



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
BACHARELADO EM QUÍMICA  
INSTITUTO DE QUÍMICA

SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE DERIVADOS DE ÁCIDO MALEICO CANDIDATOS A  
INIBIDORES DE CORROSÃO

**NATHALYA CISTER BARBOSA DOS SANTOS**

**RIO DE JANEIRO**

**2018**

**NATHALYA CISTER BARBOSA DOS SANTOS**

**SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE DERIVADOS DE ÁCIDO MALEICO CANDIDATOS A  
INIBIDORES DE CORROSÃO**

Trabalho de conclusão de curso, apresentado à Banca Examinadora da Universidade Federal do Rio de Janeiro para obtenção do grau de Bacharel em Química, sob a orientação da prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Michelle Jakeline Cunha Rezende.

Rio de Janeiro, RJ

2018

## AGRADECIMENTOS

*Aquele que me deu sabedoria e força desde o início desse trabalho.*

*Ao Rafael pela calma, companheirismo e incentivo transmitido à mim por todo esse tempo.*

*Ao meu Pai, por ser exemplo de determinação e por abdicar de tanto por mim.*

*Aos meus familiares, em especial minhas avós, por me apresentarem o maior amor do mundo.*

*À minha orientadora Michelle, por me receber de braços abertos e acreditar no meu trabalho desde o início.*

*Aos meus colegas do LEMAE e do LABEE pelo acolhimento e incontáveis ajudas durante minha jornada*

*À Letícia por me inspirar, À Diana por ser a melhor amiga que eu poderia ter, À Débora por ter sido parceira nessa intensa jornada, À Thaís por ser mais que prima e às minhas queridas amigas do Ensino Médio por serem exemplos de mulheres incríveis e determinadas.*

*Ao meu querido Instituto de Química e todos os colegas e professores que cruzaram meu caminho contribuindo com sorrisos e ciência.*

## RESUMO

### PROJETO DE CURSO

**TÍTULO:** SÍNTESE E AVALIAÇÃO DE DERIVADOS DE ÁCIDO MALEICO CANDIDATOS A INIBIDORES DE CORROSÃO

**ALUNA:** Nathalya Cister Barbosa dos Santos

**ORIENTADORA:** Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup>. Michelle Jakeline Cunha Rezende

Esse trabalho de conclusão de curso apresenta a síntese, caracterização e avaliação de derivados de ácido maleico candidatos a inibidores de corrosão. A reação entre maleato de dimetila e diferentes aminas levou a formação de produtos com estruturas características para a atuação como inibidores de corrosão, visto que possuem heteroátomos como nitrogênio e oxigênio, sendo assim, moléculas de alta densidade eletrônica. Cinco produtos foram sintetizados com rendimentos que variaram de 47% a 100%. Os ésteres derivados do ácido maleico foram obtidos pela reação de esterificação de Fischer sob refluxo, enquanto as reações de adição de Michael foram realizadas a temperatura ambiente. Os produtos foram caracterizados por Espectroscopia na região do Infravermelho e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono. A avaliação quanto à inibição da corrosão foi realizada a partir de ensaios gravimétricos em meio de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, utilizando placas de aço-carbono 1020. A partir dos ensaios gravimétricos observou-se que o produto **7**, resultante da adição de Michael do aminopropanol ao maleato de monometila, apresentou eficiência de inibição acima de 60% após 2 horas de imersão em concentração igual a 1x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>. Para este produto então, foram realizados ensaios variando concentração, temperatura e tempo de imersão. A eficiência de inibição aumentou com a concentração e tempo de imersão, obtendo-se eficiência de aproximadamente 90% na concentração 5x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> do inibidor em 24 horas do tempo de imersão. Os resultados preliminares obtidos mostram que derivados de ácido maleico apresentam potencial como inibidores de corrosão do aço-carbono 1020 em presença de solução ácida de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>.

Palavras chaves: ácido maleico, inibidores de corrosão, aço carbono 1020, corrosão ácida.

## SUMÁRIO

1. Introdução.....	8
2. Objetivo .....	10
2.1. Objetivo geral.....	10
2.2. Objetivos específicos.....	10
3. Referencial teórico.....	11
3.1. Aço carbono .....	11
3.2. Corrosão.....	12
3.3. Métodos de controle da corrosão .....	15
3.4. Inibidores de corrosão .....	17
3.4.1. Inibidores de corrosão anódicos e catódicos .....	18
3.4.2. Inibidores de corrosão por adsorção.....	18
3.5. Ácido maleico .....	19
3.6. Esterificação de Fischer .....	20
3.7. Ésteres .....	22
3.8. Adição de Michael .....	23
3.9. Química verde .....	24
4. Parte experimental.....	27
4.1. Síntese e caracterização dos derivados de ácido maleico.....	27
4.1.1. Solventes e reagentes .....	27
4.1.2. Técnicas e instrumentos utilizados .....	27
4.1.3. Procedimentos sintéticos .....	27
4.1.3.1. Procedimento geral para esterificação do ácido maleico.....	28
4.1.3.2. Procedimento geral de adição de Michael ao maleato de dimetila para síntese dos produtos 3, 4 e 5.....	30
Os produtos 3, 4 e 5 foram sintetizados a partir do diéster 2, como mostra a Figura 6, usando proporção molar estequiométrica diéster/amina (1:1).....	30
4.1.3.3. Procedimento geral de adição de Michael ao monoéster 6 para síntese do produto 7 .....	30
4.2. Avaliação dos produtos sintetizados como inibidores de corrosão por ensaios gravimétricos.....	32
5. Resultados e Discussão .....	35
5.1. Síntese e caracterização dos derivados de ácido maleico .....	35

5.2. Avaliação dos derivados do ácido maleico como inibidores de corrosão .....	39
5.2.1. Ensaios gravimétricos com variação do tempo de imersão .....	39
5.2.2. Ensaios gravimétricos com variação da concentração do inibidor.....	41
5.2.3. Ensaios gravimétricos com variação da concentração do inibidor e do tempo de imersão.....	42
5.2.4. Ensaios gravimétricos com variação de temperatura .....	43
6. Conclusão.....	46
7. Sugestões para trabalhos futuros .....	47
REFERÊNCIAS .....	48
ANEXO A: ESPECTROS DE INFRAVERMELHO .....	51
ANEXO B: ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.....	57

## 1. Introdução

Devido ao avanço tecnológico e, conseqüentemente, industrial, os aços tornaram-se fundamentais para a sociedade. Esses representam a maioria das estruturas e microestruturas disponíveis para a indústria. Os aços são importantes por possuírem boa resistência mecânica e pelo amplo espectro de aplicações (Blucher, 2010).

O tipo de aço selecionado para uma aplicação industrial deve contemplar determinadas propriedades para que o mesmo opere nas condições ideais de trabalho. As ligas de aço possuem aplicações praticamente universais, devido a capacidade que apresenta de assumir diferentes características dependendo do elemento que irá compor a liga (Braun; Scheneider; Moura, 2016).

As soluções ácidas são amplamente utilizadas nas indústrias para limpeza de instalações, decapagem ou como veículos do processo produtivo. Os ácidos comumente usados são ácido clorídrico, sulfúrico e nítrico. No entanto, essas soluções são agressivas aos materiais metálicos, fazendo-se necessário o uso de aditivos para minimizar o processo corrosivo (Laamari et al., 2016).

O processo corrosivo é definido como sendo o conjunto de fenômenos de deterioração progressiva dos materiais, em sua maioria metálicos, ocasionado por reações químicas ou eletroquímicas entre o material e o meio onde se encontra. A corrosão é um desafio para as indústrias, sendo responsável por enormes prejuízos decorrentes a trocas e substituições precoces dos equipamentos. Estima-se que  $\frac{1}{4}$  de todo aço produzido no mundo é destinado a repor o material destruído pela corrosão (Telles, 2003).

A corrosão não somente gera elevados prejuízos financeiros como também coloca em risco a vida humana e o meio ambiente. Acidentes causados por materiais deteriorados pela corrosão em indústrias químicas, navios, gasodutos, transportes aéreos, etc causam impactos irreparáveis para a população e o ecossistema. Vazamentos de produtos corrosivos afetam diretamente a qualidade da água e do solo. Além do passivo de lixo e resíduo gerado por equipamentos inutilizados por conta do processo corrosivo (Sastri, 2011).

Os inibidores de corrosão são compostos químicos utilizados como forma de proteção sempre que um metal encontra-se em um meio agressivo. Geralmente são

usados em pequenas concentrações e podem ser de origem inorgânica ou orgânica. O composto químico deve atender a alguns requisitos como baixo custo e não ser nocivo ao meio ambiente. Se este for de origem inorgânica e também for oxidante, o composto deve ter a capacidade de oxidar o metal e, caso tratar-se de um composto orgânico o mesmo deve conter em sua estrutura grupos estratégicos com a presença de heteroátomos, centro ativo e ligações  $\pi$  (El-Etre, 2007).

O uso do ácido maleico como material de partida para síntese de candidatos a inibidores pode ser uma boa alternativa já que sua estrutura possibilita transformações capazes de atender as características de um bom inibidor orgânico de corrosão.

Diante disso, este trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar derivados nitrogenados de ácido maleico e verificar o potencial dos produtos obtidos como inibidor de corrosão do aço carbono 1020 em meio ácido (HCl 1 mol L<sup>-1</sup>) por intermédio de ensaios gravimétricos.



## **2. Objetivo**

### **2.1. Objetivo geral**

Sintetizar e investigar a eficiência de produtos derivados de ácido maléico como candidatos a inibidores da corrosão do aço-carbono 1020 em meio de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, a partir de ensaios gravimétricos.

### **2.2. Objetivos específicos**

- Realizar transformações químicas no ácido maléico a fim de obter produtos candidatos a inibidores de corrosão;
- Caracterizar os produtos sintetizados por Espectroscopia na região do Infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono (RMN de <sup>1</sup>H e <sup>13</sup>C);
- Estudar a ação preliminar inibidora dos produtos sintetizados a partir de ensaios gravimétricos variando tempo de imersão, concentração de inibidor e temperatura.

### **3. Referencial teórico**

#### **3.1. Aço carbono**

O ferro é encontrado sob a forma de óxidos na natureza. Os óxidos são reduzidos por aquecimento na presença de coque ou carvão de madeira e então é reduzido tornando-se ferro gusa, o carbono presente na liga é oxidado posteriormente dando origem ao aço (Cardoso, 2005).

O aço utilizado para peças de máquinas, estruturas metálicas e equipamentos industriais deve possuir elevadas propriedades mecânicas que o faça ser resistente à ação de grandes forças, além de possuir elevada tenacidade e ductilidade. O metal a ser empregado na fabricação dessas peças, deve possuir resistência ao atrito, desgaste e frequentemente, se torna necessária a resistência à corrosão. Entre os meios que possibilitam melhorar as características mecânicas dos aços, está o aumento do teor de carbono na liga (Gulháev, 1981).

O aço é uma liga cujos principais elementos são o ferro e o carbono, no entanto, outros metais participam em pequenas quantidades, oferecendo à liga algumas características adicionais que impactam nas propriedades mecânicas. O carbono é o principal elemento endurecedor em relação ao ferro, mas outros elementos participam do ajuste do nível de resistência do aço, como o manganês, silício e fósforo. O aço geralmente contém, de 0,008% a 2,0% de carbono e a sua classificação é baseada no teor desse elemento em sua liga (Marmontel, 2011).

Como todos os metais, o aço também sofre grandes variações em função da temperatura. O valor máximo limite de resistência corresponde à aproximadamente 250°C, caindo acentuadamente para temperaturas próximas a 400°C. Para valores baixos de temperatura, o aço-carbono apresenta a transição do comportamento dúctil-frágil. Não se emprega o aço-carbono em serviços que a temperatura seja inferior a -45°C e na faixa de zero a -45°C, deve ser exigido um aço de baixo carbono já que o aumento na quantidade de carbono é prejudicial porque causa alargamento na faixa de temperatura de transição (Telles, 2003).

Dada a importância do carbono no aço, tornou-se necessária a existência de uma forma para designar os diferentes tipos de aço em relação ao teor de carbono presente na liga. Usa-se um conjunto de quatro algarismos, no qual os dois últimos indicam o número de centésimo de por cento do teor de carbono. Os dois primeiros

algarismos indicam o tipo do elemento de liga adicionado ao ferro e ao carbono, a classificação 10xx é reservada para os aços-carbono comuns, com um mínimo de outros elementos de liga.

Essas designações são aceitas como padrão pelo AISI (American Iron and Steel Institute) e pela SEA (Society of Automotive Engineers). Como exemplo, o aço 1020 apresenta um teor na faixa de 0,18% a 0,23% de carbono em sua liga (Van Vlack, 1970). Devido ao baixo custo e às propriedades do aço-carbono, esse material se tornou o mais utilizado nos equipamentos de processos, visto que, ao contrário de outros materiais, esse pode ser empregado em todos os casos, exceto quando alguma circunstância o proíba. A resistência do aço-carbono, em temperatura ambiente, vai de 32 a 60 kg/mm<sup>2</sup>. Pelo fato desse material apresentar o menor preço em relação à resistência mecânica, ser de fácil trabalho e acesso, a comunidade industrial consome cerca de 90% dessa liga mundialmente (Schweitzer, 2009).

O avanço tecnológico ocorrido no último século propiciou uma maior utilização de peças e estruturas metálicas em todos os setores da nossa sociedade. O aço-carbono está presente em todo seguimento industrial, permitindo a humanidade o proveito de todos os benefícios trazidos junto a era tecnológica. Com a introdução do uso de aço em diversas aplicações, surgiram entre facilidades e benefícios, diversos problemas de ordem econômica e socioambiental (Souza, 2001).

### **3.2. Corrosão**

Desde a Idade dos Metais, na pré-história, a humanidade luta contra um problema que até hoje causa transtorno na vida da sociedade: a corrosão. A corrosão está presente nas mais variadas atividades, provocando inúmeros prejuízos econômicos, ambientais, incluindo a própria segurança do homem. As mais variadas atividades estão propensas à sofrer com a corrosão. Atividades industriais, meios de transporte aéreo, marítimo, ferroviário, meios de comunicação, nas aplicações médicas de próteses, em obras de artes e em atividades rotineiras, percebe-se o processo corrosivo (Frauches-Santos *et al.*, 2013).

Todos os materiais metálicos estão sujeitos à deterioração em um meio suficientemente corrosivo, já que os processos de corrosão são reações espontâneas químicas e eletroquímicas que se passam na superfície dos mesmos (Gentil, 2011).

Esses materiais estão expostos a diferentes meios corrosivos, tais como: a atmosfera, a água, o solo e os produtos químicos. A corrosão em meio aquoso representa cerca de 90% dos processos corrosivos existentes, o que é esperado visto que a maioria dos processos corrosivos ocorre no meio ambiente onde água é o solvente principal. A corrosão atmosférica é uma das maiores incidências e ocorre pela condensação da umidade na superfície do metal. Sabe-se que o processo corrosivo em meio aquoso é essencialmente um processo eletroquímico (Wolyneć, 2003).

A corrosão representa uma situação em que duas ou mais reações eletroquímicas distintas ocorrem simultaneamente e de forma espontânea, sendo pelo menos uma de natureza anódica e outra de natureza catódica (Wolyneć, 2003).

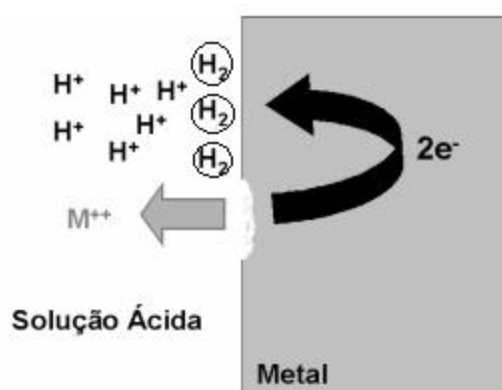
Um processo de corrosão de um metal em um meio ácido envolve basicamente a reação anódica de dissolução do metal e a reação catódica de redução do hidrogênio. Cada reação é caracterizada pelo seu respectivo potencial de equilíbrio e as curvas de polarização correspondentes. Para que a corrosão de fato ocorra, é necessário que o potencial de equilíbrio da reação anódica de dissolução do metal seja menor que o potencial de equilíbrio da reação de redução do hidrogênio (Wolyneć, 2003).

A corrosão metálica é responsável por inúmeras catástrofes e prejuízos industriais. No entanto, pouco se fala nas mídias a respeito dos numerosos acidentes causados pelo fenômeno da corrosão, tão pouco sobre o custo anual desembolsado do produto interno bruto (PIB). Estima-se que o custo mundial com a corrosão é de aproximadamente 1,4 trilhões de euros gastos em reparos, manutenção e substituição de peças, além dos prejuízos com tragédias ambientais. Materiais tóxicos lançados de equipamentos corroídos, perda da água potável por tubulações rompidas com o processo corrosivo e poluições causadas por tubulações de esgoto corroídas são alguns exemplos dos irreparáveis danos que a corrosão causa a biosfera. Estima-se ainda que 20% dos custos podem ser reduzidos a partir da implementação de técnicas de controle da corrosão (Hays, 2010).

As soluções ácidas são amplamente utilizadas em diversas indústrias, para fins como a decapagem ácida, limpeza química, descalcificação e outras atividades. Além dos usos industriais, as soluções ácidas também podem estar presentes por ocorrências naturais, como é o caso da chuva ácida. Esse fenômeno natural, causado pelo descuido do homem com a natureza, gera danos que se estendem à diversas fronteiras geográficas e é responsável pela corrosão de tubulações, estruturas metálicas de pontes e edificações (Gomes e Alves, 2014; Hays, 2010).

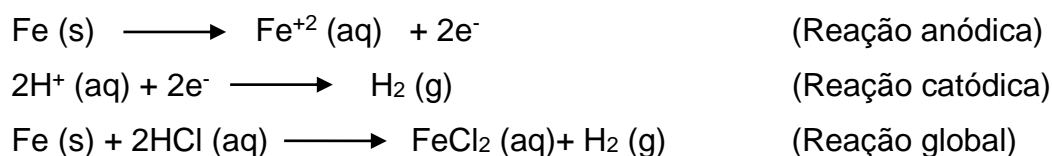
Os problemas associados ao processo de corrosão são constantes na indústria do petróleo, esses ocorrem nas etapas de extração de óleo e gás, durante o transporte, em operações de refino e, também, na estocagem dos produtos finais. Na etapa de extração, destaca-se a operação de acidificação realizada para promover a estimulação de poços de petróleo. Essa estimulação tem como objetivo desobstruir os espaços porosos e canais da matriz rochosa, aumentando assim a capacidade de produção do poço. No processo de acidificação, uma solução ácida é usada para dissolver parcialmente os minerais presentes na formação rochosa. Tal solução é preparada com ácido clorídrico entre 15 e 28% v/v. A utilização do ácido clorídrico apresenta, contudo, limitações. A principal é a elevada taxa de corrosão imposta aos diferentes materiais metálicos que compõem a estrutura do poço. Conseqüentemente, para preservação da integridade dos poços o uso de inibidores de corrosão específicos é essencial (Cardoso, 2005).

O ácido clorídrico (HCl) provoca a corrosão do aço quando em contato, através da oxidação do ferro metálico a íons de ferro II e da redução dos íons hidrogênio a gás hidrogênio ( $H_2$ ), como ilustrado na Figura 1. O aço carbono é amplamente utilizado em equipamentos e tubulações industriais e quando sua superfície metálica é exposta a soluções aquosas de HCl, ácido largamente utilizado nas indústrias para diversos fins, ocorre uma transferência de elétrons entre os sítios anódicos e catódicos (Guimarães, 2017).



**Figura 1** - Processo corrosivo em superfície metálica. Fonte: Guimarães, 2017

O processo corrosivo pela ação da solução de HCl sobre o aço-carbono é representado pelas seguintes reações:



### 3.3. Métodos de controle da corrosão

Os métodos de proteção e controle da corrosão, usados em alguns materiais de uso industrial envolvem, de maneira geral, a passivação ou a polarização do material, e incluem os revestimentos e as técnicas de modificação do meio, como os inibidores de corrosão (Frauches-Santos *et al.*, 2013).

Nem mesmo a corrosão nem seu controle podem ser tratados isoladamente, o estudo de um pressupõe o estudo do outro, já que o próprio mecanismo de corrosão sugere alguns modos específicos de combate ao processo corrosivo. Nos estudos de um processo corrosivo, as variáveis dependentes do material metálico, da forma de emprego e do meio corrosivo, devem ser consideradas. Os métodos adotados no controle da corrosão podem ser esquematizados de acordo com as condições ambientais onde os métodos são comumente usados, de acordo com o Quadro 1, onde A é atmosfera, W é submerso em água e G subterrânea (Gentil, 2011):

Em todos os métodos, o fator econômico é essencial. Qualquer medida de proteção será vantajosa economicamente, se o custo de manutenção associado a ela for baixo. É necessário um balanço econômico para decidir a respeito da vantagem das medidas de proteção recomendadas para um determinado equipamento. Deve-se levar em consideração os gastos relacionados com o desgaste do equipamento bem como os prejuízos relacionados a essa deterioração,

como por exemplo, paradas de máquina, perda de eficiência, perda de produção e contaminações por produtos do processos corrosivo (Dariva e Galio, 2014)

Entre os diversos métodos para mitigar ou impedir a degradação da superfície do metal, a aplicação de produtos químicos que inibam a corrosão é um dos melhores métodos conhecidos e utilizados nas indústrias. Este método destaca-se principalmente devido ao seu baixo custo (Gentil,2011; Dariva e Galio, 2014).

**Quadro 1:** Métodos práticos para diminuir a taxa de corrosão de materiais.

	<b>MODIFICAÇÃO DO PROCESSO</b>	<b>MODIFICAÇÃO DO MEIO CORROSIVO</b>	<b>MODIFICAÇÃO DO METAL</b>	<b>REVESTIMENTOS PROTETORES</b>
<b>PROJETO DA ESTRUTURA</b>	A,W e G			
<b>PELA APLICAÇÃO DE PROTEÇÃO CATÓDICA</b>	W e G			
<b>CONDIÇÕES DE SUPERFÍCIE</b>	A,W e G			
<b>DESAERAÇÃO DA ÁGUA OU SOLUÇÃO NEUTRA</b>		W		
<b>ADIÇÃO DE INIBIDORES DE CORROSÃO</b>		W		
<b>AUMENTO DA PUREZA</b>			A,W e G	
<b>TRATAMENTO TÉRMICO</b>			A,W e G	
<b>PROTETORES TEMPORÁRIOS</b>				A
<b>REVESTIMENTOS INORGÂNICOS – ESMALTES, CIMENTOS</b>				A,W e G
<b>REVESTIMENTOS METÁLICOS</b>				A,W e G

REVESTIMENTO COM PRODUTOS DA REAÇÃO – TRATAMENTO QUÍMICO OU ELETROQUÍMICO DA SUPERFÍCIE METÁLICA				A e W
--	--	--	--	-------

Fonte: adaptado de Frauches-Santos et al., 2013.

### 3.4. Inibidores de corrosão

De maneira que a corrosão é empecilho da humanidade desde eras antigas, as aplicações e estudos para inibidores de corrosão acompanha o homem como solução para tal questão desde então. Registros documentam, no início do século XX, o uso de melão, amido e óleo vegetal na proteção de peças de aço-carbono após decapagem ácida. Na década de 20, adições de silicato de sódio para proteção de águas agressivas. Na década de 30, algumas substâncias orgânicas como toluidinas, fenilhidrazina, piridinas dimetilamina, dibutilamina e quinoleinas surgiram. Em 1940, o cromato de sódio se destaca na proteção anticorrosiva dos sistemas de água de refrigeração. A partir da década de 1950, observa-se um direcionamento da tecnologia dos inibidores de corrosão para síntese de produtos orgânicos com grande eficiência na capacidade de adsorção e formação de filmes aderentes à superfície metálica (Mainier e Silva, 2004).

Inibidores são substâncias ou misturas de substâncias que, quando utilizadas em concentrações adequadas, no meio corrosivo, contribuem positivamente no controle da corrosão. Podem ser classificados a partir de sua composição, isto é, inibidores orgânicos ou inorgânicos, ou por sua atuação: inibidores catódicos, anódicos e de adsorção. Para que sua utilização seja satisfatória, quatro fatores são de importante consideração: a causa da corrosão, o custo da sua aplicação, as propriedades e mecanismos de ação dos inibidores e as condições adequadas de adição e controle (Gentil, 2011).

São dois os passos envolvidos na ação do inibidor de corrosão, o transporte do inibidor para a superfície metálica seguida da interação do inibidor com a superfície metálica. O aumento progressivo do número de artigos que tratam da



inibição da corrosão e da corrosão é evidência clara do aumento das atividades de pesquisa nessa área (Gentil, 2011).

Nos estudos iniciais, o efeito dos inibidores foi testado pela determinação da perda de massa de amostras em soluções contendo inibidores em comparação com soluções ausentes de inibidores. Estudos fundamentais sobre inibidores de corrosão e os fatores que os influenciam foram desenvolvidos e as técnicas analíticas de superfície modernas possibilitaram compreender a natureza e a composição dos filmes inibidores da corrosão nas superfícies metálicas (Sastri, 2011).

### **3.4.1. Inibidores de corrosão anódicos e catódicos**

Os inibidores de corrosão podem atuar limitando as reações anódicas (inibidores anódicos), as reações catódicas (inibidores catódicos) ou ambas (inibidores mistos). Os inibidores de corrosão atuam no período inicial do tratamento como também, no período de propagação, reduzindo assim a taxa de corrosão.

Inibidores anódicos atuam reprimindo as reações anódicas, isto é, a partir da reação com o produto de corrosão forma-se um filme aderente e insolúvel na superfície do metal, que aumenta o potencial do metal para valores mais positivos promovendo a polarização anódica. É importante observar que o filme formado deve recobrir toda a superfície do metal, para evitar uma corrosão localizada.

Já os inibidores catódicos são substâncias que atuam sobre as reações catódicas e fornecem íons metálicos para reagir com as hidroxilas formadas nos sítios catódicos e formar compostos insolúveis. Esses compostos insolúveis são responsáveis por recobrir a área catódica, impedindo a difusão de oxigênio e o fluxo de elétrons (Frauches-Santos, et al., 2013).

### **3.4.2. Inibidores de corrosão por adsorção**

Os inibidores de adsorção funcionam como películas protetoras, são substâncias que possuem capacidade de formar películas sobre áreas catódicas e anódicas, interferindo assim, nas reações eletroquímicas. Eles podem ser

classificados de acordo com a adsorção na superfície dos metais: Inibidores de adsorção química (quimissorção) ou Inibidores de adsorção física (eletrostática) (Gentil, 2011).

Na inibição por quimissorção a interação metal-inibidor se dá por meio de uma ligação coordenada ocorrendo assim, transferências de elétrons do inibidor para o metal. Esse tipo de adsorção é mais estável em temperaturas mais elevadas em comparação com a fisissorção e apresenta energia de adsorção mais elevada que a adsorção física. A adsorção física é o resultado de forças eletrostáticas entre o íon e a superfície metálica com cargas elétricas (Schweitzer, 2009).

Os inibidores de adsorção são normalmente compostos orgânicos contendo insaturações (elétrons-  $\pi$ ) ou a presença de grupamento fortemente polar contendo nitrogênio, oxigênio ou enxofre. Alguns exemplos desses são as aminas, aldeídos, mercaptanas, compostos heterocíclicos nitrogenados, compostos contendo enxofre, compostos acetilênicos e compostos que possuem em suas estruturas heteroátomos. O par de elétrons livres desses heteroátomos atua como nucleófilo formando uma ligação com o metal, que atua como eletrófilo. O que de fato fortalece a ligação metal-inibidor é o fenômeno da retro-doação, onde o metal transfere a carga negativa acumulada em sua superfície para o orbital molecular antiligante do inibidor (Sastri, 2011).

### 3.5. Ácido maleico

O ácido maleico é um ácido dicarboxílico insaturado (Souza e Carvalho, 2001). Os ácidos dicarboxílicos têm por característica duas etapas sucessivas de ionização, sendo  $K_1$  e  $K_2$  suas respectivas constantes. Os análogos monocarboxílicos possuem  $K_a$  inferior ao  $K_1$  dos supracitados, visto que para os dicarboxilados existem dois locais para ionização, em vez de apenas um, tornando a concentração dos grupos carboxila duas vezes maior. Ademais, um grupo carboxila age como retirador de elétrons para facilitar a dissociação do outro (Carey et al., 2011).

Os ácidos carboxílicos apresentam características próprias quando analisados por métodos espectroscópicos. Na análise por infravermelho, as bandas mais características são dos grupos carbonila e hidroxila, onde a frequência de

estiramento da ligação C=O se dá em  $1684\text{ cm}^{-1}$ , já a hidroxila possui uma banda de larga absorção, referente ao estiramento da ligação O—H na região de  $3500$  a  $2500\text{ cm}^{-1}$ . Na Ressonância Magnética Nuclear (RMN), o carbono do grupo  $\text{CO}_2\text{H}$  é fortemente desprotegido com deslocamento químico ( $\delta$ ) entre  $160$  e  $185\text{ ppm}$  (Carey et al., 2011).

Yadav e Thathagar (2002) estudaram a esterificação do ácido maleico. Os estudos preliminares foram realizados sob a mesma condição de reação (concentração, carga de catalisador, tamanho de partícula, velocidade de agitação e temperatura), com exceção do catalisador. A esterificação do ácido maleico envolve dois passos como mostrado na Figura 2. A primeira reação que origina o monoéster é muito rápida e, na segunda etapa, o monoéster formado reage com outra molécula de álcool para formar o dialquil maleato na presença de catalisador. Os autores utilizaram excesso de álcool (etanol) para deslocar o equilíbrio para a formação do produto desejado.

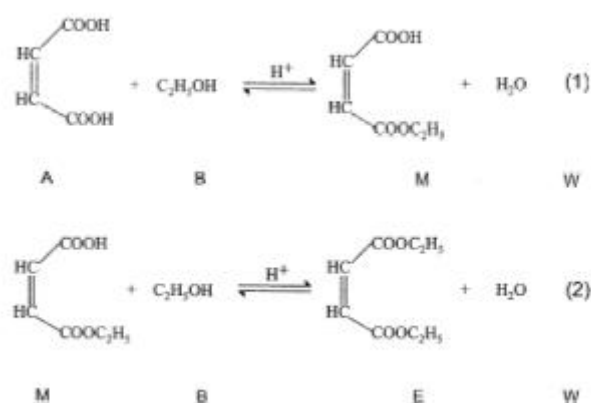


Figura 2 - Esterificação do ácido maleico com etanol. Fonte: Yadav e Thathagar, 2002.

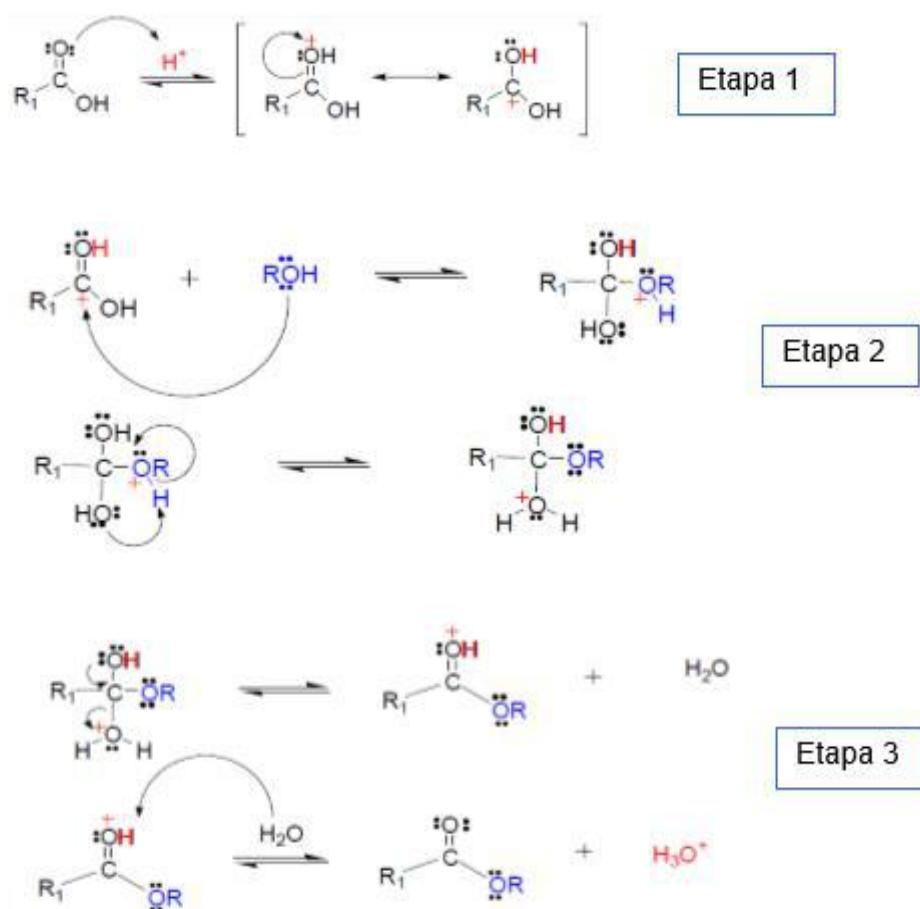
### 3.6. Esterificação de Fischer

Fischer e Speier atestaram que era possível a obtenção de ésteres através do aquecimento de ácido carboxílico. A reação que ficou conhecida como esterificação de Fischer é um dos principais métodos de obtenção e produção de ésteres. O processo convencional consiste na catálise homogênea com ácido sulfúrico, o qual permanece solubilizado no meio de reação e deve ser removido ao final da reação por lavagem aquoso alcalina. A reação pode ser catalisada por ácidos de Brønsted ou Lewis, bases de Lewis e enzimas (Cavalcante et al., 2015).

A síntese também pode ocorrer sem adição de catalisadores, porém os ácidos carboxílicos apresentam fraca acidez, e a reação se torna extremamente lenta levando diversos dias para alcançar o equilíbrio (MCMURRY, 1997).

A estequiometria da reação é 1:1 e pode ser favorecida quando se utiliza excesso de um dos reagentes, geralmente álcool. O sistema é mantido sob refluxo com a finalidade de deslocar o equilíbrio da reação em direção aos produtos para garantir o consumo total do ácido. A Figura 3 mostra o esquema mecanístico da reação de esterificação via catálise ácida. A água formada como subproduto pode ser removida por destilação azeotrópica com um solvente adequado, já que presença de água no meio reacional pode provocar a hidrólise do éster, comprometendo o rendimento da reação (Silva, 2011).

A taxa de conversão dos ácidos carboxílicos em ésteres depende de alguns fatores, tais como a natureza do catalisador, temperatura da reação, tempo de reação e velocidade de agitação do meio, tipo da cadeia carbônica, razão molar álcool/ácido, Os álcoois primários são mais reativos que os secundários e terciários (Silva, 2011).



**Figura 3** – Esquema mecânico da reação de esterificação via catálise ácida. Fonte: Silva, 2011

### 3.7. Ésteres

Em sua maioria, os ésteres ocorrem naturalmente e podem ser responsáveis por odores fortemente característicos de frutas e flores. São amplamente utilizados na indústria de flavorizantes e também, na indústria de materiais poliméricos para a produção, por exemplo, do politereftalato de etileno (PET). São parcialmente polares e não formam ligação de hidrogênio intramolecular, além disso, as forças de atração dipolo-dipolo proporcionam aos ésteres ponto de ebulição menor quando comparados aos álcoois de massa molecular semelhante. Os ésteres fazem ligação de hidrogênio com moléculas que contém grupos hidroxila, o que explica a de solubilidade de alguns ésteres em água (Cavalcante et al., 2015).

Os ésteres são derivados de ácidos carboxílicos e podem ser preparados através da reação de álcoois com ácidos, com cloretos de ácido ou com anidridos na presença de um catalisador. A reação de ácidos com álcoois é uma reação de equilíbrio. No sentido direto, leva a formação de éster e no sentido inverso, conduz à hidrólise do mesmo. Para deslocar a reação no sentido de formação de ésteres, pode utilizar-se excesso de um dos reagentes (Cavalcante et al., 2015).

Entre os derivados de ácido carboxílico, os ésteres são menos reativos frente ao nucleófilo, apresentando reatividade inferior aos cloretos de acila e os anidridos. A substituição nucleofílica acíclica nos ésteres, particularmente a hidrólise de ésteres, tem sido amplamente investigada sob a perspectiva mecanística. Os ésteres são relativamente estáveis em meio aquoso neutro, mas são clivados quando aquecidos com água na presença de ácidos ou bases fortes. A substituição nucleofílica acíclica é o mecanismo que explica a hidrólise de ésteres, que em meio ácido aquoso, diluído, é o inverso da esterificação de Fischer (Carey et al., 2011).

No que diz respeito às análises espectroscópicas, os ésteres podem ser identificados por RMN de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ), onde as diferenças de deslocamentos químicos em seus espectros auxiliam na determinação estrutural dos ésteres. Somando a isso, os espectros de RMN de carbono (RMN  $^{13}\text{C}$ ) dos derivados de ácidos carboxílicos, assim como os espectros dos ácidos carboxílicos se caracterizam por um sinal em campo baixo para o carbono da carbonila no intervalo entre  $\delta$  160 e 180. Os carbonos carbonílicos dos derivados de ácidos carboxílicos são mais protegidos do que aqueles dos aldeídos e cetonas, mas menos protegidos do que os carbonos com hibridização  $\text{sp}^2$  dos alcenos e arenos (Carey et al., 2011).

### **3.8. Adição de Michael**

A reação de Michael é a mais utilizada na formação da ligação carbono-carbono, embora seja catalisada normalmente por base, é possível realizá-la sob catálise ácida com o emprego de ácidos de Lewis. A literatura disserta sobre três possíveis mecanismos para explicar a adição de Michael (Mattos e Marzorati, 1998):

- 1) O mecanismo convencional, nucleofílico, que envolve a transferência total de carga do nucleófilo (doadores de Michael) para o acceptor de Michael, gerando intermediário aniônico.
- 2) O mecanismo de transferência mono-eletrônica do nucleófilo para o acceptor de Michael, gerando como intermediários um ânion-radical e um radical derivado do nucleófilo.
- 3) O mecanismo de transferência da meia unidade de carga do nucleófilo para o acceptor, gerando um estado de transição de caráter covalente e radicalóide – Proposta mecanística de Hoz.

### 3.9. Química verde

A Química Verde representa uma mudança de mentalidade da prática química. Contudo, não desprezando o inegável avanço, a Química Verde ainda participa com uma modesta porcentagem nas inúmeras pesquisas químicas que estão em andamento atualmente. É importante que a comunidade química esteja plenamente consciente do desafio que os problemas ambientais representam, e que a Química tem grande capacidade para resolvê-los. Com vontade e uma visão sistêmica e holística da Química é possível cada vez mais uma melhoria contínua, transformando os desafios em oportunidades verdes.

Na década de 80 do século passado, no contexto da consolidação do ambientalismo moderno, novos conceitos impulsionaram o desenvolvimento da Química Verde nas indústrias. Já nos inícios dos anos 90, no âmbito da química laboratorial de síntese surgiram conceitos como: economia atômica, utilização atômica e fator E, que contribuíram para formatar os Doze Princípios da Química Verde (Farias e Fávaro, 2011).

Os Doze Princípios da Química Verde são:

1)Prevenção: é melhor prevenir a formação de resíduos do que tratá-los posteriormente.

2)Economia Atômica: os métodos sintéticos devem ser desenvolvidos para maximizar a incorporação dos átomos dos reagentes nos produtos finais desejados.

3) Sínteses com Reagentes de Menor Toxicidade: sempre que possível, metodologias sintéticas devem ser projetadas para usar e gerar substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade para a saúde humana e o meio ambiente

4) Desenvolvimento de Compostos Seguros: os produtos químicos deverão ser desenvolvidos para possuírem a função desejada, apresentando a menor toxicidade possível.

5) Diminuição de Solventes e Auxiliares: a utilização de substâncias auxiliares (solventes, agentes de separação, etc) deverá ser evitada quando possível, ou usadas substâncias inócuas no processo.

6) Eficiência Energética: os métodos sintéticos deverão ser conduzidos sempre que possível à pressão e temperatura ambientes, diminuindo seu impacto econômico e ambiental.

7) Uso de Matéria-Prima Renovável: sempre que possível técnica e economicamente utilizar matéria-prima renovável.

8) Redução do uso de derivados: uso de reagentes bloqueadores, de proteção ou desproteção, e modificadores temporários que deverão ser minimizados ou evitados quando possível, pois estes passos reacionais requerem reagentes adicionais e, conseqüentemente, podem produzir subprodutos indesejáveis.

9) Catálise: reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) são superiores aos reagentes estequiométricos.

10) Desenvolvimento de Compostos Degradáveis: produtos químicos deverão ser desenvolvidos para a degradação inócua de produtos tóxicos, não persistindo no ambiente.

11) Análise em Tempo Real para a Prevenção da Poluição: as metodologias analíticas precisam ser desenvolvidas para permitirem o monitoramento do processo em tempo real, para controlar a formação de compostos tóxicos.

12) Química Segura para a Prevenção de Acidentes: as substâncias usadas nos processos químicos deverão ser escolhidas para minimizar acidentes em potencial, tais como explosões e incêndios.

No início dos anos 90 do século XX, os químicos sintéticos tomaram consciência de um objetivo importante que as reações de síntese devem cumprir: incorporar os átomos aportados pelas moléculas dos reagentes na molécula do produto, não nas moléculas que se formam conjuntamente com esta, as quais, em princípio, dão origem a resíduos.



Estes novos objetivos e conceitos para as reações químicas implicaram um modo inovador de olhar para a química de síntese, ilustrado na Figura 4. Desta forma, a química passa a ser praticada de modo a otimizar a utilização dos átomos dos reagentes no produto, para minimizar os resíduos. A inovação pode ser expressa em linguagem econômica: os químicos passaram a visar uma maior produtividade dos átomos (Machado, 2011).



**Figura 4** - Síntese envolvendo atenção aos resíduos como ao produto. As setas em cinza indicam como se calculam as razões que definem as grandezas. Fonte: Machado, 2011

## **4. Parte experimental**

### **4.1. Síntese e caracterização dos derivados de ácido maleico**

#### **4.1.1. Solventes e reagentes**

Os solventes e reagentes foram utilizados sem prévia purificação.

#### **4.1.2. Técnicas e instrumentos utilizados**

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) e de Carbono (RMN  $^{13}\text{C}$ ) foram obtidos em 300 MHz, utilizando o tetrametilsilano (TMS) como referencial interno, no Laboratório de Ressonância Magnética Nuclear do Instituto de Química da UFRJ. Os valores de deslocamento químico ( $\delta$ ) foram expressos em partes por milhão (ppm) da frequência aplicada.

Os espectros na região do Infravermelho (IV) foram obtidos em espectrofotômetro Nicolet6700 no Laboratório de Instrumentos e Pesquisa do Instituto de Química da UFRJ. Os valores para as absorções foram expressos em números de ondas, utilizando como unidade o centímetro recíproco ( $\text{cm}^{-1}$ ). Foram utilizadas pastilhas de brometo de potássio.

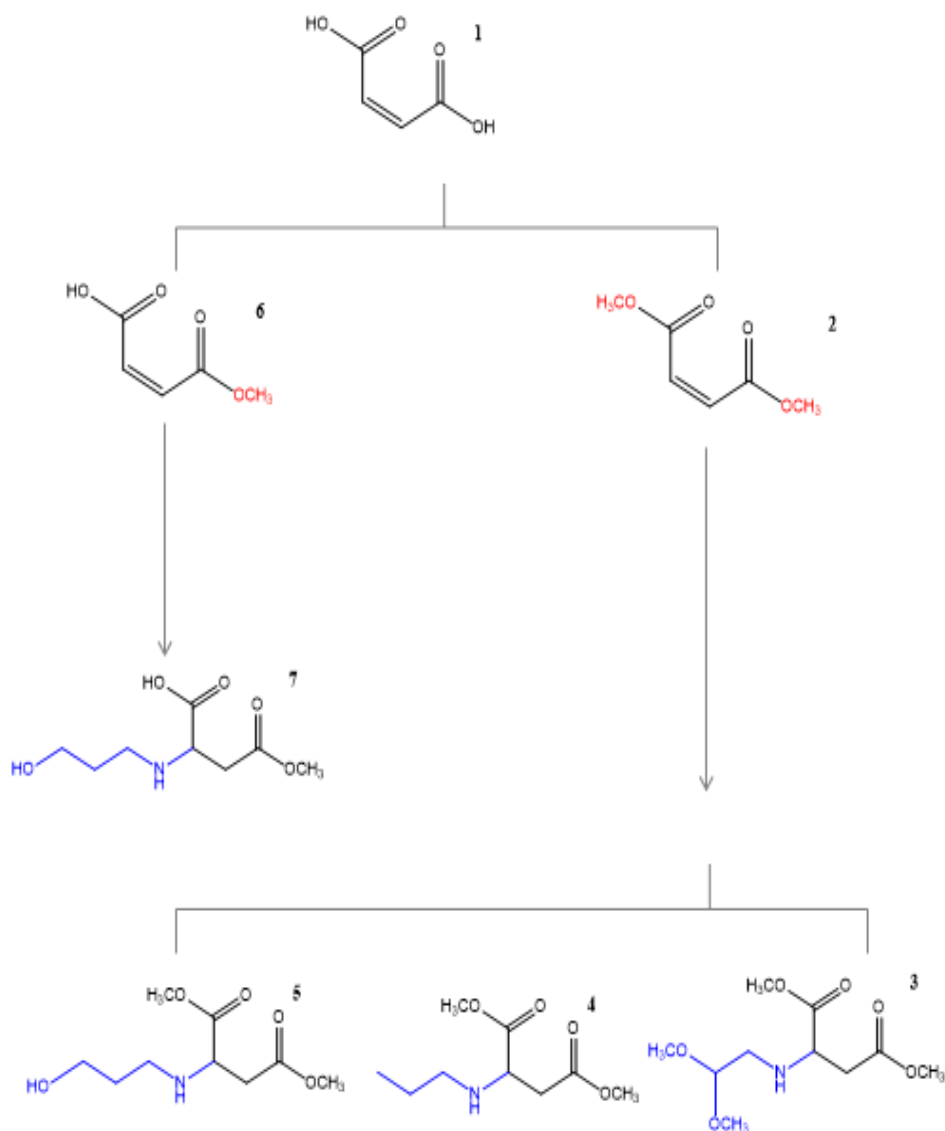
As sínteses foram monitoradas por Cromatografia em Camada Delgada (CCD), o solvente usado na fase móvel foi o acetato de etila eluído em placas de sílica gel com fluorescência e revelados em UV a 254 nm.

#### **4.1.3. Procedimentos sintéticos**

Os derivados de ácido maleico foram sintetizados de acordo com a Figura 5.

#### 4.1.3.1. Procedimento geral para esterificação do ácido maleico

Do procedimento de esterificação do ácido maleico, foram obtidos os produtos **2** e **6**. Em um balão de fundo redondo de capacidade de 50 mL foram adicionados 10 mL de metanol, 2 g do ácido maleico e 5 gotas de ácido sulfúrico. O meio de reação foi mantido sob refluxo. Terminada a reação, o meio de reação foi neutralizado com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . O isolamento do produto foi realizado em um funil de separação com 20 mL de acetato de etila e 5 mL de água. A fase orgânica foi separada e levada à pressão reduzida em evaporador rotatório para retirada do solvente. As condições de reação que originaram em produtos distintos, estão expressas na Tabela 1.



**Figura 5** - Esquema sintético dos produtos utilizados no trabalho como potenciais inibidores de corrosão.

**Tabela 1:** Condições de esterificação do ácido maleico.

Tempo de reação	Temperatura do banho de aquecimento (°C)	Produto
5 horas	90°C	
3 horas	60°C	

#### 4.1.3.2. Procedimento geral de adição de Michael ao maleato de dimetila para síntese dos produtos 3, 4 e 5

Os produtos **3**, **4** e **5** foram sintetizados a partir do diéster **2**, como mostra a Figura 6, usando proporção molar estequiométrica diéster/amina (1:1).

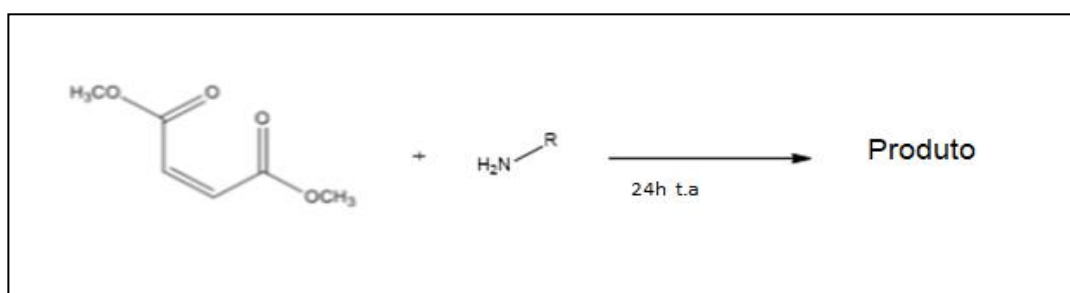


Figura 6 - Reação do diéster com a amina.

A massa da amina correspondente foi dividida em 4 adições, com intervalo de 30 minutos entre elas. 1 g do diéster foi pesado em balão de fundo redondo capacidade 10 mL e as adições de  $\frac{1}{4}$  da massa de amina foram realizadas mantendo o meio de reação sob agitação constante e temperatura ambiente.

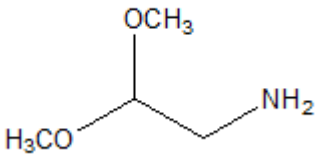
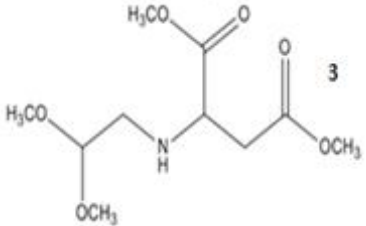

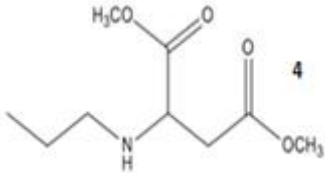

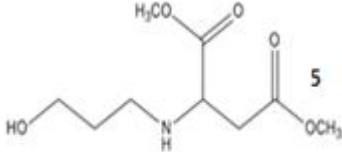
Terminada a adição de amina, a reação foi monitorada por CCD e após 24 horas foi observado o desaparecimento dos reagentes e um produto com tempo de retenção diferente dos reagentes de partida. As aminas, as massas usadas e os produtos estão descritos na Tabela 2.

#### 4.1.3.3. Procedimento geral de adição de Michael ao monoéster 6 para síntese do produto 7

O produto **7** foi sintetizado a partir do monoéster **6**, como mostra a Figura 7, em proporções estequiométrica. 1 g do monoéster foi adicionado em balão de fundo redondo de 10 mL junto com 0,5 g de aminopropanol. O meio de reação foi mantido sob agitação a temperatura ambiente. A reação foi monitorada por CCD e após 24

horas foi observado o desaparecimento dos reagentes e um produto com tempo de retenção diferente dos reagentes de partida.

**Tabela 2:** Aminas precursoras e seus respectivos produtos.

Amina	Massa (g)	Produto
	4 x 0,25 g	
	4 x 0,10 g	
	4 x 0,125 g	

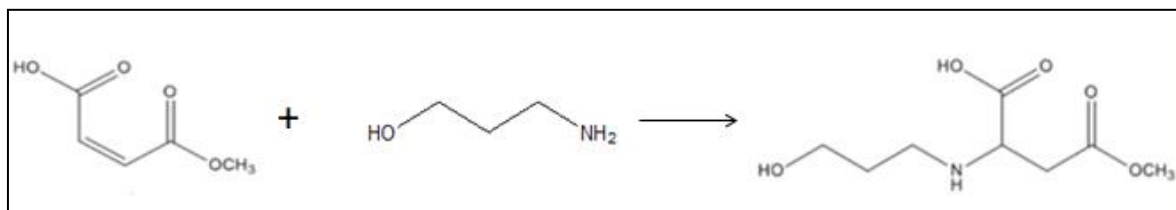


Figura 7 - Reação do monoéster com aminopropanol.

#### 4.2. Avaliação dos produtos sintetizados como inibidores de corrosão por ensaios gravimétricos

Para avaliar a ação inibidora de corrosão dos produtos sintetizados, foram realizados os ensaios gravimétricos citados na Tabela 3.

Tabela 3: Ensaios gravimétricos realizados para verificar ação inibidora da corrosão dos produtos sintetizados.

Ensaio	Medida
<i>Ensaio 1</i>	Com variação do tempo de imersão
<i>Ensaio 2</i>	Com variação da concentração do inibidor
<i>Ensaio 3</i>	Com variação da concentração do inibidor e do tempo de imersão
<i>Ensaio 4</i>	Com variação de temperatura

Os corpos de prova utilizados nos ensaios foram constituídos por liga de aço carbono AISI 1020 com dimensão de aproximadamente 14 cm<sup>2</sup>. A liga apresenta 99 % m/m de ferro; 0,18 % m/m de carbono; 0,30 % m/m de manganês; 0,04 % m/m de fósforo e 0,05 % m/m de enxofre. Os corpos de prova de aço-carbono 1020 foram tratados com jatos de microesferas de vidro em uma máquina jateadora. As placas foram lavadas com etanol para eliminar quaisquer resíduos das microesferas de vidro, pesadas, identificadas, e suas dimensões foram determinadas utilizando um paquímetro digital (marca Stainless Hardened– 150 mm).

Para compor o meio corrosivo, foram preparadas soluções de ácido clorídrico 1 mol L<sup>-1</sup> a partir de ácido clorídrico 37 % (Merck Co) e água bidestilada. A concentração 1x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup> de inibidor foi utilizada como concentração padrão para os ensaios **1** e **4**.

Para o ensaio gravimétrico **1**, as placas devidamente preparadas e identificadas foram submersas em solução de HCl 1 mol L<sup>-1</sup> na ausência e presença do inibidor na concentração de 1x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>. Os ensaios foram realizados em duplicata, utilizando-se dois corpos de prova em cada meio. Os tempos de ensaio foram de 2 e 24 horas. Ao final de cada ensaio, os corpos de prova foram lavados com água bidestilada e etanol, secos ao ar e novamente pesados a fim de se determinar a massa final.

Para os ensaios **2** e **3**, o procedimento anterior foi seguido, entretanto, utilizou-se as seguintes concentrações de inibidores: 1x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>, 5x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>, 1x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup> e 5x10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. O tempo de ensaio foi de 2 horas e 24 horas, respectivamente.

Para os ensaios variando a temperatura, ensaio **4**, os corpos de prova foram submersos por um período de 2 horas na presença e ausência dos inibidores em diferentes temperaturas: 35, 45, 50 e 65°C. Os inibidores foram testados na concentração de 1x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>. Foram utilizados dois corpos de prova em cada meio, que foram inseridos em um banho com sistema de aquecimento e ajuste de temperatura. Para determinar a massa final, os corpos também foram lavados com água bidestilada e etanol, secos ao ar e pesados.

A taxa de corrosão ( $W$ ) em unidades de g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> foi calculada utilizando-se a Equação 1:

$$W = \left( \frac{\Delta m}{t \times A_{cp}} \right)$$

Equação 1: Equação para cálculo da taxa de corrosão.

Sendo  $\Delta m$  = perda de massa (g);  $A_{cp}$  = área do corpo de prova (cm<sup>2</sup>);  $t$  = tempo de imersão (h).

Já a eficiência de inibição ( $EI\%$ ) foi calculada através dos valores da taxa de corrosão para sistemas na presença do inibidor e na ausência do inibidor, a partir da Equação 2:



$$EI\% = \left( \frac{W_0 - W}{W_0} \right) \times 100$$

Equação 2: Equação para cálculo de eficiência de inibição pelas taxas de corrosão.

Onde,  $W_0$  = taxa de corrosão do aço-carbono na ausência (branco) de inibidor e  $W$  = taxa de corrosão do aço-carbono na presença do inibidor.

O desvio padrão, que indica a dispersão de valores em relação ao valor médio, foi calculado a partir da Equação 3:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{(n - 1)}}$$

Equação 3: Equação para cálculo do desvio padrão.

Adaptando a equação ao teste gravimétrico de perda de massa,  $X_i$  é o valor individual referente à taxa de corrosão de cada corpo de prova,  $\bar{x}$  barrado é da média das taxas de corrosão e  $n$  é o número de valores.

O desvio padrão relativo, também conhecido como coeficiente de variação, está relacionado a repetibilidade da análise, expresso em %, foi calculado de acordo com a Equação 4:

$$CV = \frac{S}{\bar{X}} \cdot 100$$

Equação 4: Equação para cálculo do desvio padrão relativo.

Onde,  $CV$  = coeficiente de variação;  $\bar{x}$  barrado = média das taxas de corrosão;  $S$  = desvio padrão.

## 5. Resultados e Discussão

### 5.1. Síntese e caracterização dos derivados de ácido maleico

A síntese dos produtos **2** e **6** foi realizada por meio da esterificação de Fischer. A preparação do produto **2** foi realizada adicionando metanol ao ácido maleico sob refluxo em meio ácido. O banho de aquecimento foi mantido a 90 °C durante 6 horas. O produto foi isolado com acetato de etila e pouca água, já que o produto apresenta solubilidade em água. O rendimento foi de 67 % e o produto apresentou aspecto levemente viscoso e coloração amarelada. A preparação do produto **6** se deu igualmente a preparação do produto **2**, com a metade do tempo de reação e banho de aquecimento a 60 °C. O rendimento foi de 57 % e o produto apresentou aspecto incolor.

A partir da análise por espectroscopia na região do infravermelho do ácido maleico e do produto **2** ( Espectros 1 e 2 ), pode-se observar a banda de absorção em **1706**  $\text{cm}^{-1}$  de estiramento da ligação C=O de carbonila de ácido carboxílico no Espectro 1 e o desaparecimento da mesma no Espectro 2, onde observou-se a banda em **1731**  $\text{cm}^{-1}$  de estiramento da ligação C=O de carbonila de éster. Observou-se também o desaparecimento da banda larga de absorção de ligação O-H no Espectro 2.

A análise por Ressonância Magnética Nuclear  $^{13}\text{C}$  do produto **2** (Espectro 9) apresentou sinal em **52,20** ppm referente ao carbono do grupo metoxila ( $\text{OCH}_3$ ). Um sinal em **165,67** ppm relativo ao carbono da carbonila de éster foi observado, enquanto o sinal em **167,18** ppm (Espectro 7) referente ao carbono da carbonila de ácido não foi mais observado. O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do produto **2** (Espectro 10) apresentou um singleto de integração igual a 6H referente aos hidrogênios do grupo  $\text{OCH}_3$  na região de **3,81** ppm, esse sinal é ausente no espectro RMN  $^1\text{H}$  do ácido maleico (Espectro 8). Todo o produto **6** foi utilizado na preparação do produto **7** e não foi possível realizar a caracterização do mesmo.

Os produtos **3**, **4** e **5** foram preparados a partir do produto **2** sob agitação a temperatura ambiente utilizando os princípios da química verde ao incorporar os átomos das moléculas dos reagentes na molécula do produto, sem formação de subproduto e sem etapa de isolamento. Sendo assim, o rendimento considerado é

de 100%. O produto **3** (da adição do aminoacetal) apresentou aspecto líquido e incolor. O produto **4** (da adição de propilamina) apresentou aspecto viscoso e amarelado e o produto **5** (da adição de aminopropanol) apresentou aspecto sólido branco.

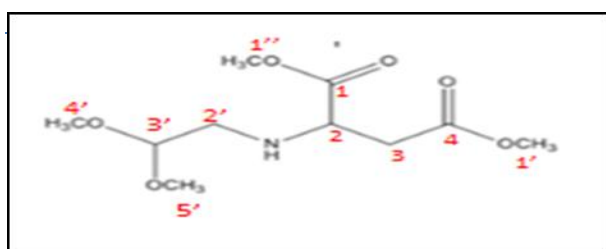
A partir da análise por espectroscopia na região do infravermelho do produto **3** (Espectro 3) observou-se a banda característica do estiramento da ligação C=O em  $1741\text{ cm}^{-1}$  e a banda em  $3343\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação da ligação N-H. No Espectro 4 referente ao produto **4**, foram observadas as bandas de absorção na região do infravermelho referentes ao estiramento da ligação C=O em  $1739\text{ cm}^{-1}$  e  $1704\text{ cm}^{-1}$ , indicando que o nitrogênio ligado ao carbono alfa promove a distinção entre as carbonilas. Uma banda com perfil característico de ligação N-H foi observada em  $3311\text{ cm}^{-1}$ . O produto **5** (Espectro 5) apresentou banda de absorção em  $1737\text{ cm}^{-1}$  referente a carbonila e uma banda mais arredondada em  $3324\text{ cm}^{-1}$  característica da ligação O-H.

Os deslocamentos químicos observados por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono dos produtos **3**, **4** e **5** estão apresentados, respectivamente, nas Tabelas 4, 5 e 6. Nos espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  dos produtos não se observou mais a presença do sinal relativo ao carbono da ligação dupla em torno de 130 ppm, mostrando que a adição de Michael foi realizada com sucesso. Nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  observou-se também o desaparecimento do sinal relativo aos hidrogênios ligados aos carbonos da ligação dupla em torno de 6,3 ppm, reafirmando a formação dos produtos alvo.

O espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do produto **4** mostrou a presença de um contaminante não identificado. Ainda assim, os sinais característicos do produto foram assinalados.

No espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do produto **5** observou-se a presença de sinais de baixa intensidade, não sendo possível identificar os deslocamentos químicos correspondentes.

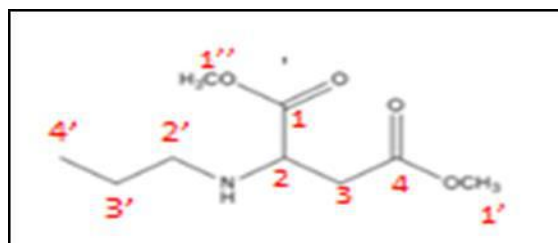
**Tabela 4:** Deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do produto **3**.



	$\delta \text{ } ^1\text{H}$ (ppm)	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}$ (ppm)
X1 (C=O)	-	171,29
X2	3,69	57,60
X3	2,75 - 2,81	37,76
X4	-	173,87
X1'	3,69	51,85
X1''	3,74	52,13
X2'	2,82	49,21
X3'	4,41	103,75
X4'	3,39	53,90
X5'	3,37	54,14

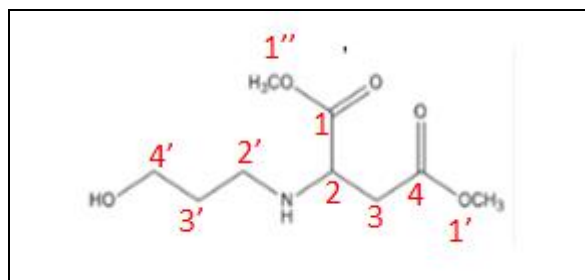
\*X= H ou C

**Tabela 5:** Deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do produto 4.



	$\delta \text{ } ^1\text{H}$ (ppm)	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}$ (ppm)
X1 (C=O)	-	171,37
X2	3,64	57,71
X3	2,66 - 2,72	37,81
X4	-	174,25
X1'	3,69	51,81
X1''	3,74	52,05
X2'	2,50	49,96
X3'	1,52	23,17
X4'	0,90	11,58

\*X= H ou C

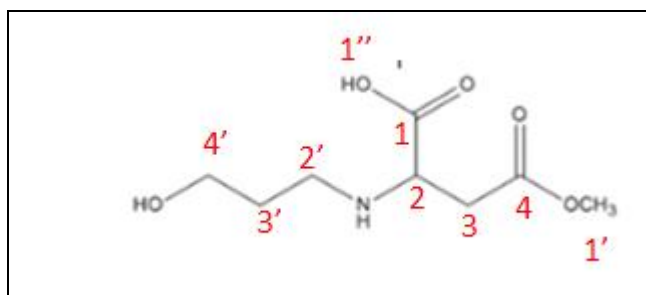
**Tabela 6:** Deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do produto **5**. $\delta$   $^1\text{H}$  (ppm)

X1 (C=O)	-
X2	3,64
X3	2,74 – 2,80
X4	-
X1'	3,37
X1''	3,75
X2'	2,62
X3'	1,72
X4'	3,33

\*X= H ou C

A preparação do produto **7** foi realizada a partir do produto **6** com o aminopropanol sob agitação e temperatura ambiente. E assim como os produtos da adição de Michael anteriores, o rendimento considerado é de 100%. O aspecto do produto é viscoso de coloração fortemente amarelada.

A partir da análise por espectroscopia na região do infravermelho do produto **7** (Espectro 6), observou-se o surgimento das bandas em **1700** e **1733**  $\text{cm}^{-1}$  referentes ao estiramento da ligação C=O de carbonila de ácido carboxílico e éster, respectivamente. Os deslocamentos químicos observados por Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono do produto **7** estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7:** Deslocamentos químicos observados nos espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$  do produto 7.

	$\delta \text{ } ^1\text{H}$ (ppm)	$\delta \text{ } ^{13}\text{C}$ (ppm)
X1 ( C=O)	-	174,83
X2	3,64	60,13
X3	2,70 – 2,76	36,01
X4	-	173,28
X1'	3,37	NO
X1''	NO	NO
X2'	2,66	44,88
X3'	1,73	31,89
X4'	3,33	59,01

\*X= H ou C; NO – não observado.

## 5.2. Avaliação dos derivados do ácido maleico como inibidores de corrosão

### 5.2.1. Ensaios gravimétricos com variação do tempo de imersão

A Tabela 8 e a Tabela 9 apresentam as taxas de corrosão média em  $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  ( $W_{\text{corr}}$ ), eficiência de inibição (EI) expressa em porcentagem, o desvio padrão e o erro, obtidos para todos os produtos durante o ensaio de perda de massa do aço-carbono após 2 horas e 24 horas de imersão, respectivamente, em meio aquoso de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , na concentração de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  do candidato a inibidor.

**Tabela 8:** Taxa de corrosão média em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  e eficiência de inibição em porcentagem (%), com tempo de imersão de 2 horas e concentração de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Produto	Média de $W_{\text{corr}}$ ( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	EI (%)	Desvio Padrão	Erro (%)
Branco	$2,52 \times 10^{-3}$	-	$2,06 \times 10^{-5}$	<b>0,81</b>
Ácido Maleico	$2,54 \times 10^{-3}$	- 0,9	$6,62 \times 10^{-5}$	<b>2,60</b>
Branco	$2,36 \times 10^{-3}$	-	$9,27 \times 10^{-5}$	<b>3,93</b>
2	$2,46 \times 10^{-3}$	- 4,3	$1,39 \times 10^{-5}$	<b>0,56</b>
Branco	$2,34 \times 10^{-3}$	-	$1,11 \times 10^{-5}$	<b>0,47</b>
3	$1,53 \times 10^{-3}$	34,5	$8,33 \times 10^{-6}$	<b>0,54</b>
Branco	$2,13 \times 10^{-3}$	-	$1,30 \times 10^{-6}$	<b>0,06</b>
4	$1,83 \times 10^{-3}$	14,0	$2,06 \times 10^{-5}$	<b>1,12</b>
Branco	$1,93 \times 10^{-4}$	-	$4,48 \times 10^{-6}$	<b>2,32</b>
5	$1,07 \times 10^{-4}$	44,5	$1,86 \times 10^{-6}$	<b>1,70</b>
Branco	$2,71 \times 10^{-3}$	-	$2,73 \times 10^{-5}$	<b>1,00</b>
7	<b><math>1,01 \times 10^{-3}</math></b>	<b>62,6</b>	<b><math>3,62 \times 10^{-5}</math></b>	<b>3,57</b>

**Tabela 9:** Taxa de corrosão média em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  e eficiência de inibição em porcentagem (%), com tempo de imersão de 24 horas e concentração de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

Produto	Média de $W_{\text{corr}}$ ( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	EI (%)	Desvio Padrão	Erro (%)
Branco	$1,49 \times 10^{-3}$	-	$3,17 \times 10^{-5}$	<b>2,12</b>
Ácido Maleico	$1,40 \times 10^{-3}$	6,2	$1,60 \times 10^{-5}$	<b>1,14</b>
Branco	$1,54 \times 10^{-2}$	-	$2,48 \times 10^{-4}$	<b>1,60</b>
2	$1,52 \times 10^{-2}$	1,2	$4,81 \times 10^{-4}$	<b>3,16</b>
Branco	$1,35 \times 10^{-3}$	-	$8,94 \times 10^{-7}$	<b>0,07</b>
3	$1,12 \times 10^{-3}$	16,9	$3,70 \times 10^{-5}$	<b>3,30</b>
Branco	$1,35 \times 10^{-3}$	-	$8,94 \times 10^{-7}$	<b>0,07</b>
4	$1,42 \times 10^{-3}$	- 5,3	$1,38 \times 10^{-5}$	<b>0,96</b>
Branco	$1,39 \times 10^{-3}$	-	$4,14 \times 10^{-5}$	<b>2,98</b>
5	$7,23 \times 10^{-4}$	47,9	$1,33 \times 10^{-5}$	<b>1,84</b>
Branco	$1,76 \times 10^{-2}$	-	$1,85 \times 10^{-4}$	<b>1,05</b>
7	<b><math>2,78 \times 10^{-3}</math></b>	<b>84,2</b>	<b><math>4,30 \times 10^{-5}</math></b>	<b>1,54</b>

Pode-se observar que, dentre os seis compostos estudados, o produto **7** foi o único que apresentou uma eficiência de inibição crescente e significativa para os dois tempos de imersão, chegando a aproximadamente 84% após 24 h de imersão. A taxa de corrosão para o produto no ensaio de 2 horas foi de  $1,01 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , enquanto que para 24 horas de imersão o valor obtido foi de  $2,78 \times 10^{-3} \text{ g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ , valores de taxa de corrosão menores que os encontrados para o ensaio sem a presença de inibidor, que foram de  $2,71 \times 10^{-3}$  e  $1,76 \times 10^{-2}$ , respectivamente.

A comparação entre os resultados de 2 e 24 horas em concentração fixa de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  não apresentou eficiência significativa dos derivados de ácido maleico para inibição de corrosão, com exceção do produto **7**. Desta forma, os próximos ensaios foram realizados somente com o produto **7**, já que apresentou a inibição maior que 60,0% em 2 horas e maior que 80,0% em 24 horas.

### 5.2.2. Ensaios gravimétricos com variação da concentração do inibidor

A Tabela 10 apresenta as taxas de corrosão média em  $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  ( $W_{\text{corr}}$ ), eficiência de inibição (EI) expressa em porcentagem, o desvio padrão e o erro, obtidos para o produto **7** durante o ensaio de perda de massa do aço-carbono após 2 horas de imersão com concentrações de  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ ,  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , em meio aquoso de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

**Tabela 10:** Taxa de corrosão média em  $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$  e eficiência de inibição em porcentagem (%), obtidos em presença do produto **7** em diferentes concentrações e com tempo de imersão de 2 horas.

Concentração	Média de $W_{\text{corr}}$ ( $\text{g cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ )	EI (%)	Desvio Padrão	Erro (%)
<b>Branco</b>	$2,31 \times 10^{-3}$	-	$1,23 \times 10^{-5}$	0,53
$1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$8,63 \times 10^{-4}$	62,6	$3,62 \times 10^{-5}$	3,57
$5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$8,19 \times 10^{-4}$	64,6	$2,40 \times 10^{-5}$	3,41
$1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	$7,02 \times 10^{-4}$	69,6	$2,01 \times 10^{-5}$	2,45
$5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	$3,32 \times 10^{-4}$	85,6	$7,59 \times 10^{-6}$	2,28



Para os testes envolvendo a variação de concentração, pode-se observar que à medida que a mesma aumenta, a eficiência de inibição também aumenta e a taxa de corrosão diminui.

Como mostra a Tabela 10, o inibidor **7**, eleva sua eficiência de 62,6% para 85,6% com a concentração variando de  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup> para  $5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>. A taxa de corrosão diminui de  $2,31 \times 10^{-3}$  g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> (valor encontrado para o sistema com ausência de inibidor) para  $3,32 \times 10^{-4}$  g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> quando em presença de inibidor na concentração de  $5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>.

Observa-se também que a eficiência de inibição torna-se mais expressiva em concentração mais alta, referente a  $5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e que não há grandes variações em concentrações intermediárias. Este resultado indica que este produto pode estar atuando como inibidor de adsorção, visto que devido ao maior número de moléculas presentes promove-se um maior grau de recobrimento da superfície contra o ataque corrosivo.

### **5.2.3. Ensaio gravimétricos com variação da concentração do inibidor e do tempo de imersão**

Para um melhor entendimento da atuação do inibidor **7**, o ensaio envolvendo a variação de concentração foi associado a variação do tempo de imersão como mostra a Tabela 11, onde apresenta-se as taxas de corrosão média em g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> ( $W_{corr}$ ), eficiência de inibição (EI) expressa em porcentagem, o desvio padrão e o erro, obtidos durante o ensaio de perda de massa do aço-carbono após 24 horas de imersão com concentrações de  $10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>,  $5 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>,  $10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup> e  $5 \times 10^{-3}$  mol L<sup>-1</sup>, em meio aquoso de HCl 1 mol L<sup>-1</sup>.

De acordo com a Tabela 11, a ideia de que o acréscimo na concentração e no tempo de imersão aumenta a quantidade de moléculas inibidoras adsorvidas na interface metal/solução foi confirmada, podendo chegar a uma saturação a partir de uma dada concentração do inibidor. Tais moléculas atuam isolando a superfície metálica do meio corrosivo.

**Tabela 11:** Taxa de corrosão média em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  e eficiência de inibição em porcentagem (%), obtidos em presença do produto **7** em diferentes concentrações e com tempo de imersão de 24 horas.

Concentração	Média de $W_{\text{corr}}$ ( $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$ )	EI (%)	Desvio Padrão	Erro (%)
<b>Branco</b>	$1,27 \times 10^{-3}$	-	$1,77 \times 10^{-5}$	1,40
$1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$2,78 \times 10^{-3}$	84,2	$4,30 \times 10^{-5}$	1,54
$5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	$1,40 \times 10^{-4}$	88,9	$3,50 \times 10^{-6}$	2,49
$1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	$1,34 \times 10^{-4}$	89,4	$1,77 \times 10^{-7}$	0,13
$5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	$1,12 \times 10^{-4}$	91,2	$4,37 \times 10^{-6}$	3,92

Em comparação com o ensaio **2**, tempo de imersão de 2 horas, a taxa de corrosão decai. Observa-se também que a eficiência de inibição aumenta bastante em baixas concentrações, mas este aumento já não é tão pronunciado na faixa de concentração mais alta. Nas concentrações de  $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  e  $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ , observa-se uma variação pequena na eficiência de inibição. Entretanto, ao realizar a mesma análise comparando os valores mais baixos de concentrações,  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e  $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  nota-se uma variação maior para os valores de EI. Por exemplo, o produto **7** aumenta sua eficiência em 4,7% ao elevar a concentração de  $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  para  $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ .

#### 5.2.4. Ensaio gravimétricos com variação de temperatura

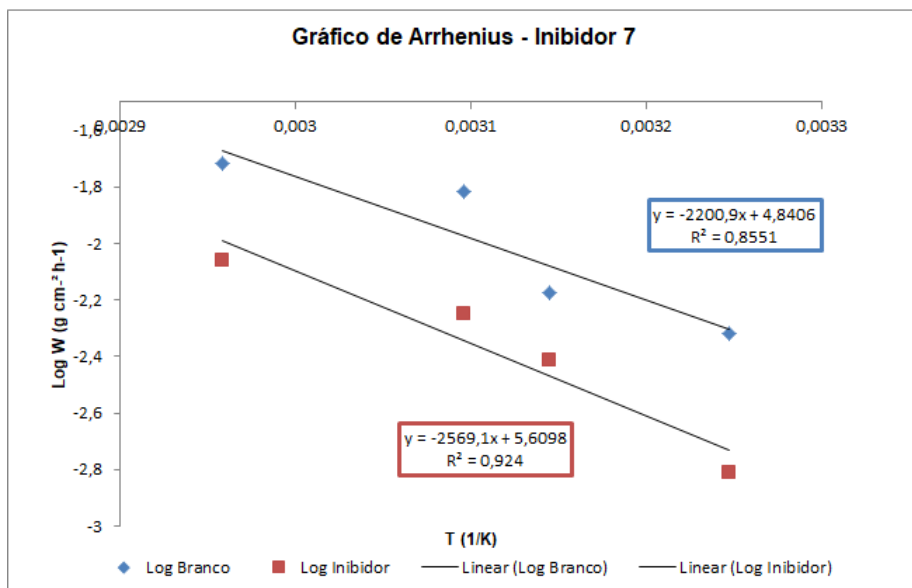
A Tabela 12 apresenta as taxas de corrosão média em  $\text{g cm}^{-2} \text{h}^{-1}$  ( $W_{\text{corr}}$ ) e a eficiência de inibição (EI), na ausência e na presença do inibidor **7** no ensaio de perda de massa após 2 horas de imersão em meio aquoso de HCl  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , na concentração de  $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$  e nas temperaturas de 35, 45, 50 e  $65^\circ\text{C}$ .

O aumento da temperatura provoca um aumento da taxa de corrosão tanto nos ensaios realizados na ausência de inibidor, como nos ensaios realizado na presença do inibidor **7**. Além disso, observa-se que para o inibidor **7** a eficiência de

inibição diminui à medida que a temperatura aumenta e a taxa de corrosão se torna gradativamente maior quando se eleva a temperatura. A partir dos resultados dos ensaios gravimétricos com variação de temperatura, na ausência e presença do inibidor **7** em concentração igual a  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>, pode-se construir os gráficos de Arrhenius (Figura 8).

**Tabela 12:** Taxa de corrosão média em g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup> e eficiência de inibição em porcentagem (%), variando a temperatura, com tempo de imersão de 2 horas e concentração de  $1 \times 10^{-4}$  mol L<sup>-1</sup>.

<b>Branco</b>				
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Média de <math>W_{corr}</math> (g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)</b>	<b>EI (%)</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Erro (%)</b>
35	$4,80 \times 10^{-3}$	-	$9,41 \times 10^{-6}$	0,19
45	$4,76 \times 10^{-3}$	-	$3,02 \times 10^{-4}$	2,13
50	$1,52 \times 10^{-2}$	-	$1,27 \times 10^{-5}$	1,53
65	$1,91 \times 10^{-2}$	-	$3,33 \times 10^{-4}$	1,74
<b>Produto 7</b>				
<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Média de <math>W_{corr}</math> (g cm<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>)</b>	<b>EI (%)</b>	<b>Desvio Padrão</b>	<b>Erro (%)</b>
35	$1,54 \times 10^{-3}$	68,2	$5,08 \times 10^{-5}$	3,31
45	$1,64 \times 10^{-3}$	65,4	$2,73 \times 10^{-4}$	1,84
50	$5,62 \times 10^{-3}$	63,7	$1,64 \times 10^{-5}$	1,38
65	$8,71 \times 10^{-3}$	54,5	$1,49 \times 10^{-4}$	1,72



**Figura 8** - Gráfico de Arrhenius para o aço-carbono 1020 após 2 h de imersão em solução HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, na ausência e presença do inibidor 7 na concentração de 1x10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>.

A partir do gráfico de Arrhenius apresentado na Figura 8 foi possível determinar a energia de ativação aparente ( $E_a$ ), a partir da Equação 5 associada ao processo de corrosão, e verificar sua variação na presença e na ausência do inibidor.

$$\alpha = \frac{-E_a}{2,303R}$$

Equação 5: Equação de Arrhenius para cálculo da energia de ativação aparente.

Para o inibidor 7, a energia de ativação aparente foi de 49,19 kJ mol L<sup>-1</sup>, enquanto que para o sistema na ausência do inibidor foi de 42,14 kJ mol L<sup>-1</sup>. O aumento da  $E_a$  na presença do inibidor e a diminuição da eficiência de inibição com o aumento da temperatura caracteriza um mecanismo de adsorção física na superfície do metal.

## 6. Conclusão

Foi possível sintetizar derivados de ácido maleico sob condições brandas. Os princípios de química verde foram praticados nas reações de adição de Michael, pois todos os átomos dos reagentes foram incorporados nos produtos, não necessitou etapa de isolamento e purificação de produtos e nenhum resíduo foi gerado nas sínteses. Os produtos foram caracterizados por Espectroscopia na região do Infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono (RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ).

Dentre os produtos testados, apenas o produto **7** mostrou-se efetivo inibidor de corrosão para o aço carbono 1020 em meio aquoso de ácido clorídrico  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , visto que apresentou boa eficiência de inibição do processo corrosivo em diferentes condições. Os resultados obtidos pelas análises gravimétricas mostraram o aumento da eficiência com o aumento da concentração e do tempo, alcançando 90% de inibição para o ensaio de 24 h com o inibidor **7**. Os resultados com variação de temperatura mostraram que a adsorção do inibidor é de natureza física, já que à medida que a temperatura do sistema aumenta a eficiência de inibição diminui e somado a isso, a energia de ativação aparente do sistema com inibidor apresentou-se maior do que a do sistema sem inibidor. A presença de hidroxilas e a presença de átomos de nitrogênio e oxigênio podem ser apontadas como os responsáveis pelo processo de adsorção do inibidor sobre a superfície metálica.

## 7. Sugestões para trabalhos futuros

- Dar continuidade aos ensaios de corrosão para o inibidor **7** com as técnicas eletroquímicas e construir as isotermas.
- Testar o inibidor **7** como candidato a inibidor de incrustação inorgânica a fim de estudar um possível produto bifuncional.
- Caracterizar o produto **6** por Espectroscopia na região do Infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio e Carbono (RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ).

## REFERÊNCIAS

BRAUN, A.; SCHNEIDER, E.L.; MOURA, A.B.D. Ecomateriais e o estudo de caso da seleção de Aços de Alta Resistência e Baixa Liga para o design de Estruturas Metálicas. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Rio Grande do Sul, v. 11, p. 96-104, 2016.

CARDOSO, S. P. et al. Avaliação de indicadores de uso diverso como inibidores de corrosão. **Química nova**, v. 28, n. 5, p. 756, 2005. ISSN 0100-4042.

CAREY, F.A. Química Orgânica. 7. ed., São Paulo: Editora McGraw Hill, 2011. vol.2

CAVALCANTE, P.M.M. et al. Proposta de preparação e caracterização de ésteres: um experimento de análise orgânica na graduação. *Educación Química*, Pernambuco, p. 319-329, 2015.

DARIVA, C. G.; GALIO, A. F. Corrosion inhibitors—principles, mechanisms and applications. **Developments in Corrosion Protection, InTech**, 2014.

EL-ETRE, A.Y. Inhibition of acid corrosion of carbon steel using aqueous extract of olive leaves. **Journal of Colloid and Interface Science**, Egito, v. 314, p. 578-583, 2007.

FARIAS, L.A.; FÁVARO, D.I.T. Vinte Anos de química verde: conquistas e desafios. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p.1089-1093, 2011.

FRAUCHES-SANTOS, C.; ALBUQUERQUE, M.A.; OLIVEIRA, M.C.C.; ECHEVARRIA, A. A Corrosão e os Agentes Anticorrosivos. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 2, p. 293-309, 2013.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6ª ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2011.

GOMES, J. S.; ALVES, F. B. **O universo da indústria petrolífera: da pesquisa à refinação**. Fundação Calouste Gulbenkian, 2014. ISBN 9723113988.

GUIMARÃES, T. A. S. **Síntese e avaliação de derivados nitrogenados de furfuraldeído como inibidores de corrosão**. 2017. 126 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

GULHAÉV, A. P. *Metais e Suas Ligas*. Tomo 1, Editora Mir Moscovo, U.R.S.S., 1981.

HAYS, G. F. G., PE DIRECTOR. *Now is the time*. World Corrosion Organization, 2010.

LAAMARI, M.R. et al. Adsorption and corrosion inhibition of carbon steel in hydrochloric acid medium by hexamethylenediamine tetra(methylenephosphonic acid). **Arabian Journal of Chemistry**, Marrocos, v. 9, p. S245-S251, 2016.

MARMONTEL, C. F. F.; SILVA, J. M. G. G.; OLIVEIRA, L. L.; POLIONI, M. C. **Análise Metalografia de Metais**. Arte e Ciência; 2011.

MAINIER, F. B.; SILVA, R. As formulações inibidoras de corrosão e o meio ambiente. **Engevista, São Paulo**, v.6, n.3, p. 106-112, 2004.

MATTOS, C.M.; MARZORATI, L. Aspectos Mecanísticos da Adição de Michael. **Química Nova**, v. 22, n. 5, p. 710-714, 1999.

MACHADO, A.A.S.C. Da Gênese ao ensino da química verde. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 535-543, 2011.

McMURRY, J. *Química Orgânica*. Trad. J.A. e Souza. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 1997. v. 2.



SASTRI, V.S. **Green Corrosion Inhibitors: Theory and Practice**. 1ª ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2011.

SCHWEITZER, P. A. **Fundamentals of corrosion: mechanisms, causes, and preventative methods**. CRC Press, 2009.

SILVA, A. L. V. D. C. E.; MEI, P. R. **Aços e ligas especiais**. Edgard Blucher, 2010. ISBN 852120518X.

SILVA, F. C. S. **Monitoramento, in situ, da reação de esterificação de ácidos carboxílicos utilizando espectrometria no infravermelho por transformada de fourier com reflectância total atenuada (FTIR/ATR)**. 2011. 85 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro.

SOUZA, S. A. de, **Composição Química dos Aços**. 1ª ed. São Paulo, Editora Edgard Blücher LTDA, 2001.

SOUZA, S. R.; CARVALHO, L. R. F. Origem e implicações dos ácidos carboxílicos na atmosfera. **Química Nova**, São Paulo, v.24, n.1, p. 60-67, 2001

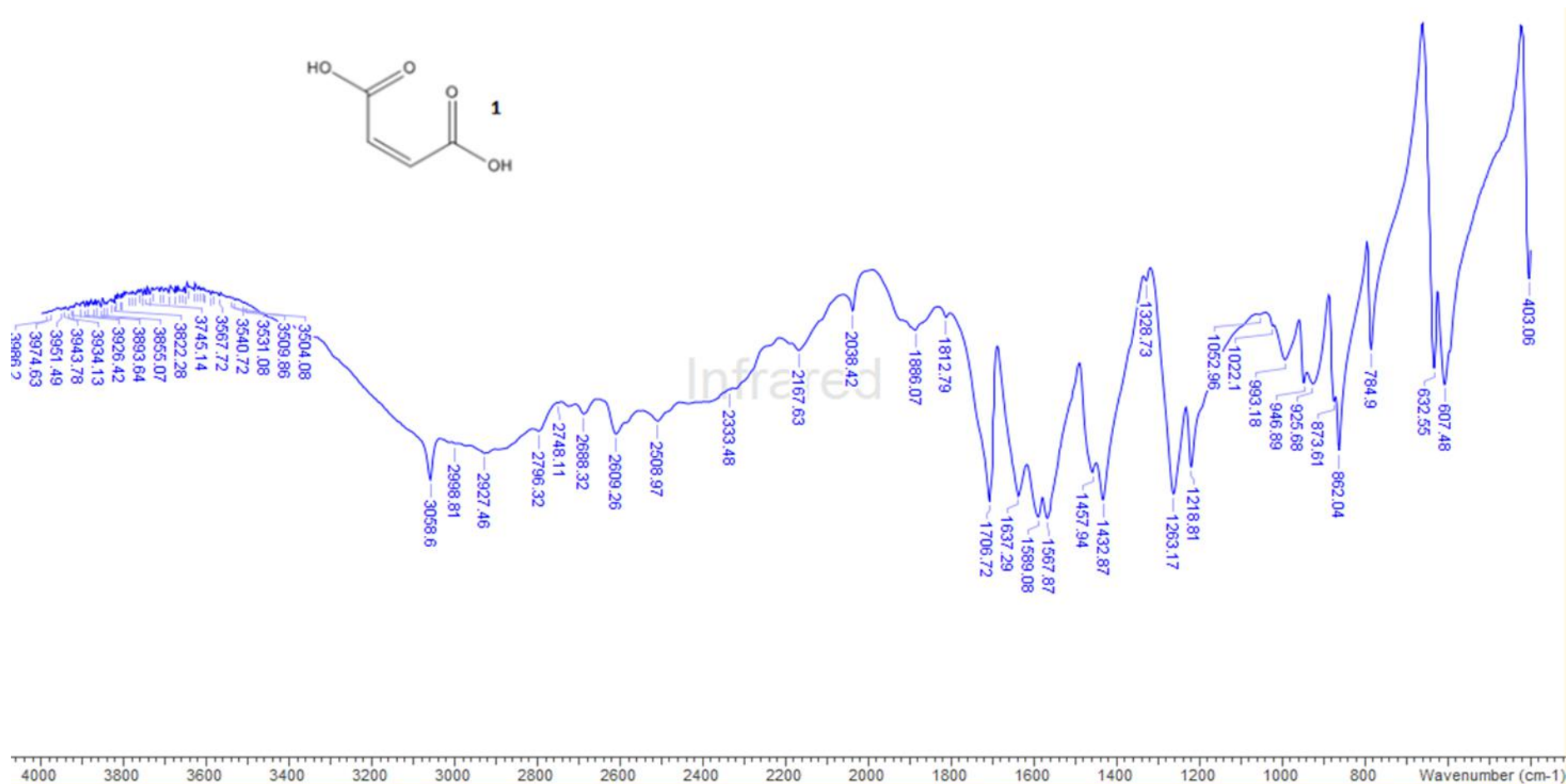
TELLES, p. c. s. **Materiais para equipamentos de processos**. 6.ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2003

VAN VLACK, L. H. **Princípios de Ciência dos Materiais**, São Paulo: Edgard Blücher, 1970

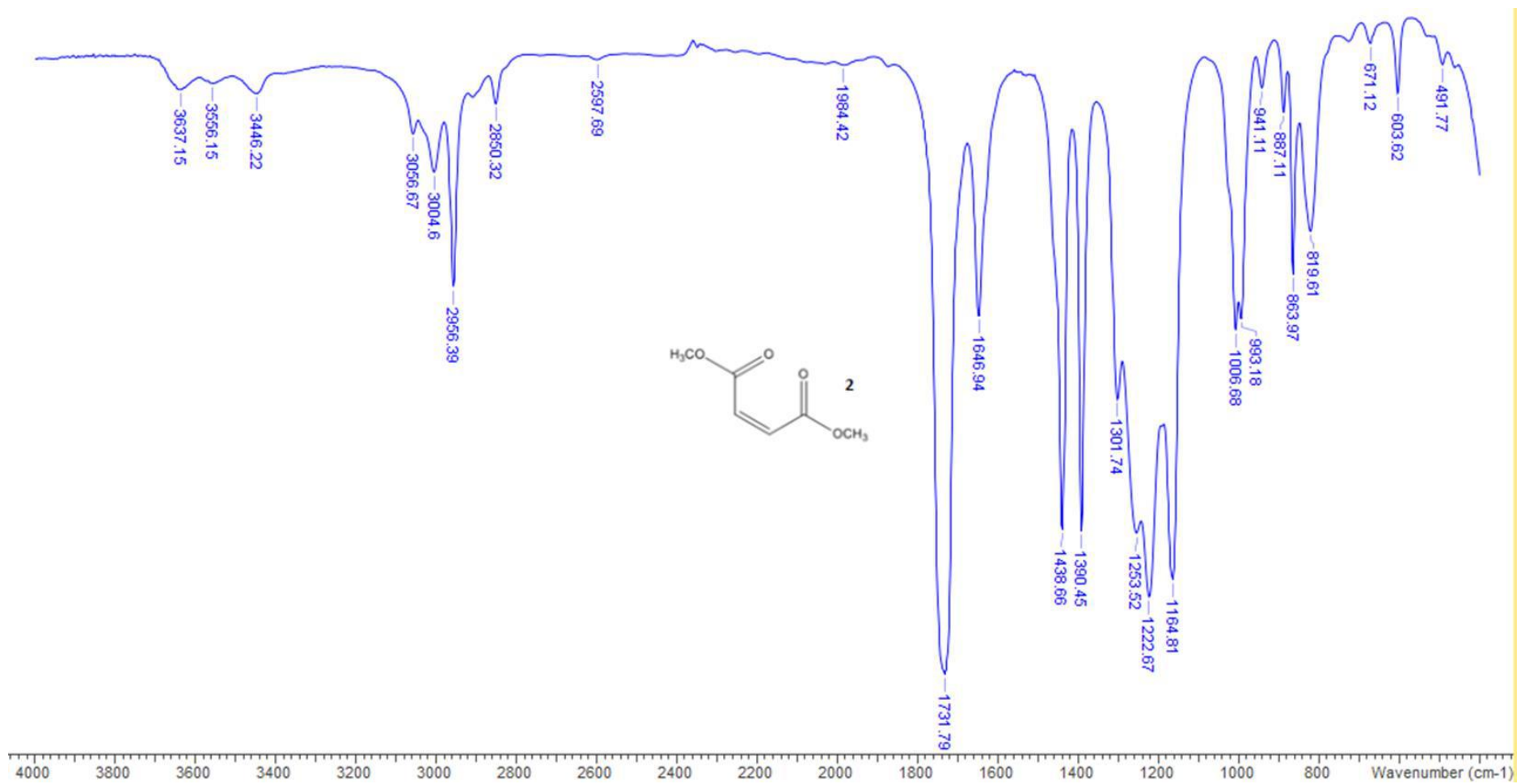
WOLYNEC, S. **Técnicas Eletroquímicas em Corrosão Vol. 49**. Edusp, 2003. ISBN 8531407494.

YADAV, G.D.; THATHAGAR, M. B., Esterification of maleic acid with ethanol over cation exchange resincatalysts. **Reac. and func. poly**. v. 52, p. 99-110, 2002.

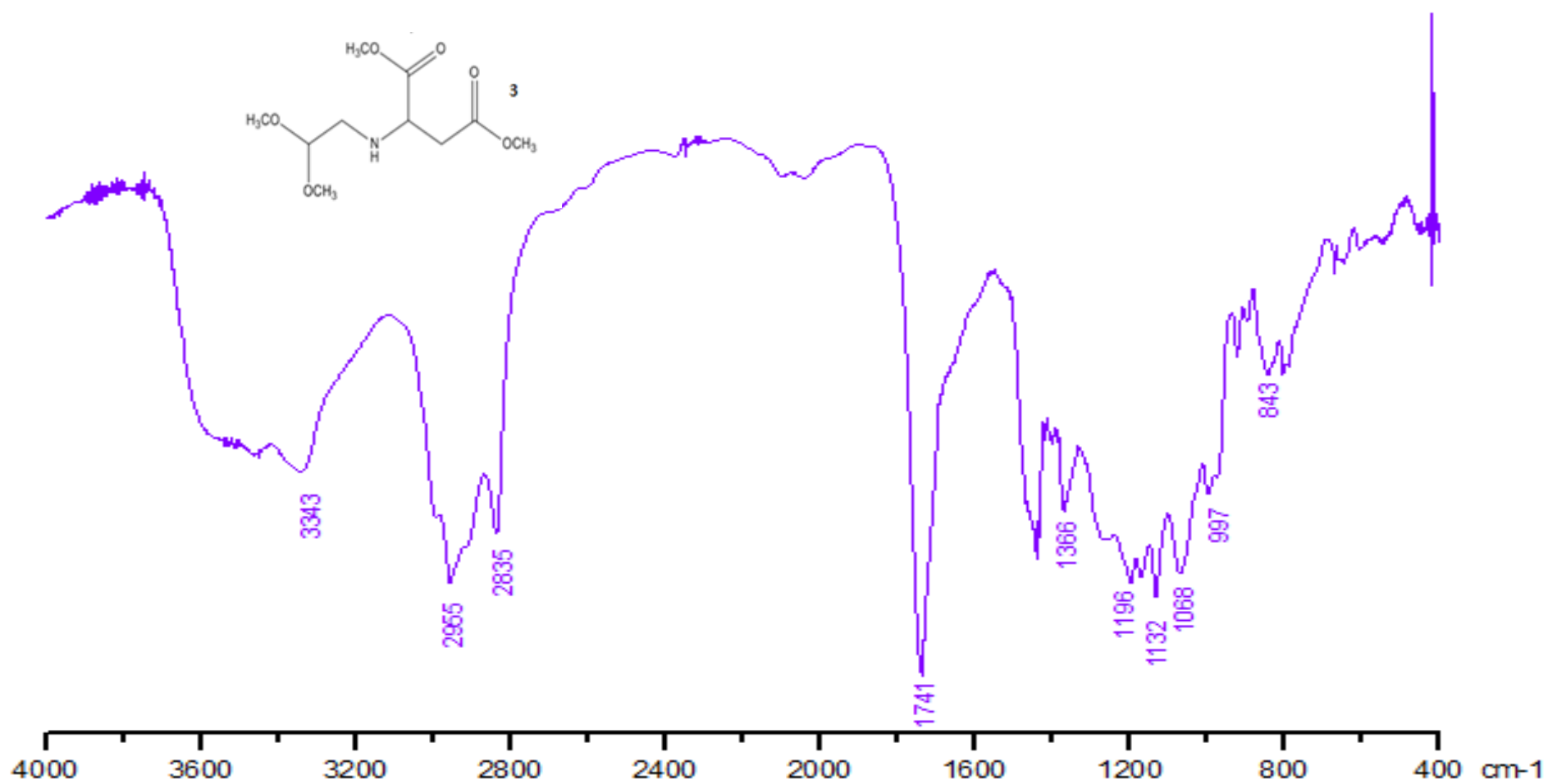
## ANEXO A: ESPECTROS DE INFRAVERMELHO



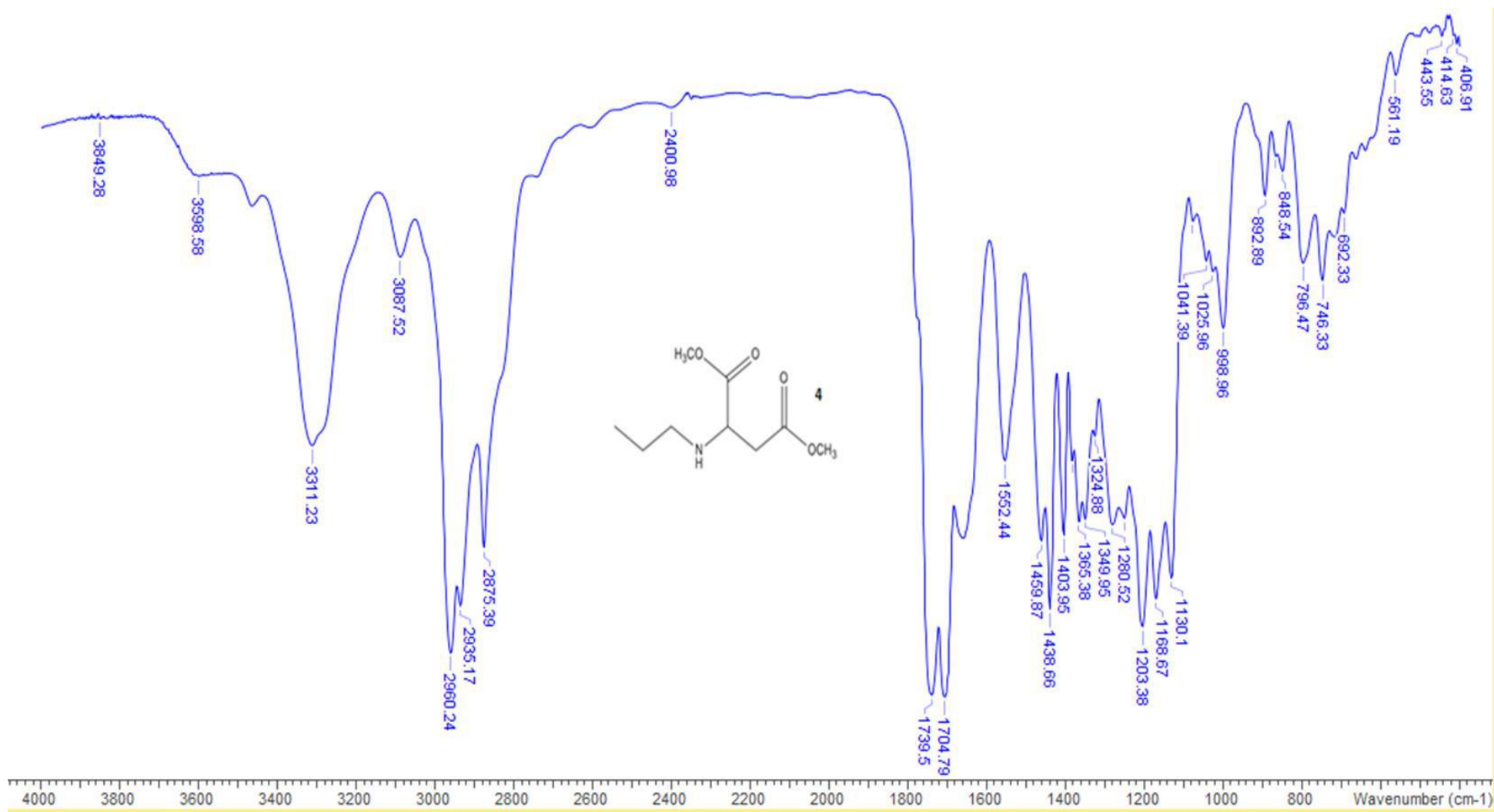
Espectro 1: Espectro na região do IV do ácido maleico.



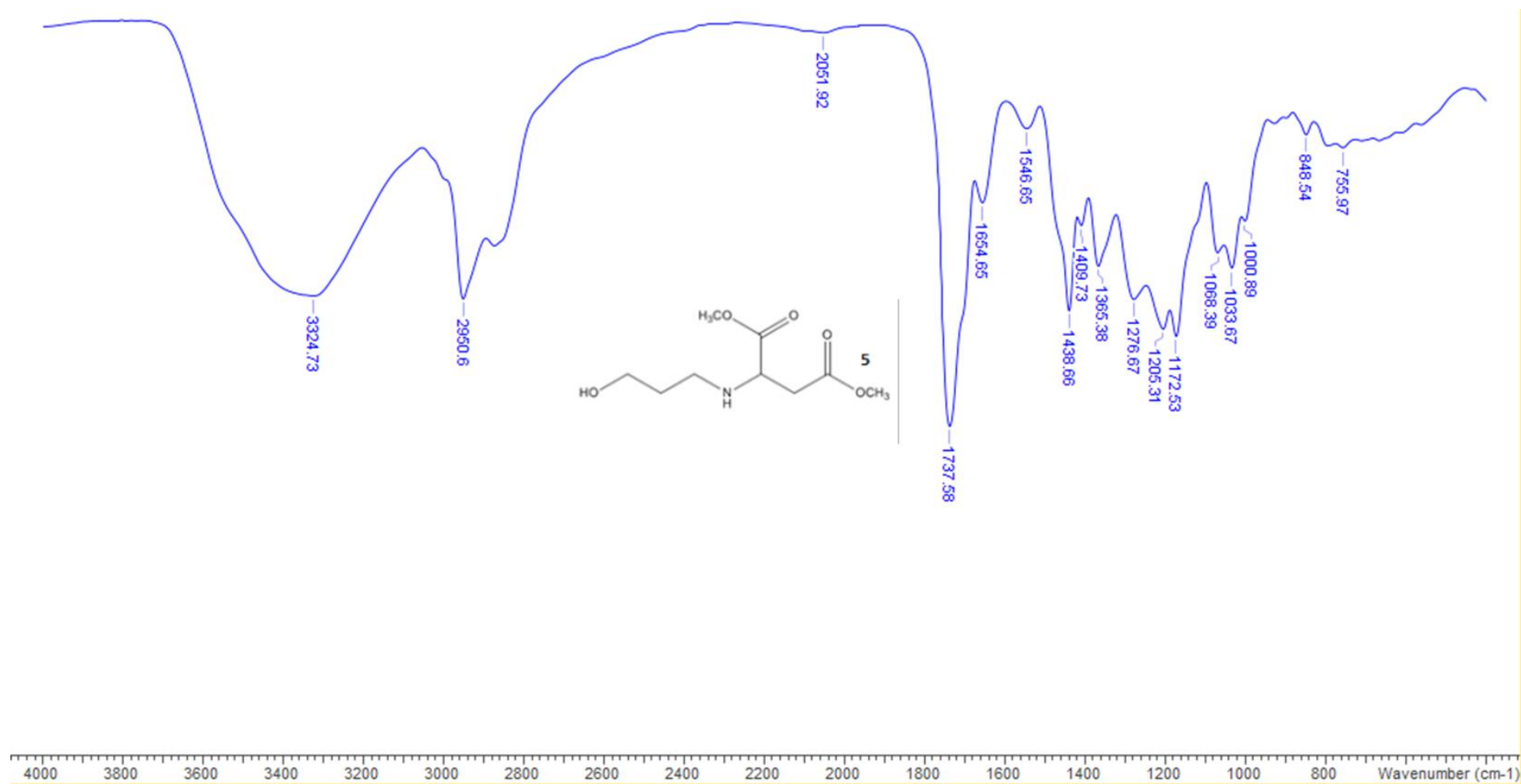
Espectro 2: Espectro na região do IV do maleato de dimetila (produto 2).



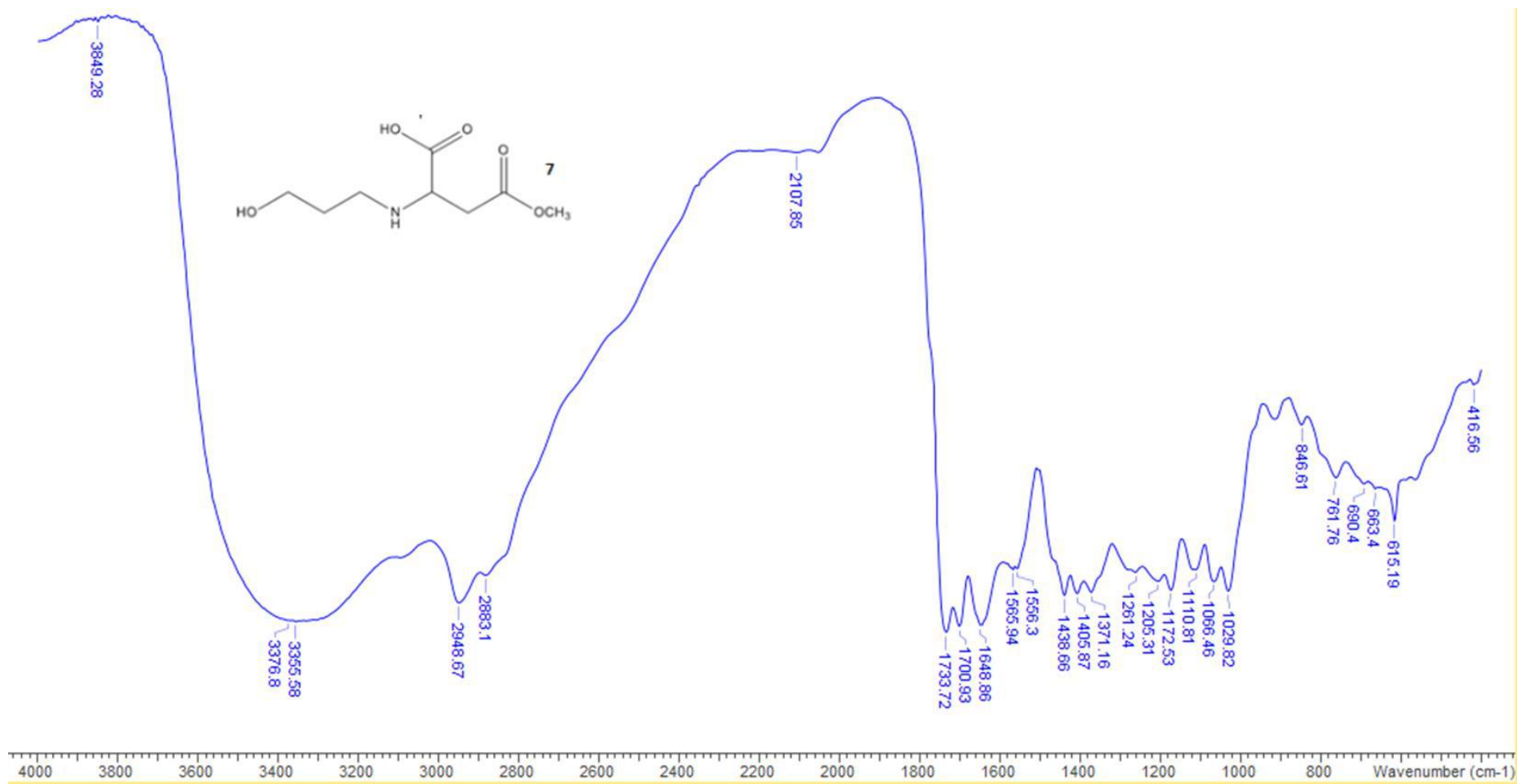
Espectro 3: Espectro na região do IV do produto 3.



Espectro 4: Espectro na região do IV do produto 4.

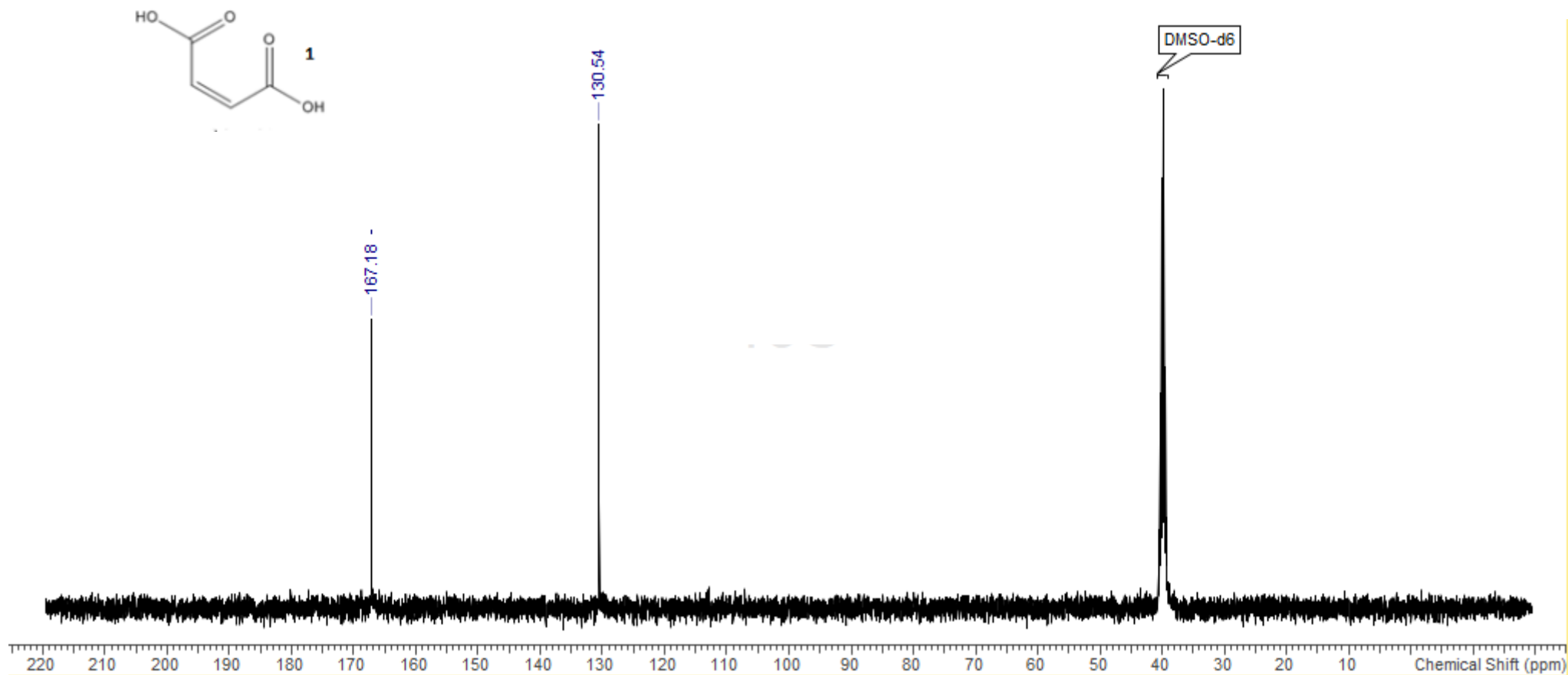


Espectro 5: Espectro na região do IV do produto 5.

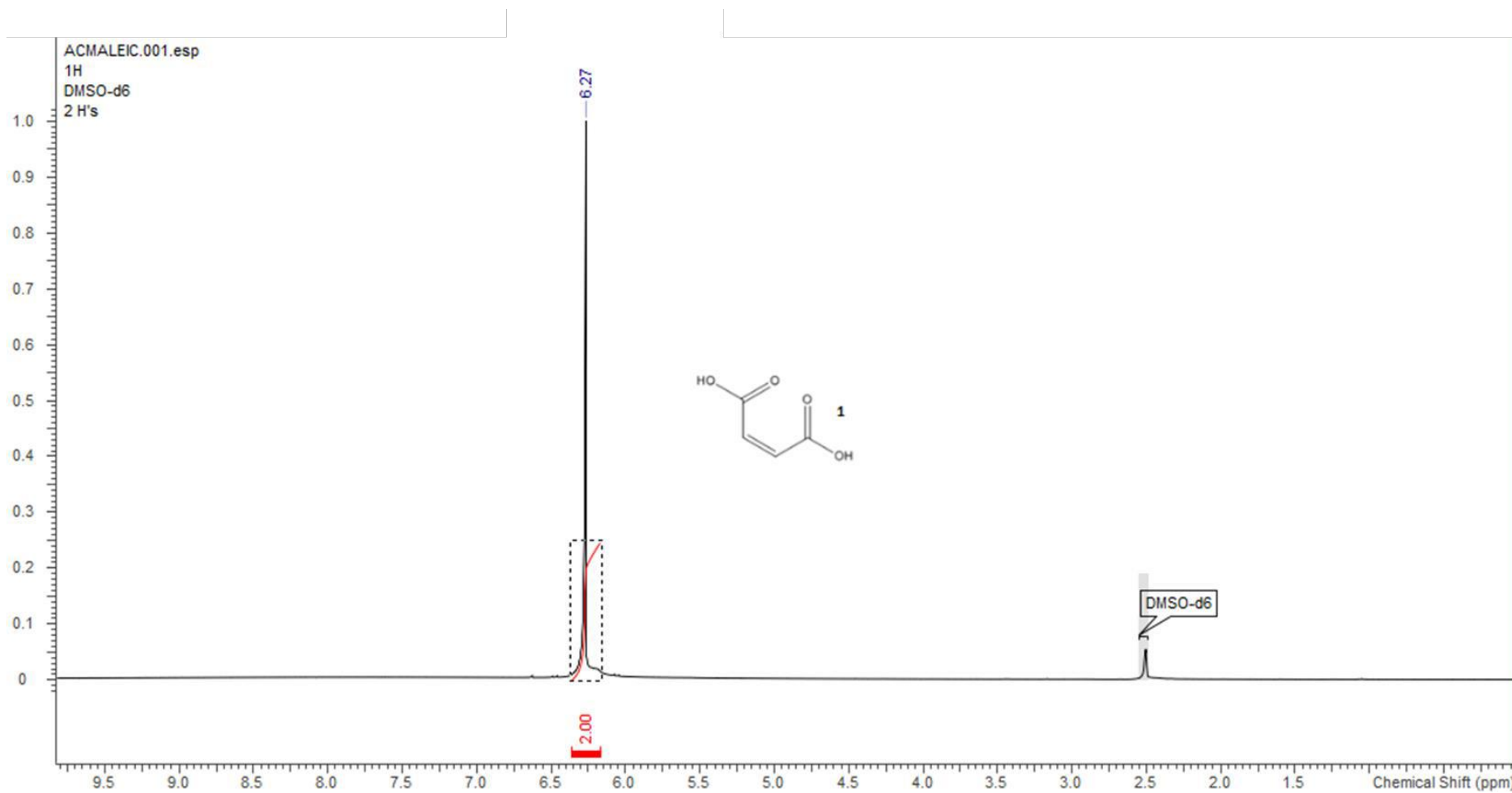


Espectro 6: Espectro na região do IV do produto 7.

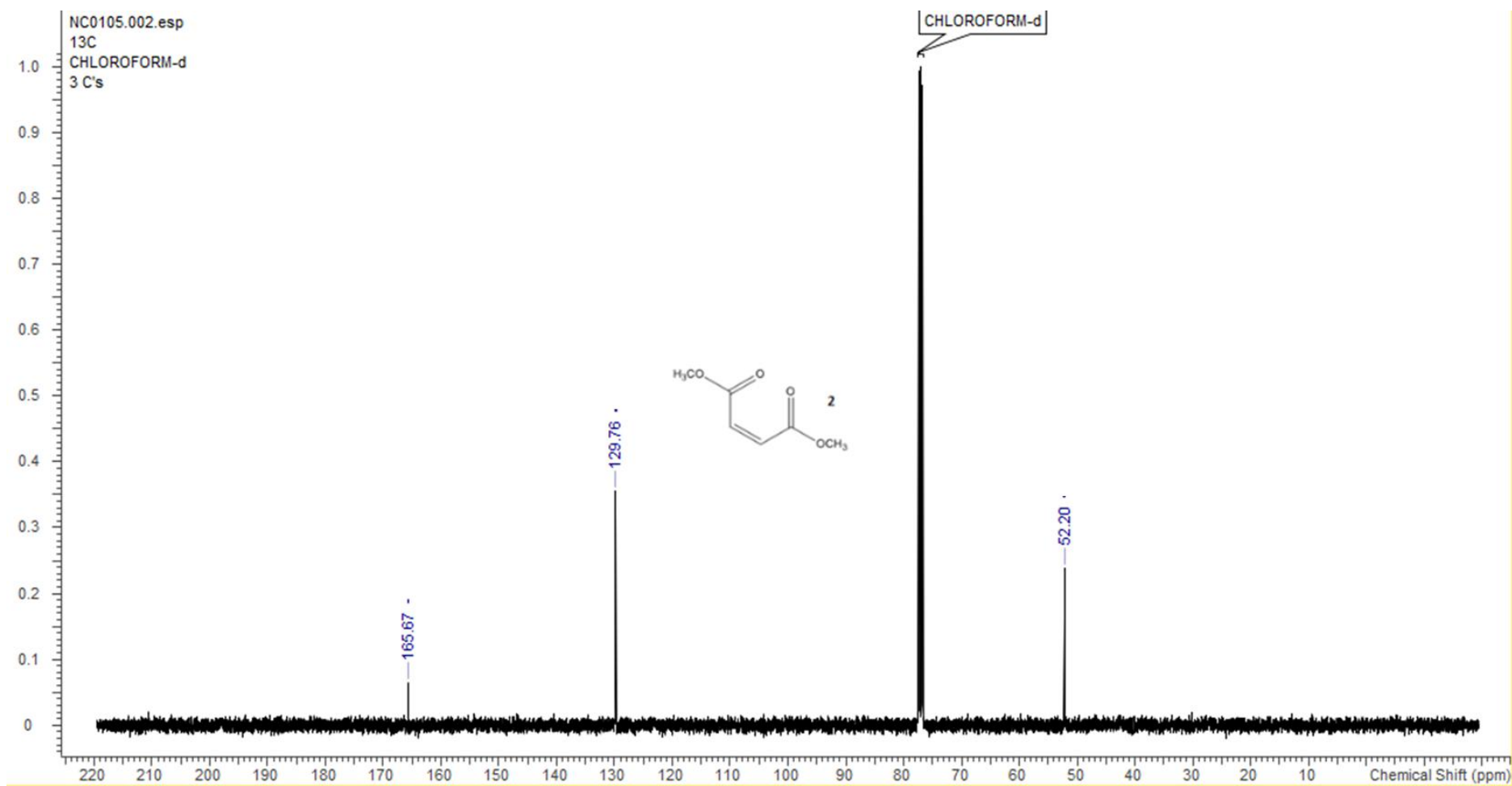
## ANEXO B: ESPECTROS DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Espectro 7: Espectro de RMN <sup>13</sup>C (300 MHz – DMSO-d6) do ácido maleico.

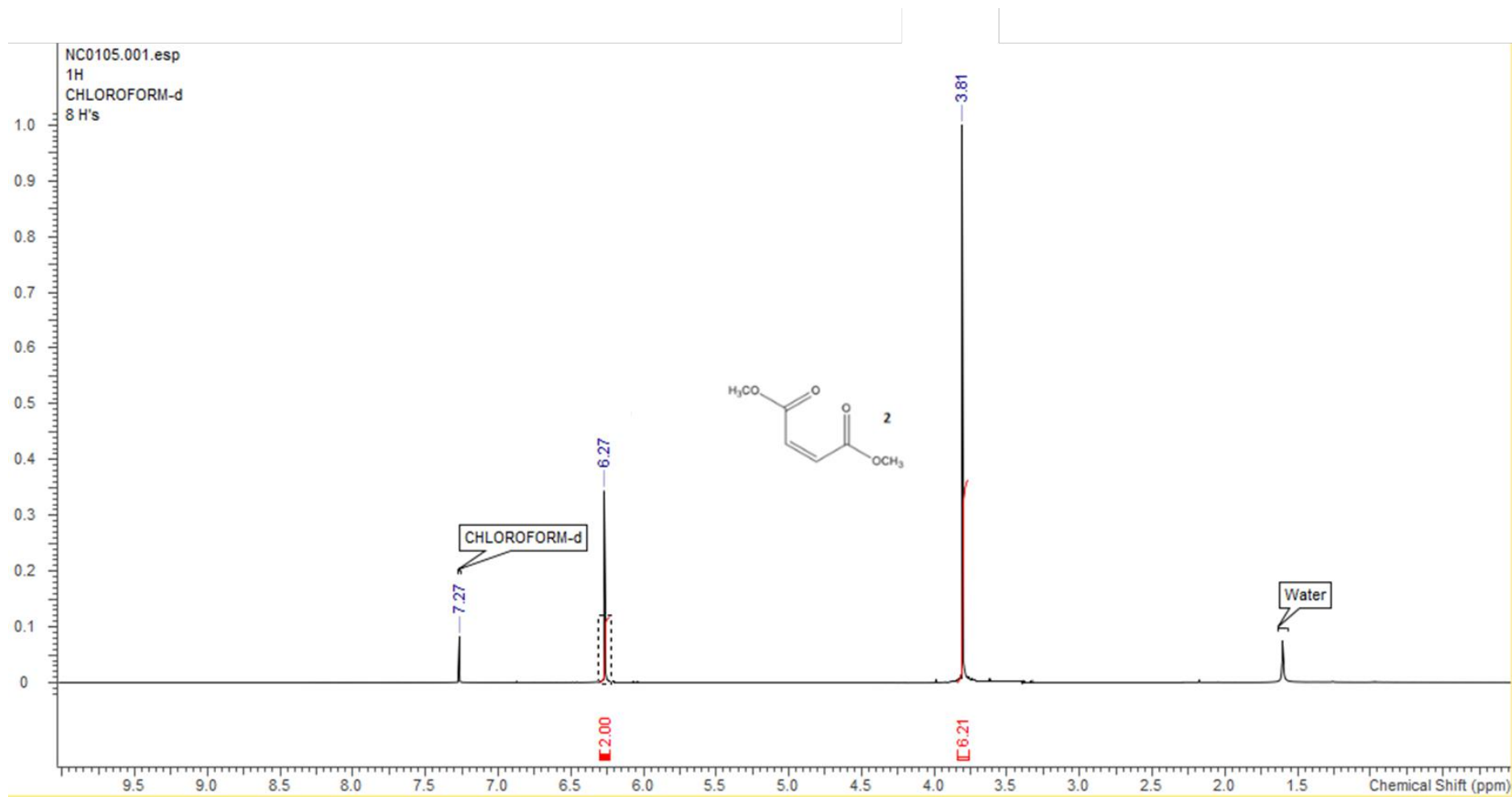


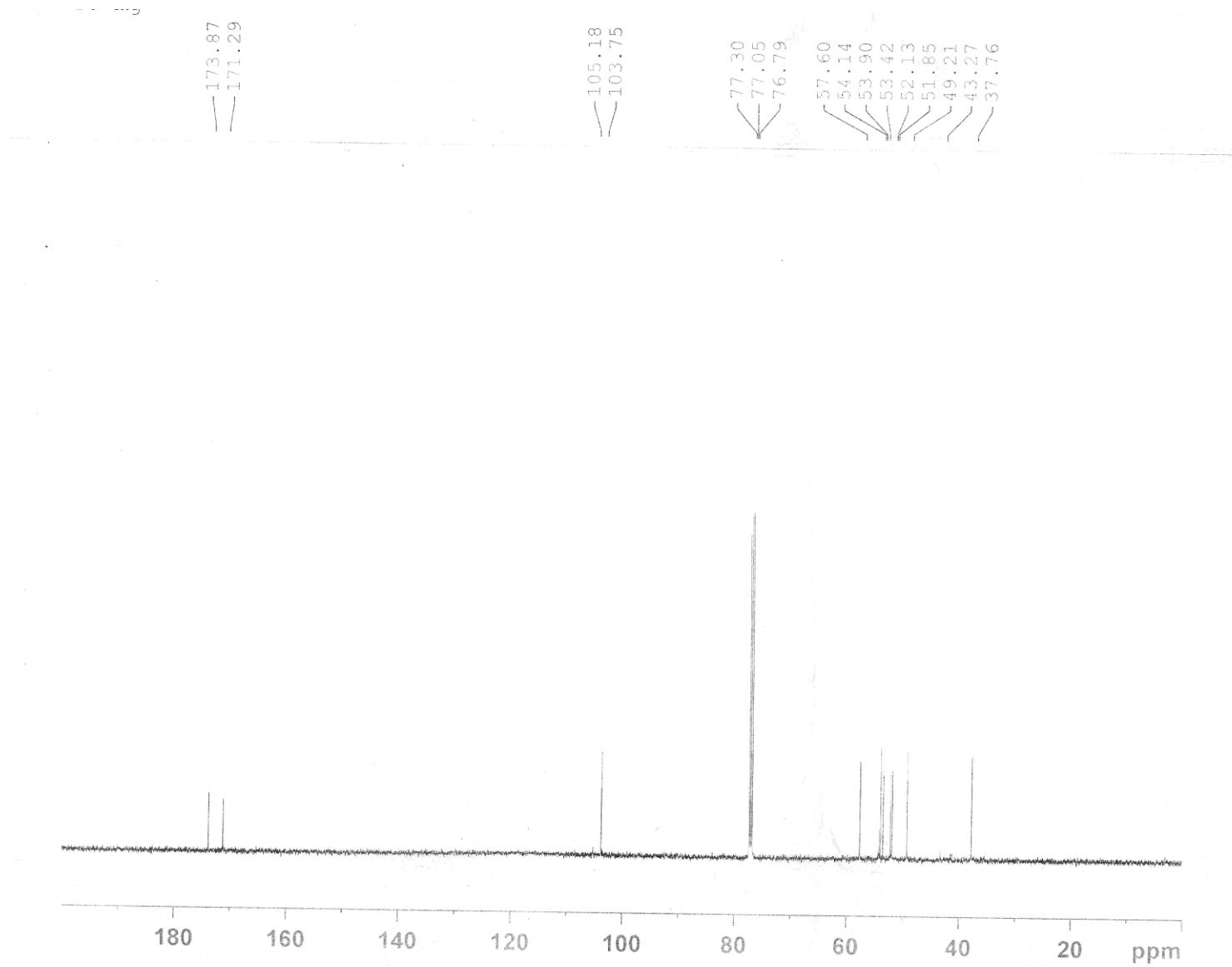


Espectro 8: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz – DMSO-d6) do ácido maleico.

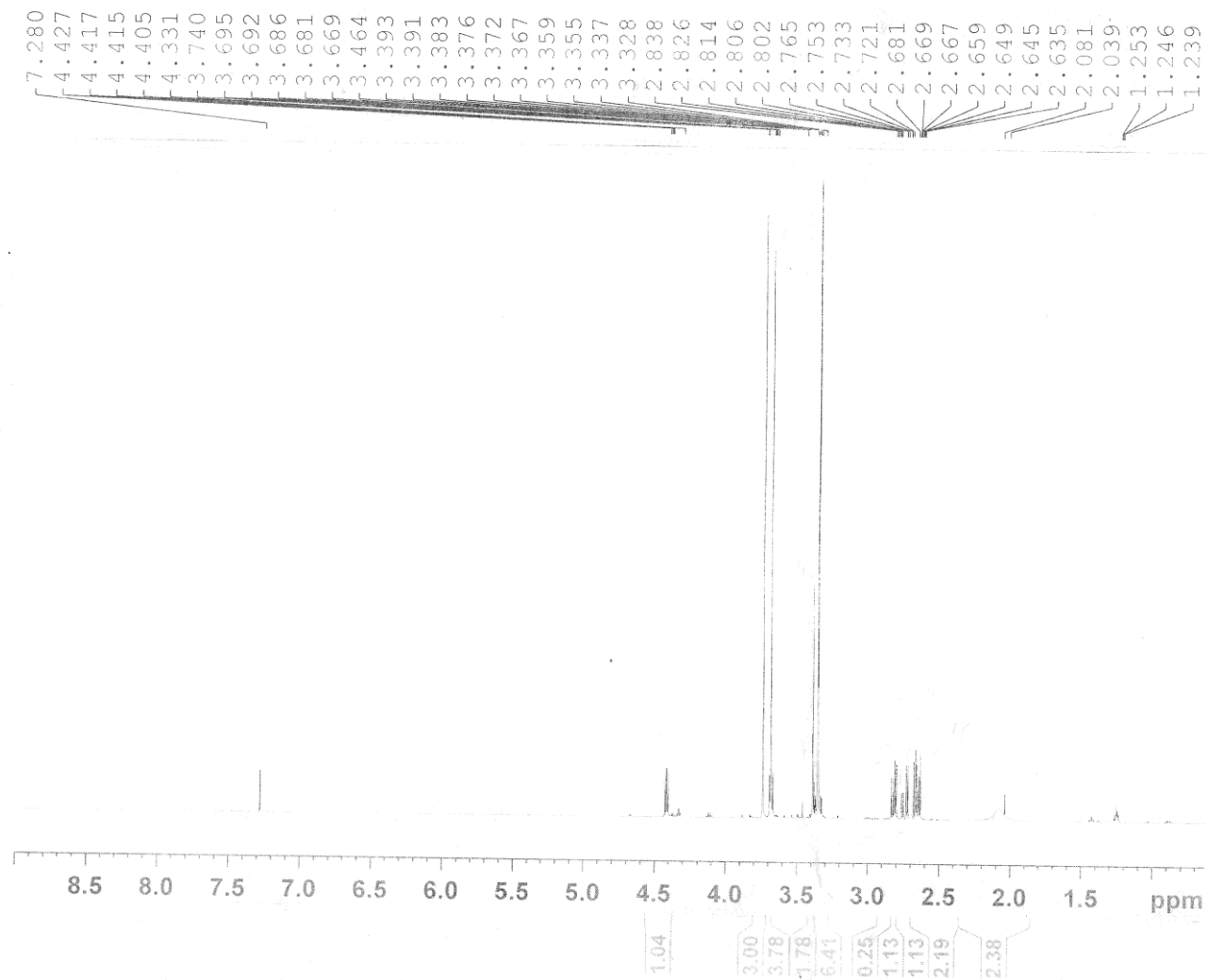


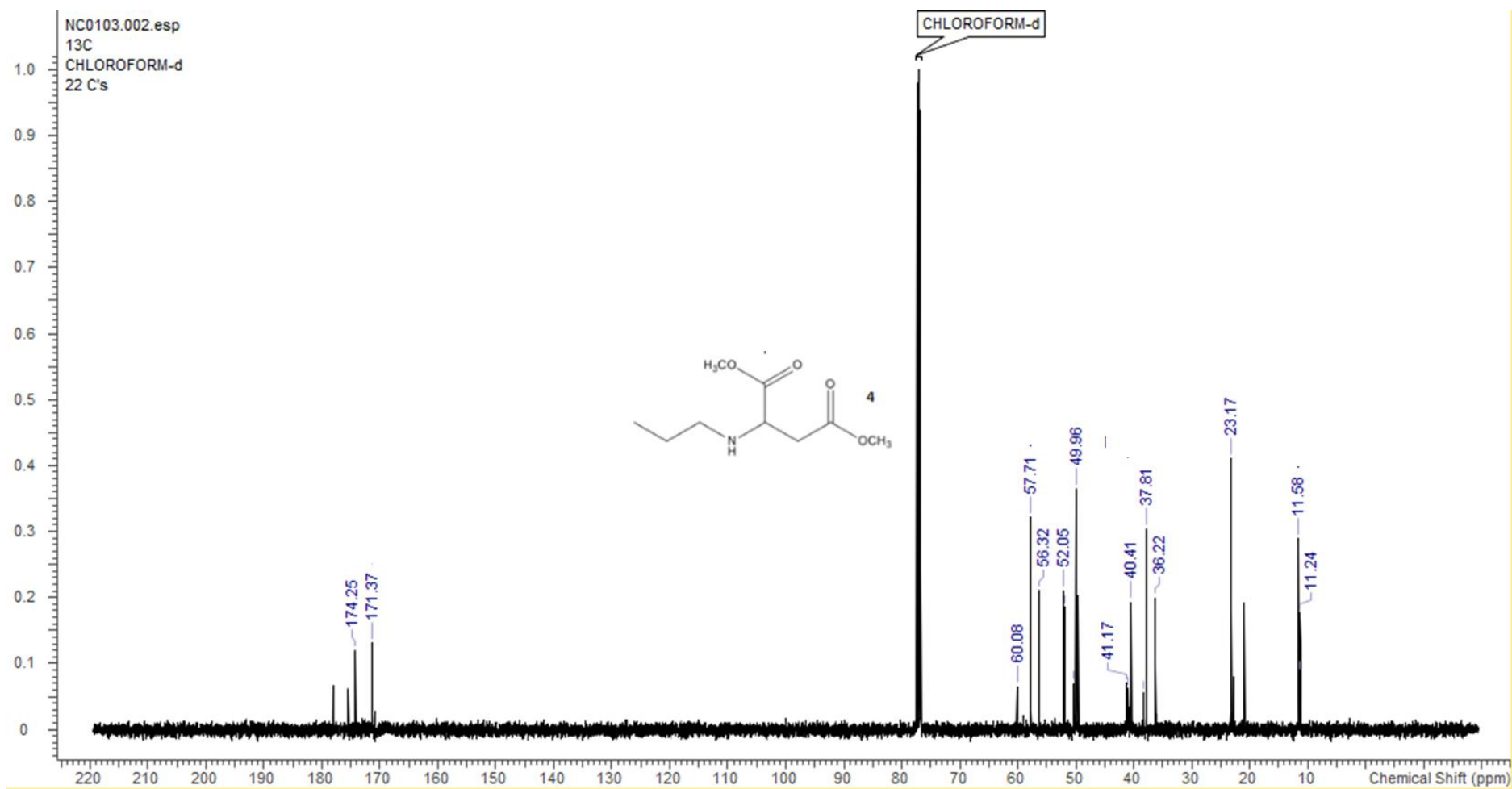
Espectro 9: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (300 MHz – Chloroform-d) do produto 2.

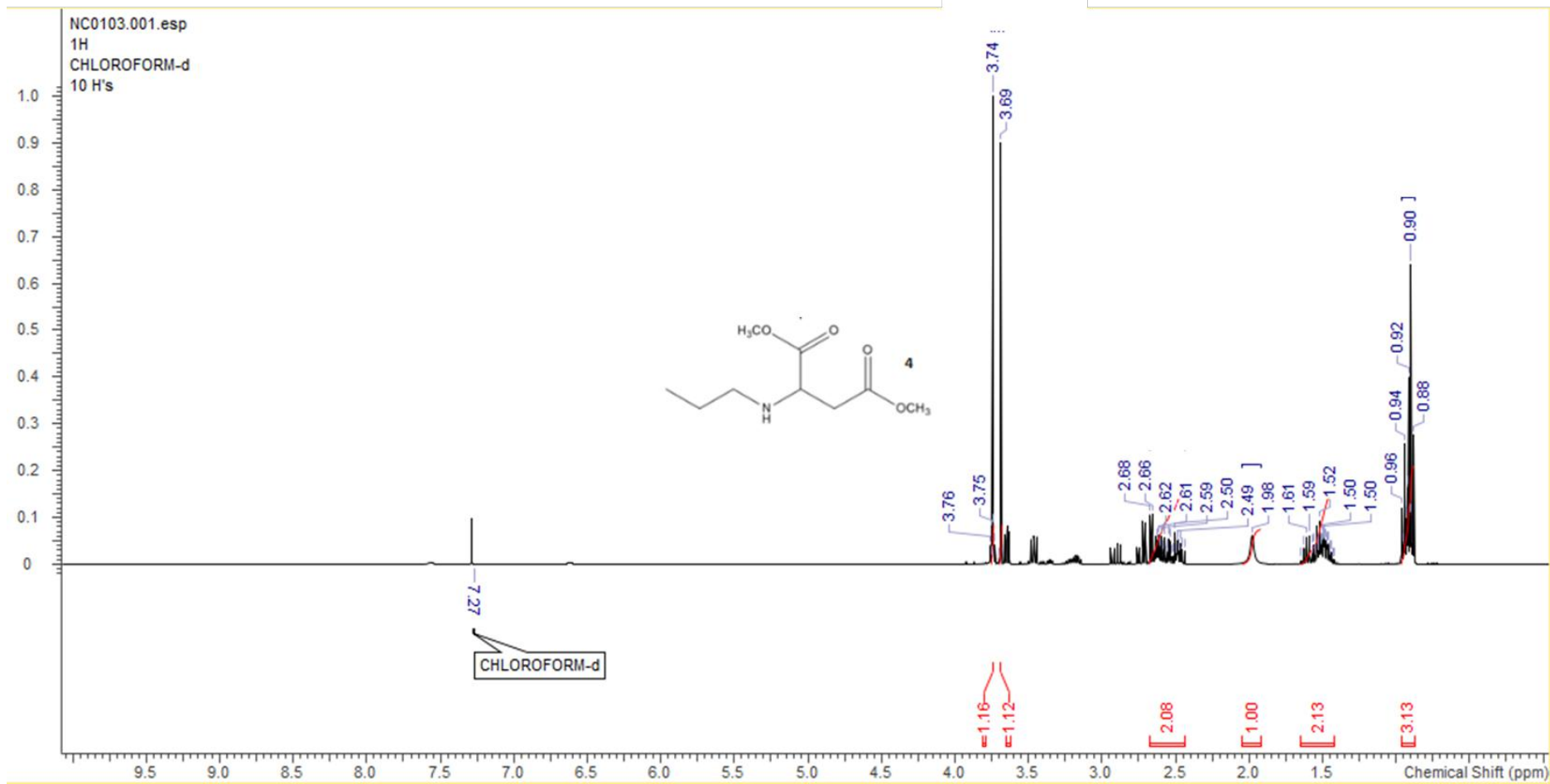
Espectro 10: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz – Chloroform-d) do produto 2.

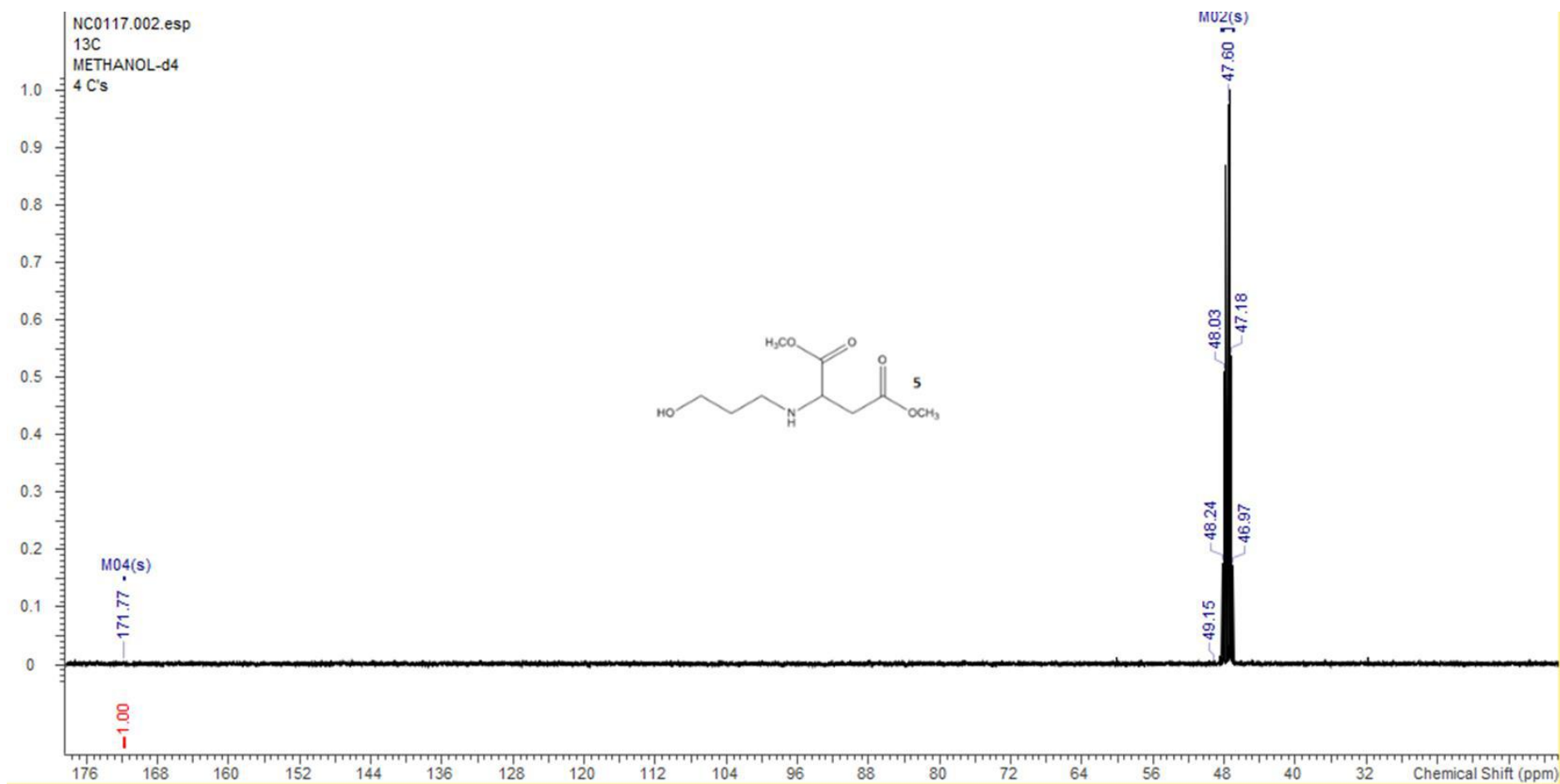


Espectro 11: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (300 MHz –  $\text{CDCl}_3$ ) do produto 3.

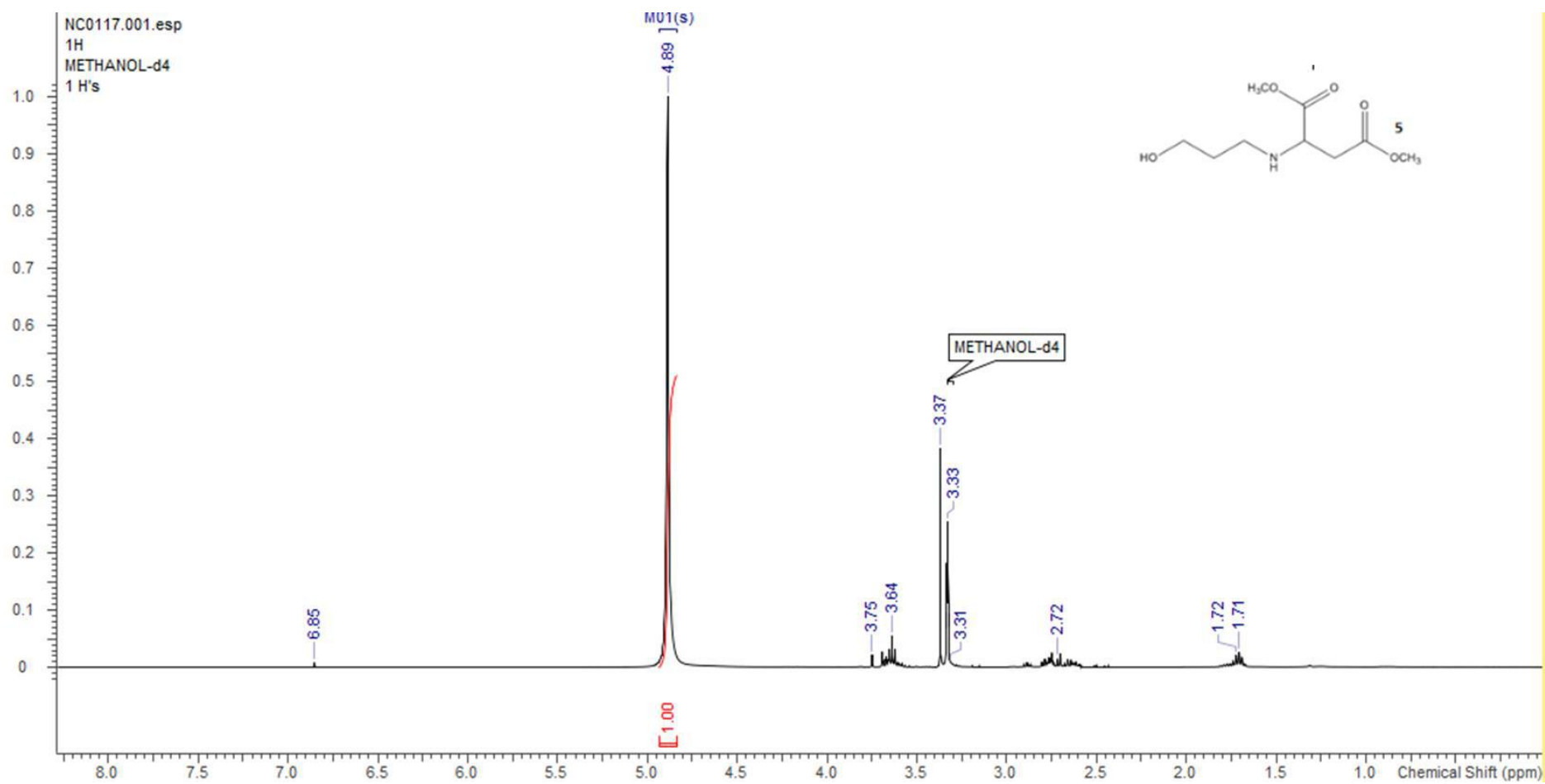
Espectro 12: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz –  $\text{CDCl}_3$ ) do produto 3.

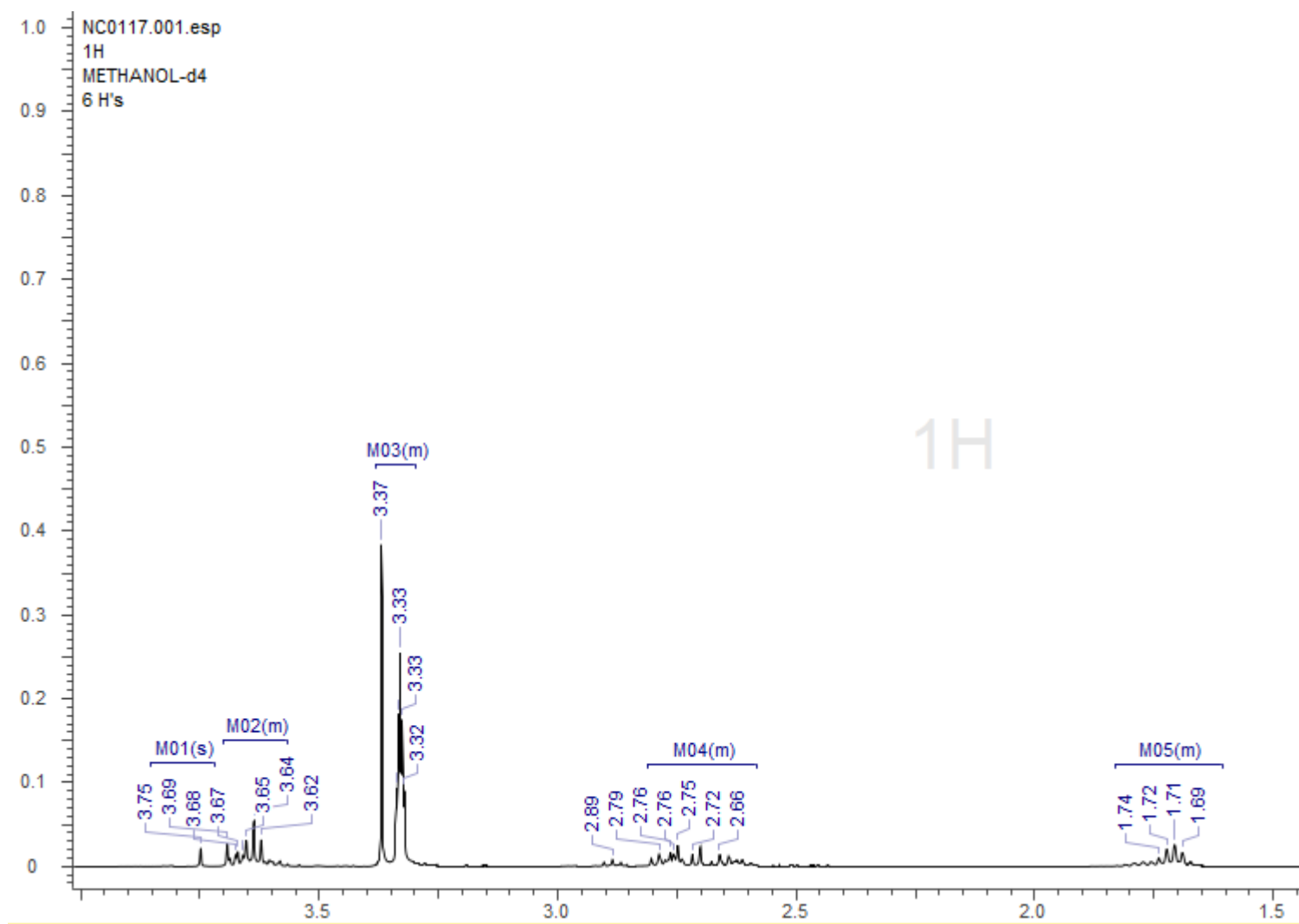
Espectro 13: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (300 MHz – Chloroform-d) do produto 4.

Espectro 14: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz – Chloroform-d) do produto 4.

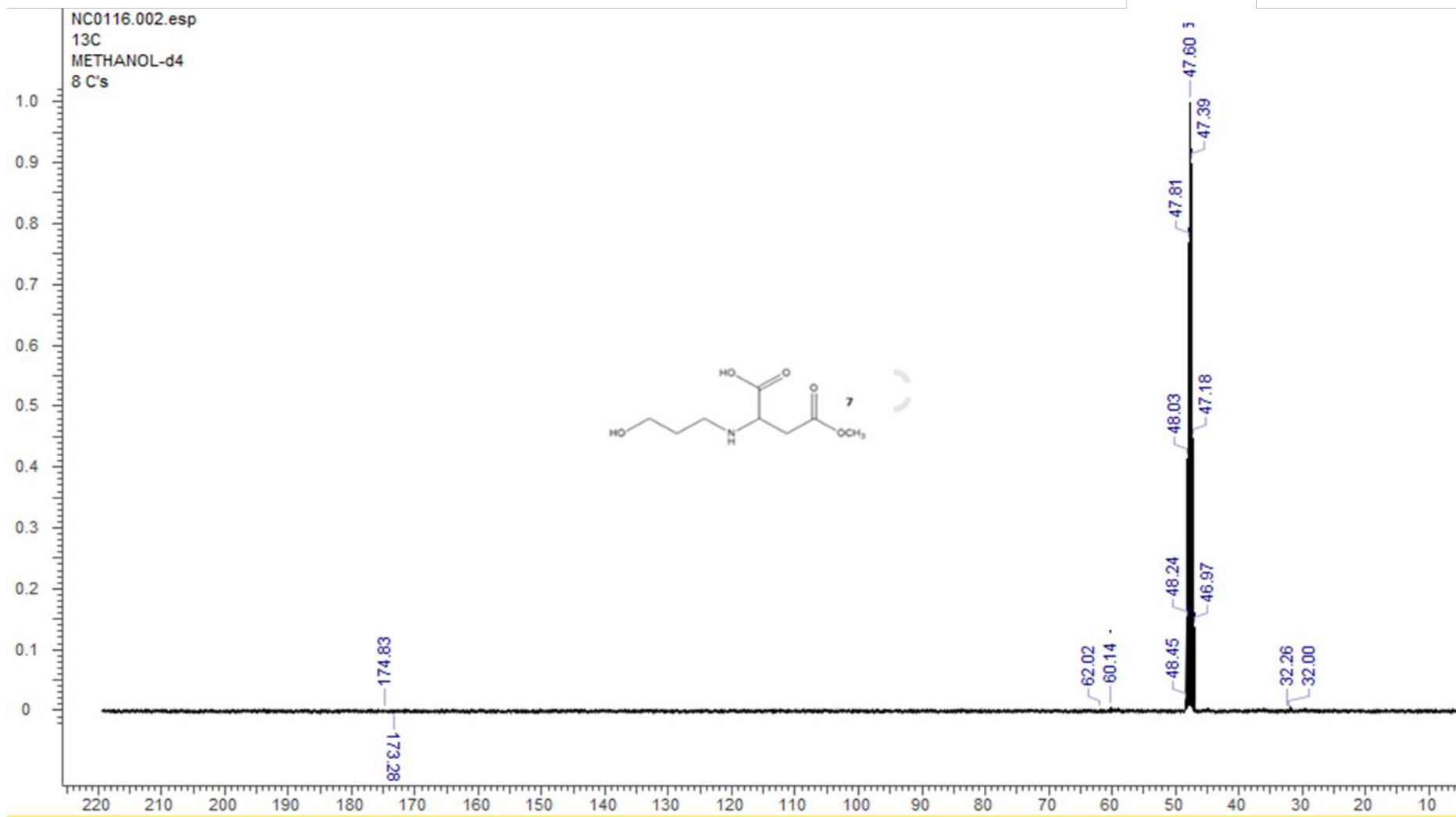
Espectro 15: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (300 MHz – Methanol-d4) do produto 5

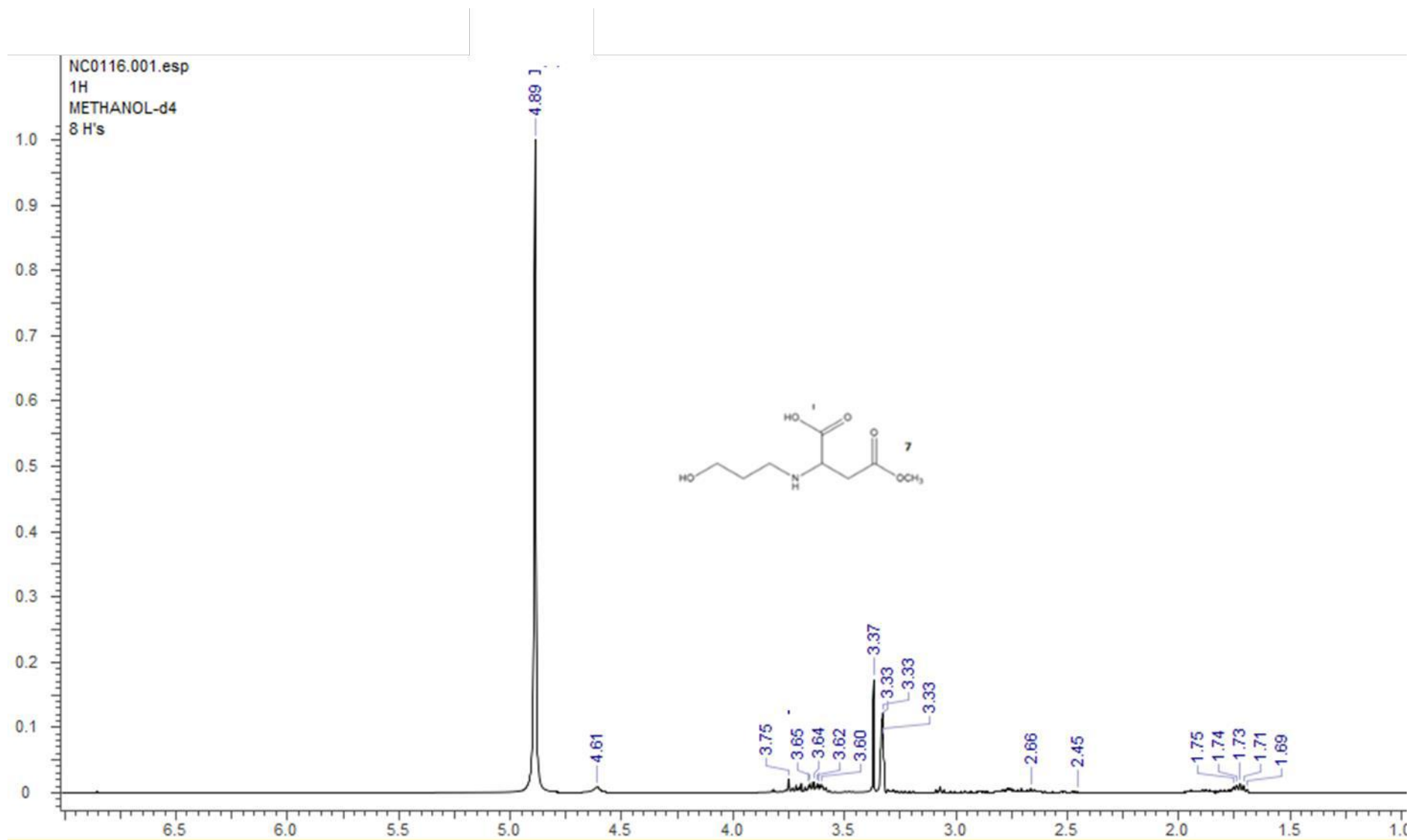


Espectro 16: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz – Methanol-d4) do produto 5.



Espectro 16A: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz – Methanol-d4) do produto 5 – Ampliação da região de 4,0 a 1,5 ppm.

Espectro 17: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (300 MHz – Methanol-d4) do produto 7.

Espectro 18: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz – Methanol-d4) do produto 7.