, desde as dúvidas referentes aos trabalhos até os problemas pessoais.

À minha co-orientadora Margareth pelos conselhos.

À todo o grupo de pesquisa NUSQUIMED, principalmente ao Arthur Valbon, por ter tido muita paciência e me ajudado, dando dicas, conselhos, passando artigos.

Aos meus amigos ruralinos, pelas noites de estudo, pelo sofrimento vivido e compartilhado, mas principalmente pelos momentos de felicidade e pelas risadas.

Aos meus companheiros de República, pelas noites de conversa, pelas trocas de experiência, pelas noites de comilança, pela ajuda nos momentos difíceis.

Aos meus amigos de sempre, por me apoiarem e estarem ao meu lado nos melhores e piores momentos.

Ao professor Marcelo Neves pela parceria e paciência.

Aos professores da UFRRJ pela minha formação.

## ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. EXEMPLOS DOS VOLUMES UTILIZADOS PARA A PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES DOS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS .....	29
TABELA 2. RENDIMENTOS E ÍNDICE DE REFRAÇÃO DA LUZ DOS ENAMINOÉSTERES DERIVADOS DA FENETILAMINA ( <b>EN1 – EN3</b> ) .....	34
TABELA 3. PRINCIPAIS REGIÕES DE ABSORÇÃO NO IV ( $\text{cm}^{-1}$ ) PARA OS ENAMINOÉSTERES DERIVADOS DA FENETILAMINA ( <b>EN1 – EN3</b> ).....	35
TABELA 4. PRINCIPAIS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS ( $\delta$ ), FEIÇÃO DO SINAL E CONSTANTE DE ACOPLAMENTO ( $J$ , Hz) PARA OS ENAMINOÉSTERES <b>EN1</b> , <b>EN2</b> E <b>EN3</b> NOS ESPECTROS DE RMN DE $^1\text{H}$ OBTIDOS EM $\text{CDCl}_3$ .....	36
TABELA 5. PRINCIPAIS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS ( $\delta$ ) PARA OS ENAMINOÉSTERES <b>EN1</b> , <b>EN2</b> E <b>EN3</b> NOS ESPECTROS DE RMN DE $^{13}\text{C}$ OBTIDOS EM $\text{CDCl}_3$ . .....	37
TABELA 6. RENDIMENTOS E ÍNDICE DE REFRAÇÃO DOS ENAMINOÉSTERES DERIVADOS DA ANILINA ( <b>EN4, EN5</b> E <b>EN6</b> ).....	37
TABELA 7. PRINCIPAIS REGIÕES DE ABSORÇÃO NO IV ( $\text{cm}^{-1}$ ) PARA OS ENAMINOÉSTERES SINTETIZADOS DERIVADOS DA ANILINA( <b>EN4, EN5</b> E <b>EN6</b> ).....	38
TABELA 8. PRINCIPAIS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS ( $\delta$ ), FEIÇÃO DO SINAL E CONSTANTE DE ACOPLAMENTO ( $J$ , Hz) PARA OS ENAMINOÉSTERES SINTETIZADOS A PARTIR DA ANILINA E SEUS DERIVADOS NOS ESPECTROS DE RMN DE $^1\text{H}$ OBTIDOS EM $\text{CDCl}_3$ .....	39
TABELA 9. PRINCIPAIS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS ( $\delta$ ) PARA OS ENAMINOÉSTERES SINTETIZADOS A PARTIR DA ANILINA E SEUS DERIVADOS NOS ESPECTROS DE RMN DE $^{13}\text{C}$ OBTIDOS EM $\text{CDCl}_3$ . .....	40
TABELA 10. PRINCIPAIS REGIÕES DE ABSORÇÃO NO IV ( $\text{cm}^{-1}$ ) PARA O <b>EN7</b> , ENAMINOÉSTER SINTETIZADO DERIVADO DA BENZILAMINA.....	41
TABELA 11. PRINCIPAIS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS ( $\delta$ ) DE $^1\text{H}$ , FEIÇÃO DO SINAL, CONSTANTE DE ACOPLAMENTO ( $J$ , Hz) E PRINCIPAIS DESLOCAMENTOS QUÍMICOS ( $\delta$ ) DE $^{13}\text{C}$ PARA O <b>EN7</b> , ENAMINOÉSTER SINTETIZADO A PARTIR DA BENZILAMINA, OBTIDO EM $\text{CDCl}_3$ . 42	42
TABELA 12. PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS OBTIDOS ATRAVÉS DOS ENSAIOS DE EIE PARA OS <b>EN1</b> E <b>EN2</b> EM MEIO DE $\text{HCl}$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ EM AÇO CARBONO AISI 1020. ....	48

TABELA 13. PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS OBTIDOS ATRAVÉS DOS ENSAIOS DE EIE PARA OS ENAMINOÉSTERES DERIVADOS DA ANILINA EM MEIO DE HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> EM AÇO CARBONO AISI 1020.....	53
TABELA 14. PARÂMETROS ELETROQUÍMICOS OBTIDOS ATRAVÉS DOS ENSAIOS DE EIE PARA O ENAMINOÉSTER <b>EN7</b> DERIVADO DA BENZILAMINA EM MEIO DE HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> EM AÇO CARBONO AISI 1020.....	55
TABELA 15. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RPL PARA O <b>EN1</b> E <b>EN2</b> EM AÇO CARBONO AISI 1020 EM MEIO DE HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> . .....	61
TABELA 16. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RPL PARA <b>EN4</b> , <b>EN5</b> E <b>EN6</b> EM AÇO CARBONO AISI 1020 EM MEIO DE HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> . .....	62
TABELA 17. RESULTADOS DOS ENSAIOS DE RPL PARA <b>EN7</b> EM AÇO CARBONO AISI 1020 EM MEIO DE HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> . .....	63
TABELA 18. VALORES DE INCLINAÇÃO, COEFICIENTES DE CORRELAÇÃO, K <sub>ADS</sub> E ΔG <sup>0</sup> <sub>ADS</sub> , OBTIDOS ATRAVÉS DAS ISOTERMAS DE LANGMUIR E LANGMUIR MODIFICADA, PARA OS COMPOSTOS <b>EN1 – EN7</b> .....	65
TABELA 19. RESULTADOS DA PERDA DE MASSA DO AÇO CARBONO NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DO INIBIDOR <b>EN1</b> .....	66
TABELA 20. PARÂMETROS TEÓRICOS CALCULADOS PELO MÉTODO SEMI-EMPÍRICO PM6 PARA AS SÉRIES DE ENAMINOÉSTERES SINTETIZADOS. ....	67
TABELA 21. PARÂMETROS TEÓRICOS UTILIZANDO O MÉTODO SEMI-EMPÍRICO PM3 PARA AS SÉRIES DE ENAMINOÉSTERES SINTETIZADOS.....	68
TABELA 22. VALORES DOS MOMENTOS DIPOLARES OBTIDOS POR CÁLCULO SEMI-EMPÍRICO (PM3) PARA AS SÉRIES DE ENAMINOÉSTERES SINTETIZADOS. ....	69

## ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. ILUSTRAÇÃO ESQUEMÁTICA DE DOIS METAIS A E B IMERSOS EM UMA SOLUÇÃO (RAMATHAN, 2016).....	1
FIGURA 2. REAÇÕES ELETROQUÍMICAS DA CORROSÃO EM DIFERENTES MEIOS (MOURA, 2009).....	2
FIGURA 3. ESQUEMA TÍPICO PARA MEDIDA DE IMPEDÂNCIA ELETROQUÍMICA (GOULART, <i>ET AL.</i> , 2013).....	4
FIGURA 4. REPRESENTAÇÃO DO GRÁFICO DE NYQUIST DOS VALORES DE IMPEDÂNCIA DE UM PROCESSO CORROSIVO (SANTOS, 2013).....	5
FIGURA 5. DIAGRAMA DE BODE REPRESENTANDO A IMPEDÂNCIA (MÓDULO E ÂNGULO DE FASE) DE UM SISTEMA ELETROQUÍMICO DE CORROSÃO EM FUNÇÃO DA FREQUÊNCIA ANGULAR (ADAPTADO DE CARBAJO, 2016). ....	5
FIGURA 6. ESQUEMA DE UM POTENCIOSTATO (WOLYNEC, 2003). ....	6
FIGURA 7. CURVAS DE POLARIZAÇÃO POTENCIODINÂMICA, ANÓDICA E CATÓDICA, E EXTRAPOLAÇÃO DAS RETAS DE TAFEL PARA DETERMINAÇÃO DO VALOR DA TAXA DE CORROSÃO (MENNUCCI, 2006).....	7
FIGURA 8. CURVA DE POLARIZAÇÃO EM PRESENÇA DE INIBIDOR CATÓDICO (ADAPTADO DE SASTRI <i>ET AL.</i> , 2007).....	12
FIGURA 9. MODIFICAÇÃO DO POTENCIAL E DA CORRENTE DE CORROSÃO NA (A) PRESENÇA DE UM INIBIDOR ANÓDICO E (B) NA AUSÊNCIA DELE. ONDE A1 É POTENCIAL DE CORROSÃO E C É A CORRENTE (ADAPTADO DE CRUZ <i>ET AL.</i> , 2017). ....	13
FIGURA 10. ESQUEMA DA REAÇÃO DE SÍNTESE UTILIZANDO O LÍQUIDO IÔNICO [HBIM]BF <sub>4</sub> (ADAPTADO DE GHOLAP <i>ET AL.</i> , 2006).....	15

FIGURA 11. ESQUEMA DA REAÇÃO DE SÍNTESE DE ENAMINOÉSTERES UTILIZANDO O CLORETO DE SÍLICA COMO CATALISADOR (ADAPTADO DE GHOLAP, <i>ET AL.</i> , 2006).....	15
FIGURA 12. ESQUEMA DA REAÇÃO DE SÍNTESE DE ENAMINOÉSTERES UTILIZANDO O TRIFLATO DE ESCÂNDIO COMO CATALISADOR (ADAPTADO DE YADAV <i>ET AL.</i> , 2006).....	16
FIGURA 13. ESQUEMA DA SÍNTESE DE ENAMINOÉSTERES VIA REAÇÃO DE REFORMATSKY (ADAPTADO DE KE <i>ET AL.</i> , 2009).....	16
FIGURA 14. ESQUEMA DA SÍNTESE DE B-ENAMINOÉSTERES E B-CETONAS (ADAPTADO DE LASKAR <i>ET AL.</i> 2013).....	16
FIGURA 15. FOTO DO EQUIPAMENTO ISOLERA FOUR DA BIOTAGE. (A) RECIPIENTE PARA SOLVENTES, (B) LINHA, (C) COLUNA DE SÍLICA SNAP ULTRA 25 G, (D) DISPLAY E (E) COLETOR DE FRAÇÕES.....	26
FIGURA 16. GRADIENTE DE CONCENTRAÇÃO E VOLUMES UTILIZADOS PARA PURIFICAÇÃO DOS ENAMINOÉSTERES UTILIZANDO O SISTEMA ISOLERA.....	27
FIGURA 17. ELETRODOS UTILIZADOS PARA OS ENSAIOS ELETROQUÍMICOS, ELETRODOS DE REFERÊNCIA (I), ELETRODO AUXILIAR (II) E ELETRODO DE TRABALHO (III) (FOTOGRAFIA OBTIDA POR C. FRAUCHES-SANTOS). .....	27
FIGURA 18. ESQUEMA DAS PLACAS DE AÇO CARBONO SUBMERSAS. ....	30
FIGURA 19. ESQUEMA SIMPLIFICADO DA SÍNTESE DOS ENAMINOÉSTERES. ....	32
FIGURA 20. PROPOSTA DE MECANISMO UTILIZANDO A ANILINA COMO EXEMPLO. ....	33
FIGURA 21. EXEMPLO DE GRÁFICO OBTIDO NO SISTEMA ISOLERA.....	43
FIGURA 22. DIAGRAMA DE NYQUIST OBTIDO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE <b>EN1</b> , FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> . .....	44

FIGURA 23. DIAGRAMA DE NYQUIST OBTIDO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE <b>EN2</b> , FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> .....	45
FIGURA 24. CIRCUITO EQUIVALENTE AJUSTADO AS CURVAS DE EIE DOS COMPOSTOS <b>EN1</b> E <b>EN2</b> . .....	45
FIGURA 25. DIAGRAMA DE BODE OBTIDO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE <b>EN1</b> , FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> .....	46
FIGURA 26. DIAGRAMA DE BODE OBTIDO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE <b>EN2</b> , FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> .....	46
FIGURA 27. DIAGRAMA DE NYQUIST OBTIDO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE <b>EN4</b> , FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> .....	49
FIGURA 28. DIAGRAMA DE NYQUIST OBTIDO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE <b>EN5</b> , FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> .....	50
FIGURA 29. DIAGRAMA DE NYQUIST OBTIDO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE <b>EN6</b> , FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> .....	50
FIGURA 30. CIRCUITO EQUIVALENTE AJUSTADO AS CURVAS DE EIE DOS COMPOSTOS <b>EN4</b> , <b>EN5</b> E <b>EN6</b> . .....	50
FIGURA 31. DIAGRAMA DE BODE OBTIDO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE <b>EN4</b> , FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> .....	51
FIGURA 32. DIAGRAMA DE BODE OBTIDO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE <b>EN5</b> , FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> .....	51
FIGURA 33. DIAGRAMA DE BODE OBTIDO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE <b>EN6</b> , FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> .....	52

FIGURA 34. DIAGRAMA DE NYQUIST OBTIDO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE <b>EN7</b> , FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> .....	54
FIGURA 35. CIRCUITO EQUIVALENTE AJUSTADO AS CURVAS DE EIE DOS COMPOSTOS <b>EN7</b> . .....	54
FIGURA 36. DIAGRAMA DE BODE OBTIDO NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE <b>EN7</b> , FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> .....	55
FIGURA 37. CURVAS DE POLARIZAÇÃO OBTIDA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE <b>EN1</b> , FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> .....	56
FIGURA 38. CURVAS DE POLARIZAÇÃO OBTIDA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE <b>EN2</b> , FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> .....	57
FIGURA 39. CURVAS DE POLARIZAÇÃO OBTIDA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE <b>EN4</b> , FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> .....	58
FIGURA 40. CURVAS DE POLARIZAÇÃO OBTIDA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE <b>EN5</b> , FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> .....	58
FIGURA 41. CURVAS DE POLARIZAÇÃO OBTIDA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE <b>EN6</b> , FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> .....	58
FIGURA 42. CURVAS DE POLARIZAÇÃO OBTIDA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE <b>EN7</b> , FRENTE A AÇO CARBONO AISI 1020 EM HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> .....	59
FIGURA 43. ISOTERMAS DE LANGMUIR ( <b>EN1</b> ) E LANGMUIR MODIFICADA ( <b>EN2, EN4-EN7</b> ) PARA OS ENAMINOÉSTERES EM SUPERFÍCIE DE AÇO CARBONO AISI 1020 NA PRESENÇA DE HCL 0,5 MOL L <sup>-1</sup> .....	65

FIGURA 44. CONFORMAÇÕES MAIS ESTÁVEIS OBTIDAS POR CÁLCULO SEMI-EMPÍRICO (HAMILTONIANO PM3) PARA OS ENAMINOÉSTER SINTETIZADOS. ....70

FIGURA 45. MEV (2.000x) DO AÇO CARBONO IMERSO EM HCL 0,5 MOL L<sup>-1</sup> NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DO INIBIDOR **EN1**, RESPECTIVAMENTE. ....71

## ÍNDICE DE ANEXO

ANEXO 7.1. ESPECTRO DE IV DO <b>EN1</b> .....	78
ANEXO 7.2. ESPECTRO DE RMN $^1\text{H}$ DO <b>EN1</b> .....	79
ANEXO 7.3. ESPECTRO DE RMN $^{13}\text{C}$ DO <b>EN1</b> .....	80
ANEXO 7.4. ESPECTRO DE IV DO <b>EN2</b> .....	80
ANEXO 7.5. ESPECTRO DE RMN $^1\text{H}$ DO <b>EN2</b> .....	81
ANEXO 7.6. ESPECTRO DE RMN $^{13}\text{C}$ DO <b>EN2</b> .....	82
ANEXO 7.7. ESPECTRO DE IV DO <b>EN3</b> .....	83
ANEXO 7.8. ESPECTRO DE RMN $^1\text{H}$ DO <b>EN3</b> .....	84
ANEXO 7.9. ESPECTRO DE RMN $^{13}\text{C}$ DO <b>EN3</b> .....	85
ANEXO 7.10. ESPECTRO DE IV DO <b>EN4</b> .....	86
ANEXO 7.11. ESPECTRO DE RMN $^1\text{H}$ DO <b>EN4</b> .....	87
ANEXO 7.12. ESPECTRO DE RMN $^{13}\text{C}$ DO <b>EN4</b> .....	88
ANEXO 7.13.ESPECTRO DE IV DO <b>EN5</b> .....	89
ANEXO 7.14.ESPECTRO DE RMN $^1\text{H}$ DO <b>EN5</b> .....	90
ANEXO 7.15. ESPECTRO DE RMN $^{13}\text{C}$ DO <b>EN5</b> .....	92

ANEXO 7.16. ESPECTRO DE IV DO <b>EN6</b> .....	93
ANEXO 7.17. ESPECTRO DE RMN <sup>1</sup> H DO <b>EN6</b> .....	94
ANEXO 7.18. ESPECTRO DE RMN <sup>13</sup> C DO <b>EN6</b> .....	95
ANEXO 7.19. ESPECTRO DE IV DO <b>EN7</b> .....	96
ANEXO 7.20. ESPECTRO DE RMN <sup>1</sup> H DO <b>EN7</b> .....	97
ANEXO 7.21. ESPECTRO DE RMN <sup>13</sup> C DO <b>EN7</b> .....	98

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

$b_a$	Coeficiente anódico de Tafel
$b_c$	Coeficiente catódico de Tafel
$\text{CDCl}_3$	Clorofórmio Deuterado
CE	Contra-eletrodo
$C_{dl}$	Capacitância de dupla camada
$d$	Dupleto
$E$	Potencial de eletrodo
$E_{corr}$	Potencial de corrosão
$E_{HOMO}$	Energia do homo
$E_I$	Eficiência de inibição
$E_{LUMO}$	Energia do lumo
ER	Eletrodo de referênci
ET	Eletrodo de trabalho
EIE	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
$f_{max}$	Ângulo de fase máximo
HOMO	Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia
$I$	Corrente
$i$	Densidade de corrente
$i_a$	Densidade de corrente anódica
$i_c$	Densidade de corrente catódica
$i_{corr}$	Densidade de corrente de corrosão
IV	Infravermelho
$K_{ads}$	Constante de Adsorção
LUMO	Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia
$m$	Multiplete
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
m	Massa perdida na presença do inibidor

$m_0$	Massa perdida na ausência do inibidor
$\eta\%$	Eficiência de inibição
$\eta_{EIE}$	Eficiência de inibição de EIE
$\eta_{RPL}$	Eficiência de inibição de RPL
$\eta_p$	Índice de Refração
<b>OCP</b>	Potencial de circuito aberto
<b>PP</b>	Polarização Potênciodina
$R_{ct}$	Resistência a Transferência de Carga
$R_{ct}^0$	Resistência a Transferência de Carga do Branco
$R_p$	Resistência de Polarização
$R_p^0$	Resistência de Polarização do Branco
<b>RPL</b>	Resistência a Polarização Linear
<b>RMN <math>^1H</math></b>	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
<b>RMN <math>^{13}C</math></b>	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono 13
<b>s</b>	Simpleto
<b>t</b>	Tripleto
$w_{max}$	Frequência angular
<b>Z'</b>	Componente real da impedância
<b>Z''</b>	Componente imaginário da impedância
$Z_{im}$	Componente imaginária
<b><math>\Delta G_{ads}</math></b>	Variação da Energia Livre de Gibbs de Adsorção
$\mu$	Momento dipolo
$\delta$	Deslocamento químico
$\theta$	Grau de cobertura do inibidor

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>1.1. A corrosão</b> .....	<b>1</b>
<b>1.2. Técnicas para a avaliação da atividade anticorrosiva</b> .....	<b>4</b>
1.2.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	4
1.2.2. Polarização Potenciodinâmica (PP).....	6
1.2.3. Resistência a Polarização Linear (RPL) .....	7
1.2.4. Perda de Massa .....	8
1.2.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	9
<b>1.3. Técnicas de inibição de corrosão</b> .....	<b>10</b>
<b>1.4. Enaminoésteres como inibidores de corrosão</b> .....	<b>14</b>
1.4.1. Síntese de enaminoésteres .....	15
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>18</b>
<b>2.1. Objetivo geral</b> .....	<b>18</b>
<b>2.2. Objetivos específicos</b> .....	<b>18</b>
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>20</b>
<b>3.1. Equipamentos</b> .....	<b>20</b>
<b>3.2. Reagentes e solventes</b> .....	<b>20</b>
<b>3.3. Síntese dos enaminoésteres</b> .....	<b>20</b>
3.3.1. Síntese dos enaminoésteres derivados da fenetilamina, anilina e benzilamina .....	20
3.3.2. Síntese do enaminoéster derivado da dopamina (EN3) .....	25

<b>3.4. Purificação dos Produtos</b> .....	<b>26</b>
<b>3.5. Ensaio Eletroquímico</b> .....	<b>27</b>
3.5.1. Preparo das soluções .....	28
3.5.2. Ensaio de Impedância Eletroquímica (EIE).....	29
3.5.3. Ensaio de Resistência de Polarização Linear (RPL).....	29
3.5.4. Ensaio de Polarização Potenciodinâmica (PP) .....	30
<b>3.6. Ensaio de Perda de Massa</b> .....	<b>30</b>
<b>3.7. Modelagem Molecular</b> .....	<b>30</b>
<b>3.8. MEV</b> .....	<b>31</b>
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>32</b>
<b>4.1. Síntese dos fenetil-enaminoésteres</b> .....	<b>32</b>
4.1.1. Síntese e caracterização dos derivados da fenetilamina (EN1, EN2 e EN3).....	34
4.1.2. Síntese e caracterização dos derivados da anilina (EN4, EN5 e EN6) .....	37
4.1.3. Síntese do derivado da benzilamina (EN7).....	40
<b>4.2. Purificação dos Produtos</b> .....	<b>42</b>
<b>4.3. Ensaio Eletroquímico</b> .....	<b>43</b>
4.3.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) .....	43
4.3.1.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica dos derivados da fenetilamina (EN1 e EN2) .....	43
4.3.1.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica dos derivados da anilina (EN4, EN5 e EN6) .....	49

4.3.1.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do derivado da benzilamina (EN7) .....	54
4.3.2. Polarização Potenciodinâmica (PP).....	56
4.3.2.1. Polarização Potenciodinâmica dos derivados da fenetilamina (EN1, EN2).....	56
4.3.2.2. Polarização Potenciodinâmica dos derivados da anilina (EN4, EN5 e EN6).....	57
4.3.2.3. Polarização Potenciodinâmica do derivado da benzilamina (EN7)	59
4.3.3. Resistência a Polarização Linear (RPL) .....	60
4.3.3.1. Resistência a Polarização Linear dos derivados da fenetilamina (EN1 e EN2).....	60
4.3.3.2. Resistência a Polarização Linear dos derivados da anilina (EN4, EN5 e EN6).....	61
4.3.3.3. Resistência a Polarização Linear do derivado da benzilamina (EN7) .....	63
<b>4.4. Fenômenos de adsorção dos enaminoésteres sintetizados .....</b>	<b>63</b>
<b>4.5. Perda de Massa .....</b>	<b>66</b>
<b>4.6. Modelagem Molecular .....</b>	<b>67</b>
<b>4.7. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>71</b>
<b>5. CONCLUSÕES .....</b>	<b>72</b>
<b>6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>73</b>
<b>7. ANEXOS .....</b>	<b>77</b>

## RESUMO

Nesta dissertação, foram sintetizados sete enaminoésteres, divididos em três séries de acordo com a amina de partida, sendo a série A derivada da fenetilamina, a série B da anilina e, por último, a série C derivada da benzilamina. A síntese ocorreu de duas formas, sendo a primeira através da reação do acetoacetato de etila na presença da amina correspondente em etanol como solvente, na presença de ácido *p*-toluenossulfônico e, a segunda, a amina na presença de trietilamina e metanol como solvente, ambas em agitação magnética à temperatura ambiente. Os compostos foram obtidos em forma de óleo, com alto grau de pureza, sendo necessária para alguns compostos a separação via cromatografia flash em acetato de etila/hexano, os rendimentos variaram na faixa de 70-93%. Os compostos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas de Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , além de índice de refração.

Seis dos sete compostos sintetizados foram avaliados por técnicas eletroquímicas de Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Polarização Potenciodinâmica e Resistência a Polarização Linear e, por ensaio de perda de massa, quanto à ação como inibidores de corrosão frente a aço carbono AISI 1020 em solução de HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Modelagem Molecular foi utilizada para melhor visualização das estruturas moleculares dos enaminoésteres sintetizados e, posterior, correlação das eficiências de inibição encontradas. Os parâmetros teóricos como a energia dos orbitais de fronteiras simétricos e momento dipolar foram calculados e, apenas os valores de momento dipolar correlacionaram com os resultados experimentais da eficiência anticorrosiva.

De forma geral, os enaminoésteres apresentaram boa eficiência anticorrosiva, com exceção do composto derivado da hidróxianilina (**EN6**). Todos apresentaram eficiência de inibição à corrosão com características de inibidores mistos. Porém, os compostos que não apresentaram substituintes e os que contêm grupo doador de elétrons ( $\text{OCH}_3$ ) se destacaram como inibidores mais eficientes, dando destaque ao composto **EN1**, que apresentou eficiência de 92% de inibição da corrosão, pela técnica de Resistência a Polarização Potenciodinâmica e 98% pela técnica de perda de massa após 24 h de imersão.

A eficiência se mostrou dependente da concentração nos compostos sintetizados, ou seja, a eficiência de inibição da corrosão aumentou com o aumento da concentração dos inibidores. Os fenômenos de adsorção dos compostos estudados, apenas o **EN1** obedece à isoterma de Langmuir e os restantes a Langmuir modificada.

Com isso, os enaminoésteres sintetizados, especialmente os não substituídos, podem ser considerados como promissores agentes inibidores da corrosão para o aço carbono AISI 1020 em meio ácido.

**Palavras-chave:** inibidores de corrosão, enaminoéster, aço carbono.

## ABSTRACT

In this work, seven enaminoesters were synthesized, divided into three series depending on the starting amine, the series A is derived from phenethylamine, the series B of aniline and, finally, the series C derived from benzylamine. The synthesis occurred in two ways, the first being through the reaction of the ethyl acetoacetate in the presence of the corresponding amine in ethanol as solvent in the presence of p-toluenesulfonic acid and the second the amine in the presence of triethylamine and methanol as solvent, both in magnetic stirring at room temperature. The compounds were obtained as oil, with a high purity, and for some compounds separation via flash chromatography in ethyl acetate / hexane was required, yields ranging from 70-93%. The compounds were characterized by spectroscopic techniques such as Infrared and Nuclear Magnetic Resonance  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$ , in addition to the refractive index.

Six of the seven compounds synthesized were evaluated using electrochemical techniques of Impedance Spectroscopy Electrochemistry, Potentiodynamic Polarization and Resistance to Linear Polarization and the mass loss technique, as to the action as inhibitors of corrosion against AISI 1020 carbon steel in  $0.5 \text{ mol L}^{-1}$  HCl.

The Molecular Modeling technique was used to better visualize the structures of the synthesized enaminoesters and, later, correlation of the inhibition efficiencies found. The theoretical parameters such as the energy of the orbitals of symmetrical boundaries and dipole moment with the results corrosion efficiency were also evaluated.

In general, the enaminoesters showed good corrosion efficiency, excess by the compound derived from hydroxylaniline. All presented corrosion inhibition efficiency with mixed inhibitor characteristics. However, the compounds that did not present substituents and those that contain electron donor group (OCH<sub>3</sub>) stood out as inhibitors, highlighting the compound EN1, which presented efficiency of 92% of inhibition of the corrosion by the technique of Resistance to Polarization Potentiodynamics and 98% by the technique of mass loss after 24h of immersion.

The efficiency was shown to be dependent on the concentration in the synthesized compounds, that is, the corrosion inhibition efficiency increases with

increasing inhibitor concentration, and that the adsorption phenomena of the compounds studied obey the Langmuir isotherm.

Thus, the synthesized, especially the not substituted, enaminoesters can be considered as promising corrosion inhibiting agents for acidic AISI 1020 carbon steel.

**Keywords:** corrosion inhibitors, enaminoester, carbon steel.

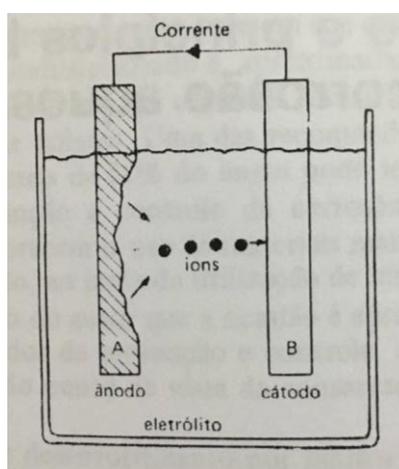
# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1. A corrosão

Corrosão pode ser definida como a deterioração de um material, geralmente metálico, por ação física, química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos. Sendo a corrosão, em geral, um processo espontâneo, está constantemente transformando os materiais metálicos de modo que a durabilidade e desempenho dos mesmos deixam de satisfazer aos fins a que se destinam. A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o meio em que se encontra leva a alterações prejudiciais e indesejáveis, sofridas pelo material, tais como: desgaste, transformações químicas ou modificações estruturais, tornando o material inadequado para o uso (GENTIL, 2012).

A corrosão pode de um modo geral, ser classificada como corrosão seca ou corrosão aquosa. O fenômeno essencial de corrosão é o mesmo para todos os metais e ligas, diferindo apenas em grau, mas não em natureza.

Atualmente, assume-se que, em praticamente todos os casos de corrosão aquosa, a reação é essencialmente de natureza eletroquímica, isso significa que há fluxo de eletricidade de uma área do metal para outra, através da solução aquosa. A Figura 1 mostra esquematicamente dois metais, A e B, onde o metal A é o anodo e o B o catodo, o anodo refere-se ao metal que corrói, ou a região onde a corrente deixa o metal e o catodo é o metal para onde a corrente se dirige (RAMANATHAN, 2004).



**Figura 1.** Ilustração esquemática de dois metais A e B imersos em uma solução (RAMANATHAN, 2004).

Durante a corrosão, há essencialmente dois tipos de reações ocorrendo: a reação anódica (que ocorre no anodo) e a reação catódica (ocorre no catodo).

Quando ocorre a corrosão aquosa, há a formação de íons metálicos e liberação de elétrons na região do anodo, onde se dá a oxidação ou corrosão ou deterioração do metal. Simultaneamente, na região do catodo, há o consumo de todos os elétrons e redução dos íons do eletrólito, isto é, a neutralização dos íons hidrogênios ou formação dos íons carregados negativamente, como mostra a Figura 2. (RAMANATHAN, 2004).



**Figura 2.** Reações eletroquímicas da corrosão em diferentes meios (MOURA, 2009).

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

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

As perdas através da corrosão podem ser diretas ou indiretas. São perdas diretas os custos de substituição das peças ou equipamentos que sofreram corrosão, incluindo-se energia e mão de obra e os custos e a manutenção dos processos de proteção (proteção catódica, recobrimentos, pinturas, etc.). Como

exemplos de perdas indiretas pode-se citar as paralisações acidentais para substituição de tubos corroídos; perda do produto, como perda de óleo, água, gás e soluções através das tubulações corroídas; perda de eficiência como, por exemplo, produtos de corrosão em trocadores de calor; incrustações nas superfícies de aquecimento das caldeiras, ocasionando assim, um maior consumo de combustível; entupimento ou perda de carga em tubulações de água, gerando um maior custo com bombeamento devido à deposição de produtos de corrosão; contaminação de produtos causada pelos resíduos de corrosão (GENTIL, 2012).

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

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

O aço carbono é muito utilizado em diversos segmentos industriais, por ser de fácil manuseio e de custo atraente, quando comparado a materiais mais nobres. Na indústria petrolífera ele não é menos importante, pois está presente em refinarias, plataformas e navios. Porém, é um material susceptível a corrosão, quando exposto a um ambiente favorável como: ambientes úmidos, aerados, ácidos e/ou salinos. Com isso, muitas medidas são tomadas para que a corrosão seja inibida e, uma delas é a utilização de inibidores de corrosão (LI *et al.*, 2010).

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

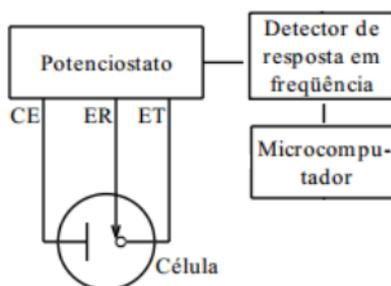
## 1.2. Técnicas para a avaliação da atividade anticorrosiva

Existem diversas técnicas que se mostram eficientes para caracterizar a atividade anticorrosiva, e para o estudo do mecanismo do processo anticorrosivo. Dentre elas, destacam-se as técnicas eletroquímicas como a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Polarização Potenciodinâmica (PP) e a Resistência a Polarização Linear (RPL), além das técnicas de: perda de massa, modelagem molecular e a microscopia eletrônica de varredura (MEV), também empregadas na avaliação da corrosão.

### 1.2.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

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

As medidas de impedância em sistemas eletroquímicos são feitas de acordo com o sistema mostrado na Figura 3.



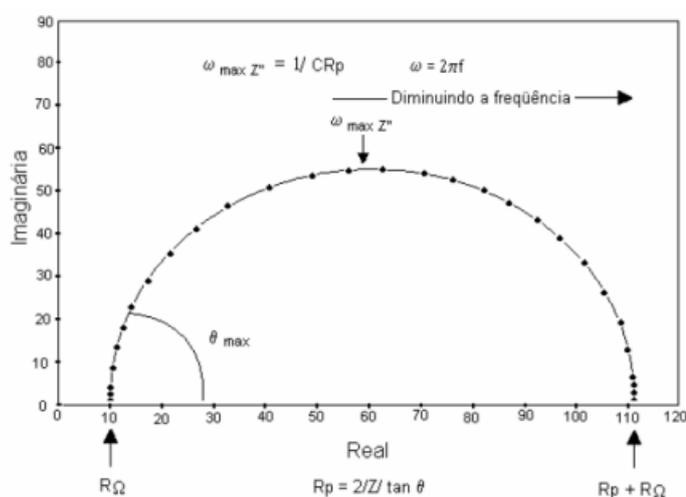
**Figura 3.** Esquema típico para medida de impedância eletroquímica (GOULART, *et al.*, 2013).

O método de impedância apresenta algumas vantagens em relação às técnicas de corrente contínua, como a possibilidade de estudar reações de corrosão e medir taxas de corrosão em meios de baixa condutividade. Uma das aplicações de maior sucesso é na avaliação do comportamento frente à corrosão de revestimentos poliméricos, sendo muito utilizada, neste âmbito, por fabricantes de automóveis, companhias siderúrgicas e fabricantes de tintas na avaliação do desempenho de sistemas de pintura sobre o aço. Uma das limitações é que esta técnica determina

somente a resistência de polarização. As tangentes de Tafel ( $b_a$  e  $b_c$ ) têm que ser determinados através de outro método (WOLYNEC, 2003).

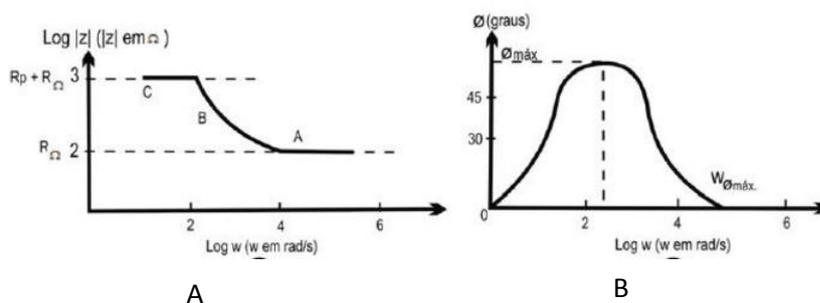
Existem diversas representações gráficas para os dados obtidos através desse método eletroquímico dentre elas podem ser citados os gráficos de Nyquist e de Bode.

O diagrama de Nyquist (Figura 4) apresenta o componente imaginário da impedância ( $Z''$ ) contra o componente real da impedância ( $Z'$ ), tendo as frequências ( $\omega$ ) como parâmetros (SANTOS, 2013).



**Figura 4.** Representação do gráfico de Nyquist dos valores de impedância de um processo corrosivo (SANTOS, 2013).

Já o diagrama de Bode fornece uma exposição conveniente das respostas características em frequência de um modelo de função de transferência, como visto na Figura 5 (CARBAJO, 2016).



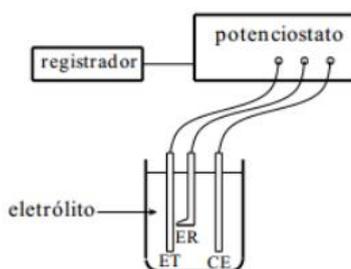
**Figura 5.** Diagrama de Bode representando a impedância (módulo e ângulo de fase) de um sistema eletroquímico de corrosão em função da frequência angular (adaptado de CARBAJO, 2016).

Nas figuras,  $f_{\max}$  é o ângulo de fase máximo da impedância do sistema,  $\omega_{f_{\max}}$  é a frequência angular correspondente ao  $f_{\max}$  e  $|Z|$  é o módulo de impedância correspondente ao  $f_{\max}$ .

No diagrama de Bode distingue-se claramente a região de alta frequência (Figura 5A, região A), caracterizada pela presença de películas de passivação e outros tipos de revestimento sobre a armadura, a região de frequência média (Figura 5A, região B), que reflete a mudança de condutividade elétrica do revestimento durante exposição em meio corrosivo e, finalmente, a região de baixa frequência (Figura 5A, região C), onde a reação de corrosão na interface metal/revestimento pode ser estudada (CARBAJO, 2016; RIBEIRO *et al.*, 2015).

### 1.2.2. Polarização Potenciodinâmica (PP)

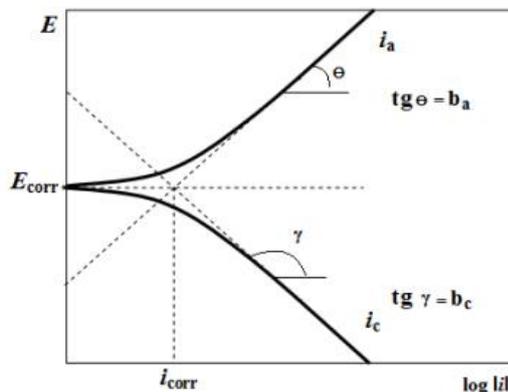
O conhecimento do comportamento eletroquímico de um metal em um potencial de eletrodo diferente do potencial de corrosão é de interesse tanto prático quanto teórico. Para impor experimentalmente a um eletrodo um potencial de eletrodo diferente do de corrosão é necessário fazer uso de um equipamento eletrônico denominado potenciostato, através do qual é possível medir a corrente ( $I$ ) resultante da polarização e registrá-la em função do potencial, por meio de um computador, como mostra a Figura 6. Assim, podem-se obter as curvas de polarização experimentais, que representam a relação entre o potencial de eletrodo aplicado e a corrente correspondente medida no potenciostato (WOLYNEC, 2003).



**Figura 6.** Esquema de um potenciostato (WOLYNEC, 2003).

As curvas de polarização devem ser representadas em um gráfico  $E \times \log |I|$ , para facilitar a obtenção da densidade de corrente de corrosão ( $i_{\text{corr}}$ ), determinada

através da extrapolação da reta de Tafel até o potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ) (MENNUCCI, 2006), como mostra a Figura 7.



**Figura 7.** Curvas de polarização potenciodinâmica, anódica e catódica, e extrapolação das retas de Tafel para determinação do valor da taxa de corrosão (MENNUCCI, 2006).

A técnica de polarização consiste na aplicação de sobretensões em relação ao potencial de corrosão ( $E_{corr}$ ), exercendo-se assim uma polarização nesse metal. Na polarização potenciodinâmica varia-se, continuamente, o potencial de eletrodo  $E$ , e registra-se a variação de corrente (WOLYNEC, 2003).

As curvas de polarização são muito úteis para o estudo da corrosão, principalmente quando se quer avaliar o desempenho de um inibidor. Na curva de polarização, é possível observar diversos comportamentos durante as polarizações anódicas e catódicas, tais como, a densidade de corrente e a resistência a polarização  $R_p$ . O valor de  $R_p$  é dado pela razão entre a variação do potencial ( $\Delta E$ ) e a variação da corrente ( $\Delta I$ ), conforme Equação 1 (adaptada de SANTOS, 2013).

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} \quad (1)$$

### 1.2.3. Resistência a Polarização Linear (RPL)

Esse método determina a resistência efetiva na interface metal-solução, em frequências baixas, nas quais a capacitância da dupla camada não contribui significativamente para a corrente. A RPL está relacionada com taxa de corrosão generalizada dos metais no potencial de corrosão, ou próximo dele. Ela tem como

base a equação de *Stern & Geary* para determinação da taxa de corrosão, que resulta na Equação 2 (adaptada de WOLYNEC, 2003).

$$R_{PL} = \left( \frac{d\Delta E}{d\Delta i} \right)_{\Delta i=0} \quad (2)$$

Onde:

$R_p$  é a resistência de polarização,  $R_p$  é a tangente à curva experimental traçada pelo gráfico  $E$  vs  $\Delta i$ .

#### 1.2.4. Perda de Massa

A determinação da velocidade de corrosão é muito útil para verificar a resistência dos materiais metálicos em determinados ambientes. A escolha do material mais adequado pode ser feita com o auxílio da técnica de Perda de Massa, comparando a velocidade de corrosão de vários materiais após imersão em determinado meio corrosivo (GOULART, 2010).

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

O ensaio por perda de massa também é útil para determinar a eficiência de inibidores de corrosão. Neste caso, as amostras são imersas em meio corrosivo (em geral, solução ácida ou básica) na presença e na ausência dos compostos inibidores, verificando-se a massa perdida nas duas condições. Para o cálculo da eficiência de inibição é utilizada a Equação 3 (adaptada de YAN *et al.*, 2008).

$$\eta \% = \frac{m_0 - m}{m_0} \times 100 \quad (3)$$

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

### 1.2.5. Modelagem Molecular

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

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

Nesta dissertação, utilizou-se o programa SPARTAN-14 para análise das conformações dos compostos sintetizados e, posterior, avaliação de como a eficiência desses compostos estariam relacionados com sua geometria espacial.

### 1.2.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é uma ferramenta útil para analisar estruturas de superfície de materiais naturais e artificiais (YAN *et al.*, 2017).

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução, as imagens fornecidas pelo MEV possuem caráter virtual, pois o que é visualizado no monitor do aparelho é a transcodificação da energia emitida pelos elétrons (MICROLAB, 2017).

O princípio de funcionamento do MEV consiste na emissão de feixes de elétrons por um filamento capilar de tungstênio (eletrodo negativo), mediante a aplicação de uma diferença de potencial que pode variar de 0,5 a 30 kV. Essa variação de voltagem permite a variação da aceleração dos elétrons, e também provoca o aquecimento do filamento. A parte positiva em relação ao filamento do microscópio (eletrodo positivo) atrai fortemente os elétrons gerados, resultando numa aceleração em direção ao eletrodo positivo. A correção do percurso dos feixes é realizada pelas lentes condensadoras que alinham os feixes em direção à abertura da objetiva. A objetiva ajusta o foco dos feixes de elétrons antes dos elétrons atingirem a amostra analisada (MICROLAB, 2017).

Em particular, a sensibilidade para elementos traços pode ser aumentada e a caracterização dos sistemas de camada será possível (HASCHKE, 2017).

Através da análise por MEV pode-se fazer o estudo do desgaste de uma superfície metálica após imersão em um meio corrosivo na presença e na ausência de um inibidor de corrosão, mostrando visualmente o quanto o inibidor interferiu no processo corrosivo. Quanto menor for o desgaste da superfície metálica, maior é a eficiência do inibidor. Desta forma, pode-se comparar a eficiência de inibidores distintos em um mesmo sistema, mostrando qual será o mais adequado para ser utilizado (GOULART, 2010).

### **1.3. Técnicas de Inibição de Corrosão**

O conhecimento e a caracterização dos diferentes meios agressivos responsáveis pelas reações químicas e eletroquímicas que provocam a deterioração dos materiais são de fundamental importância para que se possam desenvolver métodos cada vez mais eficazes de combate à corrosão. A escolha do método mais adequado depende essencialmente da natureza do material a ser protegido e do eletrólito (meio corrosivo). O custo e o tempo necessários para o emprego do método também devem ser considerados. Atualmente, diversas técnicas de proteção têm sido utilizadas, como os revestimentos, a proteção catódica e anódica e os inibidores de corrosão. A maioria das técnicas promove o isolamento do metal de agentes corrosivos, diminuindo assim a possibilidade de haver corrosão (GOULART *et al.*, 2013).

Proteger catodicamente uma estrutura significa eliminar, por processo artificial, as áreas anódicas da superfície do metal fazendo com que toda a estrutura adquira comportamento catódico. Como consequência, o fluxo de corrente elétrica anodo/catodo deixa de existir e a corrosão é eliminada. Esse método é especialmente atraente em ambientes marinhos onde a condutividade da água, por conta da sua salinidade, é alta o suficiente para permitir a distribuição uniforme da corrente sobre toda a superfície da estrutura a ser protegida (GALVÃO, 2008).

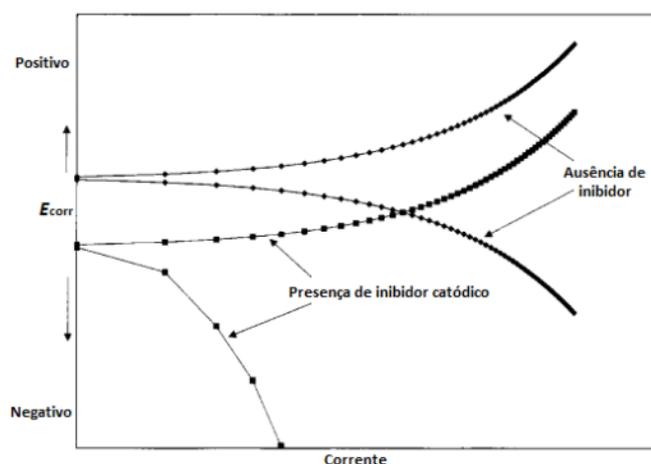
A proteção anódica, ao contrário da catódica, faz do metal a proteger, um anodo. Costuma ser usada com auxílio de uma fonte de corrente contínua, porém só convém ser aplicada a metais que podem ser passivados no meio em que se

encontram. Logo, o metal é levado a um potencial acima do seu potencial, tornando-se passivo, pela formação de alguma película protetora sobre sua superfície.

Os revestimentos metálicos, além da finalidade decorativa, de resistência, de função elétrica e endurecimento superficial, servem para imprimir resistência ao processo corrosivo. Ao se utilizarem metais nos revestimentos anticorrosivos, a ação protetora se explica pela formação de películas protetoras de óxidos, hidróxidos e outros compostos que reagem com os oxidantes do meio corrosivo, desde que ocorram formações de óxidos aderentes. Os mais comuns são o alumínio, o cromo, o níquel e o zinco (OLIVEIRA, 2012).

Já os inibidores de corrosão são substâncias orgânicas ou inorgânicas, que quando adicionadas ao meio corrosivo, evitam ou diminuem o desenvolvimento das reações de corrosão. Esses inibidores normalmente são adsorvidos, fazendo um filme muito fino e persistente, o qual leva a uma diminuição na taxa de corrosão, devido ao abrandamento das reações anódicas, catódicas ou ambas. Além disso, os inibidores de corrosão podem atuar reprimindo reações anódicas (inibidores anódicos), reprimindo reações catódicas (inibidores catódicos) ou ambas (inibidores mistos) (SAFAK *et al.*, 2012).

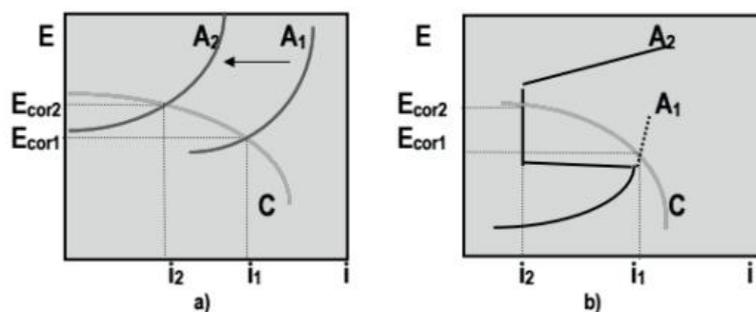
Os inibidores catódicos inibem reações de evolução de hidrogênio em meio ácido, e redução de oxigênio em meio neutro ou alcalino. Um exemplo da atuação de um inibidor catódico pode ser observado na Figura 8, onde foi feita a polarização tanto em áreas anódicas quanto catódicas em torno do potencial de corrosão, na ausência e presença de inibidor. O efeito pode ser facilmente visualizado devido decréscimo da corrente no ramo catódico da curva de polarização, mostrando que o inibidor inibiu apenas reações catódicas (SASTRI *et al.*, 2007).



**Figura 8.** Curva de polarização em presença de inibidor catódico (Adaptado de SASTRI et al., 2007).

Os inibidores anódicos são mais eficientes em pH na faixa de 6,5 – 10,5. Em geral, os oxianions como os cromatos e molibdatos são muito efetivos como inibidores anódicos. Esses oxianions são basicamente para reparar os defeitos do filme passivo de óxido de ferro na superfície do metal. Por fim, os inibidores do tipo misto são geralmente representados por compostos orgânicos (SASTRI *et al.*, 2007).

De acordo com a Figura 9, é possível observar que na Figura 9a, A1 é a representação da curva anódica sem inibidor na solução, e a curva anódica A2 possui o inibidor, vê-se que o inibidor reduz a reação anódica e aumenta o potencial de corrosão, considerando-se que não houve modificação da reação catódica. No entanto, a Figura 9b mostra a ocorrência de um comportamento diferente. Na ausência do inibidor, existe um comportamento atípico da curva anódica, e na presença do inibidor, como ocorre a formação do filme sobre o metal, o potencial de corrosão sobe e a corrente de corrosão diminui (CRUZ *et al.*, 2017).



**Figura 9.** Modificação do potencial e da corrente de corrosão na presença de um inibidor anódico ( $A_2$ ) e na ausência dele ( $A_1$ ) (adaptado de CRUZ *et al.*, 2017).

Existem ainda, inibidores mistos, os quais atuam sobre os dois tipos de reações. Reduzem reações anódicas e catódicas (CRUZ *et al.*, 2017).

Gentil (2012) lista quatro aspectos que devem ser considerados para que a utilização de um inibidor obtenha sucesso, são eles: a causa da corrosão no sistema, a viabilidade econômica do uso do inibidor, as propriedades e os mecanismos de ação do inibidor a ser usado, e as condições de aplicação e controle do inibidor.

O uso de substâncias orgânicas para inibir a corrosão metálica em meio ácido é bem estabelecido (OBOT & OBI-EGBEDI, 2010). Investigações sobre inibidores orgânicos de corrosão de metais têm sido extensivamente realizadas. As informações na literatura mostram que a maior parte dos efeitos de inibição é devido à adsorção desses agentes na superfície do metal. Os compostos orgânicos que contêm átomos doadores de elétrons, como o oxigênio, nitrogênio e enxofre, tem apresentado comportamento eficaz na inibição da corrosão do aço carbono. A estrutura molecular, aromaticidade e a presença de pares de elétrons  $\pi$  ou não-ligantes são características importantes para determinar como essas moléculas se adsorvem na superfície metálica e, quando adsorvidas, bloqueiam os sítios ativos reduzindo a taxa de corrosão (ABDUL e HUSSAIN, 2012).

As adsorções envolvidas podem ser químicas ou físicas. Inibidores que apresentam fisissorção podem ser desorvidos com facilidade, ao passo que a quimissorção caracteriza uma interação mais efetiva que dificilmente apresentará desorção. (SASTRI *et al.*, 2007).

Como já foi relatado, algumas características estruturais influenciam na eficiência de um composto orgânico como inibidor. A densidade eletrônica no centro de quelação é um fator primordial, visto que é esta região que está diretamente envolvida no processo de adsorção química. Quanto maior a densidade eletrônica no centro, mais fortemente ele se adsorverá na superfície metálica (GOULART *et al.*, 2013).

As energias dos orbitais moleculares de fronteira, HOMO e LUMO também influenciam no potencial de inibição. Quanto mais alta a energia do HOMO do inibidor, mais facilmente os elétrons podem ser doados aos orbitais *d* desocupados do metal, promovendo a adsorção química. E, quanto mais baixa a energia do LUMO mais facilmente será a retrodoação de elétrons por parte do metal. Assim, em geral, quanto menor for a diferença de energia entre o HOMO e o LUMO, maior será o potencial de inibição (OBOT & OBI-EGBEDI, 2010).

#### **1.4. Enaminoésteres como inibidores de corrosão**

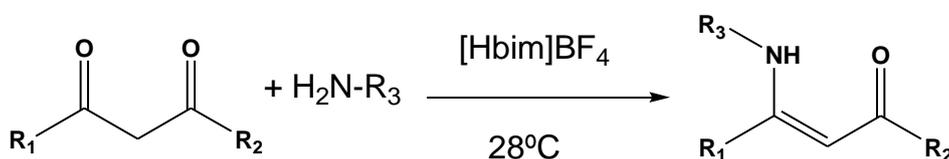
O termo geral “enaminona” refere-se a qualquer composto que apresente o sistema conjugado  $N-C=C-C=O$ . Enaminonas são compostos  $\beta$ -enamino carbonílicos, derivados de  $\beta$ -dicetonas,  $\beta$ -cetoésteres e outros compostos  $\beta$ -dicarbonílicos. Os representantes mais comuns desta classe são  $\beta$ -enamino cetonas e  $\beta$ -enamino ésteres, também chamados de amidas vinílogas e carbamatos ou uretanas vinílogas, respectivamente. Denominações como “ $\beta$ -aminoenona”, “acilvinilamina” e “acilenamina” também são encontradas na literatura (FERRAZ e PEREIRA, 2004).

A versatilidade dos enaminoésteres como intermediários em síntese orgânica tem recebido considerável atenção. As aplicações sintéticas, assim como, os métodos para a sua preparação têm sido relatados na literatura. Apesar de numerosas metodologias sintéticas terem sido apresentadas, a forma mais comum é através da reação de condensação entre uma amina primária ou secundária e um composto 1,3-dicarbonilado, em refluxo de tolueno, com posterior remoção da água (FERRAZ e PEREIRA, 2004).

### 1.4.1. Síntese de enaminoésteres

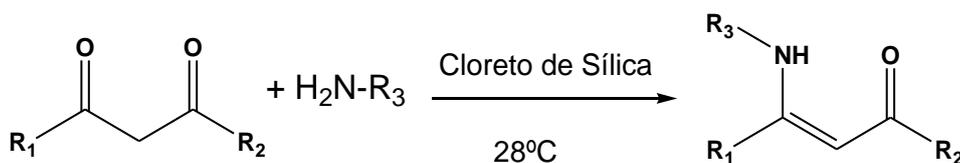
Os enaminoésteres foram as moléculas alvo dessa dissertação, dessa forma, os principais métodos de preparação desses compostos, encontrados na literatura, serão apresentados a seguir.

GHOLAP *et al.* (2006) descreveu a síntese de três, dos sete enaminoésteres apresentados nessa dissertação, através de dois métodos. O primeiro, utilizando o 1-*N*-butilimidazol tetrafluorborato ([Hbim]BF<sub>4</sub>), um líquido iônico, juntamente com compostos 1,3-dicarbonílicos e a respectiva amina, em agitação magnética, conforme mostra a Figura 10.



**Figura 10.** Esquema da reação de síntese utilizando o líquido iônico [Hbim]BF<sub>4</sub> (Adaptado de GHOLAP *et al.*, 2006).

O segundo método utiliza o cloreto de sílica como catalisador heterogêneo, juntamente com compostos 1,3-dicarbonílicos e a amina correspondente, método descrito na Figura 11.

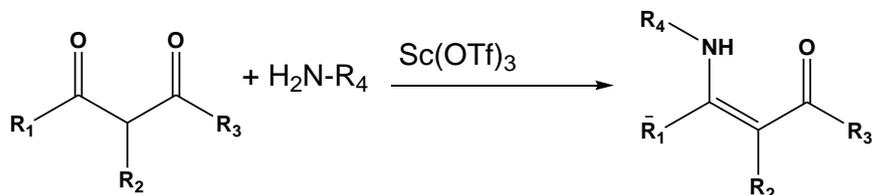


**Figura 11.** Esquema da reação de síntese de enaminoésteres utilizando o cloreto de sílica como catalisador (adaptado de GHOLAP, *et al.*, 2006).

De acordo com, GHOLAP *et al.* 2006, ambos os métodos foram eficientes fornecendo altos rendimentos e sendo uma ótima alternativa para métodos tradicionais de síntese desses compostos, uma vez que as reações ocorrem a temperatura ambiente.

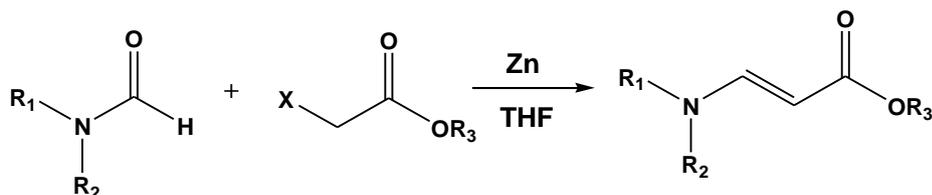
YADAV *et al.* (2006) também descreveram a síntese de um dos enaminoésteres desse trabalho, o catalisador utilizado nesse método é o triflato de escândio

(Sc(OTf)<sub>3</sub>) que é adicionado à mistura da amina correspondente e do composto carbonílico. A reação se dá a temperatura ambiente e agitação magnética, de acordo com a Figura 12.



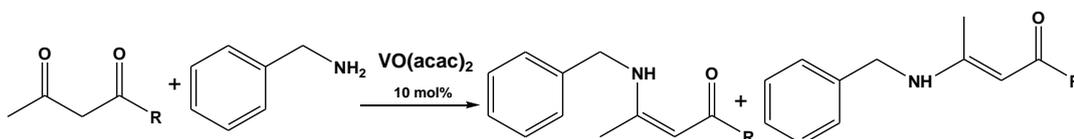
**Figura 12.** Esquema da reação de síntese de enaminoésteres utilizando o triflato de escândio como catalisador (adaptado de YADAV, *et al.*, 2006).

Em 2009, KE *et al.* descreveu como sintetizar enaminoésteres através da reação de Reformatsky, utilizando formamidas substituídas na presença de zinco metálico e THF como solvente, formando exclusivamente isômeros *E* dos enaminoésteres, como mostra a Figura 13.



**Figura 13.** Esquema da síntese de enaminoésteres via reação de Reformatsky (adaptado de KE, *et al.*, 2009).

LASKAR *et al.* 2013, apresentou a síntese de  $\beta$ -enaminoésteres e  $\beta$ -cetonas, utilizando catalisador de vanádio, VO(acac)<sub>2</sub>, através de  $\beta$ -cetoésteres e 1,3-dicetonas, em temperatura ambiente com agitação magnética, como mostra a Figura 14.



**Figura 14.** Esquema da síntese de  $\beta$ -enaminoésteres e  $\beta$ -cetonas (adaptado de LASKAR, *et al.* 2013).

Enanimoésteres são considerados compostos etilenos capto-dativos típicos, devido ao efeito mesomérico dos substituintes acil e amino sobre a ligação dupla (o que também é denominado efeito “push-pull” de elétrons) (SANDSTRM, 1983). A deslocalização de elétrons  $\pi$ , decorrente deste efeito, tem como consequência uma notável polarização destes carbonos olefínicos conferindo a estes compostos uma natureza reativa distinta (pela estabilização de seus estados de transição polares). Devido à sua estrutura bidentada e insaturada, enaminoésteres são capazes de formar quelatos estáveis com Cu(II), Ni(II) e Co(II) (MORALES-RIOS *et al.*, 2000).

Apesar desses compostos não serem inéditos na literatura e terem suas sínteses bem relatadas, assim como suas propriedades, até a apresentação nesse trabalho não havia relatos na literatura da utilização desses compostos como inibidores de corrosão, sendo essa aplicação inédita.

A utilização desses compostos nessa dissertação deu-se a partir de estudos anteriores. GOULART (2010) descreveu a síntese e avaliação da atividade anticorrosiva de carbazonas e tiossemicarbazonas, chegando ao a eficiência de 96% na maior concentração.

Já RODRIGUES (2015) descreveu a síntese e avaliação de tiouréias assimétricas, derivadas da fenetilamina e da benzilamina, chegando a 95% de eficiência, também na maior concentração, pela técnica de EIE.

Nesses estudos observou-se que substituintes retiradores de elétrons diminuiram a eficiência da atividade anticorrosiva, por isso nenhum dos compostos sintetizados possuiu substituintes desse tipo. De acordo com as classes estudadas, as quais mostraram bons resultados de eficiência de inibição da corrosão, por apresentarem as características necessárias para as interações com os metais, devido à semelhança estrutural, os enaminoésteres são compostos considerados potenciais inibidores da corrosão e, assim, foram sintetizados e analisados.

## 2. OBJETIVOS

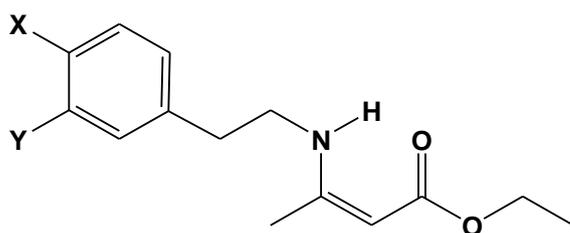
### 2.1. Objetivo Geral

Esta dissertação teve como objetivo geral a busca de novos inibidores orgânicos da corrosão do aço carbono AISI 1020 em meio ácido.

### 2.2. Objetivos Específicos

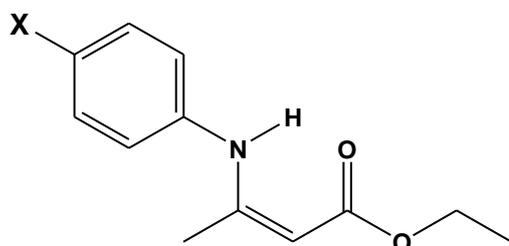
Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- a) Sintetizar e caracterizar por técnicas espectroscópicas uma série (A) de enaminoésteres derivados da fenetilamina;



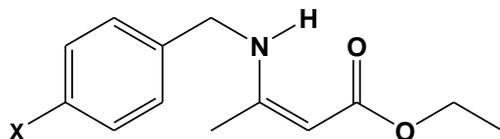
Composto	X	Y
EN		
1	H	H
2	OCH <sub>3</sub>	H
3	OH	OH

- b) Sintetizar e caracterizar por técnicas espectroscópicas uma série (B) de enaminoésteres derivados da anilina;



Composto	X
EN	
4	H
5	OCH <sub>3</sub>
6	OH

- c) Sintetizar e caracterizar por técnicas espectroscópicas uma série (C) do enaminoéster derivado da benzilamina;



Composto	X
<b>EN</b>	
<b>7</b>	H

d) Avaliar, pelas técnicas eletroquímicas de Polarização Potenciodinâmica (PP), Resistência à Polarização Linear (RPL) e Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE) a atividade anticorrosiva dos compostos sintetizados frente ao aço carbono AISI 1020 em meio ácido.

e) Avaliar a atividade anticorrosiva dos enaminoésteres sintetizados frente a aço carbono AISI 1020 em meio ácido pela técnica de perda de massa.

f) Realizar o estudo de modelagem molecular visando a correlação dos resultados experimentais de eficiência anticorrosiva das substâncias sintetizadas com parâmetros teóricos utilizando o cálculo semi-empírico.

### **3. MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1. Equipamentos**

- Balança analítica da marca Ohaus.
- Banho de ultrassom da marca Ultra Cleaner, 1400.
- Espectrômetro da marca Bruker, modelo AVANCE – 400 e 500 MHz.
- Infravermelho da Perkin Elmer
- *Isolera Four* da BIOTAGE
- Potenciostato Autolab PGSTAT 302N Potentiostat/galvanostat para a realização dos ensaios de Polarização Potenciodinâmica, Espectroscopia de Impedância e Resistência de Polarização Linear.
  - Refratrômetro da marca EVEN, modelo ABBE AR 1000C.
  - Microscópio Tabletop HITACHI TM 3000

#### **3.2. Reagentes e Solventes**

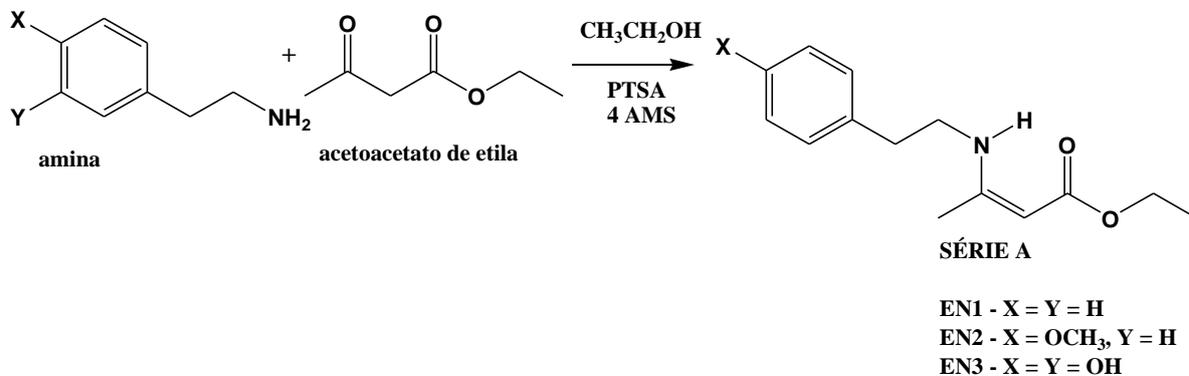
Os solventes utilizados foram obtidos junto a Vetec, são eles: etanol, metanol, diclorometano, hexano, acetato de etila e clorofórmio, todos grau PA.

Os reagentes utilizados foram obtidos junto a Sigma Aldrich, são eles: fenetilaminas e anilinas correspondentes, acetoacetato de etila, ácido para-toluenossulfônico, peneira molecular 4AMS, sulfato de sódio e bicarbonato de sódio.

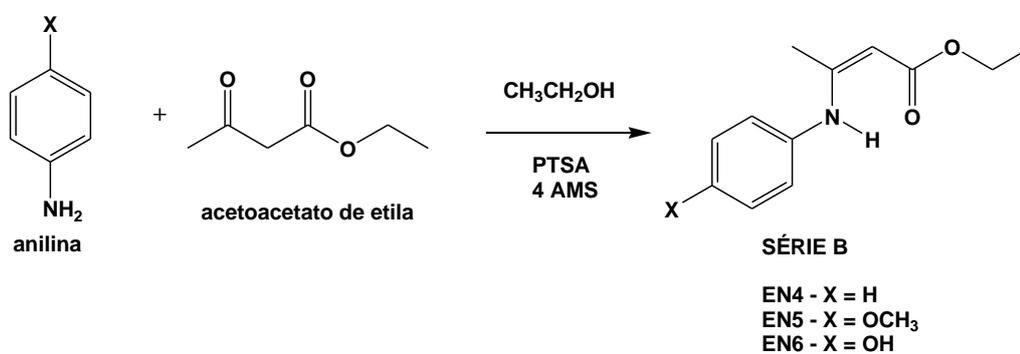
#### **3.3. Síntese dos Enaminoésteres**

##### **3.3.1. Síntese dos enaminoésteres derivados da fenetilamina, anilina e benzilamina**

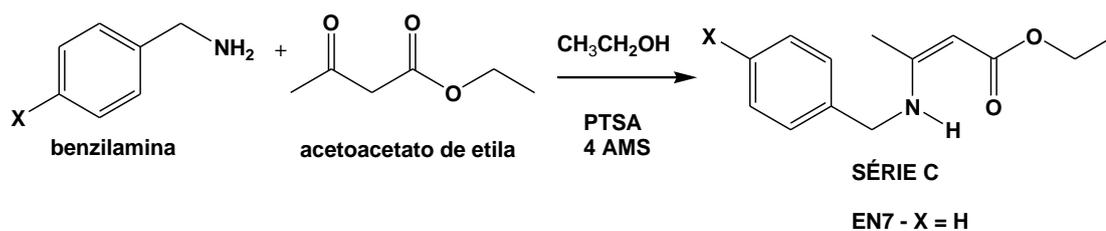
- Reação de obtenção dos derivados da fenetilamina (**EN1 e EN2**)



- Reação de obtenção dos derivados da anilina (**EN4, EN5 e EN6**)



- Reação de obtenção do derivado da benzilamina (**EN7**)



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

Posteriormente, a solução foi filtrada, para retirada da peneira molecular e o solvente evaporado através de rotaevaporador.

A fase orgânica foi retomada em diclorometano (50 mL) e tratada com solução aquosa de bicarbonato de sódio 5%, até pH neutro, finalizando o tratamento com água, para realizar uma extração líquido-líquido.

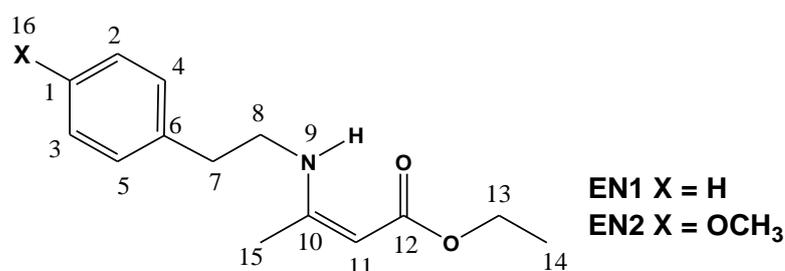
As fases orgânicas reunidas foram secas com sulfato de sódio anidro, filtradas, e o solvente evaporado à pressão reduzida, onde obteve-se os produtos em forma de óleo.

Essa metodologia foi uma adaptação das metodologias encontradas na literatura, utilizando-se reagente e solventes disponíveis no laboratório e que eram de fácil acesso.

### Caracterização espectroscópica

Os produtos foram caracterizados por técnicas espectroscópicas de infravermelho, RMN  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , utilizando clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como solvente, no espectrômetro da marca Bruker, modelo AVANCE de 400 MHz.

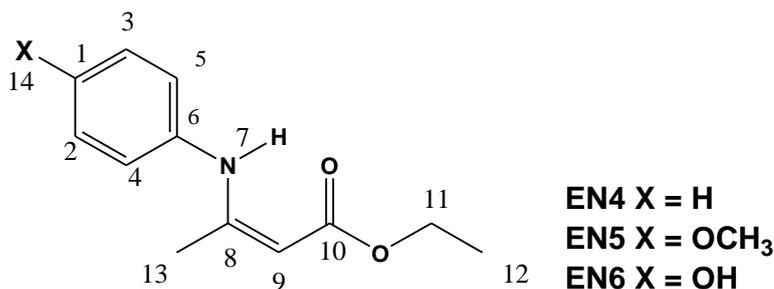
#### • Derivados da fenetilamina



**EN1.** Óleo amarelo claro; rendimento: 74%;  $\eta_p = 1,549$  (KALSHETTY *et al.*, 2012); IV (KBr;  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) 3284 ( $\nu \text{ N-H}$ ), 3027 ( $\nu \text{ C-H}_{Ar}$ ), 1647 ( $\nu \text{ C=O}$ ), 1600 ( $\nu \text{ C=C}$ ), 1498 ( $\delta \text{ N-H}$ ), 1058 ( $\nu \text{ C-N}$ ), 1164/ 1105 ( $\nu \text{ C-O}$ ); RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,67 (s, 1H, H-9), 7,33 (m, 2H, H-3, H-2), 7,23 (m, 2H, H-4, H-5), 4,45 (s, 1H, H-11), 4,10 (q,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H, H-13), 3,45 (m, 2H, H-8), 2,87 (t,  $J = 5 \text{ Hz}$ , 2H, H-7), 1,84 (s, 3H, H-15), 1,27 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 3H, H-14); RMN  $^{13}\text{C}$  DEPTQ 135 ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,6 (C-12), 161,6 (C-10), 138,6 (C-6), 128,8 (C-2, C-3), 128,6 (C-4, C-5), 126,6 (C-1), 82,3 (C-11), 58,3 (C-13), 44,8(C-8), 37,3 (C-7), 19,3 (C-15), 14,7 (C-14).

**EN2.** Óleo amarelo claro; rendimento: 80%;  $\eta_p = 1,551$  (SUKACH *et al.*, 2012); IV (KBr;  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) 3264 ( $\nu \text{ N-H}$ ), 3027 ( $\nu \text{ C-H}_{Ar}$ ), 1647 ( $\nu \text{ C=O}$ ), 1598 ( $\nu \text{ C=C}$ ), 1496 ( $\delta \text{ N-H}$ ), 1108 ( $\nu \text{ C-N}$ ), 1164 / 1058 ( $\nu \text{ C-O}$ ); RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,65 (s, 1H, H-9), 7,14 (d, 2H,  $J = 9 \text{ Hz}$ , H-3, H-2), 6,87 (d, 2H,  $J = 8 \text{ Hz}$ , H-4, H-5), 4,44 (s, 1H, H-11), 4,11 (q,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H, H-13), 3,80 (s, 3H, H-16), 3,43 (m, 2H, H-8), 2,80 (t,  $J = 5 \text{ Hz}$ , 2H, H-7), 2,27 (s, 3H, H-15), 1,27 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 3H, H-14); RMN  $^{13}\text{C}$  DEPTQ 135 ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,6 (C-12), 161,7 (C-10), 158,3 (C-1), 130,6 (C-4, C-5), 129,7 (C-6), 114,0 (C-2, C-3), 82,2 (C-11), 58,3 (C-8), 55,2 (C-16), 45,0(C-8), 36,4 (C-7), 19,3 (C-15), 14,7 (C-14).

• Derivados da anilina



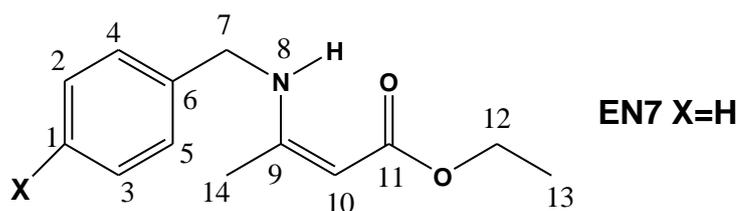
**EN4.** Óleo amarelo; rendimento: 92%;  $\eta_p = 1,582$  (GHOLAP *et al.*, 2006) ; IV (KBr;  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) 3261 ( $\nu \text{ N-H}$ ), 1650 ( $\nu \text{ C=O}$ ), 1694 ( $\nu \text{ C=C}$ ), 1494 ( $\delta \text{ N-H}$ ), 1267 ( $\nu \text{ C-N}$ ), 1161/ 1060 ( $\nu \text{ C-O}$ ); RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10,42 (s, 1H, H-7), 7,35 (m, 1H, H-1), 7,12 (m, 2H, H-2, H-3), 6,73 (m, 2H, H-4, H-5), 4,72 (s, 1H, H-9), 4,19 (q,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H, H-11), 2,02 (s, 1H, H-13), 1,32 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 3H, H-12); RMN  $^{13}\text{C}$  DEPTQ 135 ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$

170,4 (C-10), 159,0 (C-8), 139,3 (C-6), 129 (C-2, C-3), 124,4 (C-4, C-5), 118,6 (C-6), 86 (C-9), 58,8 (C-11), 20,3 (C-13), 14,6 (C-12).

**EN5.** Óleo castanho; rendimento: 92%;  $\eta_p = 1,526$  (GHOLAP *et al.*, 2006) ; IV (KBr;  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) 3442 ( $\nu$  N-H), 1611 ( $\nu$  C=O), 1648 ( $\nu$  C=C), 1464 ( $\delta$  N-H), 1159 ( $\nu$  C-N), 1236 / 1032 ( $\nu$  C-O); RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10,16 (s, 1H, H-7), 7,04 (m, 2H, H-4,H-5), 6,66 (m, 2H, H-2, H-3), 4,66 (s, 1H, H-9), 4,16 (q,  $J = 8$  Hz, 2H, H-11), 3,81 (s, 3H, H-14), 1,89 (s, 3H, H-13), 1,28 (t,  $J = 8$  Hz, 3H, H-12); RMN  $^{13}\text{C}$  DEPTQ 135 ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,5 (C-10), 160,0 (C-8), 157,4 (C-1), 132,1 (C-6), 126,8 (C-4, C-5), 114,2 (C-2, C-3), 99,8 (C-9), 60,5 (C-11), 55,4 (C-14), 21,8 (C-13), 14,1(C-12).

**EN6.** Óleo castanho escuro; rendimento: 70%;  $\eta_p = 1,670$  (ZHANG *et al.*, 2015); IV (KBr;  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) 3272 ( $\nu$  N-H), 2982 ( $\nu$  C-H<sub>Ar</sub>), 1627 ( $\nu$  C=O), 1589 ( $\nu$  C=C), 1496 ( $\delta$  N-H), 1260 / 1152 ( $\nu$  C-O); RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  10,26 (s, 1H, H-7), 7,13 (m, 2H, H-4,H-5), 6,61 (m, 2H, H-2, H-3), 4,57 (s, 1H, H-9), 4,18 (q,  $J = 8$  Hz, 2H, H-11), 2,30 (s, 3H, H-13), 1,30 (t,  $J = 8$  Hz, 3H, H-14); RMN  $^{13}\text{C}$  DEPTQ 135 ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,9 (C-10), 159,7 (C-8), 156,9 (C-1), 140,2 (C-6), 129,9 (C-4, C-5), 116,4 (C-2, C-3), 85,8 (C-9), 59,2 (C-11), 20,4 (C-13), 14,5 (C-12).

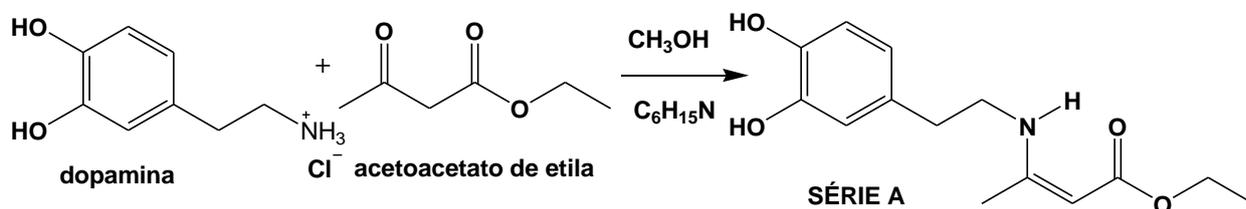
• Derivado da benzilamina



**EN7.** Óleo amarelo; rendimento: 93%;  $\eta_p = 1,554$  (GHOLAP *et al.*, 2006); IV (KBr;  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) 3287 ( $\nu$  N-H), 3029 ( $\nu$  C-H<sub>Ar</sub>), 1648 ( $\nu$  C=O), 1599 ( $\nu$  C=C), 1496 ( $\delta$  N-H), 1231 ( $\nu$  C-N), 1167 / 1113 ( $\nu$  C-O); RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,97 (s,1H, H-8), 7,37 (m, 2H, H-3, H-2), 7,29 (m,1H, H-1), 7,27(m, 2H, H-4, H-5), 4,55 (s, 2H, H-7), 4,45 (s, 1H, H-10), 4,13 (q,  $J = 8$  Hz, 2H, H-12), 1,93 (s, 3H, H-14), 1,28 (t,  $J = 8$  Hz, 3H, H-13); RMN  $^{13}\text{C}$  DEPTQ 135 ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  170,6 (C-11), 161,5 (C-9), 138,7 (C-6), 128,8 (C-2,

C-3), 127,3 (C-4, C-5), 126,7 (C-1), 83,2 (C-10), 58,4 (C-12), 46,8 (C-7), 19,4 (C-14), 14,6 (C-13).

### 3.3.2. Síntese do enamoéster derivado da dopamina (EN3)



O enamoéster derivado da dopamina foi sintetizado de forma diferenciada, uma vez que utilizou-se essa amina em forma de cloridrato.

Em balão de fundo redondo, adicionou-se dopamina (35,91 mmol), trietilamina (7,5 mL) e metanol (80 mL), como solvente, deixou-se 10 minutos a mistura em agitação magnética, para a neutralização do cloridrato. Posteriormente, adicionou-se o acetoacetato de etila (42,26 mmol).

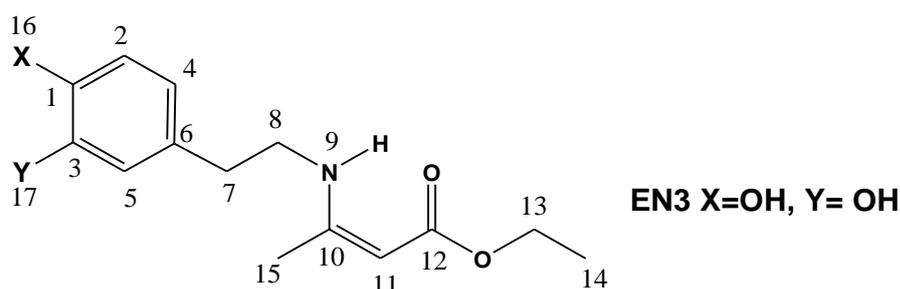
Então, a mistura reacional foi deixada sob agitação magnética à temperatura ambiente durante um período de 24 horas, com acompanhamento através de cromatografia em camada fina (CCF).

Realizou-se a extração líquido- líquido, utilizando diclorometano (2x 30 mL) e água destilada (2x 50 mL), até pH neutro.

As fases orgânicas reunidas foram secas com sulfato de sódio anidro, filtrada, e o solvente evaporado à pressão reduzida, onde obteve-se o produto, na forma de óleo amarelo claro.

### Caracterização espectroscópica

O produto foi caracterizado por técnicas espectroscópicas de infravermelho, RMN  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , utilizando clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) como solvente, no espectrômetro da marca Bruker, modelo AVANCE de 400Hz.



**EN3.** Óleo amarelo claro; rendimento: 87%;  $\eta_p = 1,541$  (SUKACH *et al.*, 2012); IV (KBr;  $\nu \text{ cm}^{-1}$ ) 3288 ( $\nu \text{ N-H}$ ), 2977 ( $\nu \text{ C-H}_{Ar}$ ), 1645 ( $\nu \text{ C=O}$ ), 1594 ( $\nu \text{ C=C}$ ), 1498 ( $\delta \text{ N-H}$ ), 1261/ 1168 ( $\nu \text{ C-O}$ ); RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8,52 (s, 1H, H-9), 6,79 (m, 1H, H-2), 6,74 (m, 1H, H-5), 6,51 (m, 1H, H-4), 4,42 (s, 1H, H-11), 4,20 (q,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 2H, H-13), 4,05 (m, 2H, H-8), 2,69 (t,  $J = 5 \text{ Hz}$ , 2H, H-7), 1,85 (s, 3H, H-15), 1,29 (t,  $J = 8 \text{ Hz}$ , 3H, H-14); RMN  $^{13}\text{C}$  DEPTQ 135 ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  171,0 (C-12), 162,3 (C-10), 144,2 (C-1, C-3), 130,7 (C-6), 120,5 (C-4), 115,9 (C-2), 115,4 (C-5), 81,9 (C-11), 58,6 (C-13), 45 (C-8), 36,1 (C-7), 19,5 (C-15), 14,1 (C-14).

### 3.4. Purificação dos Produtos

A purificação dos produtos foi realizada através do sistema de cromatografia ISOLERA four da BIOTAGE, como mostrado na Figura 15. Esse equipamento inclui uma coluna de sílica fechada, e a coluna utilizada foi a SNAP Ultra 25 g, com vazão de  $25 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A faixa de UV utilizada foi de 254-280 nm, e a fração recolhida em cada tubo foi de 15 mL.



**Figura 15.** Foto do equipamento ISOLERA four da BIOTAGE. (A) Recipiente para solventes, (B) Linha, (C) Coluna de sílica SNAP Ultra 25 g, (D) Display e (E) Coletor de frações.

Os solventes utilizados foram: hexano (solvente A) e acetato de etila (solvente B). Realizou-se um gradiente, conforme descrito na Figura 16.

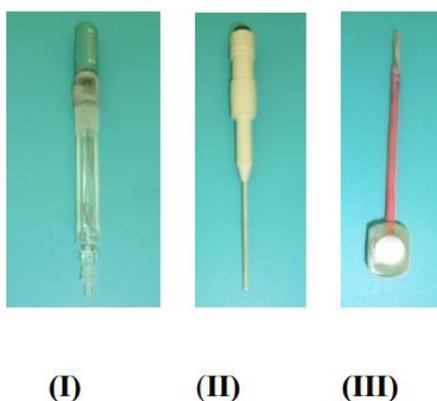


**Figura 16.** Gradiente de concentração e volumes utilizados para purificação dos enaminoésteres utilizando o sistema ISOLERA.

Nesse método de purificação utilizou-se frações de 50mg, no máximo, para cada separação, foram realizadas separações até quantidade suficiente do material para realização das análises da atividade anticorrosiva. O gradiente foi otimizado levando em consideração a CCF e tentativas anteriores de separação, a vazão e coluna foram escolhidas de acordo com os parâmetros fornecidos pelas especificações do equipamento, onde cada coluna pode aguentar uma quantidade de massa e vazão.

### 3.5. Ensaios Eletroquímicos

Todos os ensaios foram realizados em célula eletroquímica, utilizando três eletrodos: o eletrodo de referência em Ag/AgCl (prata/cloreto de prata), o eletrodo auxiliar de platina e o eletrodo de trabalho em aço carbono AISI 1020, com área superficial de  $0,8 \text{ cm}^2$ , densidade  $7,86 \text{ g.cm}^{-3}$ , como mostra a Figura 17 (RODRIGUES, 2015).



**Figura 17.** Eletrodos utilizados para os ensaios eletroquímicos, eletrodos de referência (I), eletrodo auxiliar (II) e eletrodo de trabalho (III) (fotografia obtida por C. Frauches-Santos).

Antes de cada experimento o eletrodo de trabalho foi lixado, com três lixas de granulometrias diferentes (400, 600 e 1200), desengordurado com etanol e seco com papel toalha. Todos os experimentos ocorreram em sistema aberto, utilizando potencial de circuito aberto (OCP) de 0,5 h na presença de inibidor e, foram realizados no Autolab Potentiostat/Galvanostat modelo PGSTAT 302N, sendo posteriormente, analisados no software NOVA 1.9.

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

As curvas de polarização potenciodinâmica, os diagramas de impedância eletroquímica e de resistência de polarização linear foram obtidas através do uso do potenciostato acoplado a um microcomputador equipado com o *software* NOVA 1.9.

Todos os experimentos foram realizados no mínimo em triplicata.

### **3.5.1. Preparo das soluções**

Para as análises eletroquímicas, primeiramente, preparou-se uma solução estoque de cada inibidor em balão volumétrico de 50 mL, posteriormente essa solução foi diluída afim de se obter os inibidores nas quatro concentrações de análise: 1,0x10<sup>-2</sup>, 1,0x10<sup>-3</sup>, 1,0x10<sup>-4</sup> e 1,0x10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup>. Ou seja, na cela de análises adicionou-se 20 mL de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, volume necessário da solução com inibidor a ser analisado e completa-se com o solvente.

A Tabela 1 mostra os volumes de alíquotas, solvente e ácido utilizados, para exemplificar.

**Tabela 1.** Exemplos dos volumes utilizados para a preparação das soluções dos ensaios eletroquímicos

Concentração final (mol L <sup>-1</sup> )	V <sub>solução estoque</sub> (mL)	V <sub>solvente (etanol/água)</sub> (mL)	V <sub>HCl</sub> (mL)
1,0x10 <sup>-2</sup>	8	12	20
1,0x10 <sup>-3</sup>	0,8	19,2	20
1,0x10 <sup>-4</sup>	0,008	19,92	20
1,0x10 <sup>-5</sup>	0,008	19,992	20

### 3.5.2. Ensaios de Impedância Eletroquímica (EIE)

As medidas de EIE foram realizadas em um intervalo de frequência de 10.000 Hz a 0,1 Hz e amplitude de 10 mV pico-a-pico.

Para os cálculos da eficiência de inibição ( $\eta_{EIE}$ ) à corrosão pela técnica de impedância eletroquímica foi utilizada a Equação 4 (GOULART *et al.*, 2013).

$$\eta_{EIE} (\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \quad (4)$$

onde,  $R_{ct}$  é a resistência de transferência de carga na presença de inibidor e  $R_{ct}^0$  é a resistência de transferência de carga na ausência de inibidor. Todos esses valores foram obtidos a partir do diagrama de Nyquist de cada experimento.

### 3.5.3. Ensaios de Resistência de Polarização Linear (RPL)

Nos ensaios de RPL foram realizadas varreduras de potencial entre -10 a 10 mV em torno do potencial de circuito aberto. Os ensaios foram feitos em triplicata e o cálculo da eficiência de inibição à corrosão utilizando a Equação 5 (GOULART *et al.*, 2013).

$$\eta_{RPL} (\%) = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100 \quad (5)$$

onde,  $R_p$  é a resistência de polarização na presença de inibidor e  $R_p^0$  é a resistência de polarização na ausência de inibidor. Os valores de  $R_p$  correspondem

ao coeficiente angular, obtidos a partir da regressão linear do gráfico de densidade de corrente ( $i$ ) versus potencial ( $E$ ).

#### 3.5.4. Ensaios de Polarização Potenciodinâmica (PP)

Nos ensaios de polarização potenciodinâmica foram realizadas varreduras de potencial entre -200 a 200 mV em torno do potencial de corrosão, na velocidade de  $1\text{mV s}^{-1}$  (GOULART *et al.*, 2013). Os ensaios foram feitos em triplicata, para confecção dos gráficos. Foram construídos os diagramas de potencial de corrosão a partir da densidade de corrente ( $i$ ) versus potencial ( $E$ ).

#### 3.6. Ensaio de Perda de Massa

Neste ensaio, placas de aço carbono AISI 1020, de  $3 \times 3 \text{ cm}^2$  foram previamente lixadas com lixas de três granulometrias diferentes (250, 600, 1200); limpas primeiramente com água MiliQ e posteriormente etanol; pesadas em balança analítica e imersas em solução de HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência (branco) e na presença dos compostos inibidores previamente sintetizados, como pode-se observar na Figura 18.

Por fim, verificou-se a massa perdida nas duas condições.

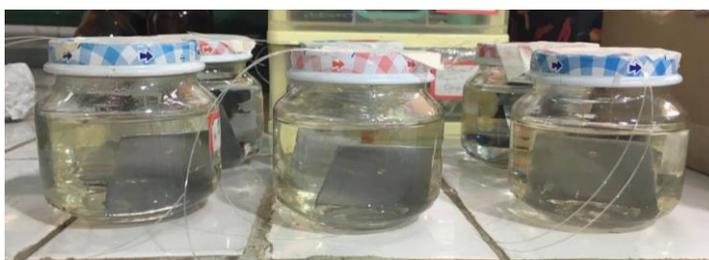


Figura 18. Esquema das placas de aço carbono submersas.

O tempo dos ensaios variou, sendo de 3 h, 6 h, 18 h e 24 h de imersão das placas. Para o cálculo da eficiência de inibição utilizou-se a Equação 3.

#### 3.7. Modelagem Molecular

Os cálculos foram realizados através do método semi-empírico PM6 e PM3, para posterior análise de qual se correlacionava melhor com os resultados experimentais, utilizando o programa SPARTAN-14. Foram calculadas as energias do orbital

molecular ocupado de mais alta energia (HOMO) e do orbital molecular desocupado de mais baixa energia (LUMO), a diferença de energia entre estes orbitais ( $\Delta E_{\text{LUMO} - \text{HOMO}}$ ) e o momento de dipolo ( $\mu$ ) dos enaminoésteres sintetizados neste trabalho.

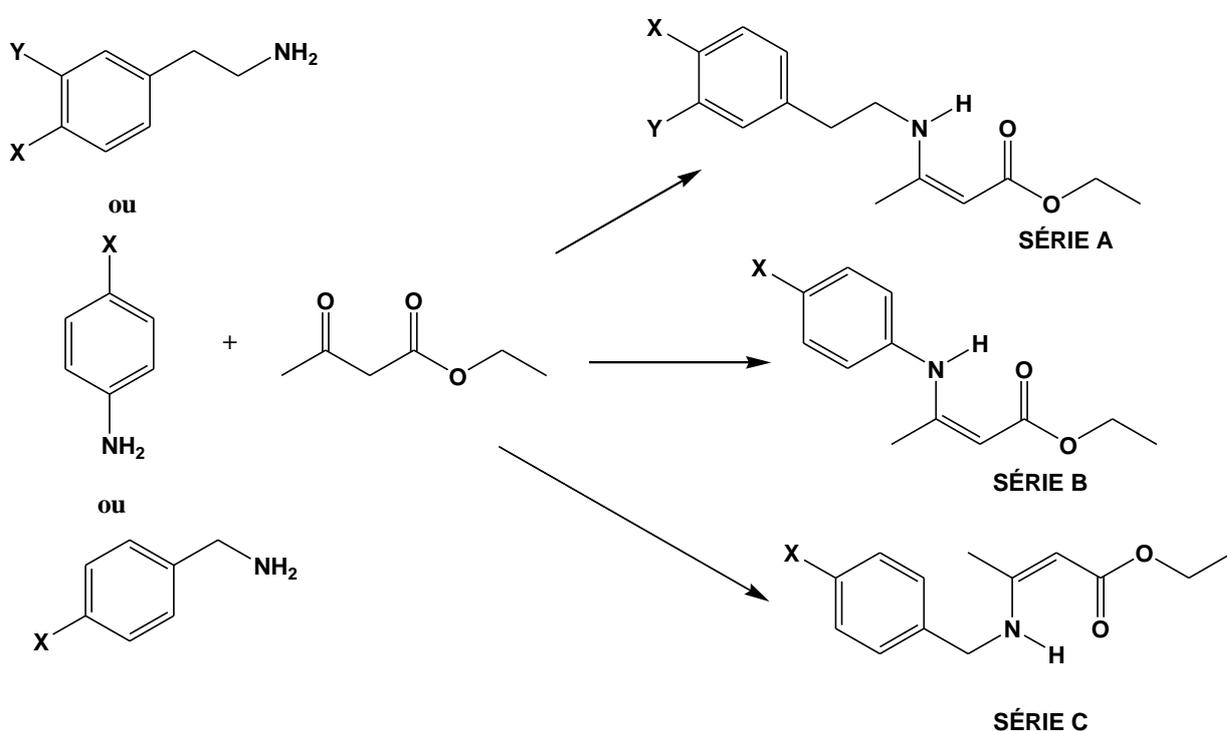
### 3.8. MEV

As amostras de aço carbono AISI 1020 de dimensões de 3 cm x 3 cm x 0,15 cm foram polidas com lixas de quatro granulometrias (150, 400, 600 e 1200) diferentes, após isso foram lavadas com etanol e seca com soprador térmico. Após o preparo as amostras foram imersas em solução de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> em presença e ausência de inibidor por 24 horas, em temperatura ambiente em meio naturalmente aerado. O inibidor escolhido para as medidas de MEV foi **EN1** (concentração 1,0 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>), pois foi a que apresentou melhor atividade anticorrosiva em todos os métodos de análise da eficiência de inibição da corrosão. Após 24 horas as amostras de aço foram lavadas com água, etanol e seca com soprador térmico. As medidas foram feitas utilizando o Microscópio Tabletop HITACHI TM 3000, que fica no laboratório do departamento de física da UFRRJ.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Síntese dos enaminoésteres

Nesta dissertação foi realizada a síntese de três séries de enaminoésteres, a primeira (série A) sendo os derivados da fenetilamina, a segunda (série B) os derivados da anilina e a terceira (série C) o derivado da benzilamina, como mostra a Figura 19.



Série A: (1) X = Y = H; (2) X = OCH<sub>3</sub>, Y = H; (3) X = Y = OH.

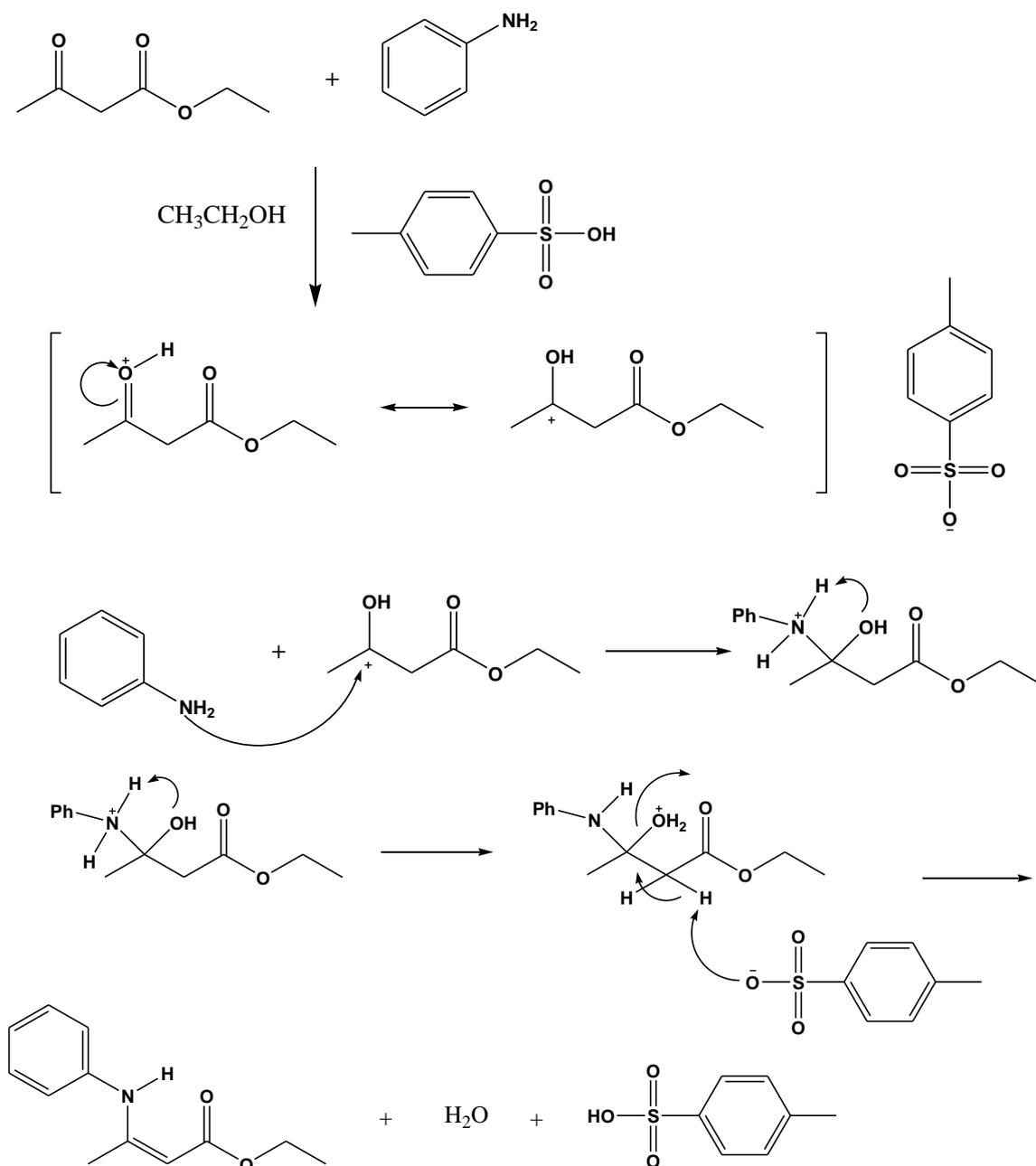
Série B: (4) X = H; (5) X = OCH<sub>3</sub>; (6) X = OH.

Série C: (7) X = H.

Figura 19. Esquema simplificado da síntese dos enaminoésteres.

Os enaminoésteres foram sintetizados utilizando-se duas metodologias diferentes, esses compostos não são inéditos, sendo suas sínteses bem relatadas na literatura, porém, até a conclusão dessa dissertação o uso desses compostos como agentes inibidores de corrosão é inédito, não havendo nenhum relato na literatura sobre a eficiência desses compostos.

A primeira metodologia de síntese foi realizada para preparação dos enaminoésteres **EN1**, **EN2**, **EN4**, **EN5**, **EN6** e **EN7**, a qual foi uma adaptação de metodologias anteriormente descritas na literatura, algumas sendo citadas na parte da introdução desse trabalho. A metodologia realizou-se via catálise ácida, utilizando o ácido *para*-toluenossulfônico para realizar a ativação da carbonila, deixando o carbono com uma carga parcial positiva, facilitando o ataque da amina, resultando no produto de interesse. A Figura 20 mostra a proposta do mecanismo dessa reação.



**Figura 20.** Proposta de mecanismo utilizando a anilina como exemplo.

Já o enaminoéster **EN3** foi sintetizado de forma diferente, uma vez que se utilizou a amina na forma de cloridrato, deixando-se essa na presença da trietilamina e do solvente (metanol) para que, primeiramente, houvesse a neutralização do cloridrato e posteriormente a reação ocorresse de forma semelhante para formação do produto de interesse, adaptando-se a metodologia de AL-MATAR *et al.*, 2012.

Os enaminoésteres foram obtidos em forma de óleo e purificados por cromatografia flash (Isolera). Posteriormente, foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$ , e após a confirmação de suas estruturas moleculares de acordo com as propostas, foram avaliados quanto à atividade anticorrosiva através de ensaios eletroquímicos de EIE, RPL, PP e gravimétrico de perda de massa.

#### 4.1.1 Síntese e caracterização dos derivados da fenetilamina (EN1, EN2 e EN3)

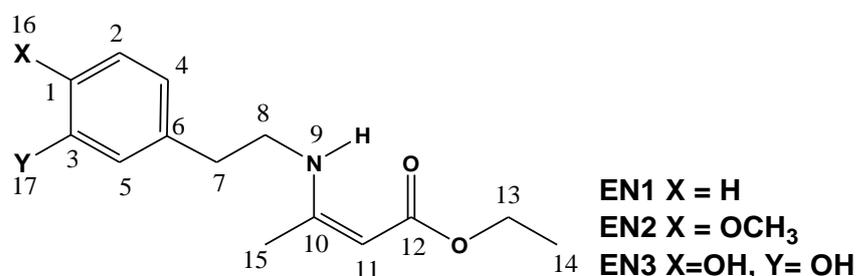
Os enaminoésteres foram preparados de forma satisfatória, com rendimentos que variaram de 74 - 87%, através da reação entre o acetoacetato de etila e os respectivos derivados da fenetilamina (fenetilamina, *p*-metóxfenetilamina e dopamina) na presença de ácido *p*-toluenossulfônico, como catalisador, etanol, como solvente, na presença de peneira molecular (metodologia 1) e para o EN3, na presença de trietilamina e metanol como solvente (metodologia 2). A Tabela 2 mostra os rendimentos e o índice de refração dos enaminoésteres sintetizados.

**Tabela 2.** Rendimentos e índice de refração da luz dos enaminoésteres derivados da fenetilamina (**EN1 – EN3**)

Composto	Rendimento bruto (%)	Índice de refração ( $n_D$ )
<b>EN1</b>	74	1,549
<b>EN2</b>	80	1,551
<b>EN3</b>	87	1,541

Nos espectros de infravermelho foram observadas bandas na faixa de 3264-3284  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento N-H. Observou-se, ainda, bandas fortes em torno de 1600  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes ao estiramento da carboxila de éster. Estes deslocamentos um pouco mais abaixo do que o esperado pode ser devido a conjugação da carboxila com a ligação dupla e um grupo amino. Notaram-se, também, bandas na faixa de 1164 – 1050  $\text{cm}^{-1}$  que comprovaram a presença de ligação C-O proveniente do éster, conforme a Tabela 3.

**Tabela 3.** Principais regiões de absorção no IV ( $\text{cm}^{-1}$ ) para os enaminoésteres derivados da fenetilamina (**EN1 – EN3**)



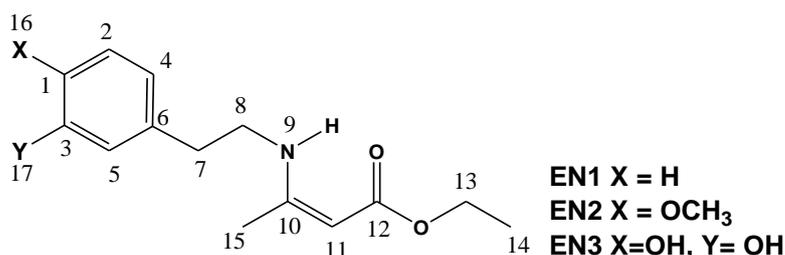
Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )	Enaminoéster		
	EN1	EN2	EN3
$\nu$ N-H	3284	3264	3288
$\nu$ Ar	3027	3027	2977
$\nu$ C=O	1600	1647	1645
$\delta$ N-H	1442	1496	1498
$\nu$ C-O	1261/ 1105	1164 / 1058	1261/ 1168
$\nu$ C=C	1647	1598	1594

Nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , foram observados sinais na faixa de  $\delta$  8,67- 8,52, referentes aos deslocamentos químicos do hidrogênio do N-H, e deslocamentos químicos na faixa de  $\delta$  7,23 – 6,74 correspondentes aos hidrogênios do anel aromático. Observaram-se, ainda, sinais relativos aos hidrogênios ligados aos carbonos da ligação dupla na faixa de  $\delta$  4,45 – 4,42. No enaminoéster que possui o

substituinte metóxi foi observado um sinal referente ao deslocamento químico da metoxila em  $\delta$  3,80.

Nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$ , observou-se sinais do carbono da carboxila de éster (C=O) na faixa de  $\delta$  171,0 - 170,6 e, sinais relativos aos carbonos aromáticos entre  $\delta$ 158 - 114. Foi observado, também, um sinal referente ao deslocamento químico do carbono da ligação dupla vizinha ao grupo amino na faixa de  $\delta$  161, 7 – 162,3 e, quando o grupo metóxi estava presente como substituinte foi assinalado um sinal em  $\delta$  55,2, referente ao carbono da metoxila. Os deslocamentos químicos de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  atribuídos para os enaminoésteres da série A estão apresentados nas Tabelas 4 e 5, respectivamente.

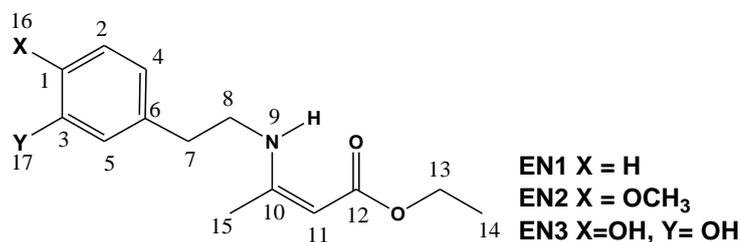
**Tabela 4.** Principais deslocamentos químicos ( $\delta$ ), feição do sinal e constante de acoplamento ( $J$ , Hz) para os enaminoésteres **EN1**, **EN2** e **EN3** nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  obtidos em  $\text{CDCl}_3$ .



Composto	EN1	EN2	EN3
H	$\delta\text{H}$	$\delta\text{H}$	$\delta\text{H}$
8	3,45 (m <sup>a</sup> , 2H)	3,43 (m, 2H)	3,37 (m, 2H)
9	8,67 (s, 1H)	8,65 (s, 1H)	8,52 (s, 1H)
11	4,45 (s, 1H)	4,44 (s, 1H)	4,42 (s, 1H)
13	4,10 (q, $J=8$ , 2H)	4,11 (q, $J=8$ , 2H)	4,20 (q, $J=8$ , 2H)
16	7,35 (m, 1H)	-	-
OCH <sub>3</sub>	-	3,80 (s, 3H)	-
OH	-	-	- <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Feição do sinal; <sup>b</sup> constante de acoplamento em Hz; <sup>c</sup> hidrogênio que trocou com a água.

**Tabela 5.** Principais deslocamentos químicos ( $\delta$ ) para os enaminoésteres **EN1**, **EN2** e **EN3** nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos em  $\text{CDCl}_3$ .



Composto	EN1	EN2	EN3
C	$\delta\text{C}$	$\delta\text{C}$	$\delta\text{C}$
1	126,6	158,3	144,2
8	44,8	45,0	45,0
10	161,6	161,7	162,3
12	170,6	170,6	171,0
13	58,3	58,3	58,6
$\text{OCH}_3$	-	55,2	-

#### 4.1.2 Síntese e caracterização dos derivados da anilina (**EN4**, **EN5** e **EN6**)

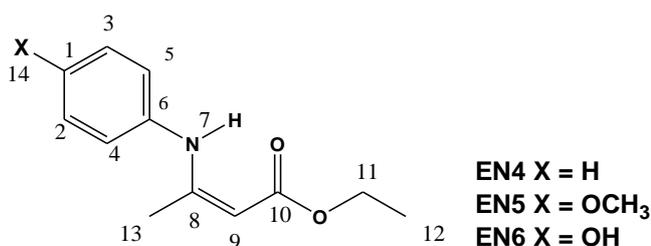
Os enaminoésteres derivados das anilinas foram preparados de forma satisfatória, com rendimentos que variaram de 73 - 92%, através da reação entre o acetoacetato de etila e os respectivos derivados da anilina (anilina, *p*-metóxi-anilina e *p*-hidróxi-anilina), utilizando o etanol como solvente, na presença de peneira molecular, em catálise ácida. A Tabela 6 mostra os rendimentos e o índice de refração dos enaminoésteres **EN4**, **EN5** e **EN6**.

**Tabela 6.** Rendimentos e índice de refração dos enaminoésteres derivados da anilina (**EN4**, **EN5** e **EN6**).

Composto	Rendimento bruto (%)	Índice de refração ( $n_D$ )
<b>EN4</b>	92	1,582
<b>EN5</b>	73	1,526
<b>EN6</b>	70	1,670

Nos espectros de infravermelho foram observadas bandas na faixa de 3272-3442  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento N-H, e as bandas de confirmação dessas ligações na faixa de 1496- 1464  $\text{cm}^{-1}$ . Observam-se, ainda, bandas fortes por volta de 1650 - 1611  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes ao estiramento da carboxila de éster, conforme citado anteriormente, este deslocamento apresentou-se um pouco mais abaixo do que o esperado devido à conjugação dessa carboxila com uma ligação dupla e um grupo amino. Observam-se, também, bandas na faixa de 1260 – 1032  $\text{cm}^{-1}$  que comprovam a presença de ligação C-O proveniente do grupo éster. A Tabela 7 mostra as principais bandas do IV para os compostos sintetizados da série B.

**Tabela 7.** Principais regiões de absorção no IV ( $\text{cm}^{-1}$ ) para os enaminoésteres sintetizados derivados da anilina (**EN4**, **EN5** e **EN6**).



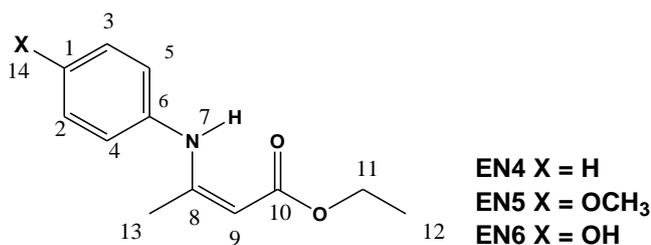
Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )	Enaminoéster		
	EN4	EN5	EN6
$\nu$ N-H	3261	3442	3272
$\nu$ C=O	1694	1648	1627
$\nu$ C=C	1650	1611	1589
$\delta$ N-H	1494	1464	1496
$\nu$ C-O	1161/ 1060	1236 / 1032	1260 / 1152

Nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$ , foram observados sinais na faixa de  $\delta$ 10,42-10,26, referentes aos deslocamentos químicos do hidrogênio do grupo N-H, deslocamentos químicos na faixa de  $\delta$  4,72–4,57 correspondentes ao hidrogênio ligado ao carbono da ligação dupla conjugada ao grupo amino. Observaram-se, ainda, sinais relativos aos hidrogênios próximos ao oxigênio do metileno do grupo etóxi na faixa de  $\delta$  4,19

– 4,16. No enaminoéster que possui o substituinte metóxi foi observado um sinal referente ao deslocamento químico da metila em  $\delta$  3,81.

Nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ , observou-se sinais do carbono da carboxila de éster ( $\text{C}=\text{O}$ ) na faixa de  $\delta$  170,9 - 170,4. Foi observado, também, um sinal referente ao deslocamento químico do carbono da ligação dupla vizinha ao grupo amino na faixa de  $\delta$  160,0 – 159,0 e, quando o grupo metóxi estava presente como substituinte, foi assinalado um sinal em  $\delta$  55,4, referente ao carbono da metila. Os deslocamentos químicos obtidos nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  para os enaminoésteres da série B estão presentes nas Tabelas 8 e 9, respectivamente.

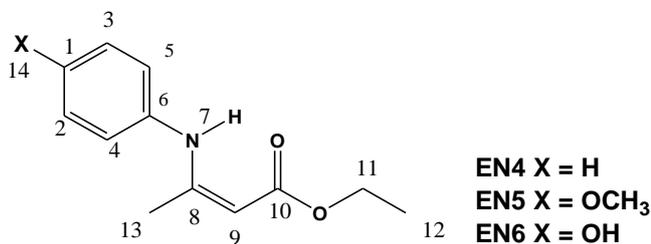
**Tabela 8.** Principais deslocamentos químicos ( $\delta$ ), feição do sinal e constante de acoplamento ( $J$ , Hz) para os enaminoésteres sintetizados a partir da anilina e seus derivados nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  obtidos em  $\text{CDCl}_3$ .



Composto	EN4	EN5	EN6
H	$\delta\text{H}$	$\delta\text{H}$	$\delta\text{H}$
1	7,35 (m <sup>a</sup> , 1H)	-	-
7	10,42 (s, 1H)	10,16 (s, 1H)	10,26 (s, 1H)
9	4,72 (s, 1H)	4,66 (s, 1H)	4,57 (s, 1H)
11	4,19 (q, $J=8^b$ , 2H)	4,16 (q, $J=8$ , 2H)	4,18 (q, $J=8$ , 2H)
OCH <sub>3</sub>	-	3,81 (s, 3H)	-
OH	-	-	- <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Feição do sinal; <sup>b</sup> constante de acoplamento em Hz; <sup>c</sup> hidrogênio que trocou com a água.

**Tabela 9.** Principais deslocamentos químicos ( $\delta$ ) para os enaminoésteres sintetizados a partir da anilina e seus derivados nos espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  obtidos em  $\text{CDCl}_3$ .



Composto	EN4	EN5	EN6
C	$\delta\text{C}$	$\delta\text{C}$	$\delta\text{C}$
1	124,4	157,4	156,9
8	159,0	160,0	159,7
10	170,4	170,5	170,9
11	58,8	60,5	59,2
OCH <sub>3</sub>	-	55,4	-

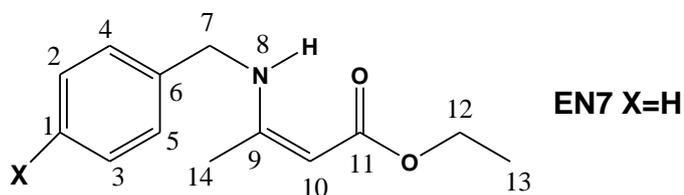
#### 4.1.3 Síntese do derivado da benzilamina (EN7)

O enaminoéster derivado da benzilamina foi preparado através da reação entre o acetoacetato de etila e a benzilamina em presença de ácido *p*-toluenossulfônico e peneira molecular, utilizando o etanol como solvente. O rendimento foi de 93% e índice de refração de 1,554.

No espectro de infravermelho foi observada a banda característica do estiramento da ligação N-H no valor de  $3287\text{ cm}^{-1}$  e a banda de confirmação dessa ligação em  $1496\text{ cm}^{-1}$ . Observou-se uma banda intensa em  $1648\text{ cm}^{-1}$  proveniente do estiramento da carboxila de éster. Percebem-se, também, bandas na faixa de  $1167 - 1058\text{ cm}^{-1}$  que comprovam a presença de ligação C-O proveniente do grupo éster.

A Tabela 10 mostra as principais bandas do IV para o composto sintetizado dessa série.

**Tabela 10.** Principais regiões de absorção no IV ( $\text{cm}^{-1}$ ) para o **EN7**, enaminaoéster sintetizado derivado da benzilamina

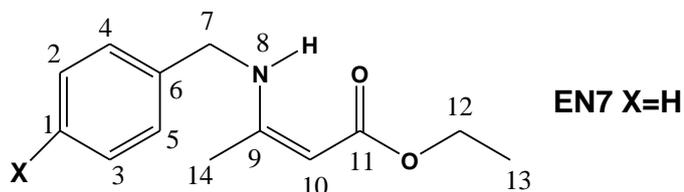


Absorção ( $\text{cm}^{-1}$ )	EN7
$\nu$ N-H	3287
$\nu$ C=O	1648
$\nu$ C=C	1599
$\delta$ N-H	1496
$\nu$ C-O	1167 / 1113

No espectro de RMN de  $^1\text{H}$ , foram observados sinais com deslocamento químico de  $\delta$  8,97 referente ao hidrogênio do grupo amina e, em  $\delta$  4,45 referente ao hidrogênio da ligação dupla conjugada ao grupo amina, sendo caracterizado por um singleto. E, ainda, observou-se sinal relativo aos hidrogênios próximos ao oxigênio do éster em  $\delta$  4,13, se apresentando como um quarteto.

Nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$ , observou-se sinais do carbono da carboxila de éster (C=O) em  $\delta$  170,6. Os deslocamentos químicos atribuídos ao carbono da ligação dupla vizinha ao grupo amina foi em  $\delta$  161,5, e para o carbono vizinho ao oxigênio do éster em  $\delta$  58,4. Os deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  obtidos para o enaminaoéster **EN7** estão presentes na Tabela 11.

**Tabela 11.** Principais deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de  $^1\text{H}$ , feição do sinal, constante de acoplamento ( $J$ , Hz) e principais deslocamentos químicos ( $\delta$ ) de  $^{13}\text{C}$  para o **EN7**, enaminoéster sintetizado a partir da benzilamina, obtido em  $\text{CDCl}_3$ .



Composto	EN7	Composto	EN7
H	$\delta\text{H}$	C	$\delta\text{C}$
1	7,29 (m <sup>a</sup> , 1H)	1	126,7
7	4,55 (s, 2H)	7	46,8
8	8,97 (s, 1H)	9	161,5
10	4,45 (s, 1H)	11	170,6
12	4,13 (q, $J=8^b$ , 2H)	12	58,4

<sup>a</sup> Feição do sinal; <sup>b</sup> constante de acoplamento em Hz.

## 4.2. Purificação dos Produtos

O procedimento sintético para a obtenção dos enaminoésteres, em alguns casos, resultou em um pequeno excesso da amina de partida, podendo ser visto através do acompanhamento por CCF, e por isso, fez-se necessária a separação desses produtos por cromatografia. Essa separação se deu via o sistema de cromatografia ISOLERA *four* da BIOTAGE.

Esse procedimento consiste, basicamente, em um sistema de coluna flash, que é utilizado para separação de compostos orgânicos. A separação dos enaminoésteres sintetizados se deu de forma simples e eficiente, levando no máximo quinze minutos em cada análise. Primeiramente, ocorreu a saída do composto de interesse e, a amina, em excesso, por último, como pode ser visto na Figura 21.

O ISOLERA apresenta gráficos de separação através da absorção de luz ultravioleta da amostra, por um sistema bem didático que mostra quando o

composto está absorvendo em um comprimento de onda característico, conforme exemplificado na Figura 21 para o enaminoéster **EN7**.

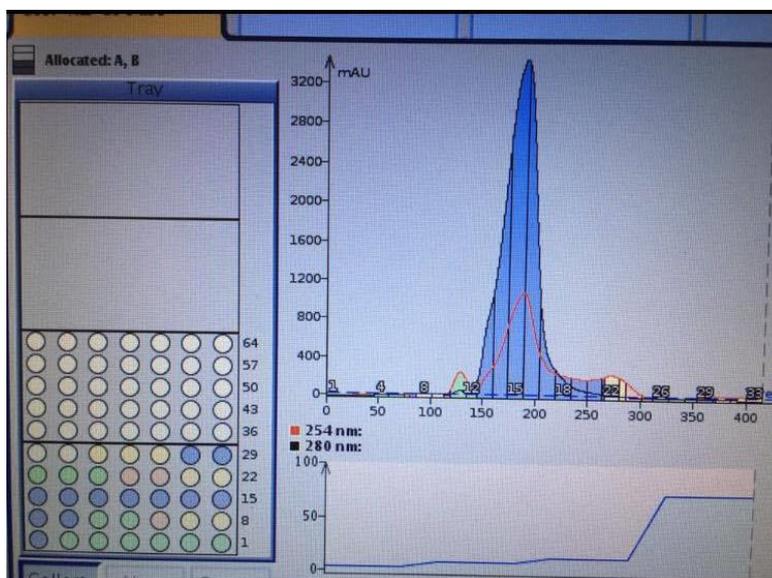


Figura 21. Exemplo de gráfico obtido no sistema ISOLERA.

### 4.3. Ensaios Eletroquímicos

Para a avaliação da eficiência de inibição da corrosão dos enaminoésteres sintetizados foram utilizadas a técnica da perda de massa e três técnicas eletroquímicas, sendo elas a Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE), Polarização Potenciodinâmica (PP) e Resistência a Polarização Linear (RPL).

#### 4.3.1 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIE)

Os ensaios de EIE foram realizados utilizando o eletrodo de trabalho de aço carbono AISI 1020 de tamanho de 1 cm x 1 cm em solução HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Utilizou-se quatro diferentes concentrações dos inibidores a serem testados, sendo elas 1,0 x 10<sup>-2</sup>, 1,0 x 10<sup>-3</sup>, 1,0 x 10<sup>-4</sup> e 1,0 x 10<sup>-5</sup> mol L<sup>-1</sup> e, diluídas em solução de etanol/água Milli-Q.

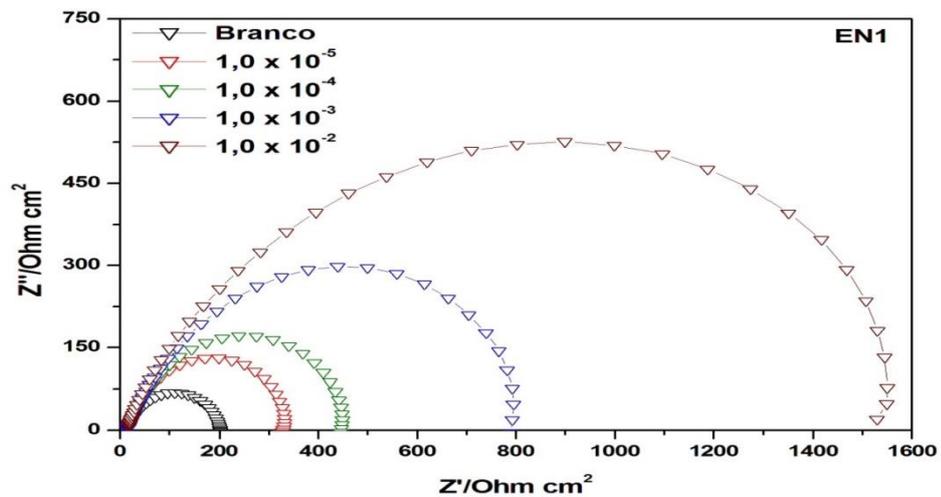
Os ensaios foram realizados em um potencial de circuito aberto (OCP) estável e a eficiência de inibição da corrosão foi calculada de acordo com a Equação 4.

$$\eta_{EIE}(\%) = \frac{R_{ct} - R_{ct}^0}{R_{ct}} \times 100 \quad (4)$$

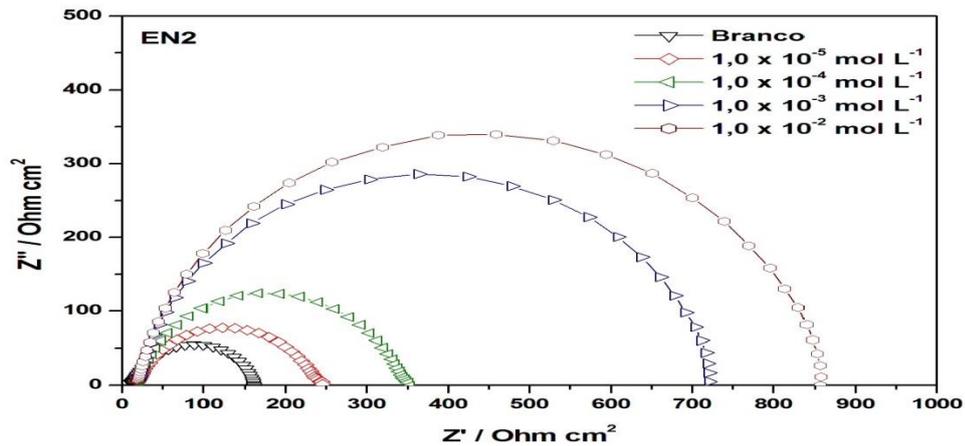
Onde,  $R_{ct}$  e  $R_{ct}^0$  são as resistências de transferência de carga, na presença e ausência do inibidor testado, respectivamente.

#### 4.3.1.1. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica dos derivados da fenetilamina (EN1 e EN2)

Os diagramas obtidos através da técnica de EIE para os enaminoésteres da série A foram construídos através dos valores de  $E_{corr}$  em diferentes concentrações, já citadas acima, na ausência e na presença dos compostos **EN1** e **EN2** e avaliados através do gráfico de Nyquist (Figuras 22 e 23).

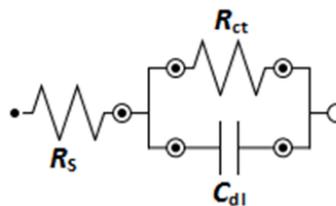


**Figura 22.** Diagrama de Nyquist obtido na ausência e presença de **EN1**, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .



**Figura 23.** Diagrama de Nyquist obtido na ausência e presença de **EN2**, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

O circuito equivalente, apresentado na Figura 24, ajustou-se a todas as curvas de impedância, com desvio menor que 8% e, foi do tipo R (RC). Os gráficos foram representados a partir do circuito equivalente mais simples, que é uma combinação paralela da resistência à transferência de carga ( $R_{ct}$ ) e a capacitância de camada dupla ( $C_{dl}$ ), ambas em série com a resistência da solução ( $R_s$ ).

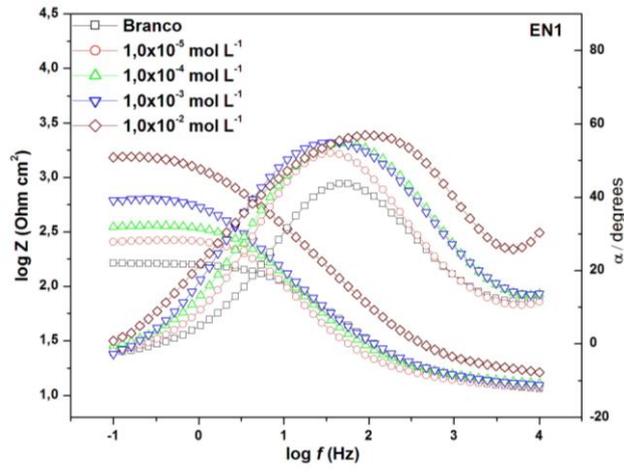


**Figura 24.** Circuito equivalente ajustado as curvas de EIE dos compostos **EN1** e **EN2**.

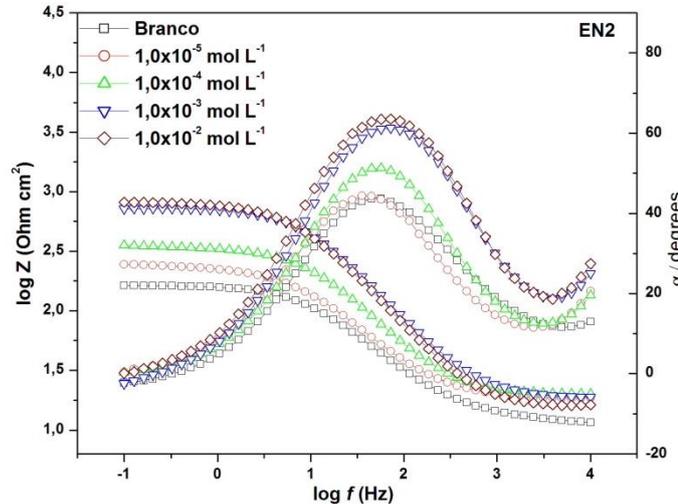
Os diagramas de Nyquist mostraram um semicírculo único que mudou ao longo do eixo da impedância real ( $Z'$ ), indicando que a corrosão do aço carbono em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> foi controlada por um processo de transferência de carga. Os valores da resistência de transferência de carga ( $R_{ct}$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

Os diagramas de Bode para os enaminoésteres da série A encontram-se nas Figuras 25 a 26 e, confirmaram o aumento da impedância total ( $Z$ ) com a frequência, de maneira consistente com os resultados obtidos com os diagramas de Nyquist, já

que em baixas frequências a resistência aumentou com o tempo. No gráfico, frequência *versus* ângulo de fase observou-se que o aumento do tempo de contato do aço carbono com a solução contendo os enaminoésteres, levou ao ângulo de fase máximo que indicou, também, um aumento de capacitância.



**Figura 25.** Diagrama de Bode obtido na ausência e presença de **EN1**, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.



**Figura 26.** Diagrama de Bode obtido na ausência e presença de **EN2**, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

Além da eficiência da corrosão foi possível calcular, também, a capacitância de dupla camada elétrica ( $C_{dl}$ ). A determinação foi realizada considerando-se a frequência onde o componente imaginário é máximo, observando-se que a capacitância de dupla camada aumentava com a presença do inibidor, como consequência da adsorção do enaminoéster ao metal, aumentando, assim, a

densidade de carga na interface metal/solução. O aumento de  $R_{ct}$  e o decréscimo da  $C_{dl}$  indicaram que estes compostos inibiram a corrosão em aço carbono por um mecanismo de adsorção.

A capacitância de dupla camada foi calculada a partir da impedância, representada por  $Z$ , que mede a relação entre  $E$  e  $i$  utilizando-se a parte imaginária, obtida em altas frequências (10 kHz), pois nessas frequências a presença de processos faradaicos são menores. A  $C_{dl}$  foi calculada utilizando a equação 6.

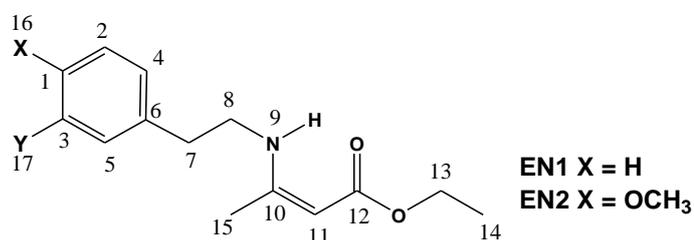
$$C_{dl} = \frac{1}{2 \pi f Z_{im} A} \quad (6)$$

onde,  $f$  é a frequência de 10000 Hz,  $Z_{im}$  é a componente imaginária na frequência de 10000 Hz, e  $A$  é a área do eletrodo em  $\text{cm}^2$ .

Na Tabela 12 encontram-se os parâmetros eletroquímicos obtidos para os enaminoésteres da série A.

É possível observar (Tabela 12) que a eficiência máxima se deu na concentração de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , assim como o menor valor de  $C_{dl}$ . O aumento do  $R_{ct}$  pode estar atribuído à formação de um filme protetor na interface metal/solução. O decréscimo da  $C_{dl}$  com o aumento da eficiência de inibição pode ser causado pelo decréscimo da constante dielétrica, indicando que o inibidor está sendo adsorvido na superfície do metal.

**Tabela 12.** Parâmetros eletroquímicos obtidos através dos ensaios de EIE para os **EN1** e **EN2** em meio de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> em aço carbono AISI 1020.



Inibidor	Conc. (mol L <sup>-1</sup> )	OCP/Ag/AgCl (mV)	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	θ	C <sub>dl</sub> (μF cm <sup>2</sup> )	η <sub>EIE</sub> (%)
<b>Branco</b>	-	- 461	149,95	-	96,62	-
	1,0 x 10 <sup>-5</sup>	- 454	257,17	0,4269	90,13	42
	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	- 456	347,44	0,5684	84,38	57
<b>EN1</b>	1,0 x 10 <sup>-3</sup>	- 442	597,84	0,7492	78,45	75
	1,0 x 10 <sup>-2</sup>	- 409	1545,04	0,9029	48,56	90
	1,0 x 10 <sup>-5</sup>	- 0,500	232,590	0,2015	83,06	20
<b>EN2</b>	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	- 0,481	346,280	0,4398	68,66	44
	1,0 x 10 <sup>-3</sup>	- 0,470	550,40	0,7457	32,30	75
	1,0 x 10 <sup>-2</sup>	- 0,472	1014,40	0,8019	27,30	80

Nos diagramas de Nyquist das amostras pode-se perceber que houve o aumento da eficiência de inibição com o aumento da concentração de inibidor, mostrando que para esses compostos a eficiência é dependente da concentração.

Nas Figuras 25 a 26, observa-se os diagramas de Bode, em baixas frequências Z<sub>mod</sub> que é um parâmetro que pode ser usado para comparar a resistência a corrosão de diferentes amostras. Um aumento de Z<sub>mod</sub> leva a um melhor

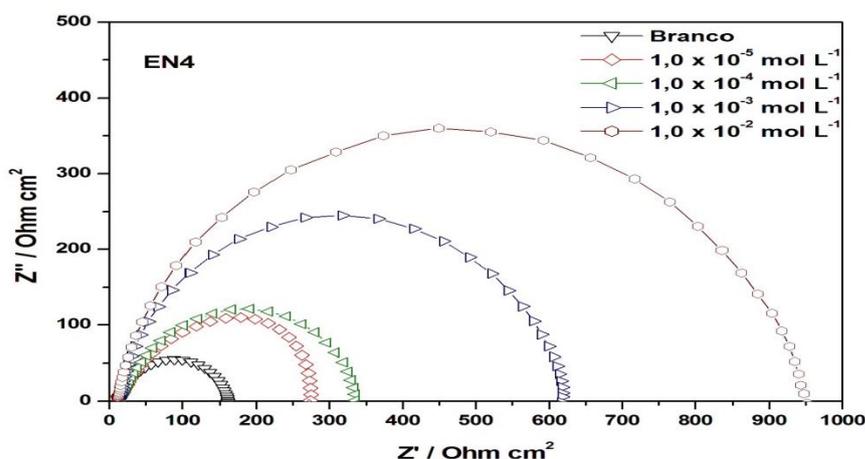
desempenho inibitório (VALBON *et al.*, 2017). De acordo com as Figuras 25 a 26,  $Z_{mod}$  aumenta conforme o aumento da concentração do inibidor.

Não foi possível realizar o teste da atividade anticorrosiva no composto **EN3**, derivado da dopamina, pois, ao longo da análise percebeu-se que a solução ácida desse composto mudou de coloração, de início sendo amarela clara e tornando-se bem escura depois de alguns minutos. Essa mudança de coloração indica que em solução ácida e sob a presença de corrente elétrica, os grupos OH foram oxidados, formando quinonas, dificultando a análise.

#### 4.3.1.2. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica dos derivados da anilina (EN4, EN5 e EN6)

Assim como na série A os resultados obtidos pela técnica de EIE para os compostos da série B foram obtidos através dos valores de  $E_{corr}$  em diferentes concentrações e, avaliados através dos diagramas de Nyquist, mostrados nas Figuras 27 a 29.

Os diagramas de Nyquist mostraram um semicírculo único que mudou ao longo do eixo da impedância real ( $Z'$ ), indicando que a corrosão do aço carbono em HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  para esta série, também foi controlada por um processo de transferência de carga.



**Figura 27.** Diagrama de Nyquist obtido na ausência e presença de **EN4**, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

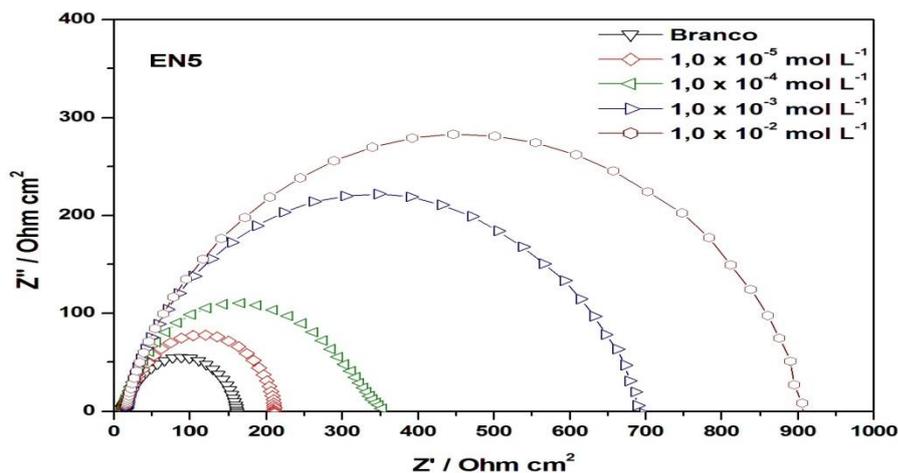


Figura 28. Diagrama de Nyquist obtido na ausência e presença de **EN5**, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

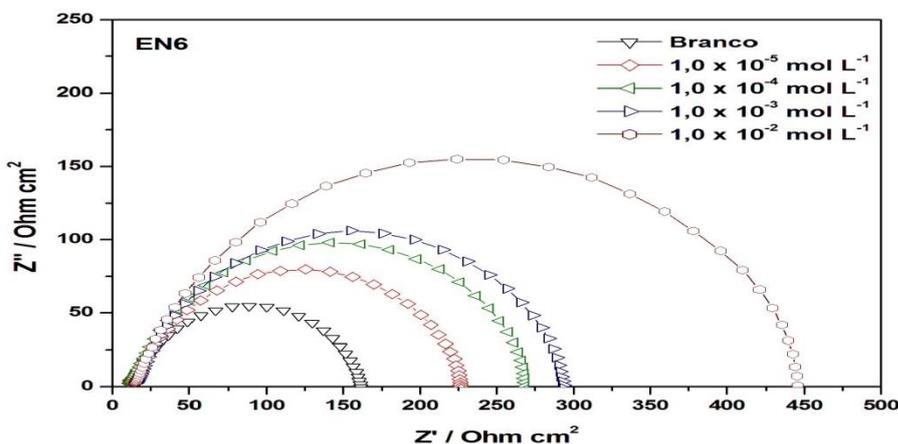


Figura 29. Diagrama de Nyquist obtido na ausência e presença de **EN6**, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

A Figura 30 ilustra o circuito equivalente que se ajustou a todas as curvas de impedância, com desvio menor que 6% e, foi do tipo R (RC).

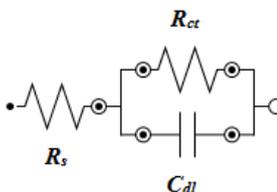
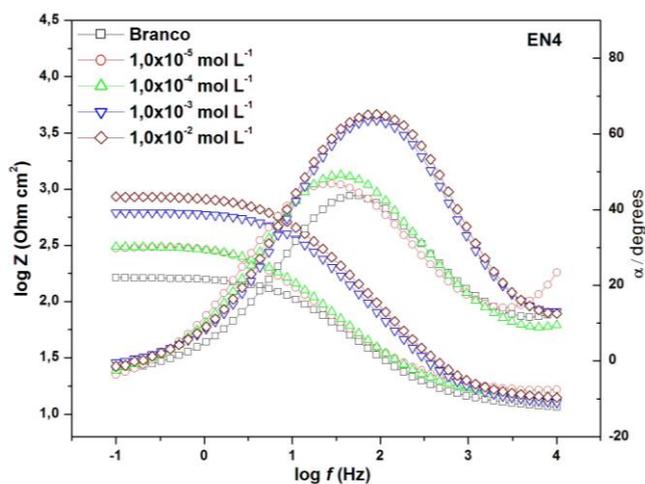


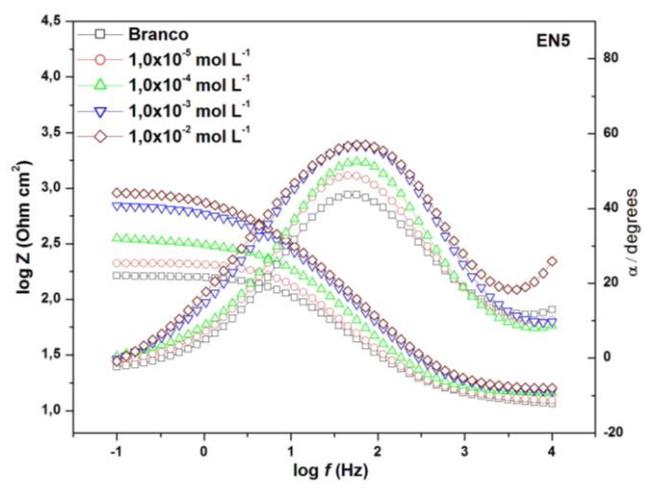
Figura 30. Circuito equivalente ajustado as curvas de EIE dos compostos **EN4**, **EN5** e **EN6**.

Os diagramas de Bode para os enaminoésteres sintetizados encontram-se nas Figuras 31 a 33. Os enaminoésteres **EN4**, **EN5** e **EN6**, também apresentaram diagramas de Bode consistentes com os diagramas de Nyquist, ou seja, o aumento

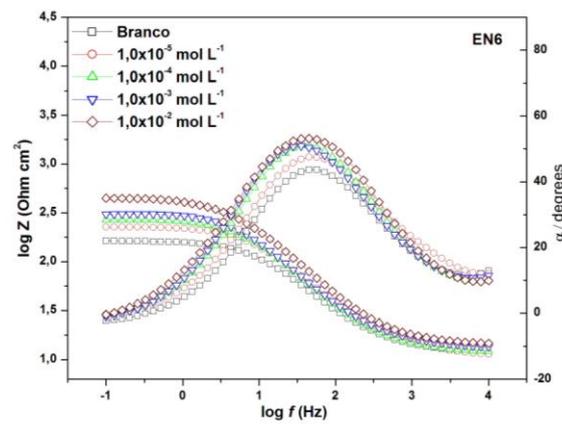
da impedância total ( $Z$ ) com a frequência levou a um aumento da resistência. No gráfico, frequência *versus* ângulo de fase observou-se que o aumento do tempo de contato do aço carbono com a solução com os enaminoésteres, levou ao ângulo de fase máximo que indicou, também, um aumento de capacitância.



**Figura 31.** Diagrama de Bode obtido na ausência e presença de **EN4**, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.



**Figura 32.** Diagrama de Bode obtido na ausência e presença de **EN5**, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

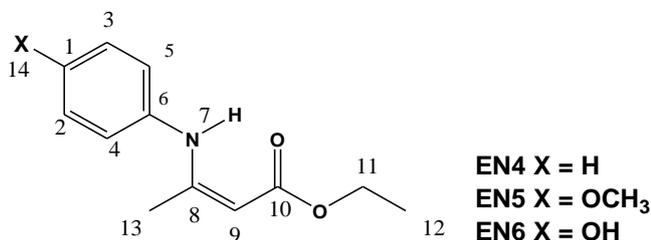


**Figura 33.** Diagrama de Bode obtido na ausência e presença de **EN6**, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

Os valores de  $C_{dl}$ , foram calculados com a equação 6, e, assim como para a série A, mostraram diminuição com o aumento da concentração do enaminoéster. Na Tabela 13 estão apresentados os parâmetros eletroquímicos para os enaminoésteres derivados da anilina.

Os compostos sintetizados da série B apresentaram um aumento na eficiência de inibição com o aumento da concentração do inibidor, e a máxima eficiência, de 83%, foi observada no composto **EN4**, em sua maior concentração ( $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup>). Mesmo com a presença de grupos doadores de elétrons em sua estrutura, a eficiência não aumentou, possivelmente, devido ao grupo OH ser hidrofílico e favorecer a presença dos íons cloreto e das moléculas de água sobre a superfície do metal através de ligações de hidrogênio.

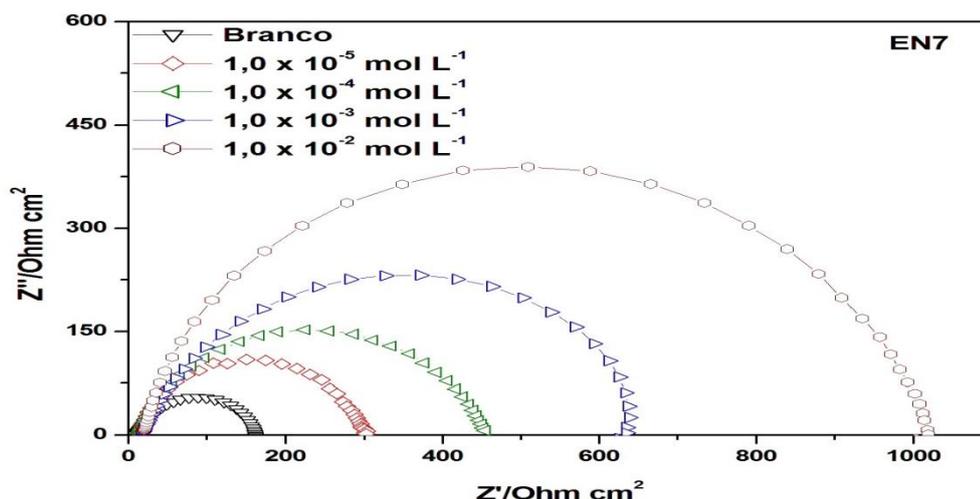
**Tabela 13.** Parâmetros eletroquímicos obtidos através dos ensaios de EIE para os enaminoésteres derivados da anilina em meio de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> em aço carbono AISI 1020.



Inibidor	Conc. (mol L <sup>-1</sup> )	OCP/Ag/AgCl (mV)	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	θ	C <sub>dl</sub> (μF cm <sup>2</sup> )	η <sub>EIE</sub> (%)
Branco	-	- 461	149,95	-	96,62	-
<b>EN4</b>	1,0 x 10 <sup>-5</sup>	- 0,452	337,75	0,4115	125,35	41
	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	- 0,479	388,45	0,5189	100,26	52
	1,0 x 10 <sup>-3</sup>	- 0,466	679,17	0,7080	29,73	70
	1,0 x 10 <sup>-2</sup>	- 0,457	1181,20	0,8306	19,27	83
<b>EN5</b>	1,0 x 10 <sup>-5</sup>	-0,485	228,700	0,1805	720,41	18
	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	-0,465	402,300	0,5112	577,31	51
	1,0 x 10 <sup>-3</sup>	-0,455	855,820	0,7668	541,23	77
	1,0 x 10 <sup>-2</sup>	-0,414	1009,10	0,8177	509,82	82
<b>EN6</b>	1,0 x 10 <sup>-5</sup>	- 0, 472	251,10	0,1536	948,78	15
	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	- 0,478	295,71	0,4097	891,52	41
	1,0 x 10 <sup>-3</sup>	- 0,484	257,58	0,4512	825,00	45
	1,0 x 10 <sup>-2</sup>	- 0,477	334,51	0,6383	654,00	64

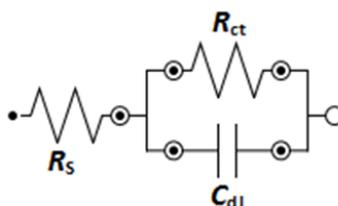
### 4.3.1.3. Espectroscopia de Impedância Eletroquímica do derivado da benzilamina (EN7)

Assim como nas séries anteriores, para o derivado **EN7** (série C), o resultado de EIE foi obtido através dos valores de  $E_{corr}$  em diferentes concentrações e foi avaliado através do gráfico de Nyquist, mostrado na Figura 34 e os parâmetros eletroquímicos na Tabela 14.



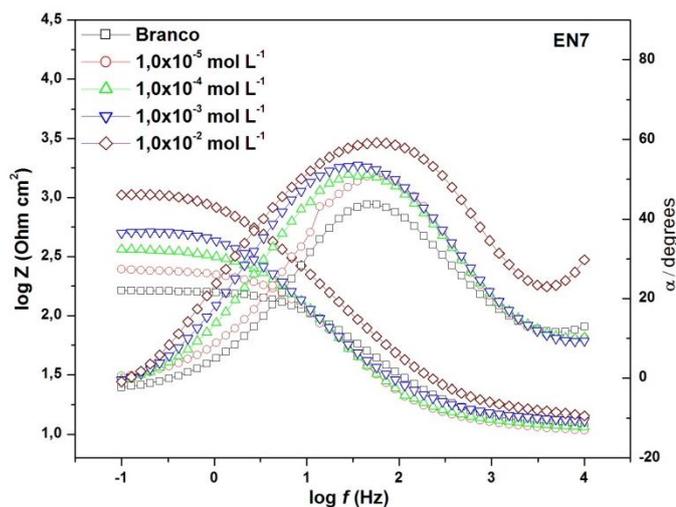
**Figura 34.** Diagrama de Nyquist obtido na ausência e presença de **EN7**, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Na Figura 35 tem-se o circuito equivalente que se ajustou a curva de impedância do **EN7**, com desvio menor que 6%, sendo do tipo R (RC).



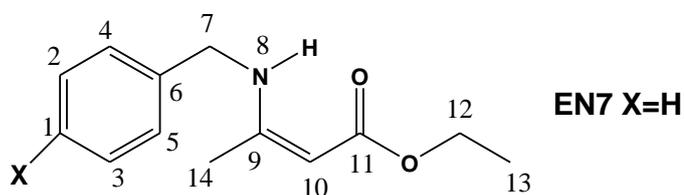
**Figura 35.** Circuito equivalente ajustado às curvas de EIE dos compostos **EN7**.

O diagrama de Bode para o **EN7** encontra-se na Figura 36. Neste caso, também foi observado o mesmo comportamento que para os enaminoésteres anteriores.



**Figura 36.** Diagrama de Bode obtido na ausência e presença de **EN7**, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

**Tabela 14.** Parâmetros eletroquímicos obtidos através dos ensaios de EIE para o enaminoéster EN7 derivado da benzilamina em meio de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> em aço carbono AISI 1020.



Inibidor	Conc. (mol L <sup>-1</sup> )	OCP/Ag/AgCl (mV)	R <sub>ct</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	θ	C <sub>dl</sub> (μF cm <sup>2</sup> )	η <sub>EIE</sub> (%)
<b>Branco</b>	-	- 0, 461	149,95	-	96,62	-
	1,0 x 10 <sup>-5</sup>	- 0,471	288,48	0,3480	100,48	35
	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	-0, 467	445,79	0,5570	90,36	56
<b>EN7</b>	1,0 x 10 <sup>-3</sup>	- 0,438	665,63	0,6827	65,80	68
	1,0 x 10 <sup>-2</sup>	- 0,488	1002,70	0,8019	27,30	80

Da mesma forma que para as séries A e B, o enaminoéster **EN7**, apresentou o mesmo perfil de comportamento, ou seja, o aumento na eficiência de inibição com o aumento da concentração de inibidor, sendo sua maior concentração a de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Os valores de  $C_{dl}$ , calculados com a equação 8, também diminuiram com o aumento da concentração indicando a formação do filme protetor na interface inibidor/metál.

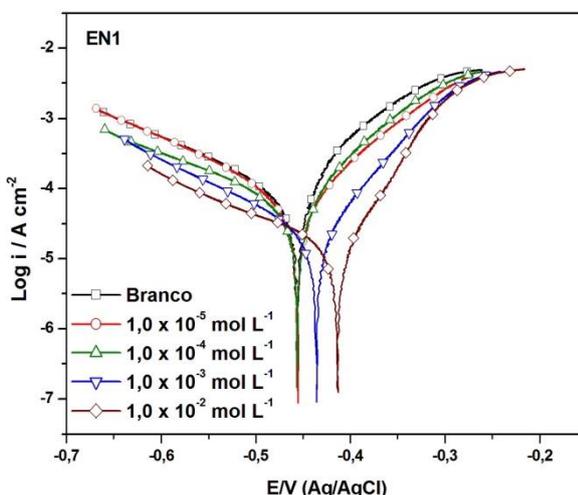
#### 4.3.2. Polarização Potenciodinâmica (PP)

Assim como nos ensaios de impedância eletroquímica, analisaram-se as três séries dos enaminoésteres sintetizados em diferentes concentrações, nas mesmas condições de trabalho que a análise da EIE.

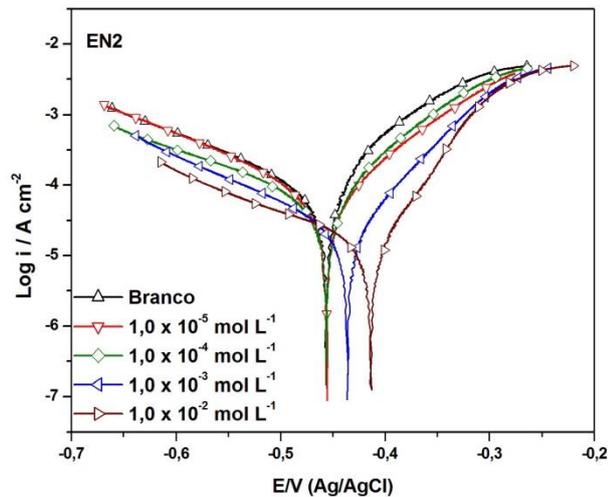
Nos experimentos de PP, devido a não linearidade das regiões anódicas e catódicas das curvas de Tafel não foi possível calcular os parâmetros de corrosão, como densidade de corrente e eficiência de inibição. As curvas de PP obtidas foram utilizadas para a indicação do comportamento dos inibidores, que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

##### 4.3.2.1. Polarização Potenciodinâmica dos derivados da fenetilamina (EN1, EN2)

As curvas de polarização para o eletrodo de aço carbono em HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , obtidas nos ensaios com os enaminoésteres **EN1** e **EN2** (série A), são mostradas nas Figuras 37 e 38. Todas as análises foram feitas em triplicatas.



**Figura 37.** Curvas de polarização obtida na ausência e presença de **EN1**, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .



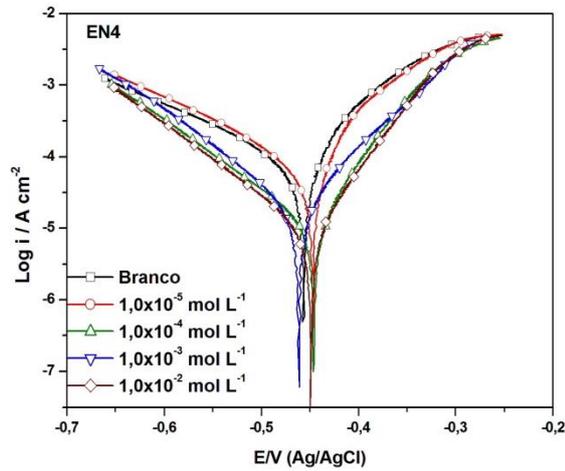
**Figura 38.** Curvas de polarização obtida na ausência e presença de **EN2**, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

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

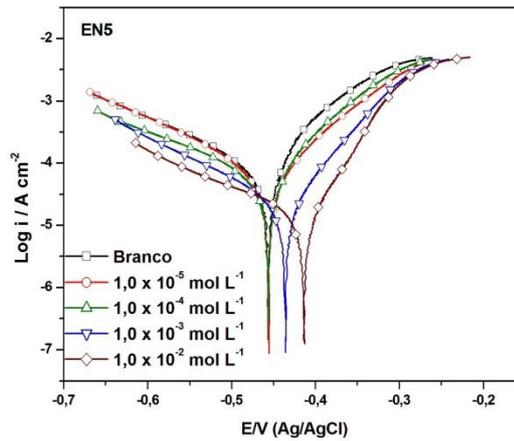
As curvas de polarização para **EN1** e **EN2** sofreram um leve deslocamento da  $E_{corr}$  na direção anódica, indicando que a adição dos compostos na solução diminuiu a oxidação do aço e retardou a evolução catódica de hidrogênio. Sendo assim, o **EN1** e **EN2** podem ser classificados como inibidores de corrosão mistos com tendência anódica, em meio ácido.

#### 4.3.2.2. Polarização Potenciodinâmica dos derivados da anilina (**EN4**, **EN5** e **EN6**)

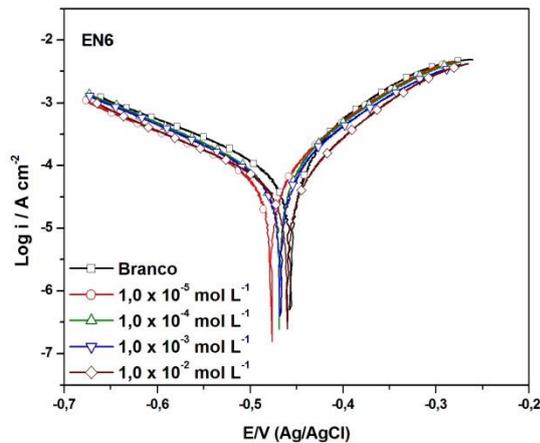
As curvas de polarização para o eletrodo de aço carbono em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>, dos enaminoésteres da série B são mostradas nas Figuras 39 a 41.



**Figura 39.** Curvas de polarização obtida na ausência e presença de **EN4**, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.



**Figura 40.** Curvas de polarização obtida na ausência e presença de **EN5**, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.



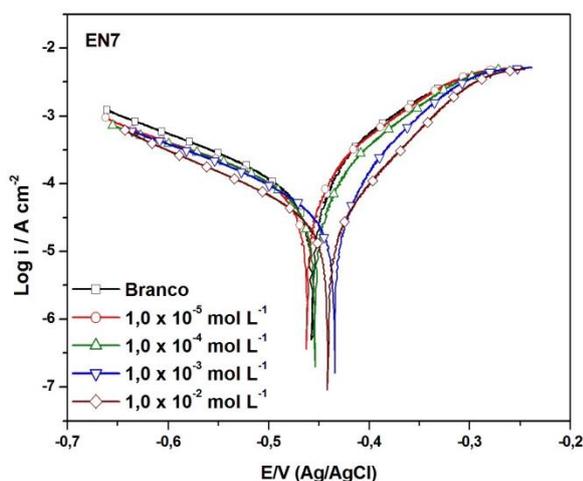
**Figura 41.** Curvas de polarização obtida na ausência e presença de **EN6**, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

Conforme a série anterior, nas curvas de polarização os enaminoésteres derivados da anilina apresentaram diminuição da densidade de corrente com o aumento da concentração, sendo mais difícil de visualizar no **EN6**.

Os compostos **EN4**, **EN5** e **EN6** apresentaram diminuição de corrente em ambos os lados das curvas, tanto no lado catódico quanto no lado anódico. Portanto, podem ser classificados como inibidores mistos de corrosão. No entanto, foi observado um deslocamento do potencial de corrosão para a direção anódica para o composto **EN5** e para o enaminoéster **EN6** um discreto deslocamento para a região catódica, porém esse deslocamento não foi muito regular. No caso do composto **EN4** observou-se discretos deslocamentos para ambas as regiões classificando-o como inibidor de corrosão apenas misto.

#### 4.3.2.3. Polarização Potenciodinâmica do derivado da benzilamina (**EN7**)

A curva de polarização para o enaminoéster **EN7** (série C) é mostrada na Figura 42.



**Figura 42.** Curvas de polarização obtida na ausência e presença de **EN7**, frente a aço carbono AISI 1020 em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

As curvas de polarização apresentaram um leve deslocamento para a direita, que é a região anódica, indicando que a adição do composto **EN7** na solução diminuiu a oxidação do aço e retardou a evolução catódica de hidrogênio, que pode ser considerado como um inibidor misto com tendência anódica.

### 4.3.3. Resistência a Polarização Linear (RPL)

Os ensaios de resistência a polarização linear também foram realizados em quatro concentrações diferentes dos inibidores a serem testados, sendo elas  $1,0 \times 10^{-2}$ ,  $1,0 \times 10^{-3}$ ,  $1,0 \times 10^{-4}$  e  $1,0 \times 10^{-5}$  mol L<sup>-1</sup> e diluídas em solução de etanol/água Milli-Q. A eficiência de inibição pela técnica de RPL foi calculada pela Equação 5:

$$\eta_{\text{RPL}}(\%) = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} \times 100 \quad (5)$$

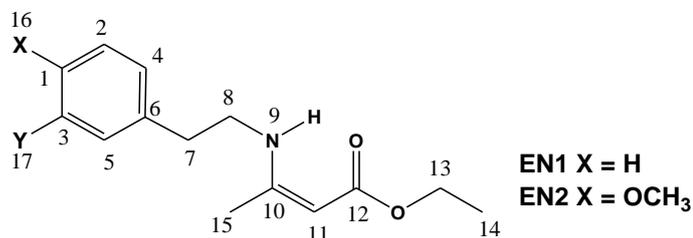
onde,  $R_p$  é resistência de polarização na presença de inibidor e  $R_p^0$  é resistência de polarização na ausência de inibidor. Os valores de  $R_p$  são os valores do coeficiente angular, obtidos a partir da regressão linear do gráfico de densidade de corrente ( $i$ ) versus potencial de corrosão ( $E$ ).

#### 4.3.3.1. Resistência a Polarização Linear dos derivados da fenetilamina (EN1 e EN2)

Os ensaios de RPL para o aço carbono em meio ácido também foram realizados na presença e na ausência dos compostos sintetizados **EN1** e **EN2**. Os parâmetros obtidos a partir das determinações eletroquímicas de resistência de polarização linear estão listados na Tabela 15.

A eficiência de inibição se caracteriza pela diferença entre a  $R_p$  do experimento na presença e ausência de inibidor. Nos experimentos de RPL, foi observado um aumento da eficiência com o aumento da concentração do inibidor, indicando a maior inibição em  $1,0 \times 10^{-2}$  mol L<sup>-1</sup> para os dois enaminoésteres **EN1** e **EN2**.

**Tabela 15.** Resultados dos ensaios de RPL para o **EN1** e **EN2** em aço carbono AISI 1020 em meio de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.



Inibidor	Conc. (mol L <sup>-1</sup> )	r <sup>2a</sup>	R <sub>p</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	θ	η <sub>RPL</sub> (%)
Branco	-	0,9599	180,22	-	-
<b>EN1</b>	1,0 x 10 <sup>-5</sup>	0,9791	268,31	0,3283	33
	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,9376	358,01	0,4966	50
	1,0 x 10 <sup>-3</sup>	0,9286	598,67	0,6990	70
	1,0 x 10 <sup>-2</sup>	0,9401	2208,86	0,9184	92
<b>EN2</b>	1,0 x 10 <sup>-5</sup>	0,9034	447,25	0,4963	49
	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,9313	483,13	0,5337	53
	1,0 x 10 <sup>-3</sup>	0,8974	805,41	0,7203	72
	1,0 x 10 <sup>-2</sup>	0,8109	1175,9	0,8084	81

<sup>a</sup> = coeficiente de correlação linear

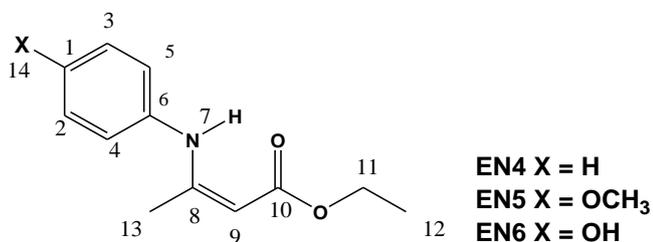
#### 4.3.3.2. Resistência a Polarização Linear dos derivados da anilina (EN4, EN5 e EN6)

Os parâmetros obtidos a partir das determinações eletroquímicas de resistência de polarização linear para os enaminoésteres **EN4**, **EN5** e **EN6** estão listados na Tabela 16.

Nesses experimentos, também foi observado um aumento da eficiência com o aumento da concentração dos inibidores, o que corrobora com os resultados obtidos

pelas técnicas de EIE e PP. Da mesma forma, o composto **EN4** mostrou-se o mais eficiente com essa técnica, também, e o **EN6** o menos eficiente.

**Tabela 16.** Resultados dos ensaios de RPL para **EN4**, **EN5** e **EN6** em aço carbono AISI 1020 em meio de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.



Inibidor	Conc. (mol L <sup>-1</sup> )	r <sup>2a</sup>	R <sub>p</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	θ	η <sub>RPL</sub> (%)
Branco	-	0,9599	180,22	-	-
<b>EN4</b>	1,0 x 10 <sup>-5</sup>	0,8594	445,55	0,4944	49
	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,8318	772,96	0,7085	71
	1,0 x 10 <sup>-3</sup>	0,8642	1268,8	0,8224	82
	1,0 x 10 <sup>-2</sup>	0,8383	2467,6	0,9087	91
<b>EN5</b>	1,0 x 10 <sup>-5</sup>	0,9079	404,26	0,4426	44
	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,9622	474,5	0,5252	52
	1,0 x 10 <sup>-3</sup>	0,9757	792,98	0,7159	72
	1,0 x 10 <sup>-2</sup>	0,9304	1116,9	0,7983	80
<b>EN6</b>	1,0 x 10 <sup>-5</sup>	0,9015	330,06	0,3897	39
	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,9665	352,19	0,4280	43
	1,0 x 10 <sup>-3</sup>	0,9624	499,18	0,5965	60
	1,0 x 10 <sup>-2</sup>	0,9302	575,72	0,6502	65

<sup>a</sup> = coeficiente de correlação linear

#### 4.3.3.3. Resistência a Polarização Linear do derivado da benzilamina (EN7)

Os parâmetros obtidos a partir das determinações eletroquímicas de RPL para o enaminoéster **EN7** (série C) estão listados na Tabela 17.

**Tabela 17.** Resultados dos ensaios de RPL para **EN7** em aço carbono AISI 1020 em meio de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

Inibidor	Conc. (mol L <sup>-1</sup> )	r <sup>2a</sup>	R <sub>p</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	Θ	η <sub>RPL</sub> (%)
Branco	-	0,9599	180,22	-	-
	1,0 x 10 <sup>-5</sup>	0,9133	336,74	0,3310	33
	1,0 x 10 <sup>-4</sup>	0,9522	475,07	0,5258	53
<b>EN7</b>	1,0 x 10 <sup>-3</sup>	0,9033	727,89	0,6905	69
	1,0 x 10 <sup>-2</sup>	0,9083	1018,3	0,7788	78

<sup>a</sup> = coeficiente de correlação linear

Assim como nos resultados das outras séries de enaminoésteres sintetizados, o enaminoéster **EN7** também apresentou maior eficiência na maior concentração, sendo de 78%.

#### 4.4. Fenômenos de adsorção dos enaminoésteres sintetizados

Os parâmetros Θ (grau de cobertura do inibidor) em função da concentração dos enaminoésteres foram analisados graficamente para verificar o melhor modelo de isoterma que seria mais bem ajustado. Os cálculos incluíram as isotermas de Frunkim, Temkin e Langmuir. Como visto anteriormente através das técnicas de EIE e RPL, a eficiência de inibição está diretamente relacionada ao Θ, onde sua variação depende da concentração do inibidor e pode descrever o tipo de isoterma de adsorção.

No caso dos enaminoésteres sintetizados neste trabalho, apenas o **EN1** se ajustou, perfeitamente, a isoterma de Langmuir dada pela equação 7, onde a inclinação da reta apresentou o valor de 1.

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (7)$$

Para os demais enaminoésteres sintetizados os valores da inclinação da reta foram diferentes de 1 (1,2), porém, os valores de coeficiente de correlação linear (r) foram muito bons (0,9998 a 0,9999). Assim, foram testadas as isotermas de Frunkim e Tenkim para analisar se os compostos se encaixariam adequadamente nesses modelos, porém, não se obteve bons resultados.

Embora a linearidade das retas possa sugerir que a adsorção do inibidor segue a isoterma de Langmuir, o desvio considerável da inclinação indica que a mesma não poderia ser estritamente aplicada (KARTHIKAISELVI e SUBHASHINI, 2017).

A equação da isoterma de Langmuir não considera que as moléculas adsorvidas na superfície do metal possam fazer interações umas com as outras, mas, no caso de moléculas que apresentam grupos polares, como nos enaminoésteres, estas podem interagir entre si através de atração ou repulsão eletrônica, afetando, assim, a inclinação da reta. Por esse motivo, foi realizada uma modificação da isoterma de Langmuir, onde se inclui um fator  $n$  para a correção desse desvio (VILLAMIL *et al.*, 2002), através da equação 8.

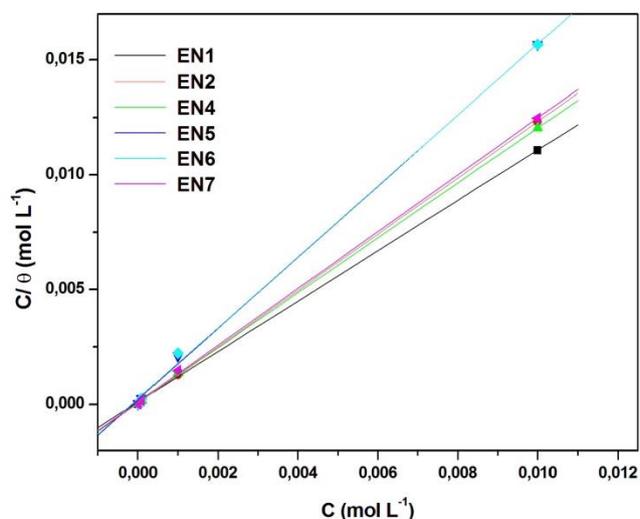
$$\frac{C}{\theta} = \frac{n}{K_{ads}} + nC \quad (8)$$

Calculou-se, então, o valor de  $n$  para cada enaminoéster na concentração de melhor eficiência onde apresentaram os valores na faixa de 0,9990 a 1,0287, ou seja, adequadamente ajustados à isoterma de Langmuir modificada (VILLAMIL *et al.*, 2002), conforme valores indicados na Tabela 18. Na Figura 43 é possível observar os gráficos obtidos para as isotermas de Langmuir e, Langmuir modificada para os compostos das três séries.

**Tabela 18.** Valores de inclinação, coeficientes de correlação,  $K_{ads}$  e  $\Delta G^0_{ads}$ , obtidos através das isotermas de Langmuir e Langmuir modificada, para os compostos **EN1 – EN7**.

Inibidor	$r^{2a}$	Inclinação <sup>b</sup>	$K_{ads}$ (L mol <sup>-1</sup> ) <sup>c</sup>	$\Delta G^0_{ads}$ (kJ mol <sup>-1</sup> ) <sup>d</sup>
<b>EN1</b>	0,9998	1	$9,30 \times 10^2$	- 26,87
<b>EN2</b>	0,9999	0,99 <sup>e</sup>	$4,31 \times 10^2$	- 24,98
<b>EN4</b>	0,9999	0,99 <sup>e</sup>	$4,90 \times 10^2$	- 25,30
<b>EN5</b>	1,0000	0,99 <sup>e</sup>	$4,61 \times 10^2$	- 25,14
<b>EN6</b>	0,9992	1,03 <sup>e</sup>	$1,76 \times 10^2$	- 22,77
<b>EN7</b>	0,9998	0,99 <sup>e</sup>	$4,05 \times 10^2$	- 24,82

<sup>a</sup> coeficiente de correlação; <sup>b</sup> inclinação da reta; <sup>c</sup> constantes equilíbrio de adsorção; <sup>d</sup> variação de energia livre de Gibbs padrão de adsorção; <sup>e</sup> isoterma de Langmuir modificada.



**Figura 43.** Isotermas de Langmuir (**EN1**) e Langmuir modificada (**EN2, EN4-EN7**) para os enaminoésteres em superfície de aço carbono AISI 1020 na presença de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

A partir das equações das isotermas foi possível calcular os valores dos parâmetros termodinâmicos de  $K_{ads}$  e  $\Delta G^0_{ads}$  (Tabela 18). Através da Equação 9:

$$\Delta G^0_{ads} = -RT \ln(55,55 K_{ads}) \quad (9)$$

onde, R é a constante universal dos gases (J/K mol), T é a temperatura (K), e 55,55 é a concentração molar da água em solução (mol L<sup>-1</sup>).

Os altos valores de  $K_{ads}$  e valores negativos de  $\Delta G_{ads}^0$  sugerem um processo de adsorção espontânea desses compostos na superfície do metal.

#### 4.5. Perda de Massa

O ensaio de perda de massa foi realizado apenas para o inibidor mais eficiente de todas as séries, sendo ele o **EN1**, em sua melhor concentração de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  que exibiu uma eficiência anticorrosiva de 90% por EIE e 92% por RPL.

Os resultados da perda de massa em aço carbono AISI 1020 em solução de HCl  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  na ausência e na presença desse inibidor, encontram-se na Tabela 19, para diferentes tempos de imersão (3 h, 6 h, 18 h e 24 h) à temperatura ambiente.

**Tabela 19.** Resultados da perda de massa do aço carbono na ausência e na presença do inibidor **EN1**.

Tempo (h)	Branco	EN1	
	$W_{corr}$ ( $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )	$W_{corr}$ ( $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )	$\eta$ (%)
3	0,0060	0,0007	88
6	0,0246	0,0025	90
18	0,0524	0,0026	95
24	0,1455	0,0028	98

Estes ensaios demonstram a estabilidade do composto com o tempo, pois a taxa de corrosão foi reduzida após a adição do composto **EN1** para todos os tempos de imersão investigados. Pode-se observar, também, que a eficiência de inibição continuou alta e estável até 24 h de imersão, mostrando que este ensaio corrobora os resultados obtidos nas análises eletroquímicas, onde o composto **EN1** apresentou maior eficiência e, essa eficiência aumentou conforme a concentração e o tempo de imersão, também, aumentaram.

#### 4.6. Modelagem Molecular

Para o estudo de propriedades estruturais que influenciam a eficiência de inibição da corrosão, alguns cálculos teóricos foram realizados, através do programa SPARTAN-14. Com o uso dos métodos semi-empíricos, foram calculadas as energias dos orbitais moleculares de fronteira HOMO (orbital molecular ocupado de maior energia) e LUMO (orbital molecular desocupado de mais baixa energia), a  $\Delta E_{LUMO-HOMO}$  e o momento de dipolo dos enaminoésteres sintetizados, tanto pelo método PM6 quanto pelo PM3, para análise de qual se adequaria melhor aos resultados experimentais obtidos.

As Tabelas 20 e 21 mostram os resultados teóricos obtidos para os compostos sintetizados.

**Tabela 20.** Parâmetros teóricos calculados pelo método semi-empírico PM6 para as séries de enaminoésteres sintetizados.

Inibidor	$E$ (eV)		$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (eV)	$\mu$ (D)
	HOMO	LUMO		
EN1	- 8,86	0,36	9,22	5,82
EN2	- 8,66	0,30	8,96	4,58
EN4	- 8,89	- 0,34	8,55	5,66
EN5	- 8,70	- 0,27	8,43	5,90
EN6	- 8,82	- 0,42	8,40	5,25
EN7	- 8,84	- 0,06	8,78	5,82

Os cálculos teóricos utilizando a base PM6 corroboraram com o encontrado na prática, apenas para os compostos da série A, dentre os derivados da fenetilamina o mais eficiente seria o não substituído, que foi o resultado encontrado. Porém dentre os derivados da anilina a ordem de eficiência deveria ser EN4 > EN6 > EN5, e na prática os resultados não concordaram com os cálculos. Por esse motivo, utilizou-se outra base de cálculo que poderia estar mais de acordo com os resultados obtidos, mostrado na Tabela 21.

**Tabela 21.** Parâmetros teóricos utilizando o método semi-empírico PM3 para as séries de enaminoésteres sintetizados.

Inibidor	$E$ (eV)		$\Delta E_{LUMO-HOMO}$ (eV)	$\mu$ (D)
	HOMO	LUMO		
<b>EN1</b>	- 8,80	0,04	8,76	4,02
<b>EN2</b>	- 8,80	0,03	8,77	3,49
<b>EN4</b>	- 8,76	- 0,25	8,51	4,15
<b>EN5</b>	- 8,62	- 0,20	8,42	3,71
<b>EN6</b>	- 8,65	- 0,22	8,43	3,56
<b>EN7</b>	- 8,80	- 0,02	8,78	3,91

A teoria do orbital da fronteira pode fornecer informações importantes sobre a eficiência da inibição da corrosão. A energia do HOMO está associada à capacidade da molécula de doar elétrons, por isso, moléculas com altos valores de  $E_{HOMO}$  tendem a doar elétrons mais facilmente para orbitais  $d$  do metal. Inversamente, a energia do LUMO está relacionada à capacidade da molécula de aceitar elétrons, com isso, conforme  $E_{LUMO}$  diminui, o inibidor pode receber elétrons do metal com mais facilidade. Consequentemente, quanto maior a diferença de energia entre HOMO e LUMO ( $\Delta E_{LUMO-HOMO}$ ) maior será a eficiência do inibidor.

Pode-se perceber que em nenhum dos métodos os valores de HOMO e LUMO, assim como,  $\Delta E_{LUMO-HOMO}$  são coerentes com os resultados experimentais, isso pode ser devido ao fato desses cálculos serem realizados em meio gasoso, não sendo o meio de trabalho, não levando em consideração as possíveis interações que os substituintes realizam na solução.

O momento de dipolo ( $\mu$ ) é uma medida da assimetria da distribuição de carga na molécula, segundo ARAB (2008), a eficiência de inibição a corrosão aumenta com o aumento do valor do momento de dipolo. Na maioria dos casos, quanto menor a polarizabilidade, menor a eficiência de inibição. Entretanto, nem sempre é possível fazer correlações lineares entre eficiência e polarizabilidade de um conjunto de compostos (KANDEMIRLI & SAGDINC, 2007).

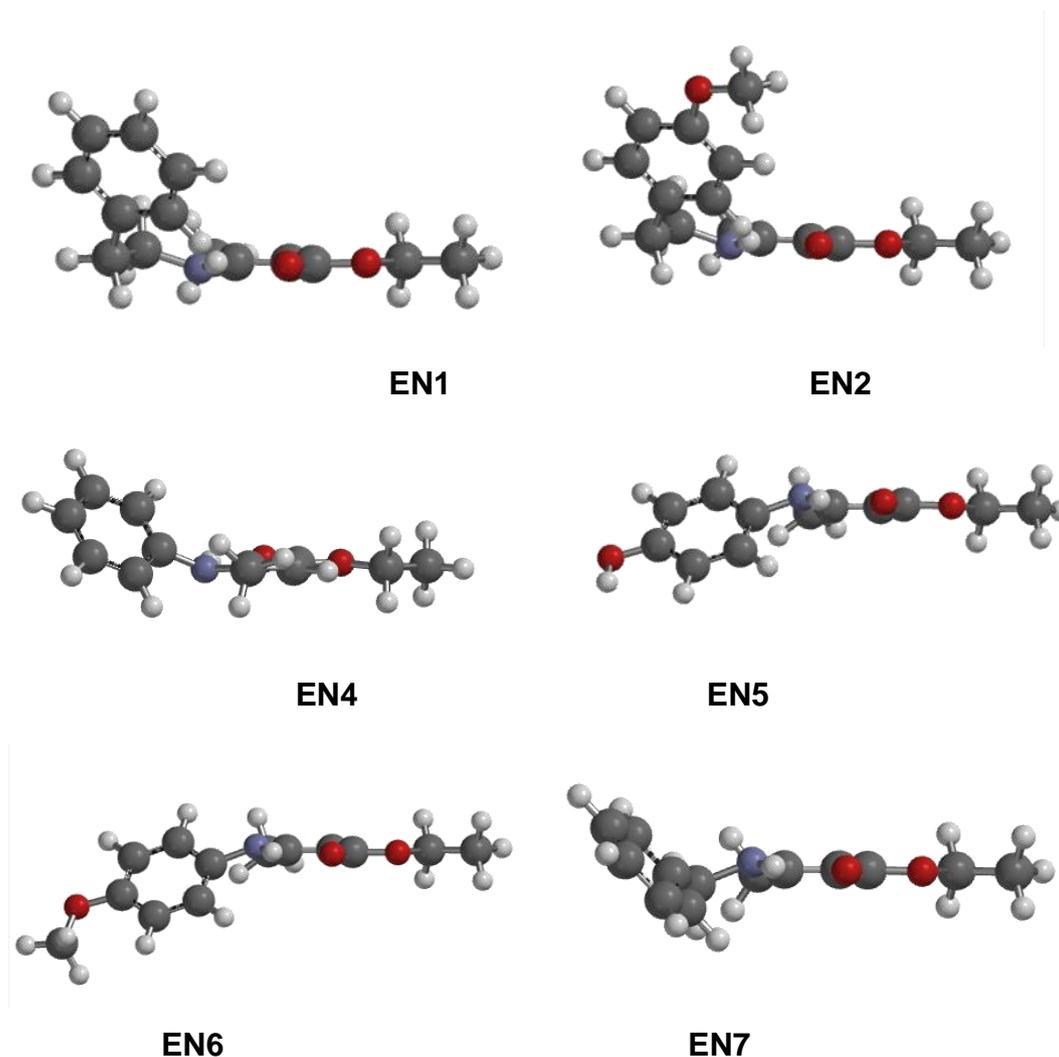
Foram utilizados os hamiltonianos PM3 e PM6 na tentativa de avaliar a possível correlação entre os resultados teóricos e experimentais relativos à eficiência anticorrosiva. Considerando-se os resultados obtidos através dos cálculos teóricos foi possível observar correlação entre as eficiências de inibição da corrosão e os momentos dipolares. No entanto, não houve correlação significativa para as relações entre a eficiência de inibição e os valores de  $\Delta E_{\text{LUMO}^-\text{HOMO}}$ .

Os valores obtidos para os momentos dipolares ( $\mu$ ) para as séries de enaminoésteres sintetizados utilizando a base PM3, encontram-se na Tabela 22.

**Tabela 22.** Valores dos momentos dipolares obtidos por cálculo semi-empírico (PM3) para as séries de enaminoésteres sintetizados.

Inibidor	$\mu$ (D)	$\eta_{\text{RPL}}$ (%)	Inibidor	$\mu$ (D)	$\eta_{\text{RPL}}$ (%)	Inibidor	$\mu$ (D)	$\eta_{\text{RPL}}$ (%)
<b>EN1</b>	4,02	<b>92</b>	<b>EN4</b>	4,15	91			
<b>EN2</b>	3,49	<b>81</b>	<b>EN5</b>	3,71	80	<b>EN7</b>	3,91	78
			<b>EN6</b>	3,56	65			

No entanto, as estruturas geradas através da técnica da modelagem molecular possibilitaram a observação das conformações mais estáveis no espaço, porém não contribuindo para a análise da maior ou menor eficiência da corrosão. Uma vez que os substituintes do anel parecem ter um efeito bem importante com relação a eficiência das atividades anticorrosivas. Assim, a Figura 44 mostra as estruturas obtidas.



**Figura 44.** Conformações mais estáveis obtidas por cálculo semi-empírico (hamiltoniano PM3) para os enaminoéster sintetizados.

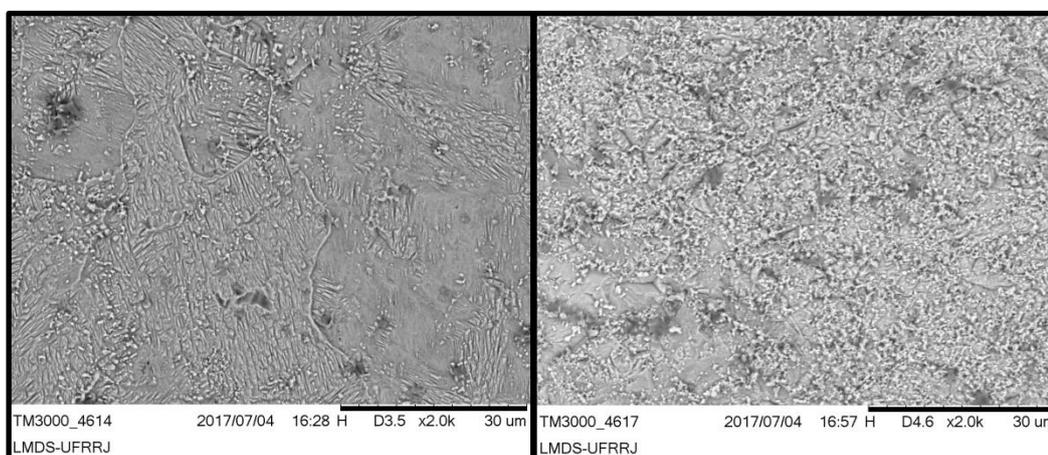
O enaminoéster que possui o grupamento OH como substituinte foi o menos eficiente, isso pode ser devido ao comportamento hidrofílico desse grupo, atraindo moléculas de água para sua estrutura, dificultando assim a interação do metal com o inibidor sintetizado.

Outra proposta a ser estudada seria como o espaçador entre o anel aromático e o grupamento amino iria influenciar nas eficiências da atividade anticorrosiva, no entanto, mais uma vez os resultados experimentais não foram concordantes com os teóricos, sendo que apenas o momento dipolar através do método PM3 estava de acordo com os resultados obtidos. Com isso, pode-se perceber que seria necessária a utilização de outro método para análise da relação entre as eficiências encontradas e as estruturas espaciais mais estáveis.

#### 4.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O ensaio utilizando a técnica de MEV foi realizado para o composto **EN1** que apresentou a melhor eficiência anticorrosiva frente ao aço-carbono em meio de HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup>. O ensaio foi realizado após 24 horas de imersão das amostras na ausência e presença do **EN1** na concentração de 1 x 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>.

Após a obtenção das imagens, foi possível observar na amostra do branco (Figura 45) a presença de flocos brancos em toda superfície metálica, flocos esses que podem ser os produtos oxidação gerados em consequência da corrosão da superfície. Na imagem obtida na presença de **EN1** é possível observar que existem poucos flocos brancos, como consequência da inibição da corrosão, que não permitiu uma oxidação severa da superfície, logo com menor formação dos produtos de oxidação. Ainda sobre a imagem em presença do inibidor, é possível observar que existe na superfície a presença de ranhuras proveniente da preparação com lixas, o que confirma a preservação da superfície metálica, ou seja, a ausência de oxidação.



(a)

(b)

**Figura 45.** MEV (2.000x) do aço carbono imerso em HCl 0,5 mol L<sup>-1</sup> na (a) presença do inibidor e (b) na ausência do inibidor **EN1**, respectivamente.

## 5. CONCLUSÕES

A síntese dos enaminoéteres ocorreu de forma satisfatória com rendimentos na faixa de 70 a 93% e, com purificação adequada usando cromatografia *flash*.

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

O composto **EN1** apresentou a melhor eficiência como inibidor de corrosão para aço carbono em meio ácido, dentre os enaminoésteres sintetizados, pois na concentração de  $1,0 \times 10^{-2}$  mol/L apresentou 92% e 90% de inibição da corrosão pelas técnicas de RPL e EIE, respectivamente, sendo corroborado pelo ensaio de perda de massa com 98% de eficiência de inibição, após imersão de 24h.

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

Os métodos semi-empíricos utilizados para avaliar a correlação entre as eficiências experimentais com as estruturas espaciais não se mostraram eficientes, sendo necessária a utilização de outro método que apresente condições mais próximas das utilizadas nos ensaios.

Por fim, as metodologias de avaliação anticorrosiva utilizadas (Espectroscopia de Impedância Eletroquímica, Polarização Linear, Polarização Potenciodinâmica e Perda de Massa) mostraram-se adequadas e com resultados coerentes na avaliação dos enaminoésteres sintetizados como inibidores de corrosão.

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABDUL, A.S.N.; HUSSAIN, A.A. *Synthesis, identification and study of some new azodyes as corrosion inhibitors for carbon-steel in acidic media*. Journal of Basrah Researches, 38, 125, 2012.
- AL-MATAR, H.M.; KHALIL, K.D.; AL-KANDERI, M.F.; ELNAGDI, M.H. *Studies on 3-oxoalkanenitriles: novel rearrangement reactions observed in studies of the chemistry of 3-heteroaroyl-3-oxoalkanenitriles as novel routes to 2-dialkylaminopyridines*. Molecules 17, 897-909, 2012.
- ARAB, S. T. *Inhibition action of thiosemicabazone and some of it is p-substituted compounds on the corrosion of iron-base metallic glass alloy in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 30 °C*. Materials Research Bulletin, 43, 510-521, 2008.
- CARBAJO, D.C.S. *Espectroscopia de impedancias aplicada a dispositivos semiconductores*. Universidade Politécnica da Catalunha. Dissertação de mestrado, 2016.
- CRUZ, J.B.M.; VASCONCELOS, R.V.; GONZAGA, G.B.M. *Inibidores de corrosão metálica em colunas de perfuração*. Ciências Exatas e Tecnológicas, 4, 1, 159-170, 2017.
- DEFLORIAN, F.; ROSSI, S.; FEDEL, M.; ECOOA, L.G.; PAGANICA, R.; BASTAROLO, M. *Study of the effect of corrosion inhibitors on powder coatings applied on steel*. Progress in Organic Coatings, 77, 2133 – 2139, 2014.
- DONNELLY, B.; DOWNIE, T.C.; GRZESKOWIAK, R.; HAMBURG, H.R.; SHORT, D. *A study of the inhibiting properties of some derivatives of thiourea*. Corrosion Science, 14, 597-606, 1974.
- EMREGÜL, K.C.; DÜZGÜN, E.; ATAKOL, O. *The application of some polydentate Schiff base compounds containing aminic nitrogens as corrosion inhibitors for mild steel in acidic media*. Corrosion Science, 48, 3243-3260, 2006.
- FERRAZ, H.M.C; PEREIRA, L.C. *Síntese de enaminonas*. Química Nova, 27, 1, 89-95, 2004.
- FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M.A.; OLIVEIRA, M.C.C.; ECHEVARRIA, A. *A corrosão e os agentes anticorrosivos*. Revista Virtual de Química, 6, 2, 293-309, 2014.
- GENTIL, V.; *Corrosão*. LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora: Rio de Janeiro, 2012.
- GHOLAP, A.R; CHAKOR, N.S.; DANIEL, T.; LAHOTI, R.J.; SRINIVASAN, K.V. *A remarkably rapid regioselective synthesis of -enaminones using silica chloride in a heterogeneous as well as an ionic liquid in a homogeneous medium at room temperature*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 245, 37–46, 2006.

GOULART, C.M. Síntese de (tio)semicarbazonas e avaliação experimental e teórica da atividade anticorrosão. Dissertação de mestrado, UFRRJ, 2010.

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

HASCHKE, M.; BOEHM, S. *Chapter One – Micro-XRF in Scanning Electron Microscopes*. Advances in Imaging and Electron Physics, 199, 1-60, 2017.

KALSHETTY, B.M.; GANI, R.S.; CHANDRASEKHAR, V.M.; KALASHETTI, M.B. *Synthesis and evaluation of some new ethoxy-indole derivatives as potential antimicrobial agents*. Journal of Chemical, Biological and Physical Sciences, 2, 4, 1759-1772, 2012.

KANDEMIRLI, F.; SAGDINC, S. *Theoretical study of corrosion inhibition of amides and thiosemicarbazones*. Corrosion Science, 49, 2118-2130, 2007.

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

KE, Y.Y.; LI, Y.J.; JIA, J.H.; SHENG, W.J.; HAN, L.; GAO, J.R. Efficient synthesis of  $\beta$ -enaminoesters via highly stereoselective Reformatsky reaction with disubstituted formamides as novel electrophiles. Tetrahedron Letters, 50, 1389–1391, 2009.

LASKAR, R.A.; BEGUM, N.A.; MIR, M.H.; ALI, S.; KHAN, A.T. *Vanadium(IV) acetylacetonate catalyzed stereoselective synthesis of  $\beta$ -enaminoesters and  $\beta$ -enaminoes*. Tetrahedron Letters, 54, 436–440, 2013.

LI, X.; DENG, S.; FU, H. *Inhibition effect of methyl violet on the corrosion of cold rolled steel in 1.0 M HCl solution*. Corrosion Science, 52, 3413-3420, 2010.

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

MORALES-RIOS, M. S.; SUAREZ-CASTILLO, O. R.; ALVAREZ-CISNEROS, C.; JOSEPH-NATHAN, P. *C-13 NMR and crystallographic evidence of push-pull effects in furoindolicbeta-enamino esters*. Canadian Journal of Chemistry, 77, 1, 130-137, 1999.

MOURA, E. C. M. *Avaliação do potencial anticorrosivo de tiossemicarbazonas solubilizadas em sistemas microemulsionados*. Dissertação de Mestrado, UFRN (2009).

MICROLAB – Departamento de Geologia, Universidade Federal de Ouro Preto - <http://www.degeo.ufop.br/laboratorios/microlab/mev.htm> - acessado em junho de 2017.

OBOT, I. B.; OBI-EGBEDI, N. O. *Adsorption properties and inhibition of mild steel corrosion in sulphuric acid solution by ketoconazole: Experimental and theoretical investigation*. Corrosion Science, 52, 198-204, 2010.

OLIVEIRA, A. R. *Corrosão e Tratamento de Superfície*. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Belém, 2012.

PANNONI, F. D.; GASPAR, C., VICENTIN, A. *Princípios da proteção de estruturas metálicas em situação de corrosão e incêndio (Coletânea do Uso do Aço)*, 4a. ed. Perfis GERDAU Açominas, 2007.

RAMANATHAN, V.L. *Corrosão e seu controle*, Ed. Hemus, 2004.

REIS, M. I. P.; da SILVA, F. C.; ROMEIRO, G. A.; ROCHA, A. A.; FERREIRA, V. F. *Deposição mineral em superfícies: problemas e oportunidades na indústria do petróleo*. Revista Virtual de Química, 3, 2, 2011.

RESIT, Y. *An electrochemical and theoretical evaluation of 4,6-diamino-2-pyrimidinethiol as a corrosion inhibitor for mild steel in HCl solutions*. Corrosion Science, 90, 544-553, 2015.

RIBEIRO, D. V.; SOUZA, C. A. C.; ABRANTES, J. C. C. *Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) to monitoring the corrosion of reinforced concrete*. IBRACON Structures and Materials Journal, 8, 539-546, 2015.

RODRIGUES, A.V. *Síntese e avaliação anticorrosiva experimental e teórica de tiouréias assimétricas derivadas da benzil e fenetilamina*. Dissertação de mestrado, UFRRJ, 2015.

SAFAK, S.; DURAN, B.; YURT. A. TUKOGLU, G. *Schiff bases as corrosion inhibitor for aluminium in HCl solution*. Corrosion Science, 54, 251-259, 2012.

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

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

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

SILVA, A.L.C.; MEI, P.R. *Aços e ligas especiais*. 2ªed., São Paulo, SP, Edgard Blucher, 646, 2006.

SUKACH, V.A.; TKACHUCK, V.M.; RUSANOV, E.B.; ROSCHENTHALER, G.V.; VOVK, M.V. *Heterocyclization of N-(1-chloro-2,2,2-trifluoroethylidene)carbamates with  $\beta$ -enaminoesters -a novel synthetic strategy to functionalized trifluoromethylated pyrimidines*. Tetrahedron, 68, 8408-8415, 2012.

TORRES, V.V.; RAYOL, V.A.; MAGALHÃES, M.; VIANA, G.M.; AGUIAR, L.C.S.; MACHADO, S.P.; OROFINO, H.; D'ELIA, E. *Study of thioureas derivatives*

*synthesized from a green route as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution.* Corrosion Science, 79, 108-118, 2014.

VALBON, A., NEVES, M.; ECHEVARRIA, A. *Experimental and Theoretical Evaluation of Asymmetric Thioureas on the Corrosion of Carbon Steel in Acidic Medium.* Internacional Journal of Electrochemical Science, 12, 3072 – 3087, 2017.

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

VILLAMIL, R.F.V.; CORIO, P.; RUBIM, J.C.; AGOSTINHO, S.M.L. *Sodium dodecylsulfate- benzotriazole synergistic effect as an inhibitor of processes on copper chloridric acid interfaces.* Journal of Electroanalytical Chemistry, 535, 75-83, 2002.

WOLYNEC, S. *Técnicas Eletroquímicas em Corrosão*, EdUSP, 2003.

YADAV, J.S.; KUMAR, V.N.; RAO, R.S.; PRIYADARSHINI, A.D.; RAO, P.P; REDDY, B.V.S.; NAGAIAH, K. *Sc(OTf)<sub>3</sub> catalyzed highly rapid and efficient synthesis of  $\beta$ -enamino compounds under solvent-free conditions.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 256, 234–237, 2006.

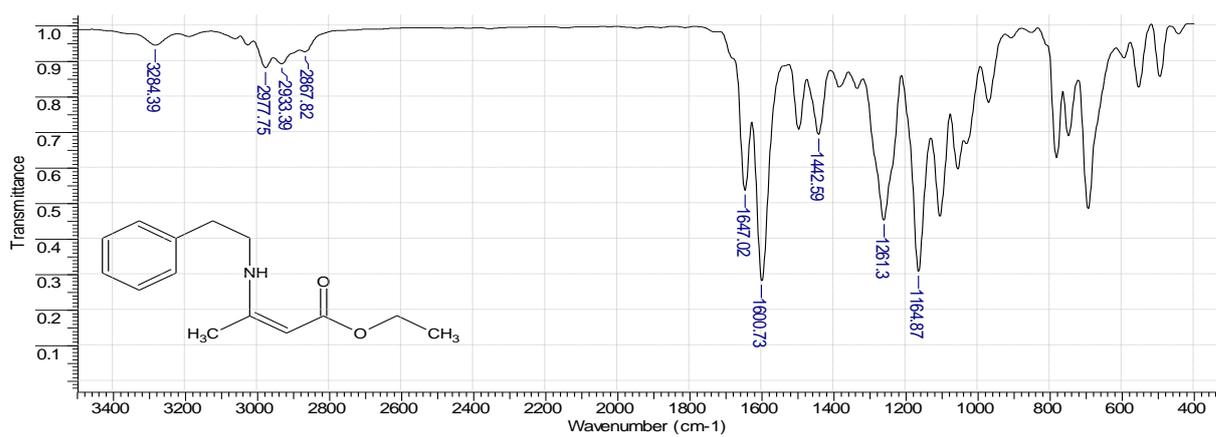
YAN, S.; ADEGBULE, A.; KIBBEY, T.C.G. *A hybrid 3D SEM reconstruction method optimized for complex geologic material surfaces.* Micron, 99, 26-31, 2017.

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

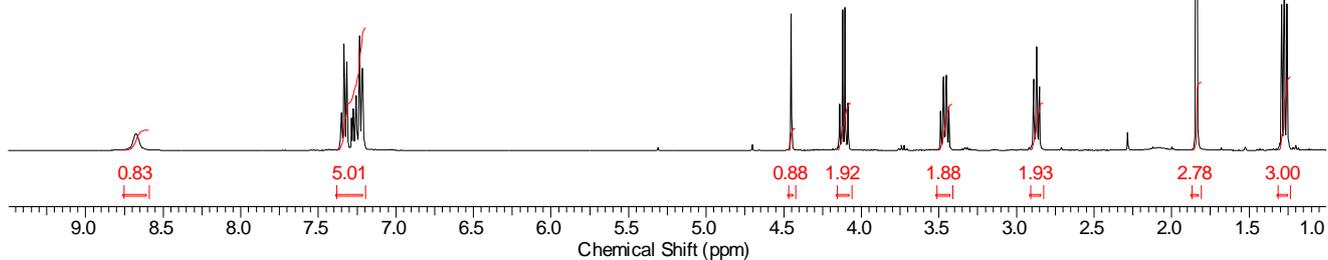
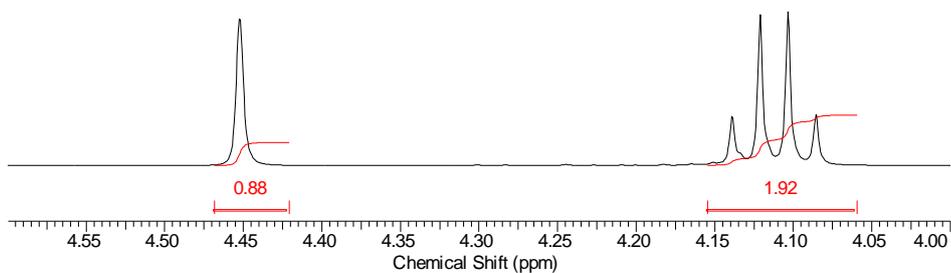
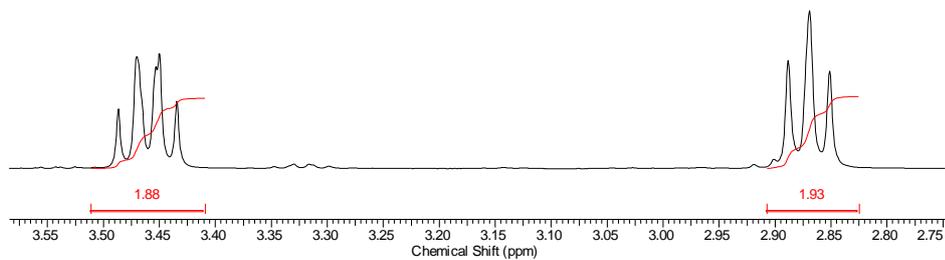
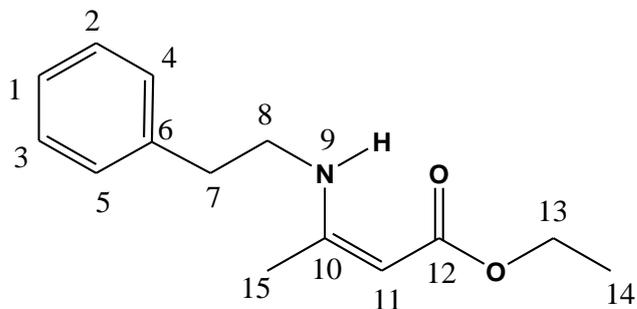
ZHANG, B.; HE, C.; WANG, C.; SUN, P.; LI, F.; LIN, Y. *Synergistic corrosion inhibition of environment-friendly inhibitors on the corrosion of carbon steel in soft water.* Corrosion Science, 94, 6-20, 2015.

## 7. ANEXOS

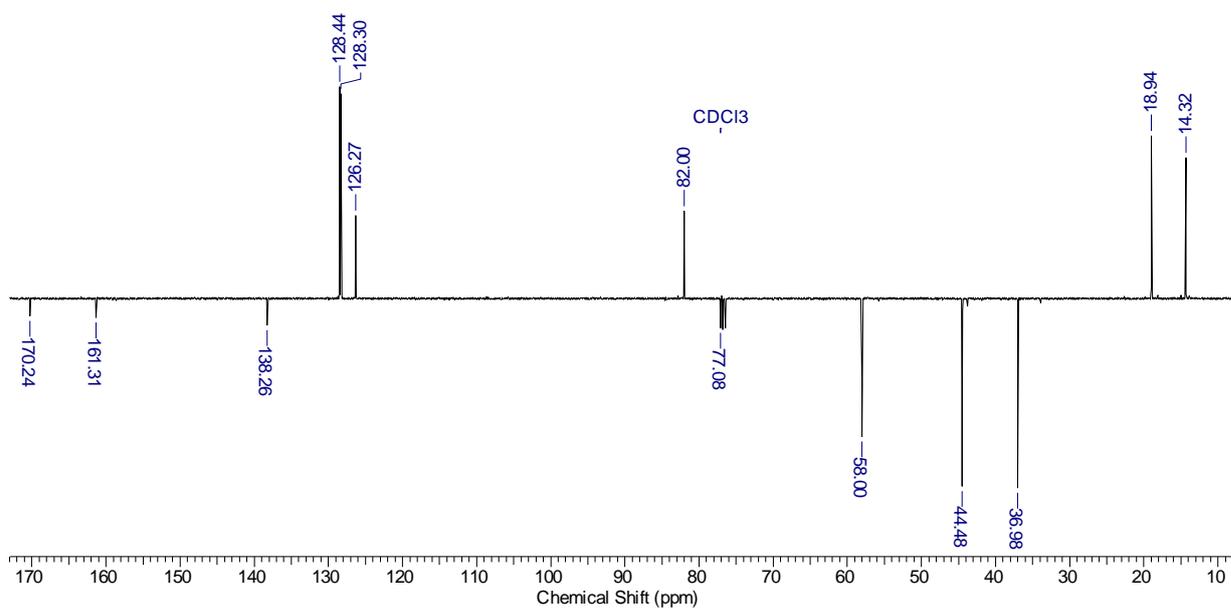
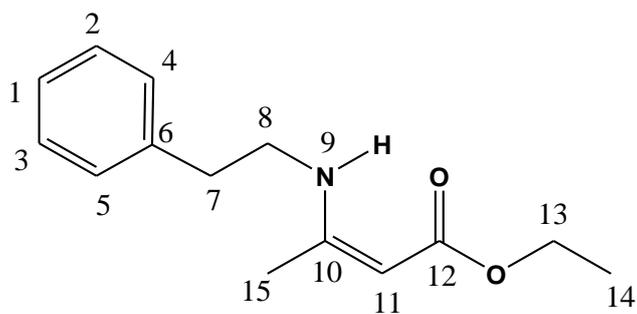
## Anexo 7.1. Espectro de IV do EN1



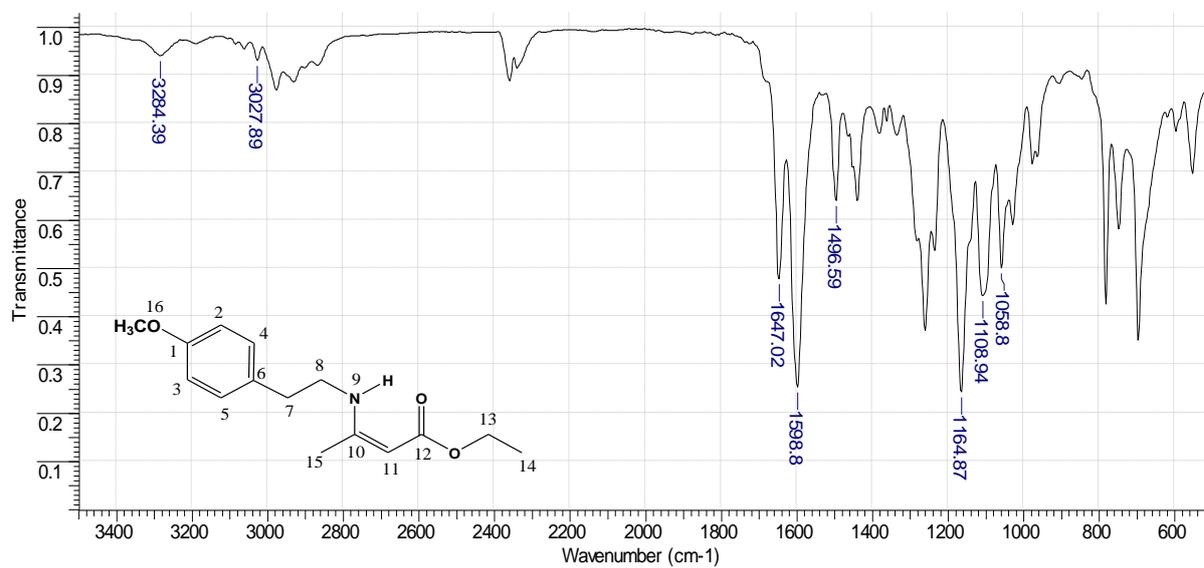
## Anexo 7.2. Espectro de RMN $^1\text{H}$ do EN1



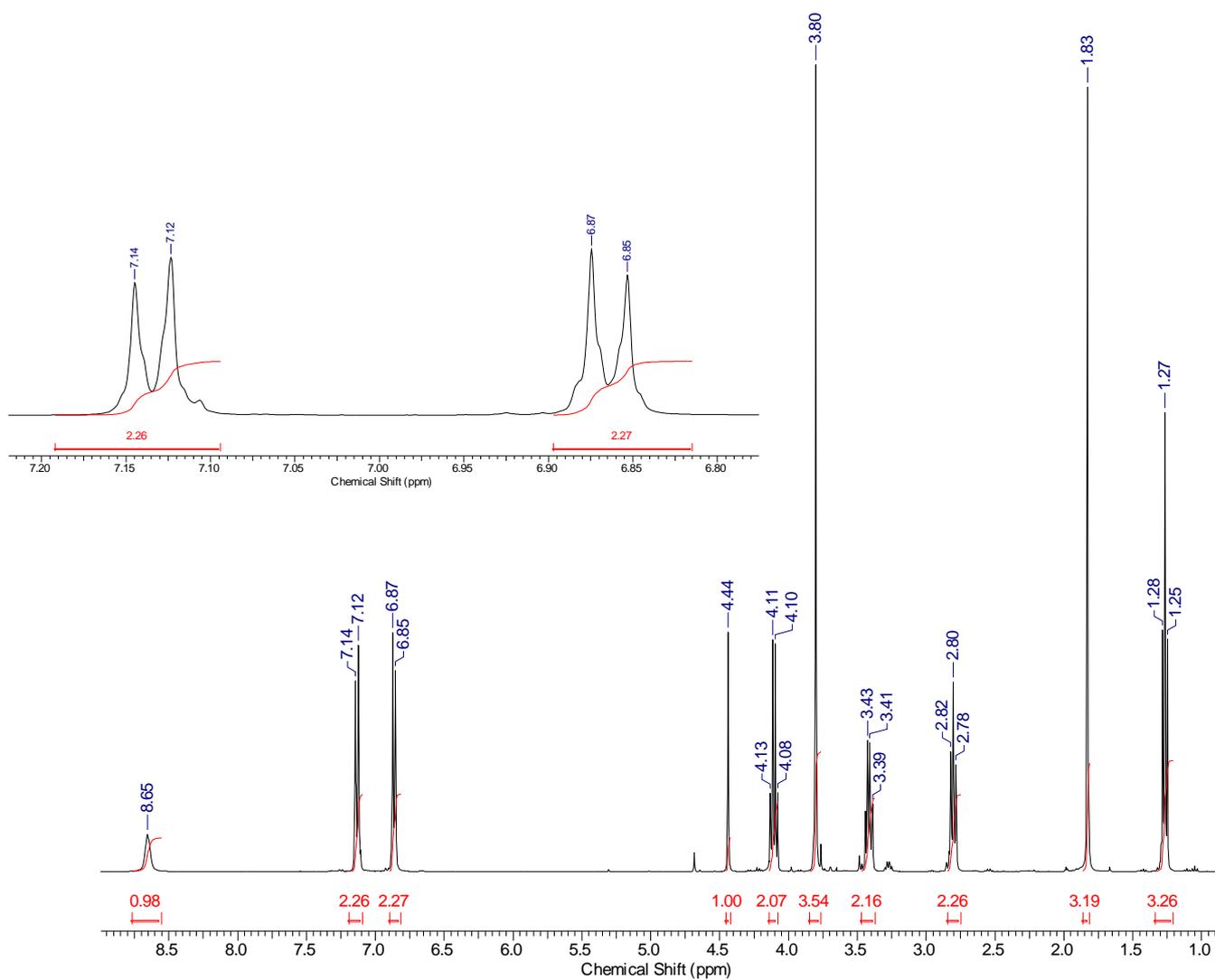
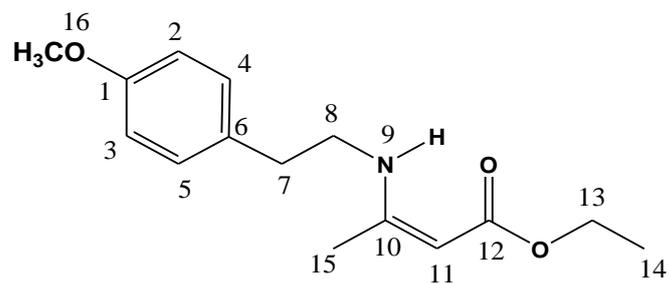
### Anexo 7.3. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do EN1



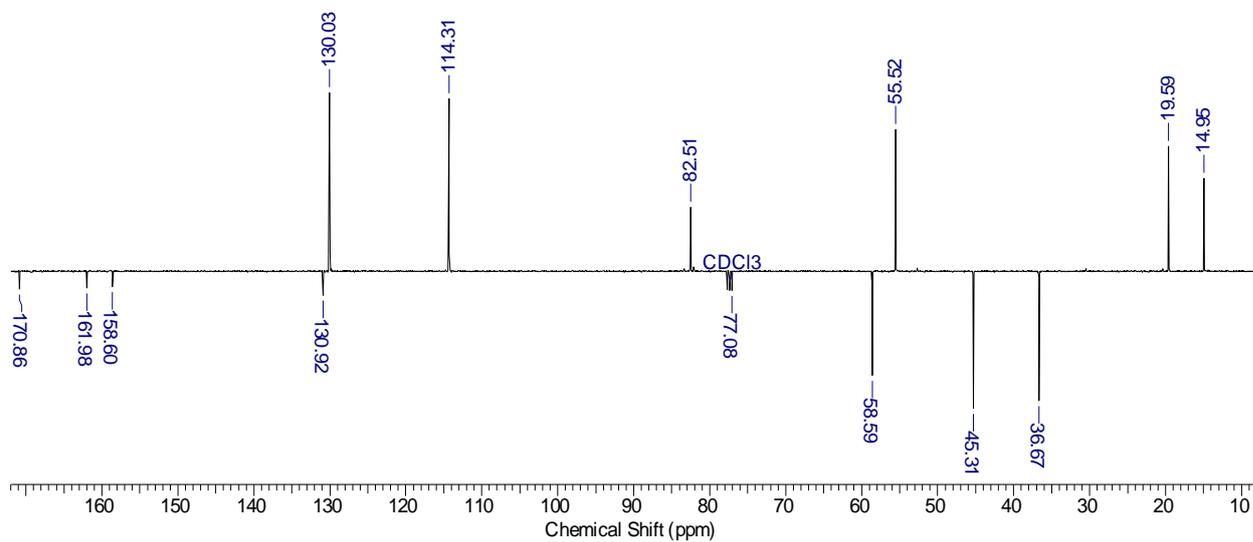
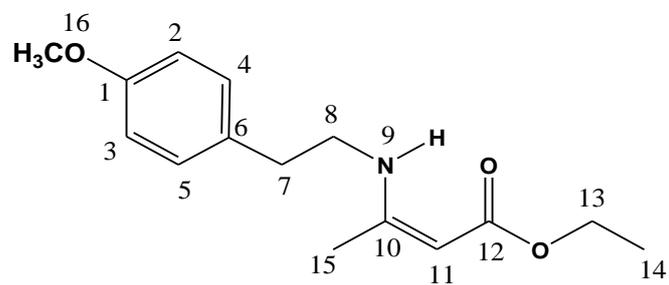
### Anexo 7.4. Espectro de IV do EN2



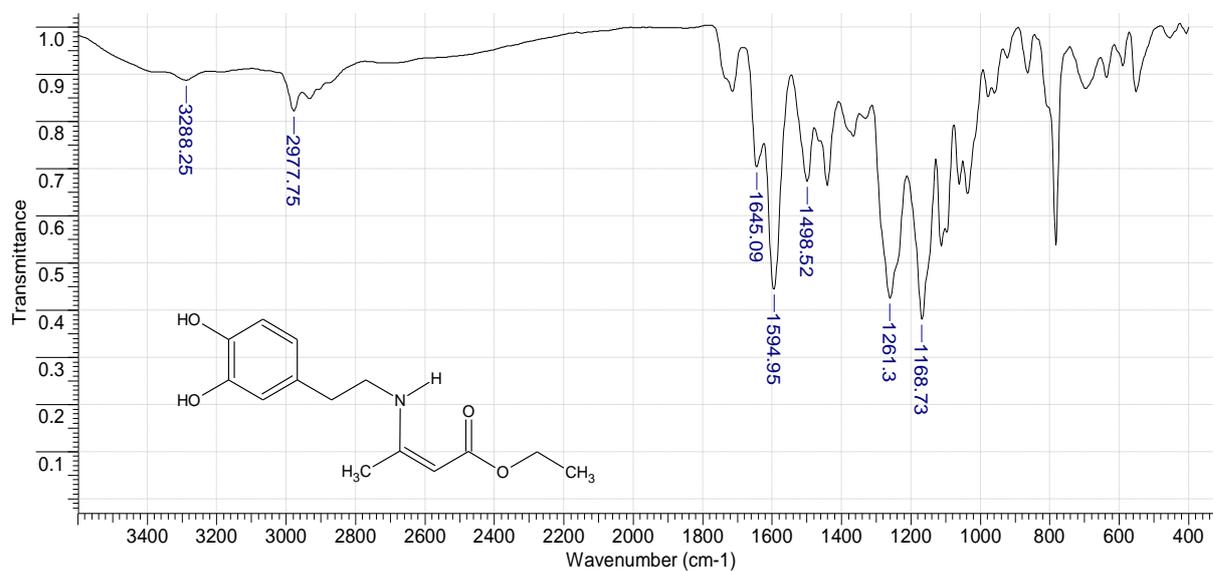
## Anexo 7.5. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do EN2



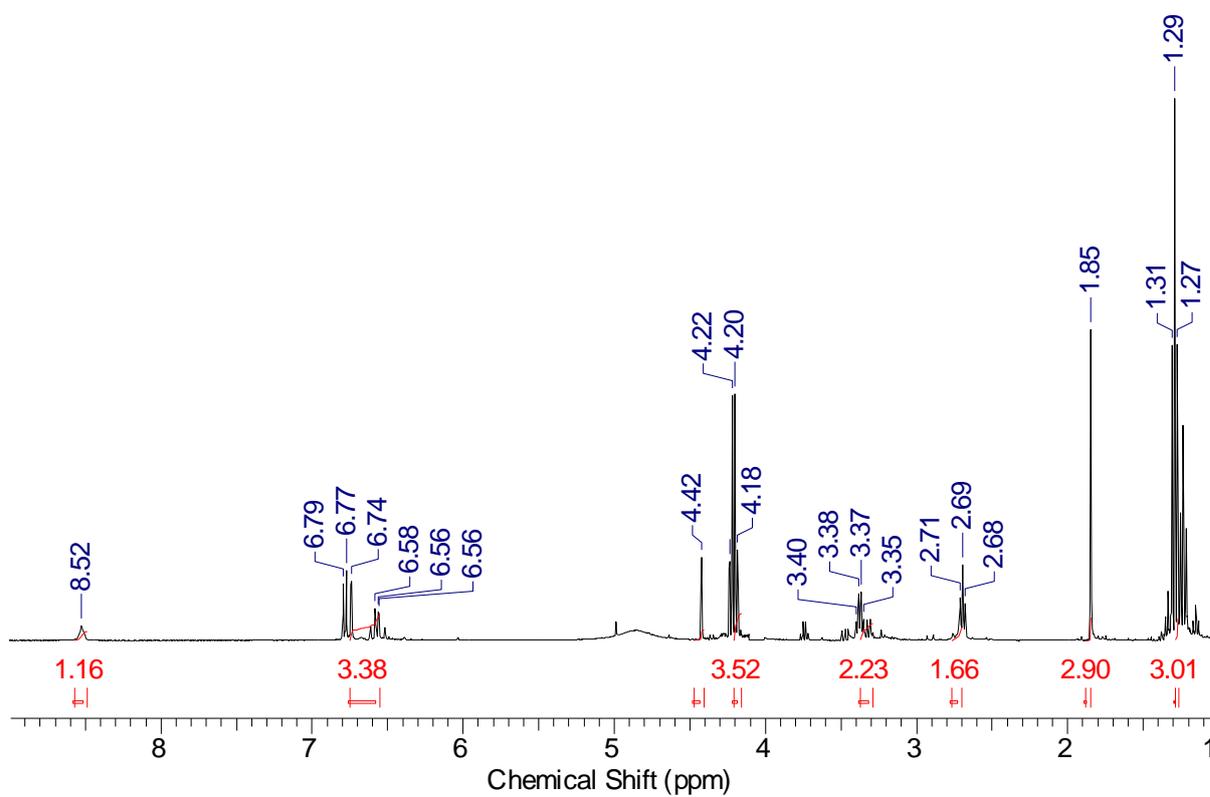
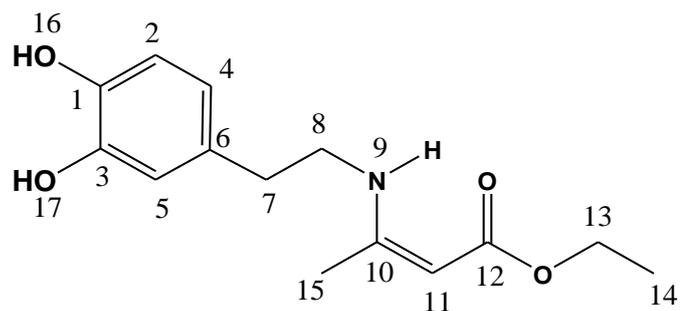
Anexo 7.6. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do EN2



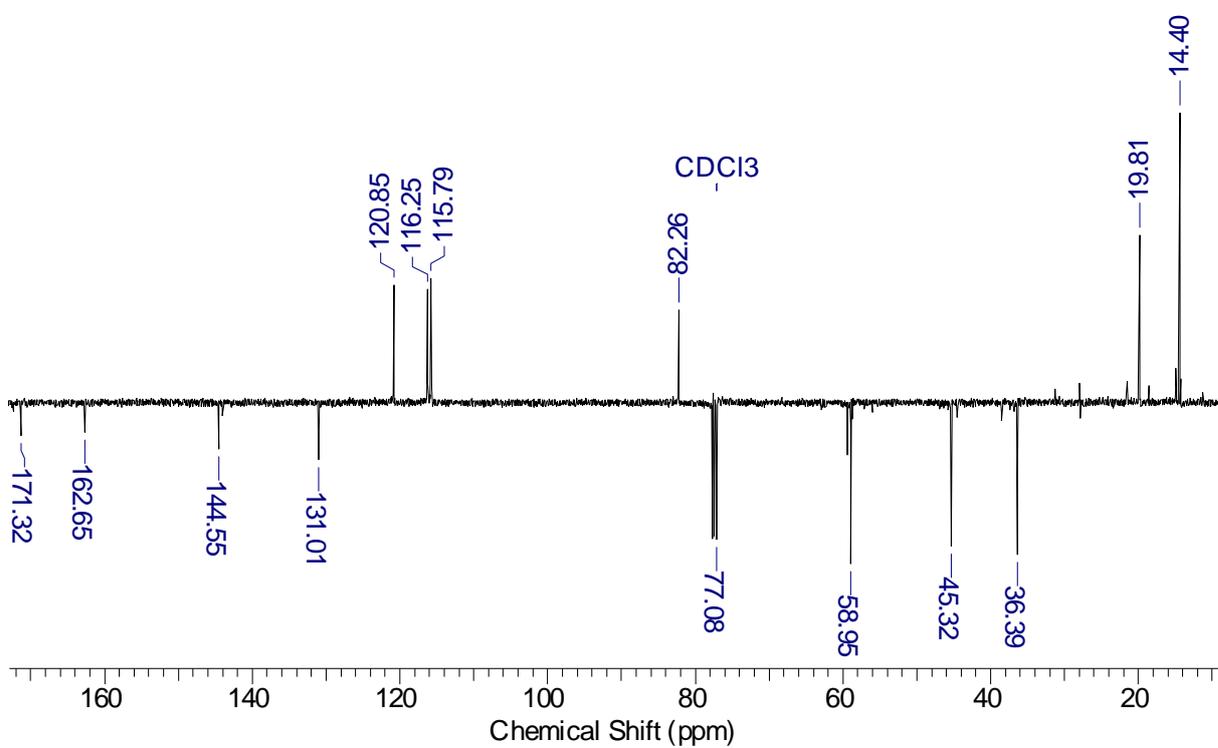
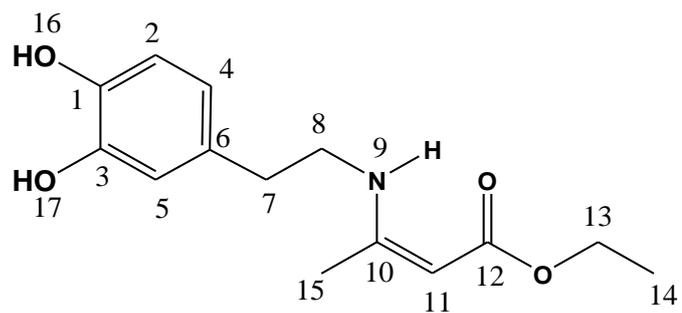
Anexo 7.7. Espectro de IV do EN3



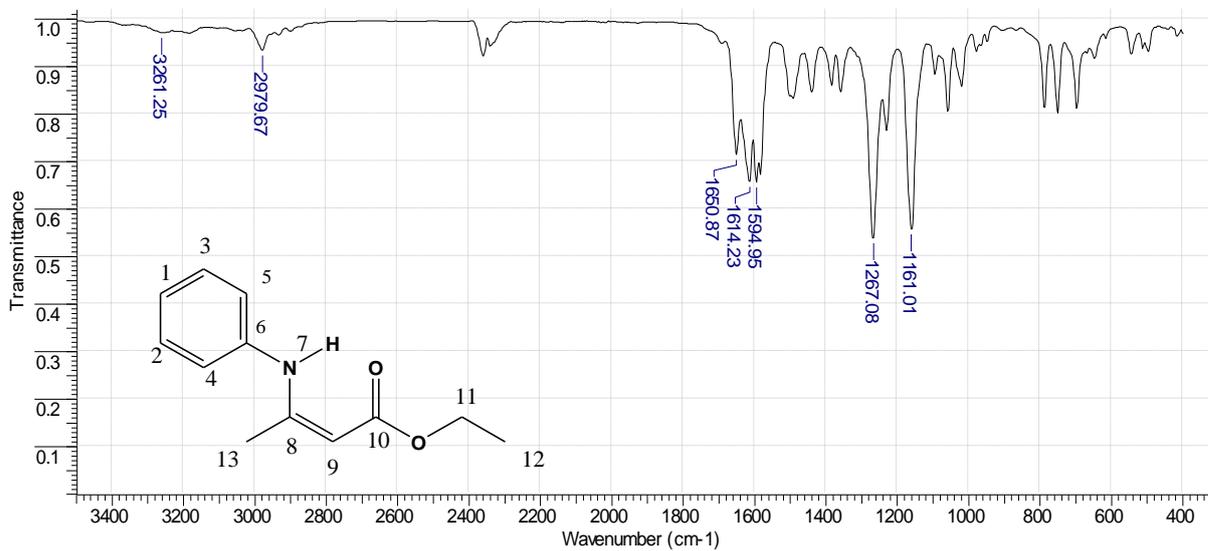
### Anexo 7.8. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do EN3



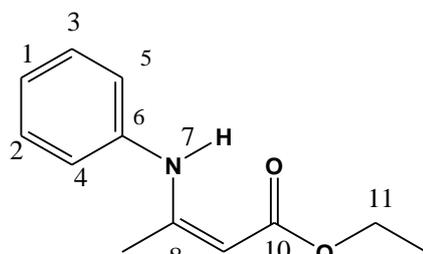
Anexo 7.9. Espectro de RMN <sup>13</sup>C do EN3

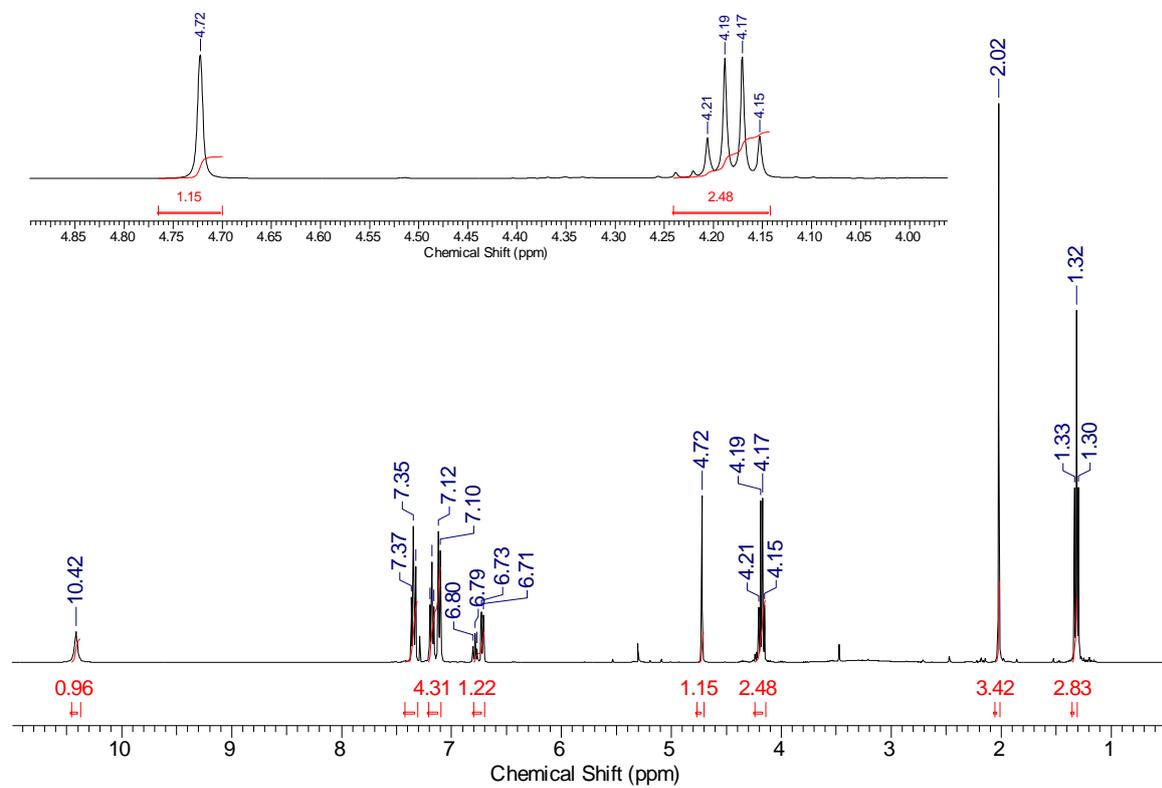


Anexo 7.10. Espectro de IV do EN4

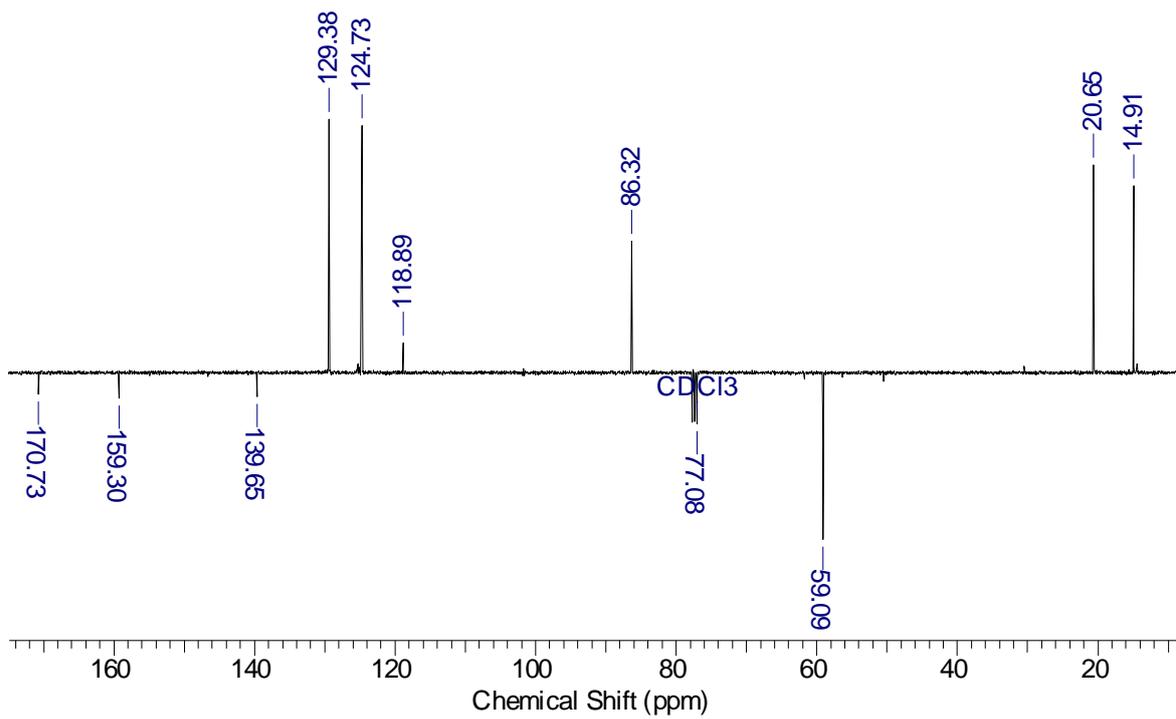
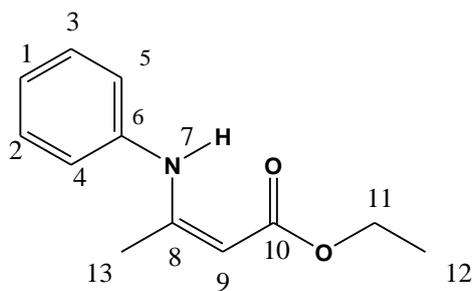


### Anexo 7.11. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do EN4

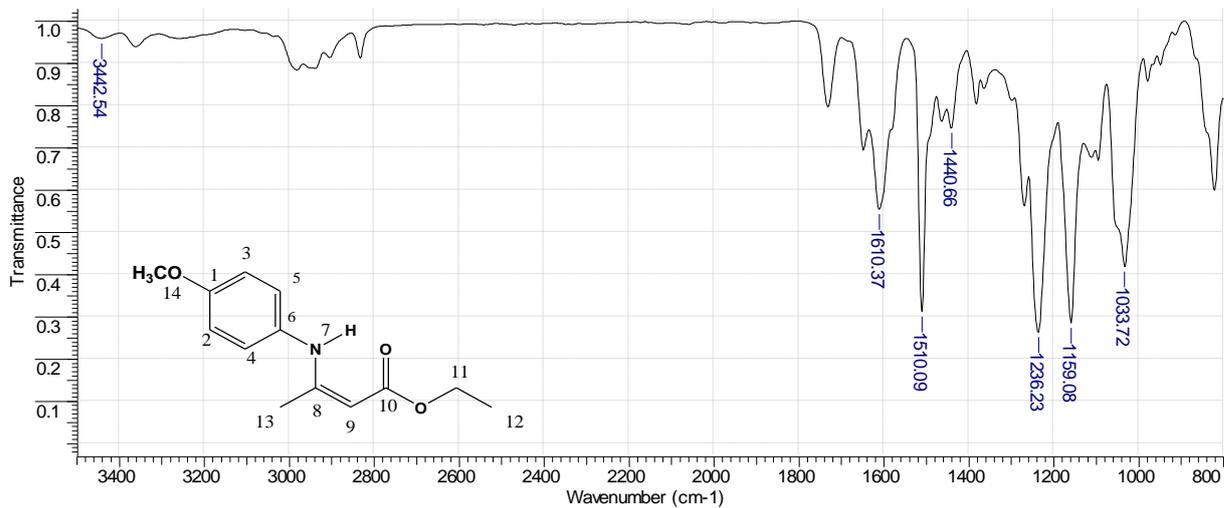




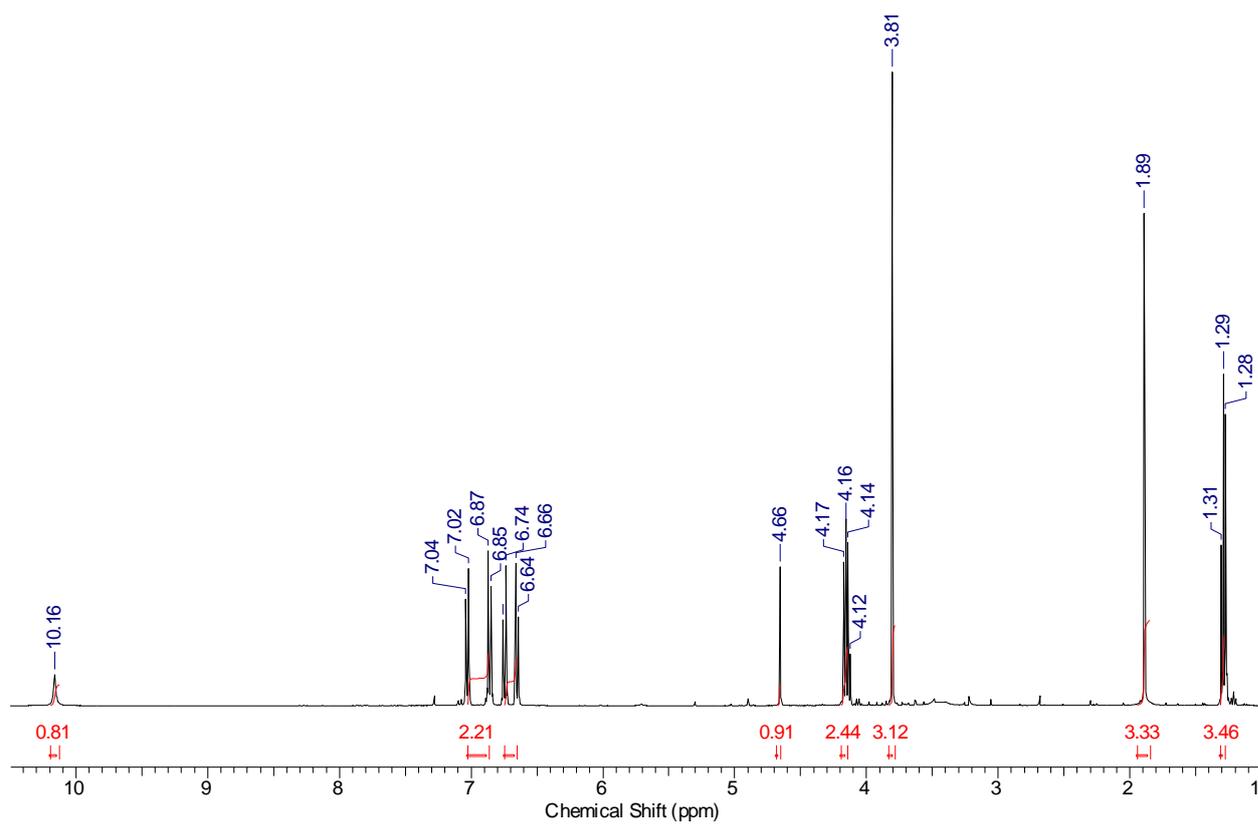
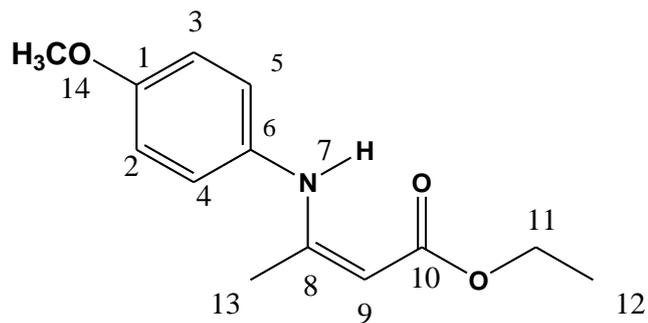
Anexo 7.12. Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do EN4



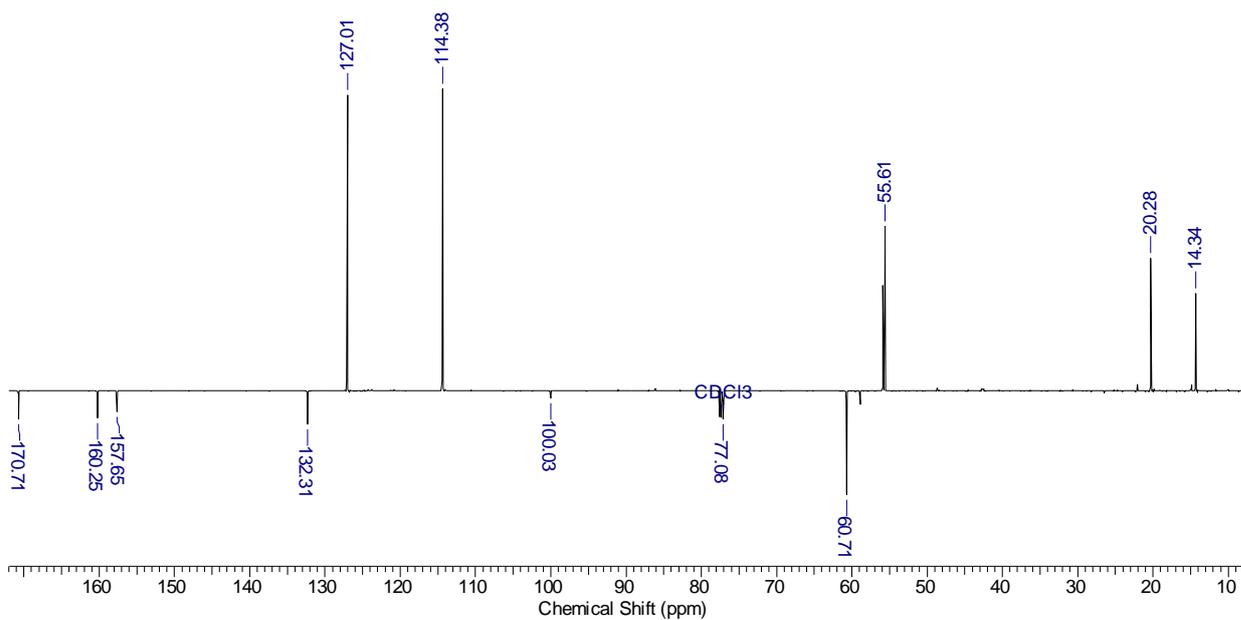
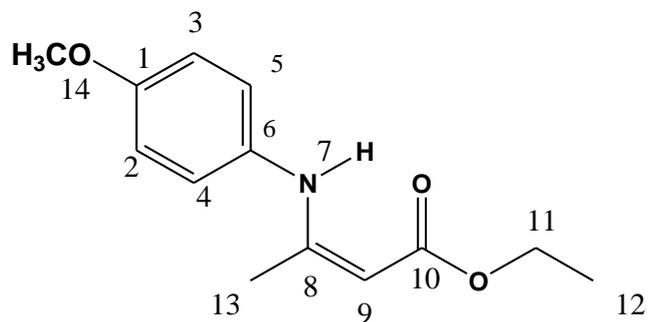
Anexo 7.13. Espectro de IV do EN5



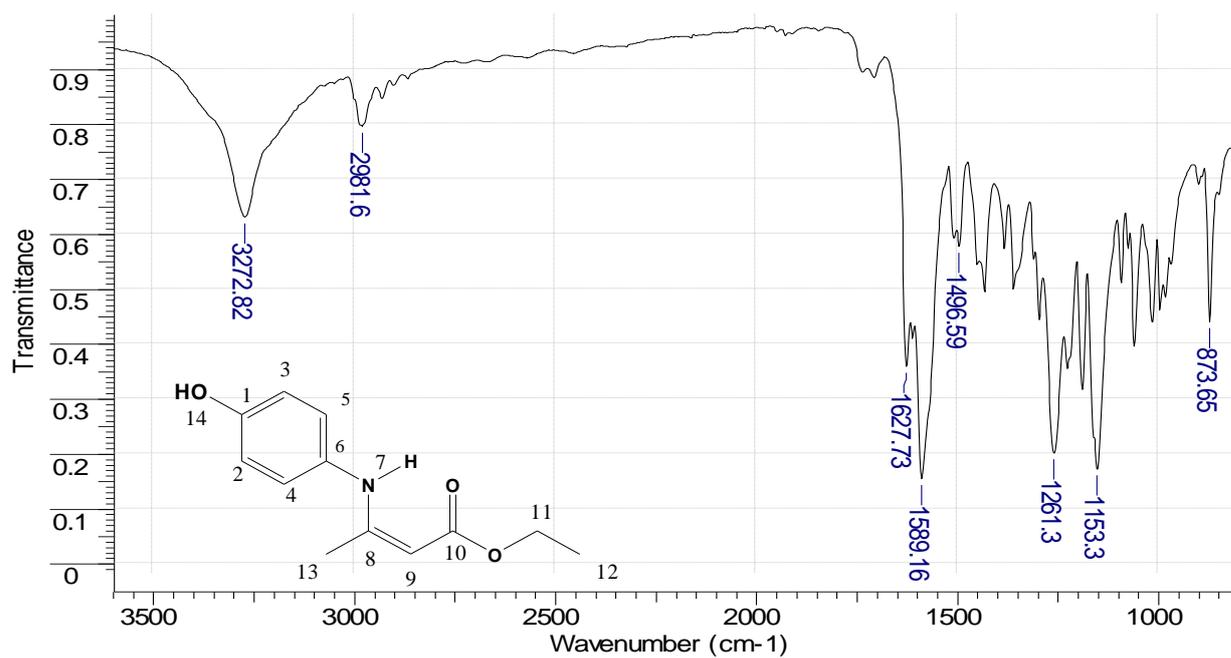
Anexo 7.14. Espectro de RMN <sup>1</sup>H do EN5



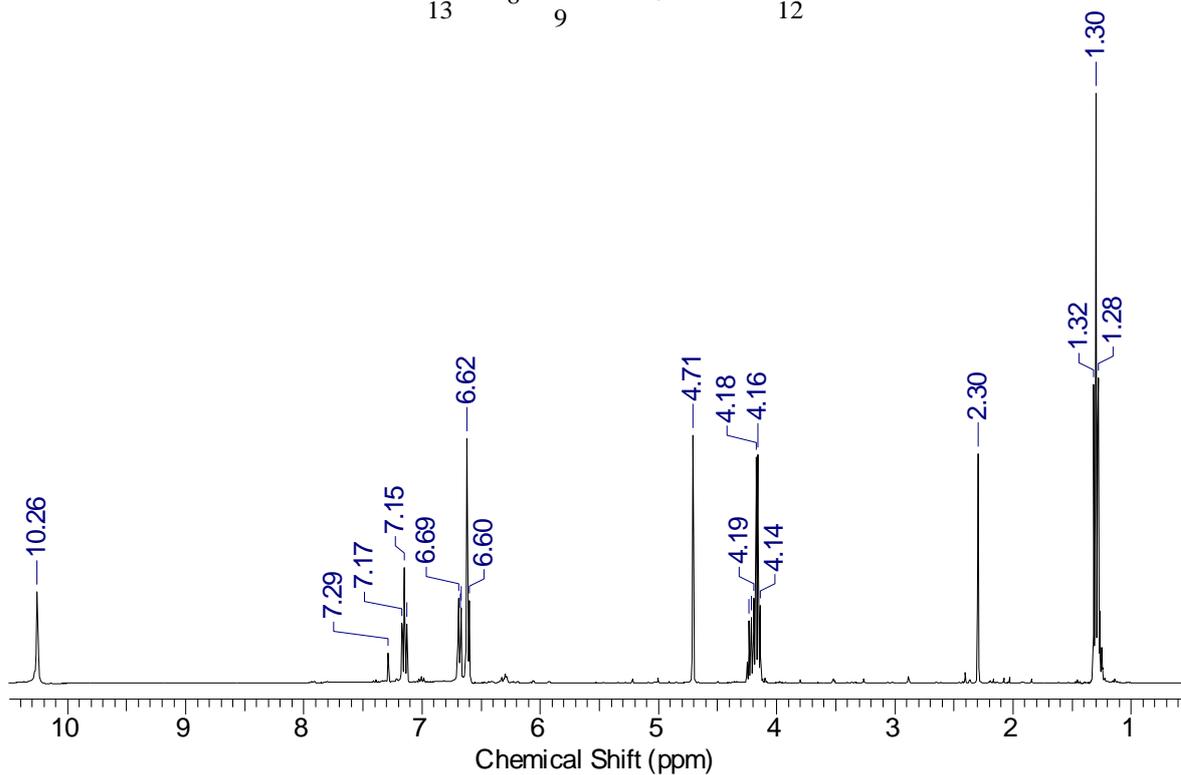
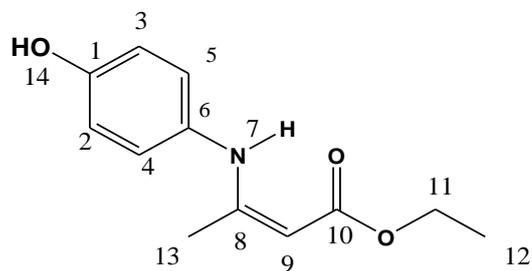
### Anexo 7.15. Espectro de RMN <sup>13</sup>C do EN5



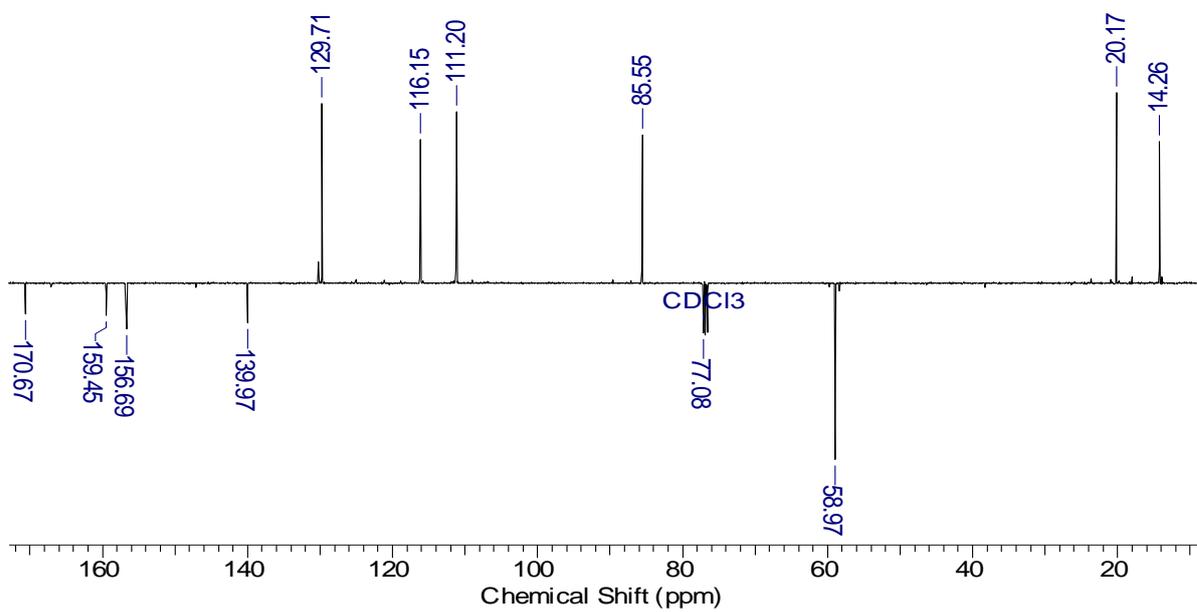
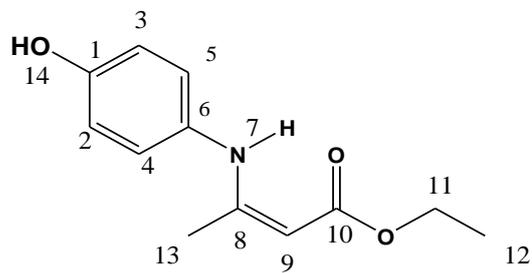
## Anexo 7.16. Espectro de IV do EN6



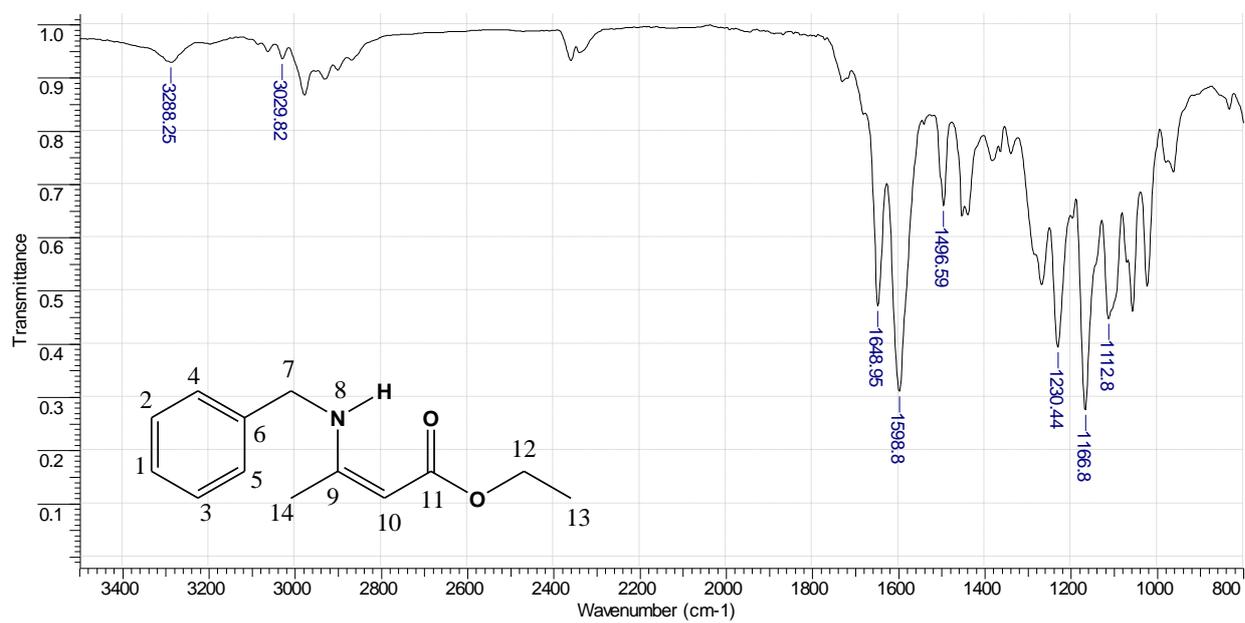
### Anexo 7.17. Espectro de RMN $^1\text{H}$ do EN6



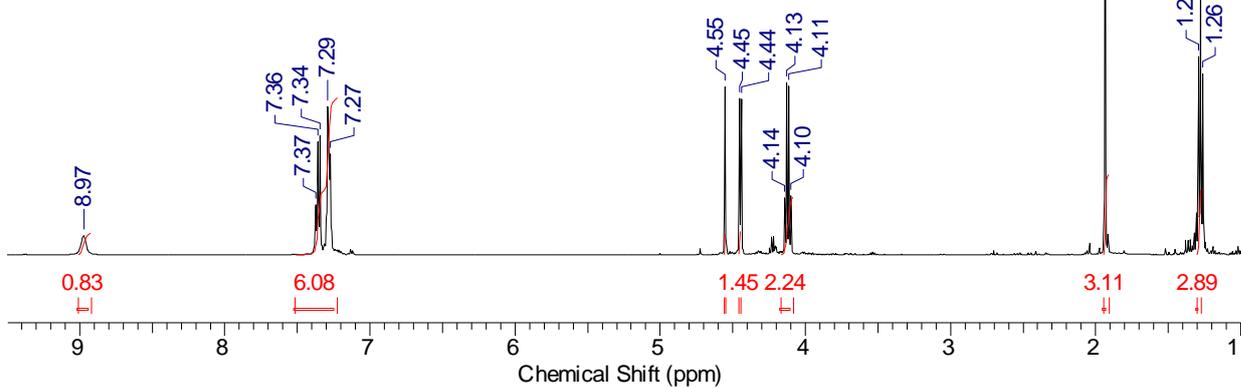
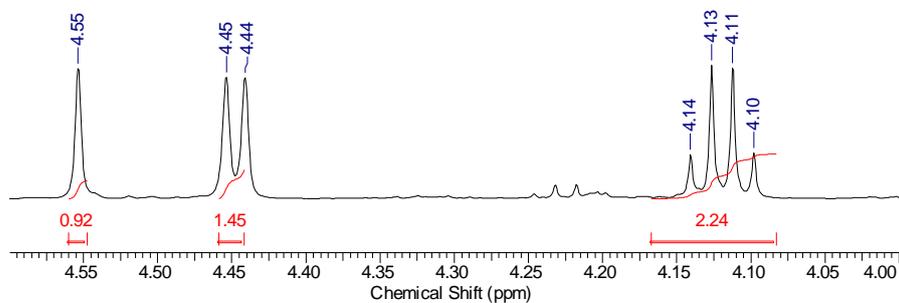
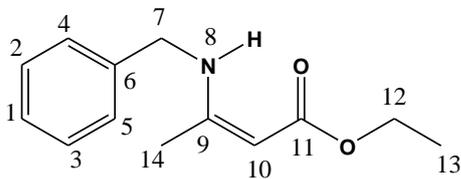
### Anexo 7.18. Espectro de RMN 13C do EN6



## Anexo 7.19. Espectro de IV do EN7



## Anexo 7.20. Espectro de RMN $^1\text{H}$ do EN7



## Anexo 7.21. Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ do EN7

