

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS
PROJETO DE CURSO (IQWX01)



*Inibidores de corrosão à base de complexos
do tipo “Hospedeiro-Convivado”*

ALUNA: Thaís Machado de Souza

DRE: 108093951

ORIENTADORES: Profa. Dra. Eliane D'Elia

Prof. Dr. Luiz Fernando Brum Malta

Abril de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS

Inibidores de corrosão à base de complexos do tipo
“Hospedeiro-Convidado”

Thaís Machado de Souza

Monografia apresentada como
requisito parcial à conclusão do
Curso de Química com
Atribuições Tecnológicas da
Universidade Federal do Rio de
Janeiro.

Abril de 2013

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS

FOLHA DE APROVAÇÃO

Curso: Química com Atribuições Tecnológicas

Aluna: Thaís Machado de Souza

Orientadores: Eliane D'Elia e Luiz Fernando Brum Malta , DQI/IQ/UFRJ

Título da Monografia: Inibidores de corrosão a base de complexos do tipo
“Hospedeiro- Convidado”

Aprovado por:

Prof. Dr. Luiz Fernando Brum Malta – IQ/UFRJ

Prof. Dra. Eliane D'Elia – IQ/UFRJ

Prof. Dr. Emerson Schwingel Ribeiro - IQ/UFRJ

Msc. Hugo Orofino Lima – IQ/ UFRJ

Abril de 2013

AGRADECIMENTOS

Aos professores Eliane D'Elia e Luiz Fernando Brum Malta pela oportunidade, orientação e dedicação.

À Jaqueline Dias Senra que me ensinou tantas coisas e sempre foi tão carinhosa e paciente.

À professora Lúcia Cruz Sequeira Aguiar e aos alunos de doutorado Gil Mendes e Márcio Viana por serem sempre tão solícitos.

A todos os alunos dos laboratórios 617 e 634 IQ/UFRJ pelo companheirismo, em especial, ao Adriano dos Santos Marques que sempre foi um grande companheiro na graduação, à Viviane Marques que se tornou uma grande amiga e companheira, à Suellen Dayenn Tozetti que sempre foi tão prestativa, à Kelly Cristina Ribeiro Ferreira e à Mariana Magalhães Marques por inúmeros auxílios nas questões eletroquímicas.

Aos amigos de curso, Vlademir Vitaliano, Daniela Machado e Rayane Brandão, que sempre me apoiaram, me ajudaram e me acompanharam nessa trajetória que não é nada fácil.

À Universidade federal do Rio de Janeiro, que sem dúvida me proporcionou uma estrutura maravilhosa para o meu aperfeiçoamento profissional.

A toda minha família, em especial, aos meus pais que sempre me protegeram e apoiaram nos momentos bons e ruins.

Ao meu namorado, Douglas Seixas, que além de tudo é um super amigo e me ajudou muito nessa caminhada.

E claro, a Deus, que sem ele nada teria sido possível.

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: INIBIDORES DE CORROSÃO À BASE DE COMPLEXO DO TIPO “HOSPEDEIRO-CONVIDADO”

ALUNA: Thaís Machado de Souza

ORIENTADORES: Eliane D'Elia e Luiz Fernando Brum Malta, DQI – Instituto de Química – UFRJ

A indústria de petróleo e gás apresenta sérios problemas relacionados à corrosão. Nas petroquímicas e nas instalações de refino de petróleo, cerca de 50% das falhas de matérias estão relacionadas com a corrosão, tornando cada vez mais necessário o estudo de inibidores de corrosão com alta eficiência, estabilidade e que não agridam o meio ambiente. Por isso neste trabalho propôs-se formar um complexo de inclusão para tornar-se possível a solubilização de inibidores convencionais em solução aquosa, como ureias e tioureias (que apresentam solubilidade limitada em água). Uma preocupação relevante foi a de permitir a completa solubilização do inibidor de corrosão orgânico em meio aquoso ácido, de modo a alcançar o máximo desempenho de inibição. Para a formação do complexo de inclusão foi usado como hospedeiro, diferentes hidroxipropilciclodextrinas e como convidado a dibenziltiourea e a sua ureia análoga. A intenção foi testar a ação inibidora da corrosão com ensaios de perda de massa, ensaios eletroquímicos de impedância e polarização e caracterizar esses complexos de inclusão através da espectroscopia vibracional no infravermelho e espectroscopia de RMN ¹H.

Sumário

1. Introdução	
1.1- Inibidores de corrosão-----	12
1.2- Tioureias-----	14
1.3- Química supramolecular-----	14
1.4- Ciclodextrinas-----	15
1.5- Impedância eletroquímica e Polarização eletroquímica-----	20
2. Objetivos-----	22
3. Materiais e Métodos	
3.1- Encapsulamento hospedeiro – convidado-----	22
3.2- Preparo das soluções usadas nos ensaios -----	23
3.3- Ensaio gravimétrico-----	25
3.4- Ensaio de impedância e polarização-----	26
3.5- Espectroscopia vibracional de Infravermelho (dibenziltiouréia–HPαCD)-----	27
3.6- Preparo de amostras para RMN de ¹ H-----	28
4. Resultados e Discussão	
4.1 – Verificação da ação inibidora do complexo de inclusão:	
4.1.1- Ensaio de perda de massa-----	28
4.1.2- Impedância e polarização eletroquímica-----	32
4.2 – Caracterização do complexo de inclusão	
4.2.1 - Espectroscopia vibracional de infravermelho-----	35
4.2.2- RMN de ¹ H-----	38
5. Considerações finais-----	43
6. Trabalhos futuros-----	43
7. Referências-----	45

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura geral de tiouréias e seus derivados. R_1 e R_2 podem ser radicais alquila ou arila.

Figura 2 - Estrutura das α , β e γ -CD e a representação tridimensional do tronco de cone formado pelo alinhamento dos átomos.

Figura 3 - Representação dos diâmetros internos e altura do tronco das CD e sua solubilidade em água a 25°C.

Figura 4 - Exemplo da inclusão de uma molécula (p-xileno) na ciclodextrina em água.

Figura 5 - Ciclodextrinas derivatizadas do tipo (A) acetilada; (B) sulfatada; e (C) aminada.

Figura 6 - (A) Estrutura química do óxido de propileno; e (B) ciclodextrina hidroxipropilada na posição 6 do anel de glicose.

Figura 7 - Estrutura da dibenziltiouréia, um dos inibidores a serem testados.

Figura 8 - ensaio de perda de massa.

Figura 9 - Célula eletrolítica utilizada para os ensaios de impedância e polarização eletroquímica.

Figura 10 - Diagramas de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1M.

Figura 11 - Curvas de polarização do aço carbono 1020 em solução de HCl 1M.

Figura 12 – Espectro de infravermelho da dibenziltioureia.

Figura 13 – **A:** HP α CD; **B:** dibenziltioureia; **C:** mistura mecânica 1:1 (dibenziltioureia/HP α CD); **D:** Mistura mecânica 1:2(dibenziltioureia/ HP α CD); **E:** Complexo de inclusão realizado pelo método de extração com diclorometano 1:1; **F:** Complexo de inclusão realizado pelo método de evaporação 1:1; **G:** Complexo de inclusão realizado pelo método de extração com diclorometano1:2; **H:** Complexo de inclusão realizado pelo

método de evaporação 1:2

Figura 14 – Atribuições dos hidrogênios presentes na HP α CD. R é o radical referente à porção hidroxipropil da HP α CD.

Figura 15 – Espectro de RMN de ^1H da HP α CD em DMSO com as respectivas atribuições dos hidrogênios da ciclodextrina mostrados na Figura 14.

Figura 16 – Atribuição dos hidrogênios da região aromática da dibenziltiourea.

Figura 17 – Região aromática (7,8 à 6,8 ppm) presente na dibenziltiourea; (a) – dibenziltiourea; (b) dibenziltiourea/ HP α CD na proporção de 1:2; (c) dibenziltiourea/ HP α CD na proporção de 1:10; (d) dibenziltiourea/ HP β CD na proporção de 1:2;

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Tipos de encapsulamento hospedeiro - convidado que foram feitos no trabalho.

Tabela 2 - Quantidades dos inibidores de corrosão utilizados nos ensaios com as amostras não encapsuladas.

Tabela 3 - Quantidades dos inibidores de corrosão utilizados nos ensaios com as amostras encapsuladas.

Tabela 4 - Códigos e amostras que foram mandadas para infravermelho.

Tabela 5 – Código e amostras mandadas para RMN.

Tabela 6 – Ensaio gravimétricos em meio de HCl 1mol L⁻¹ (com e sem encapsulamento da dibenzilureia) com tempo de imersão de 48 horas.

Tabela 7 – Ensaio gravimétricos em meio de HCl 1mol L⁻¹ (com e sem encapsulamento da dibenziltiourea) com tempo de imersão de 48 horas.

Tabela 8 - Ensaio gravimétricos em meio de HCl 1mol L⁻¹ para as ciclodextrinas com tempo de imersão de 48 horas.

Tabela 9 - Resultada de Eficiência de inibição calculados a partir dos ensaios de perda de massa (com e sem encapsulamento para a dibenzilureia).

Tabela 10 - Resultada de Eficiência de inibição calculados a partir dos ensaios de perda de massa (com e sem encapsulamento para a dibenziltiourea).

Tabela 11 - Resultados de Eficiência de inibição calculados a partir dos ensaios de perda de massa para as ciclodextrinas.

Tabela 12 - Resultados de Eficiência de inibição calculados a partir dos ensaios de impedância eletroquímica.

Tabela 13 - Resultados de Eficiência de inibição calculados a partir dos ensaios de polarização eletroquímica.

Tabela 14 – Atribuição dos principais modos vibracionais da dibenziltiourea

Tabela 15 – Deslocamentos químicos dos hidrogênios da ciclodextrina (ppm).

Tabela 16 – Deslocamentos químicos dos hidrogênios aromáticos da dibenziltiourea

LISTA DE SIGLAS

CD- Ciclodextrina

HP α CD- 2-hidroxiopropil- α - ciclodextrina

HP β CD- 2-hidroxiopropil- β - ciclodextrina

EIS- Espectroscopia de impedância eletroquímica

ECA- Potencial de circuito aberto

M - mol.L⁻¹

$\Delta m/A$ - Taxa de corrosão

C_{DCE}- Capacitância de dupla camada elétrica

1. Introdução

1.1 Inibidores de corrosão

Os processos de corrosão de metais são problemas constantes no mundo contemporâneo, causando ônus em processos industriais e cotidianos ou ainda gerando situações de risco como a corrosão de pilares metálicos em pontes ou em fuselagens de aviões. Vários métodos são utilizados para controlar esses processos. Dentre estes podemos citar: métodos baseados nas modificações do meio corrosivo; métodos baseados na modificação do processo; métodos baseados na modificação do metal e métodos baseados nos revestimentos protetores.¹

O método a ser escolhido para o controle de um processo corrosivo depende, basicamente, do fator econômico. Métodos que causem grandes ônus além dos já causados pelo próprio processo corrosivo costumam não ser utilizados. É importante balancear a eficiência do método de controle com os gastos do mesmo em relação aos gastos dos processos de corrosão. Um dos métodos que satisfaz bem estes quesitos é o baseado na modificação do meio corrosivo através do uso de inibidores de corrosão. “Inibidor é uma substância ou mistura de substâncias que, quando presente em concentrações adequadas, no meio corrosivo, reduz ou elimina a corrosão.”¹

Os inibidores de corrosão podem ser classificados pelo seu comportamento como inibidores catódicos (reprimem as reações catódicas fornecendo íons metálicos que reagem com os produtos das reações catódicas nos metais formando produtos insolúveis ou aumentam a sobretensão para a reação catódica), inibidores anódicos (fornecem ânions que reagem com os íons metálicos produzidos no processo anódico ou são substâncias oxidantes que formam uma camada de passivação sobre a superfície metálica) e inibidores de adsorção (atuam como filmes que impedem o contato entre o metal e o meio corrosivo).

A concentração de um inibidor também é um parâmetro importante a ser observado em sua aplicação. Cada inibidor possui uma faixa de concentração na qual ele atua de forma eficiente no processo corrosivo. Abaixo dessa faixa

o inibidor não retarda ou interrompe adequadamente o processo corrosivo e, acima dessa faixa, o inibidor pode sofrer fortes interações intermoleculares entre suas próprias moléculas o que leva à dissolução do próprio filme inibidor.²

Os inibidores mais indicados para sistemas ácidos são os inibidores de adsorção, destacando-se os compostos orgânicos contendo os heteroátomos N, S e O e anéis aromáticos que agem na superfície metálica por adsorção. Estes compostos têm apresentado grandes eficiências de inibição principalmente os que possuem grupos tiona em suas estruturas.³ Entre as substâncias escolhidas para serem usadas como inibidores de corrosão temos principalmente compostos que contenham S, O e N nas suas estruturas e ou os grupos C=S (tiona), C=O (carbonila) e NH (amina). Estes compostos são mais utilizados como inibidores de adsorção e têm apresentado grandes eficiências de inibição principalmente os que possuem grupos tiona em suas estruturas.³ Duas teorias podem ser usadas para explicar o motivo desta eficiência: a teoria dos orbitais de fronteira e a teoria de ácidos e bases duros e macios.

A teoria dos orbitais de fronteira considera que a eficiência do inibidor está relacionada com sua capacidade de ceder elétrons para os orbitais d do metal e receber elétrons livres do metal (retrodoação) em orbitais não ocupados do inibidor. Este processo ocorre nos orbitais de fronteira HOMO e LUMO e será mais favorecida quanto menor for a diferença de energia entre estes.³ A teoria dos ácidos e bases duros e macios considera que substâncias com baixas energias de diferença HOMO-LUMO atuam como bases macias que reagem com os metais das ligas metálicas, que atuam como ácidos macios.⁴

1.2 Tioureias

Tioureias e seus derivados (Figura 1) são conhecidos como inibidores de corrosão efetivos. Há descrições na literatura sobre o uso de tioureias como bons inibidores da corrosão de aço e ferro em meios de HCl²⁸⁻³⁵, H₂SO₄³⁶⁻⁴¹, HNO₃⁴², HClO₄⁴³, HCOOH⁴⁴.

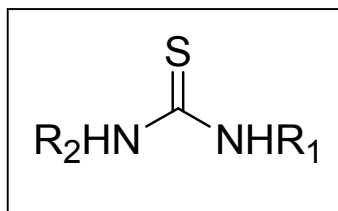


Figura 1: Estrutura geral de tioureias e seus derivados.

R₁ e R₂ podem ser radicais alquila ou arila.

Entretanto, compostos orgânicos geralmente apresentam solubilidade limitada em água. Uma preocupação relevante é a de permitir a completa solubilização do inibidor de corrosão orgânico em meio aquoso ácido, de modo a alcançar o máximo desempenho de inibição. Este objetivo pode ser atingido por meio do uso de aditivos que possibilitem a formação de complexos do tipo hospedeiro-convidado⁴⁵.

1.3 Química supramolecular

Durante muito tempo os químicos debruçaram-se sobre a compreensão do comportamento das moléculas e tentaram entender e dominar a sua construção a partir dos seus átomos constituintes. Atualmente, o conhecimento destes processos, permite a obtenção de milhares de moléculas, quer estas sejam naturais ou sintéticas, orgânicas ou inorgânicas, monoméricas ou poliméricas. No entanto, a concessão de molécula como dispositivo único, não justifica por si só um infindável número de fenômenos, alguns deles ainda por explicar. Por isso, nas últimas décadas, graças aos avanços tecnológicos, investigadores de várias áreas estenderam a sua investigação além do átomo e da molécula, tendo-se debruçado sobre diversos fenômenos ao nível intermolecular, criando uma nova área de

estudo – a química supramolecular. ^{5,6} De uma forma geral, a química supramolecular pode ser definida como o estudo das interações não covalentes entre moléculas, distinguindo-se assim da química clássica pelo tipo de ligação/interação estudada. Enquanto na química molecular, o estudo da ligação covalente e iônica é predominante, uma vez que são estas as interações necessárias para manter e organizar os átomos em moléculas, na química supramolecular, o conhecimento de interações fracas não covalentes (ligação de hidrogênio, atração dipolo-dipolo, forças de Van der Waals, por exemplo) ganha um papel de destaque, tendo em conta que estas são as forças responsáveis por organizar e equilibrar diferentes grupos de moléculas. A ligação mais simples que pode ocorrer na química supramolecular envolve a interação entre duas moléculas. Neste caso uma das moléculas funcionará como hospedeira e a outra como convidada. Nestes sistemas de hospedeiro-convidado, o hospedeiro é normalmente uma macromolécula que possui uma cavidade ou grupos funcionais que possam “acomodar” o convidado, podendo este ser um cátion metálico, um ânion inorgânico ou uma molécula neutra ou carregada. ⁷ Um dos primeiros exemplos, de hospedeiros sintéticos para reconhecimento supramolecular, descrito na literatura, foram os éteres coroa, uma vez que estes são capazes de se ligar seletivamente a íons específicos. ⁸

1.4 Ciclodextrinas

As ciclodextrinas (CD) são oligossacarídeos cíclicos formados pela união de moléculas de α – (D) – glicopiranosose com estrutura semelhante a um tronco de cone⁹. A primeira referência sobre substâncias que mais tarde seriam classificadas em ciclodextrinas foi publicada por Villier em 1892⁹, num estudo sobre a digestão do amido com *Bacillus Amylobacter*. Após a degradação Villier observou a formação de um composto cristalino em pequena quantidade (3,0g/Kg), com composição representada por um múltiplo de $(C_6H_{10}O_3) \cdot 3H_2O$ e nomeou-o “celulosine” já que possuía propriedades semelhantes a celulose.

No início dos anos 30, K. Freudenberg, através de investigações em seu laboratório e de observações publicadas por F. Schardinger e F. Cramer, concluiu que o sólido cristalino isolado por Villier era uma mistura de oligossacarídeos cíclicos formados por moléculas de D-Glicose, unidas através de ligações α (1-4), e nomeou-as ciclodextrinas¹¹. Nos anos posteriores, diversos grupos trabalharam na caracterização física, química e na obtenção em larga escala das ciclodextrinas, bem como no estudo de seus compostos de inclusão.¹²⁻¹⁴

As mais amplamente empregadas para fins comerciais e científicos são α , β e γ -CD, formadas por seis, sete e oito unidades de D-glicose, respectivamente^{15, 16} (Figura 2). No estado natural são moléculas rígidas, cristalinas e homogêneas, que oferecem inúmeras utilidades em função do seu tamanho, forma e grupos funcionais livres.¹⁷ Sua estrutura física foi estabelecida em 1942, por estudos de raio-x^{18, 19}, através dos quais foi determinado que estas moléculas anulares possuem os grupos hidroxilas primários na parte mais estreita do tronco, ao passo que os grupos hidroxilas secundários encontram-se na parte mais larga deste tronco (figura 2).

Assim, as hidroxilas das extremidades tornam as ciclodextrinas solúveis em água, devido à possibilidade de formação de ligação de H com o solvente. Por outro lado, o interior da cavidade é delimitado pelo alinhamento dos hidrogênios C(3)-H e C(5)-H e pelo oxigênio da ligação éter C(1)-O-C(4), o que lhe confere um caráter hidrofóbico.²⁰

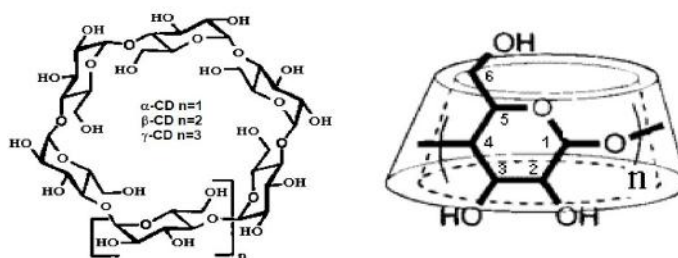
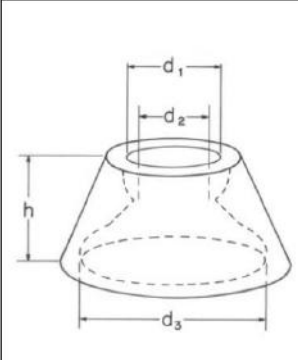


Figura 2: Estrutura das α , β e γ -CD e a representação tridimensional do tronco de cone formado pelo alinhamento dos átomos.

Em meio aquoso, as cavidades das CD proporcionam uma matriz hidrofóbica em um ambiente hidrofílico, podendo formar compostos de inclusão com uma ampla variedade de moléculas, dependendo apenas de restrições estereoquímicas e de polaridade²¹. As dimensões da cavidade interna variam de acordo com o n° de unidades de D-Glicose que as formam (Figura 3).



	d_1 (Å)	d_2 (Å)	D_3 (Å)	h (Å)	Solubilidade g/100mL H ₂ O
α	5,6	4,2	8,8	7,8	14,5
β	6,8	5,6	10,8	7,8	1,85
γ	8,0	6,8	12,0	7,8	23,2

Figura 3: Representação dos diâmetros internos e altura do tronco das CD e sua solubilidade em água a 25°C.

A formação de complexos de inclusão nas ciclodextrinas pode ser realizada em meio aquoso ou no estado sólido. Em meio aquoso a cavidade interior das CDs é ocupada por moléculas de água através de uma interação fraca e energeticamente desfavorável (interação polar-apolar), o que facilita a inclusão de moléculas menos polares que a água, como mostrado no esquema da Figura 4.

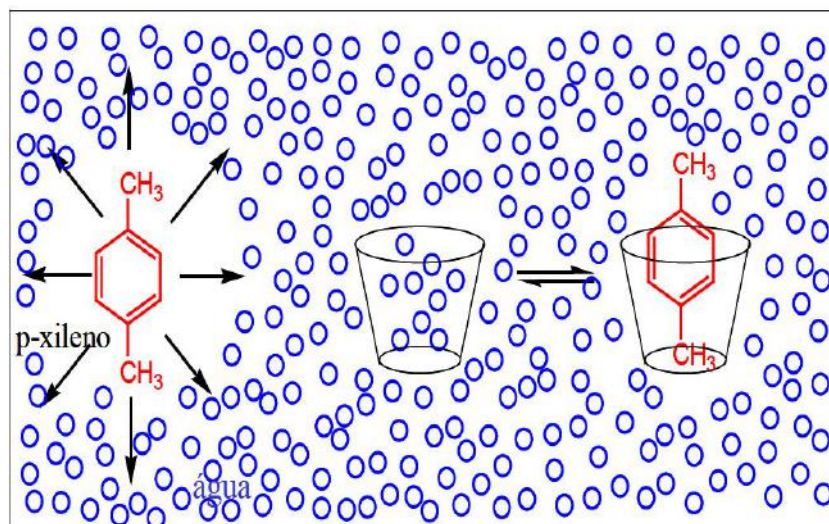


Figura 4: Exemplo da inclusão de uma molécula (*p*-xileno) na ciclodextrina em água.

A inclusão na matriz rígida das ciclodextrinas geralmente proporciona às moléculas inseridas algumas mudanças em suas propriedades físico-químicas, como aumento da estabilidade e biocompatibilidade.

Alterações nas propriedades espectroscópicas, como a modificação de intensidade ou posições de bandas de absorção, excitação e emissão, também podem ser notadas após a inclusão^{22,23}.

Devido a possibilidade de formação dos compostos de inclusão, as CDs são muito utilizadas em produtos farmacêuticos, alimentícios e agrícolas. Nesses produtos, as CDs agem principalmente como veículo de solubilização, sendo incorporados em seu interior substâncias apolares que utilizam a parte exterior polar do tronco para a solubilização em água²⁴. A β -ciclodextrina é a mais utilizada nas formulações comerciais devido a sua baixa toxicidade e menor custo em relação às outras ciclodextrinas proporcionando, além de um aumento da solubilização, realce do sabor, diminuição de irritação e aumento de adesão cutânea de várias moléculas²⁵⁻²⁷. Ciclodextrinas com mais de oito unidades de D-Glicose não possuem cavidade com estrutura rígida definida, e por isso seu uso comercial é bem mais limitado³.

Modificações químicas das ciclodextrinas podem alterar suas propriedades físicas. Assim, a funcionalidade e a aplicação das ciclodextrinas modificadas são expandidas em relação as formas nativas. Por exemplo, o derivado 2-hidroxipropil- β -ciclodextrina apresenta solubilidade em água de 60% m/v, um grande aumento quando comparado aos 1,85% m/v da β -ciclodextrina. Neste caso, esta ciclodextrina modificada é bastante utilizada na solubilização de biomoléculas, sendo classificada como hidrofílica. Outras ciclodextrinas também podem ser classificadas de acordo com seus substituintes, como as hidrofóbicas (alquiladas) e as iônicas (aminadas, carboximetiladas e sulfatadas). A Figura 5 mostra as estruturas químicas de algumas ciclodextrinas derivatizadas. A forma hidroxipropilada da ciclodextrina tem sido descrita como ideal para solubilização em água de substâncias hidrofóbicas e em processos de separação. O processo de derivatização emprega como precursores o óxido de propileno (Figura 6A) e a forma nativa da ciclodextrina. A reação se processa em meio alcalino, sendo a concentração de hidróxido de sódio um parâmetro importante para modificar seletivamente a ciclodextrina: em meio fortemente alcalino as hidroxilas primárias, da posição 6 (Figura 6B), são preferencialmente substituídas, enquanto que a diminuição da concentração de NaOH leva preferencialmente à substituição das hidroxilas secundárias das posições 2 e 3.⁴⁸

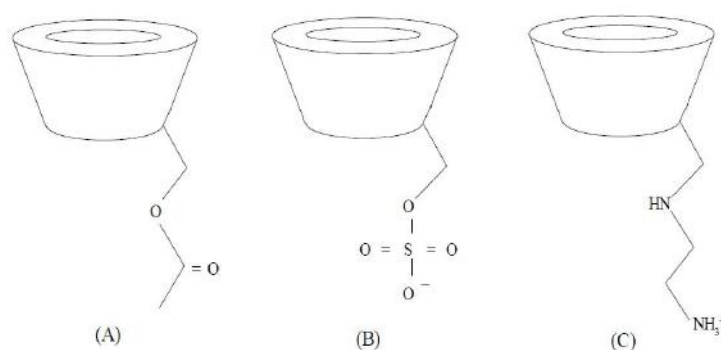


Figura 5 - Ciclodextrinas derivatizadas do tipo (A) acetilada; (B) sulfatada; e (C) aminada.

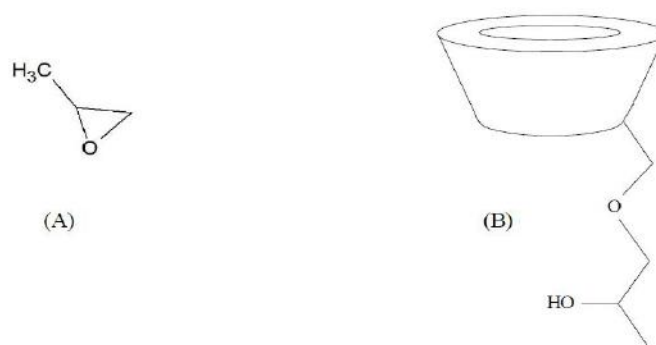


Figura 6: (A) Estrutura química do óxido de propileno; e (B) ciclodextrina hidroxipropilada na posição 6 do anel de glicose (HPαCD).

1.5 Impedância eletroquímica e Polarização eletroquímica

A espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS) é uma técnica utilizada na análise de processos eletroquímicos que ocorrem na interface eletrodo/solução eletrolítica. Trata-se de uma técnica eletroquímica não estacionária onde parâmetros cinéticos podem ser determinados a partir da resposta de frequência do sistema eletroquímico em estudo. Em tais experimentos utiliza-se um Analisador de Respostas de Frequência, acoplado a uma interface eletroquímica, o qual mede a resposta da corrente do sistema à medida que se altera a frequência de um sinal senoidal de potencial. Esta resposta do sistema é função das diferentes constantes de tempo que caracterizam os diversos processos que podem estar ocorrendo na interface metal/solução. A impedância de um circuito elétrico representa o nível de dificuldade pelo qual um sinal elétrico (potencial ou corrente) enviado a esse circuito encontra ao percorrê-lo. É uma combinação de elementos passivos de um circuito elétrico: resistência, capacitância e indutância. A capacitância é devida ao eletrodo de trabalho, enquanto que a resistência inclui os componentes resistivos do processo do eletrodo, da solução, etc. Os resultados de medições por EIS podem ser representados de diversas maneiras, o mais usual é o diagrama chamado de “Nyquist”, diagrama de impedância ou espectro de impedância, onde o gráfico $Z = Z' + jZ''$, parte

real e parte imaginária, respectivamente, são medidos em diferentes frequências.⁴⁶

O diagrama é um plano complexo (real imaginário) de coordenadas cartesianas, onde se tem nas abscissas a parte real (termos resistivos) e nas ordenadas a parte imaginária (termos capacitivos ou indutivos). Os dados de impedância representados no plano cartesiano sob uma larga variação de frequência (100kHz a 1mHz) geram configurações típicas, de acordo com o mecanismo predominante. A característica de uma interface metal/solução aquosa, no domínio da sobretensão de ativação, em termos de diagrama de impedância, corresponde a um arco capacitivo em mais altas frequências, devido à relaxação da dupla camada elétrica, seguido por arcos capacitivos e/ou indutivos dependendo do sistema. Estes arcos em frequência menores são devidos às relaxações das concentrações superficiais dos intermediários adsorvidos e a sua impedância. A EIS envolve a aplicação de uma pequena perturbação, já nos métodos baseados em varredura linear ou degrau de potencial, o sistema é perturbado longe do equilíbrio.

O princípio da técnica de polarização é a aplicação de sobrepotenciais em relação ao potencial de circuito aberto (ECA), tanto no sentido anódico (potencial mais elevado) como no sentido catódico (potencial mais baixo), exercendo assim, uma polarização no metal. As curvas de polarização permitem, pela magnitude dos valores numéricos medidos, que se façam análises preliminares confiáveis sobre o tipo de processo corrosivo em estudo e o mecanismo de atuação do inibidor, podendo também fornecer informações importantes sobre a cinética de eletrodo, a formação de filmes protetores e a ocorrência de corrosão localizada.

2. Objetivos

O presente trabalho tem como principais objetivos:

- i) Estudar a ação inibidora da dibenziltioureia (Figura 7), e a ureia análoga na corrosão do aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol/L;
- ii) Estudar a ação dos inibidores encapsulados em α e β - ciclodextrina no mesmo sistema;
- iii) Caracterizar os complexos de inclusão entre α -ciclodextrina e dibenziltioureia empregando espectroscopia vibracional no infravermelho e espectroscopia de ressonância magnética nuclear de ^1H .

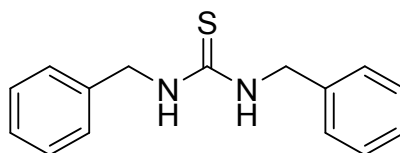


Figura 7: Estrutura da dibenziltioureia, um dos inibidores a serem testados.

3. Materiais e métodos:

3.1 Encapsulamento hospedeiro – convidado

Durante o trabalho foram realizados encapsulamentos de proporção molar 1:1 e 1:2 (das seguintes substâncias relatadas na tabela 01). O encapsulamento aconteceu em meio aquoso com agitação por 24h à temperatura ambiente.

Tabela 1 – Tipos de encapsulamento hospedeiro - convidado que foram feitos no trabalho.

Hospedeiro	Convidado
HP α CD	dibenzilureia
HP β CD	dibenzilureia
HP α CD	dibenziltioureia
HP β CD	dibenziltioureia

Em seguida, o possível complexo de inclusão formado foi obtido por dois métodos distintos:

1º método – Precipitação com diclorometano, com um teste prévio envolvendo também outros solventes como acetona e a acetonitrila, contudo somente o diclorometano foi capaz de precipitar o complexo formado.

2º método - Uma segunda forma de recuperação foi a de evaporação do solvente, no caso a água.

3.2 Preparo das soluções para os ensaios (gravimétrico, impedância e polarização)

Para os ensaios as soluções foram preparadas em balões volumétricos de 100 mL.

Tabela 2 - Quantidades dos inibidores de corrosão utilizados nos ensaios com as amostras não encapsuladas.

Concentração (mol L⁻¹)	Dibenziluréia (mg)	Dibenziltiouréia (mg)	HPαCD (mg)	HPβCD (mg)
2 x 10 ⁻⁴	4,8	5,1	47,2	55,2
1 x 10 ⁻⁴	2,4	2,6	23,6	27,6
5 x 10 ⁻⁵	1,2	1,3	11,8	13,8

Tabela 3 - Quantidades dos inibidores de corrosão utilizados nos ensaios com as amostras encapsuladas.

Concentração (mol L⁻¹)	Dibenzilureia + HPαCD (mg)	Dibenzilureia + HPβCD (mg)	Dibenziltioureia + HPαCD (mg)	Dibenziltioureia + HPβCD (mg)
2 x 10 ⁻⁴	4,8 + 47,2	4,8 + 55,2	5,1 + 47,2	5,1 + 55,2
1 x 10 ⁻⁴	2,4 + 23,6	2,4 + 27,6	2,6 + 23,6	2,6 + 27,6
5 x 10 ⁻⁵	1,2 + 11,8	1,2 + 13,8	1,3 + 11,8	1,3 + 13,8

A concentração molar é referente à dibenzilureia e dibenziltioureia. E, as amostras encapsuladas foram utilizadas na proporção molar de 1:2, ou seja, os valores das ciclodextrinas foram respectivamente 4 x 10⁻⁴ mol L⁻¹, 2 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ e 1 x 10⁻⁴ mol L⁻¹.

As ciclodextrinas e as amostras encapsuladas foram solubilizadas em 3 mililitros de água e em seguida completadas com HCl 1 mol L⁻¹ em balão volumétrico, já a dibenzilureia e dibenziltioureia foram solubilizadas em álcool etílico devido a sua baixa solubilidade em água.

3.3 Ensaio gravimétrico

Foram realizados ensaios de perda de massa, utilizando como corpo de prova placas de aço-carbono 1020 (composição: 0,18 C, 0,04 P, 0,05 S, 0,30 Mn, traço de Si, balanço em Fe %, m/m) com a geometria de um paralelepípedo retângulo, onde as duas maiores arestas possuíam dimensão da ordem de 2,5 cm e a menor aresta na faixa de 0,1 a 0,2 cm. Estes foram previamente submetidos a um processo de jateamento, no qual recebiam um forte jato de areia promovendo a limpeza da superfície (retirando óxidos, incrustações, etc.) e tornando-os mais ativos. As arestas foram previamente medidas com paquímetro com precisão do milésimo do centímetro para cálculo da área superficial (A) do corpo de prova. Os ensaios foram realizados em duplicata, à temperatura ambiente, em meio de HCl 1 mol L⁻¹, em presença de diversas concentrações do inibidor (com e sem encapsulamento), por período de tempo de exposição de 48 h. Após as 48 h as placas foram lavadas com água e acetona, secas e novamente pesadas.



Figura 8 – ensaio de perda de massa.

3.4 Ensaio de impedância e polarização

Os dois ensaios foram realizados em um potenciostato AutoLab, em meio de HCl 1 mol L⁻¹ à temperatura ambiente, para a concentração de 5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ de dibenziltioureia, dibenziltioureia encapsulada com HP α CD e dibenziltioureia encapsulada com HP β CD. As medidas foram realizadas em uma célula eletrolítica convencional utilizando um fio de platina como contra eletrodo, eletrodo de calomelano saturado como referência e aço-carbono 1020 como eletrodo de trabalho (conforme Figura 9). A área superficial do eletrodo de trabalho foi de aproximadamente 1 cm² e foram lixados em uma politriz Aropol 2V, marca Arotec, utilizando-se lixas d'água de diferentes granulometrias: 600, 1200, 1500 e 2000. Após este processo, o eletrodo foi lavado com água para retirar qualquer resíduo proveniente da lixa e posteriormente com etanol e acetona no intuito de desgordurar a superfície metálica. Para o ensaio de polarização utilizou-se o programa Gpes e para o ensaio de impedância utilizou-se o programa FRA. Os ensaios foram feitos em duplicatas.

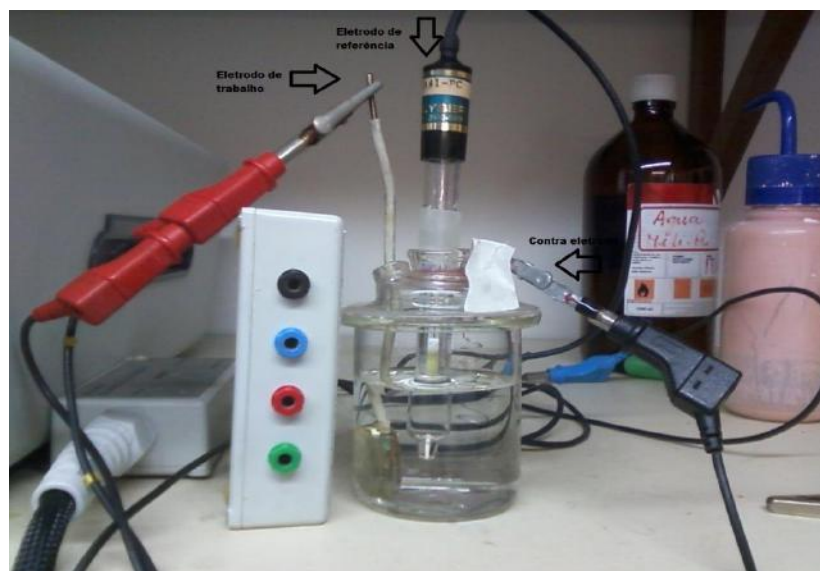


Figura 9 – Célula eletrolítica utilizada para os ensaios de impedância e polarização eletroquímica.

3.5 Espectroscopia vibracional de infravermelho (dibenziltiourea / HP α CD)

A técnica de pastilha de KBr foi aplicada no preparo das amostras, sendo cada pastilha preparada com 150 mg de KBr e 1,5 mg de amostra (pastilha a 1%). O software OMNIC, da Nicolet, foi utilizado nos processos de correção de linha base e subtração dos sinais dos compostos de inclusão e das misturas mecânicas a partir daqueles da HP α CD. Os espectros subtraídos das proporções 1:1 e 1:2 da dibenziltiourea com HP α CD (misturas mecânicas e complexos obtidos com precipitação com diclorometano ou evaporação do solvente). As amostras (Tabela 4) foram maceradas em gral e pistilo de ágata. As análises foram realizadas num espectrofotômetro de infravermelho por transformada de Fourier Nicolet Magna-IR 760 com 16 acumulações e 4 cm⁻¹ de resolução na região de 4000-400 cm⁻¹.

Tabela 4 – Códigos e amostras que foram mandadas para infravermelho.

Código da amostra	Amostra
TD009	Mistura mecânica: Dibenziltiourea + HP α CD (1:2)
TD010	Mistura mecânica: Dibenziltiourea + HP α CD (1:1)
TD011	Dibenziltiourea + HP α CD (1:2) previamente encapsuladas e precipitadas com diclorometano
TD012	Dibenziltiourea + HP α CD (1:1) previamente encapsuladas e precipitadas com diclorometano
TD013	HP α CD
TD023	Dibenziltiourea + HP α CD (1:1) previamente encapsuladas com evaporação de solvente*
TD024	Dibenziltiourea + HP α CD (1:2) previamente encapsuladas com evaporação de solvente*

* Pastilhas a 2% (150mg de KBr e 3,0 mg do analito)

3.6 Preparo de amostras para RMN de ^1H

O solvente utilizado para a preparação das amostras foi o DMSO deuterado e as quantidades utilizadas foram informadas na Tabela 05.

Tabela 5 – Código e amostras mandadas para RMN

Código da amostra	Quantidade das amostras
TD014	5 mg da dibenziltioureia
TD015	5 mg da dibenziltioureia + 49,2 mg da HP α CD (proporção molar 1:2)
TD016	5 mg da dibenziltioureia + 246 mg da HP α CD (proporção molar 1:10)
TD019	49,2 mg da HP α CD
TD021	5 mg da dibenziltioureia + 492 mg da HP α CD (proporção molar 1:20)
TD022	5 mg da dibenziltioureia + 2,2 mg da HP α CD (proporção molar 10:1)

Espectros em anexo.

4 Resultados e Discussão

4.1- Verificação da ação inibidora do complexo de inclusão:

4.1.1 Ensaio gravimétricos

A diferença entre a massa do corpo de prova antes e após o ensaio (Δm) foi determinada com precisão de décimo de miligrama. Os resultados gravimétricos foram expressos então em $\Delta m/A$ e a média aritmética obtida entre os ensaios realizados em duplicata encontra-se na Tabela 6 e 7.

Tabela 6 – Ensaio gravimétricos em meio de HCl 1mol L⁻¹ (com e sem encapsulamento da dibenzilureia) com tempo de imersão de 48 horas.

Taxa de corrosão-$\Delta m/A$ (g cm⁻²)			
Concentração (mol L⁻¹)	2 x 10⁻⁴	1 x 10⁻⁴	1 x 10⁻⁴
Branco	0,08426		
Dibenzilureia	0,0709	0,0736	0,0748
Dibenzilureia+ HPαCD	0,0522	0,0784	0,0841
Dibenzilureia+ HPβCD	0,0571	0,0589	0,0724

Tabela 7 – Ensaio gravimétricos em meio de HCl 1mol L⁻¹ (com e sem encapsulamento da dibenziltioureia) com tempo de imersão de 48 horas

Taxa de corrosão-$\Delta m/A$ (g cm⁻²)			
Concentração (mol L⁻¹)	2 x 10⁻⁴	1 x 10⁻⁴	1 x 10⁻⁴
Branco	0,08426		
Dibenziltioureia	0,0029	0,0134	0,0282
Dibenziltioureia+ HPαCD	0,0073	0,0106	0,0142
Dibenziltioureia+ HPβCD	0,0096	0,0163	0,0119

Ensaios contendo apenas as ciclodextrinas foram necessários para saber se haveria um possível sinergismo entre a substância hospedeira e a convidada.

Tabela 8 - Ensaio gravimétrico em meio de HCl 1 mol L⁻¹ para as ciclodextrinas com tempo de imersão de 48 horas.

Concentração (mol L ⁻¹)	Taxa de corrosão- $\Delta m/A$ (g cm ⁻²)	
	HP α CD	HP β CD
4 x 10 ⁻⁴	0,07279	0,08219
2 x 10 ⁻⁴	0,08242	0,08402
1 x 10 ⁻⁴	0,08413	0,08417

A partir dos resultados dos ensaios gravimétricos foi calculada a eficiência de inibição para cada concentração, de acordo com a equação:

$$EI\% = \frac{\Delta m/A_{\text{sem inibidor}} - \Delta m/A_{\text{com inibidor}}}{\Delta m/A_{\text{sem inibidor}}} \times 100$$

Tabela 9 - Resultados de Eficiência de inibição calculados a partir dos ensaios gravimétricos (com e sem encapsulamento para a dibenzilureia).

Concentração (mol.L ⁻¹)	Dibenzilureia	Dibenzilureia + HP α CD	Dibenzilureia + HP β CD
2 x 10 ⁻⁴	20,3%	38,1%	32,2%
1 x 10 ⁻⁴	16,2%	7,1%	30,1%
5 x 10 ⁻⁵	14,5%	~0%	17,1%

Tabela 10 - Resultados de Eficiência de inibição calculados a partir dos ensaios de perda de massa (com e sem encapsulamento para a dibenziltioureia).

Concentração o (mol.L⁻¹)	Dibenziltioureia	Dibenziltioureia + HPαCD	Dibenziltioureia + HPβCD
2 x 10 ⁻⁴	96,6%	87,5%	88,7%
1 x 10 ⁻⁴	84,1%	83,1%	80,6%
5 x 10 ⁻⁵	66,5%	91,3%	85,9%

Tabela 11 - Resultados de Eficiência de inibição calculados a partir dos ensaios de perda de massa para as ciclodextrinas.

Concentração (mol.L⁻¹)	HPαCD	HPβCD
4 x 10 ⁻⁴	12,1%	2,5%
2 x 10 ⁻⁴	2,2%	~0%
1 x 10 ⁻⁴	~0%	~0%

Com os resultados obtidos pode-se perceber que a dibenzilureia não proporcionou valores altos de eficiência de inibição de corrosão do aço carbono 1020, assim como o seu possível encapsulamento com α HP α CD ou HP β CD, que apesar de terem mostrado valores maiores em algumas concentrações, continuaram sendo valores baixos e inconclusivos de eficiência, já a dibenziltioureia apresentou uma grande eficiência de inibição sem e com o encapsulamento, além disso, pode-se perceber que na concentração de 5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹ houve um significativo aumento da eficiência de inibição para a dibenziltioureia com HP α CD ou HP β CD. Com os valores mais altos de concentração (2 x 10⁻⁴ mol L⁻¹ e 1 x 10⁻⁴ mol L⁻¹)

não foi possível perceber essa melhora, pois o volume necessário para o encapsulamento era insuficiente para completa solubilização da amostra, inviabilizando o máximo de inibição que poderia ser alcançada.

A concentração de $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ foi considerada então a mais favorável para a realização dos ensaios de polarização e impedância eletroquímica.

4.1.2 Ensaio de impedância e polarização

No ensaio de impedância foi possível medir a resistência de polarização (R_p) do metal no meio considerado, que representa o valor limite da impedância quando a frequência tende a zero. Quanto maior tal resistência menor o efeito da corrosão na superfície metálica, ou seja, mais protegida ela está. A partir das R_p s obtidas foram calculadas as respectivas eficiências de inibição pela relação:

$$EI\% = \frac{R_{p, \text{com inibidor}} - R_{p, \text{sem inibidor}}}{R_{p, \text{com inibidor}}} \times 100$$

Calculou-se também a capacitância da dupla camada elétrica pela relação abaixo:

$$C_{DCE} = 1/(2\pi f_{\text{max}} R_{ct})$$

Onde C_{DCE} é a capacitância da dupla camada elétrica, f_{max} é frequência na qual a componente imaginária é máxima e R_{ct} é a resistência de transferência de carga que, neste caso, é igual à resistência de polarização já que um único arco capacitivo foi obtido em todo o espectro de frequência estudado.

Tal grandeza de capacitância nos fornece uma medida do quão carregada está a superfície metálica, o que é um indicativo da tendência à oxidação, assim quanto menor tal grandeza, mais protegido estará o metal.

Tabela 12 - Resultados de Eficiência de inibição calculados a partir dos ensaios de impedância eletroquímica.

Amostra	Rct ($\Omega \text{ cm}^2$)	fmax. (Hz)	C _{DCE} ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	EI%
Branco	33	28,56	234	0
Dibenziltioureia	185	11,24	76,5	82,1
Dibenziltioureia + HP α CD	326	8,90	54,8	89,9
Dibenziltioureia + HP β CD	441	7,05	5,12	92,5

Os ensaios de impedância eletroquímica mostraram que os encapsulamentos tanto com HP α CD quanto com HP β CD fizeram com que a resistência de polarização aumentasse continuamente (arcos maiores como pode ser visto na Figura 10), corroborando com os resultados obtidos pelos ensaios de perda de massa. Constatou-se também que a capacitância da dupla camada elétrica diminuiu para os ensaios com encapsulamento, reafirmando a maior proteção ao metal.

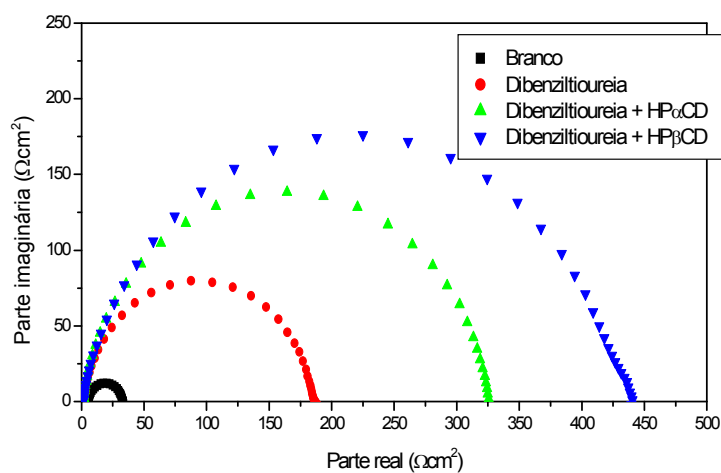


Figura 10 – Diagramas de impedância eletroquímica para o aço carbono 1020 em solução de HCl 1 Mol L⁻¹

O ensaio de polarização eletroquímica indica como se comporta a densidade de corrente que percorre o metal com a variação do potencial. Quanto menor essa densidade de corrente para um determinado potencial, maior é o efeito inibitório.

As eficiências de inibição foram calculadas a partir das densidades de corrente de corrosão (J_{corr}) dos ensaios inibidos em relação aos do ensaio em branco pela relação:

$$EI\% = \frac{j_{corr, sem\ inibidor} - j_{corr, com\ inibidor}}{j_{corr, sem\ inibidor}} \times 100$$

Tabela 13 - Resultados de Eficiência de inibição calculados a partir dos ensaios de polarização eletroquímica.

Amostra	OCP (mV/SCE)	E_{corr} (mV/SCE)	j_{corr} (Acm^{-2})	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	EI %
Branco	-491	-438	$2,24 \times 10^{-4}$	57	111	0
Dibenziltiourea	-493	-463	$6,07 \times 10^{-5}$	94	114	72,9
Dibenziltiourea + HP α CD	-494	-465	$3,08 \times 10^{-5}$	64	102	86,2
Dibenziltiourea + HP β CD	-503	-469	$4,59 \times 10^{-5}$	83	106	79,5

Os ensaios de polarização eletroquímica mostraram que nos ensaios com encapsulamento tanto da HP α CD quanto da HP β CD tiveram uma diminuição da densidade de corrente, especialmente na região catódica (como pode ser visto na Figura 11), tendo assim valores de eficiência mais altos que o ensaio sem encapsulamento.

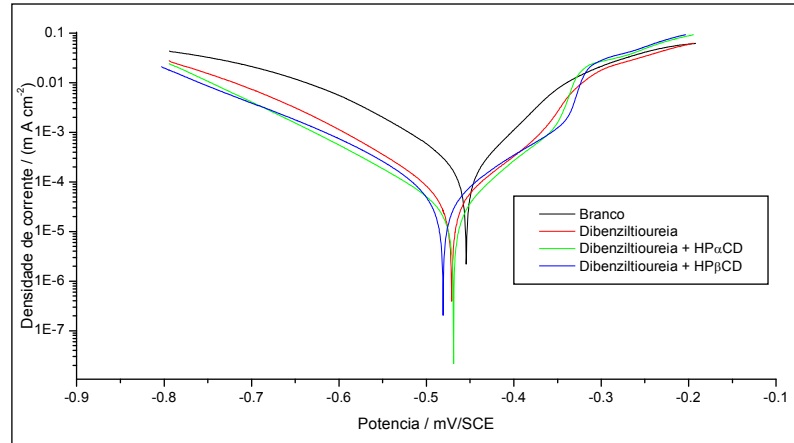


Figura 11 – Curvas de polarização do aço carbono 1020 em solução de HCl 1M.

4.2 Caracterização do complexo de inclusão:

4.2.1 Espectroscopia vibracional no infravermelho

Para o estudo do complexo de inclusão foi necessária o monitoramento das perturbações nos modos vibracionais da tioureia, causada pelo processo de inclusão na HP α CD. A atribuição dos principais modos vibracionais encontra-se na Tabela 14 e o espectro de infravermelho da dibenziltioureia na Figura 12.

Tabela 14 – Atribuição dos principais modos vibracionais da dibenziltioureia

ν NH	δ NH	ν CN	δ CS	ν CH aromático	δ_{np} CH aromático	δ_{fp} CH aromático
3289 cm ⁻¹	1557 cm ⁻¹	1404 cm ⁻¹	1119 cm ⁻¹	3061 cm ⁻¹	1343 cm ⁻¹	740 e 697 cm ⁻¹

ν – estiramento; δ – deformação angular; δ_{np} - deformação angular no plano; δ_{fp} – deformação angular fora do plano⁴⁷

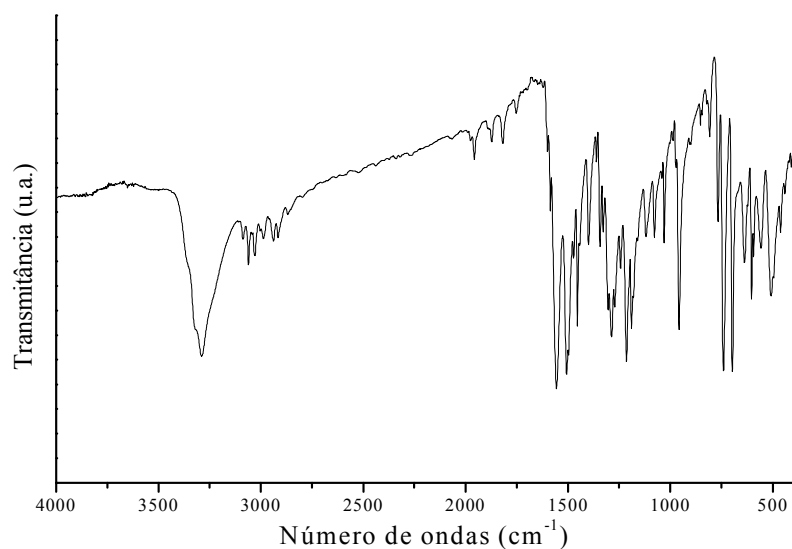


Figura 12 – Espectro de infravermelho da dibenziltioureia.

Para uma análise detalhada das modificações ocorridas no espectro de infravermelho da dibenziltioureia após a inclusão na HP α CD foram realizadas subtrações dos espectros do composto de inclusão (Figura 13) utilizando os sinais da HP α CD. Para uma interpretação correta dos resultados, foi preciso a realização primeiramente deste procedimento de subtração para as misturas mecânicas de HP α CD com a dibenziltioureia (MM 1:1 e MM 1:2, Figura 13) e assim constatar se haveria uma concordância com o espectro da dibenziltioureia.

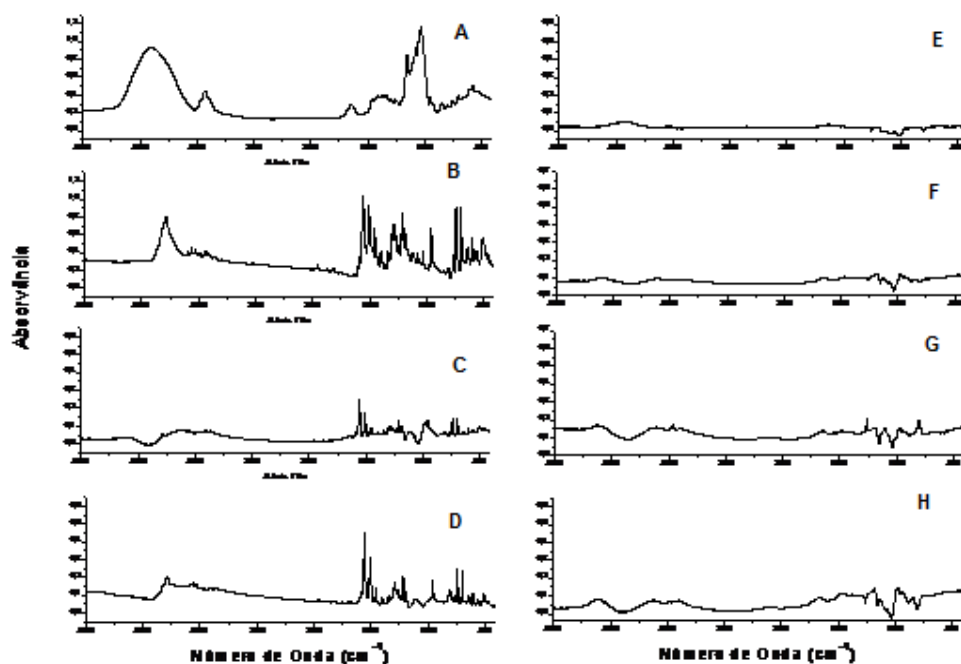


Figura 13 – *A: HPαCD; B: dibenzilthiourea; C: mistura mecânica 1:1 (dibenzilthiourea/ HPαCD); D: Mistura mecânica 1:2(dibenzilthiourea/ HPαCD); E: Complexo de inclusão realizado pelo método de extração com diclorometano 1:1; F: Complexo de inclusão realizado pelo método de evaporação 1:1; G: Complexo de inclusão realizado pelo método de extração com diclorometano 1:2; H: Complexo de inclusão realizado pelo método de evaporação 1:2*

Apesar dos espectros das misturas mecânicas não terem sido idênticos ao da dibenzilthiourea, podem ser considerados concordantes, uma vez que as principais bandas foram reproduzidas (MM 1:1, MM 1:2 e dibenzilthiourea, Figura 13).

Com relação aos compostos de inclusão, esperava-se que algumas modificações gerais fossem observadas no espectro subtraído em relação ao da dibenzilthiourea, contudo isso não aconteceu, pois podemos perceber que o espectro subtraído não apresentou nenhum modo de vibração correspondente à dibenzilthiourea. Isto pode ser atribuído ao fato de que o

complexo de inclusão formado leva a uma limitação de movimento molecular do convidado, no caso a dibenziltiourea, o que não permitiria o aparecimento de sinais no espectro de infravermelho.

4.2.2 RMN de ^1H

Dando sequência ao estudo do complexo de inclusão viu-se necessária a utilização da espectroscopia de ressonância magnética nuclear.

Para obter evidências de quais grupos funcionais encontram-se interagindo com a HP α CD foi avaliada a variação de deslocamento químico nos espectros de RMN de ^1H com a ocorrência de complexação. O deslocamento do H₃ e do H₅, que são os hidrogênios presentes dentro da cavidade da ciclodextrina (Figura 14) permitiria sugerir que a molécula convidada encontra-se encapsulada.

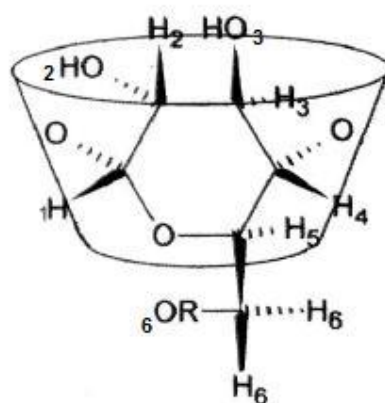


Figura 14 – Atribuições dos hidrogênios presentes na HP α CD. R é o radical referente à porção hidroxipropil da HP α CD.

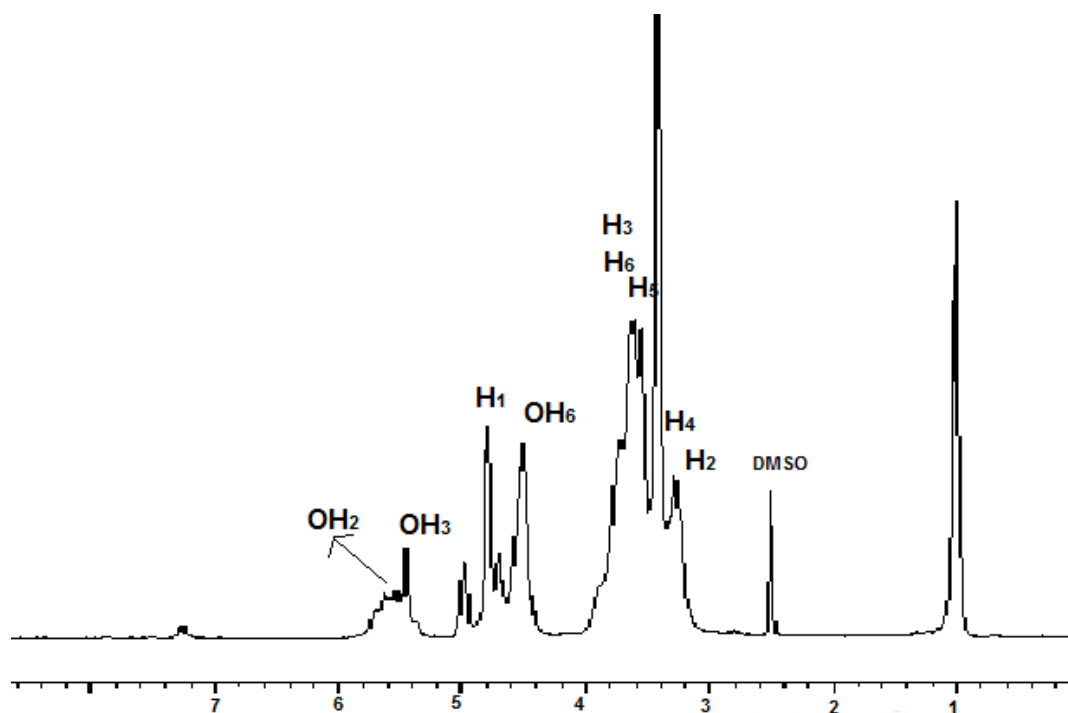


Figura 15 – Espectro de RMN de ^1H da $\text{HP}\alpha\text{CD}$ em DMSO com as respectivas atribuições dos hidrogênios da ciclodextrina mostrados na Figura 14.

Tabela 15 – Deslocamentos químicos dos hidrogênios da ciclodextrina (ppm).

Amostra	OH_2	OH_3	OH_6	H_1	H_2	H_3	H_5
$\text{HP}\alpha\text{CD}$	5,57	5,45	4.53	4,80	3,28	3,62	3,55
Proporção 1:2(tio/ α)	5,54	5,45	4.50	4,80	3,28	3,62	3,55
$\Delta \delta_{1:2}$	-0,03	0	-0,03	0	0	0	0
Proporção 1:10(tio/ α)	5,53	5,45	4.52	4,79	3,28	3,61	3,54
$\Delta \delta_{1:10}$	-0,04	0	-0,01	-0,01	0	-0,01	-0,01
Proporção 1:20(tio/ α)	5,53	5,47	4,57	4,78	3,27	3,62	3,53
$\Delta \delta_{1:20}$	-0,04	0,02	0,05	-0,02	-0,01	0	-0,02

tio = dibenziltioureia; $\alpha = \text{HP}\alpha\text{CD}$; $\Delta \delta_{1:2}$ = Proporção 1:2(tio/ α) - $\text{HP}\alpha\text{CD}$ e etc;

Não há a observação de nenhum deslocamento químico significativo nos hidrogênios da ciclodextrina, exceto para o hidrogênio de OH₂ e OH₆ permitindo atribuir a este grupo a interação mais significativa com a molécula convidada. Para os hidrogênios aromáticos (região de 7,8 à 6,8 ppm- Figura 17) presentes na dibenziltiourea conseguimos observar uma variação significativa (Tabela 16).

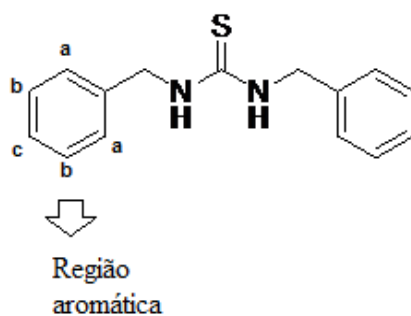


Figura 16 – Atribuição dos hidrogênios da região aromática da dibenziltiourea

Tabela 16 – Deslocamentos químicos dos hidrogênios aromáticos da dibenziltioureia

Hidrogênios (Região aromática)	Dibenziltioureia	Proporção 10:1(tio/ α)	$\Delta \delta$ 10:1	Proporção 1:2(tio/ α)	$\Delta \delta$ 1:2	Proporção 1:10(tio/ α)	$\Delta \delta$ 1:10	Proporção 1:20(tio/ α)	$\Delta \delta$ 1:20
a-c	7,362	7,359	-0,003	7,359	-0,003	7,347	-0,015	7,336	-0,026
	7,318	7,315	-0,003	7,313	-0,005	7,299	-0,019	7,294	-0,024
	7,294	7,291	-0,003	7,289	-0,005	7,278	-0,016	7,268	-0,026
	7,286	7,284	0,002	7,280	-0,006	7,267	-0,019	7,253	-0,033
	7,255	7,252	0,003	7,248	-0,007	7,237	-0,018	7,229	-0,026
	7,234	7,231	0,003	7,229	-0,005	7,220	-0,014	7,212	-0,022

$\alpha = HP\alpha CD$; $\Delta \delta_{1:2} = \text{Proporção } 1:2(\text{tio}/\alpha) - \text{dibenziltioureia e etc.}$

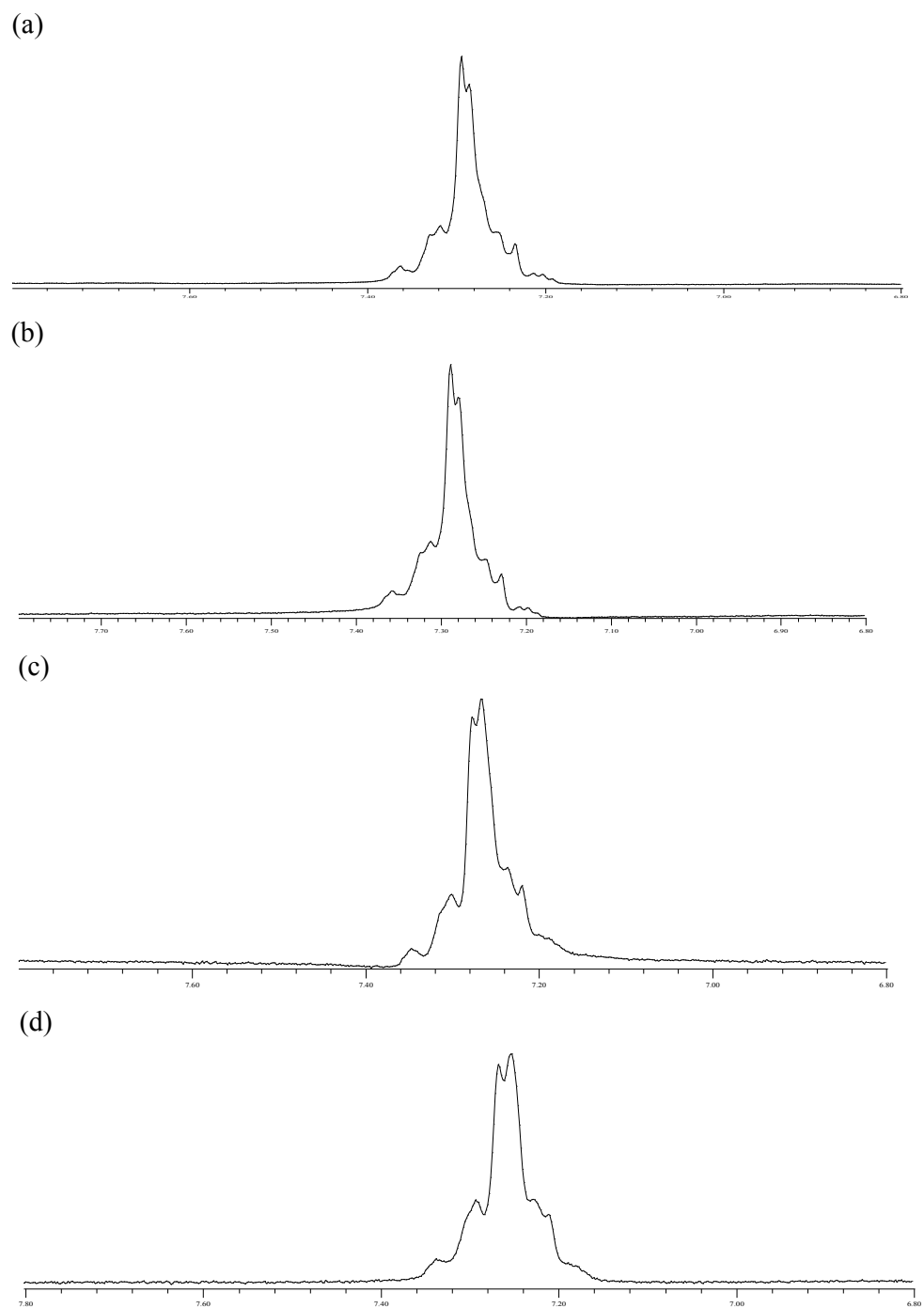


Figura 17 – Região aromática (7,8 à 6,8 ppm) presente na dibenziltiourea; (a) –dibenziltiourea; (b) dibenziltiourea/ HP α CD na proporção de 1:2; (c) dibenziltiourea/ HP α CD na proporção de 1:10; (d) dibenziltiourea/ HP α CD na proporção de 1:20;

Com os resultados exibidos na Tabela 16 podemos perceber que a partir da proporção 1:10 de HP α CD foi possível a observação de valores significativamente deslocados para campos mais altos, sugerindo a inclusão destes hidrogênios na cavidade da ciclodextrina.

5.Considerações finais

Os resultados obtidos nos ensaios de perda de massa e ensaios eletroquímicos evidenciaram que há a inclusão do convidado (dibenziltioureia) nos hospedeiros (HP α CD e HP β CD) e a formação desse complexo possibilita uma melhor eficiência de inibição de corrosão para o meio ácido. A caracterização desse complexo por espectroscopia de infravermelho nos sugere a formação de um composto rígido que por este fato não se possa observar nenhuma das principais bandas da dibenziltioureia no complexo e a espectroscopia de ressonância magnética nos sugere evidências de que há a inclusão do convidado no hospedeiro, porém sem interações de curta distância entre eles.

6. Trabalhos futuros

- Realizar a caracterização da superfície metálica corroída e inibida pelos diferentes sistemas: tioureia encapsuladas ou não, feita por Microscopia Eletrônica de Varredura;
- Realizar a espectroscopia no UV-vis que irá permitir monitorar a variação hiper ou hipocrômica das bandas associadas aos cromóforos das moléculas de tioureia pela variação da concentração de CD. A medida, realizada a temperatura de 25°C, permitirá determinar a constante de equilíbrio para a formação do complexo de inclusão;

- Efetuar a injeção da solução aquosa de cada complexo de inclusão em espectrômetro de massas com ionização por eletrospray, o que proporcionará assim a obtenção da estequiometria hospedeiro: convidado;
- Realizar a caracterização do composto de inclusão entre a dibenziltiourea e a HP β CD;
- Expandir esse trabalho para outros tipos de tioureas;

7. Referências

1. G. Brunoro, G. Laguzzi, L. Luvidi, C. Chiavari, Corrosion evaluation of artificially aged 6 wt% tin bronze, *Br. Corros. J.* 36 (3) (2001) 227–232.
2. R. Walker, Corrosion and Preservation of Bronze Artifacts, *J. Chem. Educ.* 57 (4) (1980) 277–280.
3. D.A. Scott, *Copper and Bronze in Art—Corrosion, Colorants, Conservation*, The Getty Conservation Institute, Los Angeles, USA, 2002.
4. G.M. Ingo, et al., Uncommon corrosion phenomena of archaeological bronze alloys, *Appl. Phys. A* 83 (2006) 581–588.
5. Lehn, J. M. *Science* 1993, 260, 1762. [CrossRef]
6. Lehn, J. M. *Science* 2002, 295, 2400. [CrossRef]
7. Lehn, J. M.; Atwood, J. L.; Davies, J. E. D.; MacNicol, D. D.; Vogtle, F. *Comprehensive Supramolecular Chemistry: Molecular Recognition: Receptors for Molecular Guests* Pergamon, 1996. [CrossRef]
8. Inoue *Cation binding by macrocycles complexation of cationic species by crown ethers*; Yoshihisa Inoue, George W. Gokel New York, 1990.
9. K. M. Smith; “*Porphyryns and Metalloporphyryns*”, Elsevier Scientific Publication: Amsterdam, 1975, cap.1, p.9
10. Milgron, L. R., “*The Colours of life*”, Oxford University Press, New York, 1997, cap.3, p.65
11. Bonnett R.; em “*The Porphyryns*”, Dolphin, D. (Ed), Academic Press, New York, 1978, vol. 1, cap. 1, p.2
12. Lindsey, J. S.; em “*The Porphyryns Handbook*”, K. M. Kadish, K. M. Smith e R. Guilard (Editores), Academic Press, New York, 2000, vol.1, cap.2, p.58
13. IUPAC – IUB (International Unio of Pure and Applied Chemistry and International Union of Biochemistry): Nomenclature of Tetrapyrroles; G. B. Moss, *Pure App. Chem.*, vol. 59, 1987, p.779
14. Moss, G. P.; *Eur. J. Biochemistry*, 1998,178,277
15. Rothmund, P., *J. Am. Chem. Soc.* 1936,58,675
16. Adler, A. D.; Longo, F. R.; Finarelli, J. D., *J. Org. Chem.* 1967, 32, 476
17. Lindsey, J. S.; Schreiman, I. C.; HSU, H.C.; Kearney, P. C.; Margueretz, A. M., *J. Org. Chem.* 1987, 52, 827
18. Li, Z.; Xia, C. G.; *Prog. Chem.* 2002, 14, 384

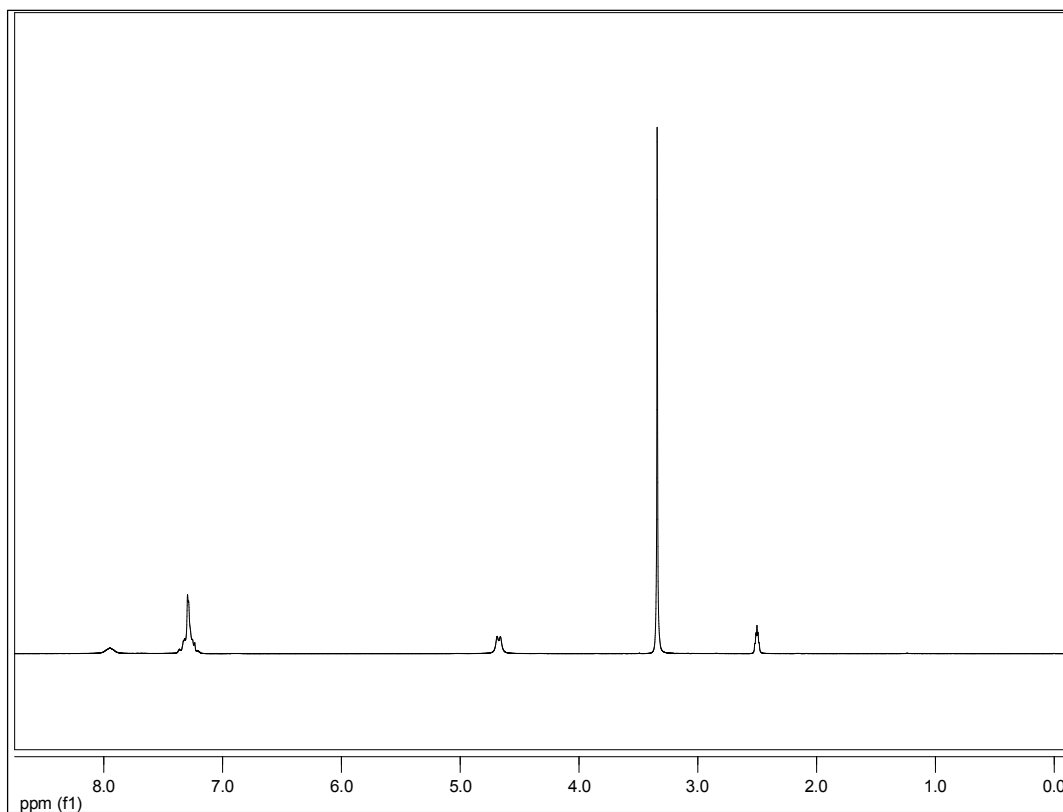
19. Chen, Y. H.; Li, G. L.; Pandey, R. K.; *Cur. Org. Chem.* 2004, 8, 1105
20. Nyman, E. S.; Hynninem, P. H.; *J. Photochem. Photobio. B.; Biology* 2004, 73,1
21. Milanesi C.; Biolo R.; Reddi E. ; Jori G.; *Photochem. Photobiol.* 1987, 46, 675
22. Bonnett, R.; *Chem. Soc. Rev.* 1995, 24, 19
23. Aksenova, A. A.; Sebyakin, Y. L.; Mironov, A. F.; *Russian J. Bioorg. Chem* 2003, 29,201
24. Ferreira, A. B. H.; *Novo dicionário Aurélio, 1ª edição, Ed. Nova Fronteira S.A.;* Rio de Janeiro, 1975
25. Simplício, F. I.; Maionchi, F.; Noboru, H.; *Quím. Nova*, 2002, 25, 801
26. Von Tappeiner, H.; *Muench. Med. Wochenselv*, 1903, 47, 2024
27. Sternberg, E.D.; Dolphin, D.; Bruckner, C.; *Tetrahedron* 1998, 54, 4151
28. I.A. Ammar, S. Darwish, *Corros. Sci.* 7 (1967) 579–596
29. B. Donnelly, *et al.* *Corros. Sci.* 14 (1974) 597–606.
30. K.C. Pillari, R. Narayan, *J. Electrochem. Soc.* 125 (1978) 1393–1398.
31. B. Donnelly, *et al.* *Corros. Sci.* 18 (1978) 109–116.
32. C.B. Shen, *et al.* *Corros. Sci.* 48 (2006) 1655–1665.
33. S. Divakara Shetty, Prakash Shetty, H.V. Sudhaker Nayak, *Mater. Lett.* 61 (2007) 2347–2349.
34. F. Kandemirli, S. Sagdinc, *Corros. Sci.* 49 (2007) 2118–2130.
35. M.A. Hegazy, *Corros. Sci.* 51 (2009) 2610–2618.
36. B.G. Ateya, B.E. El-Anadouli, F.M. El-Nizamy, *Corros. Sci.* 24 (1984) 497–507.
37. B.G. Ateya, B.E. El-Anadouli, F.M. El-Nizamy, *Corros. Sci.* 24 (1984) 509–515.
38. I. Singh, *Corrosion* 49 (1993) 473–478.
39. M. Özcan, _I. Dehri, M. Erbil, *Appl. Surf. Sci.* 236 (2004) 155–164.
40. S.M.A. Hosseini, A. Azimi, *Corros. Sci.* 51 (2009) 728–732.
41. A.M. Fekry, Riham R. Mohamed, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 1933–1939.
42. K.F. Khaled, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6753–6763.
43. L. Larabi, O. Benali, Y. Harek, *Mater. Lett.* 61 (2007) 3287–3291.
44. O. Benali, L. Larabi, Y. Harek, *J. Appl. Electrochem.* 39 (2009) 769–778.
45. M.A. Quraishi, F.A. Ansari, D. Jamal, *Mater. Chem. Phys.* 77 (2003) 687–690.
46. Torres, Vanessa Vasconcelos. *Extratos de produtos naturais com inibidores de corrosão para o aço carbono 1020.* Rio de Janeiro: UFRJ/IQ/DQI,2008.

Dissertação de mestrado.

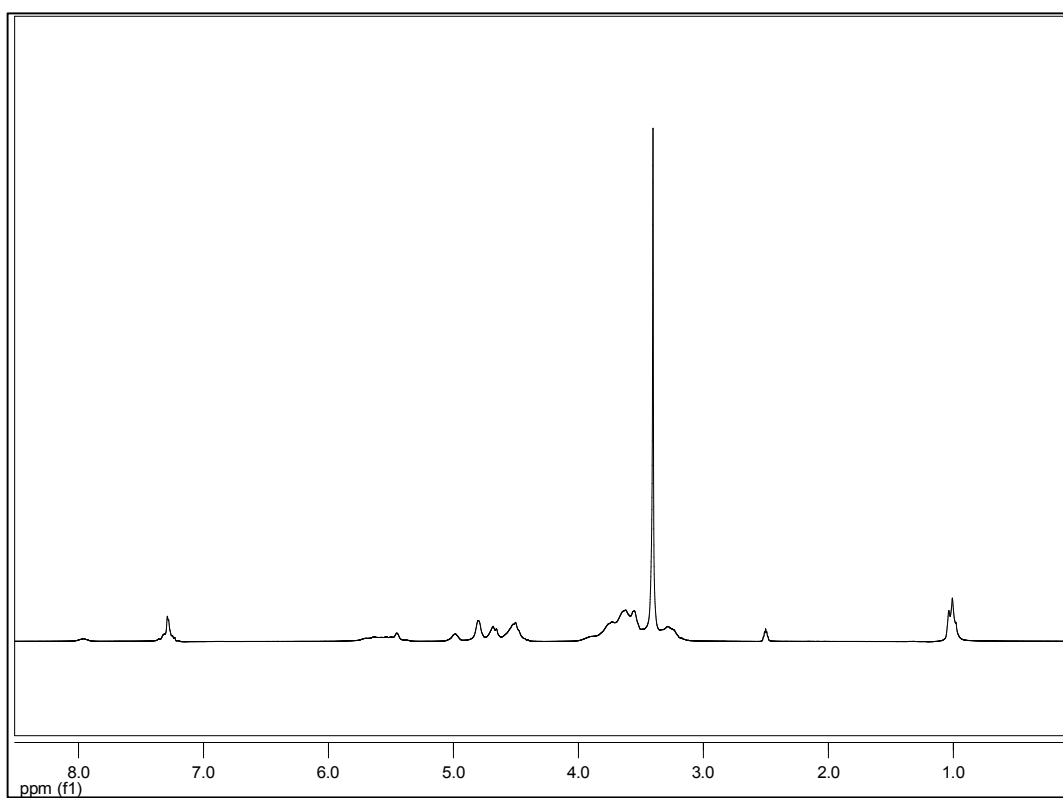
47. Silverstein, 1994; CAO, 1999

48. Malta, L.F.B.; Senra, J.D.; Medeiros, M.E.; Antunes, O.A.C. *Supramol. Chem.*
2006, 18, 327.

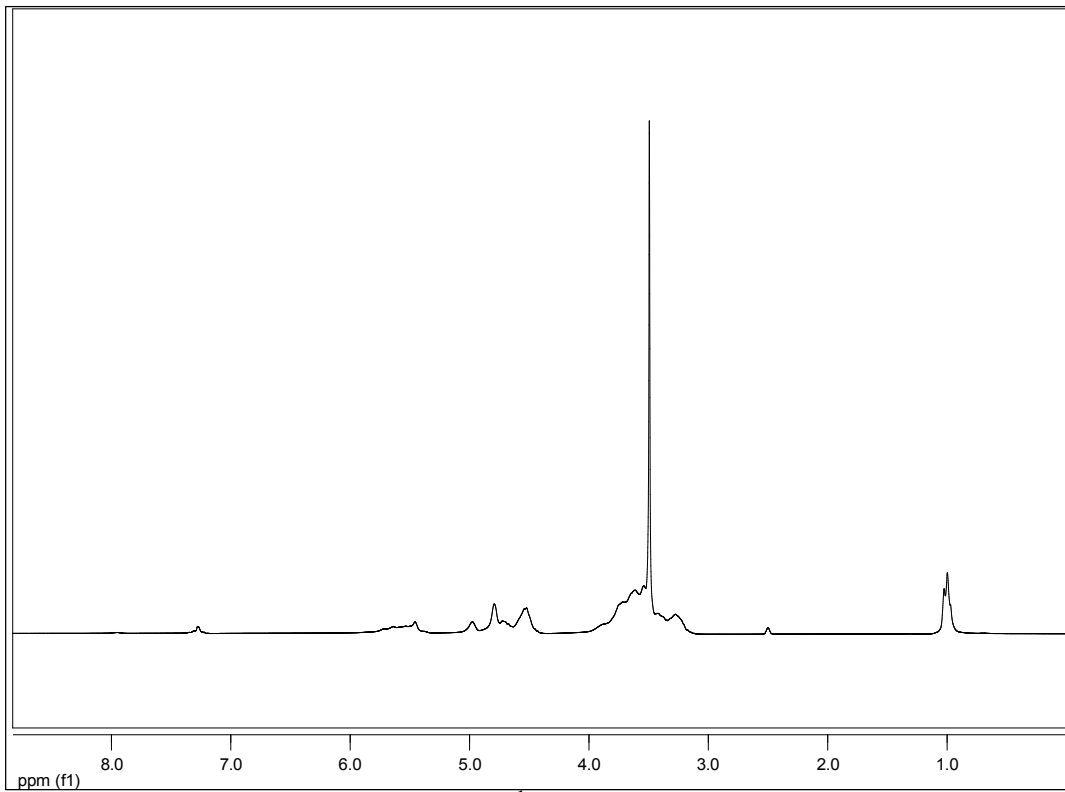
ANEXOS



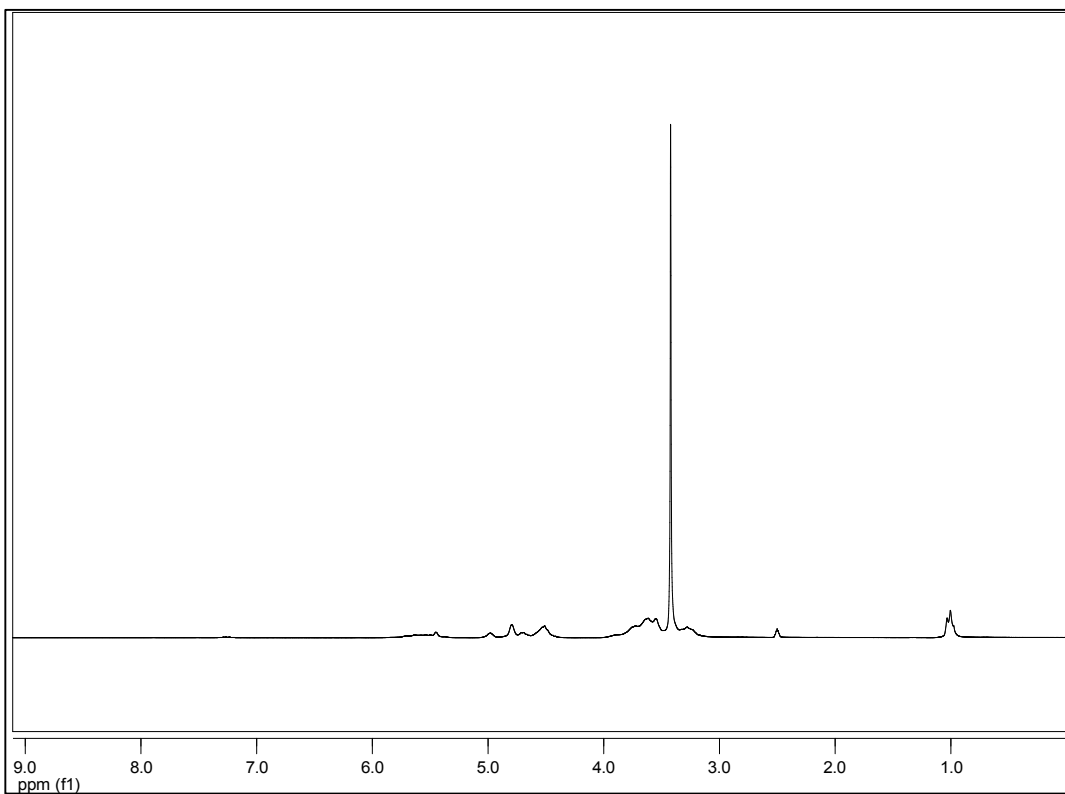
Anexo I: Espectro de RMN-¹H (DMSO, 200 MHz) do TD014.



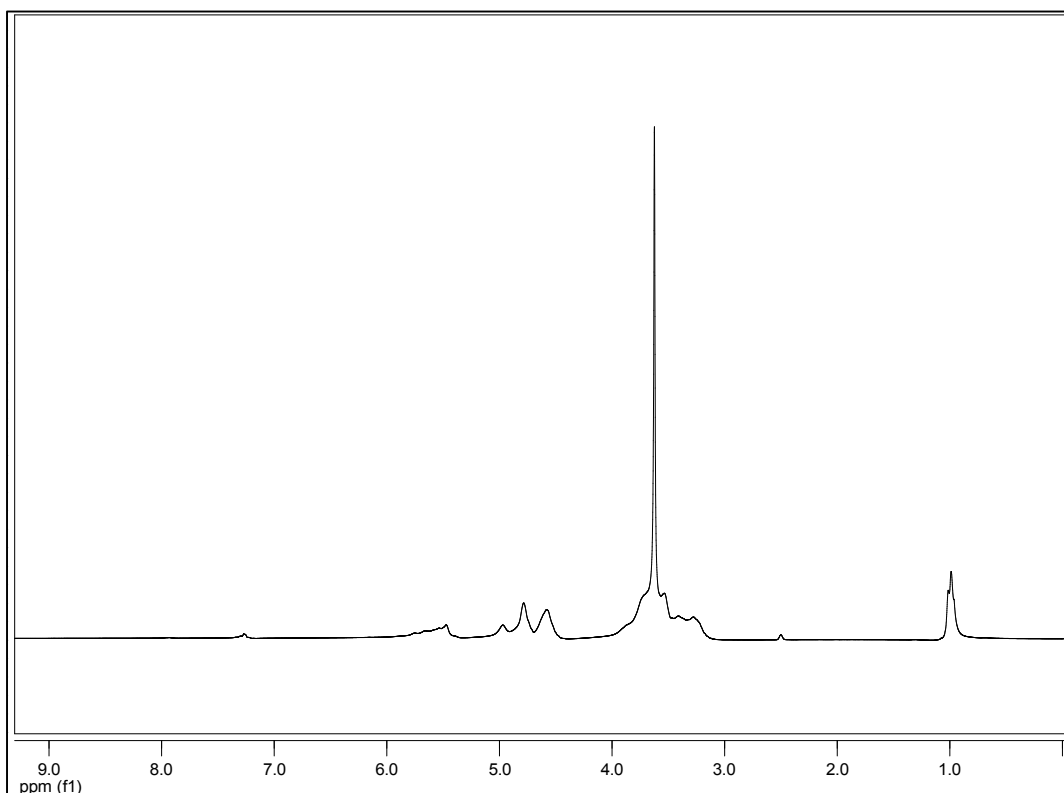
Anexo II: Espectro de RMN-¹H (DMSO, 200 MHz) do TD015.



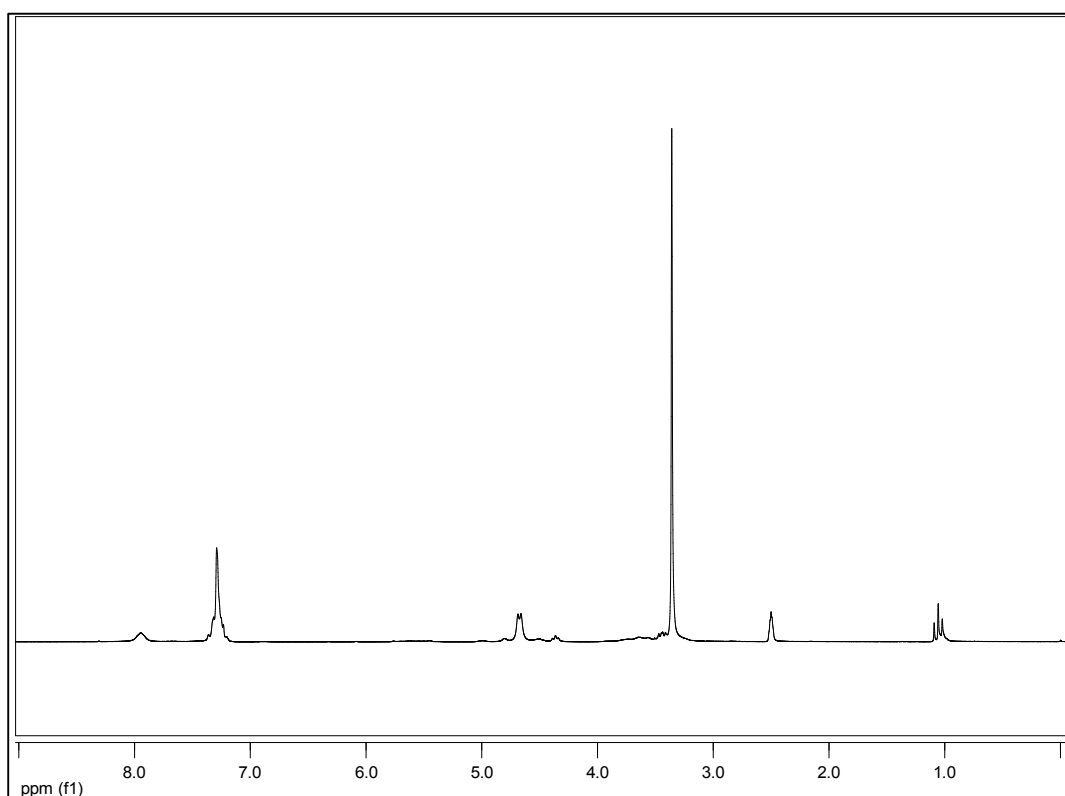
Anexo III: Espectro de RMN-¹H (DMSO, 200 MHz) do TD016.



Anexo IV: Espectro de RMN -¹H (DMSO, 200 MHz) do TD019.



Anexo V: Espectro de RMN-¹H (DMSO, 200 MHz) do TD021.



Anexo VI: Espectro de RMN-¹H (DMSO, 200 MHz) do TD022.